



**HAL**  
open science

# Effets de vieillissements thermique et acide sur la tenue en fatigue de polyamides renforcés de fibres de verre courtes

Florent Alexis

► **To cite this version:**

Florent Alexis. Effets de vieillissements thermique et acide sur la tenue en fatigue de polyamides renforcés de fibres de verre courtes. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2023. Français. NNT : 2023ESMA0003 . tel-04105064

**HAL Id: tel-04105064**

**<https://theses.hal.science/tel-04105064>**

Submitted on 24 May 2023

**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 :  
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique

Secteur de recherche :  
Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par :  
**Florent ALEXIS**

\*\*\*\*\*

## **Effets de vieillissements thermique et acide sur la tenue en fatigue de polyamides renforcés de fibres de verre courtes**

\*\*\*\*\*

Directrices de thèse :  
Sylvie CASTAGNET et Carole NADOT-MARTIN

\*\*\*\*\*

Soutenue le 22 Mars 2023  
devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## **JURY**

N. SAINTIER	Professeur des Universités, I2M, ENSAM, Bordeaux	<b>Président</b>
J.-L. BOUVARD	Professeur, CEMEF, Mines ParisTech, Sophia-Antipolis	<b>Rapporteur</b>
V. LE SAUX	Professeur de l'ENSTA Bretagne, IRDL, ENSTA Bretagne, Brest	<b>Rapporteur</b>
F. JACQUEMIN	Professeur des Universités, GeM, Saint-Nazaire	<b>Examineur</b>
T. PARDOEN	Professeur des Universités, UCL, Louvain	<b>Examineur</b>
S. CASTAGNET	Directrice de Recherche CNRS, Institut P', ISAE-ENSMA, Poitiers	<b>Examineur</b>
C. NADOT-MARTIN	Professeur des Universités, Institut P', ISAE-ENSMA, Poitiers	<b>Examineur</b>
G. ROBERT	Docteur-Ingénieur, Domo Chemicals, Saint-Fons	<b>Invité</b>
P. HAVET	Docteur-Ingénieur, Valeo Systèmes Thermiques, La Verrière	<b>Invité</b>

---





# Remerciements

Le voilà, le fameux moment où il est temps d'écrire les remerciements! Celui où j'aurai enfin l'occasion de pouvoir aller jusqu'au bout sans aucun élément perturbateur (*#Discours*) mais aussi avec la fatigue accumulée en moins! Avant toute chose, il faut savoir que ce travail résulte d'une collaboration étroite entre plusieurs entités organisées autour du dispositif CIFRE, la partie académique d'une part, Institut Pprime et la partie industrielle d'une autre, Domo Chemicals et Valeo Systèmes Thermiques.

Pour commencer, je tiens d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail, et ce, malgré les quelques retards engendrés au moment de la remise du document, et jusqu'au bout avec les problèmes de transports. Je remercie particulièrement le président du jury, M. Nicolas Saintier ainsi que les deux rapporteurs, M. Jean-Luc Bouvard et M. Vincent Le Saux, qui ont eu la lourde tâche de décortiquer le fruit de ces trois années de travail. Leurs remarques et les échanges le jour de la soutenance ont beaucoup apporté à la discussion que ce soit sur la partie expérimentale ou numérique des travaux. Jean-Luc, c'est aussi grâce à toi si j'ai choisi de poursuivre en thèse, et pour ça, merci infiniment! Je tiens également à remercier M. Frédéric Jacquemin et M. Thomas Pardoën pour leur regard différent qui a permis d'ouvrir encore plus la portée scientifique du travail réalisé.

Voici venu le moment où je me dois de remercier mes deux directrices de thèse qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici! J'ai beaucoup appris sur pleins d'aspects grâce à vous deux, Sylvie, Carole, déjà sur moi-même et mes capacités de travail mais également sur d'autres capacités transverses sur lesquelles vous avez su appuyer très justement pour m'aider à progresser au mieux. Trois ans c'est long, surtout quand l'une des personnes du groupe a tendance à ne pas prendre assez de recul sur certains aspects :). Finalement le trio aura particulièrement bien fonctionné, encore une fois merci pour votre soutien tout au long de cette épreuve, surtout dans les derniers mois!

Du côté industriel, je remercie tous les acteurs qui ont pu participer d'une manière ou d'une autre à ce travail. Merci beaucoup Gilles et Anne-Gaëlle d'avoir mis en place ce projet, ensuite repris du côté de Valeo par Peggy qui n'a jamais manqué une seule réunion d'avancement! Merci également pour ta disponibilité Gilles, et particulièrement ta bonne humeur lors de nos échanges. Merci également à Rodrigo, Morgane et Geoffroy pour leur suivi régulier de l'avancement des travaux.

Du côté du laboratoire, de nombreuses personnes ont pu contribuer, que ce soit aux manipulations, à la mise en place des essais mais aussi à la bonne humeur générale qui règne dans le hall des manip et les couloirs! Merci à Guillaume pour tous les conseils forts utiles pour éviter de tout casser (*sauf la vitre =*)), Jacques pour l'aide précieuse à certains moments et plus particulièrement la conception de l'enceinte acide avec d'autres membres de l'équipe technique. Merci à Médé, Damien pour leurs aides ponctuelles mais cruciales pour avancer, David pour l'expertise sur de nombreux moyens d'essai (*et particulièrement les péripéties dans la salle du tomo*) et Denis. Merci également à quelques permanents, notamment le duo iconique Azdine (*pour l'aide précieuse et les conseils segmentation*) et Samuel. Merci au bureau des filles, Florence (*j'adore ce prénom!*) et Amélie (*Re-salut!*) pour les diverses formations et les longues discussions sur tout et rien mais sans aucun regret! Merci au second (troisième) bureau des filles, Francine, Karine et Valérie qui affichent en permanence un grand sourire un peu contagieux des fois! Merci aussi à Gérald pour la rapidité d'installation et de dépannage, et ce, aux quatre coins du labo sans faille (même la veille de la soutenance)!

Reste à remercier les doctorants/docteurs, qui ne sont pas peu nombreux au final sur trois ans. D'abord les anciens : Colline, Clément, Sarah, Nicolas, Luciana, Cyril, Lucille, Happy, Prasad, Samuel et Paul qui sont au final partis très vite mais j'en garde un très bon souvenir! J'ai également pu côtoyer, bien plus longtemps cette fois, des personnes avec qui j'ai plusieurs atomes crochus! Je

---

pense notamment à Marjolaine (*#Stylé*), Julien (*RIP le short*), Théotime (*bon vivant*), Laurane (*la pro du ski*), Salva' (*bientôt ton second PhD!*), Jérémy (*la réunion lé là*), Antonio, Fabio, Abdou (*#OnEstLàHein*), Bonickel (*Mr.!*) ... et certains nouveaux mais je m'arrêterai là car la liste est déjà longue... Je garde le meilleur pour la fin, ceux avec qui j'ai évolué, au sein du meilleur bureau tous étages, couloirs confondus : le C101. Finalement, avant d'arriver je ne savais pas où j'allais atterrir. Je devais même changer de bureau mais je suis resté pour la (très) bonne ambiance qui s'est naturellement installée. Je remercie énormément : Maxime, Guillaume, Julie, Alla, Anas (alias le fantôme), Edgard, Emmanuel (*#Didier ou #Samuel?*), Quentin (♣) et la dernière arrivée, Mitia. Je pourrai écrire un pavé sur chacun d'entre vous mais ce serait trop long, en plus si je commence pour l'un il faudra faire tous le monde!

En dehors du labo, je tiens à remercier mes amis d'école d'ingé qui sont toujours là même si on se voit moins qu'avant : Séphinie, PurplesingeruUUuuuuuu, Amélie, Simonette la saumonette, Lilouuu, Mathieusalem, Marotte (*#TousLeMondellEstBeau*), Audrey, Coco', Flavinou (*le m<sup>3</sup>*), Marinouuu (et Lionel) et Margaux (*#Binôme*).

Enfin, merci à ma famille, particulièrement mes petits frères qui malgré la distance (comparée à avant) continuent à rester fidèles à eux-mêmes, ce qui fait qu'à chaque retrouvaille c'est le feu! Merci Papa, Maman, pour m'avoir donné les moyens d'arriver où je suis aujourd'hui, le soutien sans faille malgré la très grande distance entre nous. Merci à celle qui m'accompagne depuis de nombreuses années maintenant. Merci Anne-Gaëlle pour tous ce que tu as fait et fait continuellement. Ces derniers mois n'auront pas été faciles, je ne sais pas comment tu as fait pour supporter tout ça, tu es simplement épatante! Plus qu'à poursuivre nos objectifs, je sais qu'il ne nous reste que le meilleur devant nous.



# Table des matières

<b>Liste des abréviations</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art : fatigue et vieillissement des matériaux thermoplastiques renforcés</b>	<b>6</b>
1.1 Composites à matrice polyamide . . . . .	7
1.1.1 Une matrice semi-cristalline ... . . . . .	7
1.1.2 ... renforcée par des fibres ... . . . . .	9
1.1.3 ... via une interface . . . . .	12
1.2 Généralités sur les processus de vieillissements . . . . .	15
1.2.1 D'un point de vue physique . . . . .	15
1.2.1.a Relaxation structurale . . . . .	15
1.2.1.b Vieillissement thermique . . . . .	16
1.2.1.c Absorption d'eau . . . . .	17
1.2.2 D'un point de vue chimique . . . . .	20
1.2.2.a Vieillissement thermo-oxydant . . . . .	20
1.2.2.b Vieillissement hygrothermique . . . . .	24
1.2.2.c Vieillissement acide . . . . .	26
1.3 Fatigue des thermoplastiques renforcés . . . . .	28
1.3.1 Paramètres impactant la durée de vie : état non vieilli . . . . .	28
1.3.1.a Effets de la température d'essai . . . . .	28
1.3.1.b Effets de l'absorption hydrique . . . . .	30
1.3.1.c Effets de la fréquence de sollicitation . . . . .	31
1.3.1.d Effets du rapport de charge et de la contrainte moyenne . . . . .	32
1.3.1.e Effets de la multiaxialité . . . . .	32
1.3.2 Mécanismes d'endommagement dans l'état non vieilli . . . . .	34
1.3.3 Paramètres impactant la durée de vie dans l'état vieilli . . . . .	38
1.4 Approches de dimensionnement . . . . .	40
1.4.1 Approches par cumul d'endommagement . . . . .	40
1.4.2 Approches par critères de fatigue . . . . .	40

1.5	Synthèse bibliographique et positionnement sur le sujet . . . . .	42
<b>2</b>	<b>Démarche expérimentale</b>	<b>46</b>
2.1	Matériaux de l'étude . . . . .	47
2.1.1	Éprouvettes : géométries, découpes et préparations . . . . .	47
2.1.2	Conditionnements de référence . . . . .	50
2.1.3	Conditions de vieillissement . . . . .	51
2.2	Méthodes de caractérisation des effets du vieillissement . . . . .	54
2.2.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : températures de transition	54
2.2.2	Méthodes d'observations en surface et en volume . . . . .	56
2.2.2.a	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	56
2.2.2.b	Microtomographie par absorption des rayons X ( $\mu$ -CT) . . . . .	57
2.3	Essais de fatigue . . . . .	61
2.3.1	Essais liés au vieillissement thermique . . . . .	62
2.3.2	Essais en milieu aqueux tempéré . . . . .	64
2.3.3	Développement d'un essai en immersion dans l'acide (EGR) . . . . .	65
2.3.3.a	Prérequis . . . . .	65
2.3.3.b	Conception de l'enceinte . . . . .	65
2.3.3.c	Influence du milieu sur les mesures en cours d'essai . . . . .	68
2.3.4	Post-traitement des données . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Influence des vieillissements sur l'intégrité structurelle du composite en lien avec l'évolution de la matrice</b>	<b>72</b>
3.1	Influence du vieillissement thermique . . . . .	73
3.1.1	Suivi des pertes de masse . . . . .	73
3.1.2	Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité	75
3.1.3	Évaluation du pré-endommagement . . . . .	79
3.1.3.a	Analyse de l'état de surface . . . . .	80
3.1.3.b	Analyse en volume de la microstructure . . . . .	85
3.1.4	Bilan de la partie 3.1 . . . . .	94
3.2	Influence du vieillissement acide . . . . .	95
3.2.1	Évolutions massiques et dimensionnelles . . . . .	95
3.2.2	Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité	101
3.2.3	Évolution de l'état de surface . . . . .	103
3.2.4	Bilan de la partie 3.2 . . . . .	106
3.3	Conclusion du chapitre . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Influence du vieillissement thermique sur la réponse mécanique et la tenue en fatigue</b>	<b>108</b>
4.1	Essais de traction : chargement monotone . . . . .	109
4.1.1	Influence de la microstructure . . . . .	109
4.1.2	Influence des conditions d'essai . . . . .	116
4.1.2.a	Température . . . . .	116
4.1.2.b	Vitesse de sollicitation . . . . .	118

4.2	Essais de fatigue . . . . .	119
4.2.1	Courbes de Wöhler . . . . .	119
4.2.2	Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage	124
4.2.2.a	Évolution de la contrainte et la déformation . . . . .	124
4.2.2.b	Évolution des grandeurs issues des boucles d’hystérèse . . . . .	126
4.3	Endommagement et mécanismes de rupture . . . . .	130
4.3.1	Observations surfaciques : faciès de rupture . . . . .	130
4.3.1.a	Analyse statistique : probabilité de rupture . . . . .	131
4.3.1.b	Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 23°C . . . . .	134
4.3.1.c	Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 200°C . . . . .	140
4.3.2	Observations volumiques par microtomographie d’absorption des rayons X . . . . .	147
4.4	Comparaison des critères de fatigue . . . . .	153
4.4.1	Rappel des critères de l’étude . . . . .	153
4.4.2	Courbes de fatigue : cas des FIP énergétiques . . . . .	154
4.4.3	Analyse des performances : capacités d’unification des données . . . . .	154
4.4.4	Prédictions des durées de vie des matériaux vieillis . . . . .	158
4.5	Conclusion du chapitre . . . . .	160
<b>5</b>	<b>Influence du vieillissement acide sur la réponse mécanique et la tenue en fatigue</b>	<b>164</b>
5.1	Réponse mécanique du PA66 : chargement monotone et cyclique . . . . .	165
5.1.1	Essais monotones sous atmosphère humide : 60°C et RH90 . . . . .	166
5.1.1.a	Influence du vieillissement acide . . . . .	166
5.1.1.b	Influence du pH . . . . .	167
5.1.2	Essais de fatigue sous atmosphère humide : 60°C et RH90 . . . . .	168
5.1.2.a	Courbes de Wöhler . . . . .	169
5.1.2.b	Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage . . . . .	171
5.1.3	Couplage diffusion-mécanique : essais de fatigue en immersion dans la solution EGR . . . . .	174
5.1.3.a	Courbes de Wöhler . . . . .	174
5.1.3.b	Couplage milieu d’essai – chargement mécanique . . . . .	176
5.1.4	Ce qu’il faut retenir . . . . .	178
5.2	Analyse des performances : capacités d’unification des données, cas du PA66	179
5.3	Analyses post-mortem : observations des faciès de rupture du PA66 . . . . .	179
5.3.1	Caractérisation de l’endommagement en fatigue . . . . .	180
5.3.2	Influence du taux d’humidité : traction monotone . . . . .	185
5.3.3	Bilan sur l’analyse des faciès du PA66 et lien avec le comportement . . . . .	186
5.4	Influence de la matrice, cas du PA6 . . . . .	187
5.4.1	Réponse mécanique et tenue en fatigue . . . . .	187
5.4.2	Analyses post-mortem : observations surfaciques des faciès de rupture	188
5.5	Conclusion du chapitre . . . . .	191

<b>6</b>	<b>Intégration des effets de vieillissement dans une approche intégrée d'estimation de la durée de vie en fatigue</b>	<b>194</b>
6.1	Méthode « Through Process Modelling » (TPM)	195
6.1.1	Principe de la méthode	195
6.1.2	Mise en place du modèle EF – choix de la discrétisation dans l'épaisseur	198
6.1.3	Comportement de la matrice et identification par analyse inverse	202
6.1.3.a	Modèle de Maxwell à 4 branches	202
6.1.3.b	Philosophie de l'identification	203
6.1.3.c	Définition d'un VER pour les simulations EF	204
6.1.3.d	Méthode d'optimisation et critères retenus	205
6.2	Application au cas du vieillissement thermique	208
6.2.1	Identification des paramètres de la loi de la matrice	209
6.2.1.a	Cas du RedSV50 non vieilli	209
6.2.1.b	Bilan des campagnes d'identification pour les deux matériaux et chaque état	214
6.2.2	Courbes de fatigue numériques	216
6.2.3	Prise en compte du niveau de contrainte	220
6.2.3.a	Methodologie	220
6.2.3.b	Choix de la branche à modifier	221
6.2.4	Prédiction des durées de vie	225
6.3	Application au cas du vieillissement acide	227
6.3.1	Identification des paramètres de loi viscoélastique de la matrice	228
6.3.2	Courbes de fatigue numériques	228
6.4	Bilan et discussions sur l'application visée	230
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>234</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>238</b>
	<b>Annexes</b>	<b>I</b>
	<b>A Tenseurs d'orientation des fibres</b>	<b>I</b>
	<b>B Complément au Chapitre 1</b>	<b>VI</b>
	<b>C Complément de résultats expérimentaux du Chapitre 4 : focus sur le RedSV35</b>	<b>VII</b>
	<b>D Conditions aux limites périodiques cinématiques du VER</b>	<b>XI</b>
	<b>E Complément de résultats numériques : identification</b>	<b>XVIII</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>XX</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>XXVII</b>
	<b>Résumé</b>	



# Liste des abréviations

<b>CAC</b>	Charge Air Cooler
<b>CG</b>	Conjugate Gradient method
<b>EF</b>	Élément Finis
<b>EGR</b>	Exhaust Gas Recirculation
<b>FIP</b>	Fatigue Indicator Parameter
<b>MEB</b>	Microscopie Électronique à Balayage
<b>MG</b>	Maxwell Généralisé
<b>MO</b>	Microscopie Optique
<b>PA</b>	Polyamide
<b>PEEK</b>	PolyEtherEtherKetone
<b>PTFE</b>	PolyTetraFluoroEthylene (téflon)
<b>RH</b>	Relative Humidity
<b>RX</b>	Rayons X
<b>VER</b>	Volume Élémentaire Représentatif

# Introduction générale

Les enjeux environnementaux actuels portés par une vision à long terme de limitation des émissions de gaz à effet de serre, conduisent à des bouleversements dans les secteurs majoritairement responsables, dont celui des transports. En ce sens, les constructeurs automobiles s'engagent sur le plan de l'optimisation des méthodes de production mais aussi sur celui de la mise sur le marché de véhicules neufs plus respectueux de l'environnement [CCFA 2023]. Pour ce qui est du second point, une voie privilégiée est l'allègement des véhicules qui peut se faire par optimisation des pièces (ou parties) existantes, mais aussi par substitution des matériaux employés par d'autres de plus faible densité. Toutes les pièces ou presque à l'exception des pièces essentielles au fonctionnement du véhicule sont concernées, de l'habitacle aux zones situées sous capot moteur, où d'importantes variations de température et d'humidité s'opèrent, parfois même sous chargements mécaniques. Pour certaines pièces

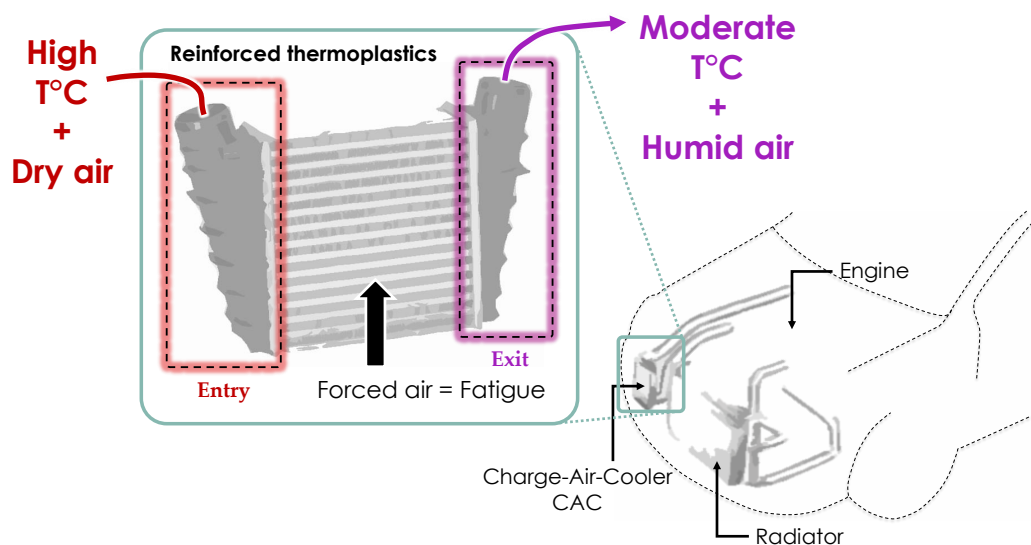


FIGURE 1 - Application visée par l'étude : échangeur de chaleur (CAC) utilisé dans le secteur automobile.

sous capot, les composites thermoplastiques renforcés fibres de verre courtes sont de sérieux candidats puisqu'ils présentent de bonnes propriétés thermomécaniques en plus d'une faible densité, ce qui leur permet de remplacer des pièces métalliques. C'est typiquement le cas des boîtes d'entrée et de sortie des échangeurs de chaleur (CAC), auparavant constituée d'aluminium, qui sont maintenant entièrement en polyamide renforcé comme illustré sur la Figure 1. Le CAC sert à refroidir l'air chauffé en amont par le turbocompresseur, en vue d'être injecté dans le moteur et induire une meilleure combustion, donc un meilleur rendement énergétique. L'air refroidi est en effet plus dense, ce qui permet d'augmenter la quantité d'oxygène dans un volume donné.

Ce système a la particularité de présenter une très forte dissymétrie au niveau des conditions d'entrée et de sortie, notamment de température et d'hygrométrie, qui peuvent à long terme dégrader les pièces thermoplastiques connues pour être sensibles à leur environnement. Ce type de dégradation est attribué aux phénomènes de vieillissement, relativement bien connus pour certains d'un point de vue de la matrice pure mais peu connus pour les composites. Dans le cas de l'échangeur de chaleur, trois vieillissements sont potentiellement à l'œuvre : thermique, hydrique et acide. Si le premier est essentiellement rencontré en entrée du système à cause de la température élevée de l'air, Figure 2, les deux autres sont présents en sortie à cause du refroidissement de l'air qui devient alors humide, Figure 3. Au cours de ce refroidissement, des condensats acides, appelés condensats EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), se forment ponctuellement à cause de la présence dans l'air de nombreuses molécules apportées par les gaz d'échappement, dont une partie est récupérée avant la sortie et est réinjectée en entrée du système comme illustré sur la Figure 3(b). La mise en place d'un tel système est assez récente et a pour principal motivation de réduire les émissions, ce qui diffère de l'ancien système visible sur la Figure 3(a), où tous les gaz sont rejetés. Les effets de chaque vieillissement se combinent potentiellement avec les sollicitations mécaniques induites par l'air pulsé qui s'apparente à un chargement en fatigue. C'est dans ce cadre fortement industriel qu'à lieu ce travail de thèse, centré sur l'étude du vieillissement thermique et du vieillissement acide combinés aux chargements cycliques.

La présente étude, cofinancée par Domo Chemicals et Valeo (convention CIFRE), a pour principal objectif de caractériser et comprendre les effets des vieillissements précités sur le comportement et la tenue en fatigue des pièces composites en thermoplastique renforcé de fibres de verre courtes. Le second objectif est de confronter les données expérimentales en fatigue à une approche numérique d'estimation de la durée de vie intégrant l'orientation locale des fibres (TPM (*Through Process Modelling*)). L'objectif à terme est de préciser à quel(s) stade(s) de la démarche prendre en compte le vieillissement : la loi de comportement de la matrice en amont du critère de fatigue ? le critère lui-même ? La première option est explorée ici.

Pour répondre à ces objectifs, un cadre de travail simplificateur a été retenu : le chargement uniaxial sur éprouvettes extraites de plaques injectées qui permettent de limiter l'influence de paramètres non désirés, et de centrer l'étude sur le vieillissement dans un cadre connu et éprouvé. Les travaux visés sur la TPM développée à l'Institut Pprime suit cette même volonté d'étendre une démarche jusqu'à lors employée sur des matériaux sans aucune dégradation préalable, à des matériaux vieillis plus représentatif de l'état en fonctionnement.

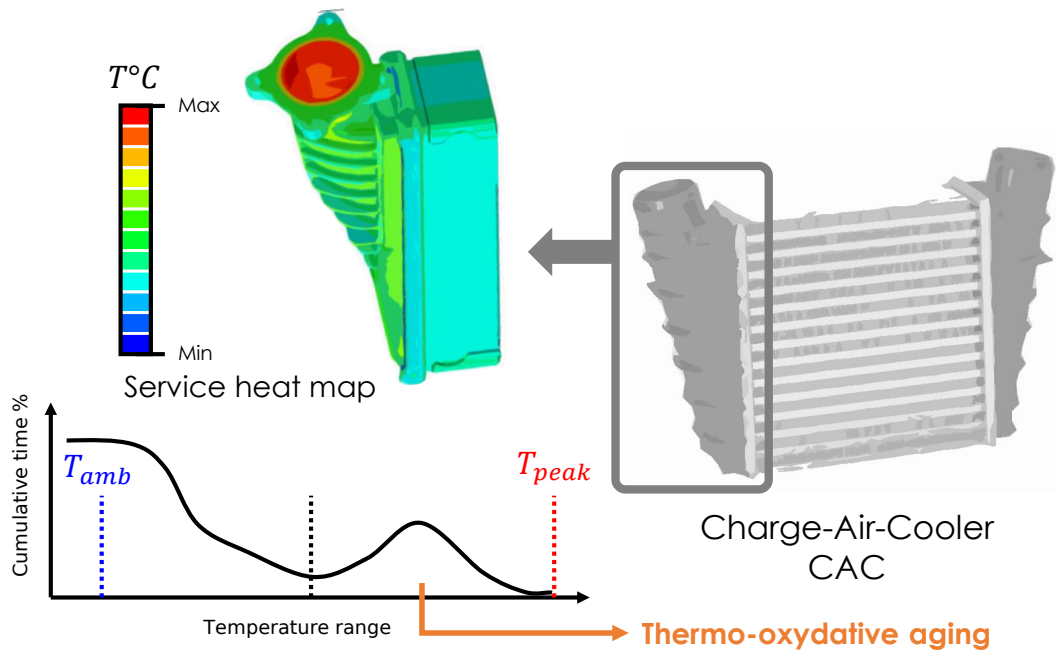


FIGURE 2 - Zoom sur la boîte d'entrée de l'échangeur de chaleur : exposition prolongée à haute température ( $> 140^{\circ}\text{C}$ ).

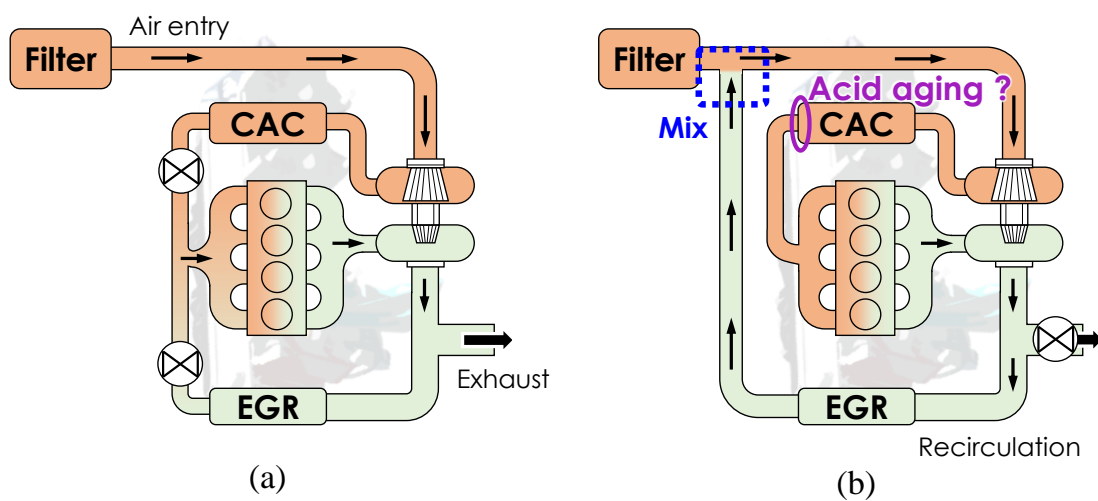


FIGURE 3 - Schématisation du trajet de l'air de l'entrée jusqu'à la sortie sous forme de gaz d'échappement : (a) ancien système avec rejet complet des gaz et (b) nouveau système qui réinjecte une partie des gaz en entrée.

Plusieurs matériaux sont sélectionnés dans le but de cibler certains effets en parallèle de celui d'orientation, comme celui du taux de renfort, par comparaison d'un PA66 avec 35 ou 50% de fibres en masse dans le cas du vieillissement thermique (500 h à 200°C), ou inhérent à la nature de la matrice, par comparaison d'un PA66 et d'un PA6 tous deux renforcés à 35% en masse dans le cas du vieillissement acide (1000 h dans une solution chauffée à 60°C de pH=2,5), ici indissocié du vieillissement hydrique. Cette flexibilité est permise par le procédé de mise en forme des pièces, et sert à moduler les propriétés en fonction de l'environnement visé. Les conditions sévères ici étudiées amènent notamment à la question du couplage entre le chargement mécanique en fatigue et le processus de vieillissement, particulièrement pour les essais longs. Derrière cette question se cache une autre tout aussi importante liée au comportement du matériau vieilli dans les conditions proches de celles de vieillissement, qui n'est pour l'heure pas assez renseignée dans la littérature. Pour apporter des éléments de réponses, le présent travail est mené dans des conditions d'essai très proches des limites atteintes en service. La notion de couplage est abordée par la mise en place d'un montage d'essai *in situ* permettant la fatigue des échantillons en immersion dans l'acide. Il s'agit d'un aspect innovant de l'étude sur le plan expérimental.

Dans ce travail, le but n'est pas d'étudier à proprement parler la(les) réaction(s) chimique(s) qui est(sont) à l'œuvre, d'une part pour des raisons inhérentes au projet et à l'application visée, mais également par rapport à l'expertise du laboratoire associé à l'étude.

Ce document est ainsi constitué de 6 chapitres.

Dans le **premier chapitre**, un état de l'art concernant les composites thermoplastiques renforcés est présenté d'un point de vue des caractéristiques, des propriétés mécaniques et de leur tenue en fatigue, le tout remis en perspective avec la littérature existante sur les effets de vieillissement dans les polyamides (avec et sans renforts).

Le **deuxième chapitre** est dédié à la description des matériaux et des moyens d'essais expérimentaux employés avec un focus tout particulier sur l'enceinte *in situ* et sa validation. Il sert également à introduire la méthode de post-traitement des essais qui est importante dans la construction d'une base de données servant la démarche numérique.

Le **troisième chapitre** présente une analyse des effets des vieillissements thermique et acide avec une approche commune aux deux phénomènes passant par les mêmes axes d'étude : évolution de la masse, des transitions (matrice) et de l'intégrité physique au cours et après vieillissement. Cette analyse est menée dans le but de renseigner les interactions entre les différents vieillissements étudiés et la microstructure (matrice et fibres) mais aussi de détecter les pré-endommagements pouvant nuire à la durée de vie en fatigue. Une plus large gamme de durées de vieillissement est considérée pour consolider l'analyse et permettre relier les différents matériaux de chaque partie.

Les **quatrième et cinquième chapitres** sont tous deux dédiés à l'étude des effets des vieillissements thermique et acide sur la durée de vie en fatigue, en prenant soin de vérifier la cohérence avec les tendances observées dans le troisième chapitre. Dans chaque cas, une étude préliminaire en traction monotone est conduite. De même, les capacités d'unifications de plusieurs critères issus de la littérature sont regardées de manière comparative entre états non vieilli et vieilli. Une analyse approfondie des mécanismes d'endommagement est menée en surface des échantillons rompus mais aussi en volume (microtomographie par absorption

de rayons X) dans le cas du vieillissement thermique. Le couplage diffuso-chimico-mécanique est étudié dans le cas du vieillissement acide.

Dans le **sixième chapitre**, la méthode TPM est présentée puis adaptée au cas d'étude. Les capacités de prédiction des durées de vie sont comparées aux données expérimentales après l'étape préliminaire d'identification du comportement non vieilli et vieilli de la matrice. Un ingrédient supplémentaire à l'identification initiale est proposé en vue d'intégrer la sensibilité au niveau de contrainte. Une tentative d'introduction d'un contraste de dégradation due au vieillissement thermique est présentée.

# 1 État de l'art : fatigue et vieillissement des matériaux thermoplastiques renforcés

## Sommaire

1.1	Composites à matrice polyamide . . . . .	7
1.1.1	Une matrice semi-cristalline ... . . . .	7
1.1.2	... renforcée par des fibres ... . . . .	9
1.1.3	... via une interface . . . . .	12
1.2	Généralités sur les processus de vieillissements . . . . .	15
1.2.1	D'un point de vue physique . . . . .	15
1.2.1.a	Relaxation structurale . . . . .	15
1.2.1.b	Vieillissement thermique . . . . .	16
1.2.1.c	Absorption d'eau . . . . .	17
1.2.2	D'un point de vue chimique . . . . .	20
1.2.2.a	Vieillissement thermo-oxydant . . . . .	20
1.2.2.b	Vieillissement hygrothermique . . . . .	24
1.2.2.c	Vieillissement acide . . . . .	26
1.3	Fatigue des thermoplastiques renforcés . . . . .	28
1.3.1	Paramètres impactant la durée de vie : état non vieilli . . . . .	28
1.3.1.a	Effets de la température d'essai . . . . .	28
1.3.1.b	Effets de l'absorption hydrique . . . . .	30
1.3.1.c	Effets de la fréquence de sollicitation . . . . .	31
1.3.1.d	Effets du rapport de charge et de la contrainte moyenne . . . . .	32
1.3.1.e	Effets de la multiaxialité . . . . .	32
1.3.2	Mécanismes d'endommagement dans l'état non vieilli . . . . .	34
1.3.3	Paramètres impactant la durée de vie dans l'état vieilli . . . . .	38
1.4	Approches de dimensionnement . . . . .	40
1.4.1	Approches par cumul d'endommagement . . . . .	40
1.4.2	Approches par critères de fatigue . . . . .	40
1.5	Synthèse bibliographique et positionnement sur le sujet . . . . .	42

## 1.1 Composites à matrice polyamide

Le matériau considéré dans le cadre de l'étude est ce que l'on appelle un matériau composite donc, par définition, un assemblage d'au moins deux matériaux. Ici, il est constitué d'une matrice en polymère thermoplastique (polyamide) qui contient des renforts en fibre de verre discontinues (courtes). Ces différents constituants sont généralement reliés entre eux par une interface. Dans le cas des composites thermoplastiques, cette interface se forme lors d'un traitement physicochimique de la surface externe des fibres. Ces différents constituants (matrice, fibres et interface) sont détaillés dans ce qui suit.

### 1.1.1 Une matrice semi-cristalline ...

Les matériaux polyamides (PA) sont des polymères principalement synthétiques bien qu'il existe également des semi-synthétiques. C'est-à-dire que par opposition aux polymères naturels, lesquels varient en pureté, en qualité et en coût, ils ont été développés dans le but d'avoir une structure figée, répétable et plus contrôlable en termes de volume de production [LE NEINDRE et CANCOËT 2011]. Les PA, comme leur nom l'indique, contiennent une fonction amide ( $-C(=O)-NH-$ ) et résultent de la polycondensation des fonctions acide carboxylique et amine. Ils sont classés en trois catégories : aliphatiques, semi aromatiques et aromatiques. Dans la suite, l'état de l'art sera porté essentiellement sur les PA6 et 66 car ils sont utilisés dans l'application visée mais il est important de savoir qu'il y en a d'autres : 46, 69, 1010, 11, 12, etc... Leur dénomination respective correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans le motif de répétition. Ainsi, le PA6 a 6 carbones (C) dans son motif de répétition et un PA66 a 6 carbones dans chaque partie du motif comme représenté sur la Figure 1.1.

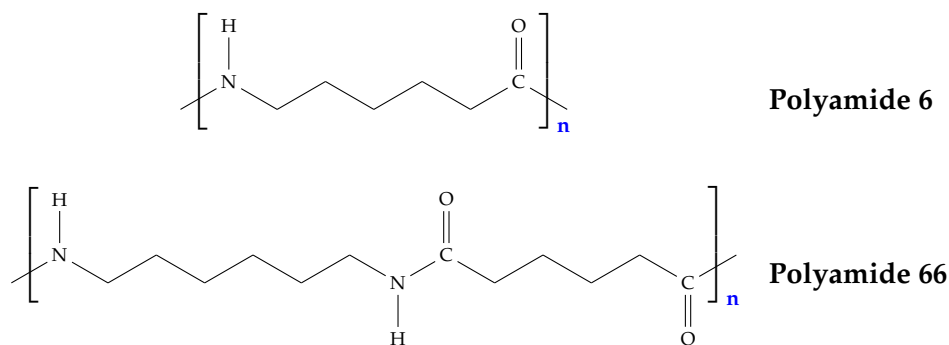


FIGURE 1.1 - Représentation structurale des polyamides 6 et 66.

Leur utilisation massive et croissante dans l'industrie, aussi bien dans de nouveaux produits qu'en tant que remplaçants de matériaux déjà établis (pièces métalliques dans les secteurs automobile par exemple), est due à plusieurs facteurs :

- légèreté (faible densité),
- bonnes propriétés thermomécaniques,
- coût accessible,
- fort débit de production,
- bonne recyclabilité par rapport aux résines, thermodurcissables non recyclables par exemple.



De plus, leur structure complexe permet une certaine flexibilité au niveau des propriétés en fonctionnement. En effet, la structure possède deux zones, amorphe et cristalline, qui sont très différentes et dépendantes du processus de mise en forme. Ces matériaux sont donc semi-cristallins, c'est-à-dire formés à la fois d'une phase amorphe désordonnée et d'une phase cristalline régulièrement ordonnée selon un réseau cristallographique comme présenté sur la Figure 1.2 pour le PA66. Le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du matériau est généralement déterminé expérimentalement, par exemple par *Calorimétrie Différentielle à Balayage* (DSC) comme décrit dans la Section 2.2.1. En moyenne, le taux de cristallinité des PA 6 et 66 est proche de 30-35%.

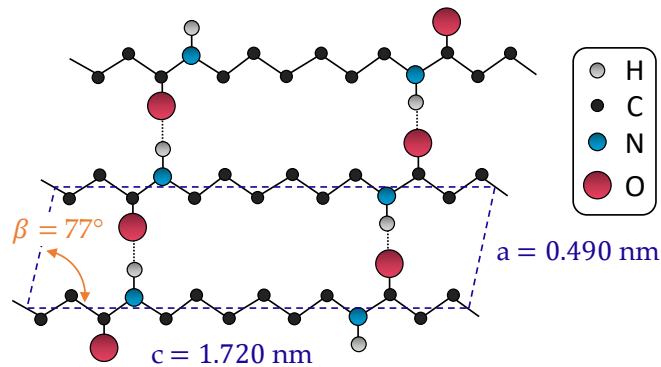


FIGURE 1.2 - Maille cristalline du polyamide 66 représentée dans le plan (c,a) lié aux paramètres de maille. Les liaisons hydrogènes sont représentées par des traits pointillés. D'après [KOHAN 1995].

Ces zones (amorphe et cristalline) sont réparties d'une façon très particulière au sein du matériau, sous la forme d'un mélange de chaînes amorphes (pelote) reliées à des lamelles cristallines. Ces lamelles se forment généralement au cours du refroidissement à partir du polymère fondu. Une des structures résultantes est appelée « sphérolite », dont une vue schématique est représentée sur la Figure 1.3(a). La cinétique de refroidissement permet de contrôler la taille et la quantité des sphérolites dans le matériau. L'utilisation d'un microscope optique à lumière polarisée permet leur observation sur des couches minces (extraites par microtome) ou sur des films comme illustré sur la Figure 1.3(b). Le motif qui apparaît alors est appelé « croix de malte » et résulte de l'orientation des lamelles cristallines ( $360^\circ$  de la sphère), ce qui produit un phénomène de biréfringence avec un indice de réfraction variable. La croissance des sphérolites est généralement limitée par d'autres sphérolites adjacents de manière analogue aux grains rencontrés dans les matériaux métalliques.

Cette organisation structurale joue un grand rôle dans la capacité du polymère à subir des sollicitations mécaniques. En effet, la rigidité provient de la phase cristalline difficilement déformable tandis que la souplesse provient de la phase amorphe, au contraire, facilement déformable. Les propriétés résultantes sont alors une combinaison de nombreux mécanismes de déformation propres à chaque phase, plus ou moins activés en fonction de l'état dans lequel se trouve le matériau. Deux états sont distingués : l'état vitreux, à « faible » température avec un comportement rigide et l'état caoutchoutique, à « forte » température avec un comportement ductile. Ces états sont séparés par la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui dépend de nombreux paramètres et des constituants du polymère. Ainsi, la déformation aux faibles niveaux de sollicitation (domaine élastique réversible) est majoritairement pilotée

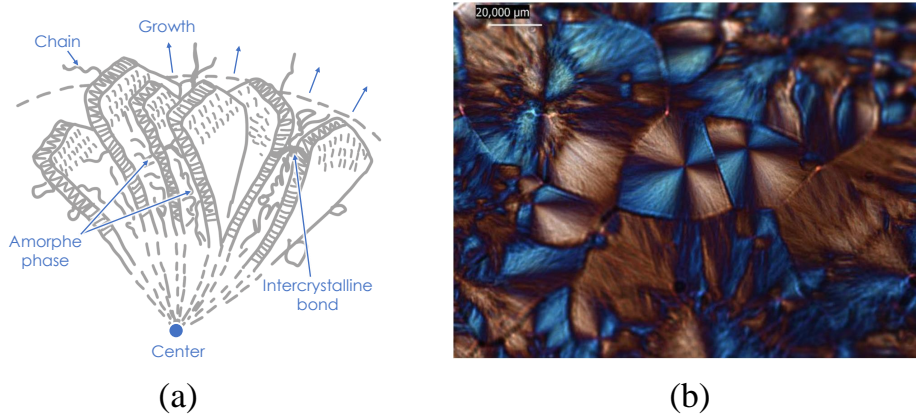


FIGURE 1.3 - Sphérolite dans un polymère semi-cristallin : (a) représentation schématique d'après [SEIGNOBOS 2009] et (b) observation d'une couche mince de polyamide 66 vue avec un microscope optique à lumière polarisée, chaque motif correspondant à un sphérolite [FREIRE et al. 2019].

par les mécanismes d'élongation et d'orientation des chaînes amorphes (Figure 1.4(a)) qui sont aussi responsables du comportement visqueux [KUKSENKO et TAMUZ 1981; GALESKI et al. 1988; CASTAGNET et al. 2000; PAWLAK et GALESKI 2005]. Au-delà de  $T_g$ , pour des niveaux de sollicitation plus élevés (domaine plastique irréversible), la phase amorphe et la phase cristalline participent toutes deux à l'accommodation des processus de déformation, par exemple par mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines et la formation de microcavités/microcraquelures au sein de la zone amorphe [KAMBOUR 1973; GALESKI et al. 1988; PAWLAK et al. 2014] (Figure 1.4(b)).

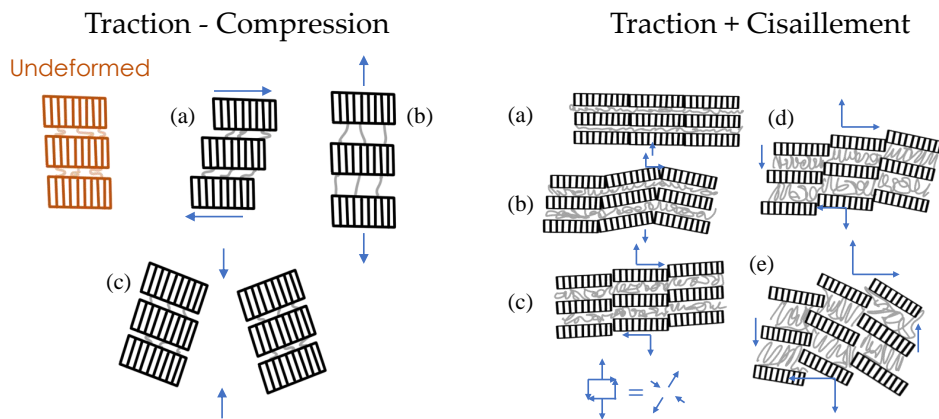


FIGURE 1.4 - Mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin : traction-compression et traction-cisaillement. D'après [BOWDEN et YOUNG 1974; FOND et G'SELL 2002].

### 1.1.2 ... renforcée par des fibres ...

Dans ce travail, ce sont des fibres de verre courtes (longueur < mm) par opposition aux fibres de verre longues (longueur > mm) qui sont utilisées en tant que renforts. Ces dernières présentent un bon compromis entre le gain de performances (+230% de rigidité par rapport à la matrice) et le coût de fabrication, tout en pouvant être facilement incorporées au sein des polyamides via le procédé de moulage par injection (Figure 1.5). Dans les grandes lignes, les étapes sont :

- La matière sous forme de granulé est d'abord mélangée avec d'éventuels additifs pour colorer ou charger le polymère (amélioration des propriétés). Les granulés utilisés sont obtenus après « compoundage » (découpe en granulat après enrobage par le polymère), ils contiennent les fibres de verre qui ont subi au préalable un ensimage, décrit à la Section 1.1.3. L'entrée en forme d'entonnoir et la gravité aident au mélange et au chargement des composés.
- La mise en rotation de la vis entraîne la matière vers son extrémité tout en augmentant la température du mélange jusqu'à la température d'injection ( $> 250^{\circ}\text{C}$ ). Pendant tout le procédé, les fibres de verre se cassent (étapes 1, 2 et 3 de la figure) jusqu'à atteindre une longueur moyenne d'environ  $200\ \mu\text{m}$  (Figure 1.6).
- Lorsque le mélange arrive en tête de vis, il est poussé dans le moule à l'aide d'une buse. La vis agit comme un piston et la pression est maintenue quelques instants pour laisser le temps au mélange de refroidir et éviter les effets de retrait (contraction due au refroidissement) de la matière dans le moule.
- Enfin, la pièce refroidie est éjectée directement par ouverture du moule.

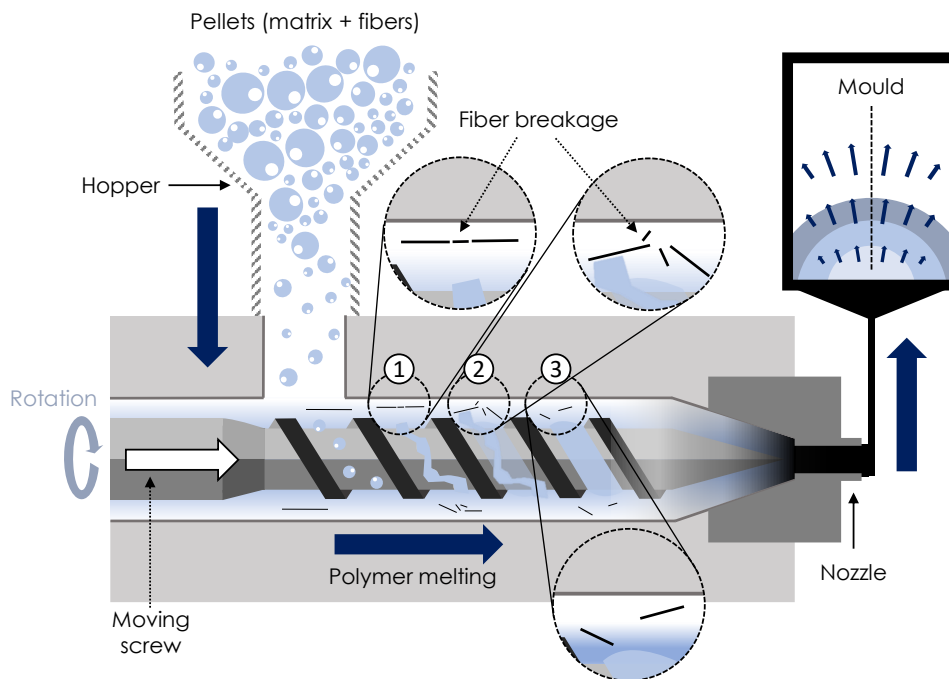


FIGURE 1.5 - Schéma du procédé de moulage par injection d'un composite thermoplastique renforcé par des fibres de verre courtes.

Ce procédé de mise en forme permet des cadences de production élevées. Le seul inconvénient vient de la mise en route un peu longue, notamment car les premières pièces ne comptent pas dans le volume de production et sont donc recyclées à cause d'imperfections. Pendant le processus, le mélange de matière fondue peut être assimilé à un fluide visqueux. Dans le moule, un gradient de vitesse du mélange fondu est généré par le contact avec les parois du moule, ce qui a pour effet d'orienter différemment les fibres selon leur position dans le moule. La microstructure résultante dépend de plusieurs paramètres, principalement :

- le traitement de la matière avant la fusion (séchage par exemple),

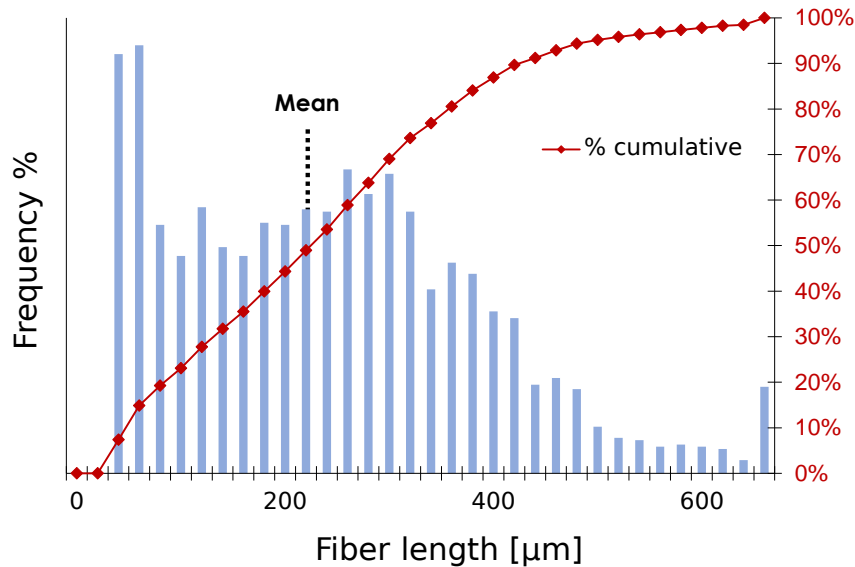


FIGURE 1.6 - Distribution classique de la taille des fibres de verre dans un PA renforcé. Données fournies par le partenaire industriel.

- la fraction volumique de renforts.
- la géométrie du moule : épaisseur, angles, longueur et précision,
- la position des points d'injection et les paramètres : température, durée du maintien sous pression, valeur de la pression et vitesse d'injection,
- les paramètres d'éjection : nombre/position des éjecteurs et mécanisme d'ouverture.

Dans le cas des formes simples, par exemple une plaque, le procédé induit une microstructure de type peau-cœur-peau (en anglais *shell-core-shell*) comme illustré sur la Figure 1.7. Plus généralement, les parois du moule sont plus froides que le mélange, ce qui favorise une solidification dirigée vers le cœur de la pièce et une orientation plus aléatoire en surface. La microstructure peut être décrite via différents outils dont les tenseurs d'orientation moyens des fibres. L'Annexe A présente un bref état de l'art concernant les méthodes expérimentales et numériques pour déterminer les tenseurs d'orientation. Ces derniers sont utiles pour estimer les propriétés mécaniques anisotropes qui sont par ailleurs localement variables au sein de pièces injectées de géométrie complexe. Dans le cas des plaques injectées, le matériau est considéré comme orthotrope (deux plans de symétries orthogonaux entre eux).

L'influence de l'orientation des fibres sur le comportement a été maintes fois discutée dans la littérature, notamment dans les travaux de [BERNASCONI et al. 2007; DE MONTE et al. 2010c; MORTAZAVIAN et FATEMI 2015a] et plus récemment [HOLMSTRÖM et al. 2020; ROO et al. 2022]. En traction monotone et en fatigue (figures 1.8(a) et 1.8(b)), le plus d'effet est visible sur le module de traction, sur la contrainte maximale et sur la durée de vie atteinte pour un même niveau de contrainte. Ainsi, un échantillon prélevé dans le même sens que celui d'injection ( $\theta = 0$ ) possède davantage de ses fibres alignées avec le sens longitudinal de sollicitation, ce qui conduit à une plus forte rigidité. Toutefois, certains paramètres sont peu sensibles à l'orientation des fibres. C'est le cas de la pente des courbes de fatigue comme montré sur la Figure 1.8(b). Par contre, celle-ci dépend de la fraction massique (ou volumique) des fibres comme rapporté par [BELMONTE et al. 2017]. Dans ces travaux sur un PA66 renforcé

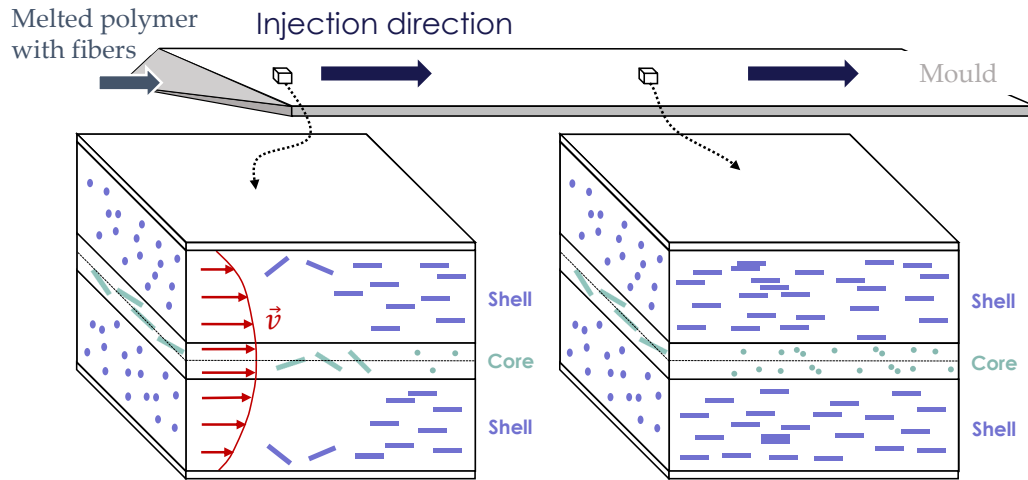


FIGURE 1.7 - Hétérogénéité de l'orientation des fibres dans l'épaisseur de la plaque - structure peau-cœur-peau.

(0 à 50% m.) conditionné sec et sollicité à  $R=0$  avec des éprouvettes pré-entailées, la pente augmente fortement avec le taux de fibres ainsi que l'ordonnée à l'origine, donc la durée de vie. Dans le présent travail, il est question de faire varier la quantité de fibres dans le but de quantifier l'impact de ce paramètre en conditions de vieillissement.

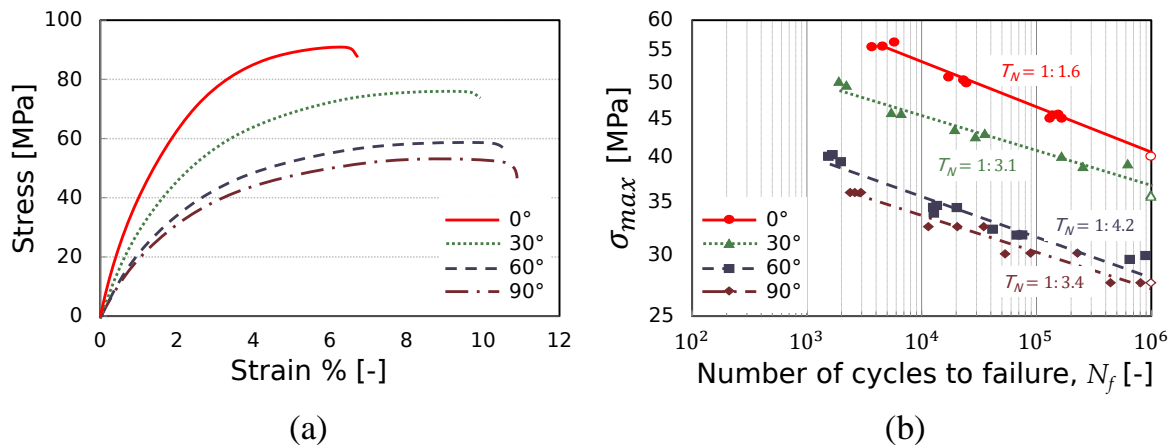


FIGURE 1.8 - Influence de la direction principale d'extraction des éprouvettes par rapport à la direction d'injection ( $\theta$ ) sur la réponse (a) en traction monotone et (b) en fatigue uniaxiale. D'après [BERNASCONI et al. 2007].

### 1.1.3 ... via une interface

L'association des fibres de verre avec une matrice thermoplastique pour former un composite n'est possible qu'après que l'une des phases ait subi un traitement permettant à l'ensemble d'avoir une cohésion forte et durable. Le procédé de mise en forme impose la fusion de la matière plastique pour que le mélange puisse être injecté dans le moule en occupant tout l'espace disponible. Il ne reste donc plus qu'un candidat logique au traitement physico-chimique : la surface des fibres qui constitue l'interphase des domaines.

Le traitement des fibres est appelé ensimage et s'effectue juste avant le mélange des composants, lors de la mise en forme du composite. À ce stade, les fibres de verre sont encore longues (3-5 mm) et sont regroupées par paquet (Figure 1.9) avant d'être enduits d'un agent

de couplage. Cette méthode n'est pas parfaite puisque des portions de fibres peuvent être exemptes d'agent de couplage à cause du contact avec d'autres fibres (Figure 1.9(b)). De manière analogue, lors de la fusion du polymère, les cassures des fibres laissent les surfaces en bout de fibres exposées, créant ainsi des zones préférentielles d'amorçage de fissures lors de sollicitations mécaniques du composite [HORST et SPOORMAKER 1997; ROLLAND et al. 2016].

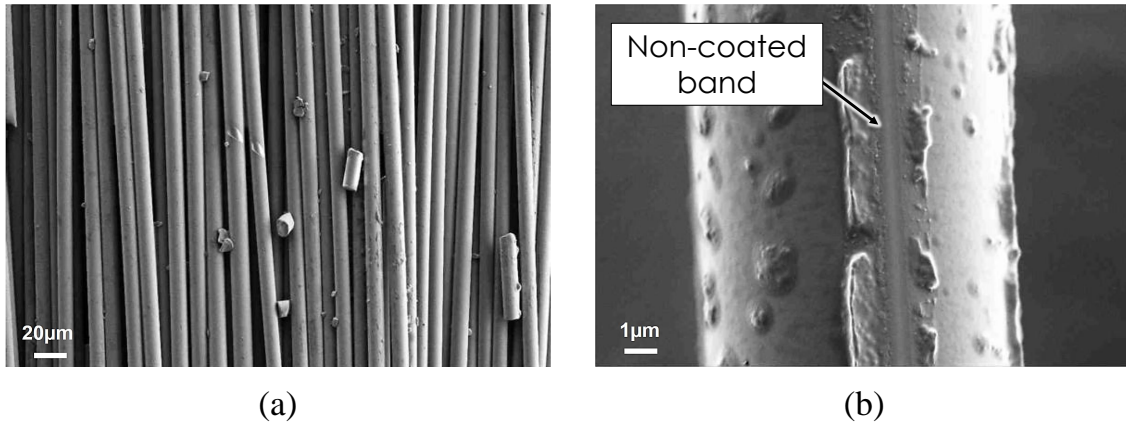


FIGURE 1.9 - Ensimage des fibres de verre observé par microscopie électronique : (a) aspect avant mise en forme du composite et (b) bande non ensimée à cause de fibres en contact pendant le processus d'ensimage. D'après [SEIGNOBOS 2009].

La Figure 1.10 montre le modèle proposé par [PLUEDDEMANN 1988] décrivant l'association fibre-agent-matrice. D'une part, les liaisons chimiques Si–O lient la fibre de verre avec l'agent de couplage et, d'autre part, l'agent de couplage se mélange en partie avec la matrice pour consolider l'ensemble. La qualité de ce lien a un rôle crucial dans la réponse mécanique du composite, et notamment dans le transfert des efforts au cours de sollicitations mécaniques. La Figure 1.11 montre la répartition de la contrainte de traction et de cisaillement respectivement à l'intérieur et à l'interface de la fibre pour un chargement en traction selon l'axe  $x$  d'un système matrice-fibre. Cette répartition résulte de calculs proposés initialement par [COX 1952] et repris ensuite par [FOLKES 1982]. Cette figure illustre le fait qu'au centre de la fibre, la charge en traction soit mieux reportée qu'aux extrémités, ce qui résulte justement d'un manque d'agent de couplage. C'est l'inverse qui se produit pour la contrainte de cisaillement.

Des modèles, basés sur les caractéristiques géométriques des fibres (rayon et longueur respectivement notés  $r$  et  $l$ ), permettent de calculer les forces nécessaires à la rupture des fibres en traction et à leur déchaussement (Équations 1.1 et 1.2).

$$F_{\text{Rupture}} = \Pi \cdot r^2 \cdot \sigma_R \quad (1.1)$$

$$F_{\text{Déchaussement}} = \Pi \cdot r \cdot l \cdot \tau \quad (1.2)$$

Le rapport de la première force par la seconde permet d'obtenir l'expression de la longueur critique, notée  $l_c$  (Équation 1.3), valeur en dessous de laquelle le déchaussement de la fibre est prédominant sur sa rupture [KELLY et TYSON 1965].

$$l_c = \frac{r \cdot \sigma_R}{\tau} \quad (1.3)$$



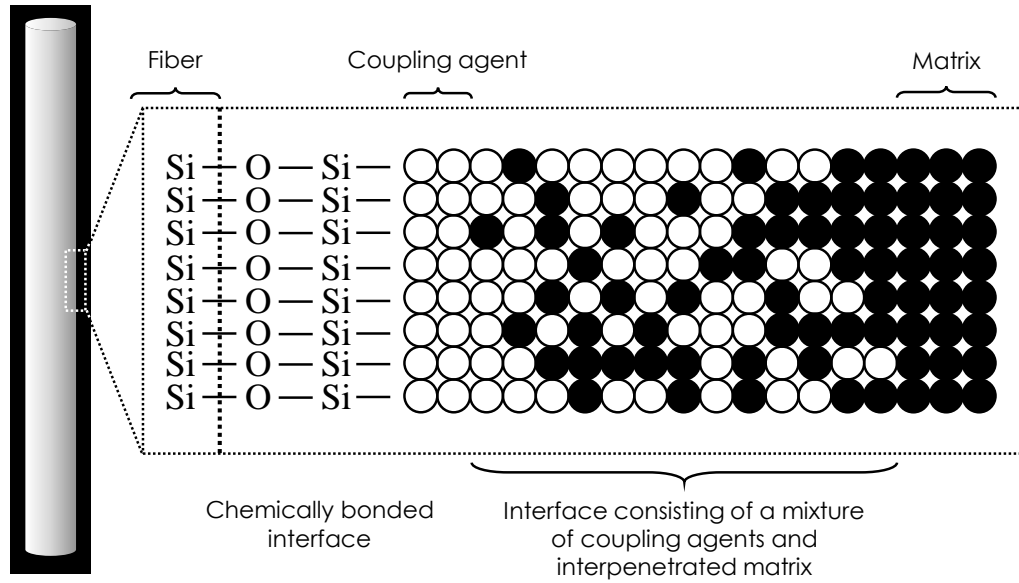


FIGURE 1.10 - Modèle d'interphase proposé par [PLUEDDEMANN 1988].

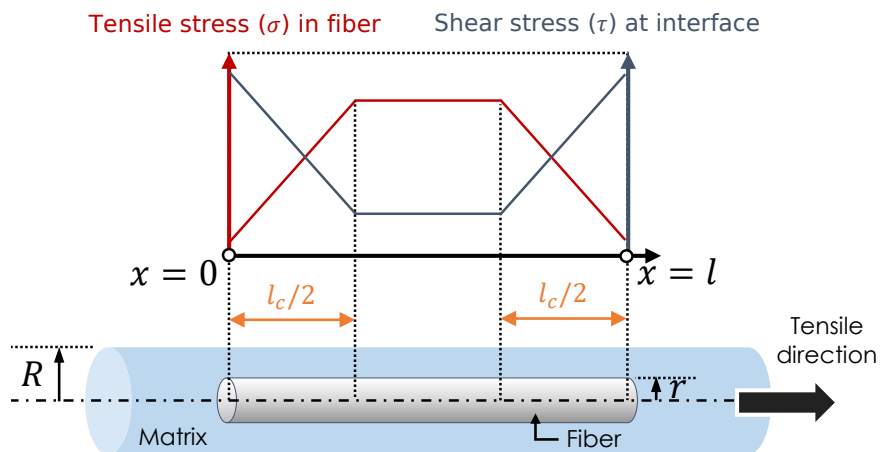


FIGURE 1.11 - Diagramme des contraintes de cisaillement et de traction dans le système matrice-fibre soumis à une sollicitation longitudinale de traction. D'après [SEIGNOBOS 2009].

En pratique, dans le composite, il n'y a pas qu'une seule fibre et les paramètres à prendre en compte sont trop nombreux pour uniquement se baser sur  $l_c$ . Ceci amène à plusieurs situations très différentes d'un point de vue mécanique. La Figure 1.12 représente un cas simpliste d'une fibre entourée par d'autres fibres dont les extrémités sont soit positionnées au voisinage de la partie centrale, soit loin de cette zone. Cette figure illustre à travers un calcul numérique, l'hétérogénéité du chargement local autour de la fibre, et donc la multitude de configurations pouvant amener à la rupture et/ou à la décohésion de fibres.

Enfin, l'interface, au même titre que la matrice, est sujette à des phénomènes de vieillissement qui peuvent nuire à la tenue mécanique des composites thermoplastiques [BERGERET et al. 2009; LI et al. 2018]. Pour contrer ces effets, il est possible d'utiliser un agent de couplage spécifique avec une formulation plus stable par rapport à un agent classique, comme étudié dans les travaux de [BERGERET et al. 2009] montrant une diminution de l'absorption en eau au niveau de l'interface d'un PA66 renforcé (30% m.).

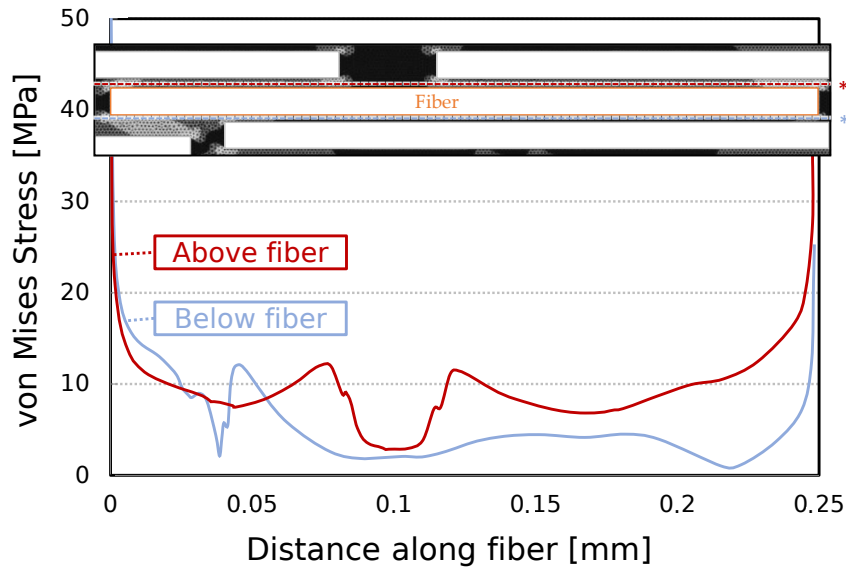


FIGURE 1.12 - Simulation élément finis de l'effet de fibres adjacentes sur le champ de contrainte équivalente de von Mises au-dessus et en-dessous d'une fibre. D'après [KLIMKEIT 2009].

## 1.2 Généralités sur les processus de vieillissements

Le vieillissement est défini par [FAYOLLE et VERDU 2010] comme « tout phénomène lent et irréversible, dans les conditions d'utilisation, de la structure, la morphologie ou la composition du matériau, sous l'effet de son instabilité propre et/ou de son interaction avec l'environnement ». Il existe des vieillissements réversibles mais cela nécessite généralement une exposition du matériau dans des conditions spécifiques (température ou atmosphère) pendant plusieurs heures. Les matériaux polymères et, par extension, les polyamides, sont particulièrement sensibles à tous les types de vieillissement. Les vieillissements sont classés en deux catégories : physique (i.e., réversibles) et chimique (i.e., irréversibles). La distinction principale entre elles, est le fait que dans le deuxième cas, l'intégrité même de la structure du polymère à l'échelle des macromolécules est altérée par réaction chimique avec un solvant ou l'extérieur (gaz, ondes ...). Dans cette partie, l'attention sera portée sur l'effet de chaque type de vieillissement sur les polyamides renforcés par des fibres de verre courtes. Des informations utiles pour la suite de l'étude seront aussi données pour les polyamides non renforcés.

### 1.2.1 D'un point de vue physique

#### 1.2.1.a Relaxation structurale

Les polyamides en tant que matériaux semi-cristallins sont sujets au cours du temps à une évolution lente de leur structure physique vers un état thermodynamiquement plus stable. Ce phénomène, appelé relaxation structurale, est activé par la température mais reste opérant à basse température (petite devant  $T_g$ ) malgré une cinétique fortement ralentie [FAYOLLE et VERDU 2010]. Ce phénomène est dû à l'existence d'un état métastable créé lors d'un refroidissement « trop » rapide du polymère à partir de l'état liquide. Le temps nécessaire aux changements de configuration n'est pas respecté et un excès de volume libre



se crée alors au sein de la phase amorphe comme illustré sur la Figure 1.13. Le volume libre correspond à la partie inoccupée par les chaînes du polymère et contribue à la mobilité de ces dernières. Cet excès a donc plusieurs conséquences, notamment sur le comportement mécanique qui devient plus ductile [FAYOLLE et VERDU 2010]. Il est donc important de considérer ce phénomène lors de l'étude des matériaux polyamides. Pour les composites, l'impact est moindre à cause du fort contraste de propriétés entre la matrice et les renforts. Il ne devrait donc pas s'exprimer pour les matériaux de l'étude, et ce, d'autant plus que les essais sont majoritairement menés loin de  $T_g$  (cf. Chapitre 2). Des précautions seront tout de même prises pour les quelques essais effectués à température ambiante, notamment en prenant soin de choisir des échantillons avec la même histoire de conditionnement.

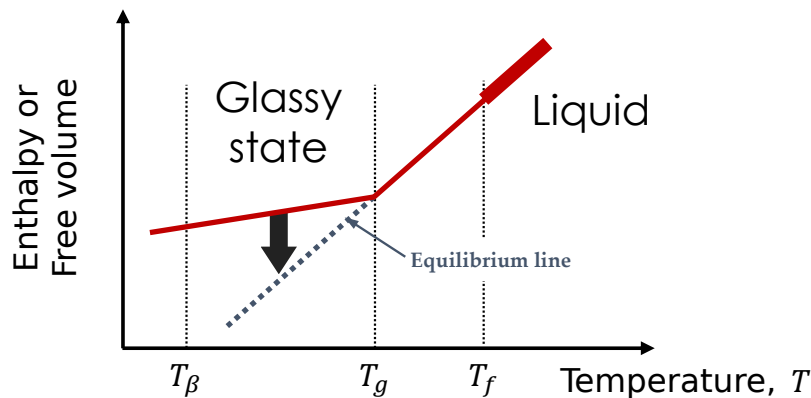


FIGURE 1.13 - Évolution du volume libre d'un matériau vitreux dans un état metastable qui migre vers un état d'équilibre.

### 1.2.1.b Vieillissement thermique

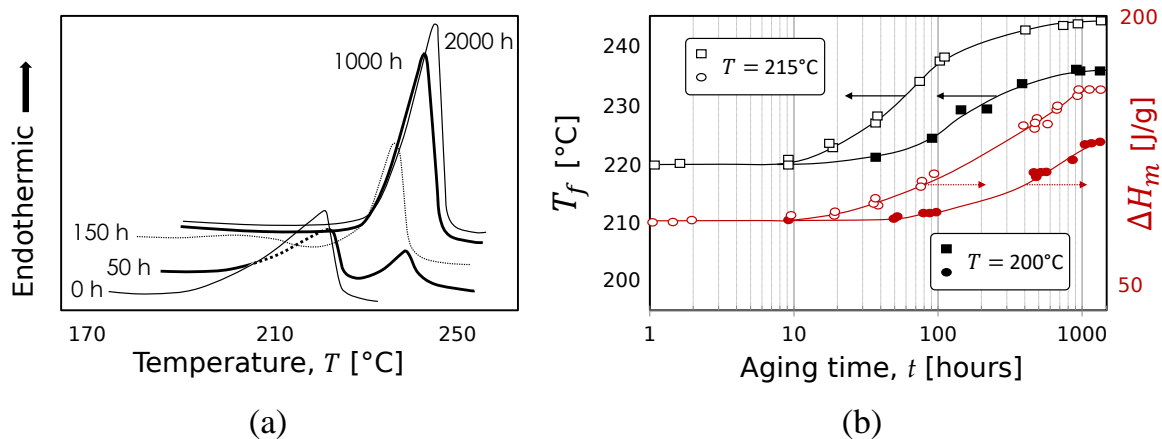
Les matériaux semi-cristallins ont naturellement tendance à évoluer dans le temps lorsqu'ils sont soumis à une température supérieure à  $T_g$ . Ce processus physique, appelé vieillissement thermique, se distingue du vieillissement thermo-oxydant qui est un processus chimique (cf. Section 1.2.2.a). Dans le cas du vieillissement thermique, une réorganisation des chaînes s'opère graduellement dans le temps grâce au gain de mobilité accordé par la température, ce qui conduit à l'augmentation du taux de cristallinité comme illustré pour un PA11 avec le Tableau 1.1 extrait des travaux de [BÉLEC 1995]. Ce processus physique de recristallisation est appelé recuit et est utilisé à des fins d'amélioration des propriétés mécaniques (module, contrainte maximale à rupture ...) après mise en forme. Il s'agit d'un vieillissement court terme, généralement quelques minutes à quelques jours, se produisant avec ou sans présence de molécules d' $O_2$ , comme rapporté dans les travaux de [PLIQUET et al. 2021a] sur un PA66 sec vieilli de 140 à 200°C, qui seront davantage détaillés en Section 3.1.2.

Peu d'études s'attachent à caractériser ce phénomène sur le long terme. Il est possible malgré tout de citer les travaux de [GOGOLEWSKI et al. 1982] sur le vieillissement thermique d'un PA6 à haute température ( $\geq 200^\circ\text{C}$ ) dans un milieu inerte (ampoule sous vide) (Figure 1.14). Dans ces travaux, il est montré une augmentation significative de plusieurs grandeurs caractéristiques qui commence après un temps d'incubation dépendant de la température du milieu, notamment, la température de fusion ( $T_f$ ) et de l'enthalpie associée (Figures 1.14(a) et 1.14(b)).

**TABLEAU 1.1** - Influence de la température de recuit sur le taux de cristallinité du PA11. D'après [BÉLEC 1995].

Sample	$\chi_c$ %
As-received	28
Annealed 80°C	30
Annealed 120°C	32

Les auteurs concluent que cette évolution est contradictoire avec un mécanisme unique de recristallisation et suggère plutôt une combinaison avec la formation de sites favorables à la nucléation de nouveaux cristaux. En pratique, le vieillissement thermique est très rarement étudié seul car il n'est pas représentatif des conditions réelles d'utilisation des pièces qui sont souvent exposées à l'oxygène. Pour ces raisons, le vieillissement thermo-oxydant sera plutôt étudié dans ce travail. Il est présenté à la Section 1.2.2.a.

**FIGURE 1.14** - Influence du vieillissement thermique sur : (a) le thermogramme de DSC et (b) la température - l'enthalpie de fusion du PA6. D'après [GOGOLEWSKI et al. 1982].

### 1.2.1.c Absorption d'eau

Certains matériaux polymères possèdent une très forte affinité avec les molécules d'eau, c'est notamment le cas des polyamides. En effet, ils ont tendance à absorber les molécules d'eau environnantes, qu'elles soient présentes dans l'atmosphère ou directement en contact avec le matériau via immersion en solution aqueuse. Il a été montré que cela se produit exclusivement au sein de la phase amorphe, la phase cristalline étant bien trop ordonnée et dense pour permettre la diffusion des molécules [HAWKINS et al. 1959; SHU et al. 2008]. Les PA 6 et 66 sont typiquement capables d'absorber une très grande quantité d'eau, environ 8% en masse relative pour le PA66 [LIM et al. 1999; BROUDIN et al. 2015a]. Ce processus est appelé plastification dans la littérature [BERGERET et al. 2001; BERGERET et al. 2009]. La notion d'humidité relative (RH) est généralement utilisée pour préciser l'environnement et donc l'état de conditionnement du matériau. La valeur en pourcentage est basée par rapport à l'air sec qui est la limite basse (RH=0%).

La Figure 1.15 illustre la plastification avec une comparaison de l'arrangement des macromolécules pour le PA6 sec et complètement saturé en eau. Le modèle proposé par [PUFFER et

ŠEBENDA 1967] présente trois positions possibles pour les molécules d'eau, notées 1, 2 et 3 sur la figure, qui n'ont pas la même influence sur la structure. Ces positions sont numérotées dans l'ordre correspondant au degré d'interaction avec les macromolécules via la création de liaisons chimiques. La position 1 est qualifiée de fortement liée, la position 2 représente une situation faiblement liée qui arrive en retard par rapport à la première et la position 3 qui arrive très tardivement, après relaxation du polymère [ZIMM et LUNDBERG 1956]. D'un point de vue énergétique, ces nouvelles liaisons sont moins fortes que les liaisons hydrogènes préexistantes ce qui favorise la mobilité des chaînes et induit une diminution de  $T_g$ . Ce processus n'est pas propre à l'eau puisque d'autres solvants ont un effet analogue, par exemple l'éthylène glycol, étudié récemment dans les travaux de [LAÜGT et al. 2022] et auparavant dans la thèse de [LEDIEU 2010], respectivement sur des PA66 pur et avec renforts (30% m.).

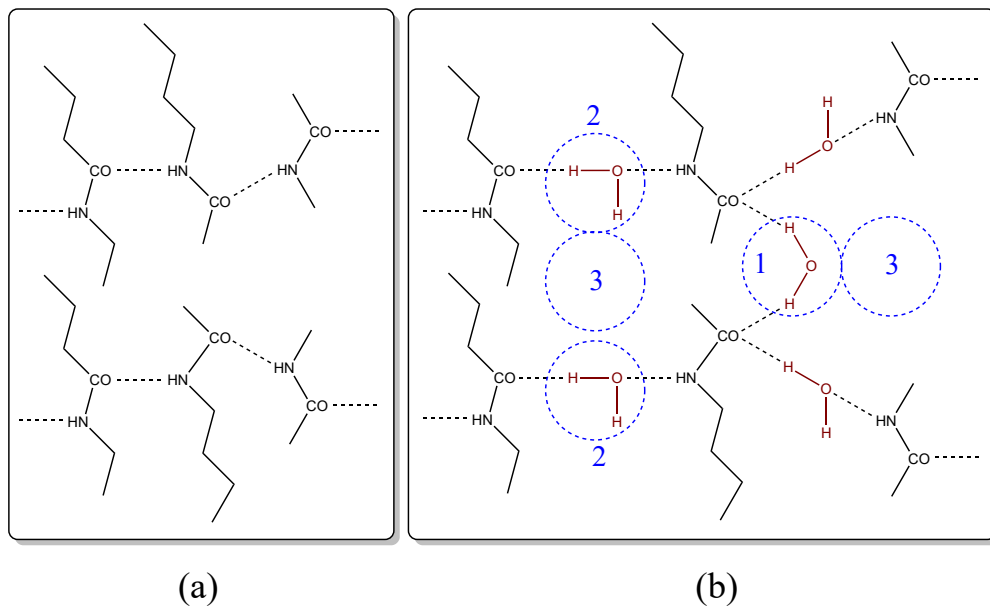


FIGURE 1.15 - Modèle d'absorption des molécules d' $H_2O$  dans le cas du PA6 : (a) matériau sec et (b) matériau saturé en eau. Molécule d'eau : (1) fortement liée, (2) moyennement liée et (3) faiblement liée. D'après [PUFFR et ŠEBENDA 1967].

Pour décrire le processus d'absorption, plusieurs modèles existent. Le plus répandu est celui de Fick [FICK 1855] basé sur la loi de conduction thermique de Fourier [CARSLAW et JAEGER 1959]. Il se décompose en deux lois : la première (Équation 1.4) reliant le flux de matière ( $J$ ) au gradient de concentration, et la seconde (Équation 1.5) faisant état de la conservation de la matière au cours du temps.

$$J = -D \cdot \nabla c \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla c) \quad (1.5)$$

où  $D$  [ $mm^2 \cdot s^{-1}$ ] est le coefficient de diffusion, généralement scalaire mais peut aussi sous forme de tenseur. Dans le cadre de l'étude, la concentration correspond à celle de l'eau. Le signe négatif dans l'Équation 1.4 oriente le flux vers les zones les moins concentrées, tendant vers l'équilibre.

La diffusion s'opère ainsi de la surface vers le cœur de l'échantillon comme illustré expérimentalement et numériquement par [ARIF 2014] et [SAMBALE et al. 2021] pour des PA66 non renforcés et immergés dans l'eau, figures 1.16(a) et 1.16(b).

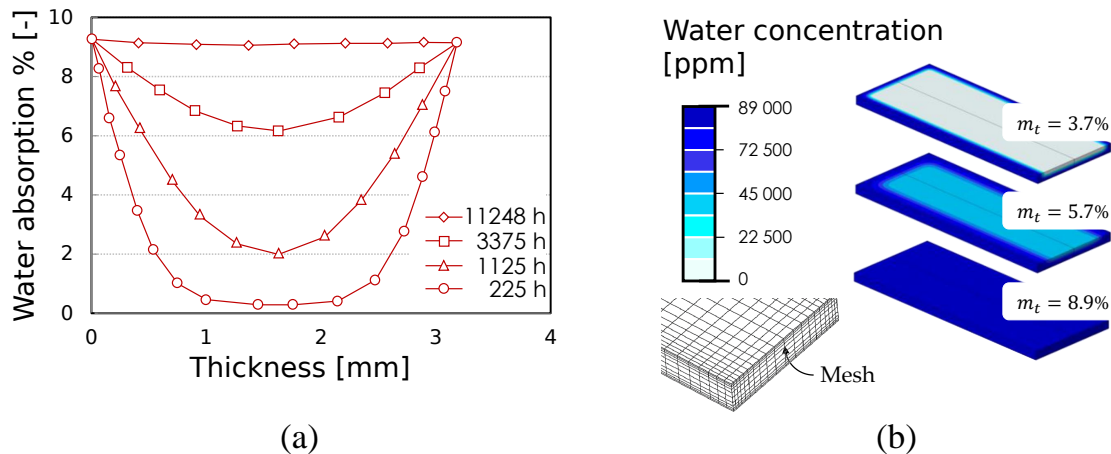


FIGURE 1.16 - Profils d'absorption d'eau d'un PA66 immergé dans l'eau : (a) déterminé expérimentalement à 23°C et (b) déterminé numériquement à 80°C. D'après [ARIF 2014] et [SAMBALE et al. 2021].

Bien que les fibres du composite n'absorbent pas l'eau ( $D_{\text{fibre}} = 0$ ), elles ont tout de même une influence sur la diffusion qui dépend de leur orientation par rapport à la surface d'absorption [MOHD ISHAK et BERRY 1994]. Des travaux plus récents, menés dans la thèse de [LEDIEU 2010], ont confirmé le rôle des fibres en comparant les mesures de concentration en eau pour un PA66 pur et son composite renforcé (30% m.). Les prédictions obtenues par le modèle de Fick sont par ailleurs reportées et montrent un bon accord avec les évolutions expérimentales (Figure 1.17(a)). Néanmoins, plusieurs études mettent évidence une déviation du comportement Fickien classique pour le PA6 [ARHANT et al. 2016] et le PA66 [BROUDIN et al. 2015b; PREDÀ et al. 2015], plus ou importante en fonction de l'état dans lequel se trouve le matériau. Ceci est expliqué par une augmentation de la diffusivité de l'eau dans ces deux polymères avec la concentration en eau, causée par la très forte augmentation de mobilité des chaînes. D'autres modèles sont donc utilisés pour mieux rendre compte du comportement réel de ce genre de matériau. L'un d'eux, proposé dans les travaux de [ARHANT et al. 2016], permet à partir des paramètres environnants, humidité et température, de déterminer localement le coefficient de diffusion via le calcul de la valeur de  $T_g$ . Ce modèle a pu être validé dans une plage de température allant de 15 à 60°C pour un PA6 immergé dans l'eau de mer, en absorption mais aussi en désorption. Une extension de ce modèle présenté dans [LE GAC et al. 2017] a été effectuée dans le but de prédire le comportement au cours du vieillissement, notamment en reliant la limite d'élasticité avec  $T_g$ . Ce modèle montre de bons résultats sur des temps courts (en jours) et des travaux sont en cours sur l'incorporation d'effets de vieillissement comme l'hydrolyse (discuté Section 1.2.2.b). Dans le présent travail, un tel degré de finesse ne sera pas recherché et la démarche s'appuiera sur une comparaison des phénomènes dans différents milieux.

L'absorption d'eau a des conséquences d'un point de vue du comportement comme illustré sur la Figure 1.18. Sur celle-ci, trois états d'humidité relative obtenus à 23°C sont représentés : vitreux pour  $RH = 0\%$ , caoutchoutique pour  $RH = 100\%$  et intermédiaire, proche de la transition vitreuse, pour  $RH = 50\%$ . L'augmentation d'humidité influence l'expression des mécanismes irréversibles tels que la plasticité ou encore l'endommagement des fibres comme illustré par les images MEB de cette figure. L'un des phénomènes les plus marquants,

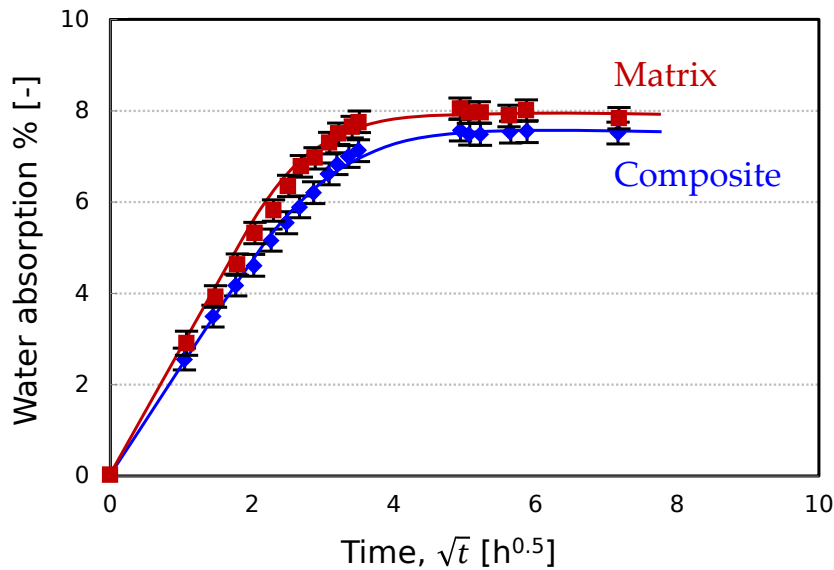


FIGURE 1.17 - Absorption en eau mesurée et comparée aux prédictions du modèle de Fick pour le PA66 et son composite (30% m.) immergés dans l'eau à 100°C. D'après [LEDIEU 2010].

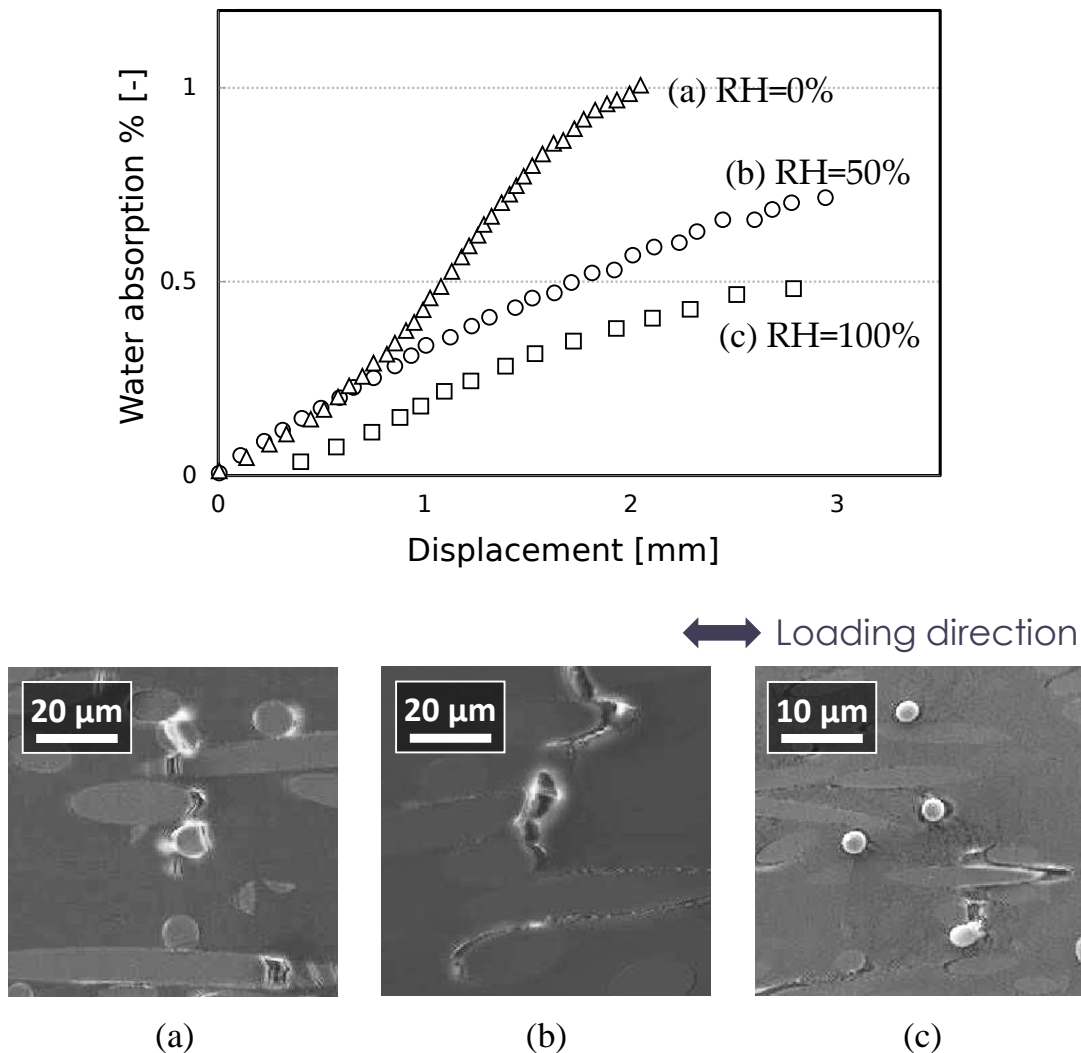
est l'augmentation significative de l'endommagement à l'interface, ainsi que dans les zones de forte proximité entre les fibres. Une attention particulière sera portée à ces phénomènes dans ce travail étant donnée la grande diversité de conditions de température et d'humidité visées.

## 1.2.2 D'un point de vue chimique

### 1.2.2.a Vieillissement thermo-oxydant

L'oxydation des matériaux organiques intervient dès lors qu'il y a présence de molécules d'O<sub>2</sub> dans le milieu environnant. Les polyamides y sont particulièrement sensibles car la liaison (–C–H) du groupement méthylène adjacent à l'azote (N) est plutôt faible [GIJSMAN 2008]. Ce phénomène est catalysé par la température [RUDZINSKI et al. 2011] et par les photons, bien que ces derniers prennent plus de temps à agir [MAREK et LERCH 1965]. Le mécanisme de vieillissement, équivalent à une réaction chimique radicalaire, est décrit sur la Figure 1.19 pour les PA aliphatiques (6, 66 et 11 ...). Un amorçage extrinsèque avec PH (a) vient créer le premier radicalaire P• qui va ensuite réagir avec O<sub>2</sub> (b) pour former POO•. Le processus est donc auto-alimenté par PO• résultant de la réaction de PH avec POO• (c), le cycle continue alors jusqu'à épuisement des réactifs, ce qui conduit à une réaction de terminaison (f) sans radicalaire. Ce mécanisme dépend en partie de la structure chimique du PA, qui peut avoir un effet limitant sur la cinétique de réaction, comme dans le cas particulier du PA46 par rapport au PA66 [GIJSMAN et al. 1995]. De plus, de manière analogue au vieillissement thermique, la dégradation chimique change la proportion de phase cristalline majoritairement par phénomène de « chimiocristallisation » sous l'effet des coupures de chaînes. Ce point sera abordé dans le Chapitre 2.

Plusieurs produits de réaction sont obtenus à l'issue de la thermo-oxydation, dont une bonne synthèse est présentée dans les travaux de thèse de [OKAMBA-DIOGO et al. 2015]. Il en ressort que bien qu'ils soient dans des proportions différentes, certains produits de réaction



**FIGURE 1.18** - Influence du taux d'humidité relatif sur la réponse mécanique d'un PA66 renforcé (30% m.) sollicité en flexion 3-pts à 23°C et observations par MEB de l'endommagement surfacique à l'interface fibres-matrice à environ 95% de la valeur maximale de contrainte admissible : RH = (a) 0%, (b) 50% et (c) 100%. D'après [ARIF 2014].

sont moins stables que d'autres rendant leur détection difficile pendant le vieillissement. Il s'agit par exemple des hydroperoxydes qui se dégradent à partir de 60°C contrairement aux groupements carbonyles qui supportent des températures largement supérieures. La *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier* (IRTF) est ainsi souvent utilisée pour les détecter en surface et à cœur. Cette méthode permet typiquement de jauger l'effet d'ajout de stabilisants au sein de la matrice comme illustré sur Figure 1.20 avec différents grades de PA66 sec vieillis à 110°C. D'après cette figure, le taux relatif de composés carbonyles en surface est nettement plus faible pour le matériau stabilisé (S2) par rapport à des matériaux qui ne le sont pas (S0 et S1), ce qui traduit un état vieilli moins avancé en termes de réaction.

L'intérêt d'utiliser une telle technique à cœur réside dans la détection de la couche oxydée. En effet, la thermo-oxydation commence par un processus de diffusion des molécules d'O<sub>2</sub>. Celui-ci est bien plus lent comparé à l'absorption en eau, et est en compétition permanente avec le processus de réaction chimique. Les molécules réagissent dès l'absorption, ce qui conduit à diminuer la diffusion vers le cœur [GIJSMAN et al. 2016]. Dans la littérature, la

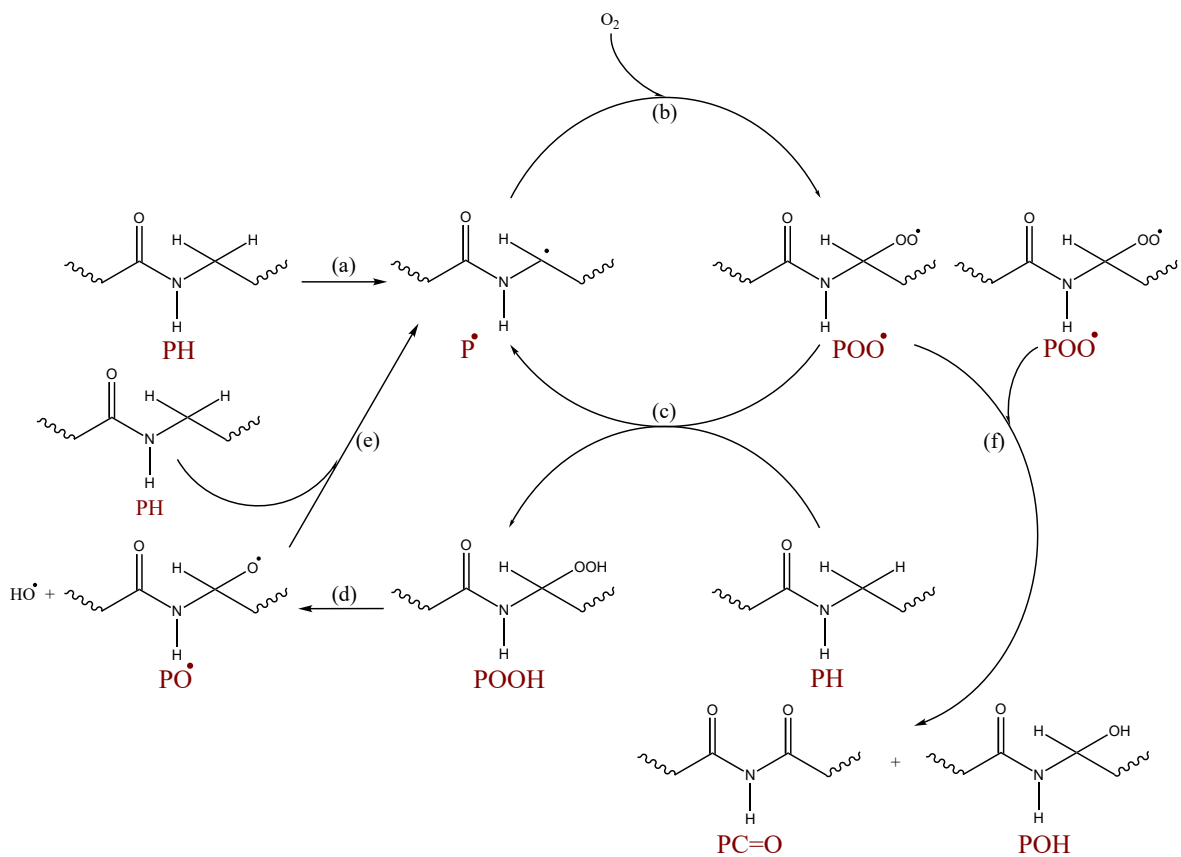


FIGURE 1.19 - Schéma mécanistique de l'oxydation de polyamides aliphatiques. D'après [DONG et GIJSMAN 2010].

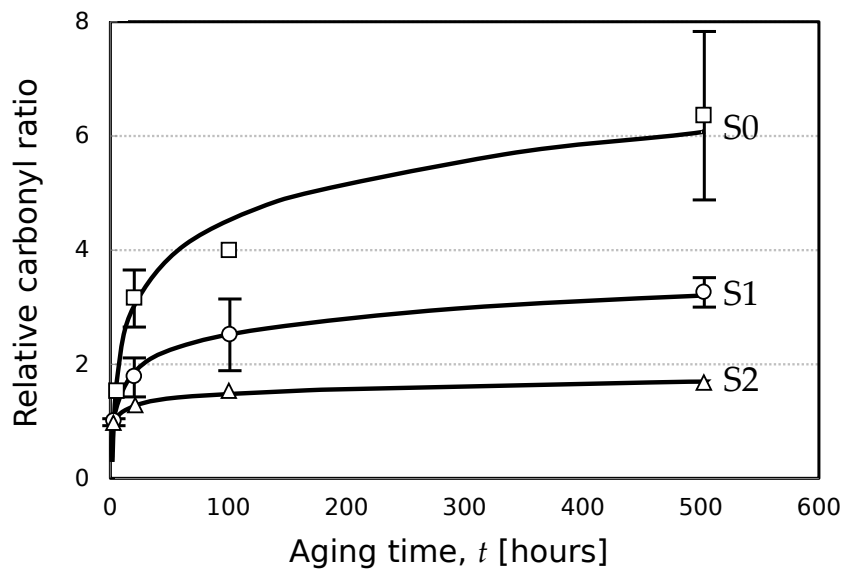


FIGURE 1.20 - Mesures du taux relatif de groupement carbonyle ( $Abs\ 1730\ cm^{-1} / Abs\ 1200\ cm^{-1}$ ) par analyse spectroscopie IR pour des échantillons de PA66 secs recyclés et vieillis à 110°C. S0, S1 et S2 sont respectivement des échantillons non stabilisé thermiquement, réextrudé et stabilisé. D'après [ERIKSSON et al. 1997].



couche oxydée est généralement appelée zone de diffusion limitée (en anglais *Diffusion Limited Oxidation*, DLO) et sa taille dépend de plusieurs paramètres, la température étant au premier ordre. L'augmentation de température favorise la consommation des molécules d' $O_2$  à cœur et donc tend à restreindre la diffusion, ce qui se traduit par une taille de la zone oxydée moins importante [PLIQUET et al. 2021a]. C'est justement pour cela qu'il est difficile de parler d'équivalence temps-température au sens des travaux de [LELLINGER et al. 2020] dans le cadre du vieillissement accéléré, comme rapporté dans les travaux de [CELINA et al. 2005].

D'un point de vue mécanique, le principal effet est la fragilisation. Les coupures de chaînes réduisent en effet la mobilité globale du PA, ce qui s'exprime par une transition ductile-fragile au niveau du comportement à rupture. La Figure 1.21 montre un exemple dans le cas d'échantillons de matrice pure sollicités en traction monotone, un PA6 vieilli dans l'air à haute température ( $180^\circ\text{C}$ ) pour des temps de vieillissement allant de 15 mins à 48 h. L'analyse des courbes présentées sur cette figure permet de voir que le phénomène s'accompagne d'une légère rigidification ainsi que d'une augmentation du seuil d'écoulement (épaulement sur la courbe visible avant 10% de déformation) dans les premières heures de vieillissement (< 8 h). Ces deux tendances résultent en partie du phénomène de recristallisation décrit à la Section 1.2.1.b. De telles évolutions sont moins marquées pour les matériaux composites, ce qui s'explique par l'important contraste entre les propriétés de la matrice et des fibres [JUBINVILLE et al. 2020].

#### Changement de terme :

Par soucis de simplification, le vieillissement thermo-oxydant est appelé vieillissement thermique dans le reste du document.

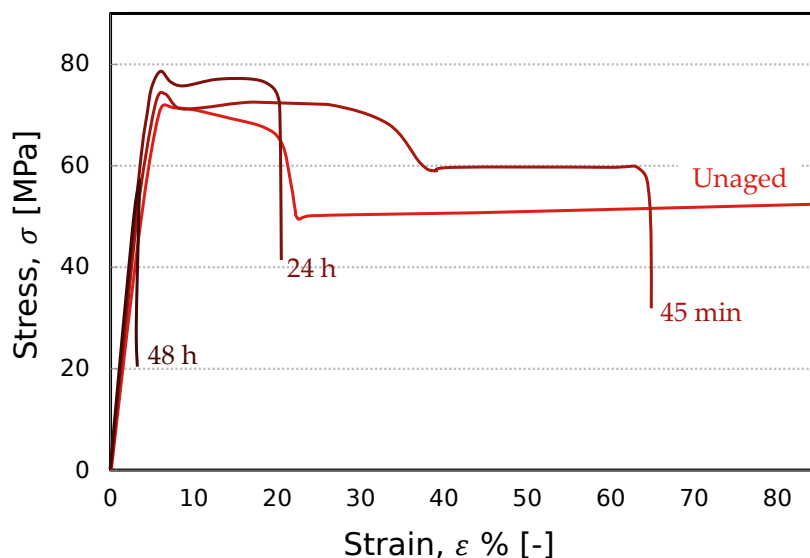
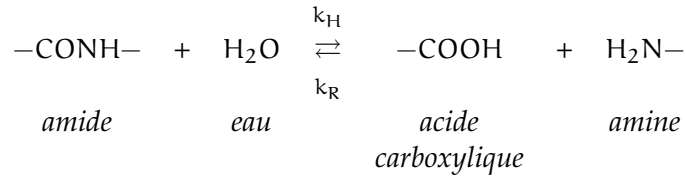


FIGURE 1.21 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en traction monotone à  $23^\circ\text{C}$  d'un PA6 sec vieilli dans l'air à  $180^\circ\text{C}$ . D'après [WEI et al. 2018].



### 1.2.2.b Vieillissement hygrothermique

Le second type d'interaction avec les molécules d'eau, en plus du phénomène d'absorption décrit plus tôt dans la Section 1.2.1.c, correspond aux réactions chimiques qui peuvent se produire en présence d'un nombre important de molécules. Ce processus intervient à plus long terme, généralement bien après avoir atteint l'équilibre avec le milieu extérieur. Il s'agit de la réaction d'hydrolyse décrite par le mécanisme suivant :



La réaction des groupements amides avec les molécules d'eau produit les réactifs utilisés durant la polycondensation (polymérisation) du polyamide : l'hydrolyse est donc la réaction inverse à la polycondensation. Elle est cinétiquement activée par la température et dépend de la nature du polyamide considéré (composition et structure chimique). À l'échelle macromoléculaire, elle est traduite par des coupures statistiques de chaînes et est pilotée par la constante de vitesse  $k_H$ . La réaction inverse de recombinaison dépend également d'une constante de vitesse, notée  $k_R$ . L'utilisation conjointe de ces deux constantes, de la concentration en eau dans la matière (loi de Fick, Équation 1.4) et d'hypothèses simplificatrices basées sur les équivalents stœchiométriques nécessaires à la polymérisation permettent de remonter au nombre de coupures de chaînes et à la masse molaire du polymère à tout instant [JACQUES et al. 2002].

La masse molaire est beaucoup étudiée pour caractériser les phénomènes de dégradation des matériaux polymères. Toutefois, lorsque les conditions sont favorables, plusieurs phénomènes sont susceptibles d'agir en même temps que l'hydrolyse, c'est notamment le cas de l'oxydation. Il est alors difficile de cerner et d'identifier la part respective de dégradation liée à l'un ou l'autre des phénomènes. Il existe cependant certains signes indicateurs permettant de déterminer l'origine de la dégradation. En effet, la mesure de la masse molaire au cours de la dégradation chimique permet de révéler un équilibre atteint aux temps longs comme dans les travaux de [EL-MAZRY et al. 2012] pour la thermo-oxydation et les travaux de [PIRES 2000] pour l'hydrolyse. Dans ce dernier cas, le palier d'équilibre est atteint lorsque les réactions de coupures de chaînes et de recombinaison sont équivalentes. Elles se produisent lorsque les concentrations des espèces produites par hydrolyse sont suffisamment élevées pour permettre à la vitesse de la réaction de recombinaison d'égaliser celle de l'hydrolyse. En cinétique chimique, cela s'appelle un état d'équilibre dynamique. La Figure 1.22 illustre ce phénomène pour un PA66 initialement sec immergé dans l'eau à des températures allant de 60 à 90°C. Ici, l'augmentation de température conduit plus rapidement à l'état d'équilibre, abaissé en termes de valeur absolue coïncidant avec un décalage dans la réaction chimique en faveur de l'hydrolyse.

En revanche, un tel équilibre n'est pas présent lorsqu'il y a oxydation en plus de l'hydrolyse. L'activation des mécanismes dépend fortement de la température. Les travaux de [ALAM 2003] et [BERNSTEIN et al. 2005] ont permis d'identifier les plages de températures concernées par chaque mécanisme pour le PA66 et leur énergie d'activation respective. Dans ces travaux,

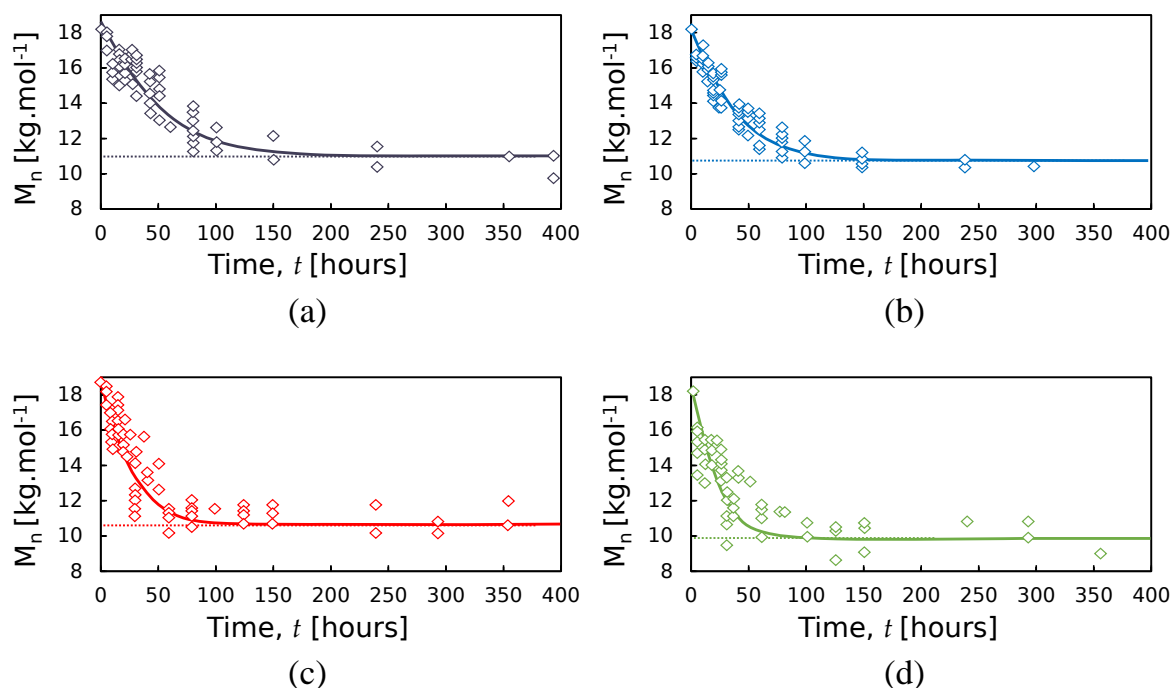


FIGURE 1.22 - Influence de la température de vieillissement hydrolytique sur la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) d'un PA66 : (a) 60, (b) 70, (c) 80 et (d) 90°C. D'après [EL-MAZRY et al. 2012].

la température critique de 50°C a été déterminée pour la séparation des régimes. En-dessous, l'oxydation prédomine et a une énergie d'activation de  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  tandis qu'au-dessus et jusqu'à 138°C (température maximale de l'étude), c'est l'hydrolyse qui prend l'ascendant et possède une énergie d'activation plus haute de l'ordre de  $93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les travaux de [EL-MAZRY et al. 2012] confirment ces résultats pour un PA11 qui présente une dégradation dominée par l'hydrolyse à plus haute température (110 à 160°C). D'autres travaux, plus récents, menés par [DESHOULLES et al. 2022] illustrent l'importance de contrôler la présence des molécules d' $\text{O}_2$  en solution. Ils montrent en effet que le processus de dégradation par coupure de chaînes est environ 80 fois plus lent en l'absence de molécules d' $\text{O}_2$ .

De manière analogue au vieillissement thermo-oxydant, la réaction d'hydrolyse a tendance à favoriser un comportement à rupture fragile. Dans ses travaux de thèse sur un PA66 renforcé (taux de renforts non connu) vieilli dans l'eau à 135°C, [PIRES 2000] constate une diminution de l'allongement à rupture. Les résultats visibles sur la Figure 1.23 montrent d'abord l'influence de la plastification (absorption en eau) sur la réponse en traction aux temps courts ( $t = 4 \text{ h}$ ) avec un assouplissement du composite et une augmentation de l'allongement à rupture. Les courbes du matériau vieilli pour des temps plus longs ( $t = 100, 200$  et  $300 \text{ h}$ ) montrent des allongements décroissants confirmant ainsi la fragilisation du composite. [LEDIEU 2010] a montré que pour des temps d'exposition plus longs pour un matériau semblable dans des conditions similaires de température, des microfissures ont tendance à se former, et ce, qu'ils soient renforcés ou non, Figure 1.24.

La relation entre la déformation à rupture et la masse molaire n'est pas linéaire. Il existe en effet un temps critique,  $t_c$ , associé à une masse molaire critique,  $M_c$ , qui marque la transition ductile-fragile dans les polyamides [JACQUES et al. 2002; EL-MAZRY et al. 2012]. Comme rapporté par [LEDIEU 2010], Figure 1.25, cette valeur se situe à environ 50% de la masse

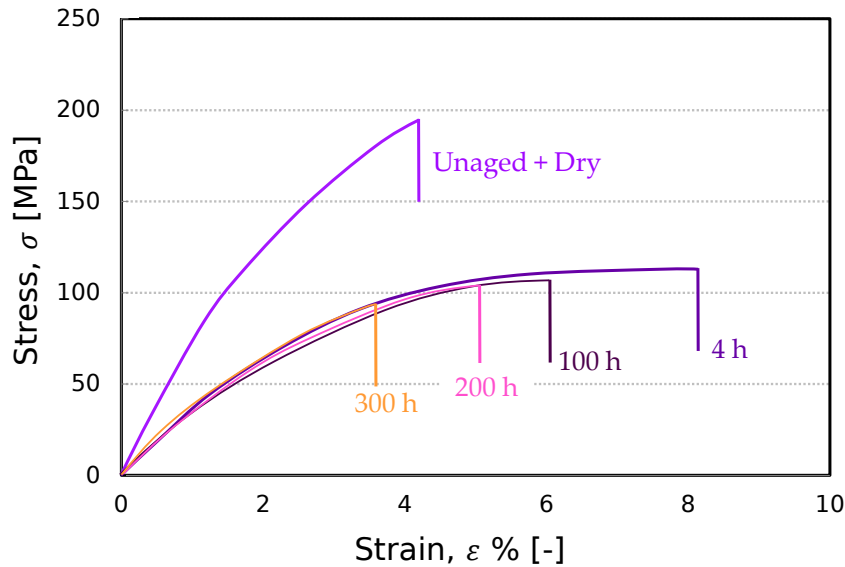


FIGURE 1.23 - Influence de la durée de vieillissement hydrolytique sur la réponse en traction du PA66 renforcé vieilli à 135°C. D'après [PIRES 2000].



FIGURE 1.24 - Photographie d'éprouvettes de PA66 après 700 h d'immersion dans l'eau à 130°C. D'après [LEDIEU 2010].

molaire initiale du matériau non vieilli, et ce, de manière indépendante de la température. La déformation à rupture diminue progressivement avant de chuter brutalement à proximité de cette valeur seuil. Bien que l'étude de ce paramètre est en dehors du cadre du présent travail, il témoigne tout de même d'un changement brusque des propriétés, ce qui est important de retenir pour la suite étant donné le degré de sévérité de certains environnements.

### 1.2.2.c Vieillissement acide

Un dernier type de vieillissement, le vieillissement acide, présente des similarités avec le vieillissement hygrothermique. En effet, comme montré par certains auteurs [SERPE et al. 1997; CHAUPART et al. 1998; HOCKER et al. 2014], l'acidité du milieu peut avoir une influence sur la cinétique de dégradation voir même sur l'état d'équilibre. Typiquement, la Figure 1.26(a) issue des travaux de [SERPE et al. 1997], illustre l'effet du pH d'une solution aqueuse sur la courbe d'absorption à 90°C d'un PA11. Elle montre que l'augmentation d'acidité (pH=7 à pH=0) ne change pas la cinétique d'absorption jusqu'à atteindre la saturation (droite verticale en rouge) mais conduit à un état qui n'est plus stabilisé, caractérisé par l'occurrence d'un second régime d'absorption. Ce second régime de reprise en eau ne montre aucun

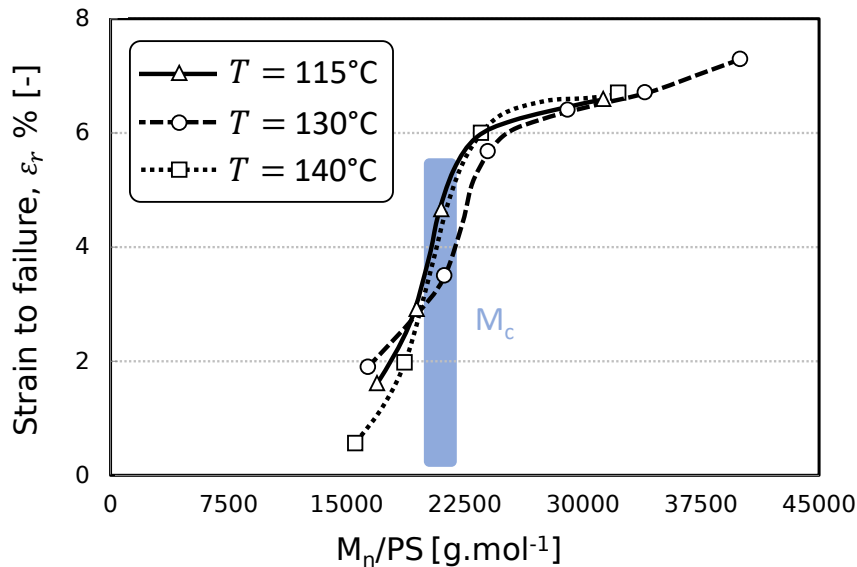


FIGURE 1.25 - Mise en évidence d'une valeur seuil de masse molaire critique ( $M_c$ ) grâce à l'étude de l'effet de vieillissements hydrothermiques sur l'évolution de la déformation à rupture ( $\epsilon_r$ ) du PA66 renforcé (30% m.). D'après [LEDIEU 2010].

signe de ralentissement dans la gamme de temps considérée. La Figure 1.26(b) pour une température plus élevée montre que le phénomène s'accompagne de fissures semblables à celles de la Figure 1.24. D'après les auteurs, ce second régime de reprise en eau témoigne d'un phénomène accéléré d'extraction des molécules de faible masse molaire.

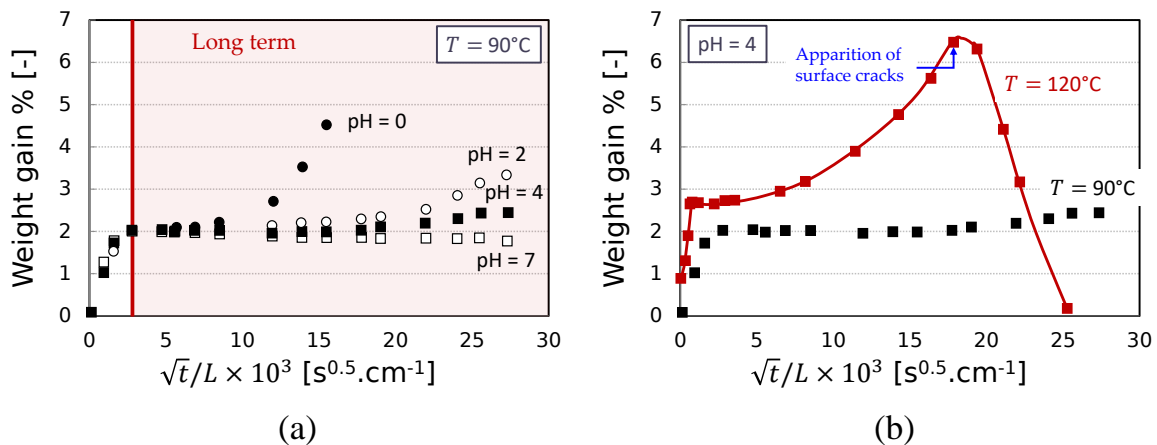


FIGURE 1.26 - (a) Influence du pH de la solution acide et (b) de la température sur la cinétique d'absorption d'eau du PA11. D'après [SERPE et al. 1997].

Comparativement à ces résultats, les travaux de [HOCKER et al. 2014] montrent pour le même matériau une sensibilité différente selon la structure chimique de l'acide utilisé pour un pH constant. Le PA11 étudié se dégrade en effet beaucoup plus rapidement dans l'acide butanoïque que dans l'acide chlorhydrique. D'après les auteurs, ceci peut être attribué à la similarité de la structure chimique de l'acide butanoïque et du polyamide. Plus précisément, ceci pourrait être lié à la longueur élevée de la chaîne alkyle de l'acide tendant à améliorer la vitesse de dégradation. Ces hypothèses ont pu être confirmées par les auteurs avec des mesures de concentration molaire d'acide qui sont jusqu'à 6 fois supérieure au cœur du matériau immergé dans l'acide le plus faible. Dans l'état actuel des connaissances, aucune

étude comparable n'a été menée sur du PA 6 ou 66, et encore moins avec des renforts.

### 1.3 Fatigue des thermoplastiques renforcés

La fatigue dans les matériaux en général est définie comme une dégradation sous l'effet de sollicitations (mécaniques, thermiques ...) répétées, généralement avec une fréquence constante pour un même essai. Par rapport aux matériaux métalliques, les matériaux thermoplastiques, avec et sans renforts, présentent des spécificités en fatigue qui empêchent de directement transposer certains concepts classiques du domaine des métalliques. La courbe de fatigue la plus simple, appelée courbe de Wöhler, relie une grandeur en contrainte (valeur maximale ou amplitude) à la durée de vie sous la forme d'un nombre de cycles à rupture. Trois domaines sont généralement rencontrés :

- domaine des courtes durées de vie ( $< 10^4$  cycles) où la déformation plastique est importante,
- domaine d'endurance « limitée » (entre  $10^4$  et  $10^7$  cycles) où la déformation plastique est faible,
- et domaine d'endurance « illimitée » ( $> 10^7$  cycles) qui correspond au niveau de contrainte en dessous duquel le matériau peut être sollicité indéfiniment.

En pratique, les essais sont généralement arrêtés à  $10^6$  cycles pour limiter le temps d'essai qui dépend de la fréquence utilisée. Néanmoins, des études sont allées plus loin jusqu'à parfois  $10^7$  cycles comme dans les travaux de [SONSINO et MOOSBRUGGER 2008; DE MONTE et al. 2010b].

Cette partie sera consacrée à l'analyse des paramètres influents sur la durée de vie en fatigue puis sur les mécanismes d'endommagement, dans l'état non vieilli. Un état de l'art des rares travaux existant en fatigue pour des matériaux vieillis sera ensuite présenté.

#### 1.3.1 Paramètres impactant la durée de vie : état non vieilli

Ce paragraphe présente les principaux paramètres qui peuvent impacter la durée de vie des thermoplastiques renforcés. Il se concentre majoritairement sur les matériaux non vieillis et traite de l'influence de la température d'essai, du taux d'humidité, de la fréquence de sollicitation et du rapport de charge (contrainte moyenne). Cependant, les travaux publiés dans la littérature sur l'impact des facteurs précités ou de leurs éventuels couplages concernent des essais uniaxiaux. Le domaine de travail des pièces industrielles est rarement restreint à ce type de chargement, ce qui amène à effectuer une brève présentation des effets de multiaxialité en fin de paragraphe. L'effet d'orientation et du taux de fibres ne seront pas à nouveau abordés ici car ils ont déjà été décrits dans la Section 1.1.2.

##### 1.3.1.a Effets de la température d'essai

Comme abordé en début de ce chapitre (Section 1.1.1), la température du milieu a une forte influence sur la réponse mécanique des matériaux thermoplastiques, surtout autour de  $T_g$ . En traction monotone, Figure 1.27, le comportement devient nettement plus ductile avec l'augmentation de la température, ce qui provoque une baisse des propriétés mécaniques

(module de traction, contrainte maximale). Toutefois, cette sensibilité à la température n'est pas linéaire et tend à s'amoinrir après le passage de  $T_g$ . Les variations observées à très haute température sont donc modérées comparées à celles proches de l'ambiante.

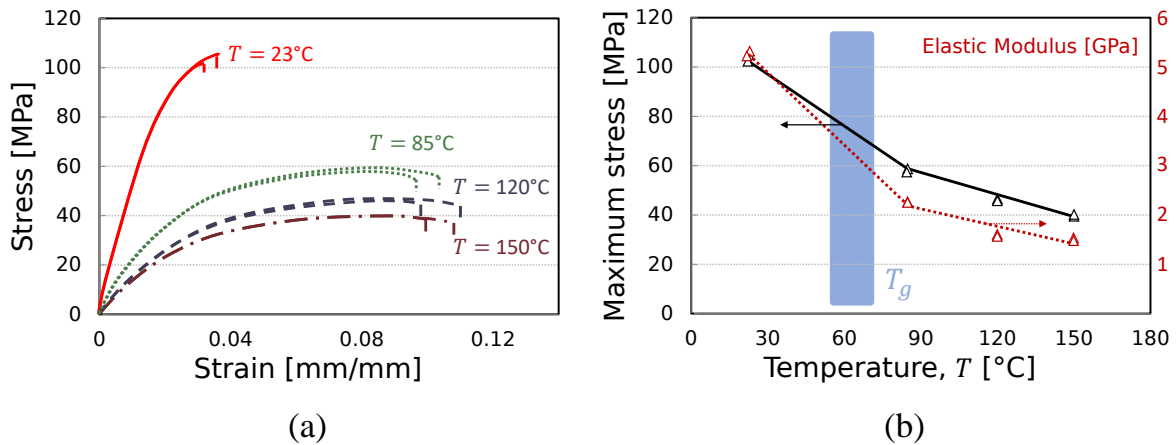


FIGURE 1.27 - Influence de la température d'essai sur (a) le comportement en traction monotone et l'évolution des propriétés mécaniques, (b) contrainte maximale (UTS) et (c) module élastique, d'un PA66 renforcé (30% m.) conditionné sec. D'après [EFTEKHARI et FATEMI 2016].

En fatigue, l'augmentation de température induit une diminution de la durée de vie à niveau de contrainte fixée, comme illustré sur la Figure 1.28(a). Dans ses travaux sur un PA6 renforcé (33% m.), [HANDA et al. 1999] ont remarqué que la pente de la courbe de Wöhler n'évolue que lorsque  $T < T_g$ , et ce, malgré une diminution présente de la durée de vie à plus haute température. Pour un PA66 renforcé (33% m.) sollicité dans des conditions similaires, [NODA et al. 2001] trouvent que la pente diminue avant d'augmenter légèrement après le passage par  $T_g$ , Figure 1.28(b). Ces résultats sont contradictoires en tendance mais se rejoignent sur le fait que la réponse en fatigue évolue fortement autour de  $T_g$ , c'est pourquoi certaines précautions doivent être prises expérimentalement dans cette zone.

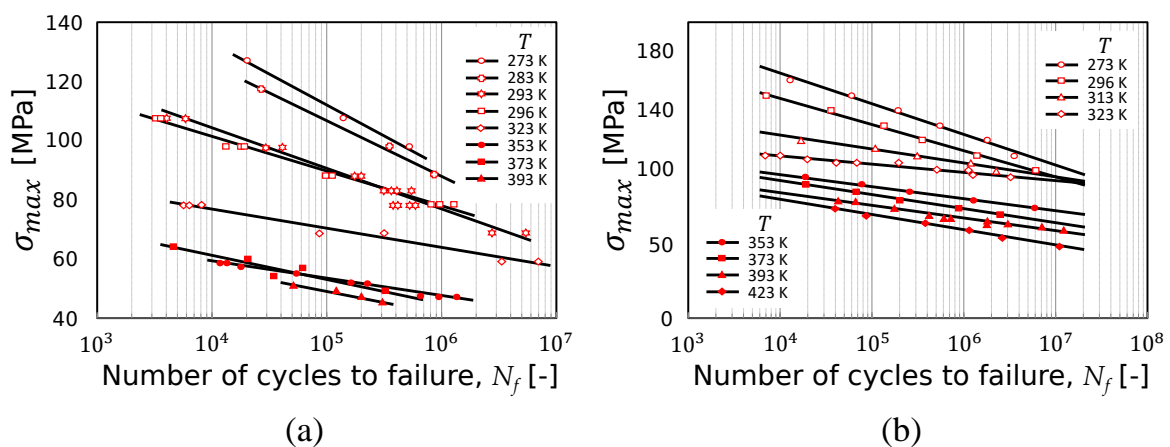


FIGURE 1.28 - Influence de la température d'essai sur la courbe de Wöhler de deux composites renforcés à 33% m. conditionnés secs : (a) PA6 (sollicité à  $R=0$ ) et (b) PA66 (sollicité à  $R=0,1$ ). D'après [HANDA et al. 1999] et [NODA et al. 2001].



### 1.3.1.b Effets de l'absorption hydrique

De manière analogue à la température, la plastification causée par l'absorption d'eau (cf. Section 1.2.1.c) exacerbe le côté ductile du composite, ce qui a pour effet de diminuer la durée de vie pour un niveau de contrainte donné. Un exemple est montré sur la Figure 1.29(a) pour un PA6 renforcé (33% m.) conditionné sec ou humide (1,4 à 1,7% de masse d'eau absorbée). Cette figure illustre le fait que la diminution de durée de vie est peu sensible au sens de prélèvement des échantillons (longitudinal ou transverse) par rapport à la direction d'injection. En revanche, la durée de vie est plus sensible à la quantité d'eau absorbée étant donné que dans ce cas, les échantillons extraits dans le sens transverse ont tendance à absorber 0,3% de masse en moins, ce qui mène à des écarts moins importants de durée de vie. La comparaison des boucles de fatigue, Figure 1.29(b), permet de voir le caractère plus dissipatif du matériau contenant de l'eau. Néanmoins, aucune variation apparente de la pente ne s'exprime après absorption d'eau contrairement à ce qui a été montré à la section précédente pour la température, et ce, malgré une influence analogue du point de vue du comportement.

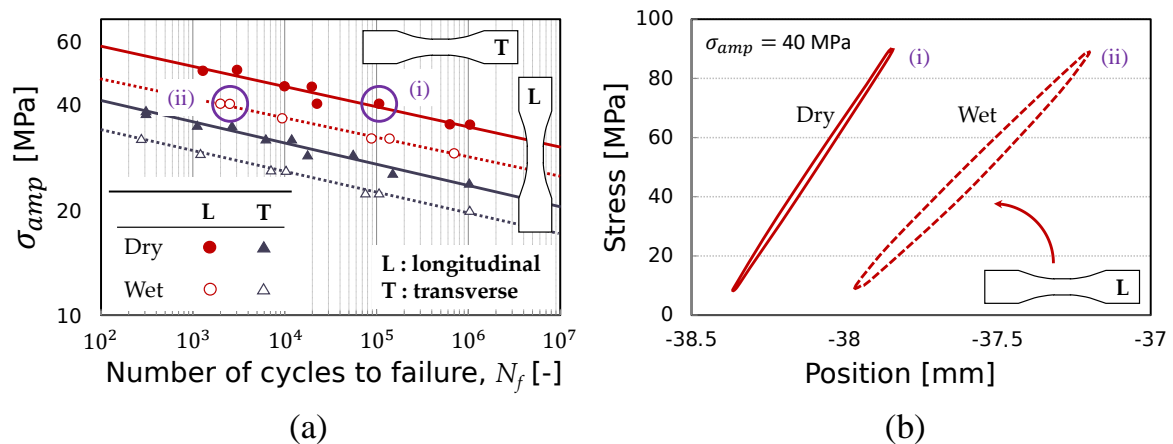
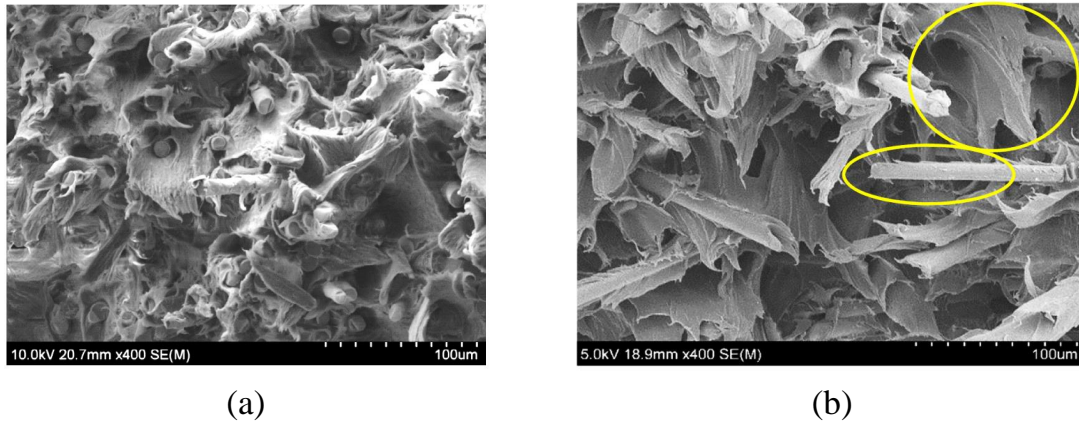


FIGURE 1.29 - (a) Influence de la concentration en eau (1,7% m.) sur la tenue en fatigue d'un PA6 renforcé (35% m.) sollicité à 23°C en traction-traction ( $R_\sigma = 0,1$ ) pour deux types d'échantillons et (b) comparaison de boucle de fatigue dans les deux états, (i) sec et (ii) humide, pour un même niveau de chargement. La concentration en eau est celle atteinte au bout de 4 jours d'immersion dans l'eau à 23°C. D'après [MORTAZAVIAN et al. 2015].

La Figure 1.30 illustre ces différences avec les images MEB du faciès d'un même matériau, respectivement conditionné sec, testé à 125°C (Figure 1.30(a)) et conditionné humide (RH100), testé à 23°C (Figure 1.30(b)). Sur ces images, c'est ce dernier qui apparaît être le plus ductile, et ce, malgré un écart avec  $T_g$  ( $\Delta T = T - T_g$ ) plus faible, évalué à +15°C contre +72°C dans le premier cas en extrapolant l'évolution de  $T_g$  du PA66 au PA6 dans ces conditions [PREDA et al. 2015]. Si l'écart à  $T_g$  peut permettre de trouver une équivalence température-humidité d'un point de vue macroscopique, les raisons sous-jacentes ne sont encore pas bien comprises comme rappelé par [LAUNAY et al. 2013d], étant donné la différence d'activation des mécanismes de déformation à l'échelle des phases amorphe et cristalline.



**FIGURE 1.30** - Comparaison des faciès de rupture d'un PA renforcé (35% m.) au cours d'essais de fatigue : (a) 125°C état sec [MORTAZAVIAN et FATEMI 2015b] et (b) 23°C complètement saturé en eau (5,2% m.) [MORTAZAVIAN et al. 2015].

### 1.3.1.c Effets de la fréquence de sollicitation

La fréquence de sollicitation est connue pour fortement influencer la durée de vie. Ce paramètre a été étudié par [BERNASCONI et KULIN 2009] dans le cas d'un PA6 renforcé (30% m.) conditionné humide (RH50) pour des fréquences allant de 1 à 4 Hz, Figure 1.31(a). Ils ont montré notamment que la durée de vie et la pente de la courbe de Wöhler ont toutes les deux tendance à diminuer avec l'augmentation de la fréquence. Une évolution analogue a été rapportée par [HANDA et al. 1999] dans le cas d'un PA66 renforcé (33% m.) sec sollicité à température ambiante pour des fréquences de 5 à 50 Hz. Ils ont fourni des précisions sur la relation linéaire entre la fréquence et la pente. De telles études sont menées car les matériaux polyamides renforcés sont souvent intégrés à des applications à forte vitesse (pour ces matériaux) et dans certaines conditions (humidité, température, type de chargement ...), cela peut conduire à la ruine anticipée de la pièce. La rupture est dans ce cas généralement causée par un auto-échauffement important résultant de la dissipation d'énergie qui va modifier localement l'état de la matrice. Le phénomène d'auto-échauffement reste présent pour des fréquences plus faibles mais il est limité à quelques degrés au cours de la durée de vie. Il finit par se stabiliser lorsque l'accumulation d'énergie interne et le transfert avec le milieu extérieur sont à l'équilibre. La Figure 1.31(b) illustre l'impact du phénomène d'auto-échauffement sur une courbe de Wöhler d'un PA66 renforcé (33% m.) conditionné sec et sollicité à 20 Hz. Elle montre la coexistence de deux régimes simultanés pouvant être approximés par des droites linéaires fonction de la durée de vie. Les auteurs attribuent le point d'inflexion (intersection des droites) à une zone de compétition entre la fatigue thermique (principalement par auto-échauffement) et la fatigue mécanique (principalement par endommagement), qui lorsqu'ils sont combinés tendent à limiter la durée de vie. Des observations des faciès ont permis de mettre en évidence des zones micro-ductiles autour de fibres dues au comportement viscoplastique de la matrice.

Si l'auto-échauffement devrait être minime pour les matériaux non vieillis dans les conditions choisies dans le présent travail étant donné l'éloignement avec  $T_g$  (cf. Chapitre 2), la question de son apparition reste entière dans le cas des matériaux vieillis susceptibles de présenter un décalage des températures de transition et de changer de comportement sous



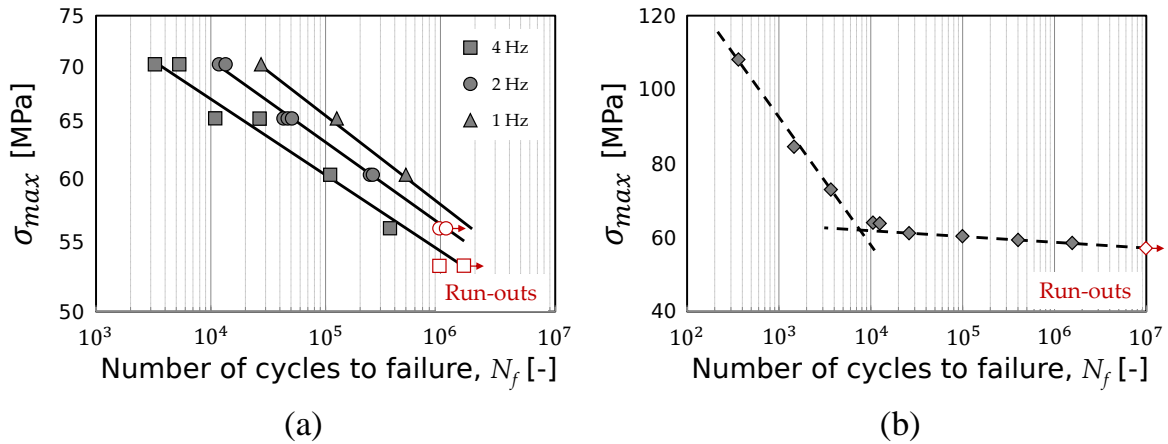


FIGURE 1.31 - (a) Influence de la fréquence d'essai sur la durée de vie d'un PA6 renforcé (30% m.) [BERNASCONI et KULIN 2009]. (b) Phénomène d'auto-échauffement s'exprimant par la rupture d'un PA66 renforcé (33% m.) sec, sollicité à 20 Hz et  $R_\sigma = 0,1$  [ESMAEILLOU et al. 2014]. Essais menés à 23°C

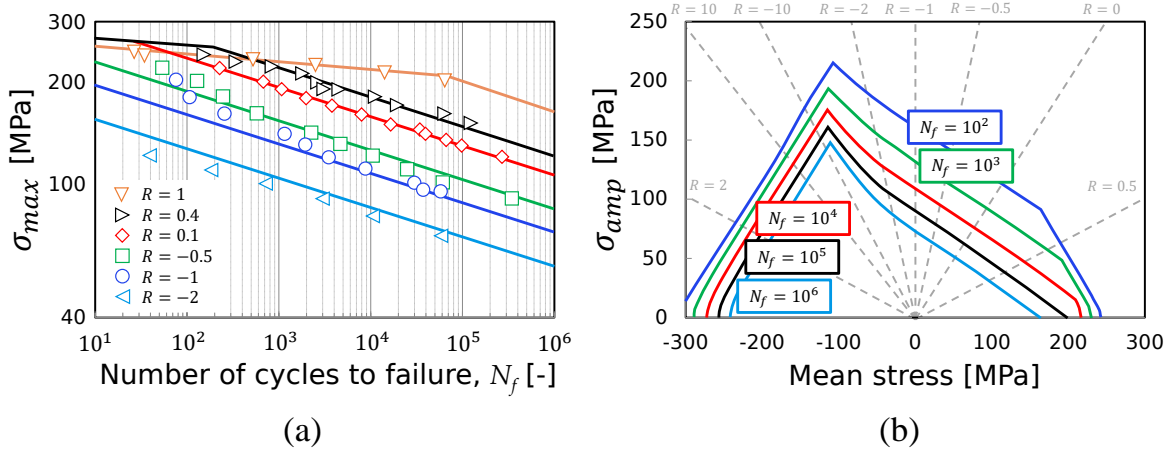
l'effet de la température d'essai.

#### 1.3.1.d Effets du rapport de charge et de la contrainte moyenne

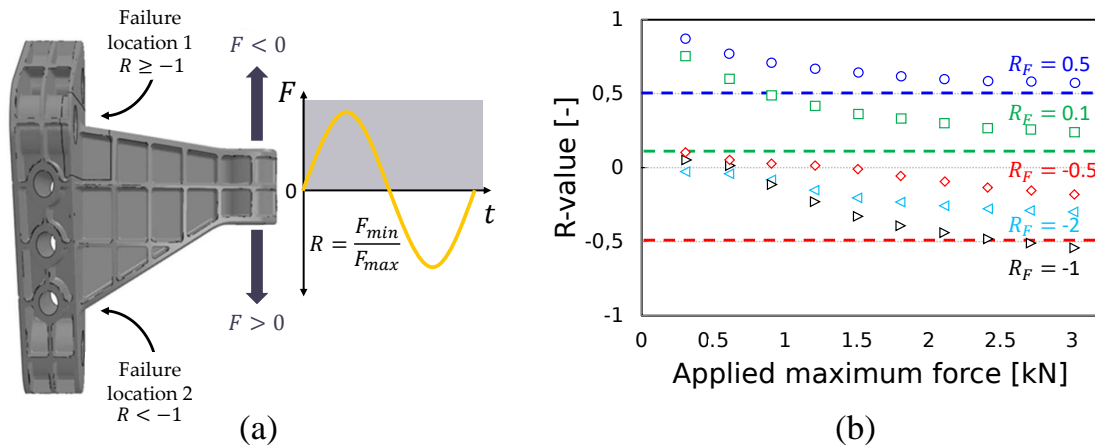
La Figure 1.32 illustre l'effet du rapport de charge,  $R_\sigma = \sigma_{min}/\sigma_{max}$ , qui est généralement gardé constant pendant toute la durée de l'essai. Il relate, en particulier, de l'influence de la contrainte moyenne, définie comme  $\sigma_m = (\sigma_{max} + \sigma_{min})/2$ , sur la tenue en fatigue, notamment via le lien avec l'amplitude de contrainte,  $\sigma_a = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2$ . Comme souligné par la Figure 1.32(a), à conditions d'essais fixées (classiques dans le cas présenté), la pente des courbes de Wöhler est indépendante de la valeur du rapport de charge. Les courbes sont ordonnées de manière croissante avec la valeur du rapport de charge, les rapports les plus importants mènent à une plus longue durée de vie pour un niveau de contrainte maximale fixée. Cette tendance a également été observée à différentes températures dans les travaux de [MORTAZAVIAN et FATEMI 2016] (de -40 à 125°C). Toutefois, dans le cas présenté ici, une cassure est observée aux forts niveaux de contrainte qui est une zone majoritairement pilotée par la plasticité et très sensible aux petites variations de contrainte. La figure 1.32(b) présente, à travers un diagramme de Goodman, la relation entre  $\sigma_{min}$  et  $\sigma_a$ . Lorsque  $\sigma_a$  est fixée, la durée de vie évolue différemment en fonction des valeurs de R. Pour un R positif, elle augmente lorsque la contrainte moyenne diminue. Enfin, il est à noter que lors d'un essai de fatigue, le rapport de charge imposé est rarement celui qui s'exprime réellement au sein d'une pièce comme montré sur la Figure 1.33. De plus, le rapport de charge local a tendance à varier avec la valeur absolue de charge appliquée, ce qui peut potentiellement créer des amorces de ruptures à d'autres endroits. Ceci explique la nécessité de prendre en compte cette grandeur qui peut se faire par la valeur de contrainte moyenne.

#### 1.3.1.e Effets de la multiaxialité

Comme illustré jusqu'à maintenant, la grande majorité des études en fatigue sur les polyamides renforcés sont menées dans le cas de chargements simples et/ou avec des éprouvettes standards qui ne rendent pas compte de la réalité, d'un point de vue des applications



**FIGURE 1.32** - (a) Influence du rapport de charge sur la courbe de Wöhler d'un PA6 renforcé (35% m.) modifié choc (10% de caoutchouc) conditionné sec en sollicitation uniaxiale à 0,25 Hz et 23°C. (b) Représentation du diagramme de Goodman correspondant. Les marqueurs correspondent aux points de données tandis que les lignes sont obtenues à partir d'un modèle analytique. D'après [KANTERS et al. 2019].



**FIGURE 1.33** - Mise en évidence de l'évolution locale du rapport de charge en fonction de la force appliquée sur un démonstrateur renforcé en fibres de verre. D'après [KANTERS et al. 2019].

visées. Des efforts ont néanmoins été réalisés assez récemment pour créer des situations plus représentatives, par le biais d'éprouvettes spécifiques (standard avec singularité géométrique, gradient d'épaisseur, ou de structure) ou encore de chargements combinés (traction-torsion). Il est choisi ici d'en décrire quelques-unes bien que le présent travail se place dans un cadre uniaxial.

Des éprouvettes tubulaires injectées, Figure 1.34(a), ont été considérées dans plusieurs travaux [DE MONTE et al. 2010a; KLIMKEIT et al. 2011b; GOUTAL 2020]. Elles ont l'avantage de pouvoir permettre l'application de chargements mixtes (ratio de contrainte de cisaillement par la contrainte en traction) mais présentent une microstructure plutôt orientée. [DE MONTE et al. 2010a; KLIMKEIT et al. 2011b] ont notamment montré que l'influence du chargement en cisaillement est très importante sur la durée de vie et prime largement sur le chargement en traction/compression (cf. exemple Figure 1.34(b)).

Des éprouvettes papillons « Iosipescu » entaillées, Figure 1.35(a), ont été utilisées par [KLIMKEIT et al. 2011a] et [GOUTAL 2020] dans le but d'appliquer un chargement de cisaille-

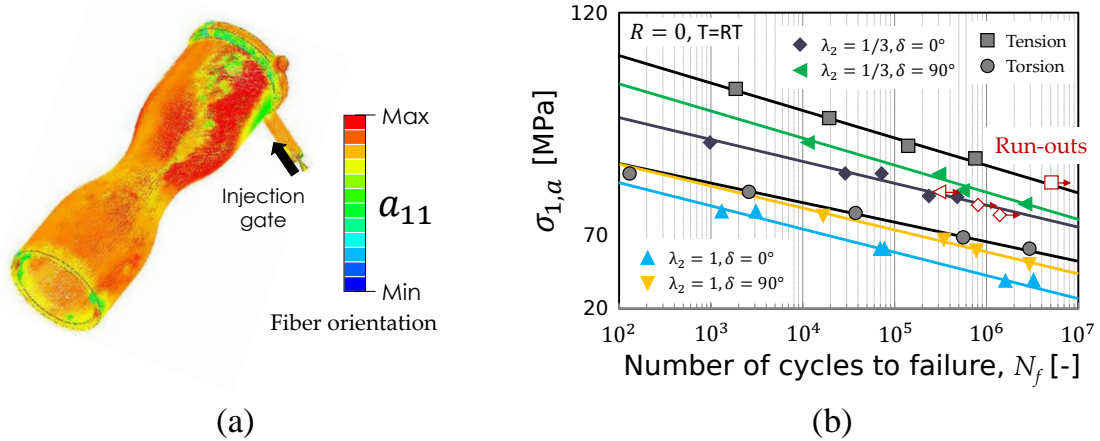


FIGURE 1.34 - (a) Éprouvette tubulaire et prédiction d'orientation des fibres (représentation de la composante du tenseur d'orientation selon l'axe du tube). (b) Courbes de Wöhler correspondant à des chargements de traction-torsion pour différents ratios ( $\lambda$ ) et différents déphasage ( $\delta$ ). Cas d'un PA66 renforcé (35% m.) conditionné sec et sollicité à 23°C avec une fréquence constante [DE MONTE et al. 2010a].

ment pur pour différentes orientations des fibres (0 à 90°C). Elles présentent la particularité de générer un effort en traction en même temps que la sollicitation en cisaillement, ce qui tend à faire diminuer la durée de vie par rapports aux essais en torsion pure sur les éprouvettes tubulaires. Des éprouvettes structurales ont été développées dans le cadre des travaux de [SERRANO ABELLO 2015] avec l'objectif de faire varier très fortement la microstructure, comme illustré par les cartographies d'orientation des fibres de la Figure 1.35(b), et ainsi de favoriser une multiaxialité locale.

### 1.3.2 Mécanismes d'endommagement dans l'état non vieilli

Les mécanismes d'endommagement par fatigue dans les composites thermoplastiques sont complexes et directement liés à la microstructure hétérogène induite par le procédé de mise en forme. De nombreuses études ont permis de mettre en lumière plusieurs causes responsables de la rupture, grâce notamment à l'observation des surfaces de rupture, par microscopie électronique ou optique, [SATO et al. 1991; HORST et SPOORMAKER 1997; KLIMKEIT et al. 2011a] ou encore, plus récemment, par microtomographie par absorption aux rayons X pour visualiser l'endommagement en volume [COSMI et BERNASCONI 2013; ARIF et al. 2014a; ARIF et al. 2014b; ROLLAND 2017; RAPHAEL et al. 2019a]. Elles concernent des essais uniaxiaux à température ambiante. La majorité de ces études se concentrent sur un même rapport de charge ( $R=0,1$ ) qui est appliqué avec une fréquence classique (1 à 4 Hz) dans des conditions d'hygrométrie proches de l'ambiante.

L'un des premiers mécanismes proposés dans la littérature pour décrire l'endommagement en fatigue est celui de [HORST et SPOORMAKER 1997], via l'analyse des faciès d'un PA6 renforcé (30% m.) conditionné sec ou humide (RH50) en employant la cryofracture pour déterminer un scénario. Il est présenté sur la Figure 1.36 et est constitué de 4 étapes successives dans la chronologie des événements. L'endommagement s'amorce en bout des fibres (1) qui sont des zones non ensimées, et celui-ci croît avec l'augmentation du nombre de cycle (2) jusqu'à former des zones de vide adjacentes (3) qui finissent par devenir une

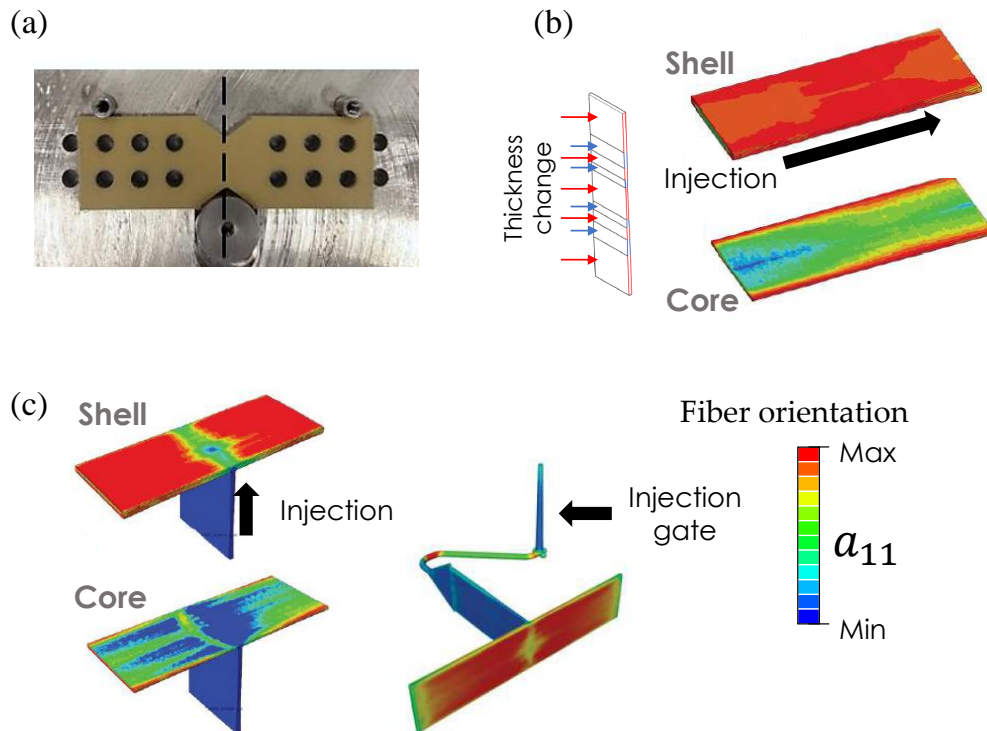


FIGURE 1.35 - Éprouvettes pouvant générer un chargement multiaxial : (a) éprouvettes papillons « Iosipescu » entaillées utilisée dans la thèse de [KLIMKEIT et al. 2011a] et [GOUTAL 2020], (b) éprouvette « wavy-1 » (évolution de l'épaisseur) et (c) éprouvette T-Bone1, injection haut proposées dans la thèse de [SERRANO ABELLO 2015].

macrofissure (4) débouchant en surface de l'échantillon.

De la même manière, [SATO et al. 1991] proposent un mécanisme de rupture en sollicitation quasi-statique avec la même position d'amorçage de l'endommagement, c'est-à-dire aux bouts des fibres. La forte contrainte localisée autour des fibres induit une décohésion graduelle fibre-matrice progressant lentement à l'interface. Pendant ce temps, les fibres les plus alignées avec la direction de sollicitation cherchent à s'extirper de la matrice (en anglais *pull-out effect*), ce qui induit une déformation importante. Des microfissures apparaissent alors de plus en plus dans la bande de déformation matricielle. Enfin, lorsque la fissure atteint la taille critique, la matrice rompt de manière fragile.

Au total, les auteurs décrivent 4 mécanismes d'endommagement : rupture de fibre, décohésion, endommagement en bout de fibre et endommagement au sein de la matrice. Ils sont illustrés en 3D sur la Figure 1.37, adaptée des travaux de thèse de [ROLLAND 2017], bien plus récents, dans lesquels ils sont comparés en traction monotone et en fatigue sur des éprouvettes sollicitées sous rayonnement synchrotron. Ce moyen d'essai a été utilisé car il permet une acquisition en 3D de la microstructure, y compris de l'endommagement en cours d'essai, avec une résolution importante (0,64  $\mu\text{m}$  ici) pour un temps d'acquisition relativement court. La résolution utilisée a aussi permis l'étude d'autres mécanismes plus petits, cavitation et fibrillation, qui n'étaient pas décrits précédemment. L'influence du taux d'humidité relative (RH0, RH50 et RH80) a aussi pu être étudiée dans le cas de la traction monotone mais pas en fatigue.

La Figure 1.38 présente une vue comparative des mécanismes d'endommagement et de

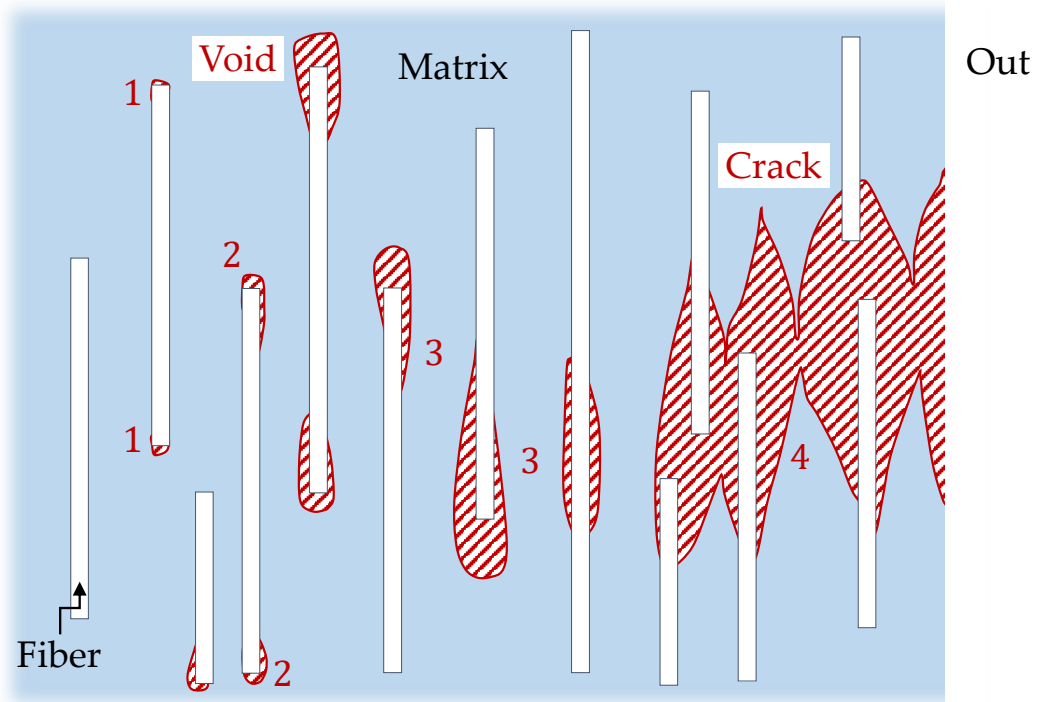


FIGURE 1.36 - Schéma mécanistique de la rupture en fatigue d'un composite thermoplastique. D'après [HORST et SPOORMAKER 1997].

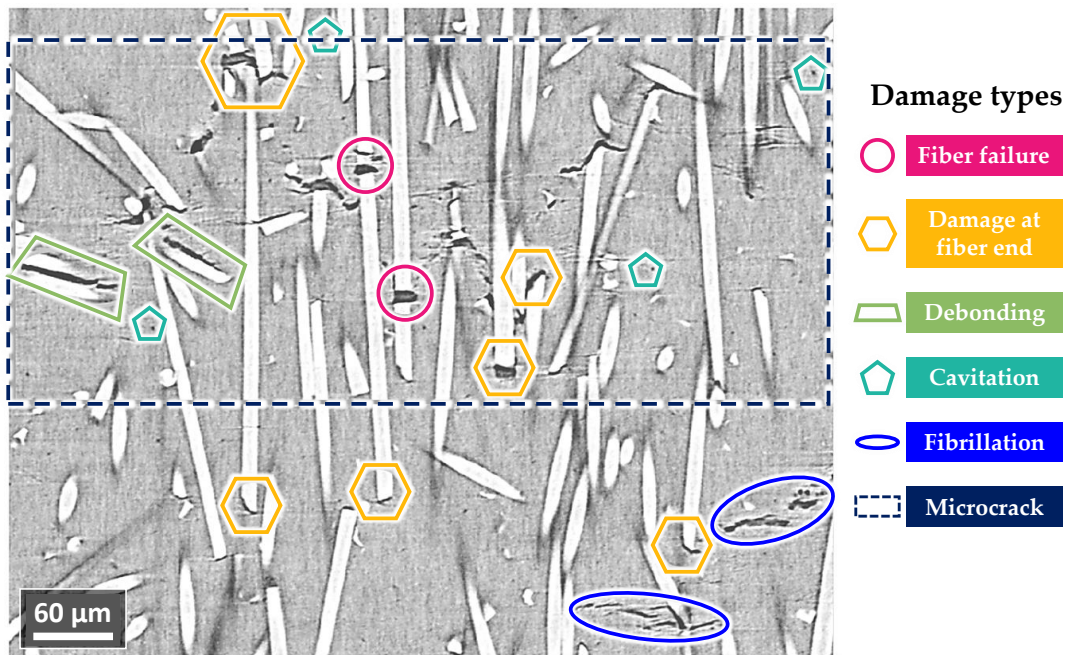
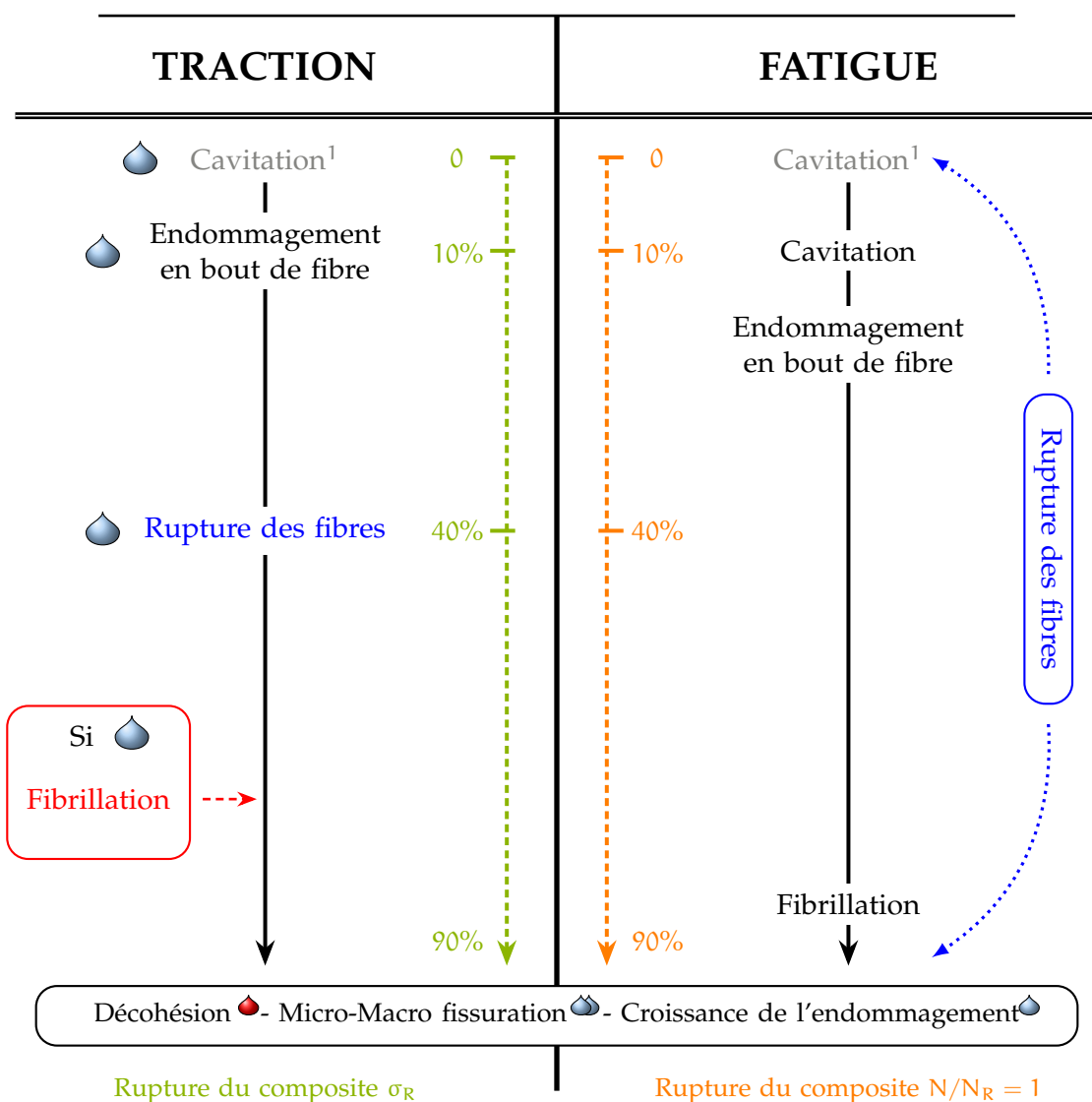


FIGURE 1.37 - Les différents types d'endommagement dans les matériaux composites thermoplastiques observés par microtomographie par absorption aux rayons X. Cas d'un PA66 renforcé (30% m.) sollicité en fatigue à 98,2% de  $N_f$  et à RH50. D'après [ROLLAND 2017].



leur chronologie d'apparition au cours d'essais de traction et de fatigue jusqu'à la rupture pour un PA66 renforcé (30% m.).

Sur cette figure, une distinction est faite entre les cavités présentes initialement et celles générées en fatigue de manière assez précoce par rapport à la durée de vie. La principale différence entre les deux types d'essai se situe sur la rupture des fibres qui est un mécanisme omniprésent pendant toute la durée de vie en fatigue. En traction, celui-ci commence seulement à 40% du niveau de contrainte à rupture. Cela montre qu'il s'agit plutôt d'un mécanisme piloté par les sollicitations cycliques comme le mécanisme de cavitation. Enfin, les mécanismes de décohesion, de microfissuration et de croissance de l'endommagement apparaissent relativement tard dans les deux cas puisqu'ils dépendent des premiers mécanismes. L'humidité relative a une influence non négligeable sur les mécanismes en traction, à



<sup>1</sup>défauts présents à l'état initial obtenus pendant la mise en forme du matériau

● influence de l'humidité relative; ● aucune influence de l'humidité relative

**FIGURE 1.38** - Bilan sur l'ordre d'apparition des mécanismes d'endommagement du PA66 renforcé (30% m.) influencés par l'humidité relative au cours de sa durée de vie en traction et en fatigue. D'après [ROLLAND 2017].

L'exception de la décohésion qui est globalement très dépendant de l'orientation. Ce mécanisme est ainsi favorisé par l'humidité relative dans le cas de l'orientation à 0° contrairement aux autres orientations qui n'y présentent aucune sensibilité. L'influence de ce paramètre n'a pas été regardée dans le cas des essais en fatigue, tous menés à RH50. Dans la majorité des différents marqueurs d'endommagement, l'augmentation du taux d'humidité favorise un endommagement plus important à cause d'une ductilité plus importante, ce qui induit des marqueurs de plus grande taille (croissance) et en plus grand nombre d'après [ROLLAND 2017]. À ce jour, aucun essai de ce type n'a été mené en immersion dans l'eau (ou l'acide), ni même en température.

### 1.3.3 Paramètres impactant la durée de vie dans l'état vieilli

Dans la partie précédente, l'influence de plusieurs paramètres sur la tenue en fatigue a été décrite dans le cas de thermoplastiques renforcés non vieillis, sans considérer les états de dégradation irréversibles causés par les conditions abordées dans la Section 1.2.2. Malheureusement, l'étude de l'influence de ces mêmes paramètres sur matériaux vieillis est encore très limitée. Pour illustrer ces propos, une synthèse de la répartition des travaux de la littérature portant sur les deux vieillissements étudiés, vieillissement thermique et vieillissement hygrothermique (acidité comprise), est proposée avec la Figure 1.39. Cette figure a été construite en compilant de nombreuses données de sources diverses (articles et thèses) qui peuvent être retrouvées dans le tableau donné en Annexe B. La représentation utilisée est un diagramme de Sankey, généralement employé pour visualiser le flux de matière ou d'énergie à travers des sections d'un système (de la gauche vers la droite). Dans le cas présent, le flux correspond directement au nombre de sources regroupées dans une même catégorie. Lorsque les sources peuvent rentrer dans plusieurs catégories, la catégorie dominante est choisie. Comme le domaine d'étude est celui du comportement en fatigue de matériaux vieillis, c'est cette donnée qui est regardée en sortie du diagramme (à droite).

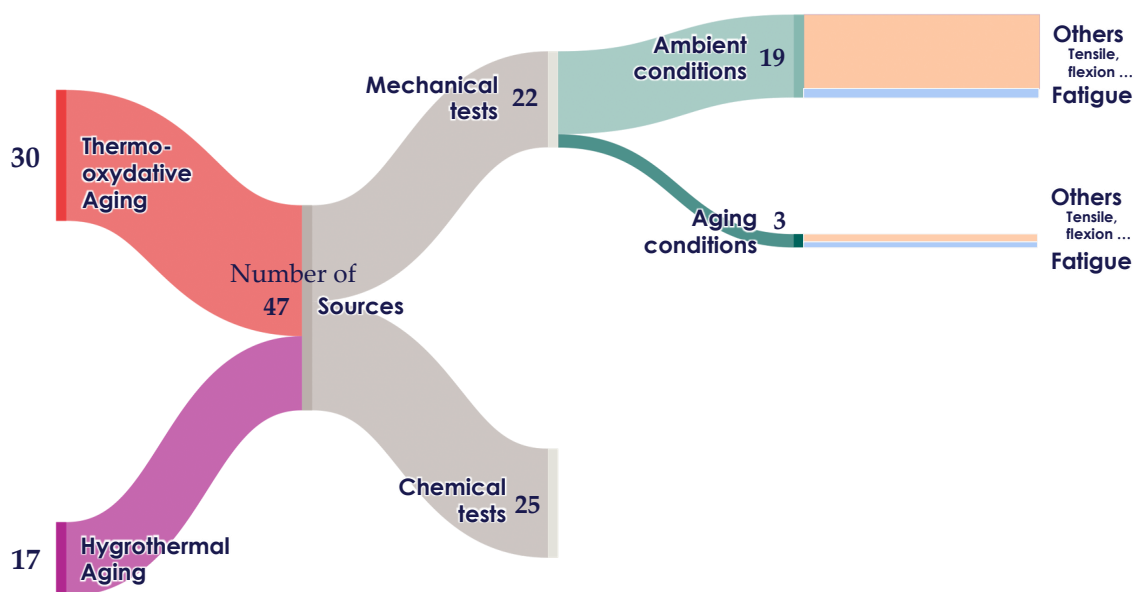


FIGURE 1.39 - Diagramme de Sankey de la répartition des travaux de la littérature réalisés sur le vieillissement thermique et le vieillissement hygrothermique des thermoplastiques avec/sans renforts. Compilation des données du Tableau B.1 représenté en Annexe B.

Cette figure montre que si un grand nombre d'études s'intéressent aux effets de vieillissements, une part significative d'entre elles porte sur la caractérisation via des méthodes d'analyse chimique. Une part plus faible s'appuie sur des comparaisons des réponses mécaniques à des essais statiques (traction, flexion) ou haute vitesse (chocs). En revanche, peu d'études s'intéressent aux sollicitations en fatigue. La majorité des tests mécaniques sont d'ailleurs exclusivement menés à l'ambiante (23°C RH50)[THOMASON 2007; SHU et al. 2008; SANG et al. 2017; WEI et al. 2018; LELLINGER et al. 2020]. Or, les matériaux polyamides sont très fortement influencés par les conditions d'essais, notamment la température et l'humidité. Les conditions réelles d'utilisation sont souvent éloignées de l'ambiante. La question qui se pose est alors : **existe-t-il des conditions propices au développement et à l'expression de mécanismes résultant d'un vieillissement qui ne seraient pas activés ou limités autrement ?**

Un premier élément de réponse peut se trouver dans l'étude de [JIA et KAGAN 1998] qui est la seule menée en fatigue sur l'effet du vieillissement thermique pour des PA 6 et 66 renforcés (33% m.), Figure 1.40. Dans cette étude, les résultats obtenus pour deux températures d'essai, 23 et 121°C, sont comparés pour différents temps de vieillissement préalable (0 à 1000 h). Les durées de vie en fatigue apparaissent indépendantes de l'état des matériaux (Figure 1.40(b)), et ce, malgré une augmentation significative du niveau de contrainte maximale pour les échantillons vieillis sollicités en traction à la température de vieillissement (Figure 1.40(a)). Ce type d'évolution est cohérent d'après les auteurs avec l'augmentation du taux de cristallinité mais aucune explication n'est donnée quant à l'absence d'évolution de la tenue en fatigue. La présente thèse a, parmi ses objectifs, celui de mieux comprendre ce type de phénomène. C'est un objectif partagé dans le même temps par une autre thèse, celle de [LOTTIER et al. 2023] qui travaille sur un matériau similaire, également en fatigue en conditions de vieillissement thermique (180°C) et aqueux, avec une approche très portée sur la caractérisation chimique du vieillissement qui ne sera pas menée ici (p. ex. évolution de la masse molaire).

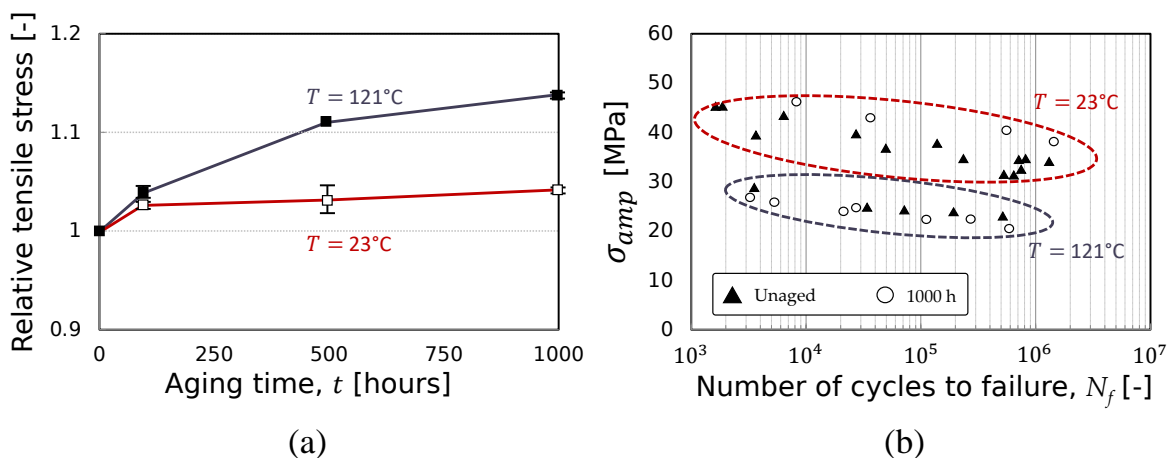


FIGURE 1.40 - Influence du vieillissement thermique sur le comportement (a) en traction et (b) en fatigue de PA 6 et 66 renforcés (33% m.) secs vieillis dans l'air à 121°C. Essais menés pour deux température, ambiante et celle de vieillissement. D'après [JIA et KAGAN 1998].



## 1.4 Approches de dimensionnement

Plusieurs approches sont développées dans la littérature dans le but de prédire la durée de vie de pièces injectées en prenant en compte l'influence de paramètres liés au comportement et aux conditions d'essais. Ce travail reprend un outil développé dans le cadre de précédents travaux à l'Institut Pprime [KLIMKEIT et al. 2011b; FOUCHIER et al. 2019; GOUTAL 2020] qui sera amélioré et confronté à la problématique de dimensionnement des pièces en conditions de vieillissement, conditions induites par l'environnement de l'application visée. À des fins de positionnement, un état de l'art des principales approches existantes pour prédire la rupture en fatigue est présenté ici. Deux familles d'approches se distinguent : par cumul d'endommagement et par critère de fatigue basé sur un *Fatigue Indicator Parameter* (FIP).

### 1.4.1 Approches par cumul d'endommagement

Il existe plusieurs méthodes basées sur le principe de cumul d'endommagement. Les approches phénoménologiques utilisent des variables d'endommagement qui s'incrémentent au fur et à mesure du cyclage sur tout ou partie de la durée de vie jusqu'à atteindre une valeur seuil, définie comme la rupture [MERAGHNI et al. 2002; NOURI et al. 2009]. Ce genre de modèle s'appuie généralement sur de nombreux essais et plusieurs conditions pour avoir une base de données la plus large possible. Par exemple, dans les travaux de thèse de [NOURI et al. 2009], les paramètres du modèle proposé (12 au total) ont été identifiés avec une cinquantaine d'essais (traction alternée). Ce processus long et fastidieux est à refaire pour chaque nouveau matériau puisque que le modèle ne prend pas en compte la microstructure. Pour pallier à ce problème, d'autres modèles phénoménologiques ont été développés en intégrant le tenseur d'orientation des fibres sur certaines composantes du comportement. Typiquement le modèle proposé par [LAUNAY et al. 2011] qui nécessite plusieurs types d'essais différents pour l'identification. L'approche proposée est découplée par effet (charge-décharge avec ou sans maintien en charge ou déformation imposée, relaxation de contrainte, fluage ...) et ne prenait en compte qu'une seule orientation (sans microstructure peau-cœur-peau). Ce même modèle a ensuite été étendu, via la prise en compte du tenseur d'orientation des fibres de second ordre via un schéma linéaire d'homogénéisation (Mori-Tanaka) et l'introduction d'anisotropie dans la composante viscoplastique (Hill-like), le tout dans le but d'effectuer des chargements cycliques [LAUNAY et al. 2013a; LAUNAY et al. 2013b]. Ce modèle a été confronté à l'expérience et présente de bon résultats comme illustré sur la Figure 1.41 avec un essai cyclique de 20 cycles.

Un autre modèle présenté dans les travaux de thèse de [DESFRINGRE 2015] s'appuie sur trois des mécanismes d'endommagement précités (rupture de fibres, microfissuration et décohésion fibres-matrice). L'identification des paramètres du modèle s'effectue directement par un processus d'optimisation algorithmique très couteux en temps de calcul mais a l'avantage de présenter de très bons résultats.

### 1.4.2 Approches par critères de fatigue

Une autre famille d'approches, consiste à utiliser un critère de fatigue, basé sur un FIP, c'est à dire une grandeur mécanique corrélée avec la durée de vie. Une approche par critère

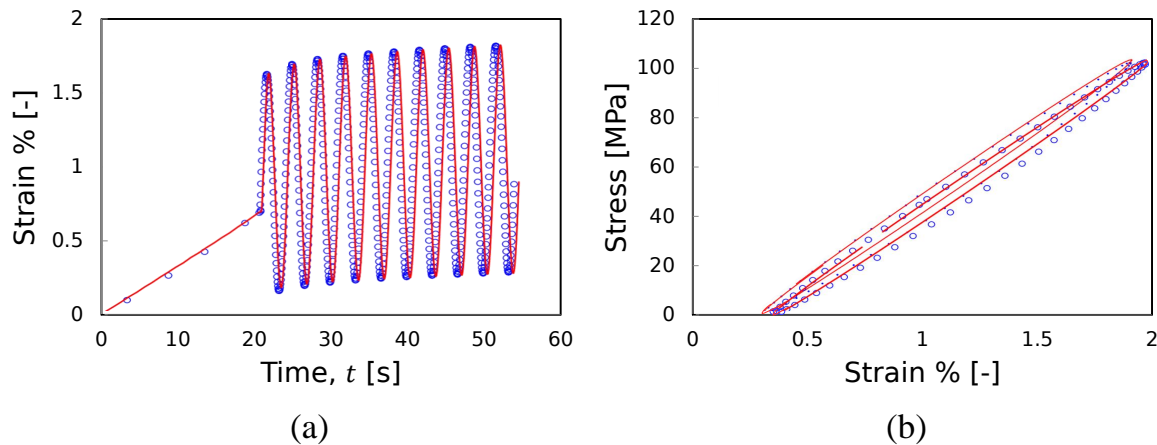


FIGURE 1.41 - Comparaison en fatigue sur 20 cycles du modèle phénoménologique proposé par [LAUNAY et al. 2013a] contre la réponse expérimentale.

repose sur l'hypothèse que la durée de vie est pilotée par l'amorçage d'une fissure critique, définie comme critère d'arrêt de l'essai. Lorsqu'il s'agit de qualifier le critère de fatigue, c'est à dire ses capacités à unifier des bases de données expérimentales, le FIP est obtenu à partir d'essais de fatigue instrumentés pour mesurer les contraintes/déformations impliquées dans sa définition. Dans le cadre de démarches prédictives, le FIP doit être calculé à partir des courbes réponses macroscopiques ou des champs mécaniques simulés au sein de pièces de géométries complexes. Dans ce cas, un modèle de comportement (par exemple issu de la première famille, Section 1.4.1) s'avère nécessaire pour simuler les premiers cycles de chargement permettant d'obtenir un état stationnaire. Les critères de fatigue peuvent prendre plusieurs formes, les plus simples, formulées en contraintes jusqu'à des formes plus sophistiquées issues des travaux les plus récents. Il est proposé de faire une liste succincte des critères les plus utilisés pour les matériaux thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes.

Parmi ceux utilisant la contrainte, les plus remarquables sont les suivants : le critère en loi de puissance de contrainte maximale, en l'état, ou normalisée par la contrainte à rupture [BERNASCONI et al. 2007] ou par le module élastique [SEIGNOBOS 2009], le critère de Tsai-Hill modifié [BERNASCONI et al. 2007 ; DE MONTE et al. 2010a ; LAUNAY et al. 2013b] ou encore le critère en plan critique [GAIER et al. 2011].

D'autres critères, cette-fois, énergétiques, sont également employés. Ils sont déterminés à partir des boucles en fatigue, sur un état considéré « stationnaire » au cours duquel les paramètres macroscopiques sont constants ou évoluent de manière monotone [CONSTANTINESCU et al. 2003 ; BENOIT et al. 2012]. Cet état est généralement choisi à mi-vie pour les matériaux thermoplastiques, dans la partie linéaire de la courbe d'évolution de déformation moyenne,  $\varepsilon_m$ , qui augmente continuellement au cours de l'essai de fatigue (Figure 1.42). Dans la littérature, ce décalage de déformation est appelé « effet rochet ».

Les critères énergétiques les plus utilisés dans la littérature sont les suivants : le critère en énergie de déformation élastique [ELLYIN et EL-KADI 1990 ; KUJAWSKI et ELLYIN 1995 ; KLIMKEIT 2009], le critère en énergie dissipée [MORROW 1965 ; AMIABLE et al. 2006 ; LAUNAY et al. 2011 ; JÉGOU 2012 ; LAUNAY et al. 2013a ; LAUNAY et al. 2013b]. Par rapport aux précédents critères en contrainte, les critères énergétiques sont mieux adaptés aux fortes variations

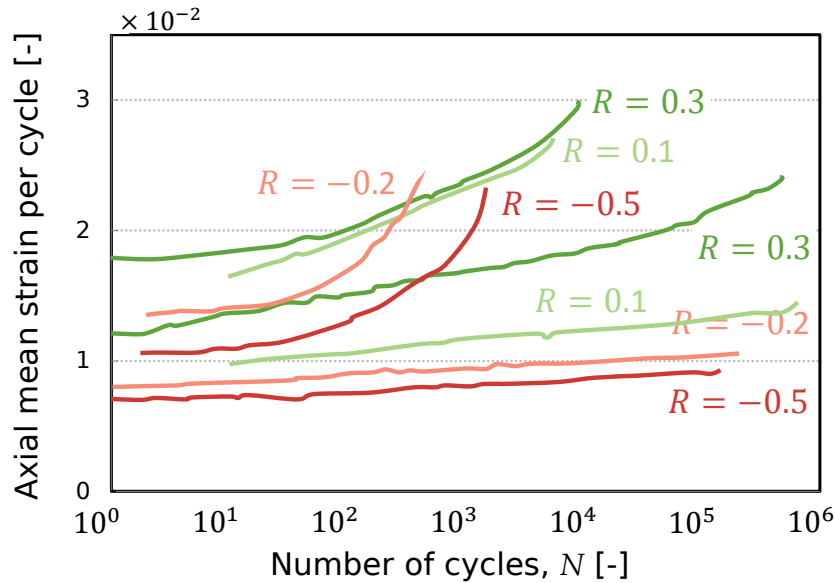


FIGURE 1.42 - Évolution de la déformation axiale moyenne  $\varepsilon_m$  par cycle pour plusieurs rapports de charge ( $R = -0,5$  à  $0,3$ ) et durées de vie différentes. Essais menés à  $23^\circ\text{C}$  et RH50 avec une fréquence de 3 Hz. D'après [RAPHAEL et al. 2019b].

d'anisotropie. Néanmoins, le choix du FIP énergétique est important et notamment selon le rapport de charge. En effet, certains sont plus adaptés aux rapports de charge positifs, en prenant mieux en compte l'abattement du module dynamique, alors que d'autres sont mieux adaptés aux rapports de charge négatifs. Pour ces raisons, des critères mixtes ont récemment été développés dans le but de considérer une large gamme de rapports de charge. Par rapport aux précédents, ils sont plus complexes. Le second critère proposé par [RAPHAEL et al. 2019b], intègre une fonction de pondération  $f$  entre la vitesse cyclique de déformation  $\dot{\varepsilon} = \partial\varepsilon_{moy}/\partial N$  et l'énergie dissipée  $W_d$ . Bien que performant, ce critère présente une évolution non physique par rapport à l'énergie dissipée comme remarqué par [SANTHARAM et al. 2020]. Ces derniers auteurs ont ainsi proposé deux nouveaux critères avec moins de paramètres facilitant le processus d'identification. Les résultats d'unification de larges bases de données (plusieurs valeurs de  $R$ , températures d'essai et taux d'humidité relative) obtenus avec les critères mixtes de [RAPHAEL et al. 2019b] et [SANTHARAM et al. 2020] sont largement supérieurs à ceux de critères plus « classiques », en unifiant des bases de données conséquentes (respectivement de 207 et de 480 essais uniaxiaux). Cependant comme stipulé par [SANTHARAM et al. 2020], d'un point de vue industriel, ces critères sont encore loin d'être directement applicables en l'état de par, notamment, le calcul de la pente de déformation moyenne impliquée.

## 1.5 Synthèse bibliographique et positionnement sur le sujet

Dans ce chapitre, un état de l'art des matériaux thermoplastiques renforcés a été dressé, dans le cas des polyamides et particulièrement les polyamides 6 et 66, avec un focus sur l'évolution à long terme de leurs propriétés, sous l'influence de milieux ou environnements spécifiques. La matrice semi-cristalline qui les constitue est en effet composée d'une structure moléculaire plus ou moins organisée (phase amorphe et phase cristalline), qui est susceptible de réagir avec le milieu extérieur. Les conséquences sont majoritairement irréversibles, en tout cas lorsqu'il s'agit de dégradation impactant la structure chimique.

Dans ce travail, l'intérêt est porté sur les vieillissements thermique (oxydation) et hygrothermique (hydrolyse) au travers de l'eau présente dans la solution acide étudiée. Les travaux présentés ici montrent qu'ils ont pour principal effet de fragiliser le comportement mécanique en service, notamment par une réduction de longueur des chaînes du polymère. Cette évolution est très sensible à la température qui affecte la vitesse des réactions chimiques [EL-MAZRY et al. 2012]. Celle-ci a aussi tendance à favoriser la formation de phase cristalline en parallèle du vieillissement, ce qui conduit à une augmentation de la rigidité, particulièrement durant le vieillissement thermique [WEI et al. 2018]. Les coupures de chaînes peuvent aussi être responsables de variations dans le taux de cristallinité [OKAMBA-DIOGO et al. 2015], et parfois s'ajouter à celui de la température [DESHOULLES et al. 2022]. Si ces effets et leurs mécanismes sont bien connus pour les polyamides non renforcés (oxydation [SHU et al. 2008; EL-MAZRY et al. 2013; OKAMBA-DIOGO et al. 2015; WEI et al. 2018] et hydrolyse [EL-MAZRY et al. 2012; DESHOULLES et al. 2021]), ce n'est pas le cas pour les composites qui sont beaucoup moins étudiés dans ce genre de condition. Or, l'ajout des fibres tend à accroître la complexité de ces matériaux, notamment avec des d'interactions fibres-matrice, et à une échelle plus globale, l'apparition d'un comportement anisotrope. Celui-ci découle de la microstructure induite par le procédé de mise en forme (injection), lequel peut également créer des zones hétérogènes au sein de la matrice. L'interface est aussi sujette à ce type de dégradation et est donc une zone d'intérêt comme rapporté par certaines études [BERGERET et al. 2009; LI et al. 2018]. L'association de tout cela fait que l'impact des vieillissements précités, en termes de comportement, est potentiellement très différent du cas de la matrice pure.

Dans le cas des matériaux non vieillis, la littérature est bien renseignée sur le comportement en fatigue, notamment sur l'influence de nombreux paramètres d'essais (température, humidité, fréquence et rapport de charge) qui ont ici été décrits. Les mécanismes d'endommagements, principaux initiateurs de la rupture dans ces matériaux, sont aussi très bien compris. Des mécanismes ont en effet été proposés par [SATO et al. 1991] et [HORST et SPOORMAKER 1997] sur la base d'observations surfaciques de faciès de rupture (après essais ou cryofractographie). L'utilisation croissante de moyens de caractérisation en volume, comme la microtomographie aux rayons X, a permis d'améliorer cette compréhension et par la même occasion, l'influence de paramètres comme l'humidité [ARIF et al. 2014a; ROLLAND 2017], qui a tendance à promouvoir l'endommagement en volume et aux interfaces. Peu d'études se sont penchées sur la fatigue des matériaux vieillis, et encore moins avec dans des conditions proches de celles de vieillissement. Ce point est pourtant important étant donné que la plupart des applications, comme celle du présent travail (cf. introduction), subissent d'importantes variations de température et d'humidité. Par exemple, une large gamme de temps d'exposition (100 à 4000 h) a été étudiée à très haute température (170 à 200°C) par [LELLINGER et al. 2020]. Les résultats montrent une diminution de la durée de vie avec le temps d'exposition mais les essais de fatigue ont tous été menés à l'ambiante. La seule étude menée à la température de vieillissement (121°C) est celle de [JIA et KAGAN 1998], qui montre notamment aucune influence sur la durée de vie (jusqu'à 1000 h de vieillissement), et ce, malgré une variation des propriétés mécaniques en traction. Dans ces travaux, une seule orientation et une seule composition (ratio fibres/matrice) sont utilisées alors que

ces paramètres ont une très forte influence sur la durée de vie [BERNASCONI et al. 2007; BELMONTE et al. 2017] et les mécanismes d'endommagement [ROLLAND et al. 2016]. L'effet de couplage avec le chargement mécanique n'est pas non plus renseigné et aucun essai n'est mené en immersion dans l'eau, ni même dans le cas de matériaux vieillis dans une solution acide. Des études menées sur le PA11 [SERPE et al. 1997; HOCKER et al. 2014] montrent qu'il y a une influence mais la structure du polyamide est très (trop) différente des PA 6 et 66 pour faire une extrapolation.

Tous ces éléments motivent le présent travail, qui a pour objectif d'améliorer la compréhension des effets du vieillissement thermique et du vieillissement acide en fatigue dans des conditions proches d'utilisation, c'est-à-dire les mêmes que celles de vieillissement. Pour cibler ces effets, le cadre est simplifié en se limitant à un chargement uniaxial, très similaire aux études venant d'être abordées. De la même manière, un seul rapport de charge ( $R=0,1$ ) et une seule fréquence par environnement sont utilisées. La voie choisie est centrée sur le comportement et le lien avec l'état de dégradation, obtenu en suivant l'évolution de la masse et des phases amorphes/cristallines de la matrice, mais aussi par des observations en surface (Microscopie optique et électronique) et en volume (microtomographie aux rayons X)(Chapitre 3). Ces analyses seront menées sur différents matériaux (taux de fibres et nature de la matrice), comparés en parallèle pour déceler des facteurs aggravant des effets de vieillissement. Une attention particulière sera portée sur la notion de couplage dans le cas du vieillissement acide, qui sera traitée avec un montage *in situ* permettant la fatigue des échantillons durant l'immersion.

Le second objectif visé par ce travail concerne l'intégration de ces effets dans une chaîne de dimensionnement en fatigue. Actuellement, plusieurs approches de dimensionnement sont utilisées pour prédire la durée de vie en fatigue : l'approche par cumul d'endommagement et l'approche par critère de fatigue. Elles sont essentiellement appliquées au cas des matériaux non vieillis, et peuvent prendre en compte des paramètres comme la microstructure (tenseur d'orientation des fibres) [LAUNAY et al. 2013a; LAUNAY et al. 2013b] ou des mécanismes d'endommagement [DESPRINGRE 2015]. Dans ce travail, l'approche choisie est numérique, complètement intégrée depuis la simulation d'injection des fibres jusqu'au calcul de la durée de vie par application d'un critère de fatigue. Elle est appelée TPM (Through Process Modelling) et a été développée dans les travaux de [KLIMKEIT et al. 2011b] dans un cadre élastique puis adaptée aux essais à haute température par [FOUCHIER et al. 2019] en considérant le comportement viscoélastique de la matrice. Cette approche a récemment été confrontée à des chargements multiaxiaux dans les travaux de thèse de [GOUTAL 2020] où différentes zones d'application du critère (point chaud ou volume) ont pu être étudiées. Étant donné le caractère prospectif du travail, la logique expérimentale est conservée avec le cas uniaxial. La question de l'intégration des effets de vieillissement dans une telle démarche est ouverte : à travers la loi de comportement de la matrice en amont du critère de fatigue ? le critère lui-même ? La première option sera explorée ici (Chapitre 6). Plusieurs critères de fatigue seront pour la première fois confrontés aux effets de vieillissements. L'objectif est d'apporter une vision d'ensemble de leur capacité à prendre en compte ou non des effets de vieillissement. Cette question sera abordée via les essais expérimentaux (Chapitres 4 et 5). L'emploi d'une démarche par critère de fatigue comme la TPM nécessite que la durée de

vie soit gouvernée par l'amorçage. Il s'agira donc d'éclairer préalablement cette question via l'expérience en vérifiant que la durée de vie n'est pas pilotée par la propagation.

## 2 Démarche expérimentale

### Sommaire

---

2.1	Matériaux de l'étude . . . . .	47
2.1.1	Éprouvettes : géométries, découpes et préparations . . . . .	47
2.1.2	Conditionnements de référence . . . . .	50
2.1.3	Conditions de vieillissement . . . . .	51
2.2	Méthodes de caractérisation des effets du vieillissement . . . . .	54
2.2.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : températures de transition . . .	54
2.2.2	Méthodes d'observations en surface et en volume . . . . .	56
2.2.2.a	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	56
2.2.2.b	Microtomographie par absorption des rayons X ( $\mu$ -CT) . . . . .	57
2.3	Essais de fatigue . . . . .	61
2.3.1	Essais liés au vieillissement thermique . . . . .	62
2.3.2	Essais en milieu aqueux tempéré . . . . .	64
2.3.3	Développement d'un essai en immersion dans l'acide (EGR) . . . . .	65
2.3.3.a	Prérequis . . . . .	65
2.3.3.b	Conception de l'enceinte . . . . .	65
2.3.3.c	Influence du milieu sur les mesures en cours d'essai . . . . .	68
2.3.4	Post-traitement des données . . . . .	69

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter la démarche et les techniques de caractérisation utilisées dans la partie expérimentale de ces travaux. Une première partie décrit le protocole de découpe, de préparation et de conditionnement des éprouvettes. Ces étapes sont importantes du fait de la sensibilité des matériaux thermoplastiques à leur environnement comme expliqué dans l'état de l'art. Une seconde partie s'attache à la description des méthodes utilisées pour caractériser l'influence des conditions de vieillissement sur l'intégrité des matériaux de l'étude. Enfin, les machines d'essais mécaniques de traction et de fatigue et leurs instrumentations respectives sont présentées en parallèle des effets inhérents aux



conditions d'études (fréquence d'essais, machines et milieu) qui doivent être pris en compte. Une brève description du post-traitement des données de fatigue y est également incluse.

## 2.1 Matériaux de l'étude

L'objectif de ces travaux est de caractériser et de quantifier certains effets de vieillissement sur la réponse mécanique et la durabilité de composites à matrice polyamide renforcée avec des fibres de verre courtes, en comparant différents candidats à l'application visée. Des paramètres matériaux susceptibles d'influer sur les mécanismes de vieillissement ont été retenus pour chaque type de vieillissement (parties *thermique* et *acide*). Le choix a été fait ici de restreindre l'étude à deux matériaux composites distincts dans chaque cas.

Pour la partie *thermique*, une seule matrice, le RedS, a été choisie. Il s'agit d'un polyamide peu classique puisqu'il contient à la fois du polyamide 6 et du polyamide 66. Deux taux de fibres de verre, 35 et 50% en masse (notée %m.), ont été choisis. Les matériaux correspondants sont appelés respectivement RedSV35 et RedSV50 dans la suite de l'étude. La motivation sous-jacente de ce choix est liée au contexte industriel et à une tendance à l'augmentation de la quantité de fibres pour améliorer les propriétés mécaniques. De plus, comme illustré dans le Chapitre 1, les polyamides renforcés à 50% m. sont peu présents dans la littérature et encore moins dans ces conditions particulières de vieillissement sévère. Il est à noter que, puisqu'il s'agit d'un matériau commercial, aucune information précise (proportion, additifs, agents de couplage des fibres ...) n'a été fournie par le partenaire industriel.

Pour la partie *acide*, la concentration en fibres est la même pour les deux matériaux, le taux choisi est classique (35% m.). La différence provient de la matrice : polyamide 66 (PA66) ou 6 (PA6). Ce choix est directement lié aux propriétés de chaque matrice, qui ont tendance à être plus adaptées à certains environnements. En effet, le PA66 est réputé plus stable à haute température tandis que le PA6 l'est davantage en milieu humide. Afin de distinguer ces échantillons de ceux de la partie *thermique*, ils seront simplement appelés PA66 et PA6.

Les matériaux choisis dans chaque cas ainsi que leurs caractéristiques principales (dénomination commerciale, type de matrice et taux de fibres) sont présentés dans le Tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 - Matériaux de l'étude fournis par Domo CHEMICALS.

Partie	Nom commercial (Technyl)	Matrice	% m. fibres
<i>Thermique</i>	Red A218HPS V35 BK 21N	RedS*	35
	Red A218HPS V50 BK 21N	RedS*	50
<i>Acide</i>	A218HP V35 BK 21N	PA66	35
	C218 V35 BK 21N	PA6	35

\* Mélange de PA66 et PA6 avec une portion majoritaire du premier.

### 2.1.1 Éprouvettes : géométries, découpes et préparations

Les essais de cette étude sont tous menés en traction uniaxiale. Deux géométries de type Dogbone ont été utilisées : elles sont présentées sur la Figure 2.1. La première, utilisée pour les essais de fatigue sur composite, provient du partenaire industriel. La seconde, utilisée uniquement pour les essais quasi-statiques sur matrice pure, est basée sur la norme ISO 527-2.



Ces éprouvettes sont extraites par fraisage de plaques injectées, de 3 mm d'épaisseur en moyenne.

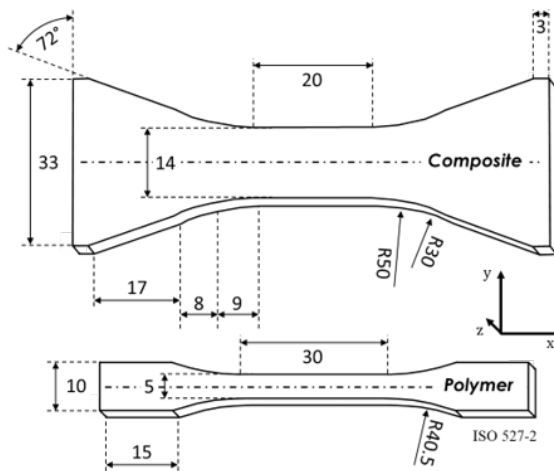


FIGURE 2.1 - Géométries des éprouvettes choisies pour les essais mécaniques : éprouvettes types pour matériaux composites (Dogbone) et éprouvettes matricielles (norme ISO 527-2).

La Figure 2.2 présente l'orientation des prélèvements par rapport à la géométrie des plaques. Pour des raisons de clarté, seules les éprouvettes de fatigue sont appelées Dogbone dans la suite du manuscrit.

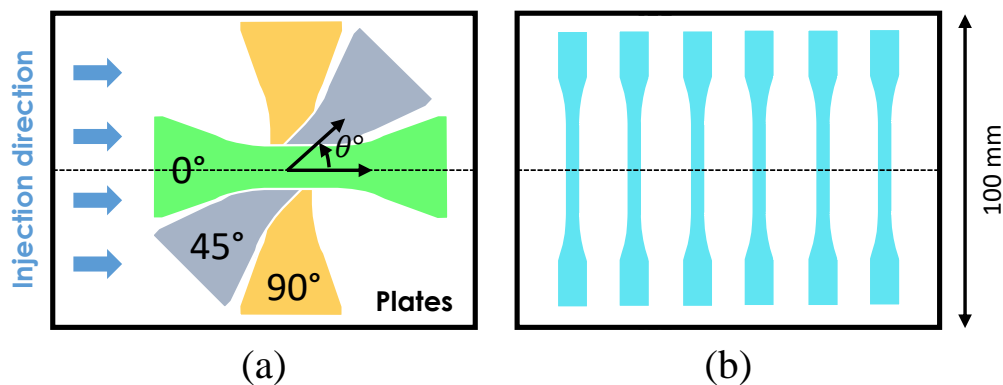


FIGURE 2.2 - Angles d'extraction des éprouvettes de composite et de matrice pure par rapport à la direction d'injection et à la largeur des plaques. Éprouvettes issues de plaques (a) avec et (b) sans fibres.

En plus d'une structure peau-cœur-peau classique (détaillée dans la Section 1.1), le procédé de mise en forme de moulage par injection induit des inhomogénéités directement au sein de la matrice. Elles sont dues au différentiel de température entre les parois et le mélange de matrice fondue avec les fibres, mais aussi aux écoulements locaux hétérogènes dans le moule. Afin d'éliminer cette variabilité, les éprouvettes sont extraites selon un schéma précis dans la zone centrale des plaques assez loin de ces zones (Figure 2.3). Le nombre d'éprouvette par plaque dépend de leur orientation par rapport à la direction d'injection. Dans cette configuration, les têtes des éprouvettes (45 et 90°) sont les seules zones à être en bordure des plaques, ce qui permet d'avoir une meilleure homogénéité au sein de la zone d'intérêt.

Pour caractériser la microstructure et particulièrement l'orientation des fibres, des échantillons ont été prélevés au voisinage des zones d'extraction des éprouvettes pour mesurer

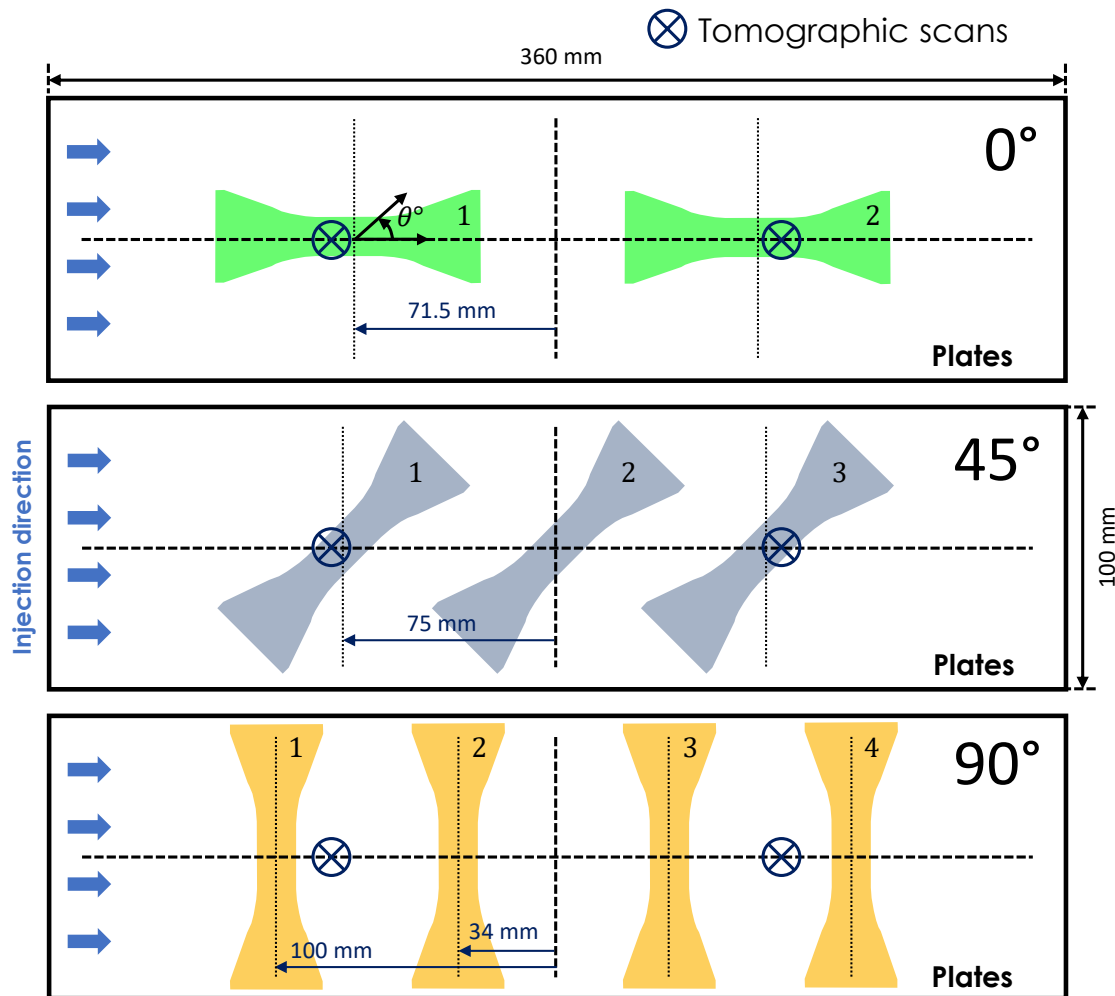


FIGURE 2.3 - Positions de prélèvement des éprouvettes Dogbone dans la plaque injectée pour chaque orientation ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ ) et zones de mesure des tenseurs d'orientations ( $\otimes$ ).

les tenseurs d'orientation des fibres. Les zones de prélèvement sont indiquées sur la figure par des croix entourées. Plusieurs méthodes existent pour les obtenir. Le choix a été fait ici d'une analyse en 3D, la microtomographie aux rayons X, qui permet de sonder entièrement le volume de l'échantillon. Cette méthode est présentée dans la Section 2.2.2. Les mesures de tenseur ont été effectuées par Domo CHEMICALS sur la ligne ID19 du synchrotron ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) sur des volumes de  $2500 \times 2500 \times 2500$  voxels avec une résolution de  $1,4 \mu\text{m}$  par voxel. Deux mesures par plaque (voir les  $\otimes$  sur la Figure 2.3), pour 2 plaques, ont été effectuées pour obtenir le profil moyen des différentes composantes du tenseur de chaque matériau composite. L'évolution de la composante principale du tenseur d'orientation,  $\alpha_{xx}$  (direction d'injection), dans l'épaisseur est montrée sur la Figure 2.4 pour chaque matériau.

Des différences importantes sont à noter pour les matériaux de la partie *thermique*. La couche de cœur possède un meilleur alignement des fibres avec la perpendiculaire à la direction d'injection (axe  $x$ ) dans le cas du RedSV35. En revanche, l'épaisseur de cette couche est presque identique pour les deux composites. Pour les matériaux de la partie *acide*, c'est le contraire : le PA6 possède une couche de cœur bien plus large et les fibres sont globalement davantage alignées dans la direction d'injection que celle du PA66. Ces informations sont

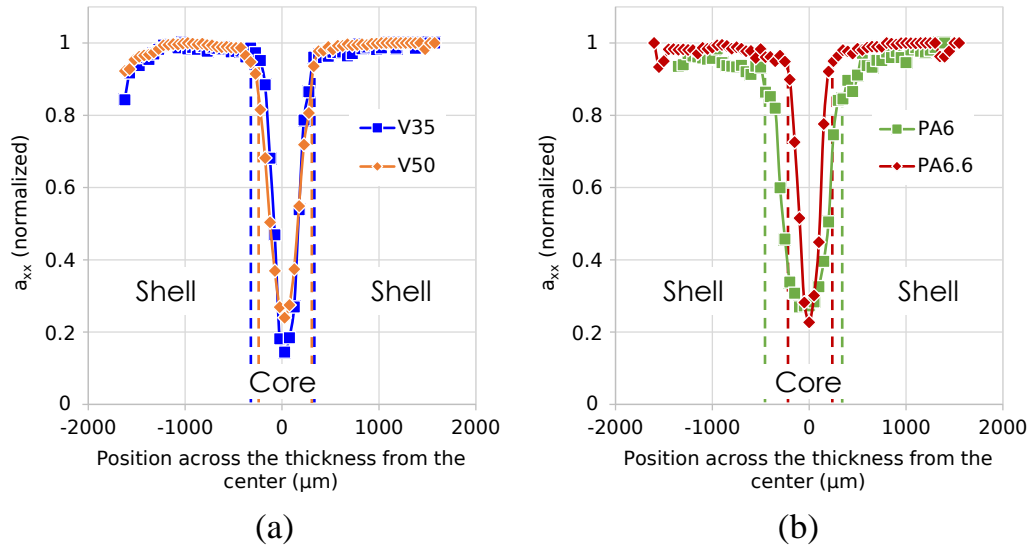


FIGURE 2.4 - Profils moyens de la composante principale normalisée du tenseur d'orientation, notée  $a_{xx}$  ( $\parallel$  à la direction d'injection), à travers l'épaisseur de l'échantillon, pour les matériaux de la (a) partie *thermique* et de la (b) partie *acide*.

importantes pour la suite de l'étude, notamment dans l'exploitation des données expérimentales (chapitres 4 et 5) mais aussi pour les étapes de construction du modèle numérique et de détermination des matériaux numériques équivalents (Chapitre 6).

### 2.1.2 Conditionnements de référence

Étant donné la sensibilité des matrices polyamides à certains effets d'environnement, notamment l'humidité, il est important de connaître précisément l'état de chaque échantillon. Les échantillons ont donc été conditionnés selon un cahier des charges précis avant chaque essai après les étapes préliminaires de préparation réalisées directement après l'injection des plaques et l'extraction des éprouvettes. Chaque éprouvette a été soit directement mise sous-vide dans une enveloppe thermoscellée (partie *thermique*) ou saturée en eau à  $60^\circ\text{C}$

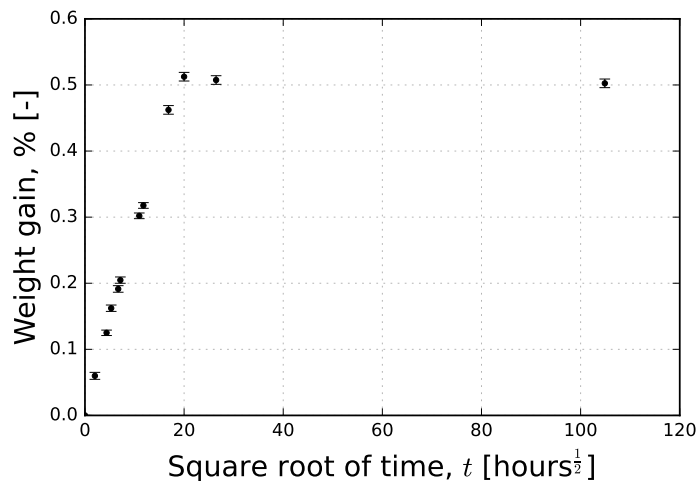


FIGURE 2.5 - Évolution du gain en masse lors du conditionnement des échantillons de PA66 à la sortie des enveloppes thermoscellées (après saturation préalable et transport des éprouvettes).

et 90% d'humidité relative (RH) en étuve (partie *acide*) avant scellage sous enveloppe par le partenaire industriel. Ces enveloppes ont permis de garder ces conditions pendant le transport court terme, notamment pour éviter les variations de taux d'humidité. Avant chaque essai, les éprouvettes de la partie *thermique* ont été séchées à 80°C pendant au moins 24 h dans un four sous-vide ( $10^{-3}$  mbar) tandis que celles de la partie *acide* ont été au préalable mises en étuve à 60° C et 90% d'humidité relative (RH) pendant quelques jours jusqu'à atteindre l'équilibre. Pour s'en assurer, des suivis de masse ont été menés tout au long de ces étapes de préparation. Ces étapes sont nécessaires, car certaines éprouvettes ont été stockées pendant de plus longues périodes. La Figure 2.5 présente la courbe d'absorption en eau moyenne des éprouvettes de PA66 après transport et stockage momentané dans les enveloppes thermoscellées. Cette reprise en eau est très légère par rapport aux niveaux atteints à saturation (de l'ordre de quelques %), mais nécessaire pour garder un état constant lors des essais. Il est assumé que cette étape ne dégrade en aucun cas les matériaux.

### 2.1.3 Conditions de vieillissement

Chaque vieillissement a nécessité l'emploi d'installations spécifiques afin d'assurer la répétabilité et le maintien des bonnes conditions dans la durée.

Pour la partie *thermique*, un four à convection forcée a été utilisé. Les éprouvettes ont été positionnées aux endroits où la température, mesurée par thermocouple, est au plus proche de la température de consigne (200°C) avec un écart inférieur au degré Celsius. Plusieurs temps de vieillissement ont été choisis : 500, 1000 et 2000 h ( $\approx$  20, 41 et 82 jours). Des analyses ont été menées pour toutes les durées de vieillissement pour approfondir la compréhension des mécanismes. En revanche, la caractérisation mécanique (quasi-statique et fatigue) ne concerne que le vieillissement le plus court (500 h). Cette durée est davantage réaliste par rapport à l'application. En complément, quelques échantillons ont été vieillis à 180° C afin de mieux évaluer l'influence de la température, notamment sur l'accélération du phénomène de dégradation liés à la thermo-oxydation. Des études exhaustives sur le sujet existent [LELLINGER et al. 2020], mais sont généralement menées sur des matrices plus classiques et il est donc nécessaire d'avoir un référentiel par rapport au RedS.

Pour la partie *acide*, la solution choisie, appelée solution EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) dans la suite de l'étude, est une solution de chez Valeo Systèmes Thermiques. C'est un mélange de 4 acides : Sulfurique ( $H_2SO_4$ ), Formique ( $CH_2O_2$ ), Acétique ( $CH_3COOH$ ) et Lactique ( $C_3H_6O_3$ ) et de 3 sels : Sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ), Chlorure de sodium ( $NaCl$ ) et Nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ). Ces éléments ont été dilués dans l'eau déminéralisée qui représente 99% de la masse totale de solution. Le pH de la solution est de 2,5 ce qui en fait un acide fort. Elle vise à répliquer le condensat d'acide qui se forme en sortie de l'échangeur de chaleur lors du refroidissement de l'air contenant une partie des gaz d'échappement (visible dans l'introduction, Figure 3). La température en sortie du système est d'environ 60° C, cette température a donc été choisie comme température des bains pour le vieillissement et les essais mécaniques. Les volumes de solution, plusieurs litres à la fois, ont été préparés sur place à l'Institut Pprime, juste avant chaque campagne d'essais. Un pH-mètre a été utilisé pour contrôler la bonne valeur de pH.

Un protocole a été établi pour garantir les bonnes conditions tout au long du processus de

vieillessement. Une vue d'ensemble du montage est présentée sur la Figure 2.6. Des grands béchers ( $\approx 2,25$  L) ont été choisis pour accueillir la solution acide. L'objectif était d'utiliser des contenants de grande taille afin d'avoir une solution homogène dans la durée et réduire le risque que d'éventuels produits de réaction (matrice-acide) viennent altérer la solution initiale. Pour accueillir les bains d'acide sur de longues périodes, une hotte aspirante a été utilisée. Les béchers ont été placés sur des plaques chauffantes réglées manuellement en température. Par précaution, des agitateurs magnétiques ont également servi au brassage en continu des bains. De plus, pour éviter l'évaporation à cause du caractère volatile des solutions, un couvercle a été placé au-dessus de chaque bécher combiné à un joint en téflon (PTFE) pour l'étanchéité. Ce matériau est en effet extrêmement stable contre la majorité des espèces chimiques corrosives [Chemical resistance 2022], et naturellement contre la solution EGR. Des supports également en PTFE ont été utilisés pour séparer les éprouvettes et les garder en suspension dans la solution.

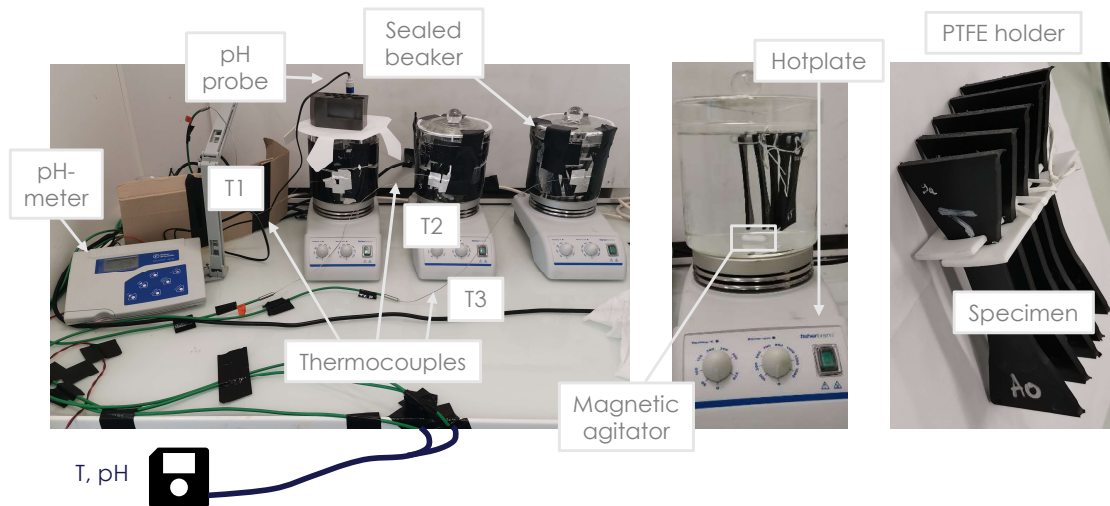


FIGURE 2.6 - Vieillessement EGR des éprouvettes : montage et instrumentation.

Pour contrôler l'évolution des bains, divers appareils ont été utilisés. Un pH-mètre Fischer AE150 doté d'une sonde de température a permis de mesurer en continu la valeur du pH d'un des bains. Il a été relié à un enregistreur de signal qui sert également au suivi de température avec des thermocouples collés en surface des béchers avec un scotch thermique (aluminium). Ces derniers sont constitués d'un matériau non compatible avec la solution et ne peuvent donc pas être immergés directement dans l'acide. L'idée est d'assurer le maintien constant à la température cible pendant toute la durée du vieillissement, en connaissant le rapport entre celle des parois et celle de la sonde du pH-mètre. Cette méthode a donc été utilisée pour ajuster manuellement la température des plaques chauffantes, après une phase préliminaire de calibration des moyens de mesure.

Deux campagnes de vieillissement de 1000 h ( $\approx 42$  jours) successives ont été menées, une pour chaque matériau. Le nombre de 20 éprouvettes par orientation ( $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ ) a été choisi afin de limiter l'encombrement des béchers (une orientation par bécher). Au prorata, le volume occupé par les éprouvettes a été estimé à environ 6% du volume total (solution et éprouvettes), ce qui est relativement faible. Les données compilées des trois thermocouples (1 par bécher) et du pH pour chaque matériau sont respectivement représentées sur les figures

2.7 (PA66) et 2.8 (PA6).

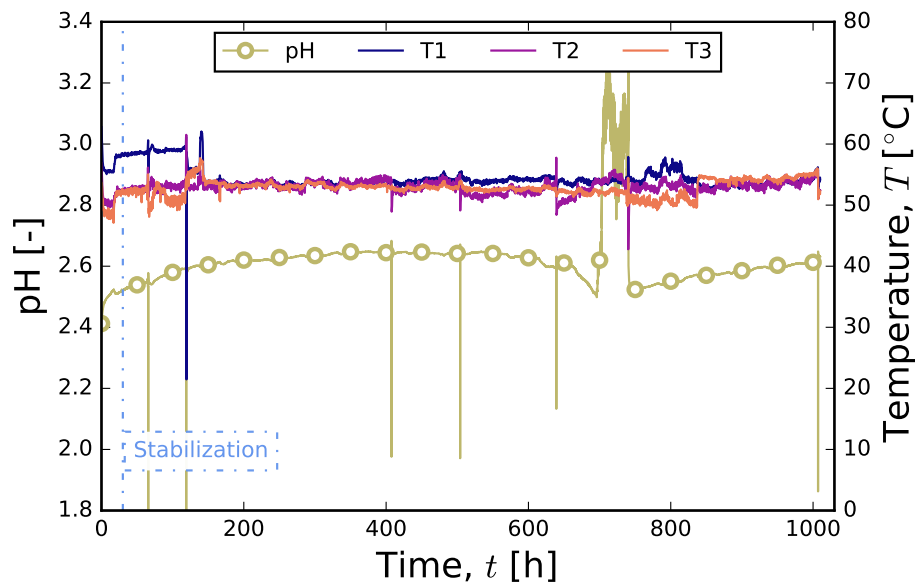


FIGURE 2.7 - Bilan des données acquises au cours des 1000 h de vieillissement en milieu EGR du PA66.

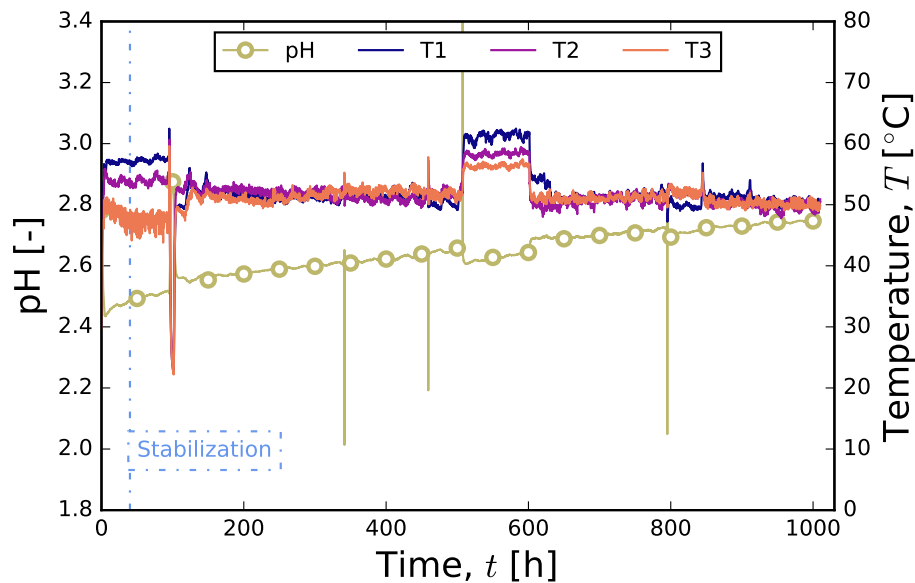


FIGURE 2.8 - Bilan des données acquises au cours des 1000 h de vieillissement en milieu EGR du PA6.

Une courte période de stabilisation ( $\approx 30$  h) est visible dans chaque cas ainsi que des pics de valeurs, particulièrement pour le pH, qui correspondent aux remplissages des béciers ( $\approx 300$  mL), et donc au retrait de la sonde, pour ajuster le niveau des bains. Ils sont moins fréquents dans le cas du PA6 (Figure 2.8), du fait de l'ajout d'un surplus de PTFE pour améliorer l'étanchéité. Ceci explique la montée croissante de la valeur de pH (jusqu'à 2,7) tout au long de la durée de vieillissement car moins de remplissages ont été effectués par rapport au PA66 (Figure 2.7). Cette dérive de pH rentre dans les normes du partenaire industriel pour la conception de ses solutions acides. Au final, toutes ces périodes (stabilisation, remplissage) sont négligeables vis-à-vis de la durée totale de vieillissement, et sont supposées sans effet sur la cinétique de dégradation. En revanche, le pic de température visible aux alentours

des 500 h dans le cas du PA6 (Figure 2.8) est dû à une coupure de courant, suivie par une surchauffe d'environ 7°C sur presque 3 jours, liée aux redémarrages des plaques chauffantes. Elle ne semble pas avoir changé la cinétique de dégradation de la solution puisque la valeur du pH retrouve la tendance observée juste avant cet événement. De plus, le temps de vieillissement restant est suffisamment long pour de nouveau stabiliser la concentration en eau aux conditions visées (60°C, RH100). La température moyenne, est légèrement supérieure à 50°C en surface, ce qui correspond à 60°C dans la solution. Ces données illustrent la stabilité sur le long terme de la solution, avec une valeur de pH qui varie très peu entre le début et la fin de chaque campagne. C'est en partie lié au fait qu'aucun élément, autre que les éprouvettes, n'a d'interaction directe avec la solution. Cette particularité est spécifique au montage, ce n'est pas aussi simple dans le cas du montage de vieillissement *in situ* présenté par la suite (Section 2.3.3).

## 2.2 Méthodes de caractérisation des effets du vieillissement

Une seule technique a été utilisée pour caractériser les conséquences physiques des vieillissements. Il s'agit de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), couramment utilisée pour étudier les transitions de phases des matériaux polymères et dans le cas présent caractériser la phase cristalline et la transition vitreuse. Deux moyens d'imagerie ont par ailleurs été utilisés pour l'observation des effets sur l'endommagement en surface et en volume : un microscope électronique à balayage (MEB) pour obtenir un grandissement suffisant pour atteindre l'échelle des fibres, et un microtomographe à rayons X ( $\mu$ -CT) pour l'exploration et la quantification 3D des mécanismes.

### 2.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : températures de transition

Un appareil Q20 de ThermalAnalysis Instruments (TA) a été utilisé pour l'analyse thermique par DSC. Pour chaque analyse, des petits volumes de matière de 10 à 12 mg ont été prélevés directement sur les éprouvettes, majoritairement en surface, afin de cibler les zones où les réactions entre le milieu et les éprouvettes sont majoritaires. De l'azote (50 mL/min) a été utilisé comme gaz inerte pour éviter les réactions entre l'échantillon et l'atmosphère du four. Chaque échantillon a été encapsulé dans des creusets standards en aluminium de chez TA. Les couples de creuset/couvercle ont été choisis afin d'avoir une masse d'aluminium identique entre les échantillons et la référence, vide de tout matériau, pour limiter les écarts de mesure. Chaque analyse est constituée de deux cycles successifs de montée et descente en température, avec un temps de stabilisation (5 min) au début et à la fin de chaque cycle. Une rampe de température de 10°C/min (notée  $\alpha_T$ ) a été imposée pendant ces étapes. Des gammes de température différentes ont été appliquées pour chaque partie (*thermique, acide*) de l'étude, elles sont reportées dans le Tableau 2.2.

L'analyse des thermogrammes permet notamment de repérer les zones de transition comme illustré par la Figure 2.9. Il est à noter que la convention choisie oriente les transformations exothermiques (endothermiques) vers les valeurs positives (négatives) du flux de chaleur. Les températures des pics de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) sont montées sur la figure. L'analyse des pics de fusion (endothermique) et de cristallisation (exothermique)



TABLEAU 2.2 - Paramètres utilisés pour les analyses DSC menées dans le cadre de cette étude.

Part	RH%	Low temp. [°C]	High temp. [°C]	Temp. ramp [°C]
Thermal	0	10	300	10
Acid	0	0	250 (or 300)	10

permet le calcul des enthalpies correspondantes,  $\Delta H_f = \text{Aire}_{\text{pic},f}/\alpha_T$  (fusion) et  $\Delta H_c$  (cristallisation). Ces dernières renseignent sur la proportion de phase cristalline présente dans le polymère. Le calcul se fait à partir de l'intégration des pics par rapport aux lignes de base de la courbe.

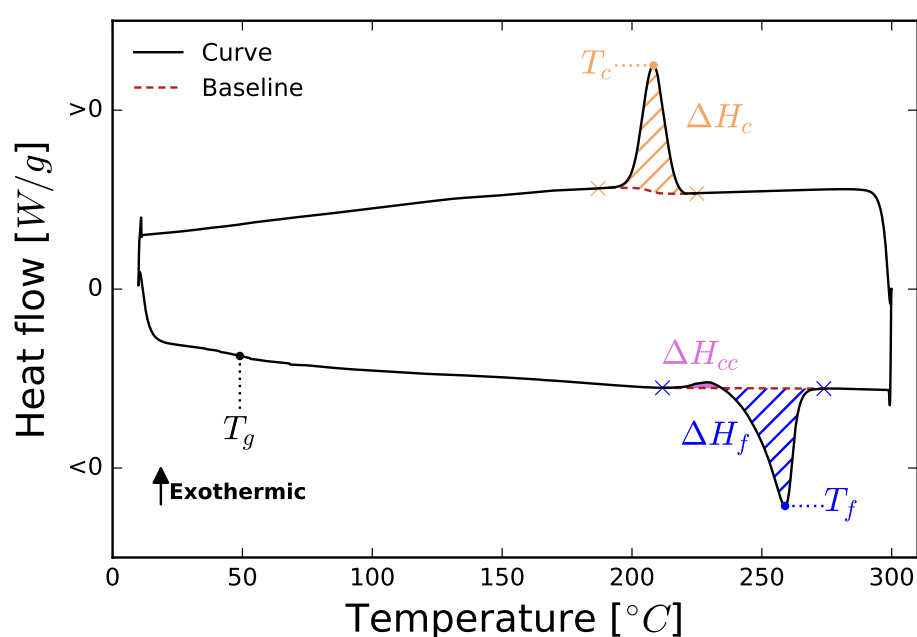


FIGURE 2.9 - Exemple de post-traitement d'un thermogramme de RedSV50 obtenue par DSC.

Il est à noter que comme il s'agit de matériaux renforcés en fibre de verre, celles-ci participent également à l'émission de chaleur. Elles doivent donc être prises en compte dans le calcul. La valeur mesurée est alors la somme du flux de chaleur associé à chaque phase rapporté à la masse totale de l'échantillon. De plus, les transitions de phase visibles sur la courbe ne sont induites que par la matrice, car les fibres de verre ne subissent aucune transformation dans les gammes de température visées. En revanche, comme le taux dans les échantillons prélevés n'est pas forcément constant et identique à celui du mélange de matière initial (35 ou 50% m.), le rapport massique de matrice ne peut pas être directement appliqué. Un protocole de mesure de la quantité de fibres a donc été utilisé. Les échantillons toujours encapsulés, après analyse, ont été placés dans un four à 500°C pendant 3 h pour pyrolyser la matrice. La proportion massique résiduelle de fibres ( $m_f$ ) a ainsi pu être mesurée, et utilisée dans un facteur multiplicatif (noté  $1/(1 - m_f)$ ) utilisé pour ne prendre en compte que la proportion massique effective de matrice. Celui-ci est directement intégré à l'Équation 2.1 associée au calcul du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ). Ce point est important et permet, entre autres, dans le cas du vieillissement thermique, de prendre en compte la diminution de quantité de



polyamide en surface des échantillons.

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f,100\%}(1 - m_f)} \times 100\% \quad (2.1)$$

où  $\Delta H_{f,100\%}$  correspond à la valeur pour un matériau 100% cristallisé.

## 2.2.2 Méthodes d'observations en surface et en volume

### 2.2.2.a Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en faisant interagir un faisceau d'électrons avec la matière. Dans cette étude, un microscope TESCAN VEGA3 a été utilisé. Le faisceau, accéléré par une tension d'accélération, balaye la surface selon une fréquence de balayage (en pixel/s). Plusieurs types d'électrons sont alors émis par la surface et captés par des détecteurs. Les électrons secondaires sont généralement utilisés pour capter les informations topologiques de la zone balayée. Pour détecter efficacement ces électrons il faut avoir un matériau conducteur. Or, le polyamide est un matériau isolant, il faut donc le revêtir d'une couche conductrice généralement par processus de métallisation. Dans cette étude, un pulvérisateur Cressington équipé d'une cathode en platine a été utilisé pour déposer une fine couche nanométrique ( $\approx 10$  nm). Un vide primaire a d'abord été effectué puis un courant de 30 mA a été appliqué pendant 30 s. Les échantillons ont été placés en hauteur, sur le trajet du plasma qui est attiré par une cible placée en contrebas comme montré sur la Figure 2.10.

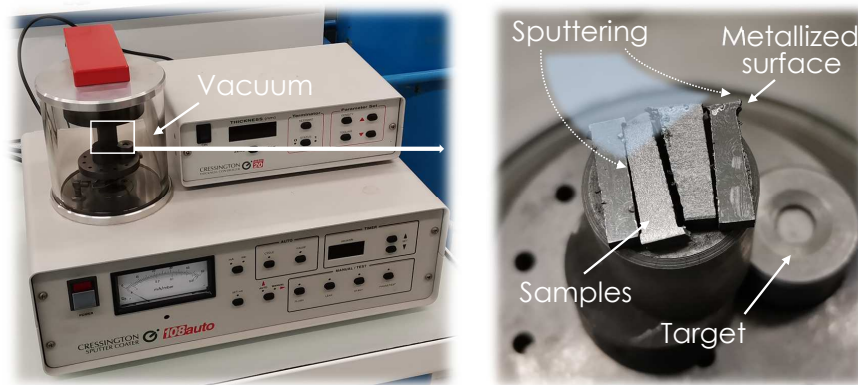
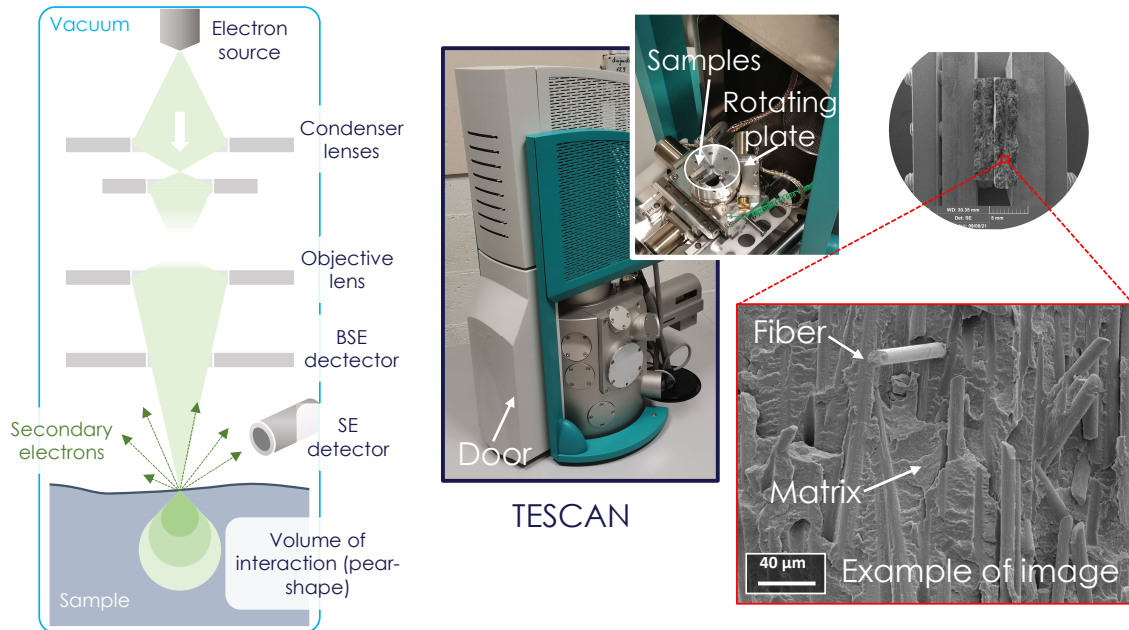


FIGURE 2.10 - Pulvérisateur Cressington et exemple de métallisation d'échantillons de RedSV50.

Dans le microscope, les échantillons ont été placés sur des pastilles conductrices et/ou tenus par un étau métallique en contact avec la platine rotative. Les observations ont toutes été réalisées avec une tension d'accélération de 10 kV qui représente un bon compromis sans dégrader le matériau avec une tension trop élevée. La distance de travail, distance entre la lentille objective et l'échantillon, a été adaptée en fonction du grandissement souhaité. La valeur de 8 mm a été utilisée pour l'étude rapprochée des faciès de rupture (grandissement  $> \times 1000$ ) tandis que la valeur de 22 mm a été utilisée pour les images d'ensemble (grandissement  $< \times 300$ ). Un schéma simplifié de la colonne du microscope ainsi qu'un exemple d'image obtenue sur un faciès de rupture sont illustrés par la Figure 2.11.



**FIGURE 2.11** - Microscopie électronique à balayage : schématisation simplifiée de la colonne ; microscope TESCAN utilisé dans l'étude et illustration du type d'image obtenue (échantillon rompu de polyamide renforcé par des fibres de verre courtes).

### 2.2.2.b Microtomographie par absorption des rayons X ( $\mu$ -CT)

La microtomographie par absorption des rayons X (RX) permet l'observation en 3D de défauts, de zones endommagées (fissures par exemple) ou de structures complexes (mousses, empilements ...). Elle est basée sur le contraste d'absorption des RX des différentes zones de l'échantillon observé. Son plus grand avantage réside dans le fait qu'elle est majoritairement non destructive, c'est à dire que l'échantillon n'est pas dégradé pendant l'analyse, rendant possible son utilisation même après plusieurs analyses successives. Le faisceau de RX est envoyé à travers un échantillon positionné sur une platine tournante, et un détecteur fixe enregistre plusieurs centaines de radiographies 2D selon un pas de rotation défini. Une radiographie est ainsi enregistrée par angle. Le volume en 3D est ensuite reconstruit à l'aide d'un algorithme de reconstruction spatiale. La Figure 2.12 présente le tomographe du laboratoire (UltraTom X-ray de RX Solutions) utilisé pour toutes les acquisitions de cette étude. Il est équipé de trois sources de RX et de deux détecteurs, le tout permettant une large gamme de résolutions pouvant atteindre le  $\mu\text{m}$ .

Dans cette étude, un seul des deux détecteurs a été utilisé, sa taille est de  $1536 \times 1920$  pixels. Chaque reconstruction en 3D a été obtenue avec 1440 images acquises sur des durées allant de 4 à 6 h par échantillon en fonction de la taille des zones analysées. Deux types de volumes ont été observés, avec des objectifs différents. Le premier (type a) concerne la détermination de la présence de fissures de taille conséquentes à plusieurs temps de vieillissement. Pour ces raisons, l'entièreté de la zone utile des éprouvettes Dogbone a été observée. Le second (type b) se concentre, à une échelle plus fine, sur des petits volumes prélevés au bord de l'échantillon afin de détecter des microfissures aux interfaces matrice-fibres. Les paramètres (tension, courant), les caractéristiques (résolution, volume) et un exemple d'image 2D sont donnés dans chaque cas dans le Tableau 2.3. La différence est clairement visible entre les

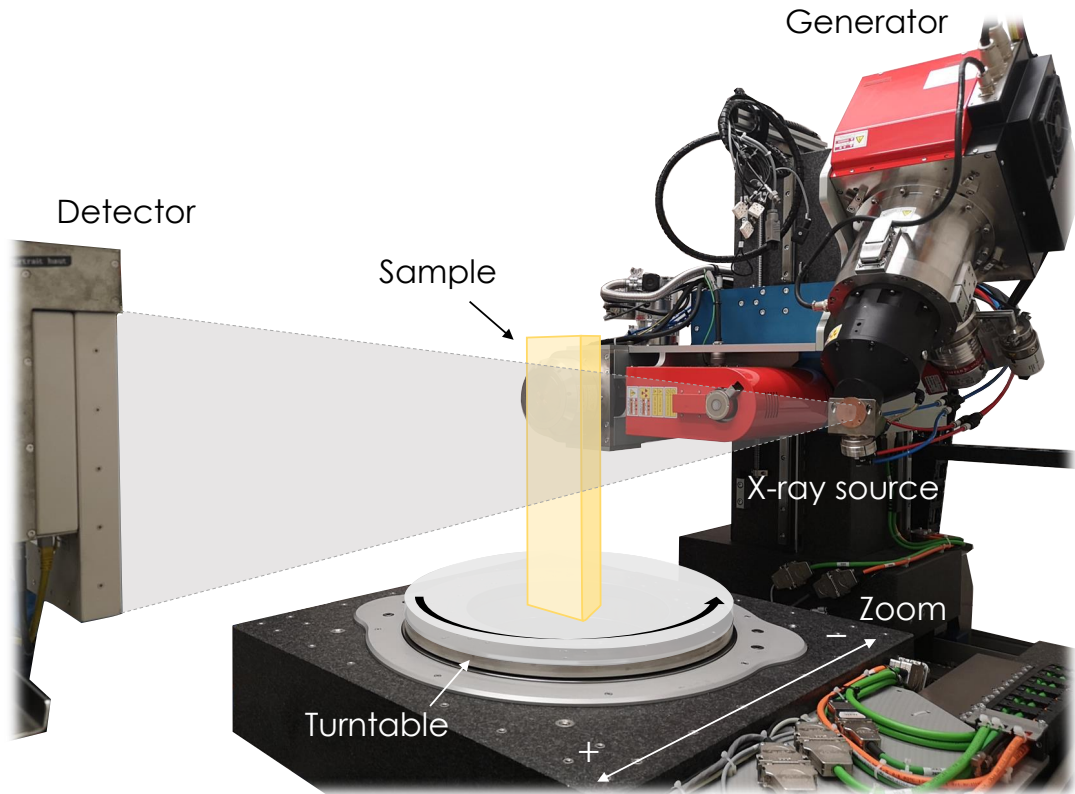


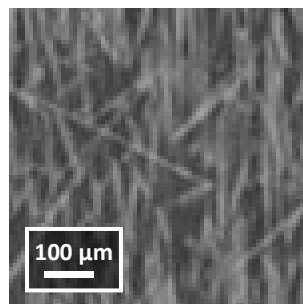
FIGURE 2.12 - Tomographe RX Solutions utilisé au laboratoire.

deux reconstructions, les fibres sont clairement distinctes de la matrice avec une résolution de  $2 \mu\text{m}$ .

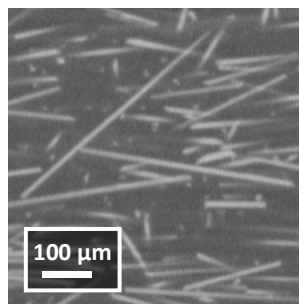
TABLEAU 2.3 - Paramètres, caractéristiques et exemple de tomographies réalisées dans le cadre de cette étude.

Case	Volume ( $\text{mm}^3$ )	Tension (kV)	Electric current ( $\mu\text{A}$ )	Resolution ( $\mu\text{m}$ )
a	480	60	100	8
b	22	100	150	2

a - resolution  $8 \mu\text{m}$



b - resolution  $2 \mu\text{m}$



Pour le traitement des images, deux méthodes ont été utilisées. La première, adaptée aux tomographies de basse résolution ( $8 \mu\text{m}$ ), est une méthode de segmentation par machine learning implémentée dans ImageJ (*Trainable Weka Segmentation*). Elle a été utilisée pour isoler les fissures. En revanche, la résolution est bien trop faible pour séparer les fibres de la matrice

et donc ces phases ont été considérées comme une seule par l'algorithme. Pour les autres tomographies (2  $\mu\text{m}$ ), un premier seuillage a été fait avec les outils classiques de segmentation, c'est à dire en choisissant une valeur de niveau de gris pour chaque phase. Cependant, à cause de l'hétérogénéité globale constatée sur un même volume, en comparant les histogrammes de niveaux de gris, cette méthode s'est avérée être inadéquate au cas d'étude. La principale cause est la présence d'artefacts induits par la géométrie anguleuse des échantillons ce qui empêche d'utiliser une unique valeur de niveau de gris. C'est pourquoi, une autre méthode plus efficace a dû être employée, elle est présentée sur la Figure 2.13. Elle est basée sur l'identification des paramètres de trois gaussiennes (notées  $gs_i, i = [1, 3]$ ) à partir de l'histogramme des niveaux de gris de chaque image du volume, et donc complètement automatisée avec un script Python. Chaque gaussienne est alors attribuée à une phase : fissures-extérieur ( $gs_1$ ), matrice ( $gs_2$ ) et fibres ( $gs_3$ ). Les valeurs déterminées sont ainsi rangées du niveau le plus sombre au plus clair. À l'issue de cette identification, le seuil séparant les deux premiers est choisi à partir de la moyenne des deux pics. La valeur seuil pour les fibres est prise égale à la moyenne de la troisième gaussienne. Un exemple très satisfaisant de l'application de cette méthode à une image est montré en bas de la Figure 2.13. Des résultats similaires pourraient être obtenus avec l'algorithme de seuillage *Intermodes*, basé sur les travaux de [PREWITT et MENDELSON 1966] et directement implémenté dans ImageJ, mais celui-ci ne considère que deux gaussiennes dans le calcul ce qui augmente l'erreur sur la détermination de la valeur seuil entre la matrice et les fissures (et l'extérieur).

Des essais mécaniques ont également été effectués sous tomographe afin de compléter l'étude des mécanismes d'endommagement associés aux différents types de vieillissement. Les essais ont tous été menés sur échantillons pré-sollicités en fatigue. Chaque essai a été interrompu dans les derniers instants précédant la rupture. Une machine de traction équipée d'une enceinte tubulaire en PEEK (-50 à 150°C) et d'une cellule de force de 25 kN a été positionnée sur la platine rotative du banc d'essai (Figure 2.14). Il est à noter que pour positionner l'éprouvette, le mors du haut doit être serré au préalable sur l'échantillon et rester dans cette position jusqu'à la mise en place du tube. Cette étape a été menée avec le plus grand soin afin d'éviter l'ouverture des fissures déjà présentes. Enfin, l'ajout du tube ne permet pas d'obtenir une résolution comparable à celle des observations précédentes. Sa valeur est fortement diminuée à environ 14  $\mu\text{m}$ . En contrepartie, une zone plus grande que la zone utile a pu être observée. Elle inclut notamment une partie des zones de congés des éprouvettes Dogbone, zones d'amorçage de rupture privilégiée pour les éprouvettes orientées à 0°.

Pour chaque échantillon, plusieurs acquisitions successives ont été effectuées comme illustré sur la Figure 2.15. Une première acquisition (i) a été menée à température ambiante et à charge nulle pour avoir un état de référence. Les échantillons ont ensuite été chauffés à 110°C et chargés afin de tenter d'ouvrir très légèrement les fissures créées lors des essais de fatigue. Ce point sera davantage discuté dans la Section 4.3.2 du Chapitre 4. Une deuxième acquisition (ii) a alors été effectuée dans ces conditions. Enfin, les échantillons ont été chargés jusqu'à rupture en effectuant une radiographie tout au long de l'essai (iii), permettant de visualiser la propagation finale de la rupture (iv). Il est à noter que l'objectif de ces essais reste qualitatif, sans lien quantifié avec la courbe force-temps (ou force-déplacement), pour

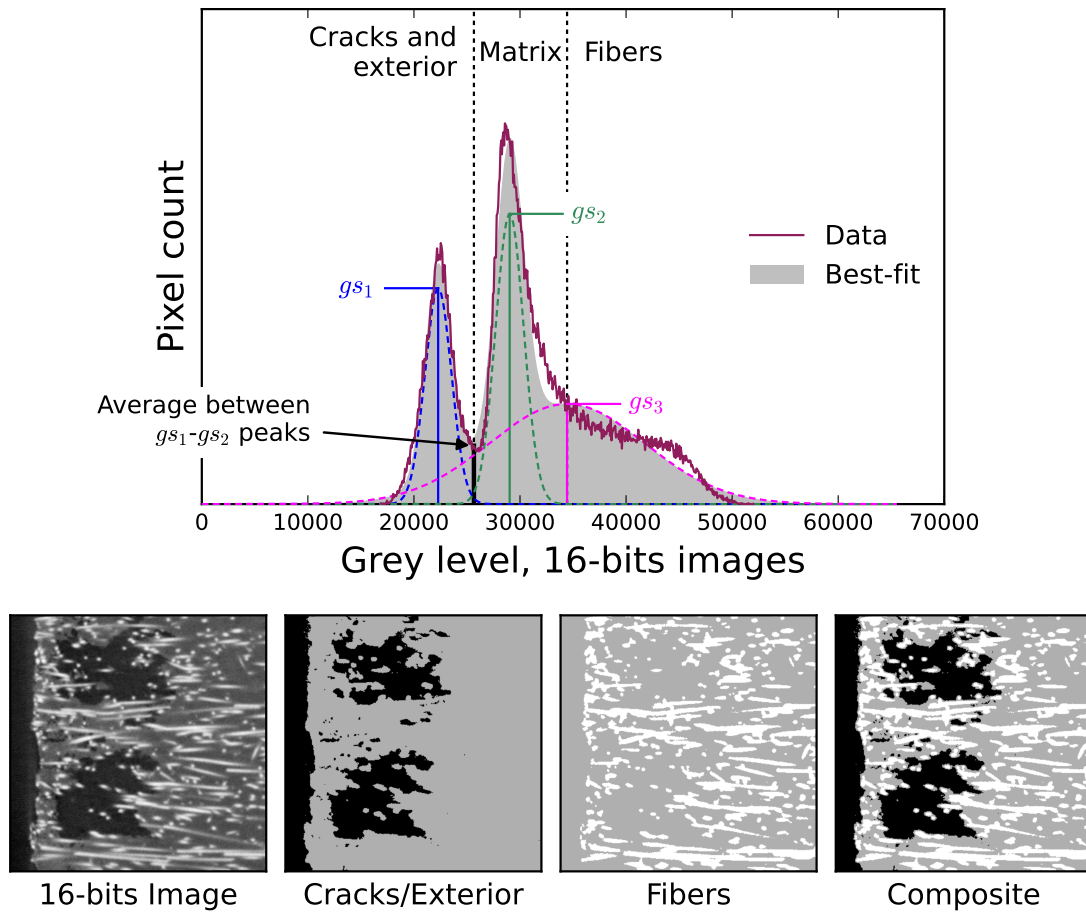


FIGURE 2.13 - Illustration de la méthode utilisée pour déterminer les valeurs de niveaux de gris associées à la matrice, aux fibres et aux fissures à partir de l'histogramme d'une image issue d'un volume reconstruit (résolution de 2  $\mu\text{m}$ ).

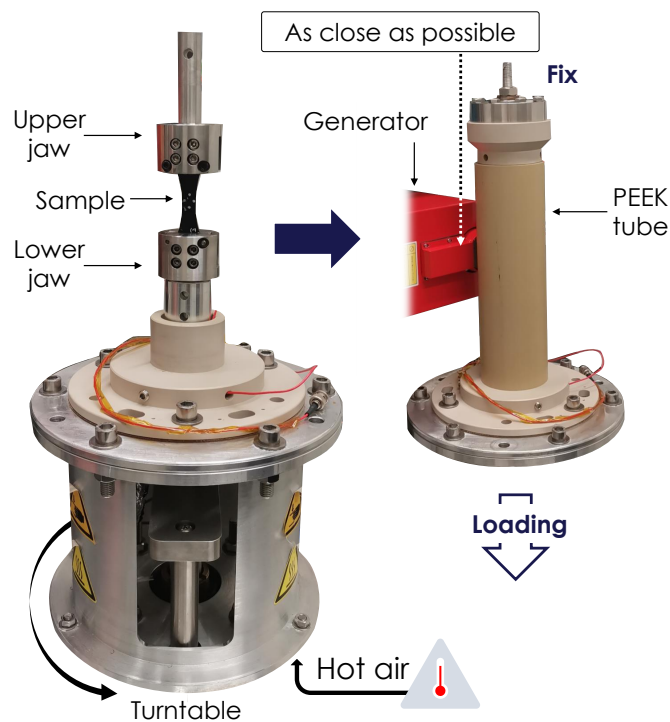


FIGURE 2.14 - Installation de l'équipement de traction sur le banc du tomographe RX.



faire le lien 3D-2D avec les faciès de rupture.

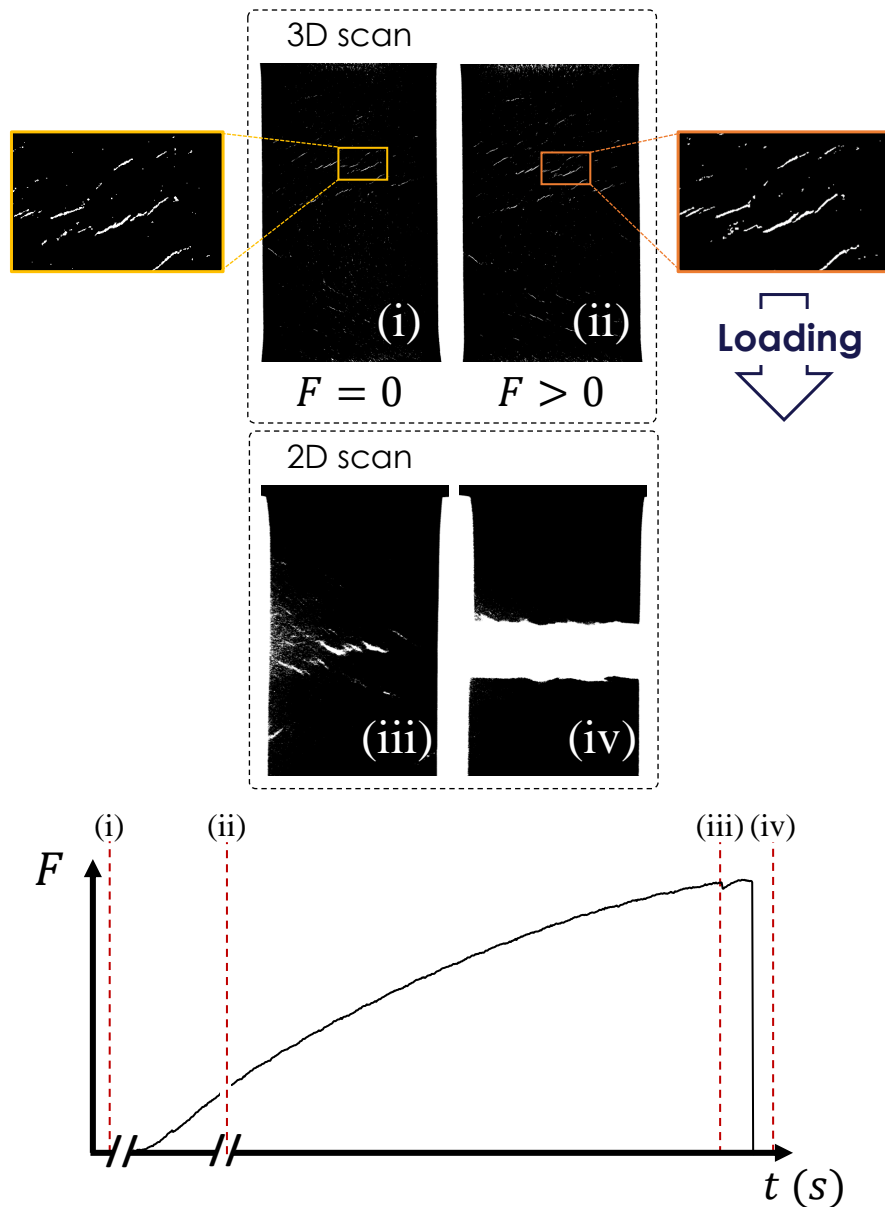


FIGURE 2.15 - Schéma d'un essai sous rayonnement X pour l'acquisition 3D des fissures pré-générées en fatigue.

### 2.3 Essais de fatigue

L'objectif principal de ces travaux était d'étudier les effets du vieillissement sur le comportement en fatigue dans des conditions proches de celles rencontrées dans l'application. Afin de s'en approcher le plus possible, les essais mécaniques ont été conduits dans les conditions atmosphériques de vieillissement. Pour les matériaux de la partie *thermique*, cela implique des essais majoritairement menés à la température de vieillissement en milieu sec, soit 200°C. Pour les matériaux de la partie *acide*, un milieu extrêmement humide est alors nécessaire. De plus, un essai de fatigue *in situ*, en immersion dans l'acide (solution EGR), a été développé afin d'étudier les effets de couplages entre le milieu et le chargement mécanique. Compte-tenu du nombre de matériaux et de conditionnements testés, l'étude a été restreinte

à un seul rapport de charge ( $R_\sigma = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ) égal à 0,1. Les essais ont donc été pilotés en charge imposée, en prenant soin de considérer la taille respective de la section utile de chaque éprouvette avant essai dans les données en contrainte.

**Normalisation des données :**

Pour des raisons de confidentialité, les grandeurs en contrainte ont toutes été normalisées par un même et unique facteur pour la totalité de l'étude, quel que soit le type de conditionnement/vieillessement considéré.

**2.3.1 Essais liés au vieillissement thermique**

Une seule machine a été utilisée pour tous les essais de la partie *thermique* (Figure 2.16). Les essais ont été conduits en atmosphère contrôlée (enceinte climatique) sur une machine de fatigue servohydraulique Instron 8802. Deux cellules de charges ont été utilisées : une cellule de 100 kN et une cellule de 4 kN pour les échantillons moins rigides qui nécessitent une meilleure précision à faible niveau de chargement. Les mors choisis sont des mors à vis, sans système d'auto-serrage. Une caméra (résolution 2 M pixels ; fréquence théorique de 100 Hz) positionnée à l'extérieur de l'enceinte a été utilisée pour suivre le déplacement de marqueurs peints à la surface de chaque échantillon à l'aide d'un unique patron pour toute l'étude. La position des marqueurs est ainsi la même pour tous les échantillons ; elle a été fixée dès le début de l'étude pour conserver la même erreur sur les mesures. Il est rappelé qu'avant chaque essai, les échantillons stockés en atmosphère sèche, ont été séchés une dernière fois à 80°C sous vide pendant 24 h. La température des essais est celle du vieillissement (200°C) avec une rampe de température de 13°C/min et un temps de stabilisation d'une heure au début de chaque essai. Un thermocouple, positionné au voisinage de l'éprouvette, permet de s'en assurer. L'écart entre la température interne du four et celle du voisinage a été mesurée comme étant inférieure au degré Celsius.

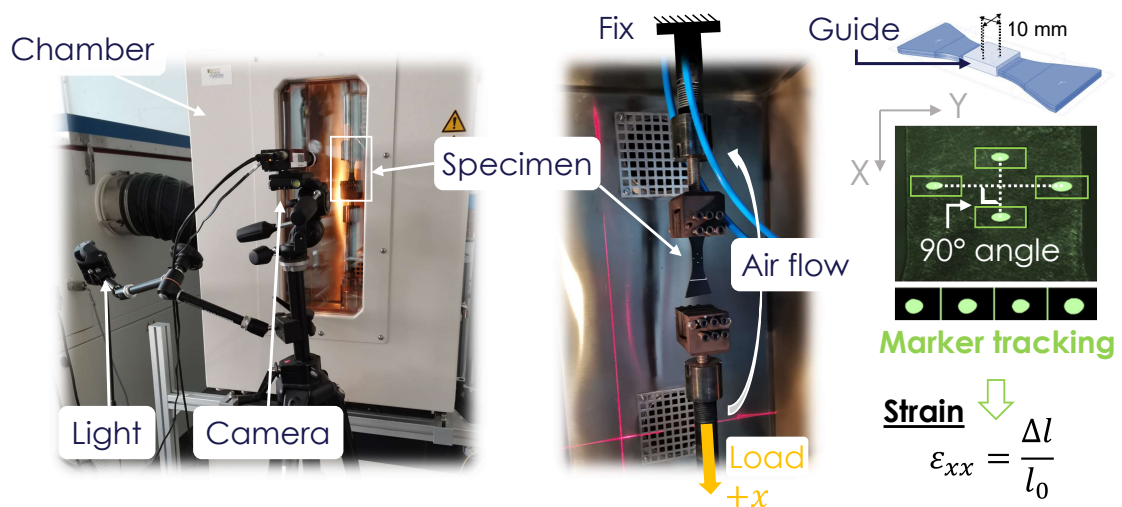


FIGURE 2.16 - Montage utilisé pour les essais de la partie *thermique* : machine Instron 8802 équipée d'une enceinte climatique et positionnement de la caméra pour suivre l'évolution de la déformation par méthode de suivi de marqueurs.

La fréquence initiale des essais est fixée à 10 Hz pour réduire au maximum le temps d'essai, au vu de l'étude simultanée de deux matériaux, de trois orientations et de deux états (vieilli, non vieilli). Cependant, la fréquence d'acquisition maximale de la caméra (33 Hz) ne permet pas d'avoir une définition suffisante des boucles d'hystérèse. Or, ces boucles sont nécessaires à deux niveaux dans ce travail pour le dimensionnement en fatigue : d'une part pour calculer certains *Fatigue Indicator Parameters* (FIP) expérimentaux et, d'autre part, pour l'identification inverse de la loi de comportement de la matrice en entrée de l'approche de dimensionnement multi-échelles *Through Process Modelling* (TPM)(Chapitre 6). La solution choisie a été d'insérer par intermittence des courts blocs de cycle à 1 Hz, au cours desquels s'effectue l'acquisition des boucles (Figure 2.17(a)). Les crêtes des boucles sont également enregistrées tout au long de l'essai. Les décrochages de déformation moyenne liés aux changements de vitesse correspondent aux segments horizontaux de la courbe associée au second axe en ordonnée de la Figure 2.17(a). Ils correspondent aux premiers cycles des blocs à 10 Hz. Le schéma de chargement choisi est constitué de blocs de 200 cycles à 10 Hz (puis de blocs de 1000 cycles à partir des 20000 cycles), entrecoupés par des blocs de 6 cycles à 1 Hz (Figure 2.17(b)). Les paramètres correcteurs PID (proportionnel, intégral et dérivé) ont dû être adaptés pour respecter la consigne.

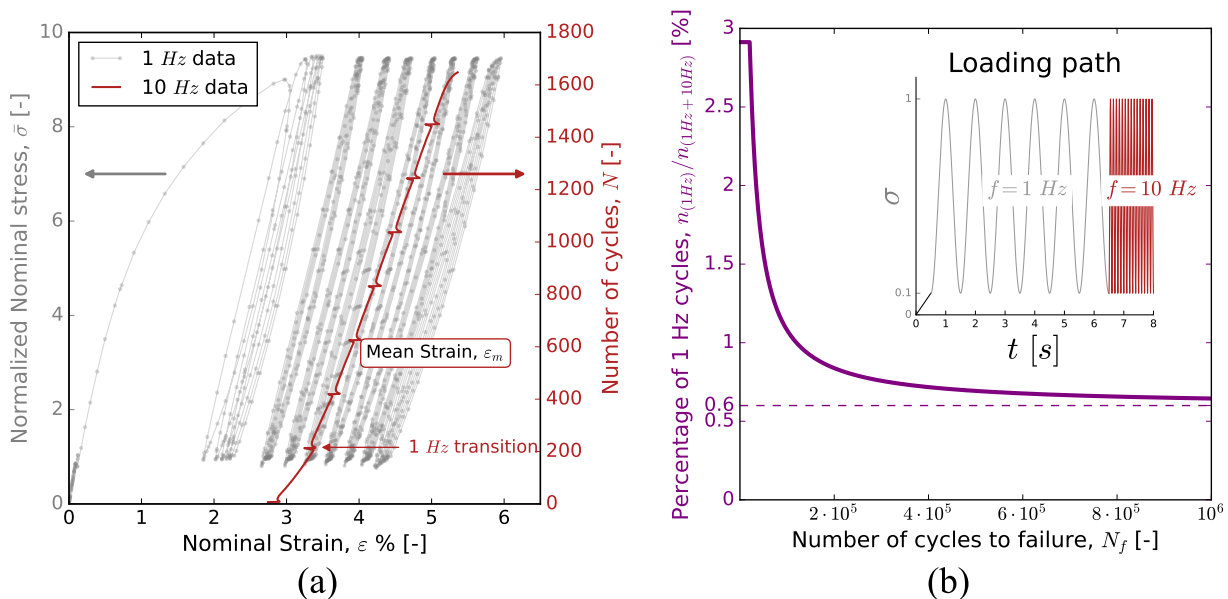


FIGURE 2.17 - Essai de fatigue avec chargement par bloc de fréquences alternées 1 et 10 Hz : (a) exemple de données enregistrées au cours d'un essai et (b) évolution de la proportion relative de cycle à 1 Hz en fonction du nombre de cycles total à la rupture ( $N_f$ ).

Les matériaux thermoplastiques sont connus pour être très sensibles aux vitesses de chargement. En fatigue, cela induit en général un phénomène local d'auto-échauffement. De nombreuses études ont permis de statuer sur les effets néfastes en découlant, notamment la rupture prématurée bien en deçà des durées de vie normalement attendues. Des essais à fréquence fixée (1 ou 10 Hz) ont alors été effectués et comparés aux essais en fréquences alternées afin d'en étudier l'influence ainsi que celle de l'histoire de chargement. Cette étude a été faite sur le RedSV50 non vieilli, en supposant un comportement analogue en fatigue pour le matériau vieilli. Les résultats sont reportés sur la Figure 2.18 sous forme de courbe S-N (contrainte maximale-nombre de cycles à rupture). Les durées de vie obtenues sur les



essais effectués à 10 Hz sont très proches de celles des essais en fréquences alternées et toujours comprises dans les intervalles de prédiction quel que soit le niveau de contrainte ou l'orientation considérée. En revanche, les essais menés entièrement à la fréquence de 1 Hz présentent des durées de vie plus importantes aux forts niveaux de contrainte. Cet effet s'exprime de la même manière pour toutes les orientations. Bien que les points associés aux essais à fréquence fixée soient peu nombreux par rapport à ceux des essais en fréquences alternées, la similitude de comportement à travers les orientations est suffisante pour statuer que l'effet du changement de fréquence est négligeable. Ceci n'est que peu surprenant au vu de la proportion relative de cycles à 1 Hz, d'autant plus qu'elle décroît à mesure que le cyclage augmente comme illustré par la Figure 2.17(b).

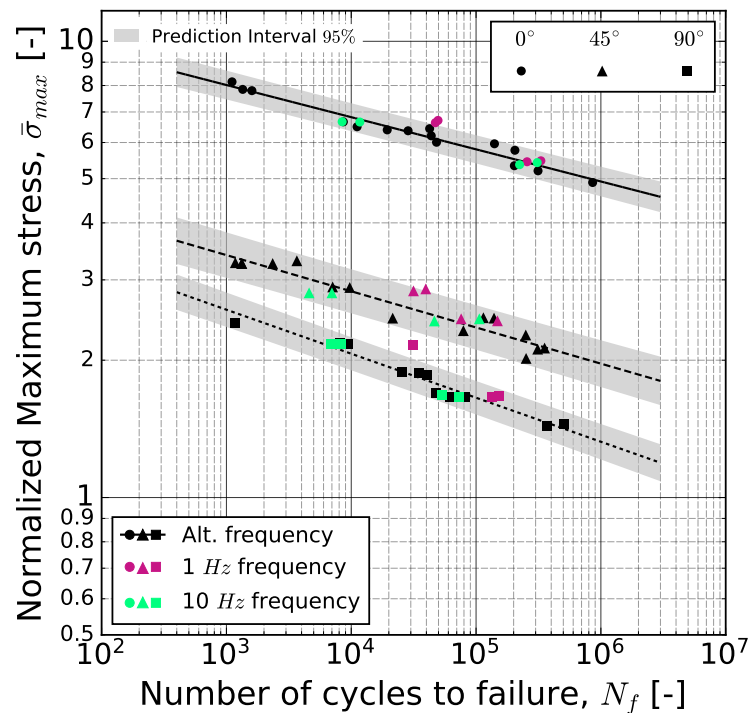


FIGURE 2.18 - Courbes S-N en contrainte normalisée obtenues lors d'essais de fatigue en fréquence alternée (1-10 Hz) ou fixée (1 ; 10 Hz) pour les 3 orientations du RedSV50. Les intervalles de prédiction sont définis à partir des essais en fréquences alternées.

### 2.3.2 Essais en milieu aqueux tempéré

Plusieurs machines ont été utilisées pour les essais de la partie *acide*. Le Tableau 2.4 donne un aperçu global de tous les essais menés dans cette partie. La température choisie est de 60°C.

TABLEAU 2.4 - Bilan des campagnes d'essais "classiques" de la partie *acide* (60°C).

n# of campaign	Machine	State	environment	Frequency, f
1	MTS Insight 100	RH90	Air	3
2	Instron 8802	RH90	Air	3
3	Instron 8874	RH100	EGR	1

Une première campagne d'essais sur matériaux composites dans l'état de référence (RH90)

a été conduite par Domo CHEMICALS sur une machine servohydraulique MTS Insight 100 équipée d'une enceinte climatique. La fréquence choisie pour ces essais était de 3 Hz et l'acquisition des données a été effectuée avec un extensomètre MTS (base de 12,5 mm).

Une seconde campagne a été conduite au laboratoire sur la même machine que celle utilisée dans le cadre de la partie *thermique* en conservant la même instrumentation mais avec une fréquence de 3 Hz et des essais en humidité RH90 (Figure 2.16). Cette campagne a été menée sur les matériaux composites vieillis 1000 h dans l'EGR afin de cibler l'effet d'un pré-vieillissement, comparativement à la première campagne.

Une troisième et dernière campagne d'essais *in situ* a été menée sur échantillons non vieillis (et vieillis) reconditionnés dans l'état de référence, sur la machine équipée de l'enceinte d'immersion dans l'acide spécialement développée pour cette étude et présentée dans la Section 2.3.3. Ces essais ont alors été conduits à la fréquence de 1 Hz afin de laisser davantage de temps aux éventuelles réactions entre le composite et le milieu EGR. Des essais complémentaires en immersion dans l'eau déminéralisée (RH100) ont également été menés pour discriminer l'effet de l'eau de celui du milieu EGR.

### 2.3.3 Développement d'un essai en immersion dans l'acide (EGR)

L'un des objectifs de ces travaux était de comprendre le lien entre le chargement, la durée de vie, et les effets éventuels du couplage du milieu et la sollicitation mécanique. Le milieu EGR regroupe à la fois des conditions de température et d'humidité particulières mais aussi un niveau d'acidité bas très peu étudié dans la littérature. Une enceinte spécifique a donc été développée pour garantir des conditions homogènes et stables dans la durée.

#### 2.3.3.a Prérequis

La solution EGR comme milieu d'essai impose un cahier des charges précis résumé ici en quelques lignes :

- L'enceinte doit être dimensionnée pour résister à la solution EGR, à part certaines pièces considérées comme des consommables (et donc remplaçables).
- La solution doit être homogène dans l'enceinte au cours du temps.
- La solution doit rester stable sur une période minimale de temps, assez grande pour correspondre avec des durées d'essai classiques (jusqu'à  $10^6$  cycles). Ce critère de stabilité est le pH de la solution. Le suivi de composition est en dehors du cadre de cette étude.
- L'enceinte doit permettre la régulation de la température du liquide (0 à 80°C) et la plus grande homogénéité possible.
- L'enceinte doit être isolée du milieu extérieur en limitant au maximum les fuites et l'évaporation du liquide et permettre la sollicitation mécanique d'échantillons.
- L'enceinte doit permettre l'accès visuel à l'échantillon.

#### 2.3.3.b Conception de l'enceinte

Pour répondre au cahier des charges, plusieurs entités ont été sollicitées. L'enceinte a été développée par l'équipe technique du laboratoire, en lien avec des experts de Domo

Chemicals pour le choix des matériaux et du revêtement des pièces pour limiter les effets de corrosion. La Figure 2.19 illustre l'enceinte selon différents points de vue : la vue schématisée (2.19(a)), la vue isométrique (2.19(b)) et la vue réelle (2.19(c)).

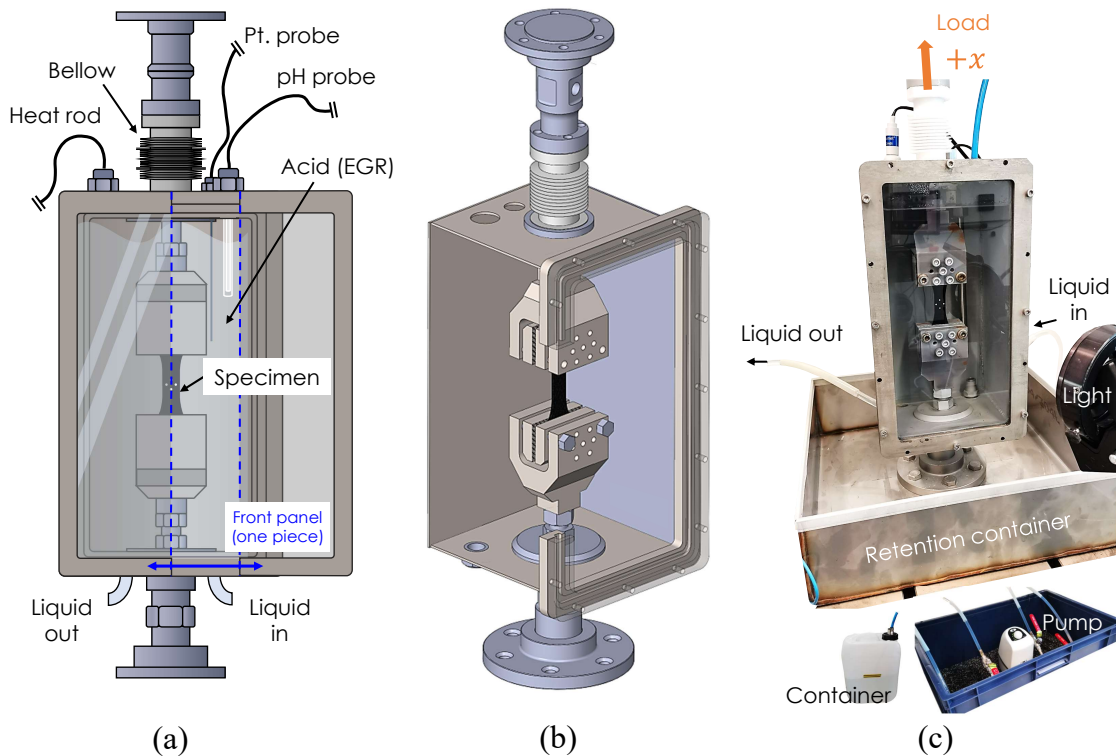


FIGURE 2.19 - Enceinte pouvant accueillir la solution EGR : (a) vue schématisée, (b) vue isométrique et (c) photo de l'enceinte installée sur la machine de fatigue.

Les points importants sont indiqués sur la première vue. Le volume interne de l'enceinte est de 8 L. Le matériau choisi est un acier inoxydable 316L. Cet acier est généralement utilisé dans les applications en milieu corrosif. Pour limiter les risques de corrosion, du PTFE en spray a été vaporisé sur toutes les pièces en contact direct avec l'acide, y compris les parois internes de l'enceinte. Pour suivre la déformation des éprouvettes, un panneau frontal avec une vitre en verre borosilicaté a été choisi. Sa grande taille permet de suivre le niveau de la solution et le déroulement des essais en général. Deux sondes ont été installées : une première pour la régulation de température (sonde platine PT100) et une seconde pour mesurer le pH (pH-mètre Fischer AE150). Un thermoplongeur 1000 W, relié à la sonde platine, a été utilisé pour le chauffage du liquide. Il a été réglé (avec les paramètres PID) à 40% de sa puissance maximale afin d'éviter l'ébullition de la solution proche de la zone de chauffe. Le remplissage de l'enceinte est effectué à l'aide d'un système de tuyaux en PTFE connectés à une pompe et au bidon (en *polyéthylène haute densité*, PE-HD) de solution (Figure 2.19(c)). L'étanchéité est assurée par des connecteurs rapides, également en 316L. Un bac de rétention a été placé en dessous par sécurité. Enfin, un soufflet positionné en haut de l'enceinte assure la connexion avec la traverse, il empêche ainsi le rejet vers l'extérieur des vapeurs acides.

Des tests préliminaires ont été effectués pour choisir la peinture des marqueurs en surface des échantillons. Différentes peintures ont été appliquées sur des échantillons immergés dans l'acide chauffé. Le spray en PTFE a été utilisé comme référence car inerte à la solution EGR. Ces tests ont montré qu'il était nécessaire d'avoir une peinture à l'eau, de préférence adaptée

aux conditions extérieures. La peinture retenue possède des propriétés d'anti-corrosion qui empêche notamment l'infiltration de l'humidité, et donc le gonflement des marqueurs. Ces tests ont été conduits sur des périodes bien supérieures à la durée maximale des essais de fatigue.

La stabilité chimique de la solution a été regardée au cours de neuf essais de fatigue successifs, effectués en gardant la même solution afin d'estimer le temps de dégradation et donc de renouvellement du liquide. L'indicateur choisi est le même que celui utilisé pendant le vieillissement dans le milieu EGR, c'est à dire le pH (voir la Section 2.1.3). La Figure 2.20 montre l'évolution du pH du milieu, du premier essai jusqu'au dernier, sans les phases préliminaires de stabilisation de la température. Les données sont représentées en fonction du nombre de cycles cumulé ( $N_c$ ) et une moyenne mobile affiche la valeur mesurée par le pH-mètre, sans bruit d'acquisition.

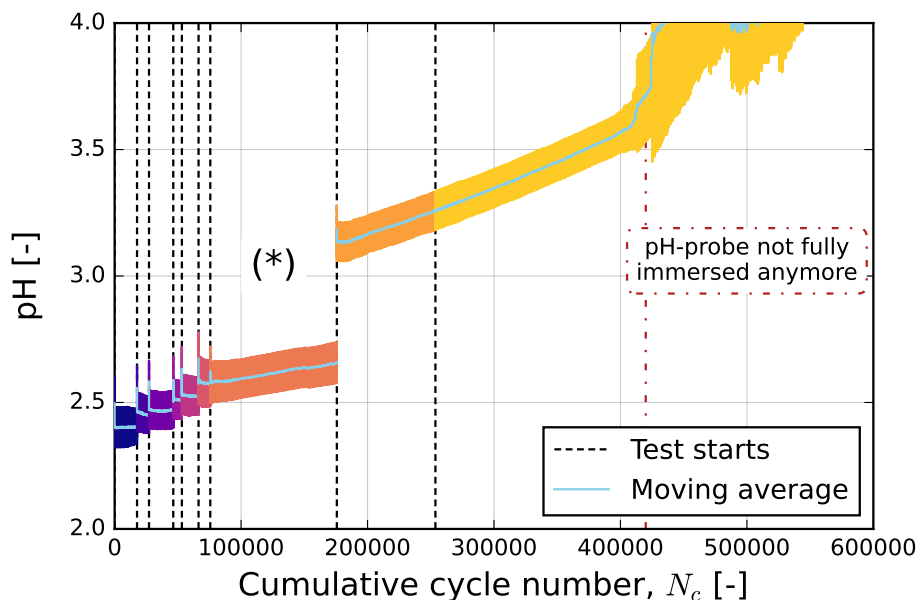


FIGURE 2.20 - Évolution du pH de la solution EGR au cours de 9 essais de fatigue successifs (hors phases préliminaires de stabilisation de la température). Le début de chaque essai est indiqué par un trait vertical en pointillé.

Cette représentation montre une dérive de la valeur du pH, qui tend à s'accélérer avec le temps. Un saut de pH est également visible autour de la valeur cumulée de  $1,8 \cdot 10^5$  cycles. Il est attribué au fait que l'essai marqué par une (\*) s'est terminé en fin de semaine, sans possibilité de changer l'échantillon. La solution a donc continué à travailler en température pendant 2 jours en continu entre les deux essais. La Figure 2.21 représente la courbe ajustée en nombre de cycles correspondant à ce temps intermédiaire. Un critère de changement de solution a été choisi : il correspond à un écart de +1 avec la valeur de pH initiale de la solution avant de changer la solution, c'est-à-dire à  $\text{pH}=3,5$ . Sur la figure, le signal bruité à l'extrémité droite de la courbe est dû à une baisse du niveau global du liquide ( $\approx 300$  mL), suffisante pour limiter l'immersion de l'électrode. Ces essais de réglage ont permis de jauger la quantité de liquide nécessaire (6,3 L) pour éviter ce genre de problème sur les gammes de temps des essais de l'étude.

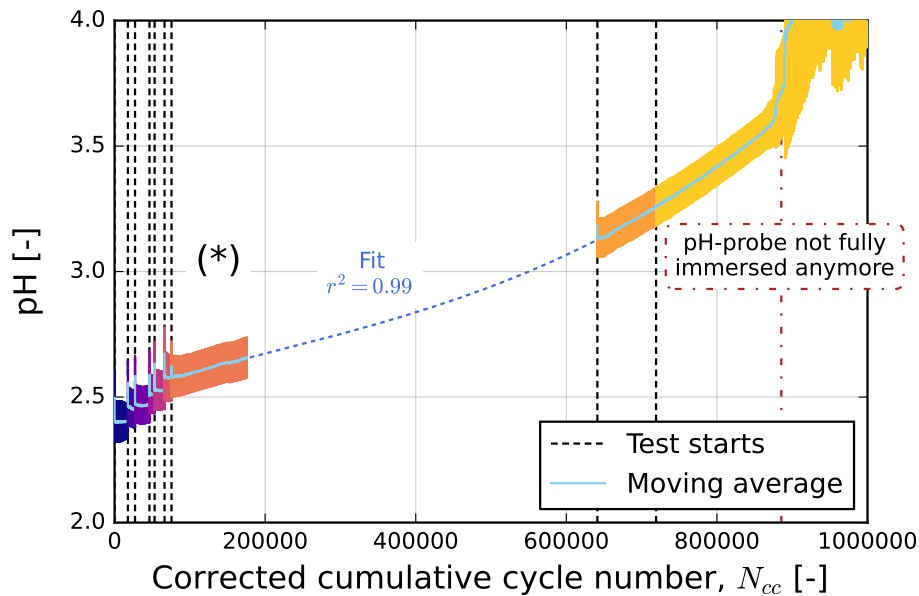


FIGURE 2.21 - Évolution du pH de la solution EGR au cours de 9 essais de fatigue successifs (hors phases préliminaires de stabilisation de la température) avec correction du nombre de cycles cumulé ( $N_{cc}$ ). Le début de chaque essai est indiqué par un trait vertical en pointillé.

### 2.3.3.c Influence du milieu sur les mesures en cours d'essai

Contrairement aux essais de la partie *thermique*, le liquide présent dans l'enceinte pourrait avoir une influence sur la qualité des mesures de déformation. En effet, au cours de l'essai, la solution circule en permanence dans le système pour assurer son homogénéité ce qui pourrait perturber le suivi des marqueurs. Des tests de vérification ont donc été menés. Des essais ont été effectués successivement sur un seul et même échantillon en appliquant le même trajet de chargement (déplacement de +1 mm, maintien en charge puis retour à la charge nulle) et en ajoutant à chaque fois un des trois facteurs susceptibles d'influencer les mesures. Ainsi, les mesures ont été effectuées avec l'ajout successif : de la porte vitrée (YNN), de l'eau (YYN) et de l'agitation de l'eau causée par la pompe (YYY). Dans chaque configuration, un facteur utilisé est noté avec un « Y » et avec un « N » dans le cas contraire. La référence, sans aucun milieu, est notée « NNN ». Les résultats sont présentés sur la Figure 2.22. Les mesures de déformation par suivi de marqueurs sont représentées pour chaque configuration en parallèle du déplacement de la traverse.

À part pour le premier essai effectué sur l'échantillon vierge (NNN), où l'évolution de la déformation n'est pas linéaire à cause d'effets irréversibles associés au comportement du composite, les valeurs de déformation obtenues au cours du chargement sont bien identiques pour toutes les configurations testées. Ces essais démontrent que l'influence d'un milieu liquide en mouvement est négligeable.

Enfin, une remarque importante concerne la période de stabilisation du milieu EGR avant chaque essai. Lors du chauffage de la solution, des bulles d'air ont tendance à apparaître en surface des échantillons. En apparaissant, elles peuvent se trouver à proximité des marqueurs et donc perturber la mesure de déformation en décalant le barycentre de la fenêtre autour des marqueurs d'une valeur de  $\Delta\epsilon_{I,II}$  non nulle, comme montré sur la Figure 2.23. L'erreur sur la mesure est directement une conséquence de l'algorithme utilisé. Les déformations calculées

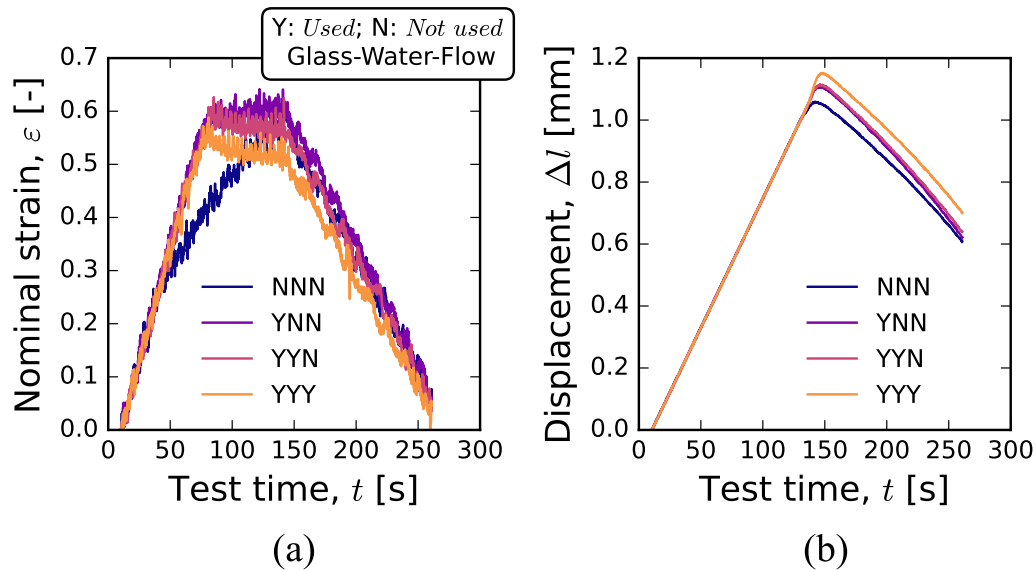


FIGURE 2.22 - (a) Influence des conditions expérimentales sur la mesure de déformation obtenue par méthode de suivi de marqueurs. (b) Déplacement de la traverse correspondant. Dans chaque configuration, un facteur d'influence des mesures utilisé est noté avec un "Y" et avec un "N" dans le cas contraire.

à partir du déplacement de la traverse et des marqueurs sont représentées en fonction du temps sur le graphique en bas de la figure. Des images enregistrées à différents temps de l'essai sont également représentées en haut. Il est possible de voir qu'après environ 2 h, les bulles disparaissent totalement pour toute la durée restante de l'essai.

Ces données montrent clairement la transition entre la période où les bulles d'air sont présentes ( $\Delta\varepsilon_{I,II} \neq 0$ ) et le moment où elles disparaissent ( $\approx 4200$  s,  $\Delta\varepsilon_{I,II} = 0$ ), laissant place à une mesure cohérente de la déformation si l'on considère la courbe machine de référence. La mesure de déformation obtenue par la caméra rattrape alors le régime d'évolution linéaire visible sur la courbe machine pour le restant de l'essai. Afin d'éviter ce problème, une période de stabilisation de 3 h a été imposée au début de chaque essai.

#### 2.3.4 Post-traitement des données

Comme mentionné dans le Chapitre 1, plusieurs critères de fatigue seront utilisés dans cette étude. Ils sont majoritairement basés sur des paramètres mécaniques/énergétiques, appelés FIP, qui peuvent être obtenus à partir de l'analyse des boucles d'hystérèse dans le cas d'un chargement de fatigue uniaxiale. Ces grandeurs sont prises à mi-vie, considérée comme un état stationnaire, et seront notées avec un symbole (\*) dans la suite de l'étude. Elles sont généralement tracées en fonction du nombre expérimental de cycles et ce jusqu'à la rupture. Cet instant est appelé nombre de cycles à la rupture et est noté  $N_f$ . Une brève description de chaque indicateur utilisé dans cette étude est fournie dans ce qui suit, avec l'appui de la Figure 2.24.

**Module apparent.** Le module apparent ( $E_{app}$ ) ou module sécant est le rapport entre l'amplitude de contrainte ( $\Delta\sigma$ ) et l'amplitude de déformation ( $\Delta\varepsilon$ ) où  $\Delta$ , l'amplitude, est définie comme  $\Delta\mathfrak{X} = \mathfrak{X}_{max} - \mathfrak{X}_{min}$  (Figure 2.24(a)).

**Vitesse de déformation moyenne cyclique.** La vitesse de déformation moyenne cyclique

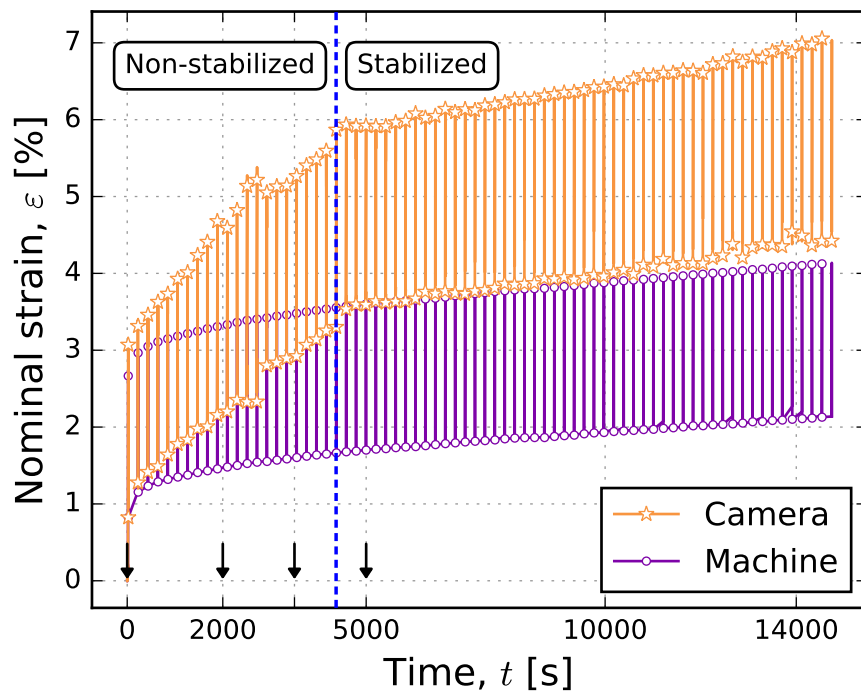
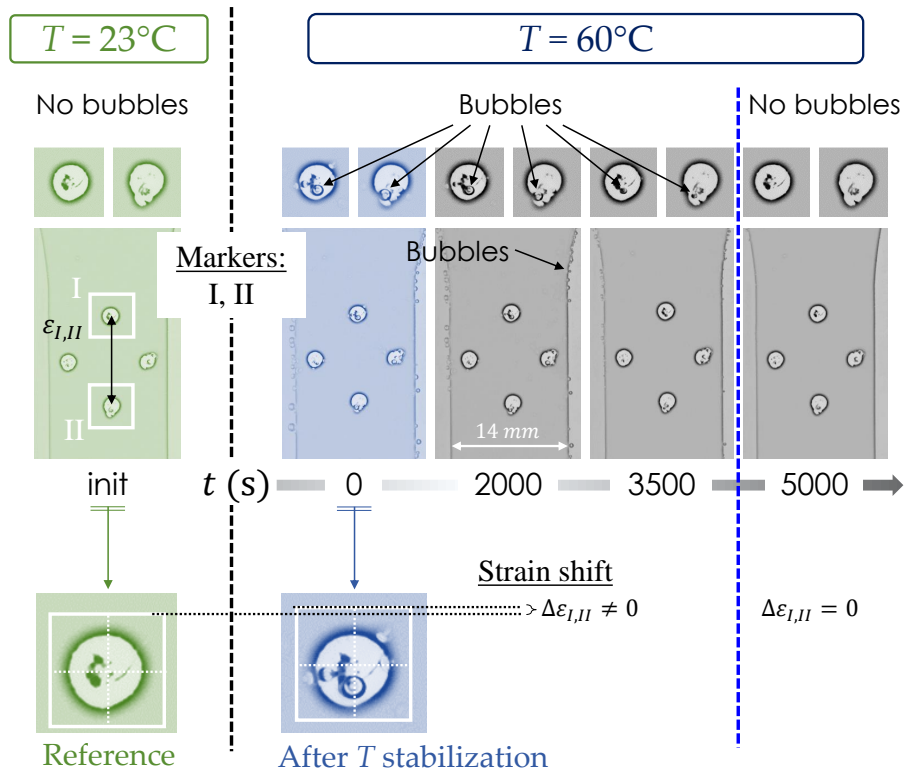


FIGURE 2.23 - Influence des bulles d'air générées au cours de l'augmentation de température de la solution EGR pendant la phase de stabilisation sur la mesure de déformation obtenue par méthode de suivi de marqueurs.



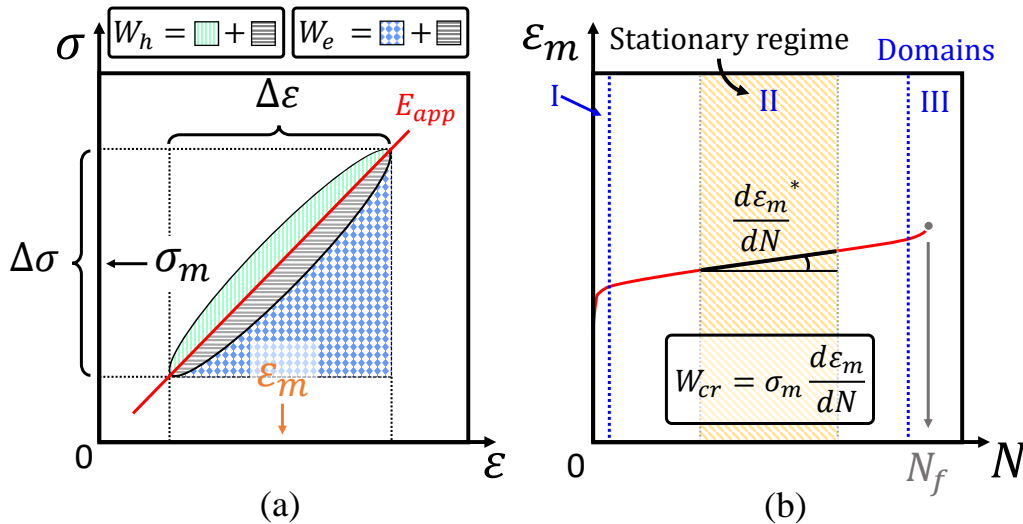


FIGURE 2.24 - Grandeurs mécaniques utilisées pour le calcul des critères de fatigue : (a) détermination à partir des boucles d'hystérèse et (b) à partir de l'évolution de la déformation moyenne axiale jusqu'à la rupture.

correspond à la pente de la déformation moyenne ( $\varepsilon_m = (\varepsilon_{\max} + \varepsilon_{\min})/2$ ) par rapport au nombre de cycles ( $N$ ). Elle peut être écrite selon la formule  $\dot{\varepsilon}_m = \partial\varepsilon_m/\partial N$ . Comme illustré sur la Figure 2.24(b), la pente diminue rapidement après les 100 premiers cycles (régime I), pour atteindre un régime stationnaire (II), suivi d'une augmentation rapide près de la rupture finale (régime III; 90% de  $N_f$ ). Dans ce travail, la déformation utilisée dans le calcul est la déformation axiale nominale mesurée dans la direction de chargement, c'est-à-dire dans le sens longitudinal des éprouvettes ( $x$ ).

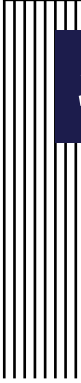
**Densité d'énergie de fluage.** La densité d'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) est le produit de la vitesse de déformation moyenne cyclique par la contrainte moyenne ( $\sigma_m$ ) (Figure 2.24(b)).

**Densité d'énergie d'hystérèse.** La densité d'énergie d'hystérèse ( $W_h$ ) correspond à l'aire du cycle, elle est liée à la densité de l'énergie dissipée et stockée du matériau soumis à la fatigue (Figure 2.24(a)). Expérimentalement, la méthode des trapèzes est utilisée pour le calcul, ce qui revient à écrire  $W_h = \int_{\text{cycle}} \sigma d\varepsilon$ .

**Densité d'énergie de déformation élastique.** La densité d'énergie de déformation élastique ( $W_e$ ) est équivalente à l'aire sous le module apparent (Figure 2.24(a)). Elle peut s'écrire de la forme suivante  $W_e = \frac{1}{2}\Delta\sigma^+\Delta\varepsilon$ . Il convient de noter que cette quantité ne peut être calculée que pour des valeurs de contrainte et de déformation positives, sinon il faut utiliser la densité d'énergie cyclique ( $W_c = \frac{1}{2}\Delta\sigma^-\Delta\varepsilon$ ) pour des rapports de charge négatifs, où au moins une des composantes de la contrainte est négative.

Ces FIP interviennent dans différents critères dont l'évolution sera présentée au cours des Chapitres 4 et 5.





# **3 Influence des vieillissements sur l'intégrité structurelle du composite en lien avec l'évolution de la matrice**

## **Sommaire**

---

3.1	Influence du vieillissement thermique . . . . .	73
3.1.1	Suivi des pertes de masse . . . . .	73
3.1.2	Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité . .	75
3.1.3	Évaluation du pré-endommagement . . . . .	79
3.1.3.a	Analyse de l'état de surface . . . . .	80
3.1.3.b	Analyse en volume de la microstructure . . . . .	85
3.1.4	Bilan de la partie 3.1 . . . . .	94
3.2	Influence du vieillissement acide . . . . .	95
3.2.1	Évolutions massiques et dimensionnelles . . . . .	95
3.2.2	Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité . .	101
3.2.3	Évolution de l'état de surface . . . . .	103
3.2.4	Bilan de la partie 3.2 . . . . .	106
3.3	Conclusion du chapitre . . . . .	107

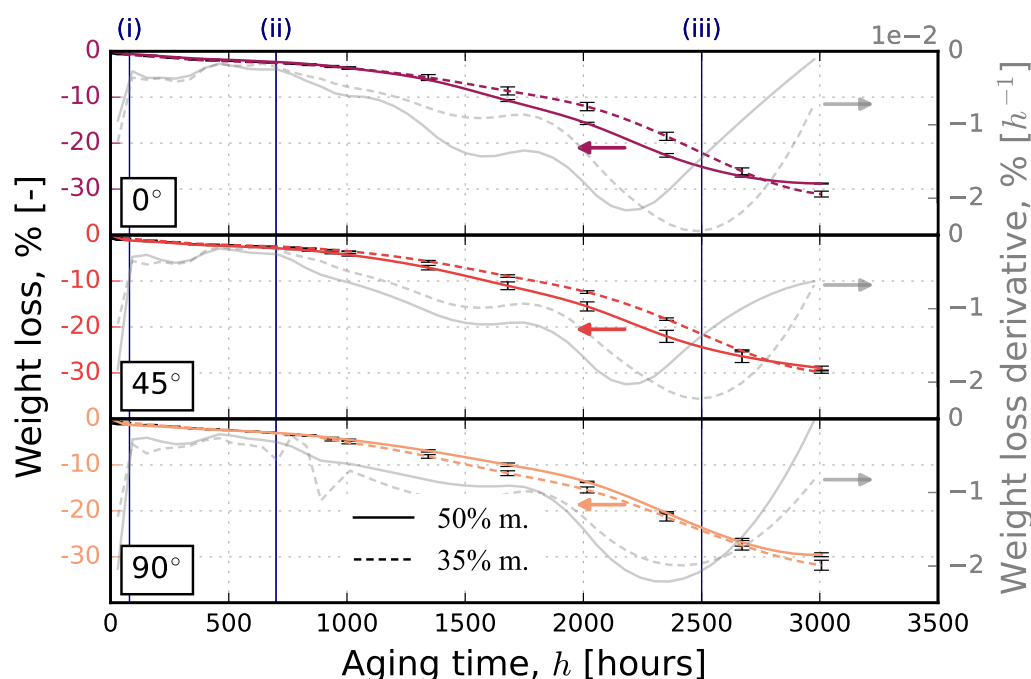
---

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats des analyses des effets de chaque type de vieillissement. Il est décomposé en deux parties, dédiées respectivement au vieillissement thermo-oxydant (*thermique*) et EGR (*acide*). Chacune d'elle est organisée de manière similaire et aborde les mêmes axes d'étude : évolution de la masse, des transitions et de l'intégrité physique des échantillons, au sens d'amorces d'endommagement potentiellement préjudiciables à la tenue en fatigue.

### 3.1 Influence du vieillissement thermique

#### 3.1.1 Suivi des pertes de masse

Le matériau de l'étude, le RedS, a été développé spécifiquement pour des applications à haute température. Puisqu'il s'agit d'un mélange de PA6 et PA66, des suivis de masse ont été effectués pendant la thermo-oxydation, 5 éprouvettes pour chaque orientation (0, 45 et 90°), afin de le positionner par rapport aux résultats de la littérature. Les résultats moyennés pour les 2 composites (35 et 50% m.) sont présentés sur la Figure 3.1 sous forme de courbe de perte de masse par rapport à l'état de référence (sec). Pour information, la masse de matrice dans chaque éprouvette est respectivement de 5,85 et 4,5 g pour le RedSV35 et le RedSV50.



**FIGURE 3.1** - Évolutions de la perte de masse et de sa dérivée par rapport au temps de vieillissement thermo-oxydant (200°C, 0 à 3000 h) d'échantillons de REDS (35 et 50% m.) pour chaque orientation (0, 45 et 90°). Les traits verticaux (i), (ii) et (iii) représentent des transitions entre différents régimes. Les flèches indiquent les ordonnées associées à chaque jeu de données.

Sur la totalité de la durée observée (3000 h), les échantillons ont, en moyenne, perdus 30% de leur masse initiale. Ce chiffre est significatif lorsque rapporté à la quantité de matrice dans chaque composite, respectivement 44 et 60% de perte dans le RedSV35 et dans le RedSV50. Ces valeurs sont relativement proches malgré la différence de proportion matrice-fibres, ce qui est cohérent avec un mécanisme de diffusion de la surface vers le cœur des échantillons. Il est toutefois notable qu'à ce niveau de température, une diminution de masse plus importante est normalement attendue. Une comparaison peut être faite avec les travaux de [RUDZINSKI et al. 2011] sur un PA66 renforcé (30% m.) et vieilli à 180°C, dans lesquels, il est reporté 25% de perte de masse en 1300 h de vieillissement. Rapporté à la perte moyenne des deux composites RedS, cela représente une perte deux fois plus importante, ce qui montre bien une stabilité en température accrue de ce dernier, et ce, d'autant que la température de vieillissement est ici plus élevée de 20°C.

Cette figure montre que l'évolution de la perte de masse est non linéaire par rapport

au temps de vieillissement. La courbe dérivée de la perte de masse, indiquée en gris sur la figure (axe des ordonnées de droite), permet de distinguer des zones d'accélération et de décélération du phénomène de dégradation. Il est choisit, dans la suite, d'appeler ces zones des « régimes ». Les transitions entre ces derniers sont indiquées sur la figure par des droites verticales (notées (i), (ii) et (iii)) pour le RedSV35. Les durées de chaque régime diffèrent. De plus, une déviation de tendance (non superposition des courbes) entre les deux matériaux mais aussi entre les différentes orientations est observée pour le troisième régime, ce qui influence l'amorçage du quatrième régime comme illustré par l'inversion des courbes de dérivées.

Dans la littérature, aucune étude n'a été trouvée pour statuer clairement de leur origine, bien qu'une tendance similaire soit constatée indépendamment du grade de PA (6, 66) pour un large panel de conditions expérimentales. Il est donc proposé, dans la suite, d'apporter quelques éléments de réponses en combinant ces données avec celles obtenues par d'autres moyens d'analyse. Seul le premier régime n'est pas abordé. Il est très probablement lié à la désorption d'espèces volatiles, en proportion variable en fonction de la formulation de PA. Pour les autres, une attention particulière est portée sur l'effet de structure lié au taux de fibres. Ce dernier a pu être mis en évidence par analyse thermogravimétrique (ATG) sur un échantillon de petite taille (volume de  $38 \text{ mm}^3$  pour une masse de 59 mg) prélevé directement sur une éprouvette Dogbone (RedSV50 à  $0^\circ$ ), et présentée sur la Figure 3.2. À titre indicatif, le rapport de masse entre les deux échantillons est d'environ 150.

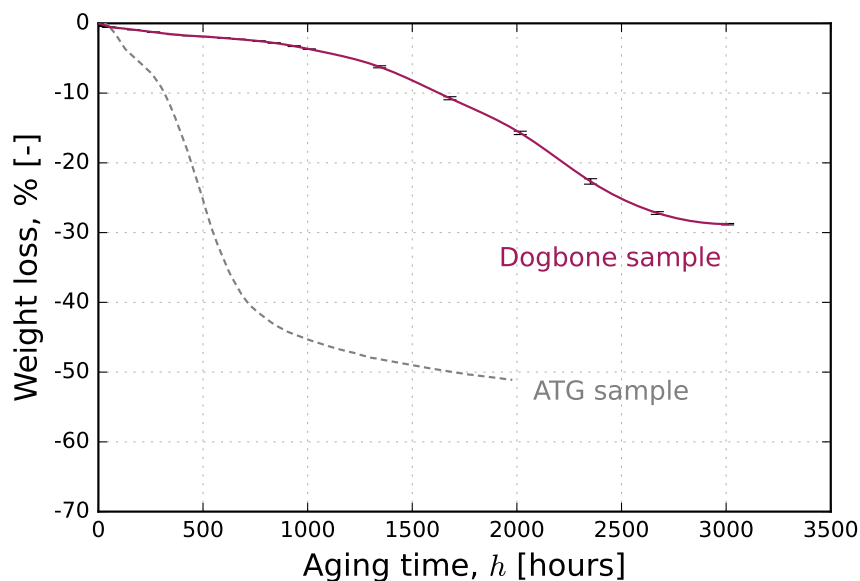


FIGURE 3.2 - Influence de la taille de l'échantillon sur la perte de masse induite par le vieillissement thermique à  $200^\circ\text{C}$  pour l'orientation à  $0^\circ$  du RedSV50.

L'évolution de perte de masse de l'échantillon d'ATG (mesures en continu) confirme les tendances observées sur éprouvette massive (mesures ponctuelles), bien qu'une forte accélération du phénomène soit constatée dès le début du vieillissement. De plus, il n'existe aucune relation directe entre les deux courbes mais elles possèdent la même allure avec des régimes clairement identifiables. Dans le cas de l'échantillon d'ATG, le ralentissement entre 500 et 1000 h, constaté aussi sur l'éprouvette, ne signifie pas l'arrêt du phénomène de perte de masse qui se poursuit jusqu'à la dégradation totale de la matrice après 2000 h (-52% m.). Ceci

laisse penser que la même chose se produirait dans le cas de l'éprouvette pour des temps suffisamment longs. À part un effet de structure, ces données montrent qu'il y a aussi un important effet de taille, en particulier par rapport à l'épaisseur de la couche oxydée qui se forme en surface lors de la thermo-oxydation. Des analyses supplémentaires seront menées dans la suite (Section 3.1.3) pour approfondir ce point.

### 3.1.2 Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité

Des analyses DSC ont été effectuées sur des échantillons de 10-12 mg, prélevés à la surface pour maximiser la présence des zones en contact avec l'extérieur, à différentes durées de thermo-oxydation (200°C). Une seule orientation, celle à 0°, a été choisie pour comparer les deux matériaux bien que des différences ont été mises en évidence dans la section précédente. Ce choix est voulu puisqu'il s'agit ici de décrire les effets de la thermo-oxydation en comparant les mêmes temps de vieillissement dans chaque cas, ce qui constitue déjà une large base de discussion.

La Figure 3.3 présente les thermogrammes obtenus lors du premier cycle de montée en température du RedSV50 non vieilli.

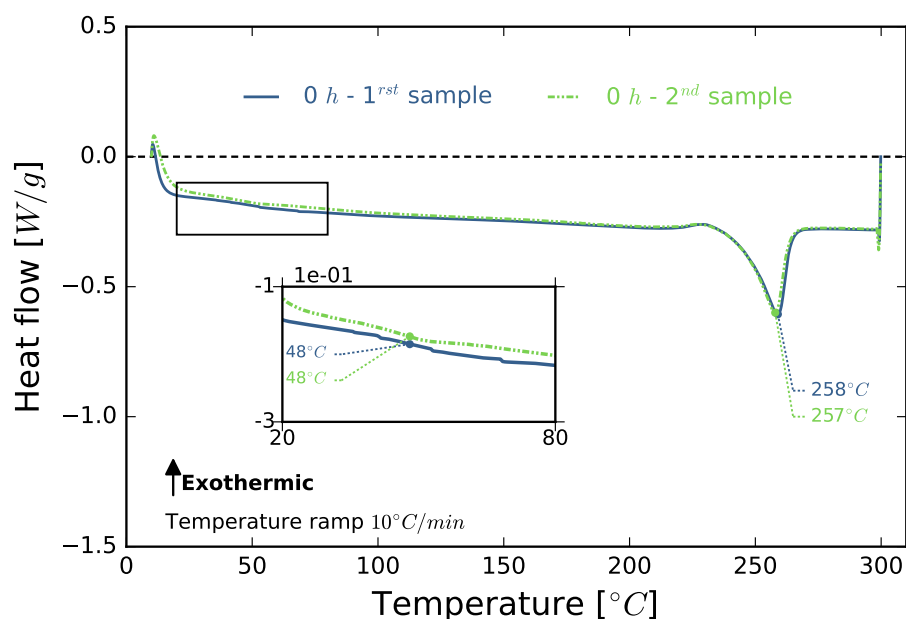


FIGURE 3.3 - Thermogrammes DSC du 1<sup>er</sup> cycle de montée en température (10 à 300°C) de 2 échantillons extraits d'éprouvettes Dogbone RedSV50.

Dans l'état initial, la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est de 48°C et celle du pic de fusion ( $T_f$ ) est de 258°C. Ce dernier est unique et s'étend de 220 à 267°C. Ces valeurs sont proches de celles du PA66 pur ( $T_f=264^\circ\text{C}$ ) reportées dans la littérature [FELDMAN et al. 2006; B. KRAUSE et al. 2019]. Aucun autre pic n'est visible à plus basse température, comme c'est le cas pour les mélanges de PA6 et PA66 étudiés dans la littérature. Dans les travaux de [B. KRAUSE et al. 2019], il est reporté que le pic de fusion du PA6 apparaît à partir de 20% de concentration massique. Cela suggère un taux inférieur pour le RedS. Il est à noter cependant, qu'un pic exothermique de faible amplitude est néanmoins visible avant le pic de fusion. Il est attribué, dans la littérature, à un phénomène de cristallisation à l'état solide [FELDMAN et al. 2006; METTLER 2022].

La Figure 3.4 montre les thermogrammes obtenus lors du premier cycle de montée en température pour plusieurs durées de thermo-oxydation (1 seul échantillon par durée). Il est rappelé que les échantillons vieillis sont constitués à la fois de la surface extérieure thermo-oxydée et d'une couche interne, majoritaire en volume (98% en moyenne), qui contribuent ensemble à l'émission du flux de chaleur. Le but ici n'est pas de caractériser spécifiquement l'une ou l'autre des couches mais plutôt de garder une vision d'ensemble des effets.

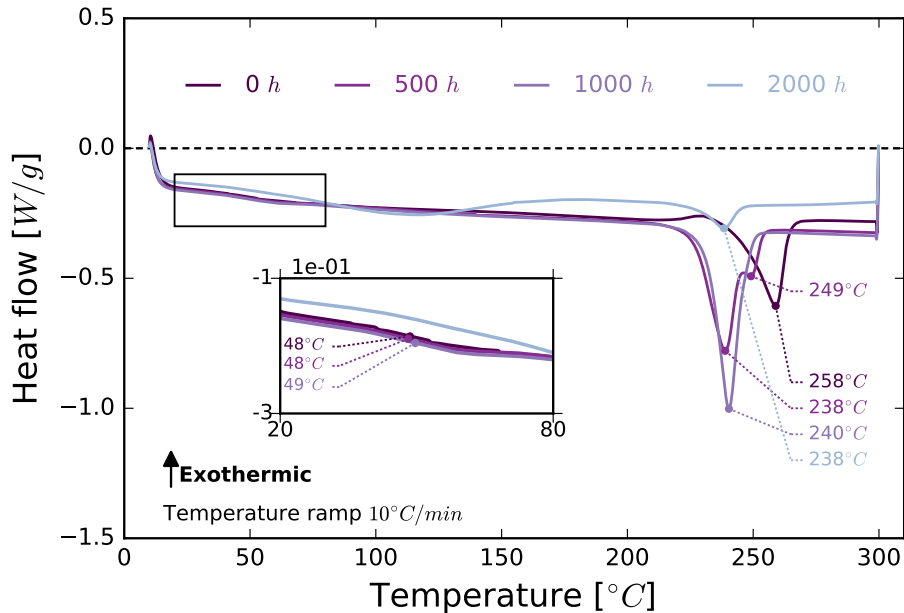


FIGURE 3.4 - Influence du temps de thermo-oxydation sur les thermogrammes DSC du 1<sup>er</sup> cycle de montée en température (10 à 300°C) des échantillons extraits d'éprouvettes Dogbone RedSV50.

Sur cette figure, il est clair que la  $T_g$  est la même pour toutes les courbes étant donné la précision de cette technique. Par contre, le pic de fusion est très fortement influencé par le temps de vieillissement. Le sommet du pic principal se décale et se stabilise autour de 240°C. Cette évolution s'accompagne d'un rétrécissement du domaine de fusion et d'une variation d'amplitude du pic avec une valeur maximale et minimale respectivement obtenues à 1000 et 2000 h. Pour l'échantillon vieilli 500 h, un pic secondaire à 249°C, de faible amplitude, est visible. Cette tendance est caractéristique d'un changement structural à l'échelle des chaînes du polymère. D'après la littérature, le mécanisme de coupure des chaînes agit uniquement dans la phase amorphe car la phase cristalline y est imperméable [HAWKINS et al. 1959; SHU et al. 2008]. Les fragments coupés de chaînes peuvent alors réintégrer la phase cristalline [CRAIG et al. 2005; OKAMBA-DIOGO et al. 2015] ou former de nouveaux cristaux, ce qui dans le dernier cas abaisserait la température de fusion à cause de la petite taille des cristaux [THANKI et al. 2001]. La présence des deux pics est attribuée à la coexistence, momentanée, de deux phases cristallines,  $\alpha$  et  $\gamma$ , la seconde étant moins ordonnée et moins stable que la première comme rapporté dans les travaux de [RUDZINSKI et al. 2011]. Dans ces travaux, un second pic a aussi été mis en évidence après 168 h de vieillissement à 180°C. Pour vérifier ces observations, des échantillons de matrice pure ont été vieillis et analysés par DSC, leurs thermogrammes sont reportés sur la Figure 3.5.

Comparé aux courbes précédentes, la transition entre les deux pics est mieux captée du fait de l'ajout d'un temps intermédiaire (250 h). L'évolution est similaire au RedSV50

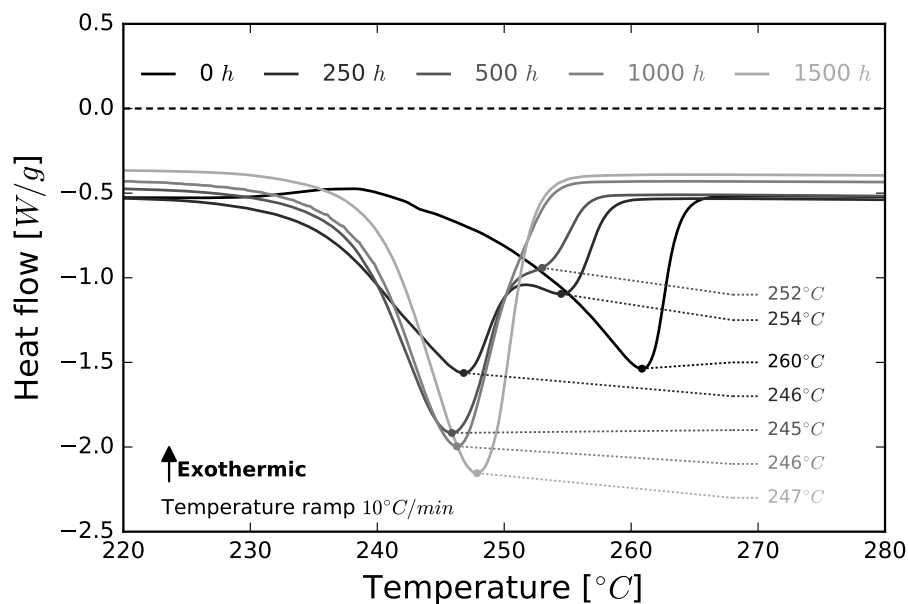


FIGURE 3.5 - Influence du temps de thermo-oxydation sur les thermogrammes DSC du 1<sup>er</sup> cycle de montée en température (10 à 300°C) d'échantillons extraits d'éprouvettes de RedS pur.

mais semble quand même moins rapide suggérant un effet des fibres sur le processus de thermo-oxydation. En comparant avec l'évolution dans le cas du RedSV35, présentée sur la Figure 3.6, la transition sur la courbe à 500 h est à peine visible et est d'ailleurs bien plus proche (en termes d'allure) de la courbe à 1000 h. Afin de comparer les deux matériaux, les enthalpies de fusion ( $\Delta H_f$ ) respectives ont été mesurées et représentées à droite de la figure pour deux cycles successifs de montée en température. Les valeurs affichées correspondent aux flux de chaleur ajustés par rapport à la fraction massique réelle de fibres, déterminées par pyrolyse des échantillons à 500°C comme détaillé dans le Chapitre 2. À titre informatif, l'échantillon vieilli 2000 h ne contenait plus que 38% de la fraction massique initiale de matrice.

Comme l'enthalpie de fusion est directement reliée à la proportion de phase cristalline, elle permet de voir le phénomène sous un nouvel angle. Un plateau est ainsi observé pour les durées de 500 à 1000 h de vieillissement. Ceci résulte directement du rétrécissement en largeur et de l'augmentation d'amplitude du pic, qui se contrebalancent simultanément, ce qui n'est pas forcément explicite sur les thermogrammes. Au-delà, une très forte diminution est observée, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons matriciels (non présenté sur la Figure 3.6 mais plutôt sur la Figure 3.7). Comme le RedS est principalement constitué de PA66, c'est sa valeur d'enthalpie de fusion complètement cristallisé ( $\Delta H_{f,100\%}$ ), 197 J/g [VASANTHAN et SALEM 2000; ELZEIN et al. 2002] qui a été utilisée pour calculer les taux de cristallinité ( $\chi_c$ ). Deux échantillons au total, prélevés sur deux éprouvettes différentes, ont été analysés pour confirmer les premières observations (Figure 3.6) en jugeant la dispersion des données. Les valeurs sont reportées sur la Figure 3.7.

Dans l'état initial, le taux de cristallinité semble diminuer avec l'augmentation du taux de fibres, passant de 28 à 24%. La dispersion est relativement faible mais cette différence est peu significative et mériterait d'être vérifiée avec plus d'essais. En revanche, plusieurs travaux [SHIAO et al. 1994; FORNES et PAUL 2003; FRIHI et al. 2016] ont montré une diminution de ce taux lorsque la fraction massique de fibres dépasse le seuil de 30%, ce qui semble être cohérent

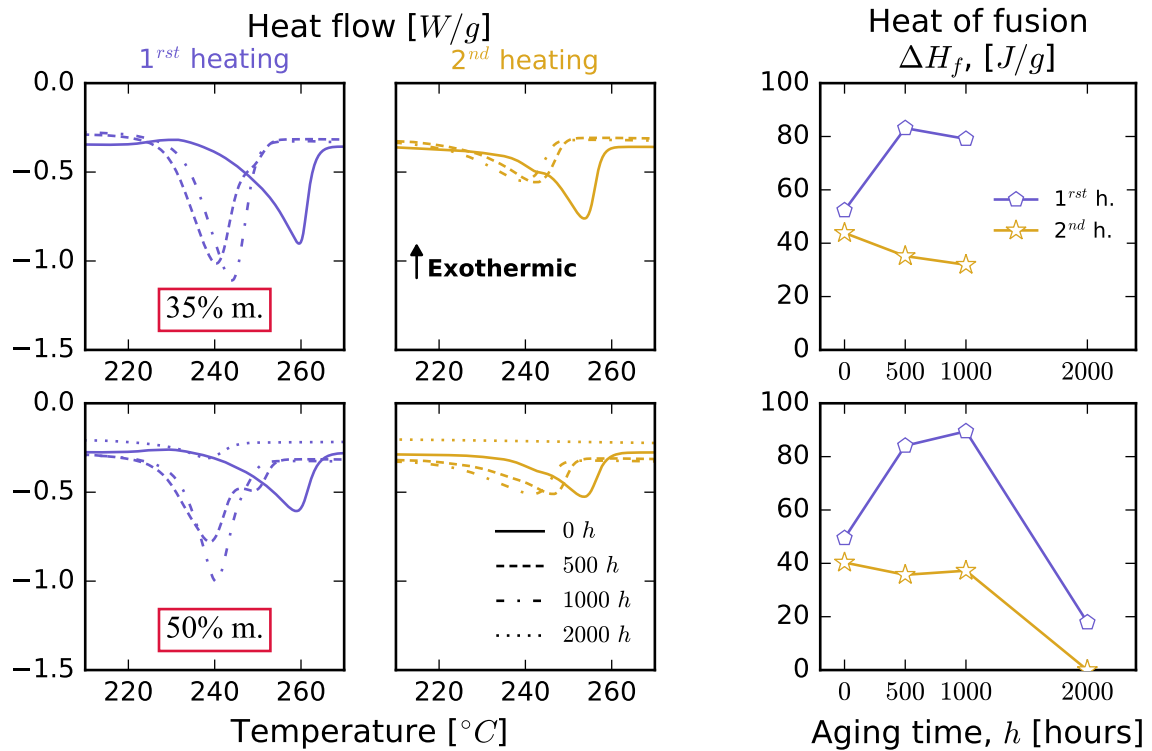


FIGURE 3.6 - Bilan des thermogrammes DSC après 2 cycles successifs de montée en température (10°C/min) des composites RedS aux différents paliers de vieillissement thermique : les évolutions du flux de chaleur et de la chaleur totale émise lors de la fusion ( $\Delta H_f$ ) sont respectivement affichées à gauche et à droite de la figure.

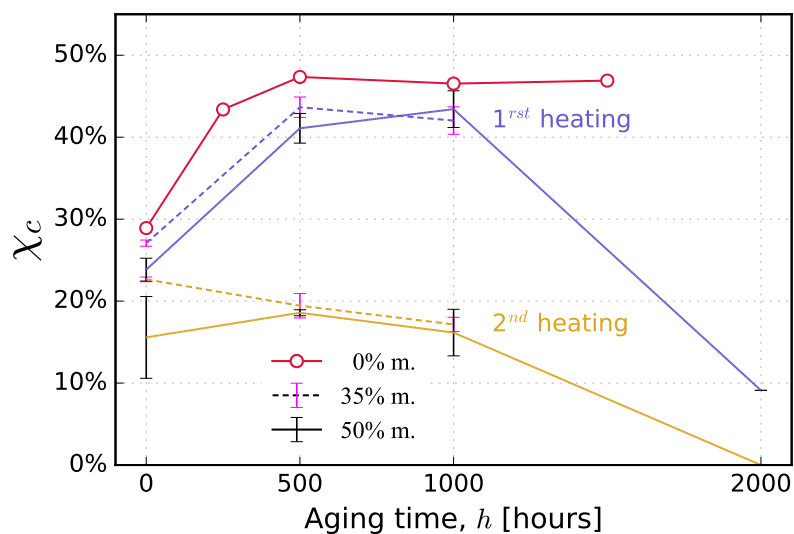


FIGURE 3.7 - Influence de la thermo-oxydation sur le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du RedS (0, 35 et 50% m.) obtenus à la suite de deux cycles successifs de montée-descente en température. Les barres d'erreur correspondent aux valeurs min et max de deux analyses.



avec nos observations. L'augmentation rapide au début de la réaction est attribuée à la fois à la thermo-oxydation mais aussi à un phénomène de physi-cristallisation qui se produit même en l'absence de molécules d'oxygène. Ce dernier est plutôt faible en comparaison et se produit surtout dans les premières heures de vieillissement (48 h), comme montré sur la Figure 3.8 issue des travaux de [PLIQUET et al. 2021b]. Enfin, le second cycle de DSC permet de voir une diminution de cristallinité avec la durée de vieillissement ce qui traduit une perte de capacité de cristallisation de la matrice au fur et à mesure qu'elle se dégrade.

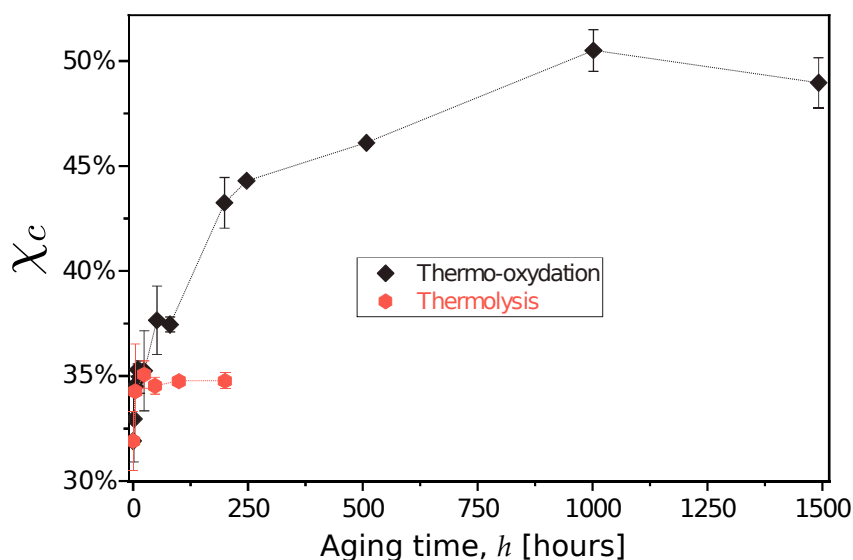


FIGURE 3.8 - Influence du vieillissement thermique (sans  $O_2$ ) et thermo-oxydant (avec  $O_2$ ) à  $160^\circ C$  sur le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) d'un PA66 non renforcé. D'après [PLIQUET et al. 2021b].

Ces résultats suggèrent que l'état d'avancement de la réaction est variable pour une même durée de vieillissement et qu'il est étroitement corrélé avec le taux de fibres. Il serait intéressant de corréliser ces observations avec l'évolution de masse molaire, souvent étudiée pour une seule configuration (une même matrice, un même composite, plusieurs températures ...). C'est en effet un indicateur probant de l'état de dégradation dû à la thermo-oxydation, en particulier pour déterminer la valeur critique ( $M_{n,c}$ ) de la transition ductile-fragile d'un matériau, comme reporté dans de nombreuses études sur le sujet [OKAMBA-DIOGO et al. 2015; PLIQUET et al. 2021b]. Cela est toutefois en dehors du cadre du présent travail.

### 3.1.3 Évaluation du pré-endommagement

Maintenant que certains effets de la thermo-oxydation sur la matrice RedS ont été caractérisés et positionnés en regard de la littérature, l'intégrité structurale du composite est étudiée pour déterminer précisément le rôle de la microstructure dans le processus de dégradation, dans le but de relier ces observations avec le comportement en fatigue. Pour ce faire, l'étude est menée pour plusieurs temps de vieillissement sur des échantillons différents mais représentatifs des lots obtenus à la fin de chaque campagne. Il est précisé que quelques échantillons vieillis à  $180^\circ C$  ont été inclus dans l'étude pour étayer certains points.

### 3.1.3.a Analyse de l'état de surface

La Figure 3.9 compare l'aspect extérieur de trois éprouvettes Dogbones (50% m. et 0°) vieilles (500, 1000 et 2000 h) avec une éprouvette non vieillée.

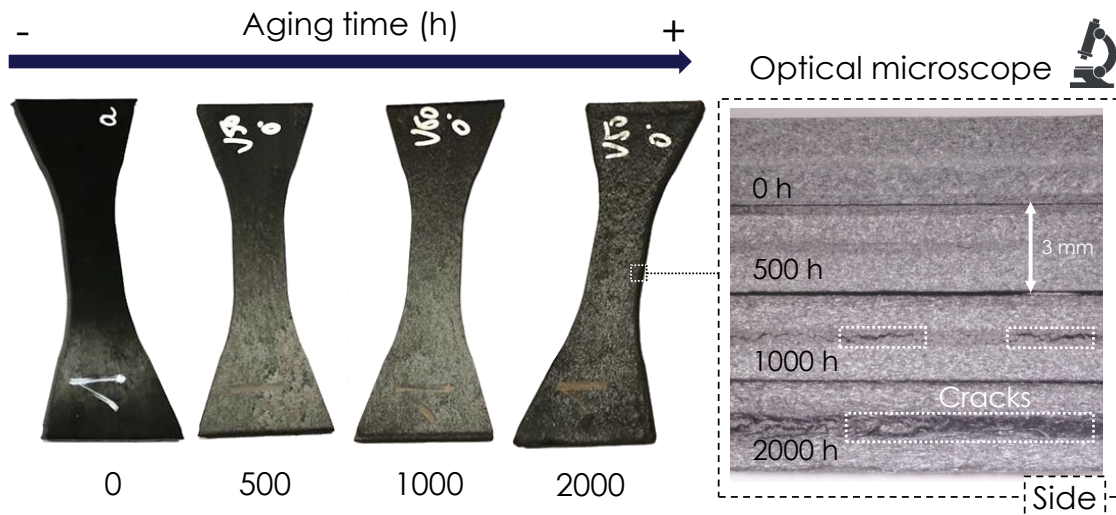


FIGURE 3.9 - Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect extérieur des éprouvettes Dogbone : RedSV50 orientées à 0°. Zoom sur la tranche des éprouvettes par microscopie optique.

Cette figure permet d'illustrer deux effets, qui sont clairement visibles à l'œil nu. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, un blanchiment graduel des éprouvettes se produit. Il s'accompagne d'une évolution de rugosité, qui s'observe avec la quantité croissante de lumière réfléchiée en surface malgré des conditions lumineuses similaires. Ces changements sont moins visibles sur la tranche des éprouvettes. En revanche, des fissures apparaissent en périphérie de la couche de cœur à partir de 1000 h de vieillissement. Une inspection rapprochée par microscopie optique (visible à droite de la figure) révèle qu'elles sont majoritairement localisées dans la couche de cœur, dans des proportions bien plus importantes à 2000 h, premier signe d'un effet de structure. Il est probable qu'un jaunissement des éprouvettes aurait été observé dans ces conditions, c'est un mécanisme commun à une grande majorité de PA [MAREK et LERCH 1965; LELLINGER et al. 2020] mais le pigment noir du matériau étudié ne permet pas de telles observations.

Afin de comparer ces évolutions à une échelle plus fine, des observations supplémentaires ont été effectuées au MEB. La Figure 3.10 regroupe les images obtenues sur le même type d'échantillon (50% m. et 0°). Deux températures de vieillissement sont comparées : 180 et 200°C pour des temps de vieillissement jusqu'à 2000 h. Les images sont présentées à côté des mêmes images en noir et blanc où les fissures ont été extraites par méthode de seuillage des niveaux de gris.

Dans l'état non vieilli, la surface a un aspect général plutôt lisse mais possède quelques défauts, mis en évidence sur l'image seuillée en noir et blanc, qui sont le résultat de la solidification de matière fondue au contact du moule, laissant parfois certaines zones déficitaires en matrice.

Pendant le vieillissement thermique, des microfissures apparaissent en surface des échantillons d'autant plus que la température et la durée de vieillissement sont élevées. Ces fissures proviennent essentiellement du retrait volumique de la matrice qui se fragilise au cours de la

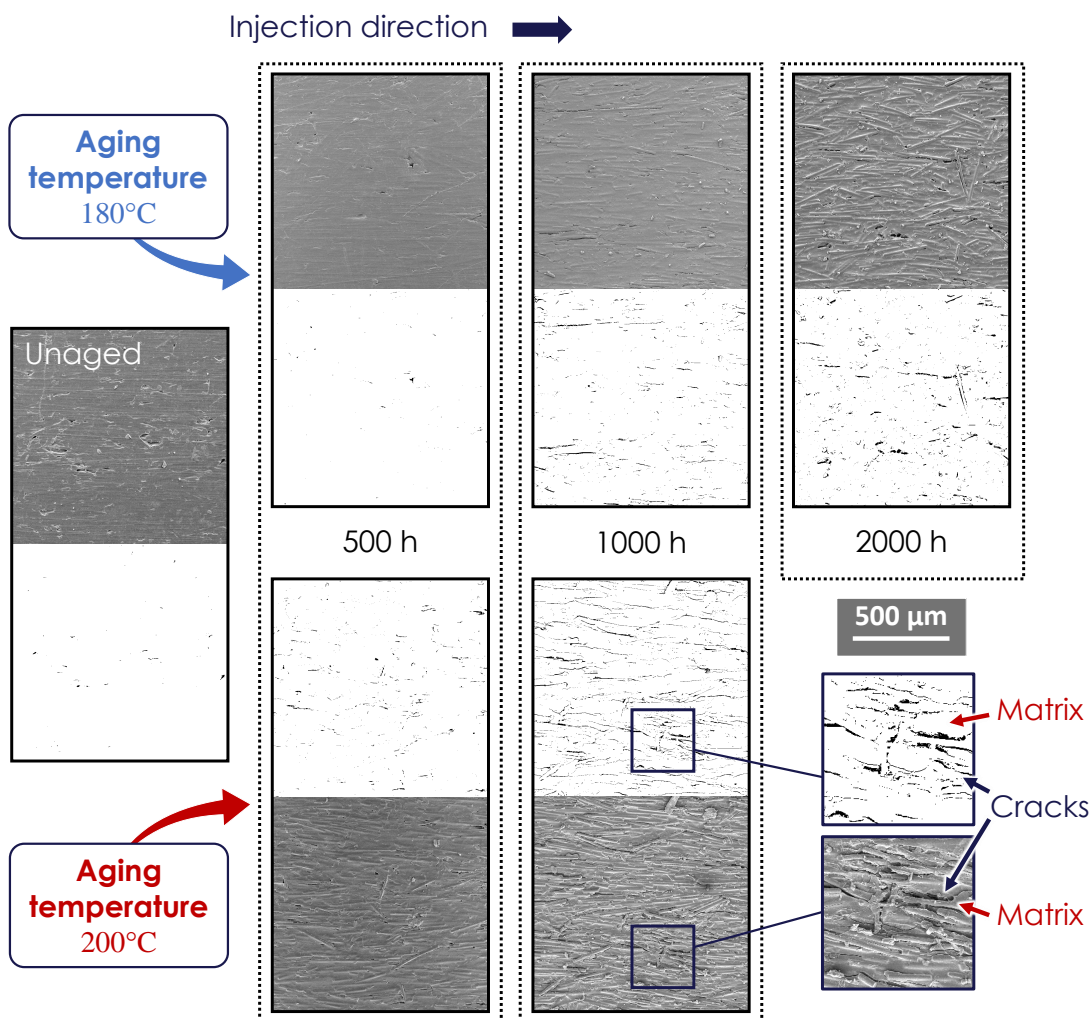


FIGURE 3.10 - Influence du temps de vieillissement thermique sur l'état de surface des éprouvettes Dogbone de RedSV50 orientées à 0° : images obtenues par MEB.

réaction d'oxydation, formant ainsi une couche oxydée qui possède un gradient de propriétés de la surface vers le cœur. Ce mécanisme tend à rendre visible les fibres sous-jacentes à la surface extérieure, qui ne le sont pas dans l'état initial. Elles sont par ailleurs mises à nu dans certaines zones de l'échantillon le plus dégradé, comme illustré par l'image à 1000 h et 200°C. Ce cas de figure présente d'ailleurs une proportion élevée de fissures comparativement au vieillissement 2000 h à 180°C, ce qui traduit le caractère non linéaire du processus de dégradation.

Deux types d'endommagement différents ont pu être mis en évidence en observant ces surfaces avec un plus gros grossissement. Ils sont présentés sur la Figure 3.11. Le premier type d'endommagement, appelé ici de *décohésion*, apparaît en premier aux interfaces entre les fibres et la matrice (Figure 3.11(a)). Cet endommagement est caractérisé par un bord « fibrillaire » qui découle de l'étirement local des chaînes de la matrice (retrait volumique), sur un temps assez long puisque les fissures amorcées semblent se propager le long de l'interface (fibre du haut sur la figure). Le deuxième type d'endommagement, appelé ici *fragile*, apparaît bien plus tard dans le processus. Les fissures, moins localisées que dans le premier cas (pas forcément aux interfaces), semblent se former préférentiellement aux endroits très contraints (en bout de fibre, entre deux fibres adjacentes ...) avant de se propager très rapidement, généralement

dans une seule direction.

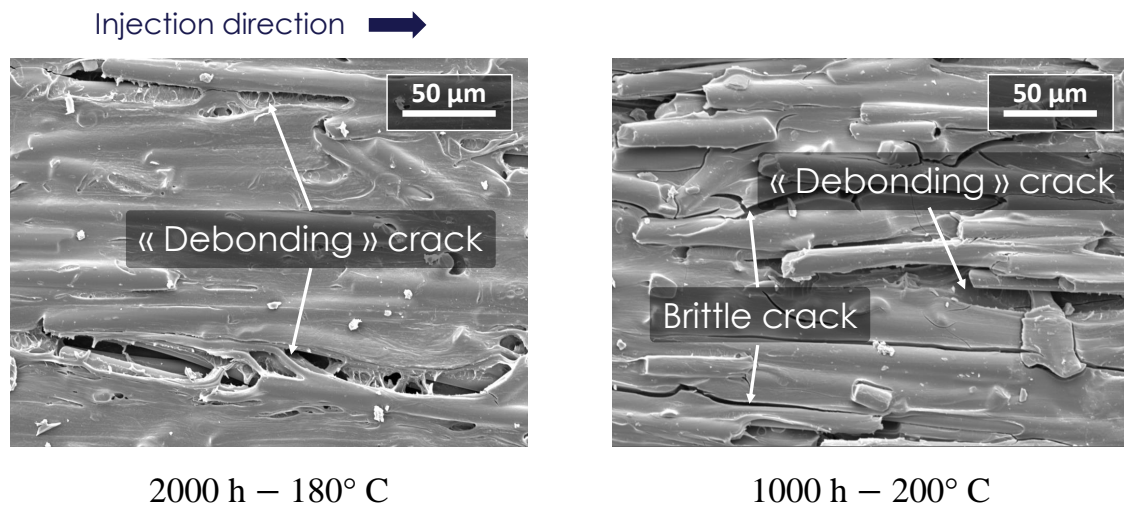


FIGURE 3.11 - Mise en évidence par MEB de différents types d'endommagement générés au cours de la thermo-oxydation : décohésions d'aspect ductile localisées aux interfaces matrice-fibres et fissures fragiles liées au craquellement de la matrice. Échantillon de RedSV50 orienté à 0°.

Les deux types d'endommagement sont tous deux visibles dans le cas de l'échantillon vieilli à 200°C tandis que seul celui de décohésion est observé sur l'échantillon vieilli à 180°C. Il est fortement probable que leur(s) impact(s) sur la tenue mécanique du composite, s'il y en a, ne soi(en)t pas identique(s), étant donné leur nombre et leur répartition, d'autant plus que l'épaisseur de la couche oxydée dépend fortement de la température de vieillissement [SANG et al. 2017 ; PLIQUET et al. 2021a]. Afin de l'observer, des échantillons coupés dans le plan transverse à la zone utile et enrobés dans de la résine ont été polis avec un grain de plus en plus fin. Les images obtenues par microscopie optique sur des échantillons vieillis 500 et 1000 h à 200°C sont présentées sur la Figure 3.12.

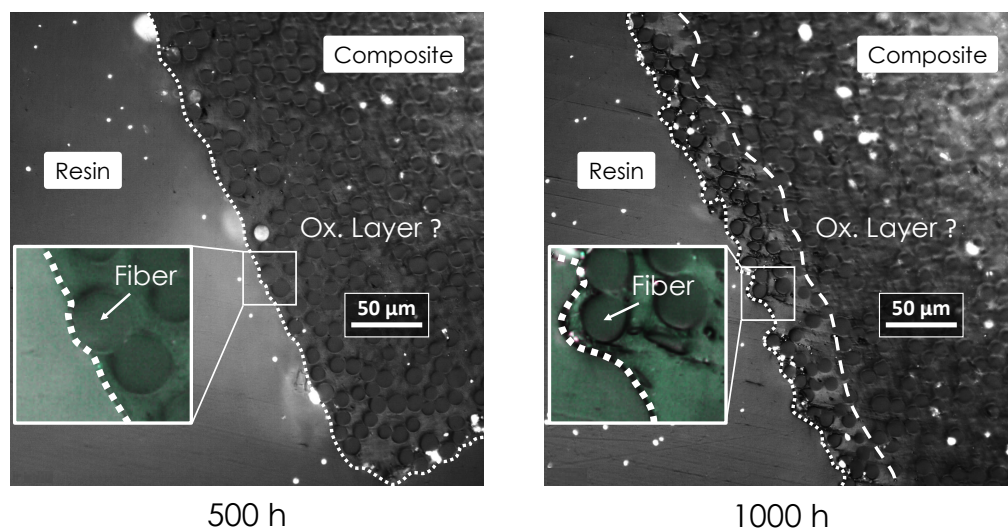


FIGURE 3.12 - Observation par microscopie optique du bord oxydé d'échantillons de RedSV50 vieillis à 200°C. Zoom sur une zone du bord où la matrice épouse la forme d'une fibre.

Cette figure illustre parfaitement à quel point il est difficile de précisément déterminer la



profondeur de couche oxydée dans un matériau renforcé. Bien qu'une distinction de couleur entre le bord et la zone interne soit très claire dans le cas de l'échantillon vieilli 1000 h, la délimitation apparaît peu certaine à 500 h. Il est important de noter que la taille mesurée à 1000 h,  $\approx 34 \mu\text{m}$ , est plutôt faible comparée aux résultats de la littérature. Par exemple, 120-71  $\mu\text{m}$  pour un PA6 renforcé (30% m.) vieilli 800 h à 150-180°C obtenus avec la même méthode [SANG et al. 2017] et 560-200  $\mu\text{m}$  pour un PA66 vieilli 140 h à 140-200°C par mesure des produits d'oxydation par *Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier* (FTIR) [PLIQUET et al. 2021a]. Cette différence est due à l'écart de précision et de sensibilité des deux méthodes. Par microscopie optique, le reflet du changement de propriétés sur la surface, grâce au retrait volumique, n'est pas aussi net et encore moins dans le cas du composite. Cela a été confirmé grâce aux observations sur les échantillons de matrice pure, dont l'une des images, d'un échantillon vieilli 2000 h, est montrée sur la Figure 3.13.

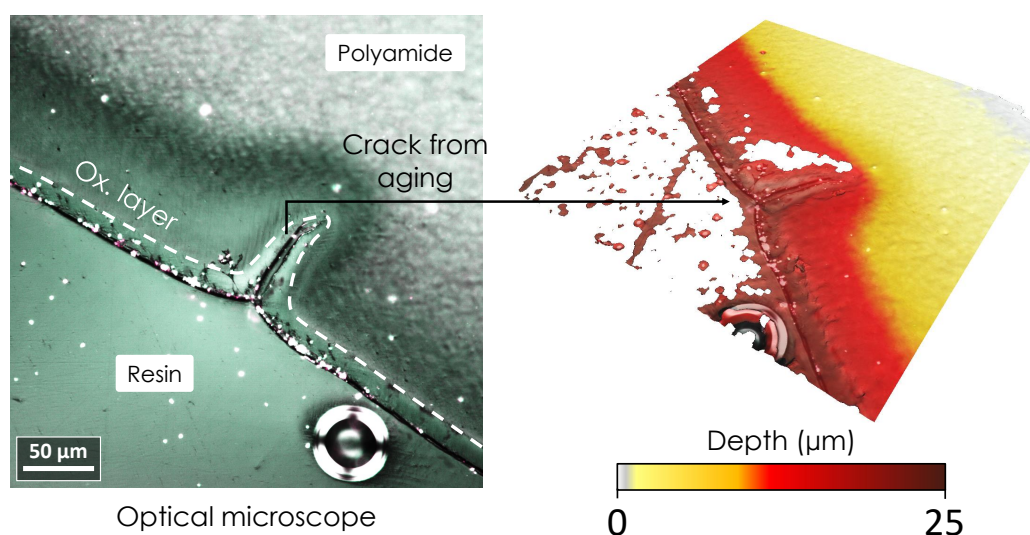


FIGURE 3.13 - Observation par microscopie optique du bord oxydé d'un échantillon de matrice pure après 2000 h de thermo-oxydation à 200°C. Zoom sur une fissure de surface.

Sur cette figure, ce qui avait été qualifié de couche oxydée dans le cas des composites vieillis (Figure 3.12), est visible au bord de l'échantillon. Toutefois, malgré une épaisseur relativement constante sur toute la longueur (traits pointillés), la zone de retrait s'étend bien plus loin au cœur du matériau comme mis en évidence par la cartographie 3D de la surface. Il est d'ailleurs important de noter que la fissure partant du bord, visible sur l'image, participe activement à la diffusion des molécules d' $\text{O}_2$  au sein de l'éprouvette. La largeur de la bande oxydée est en effet plus fine autour du front de fissure à cause d'un retard par rapport à la surface de l'échantillon. Ce mécanisme est favorisé par la durée de vieillissement comme pour les matériaux composites, mais en l'absence de fibres (sites d'amorçage de fissures), il est bien moins important comme illustré sur la Figure 3.14. Celle-ci montre que c'est seulement pour des temps suffisamment longs ( $> 1000 \text{ h}$ ) que les fissures principales se rejoignent avec un motif de faïençage. Celui-ci est caractéristique d'une propagation rapide de fissures pouvant même mener dans certains cas à un phénomène d'écaillage (en anglais *chipping*).

Des observations similaires ont pu être faites sur le RedSV35 mais dans l'ensemble, aucun moyen « qualitatif » pour comparer les matériaux n'a pu être arrêté. Toutefois, d'un point de vue global, l'analyse du retrait surfacique permet de discerner un retrait plus important

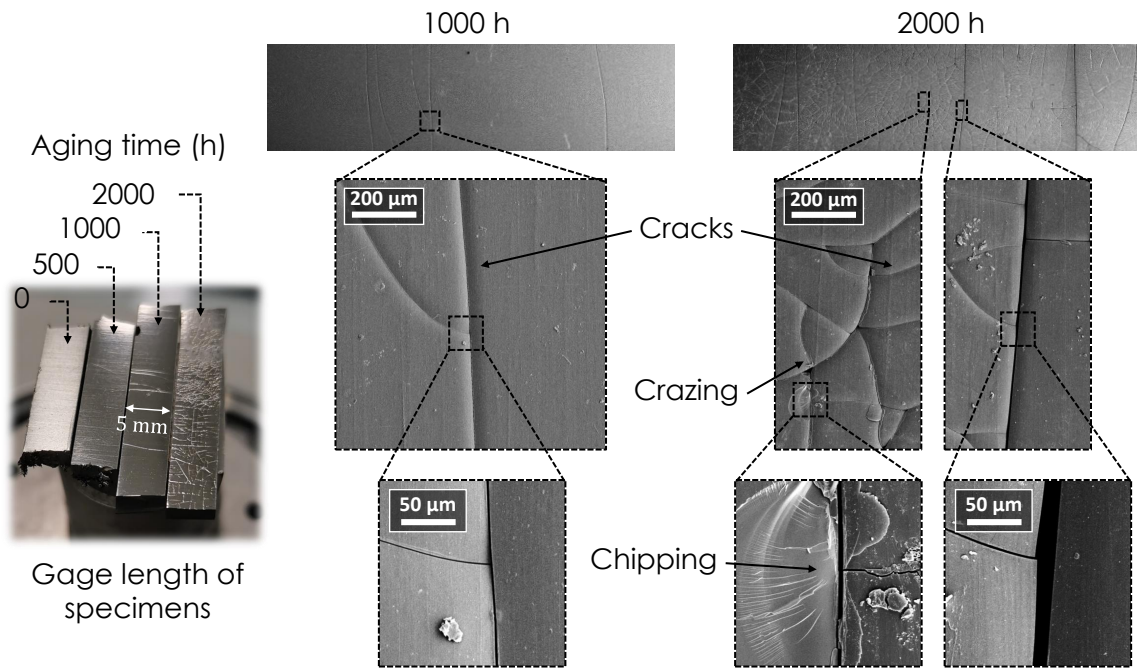


FIGURE 3.14 - Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect extérieur des éprouvettes de matrice pure. Zoom sur la surface des éprouvettes par MEB.

pour les échantillons moins chargés en fibre, notamment par observation du contour des fibres. C'est ce qui est présenté dans la Figure 3.15 pour l'orientation  $0^\circ$  vieillie 500 h à  $200^\circ\text{C}$ . Une explication pourrait venir d'un mécanisme de diffusion-réaction influencé par la concentration locale de fibres. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse avec des techniques plus fines de caractérisation, par exemple la *Microscopie à Force Atomique (AFM)*, dont l'utilisation récente [PLIQUET et al. 2021a] a permis d'étudier localement la température de fusion ( $T_f$ ) dans la couche oxydée, comme présenté dans la Section 3.1.2, ou encore les modules mécaniques de la matrice.

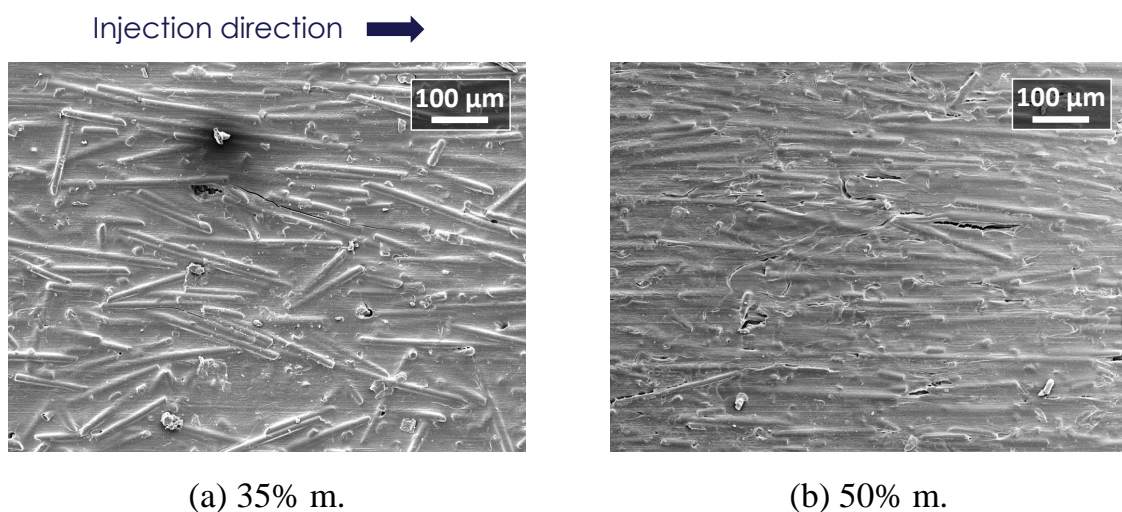


FIGURE 3.15 - Observation par MEB du retrait matriciel en surface d'échantillons orientés à  $0^\circ$  thermo-oxydés 500 h à  $200^\circ\text{C}$  des deux composites RedS.

### 3.1.3.b Analyse en volume de la microstructure

Dans un contexte de fatigue, les fissures observées peuvent représenter un problème non négligeable pour la durée de vie et la part de la durée de vie concernée par l'amorçage ou la propagation de la fissure critique. L'analyse précédente est uniquement surfacique et ne permet pas de connaître la profondeur des fissures et leur distribution au sein du matériau. Afin de compléter ces observations, des échantillons à différents temps de vieillissement ont été scannés en 3D par méthode de tomographie RX. Des images 2D représentatives des différents volumes reconstruits du RedSV50 sont regroupées dans la Figure 3.16 pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) et 3 durées de vieillissement (500, 1000 et 2000 h). La zone présentée correspond à une coupe transverse d'un des bords de la zone utile de l'éprouvette.

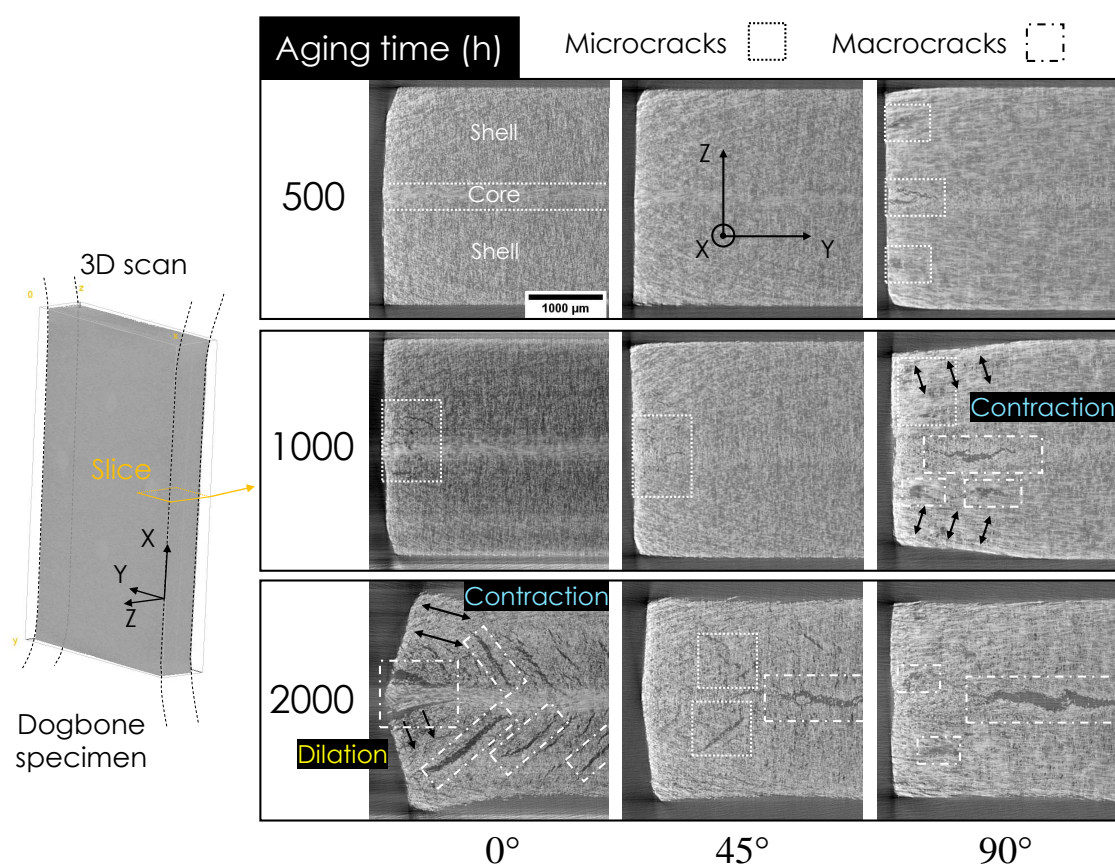


FIGURE 3.16 - Influence du temps de vieillissement thermique à 200°C sur la microstructure des éprouvettes Dogbone : vues en coupe des bords de la zone utile pour chaque orientation du RedSV50 (résolution de 8 μm).

Cette représentation permet de voir que les fissures visibles à l'œil nu sur la tranches des éprouvettes les plus vieilles, 1000 et 2000 h (Figure 3.9), sont plutôt profondes et ne se limitent finalement pas à la surface des échantillons. La position et l'orientation des fissures semblent fortement corrélées à l'orientation locale des fibres. Ainsi à 2000 h, les fissures internes sont majoritairement localisées autour de la couche de cœur pour l'orientation à 0° (Figure 3.16(a)) tandis qu'elles sont plutôt à l'intérieur de celle-ci à 45 et 90° (figures 3.16(b) et 3.16(c)). La Figure 3.17 illustre en 3D l'endommagement global de l'échantillon orienté à 0° vieilli 2000 h après segmentation des images 2D avec un algorithme de machine learning (*Trainable Weka Segmentation* sur Fiji). Ce qui est intéressant de noter sur cette image, c'est que



la zone centrale est dénuée de fissures et ceci ne résulte pas du post-traitement des images mais bien d'une absence réelle de fissures de taille supérieure à la résolution des images (8  $\mu\text{m}$ ). L'effet de structure est donc clairement visible.

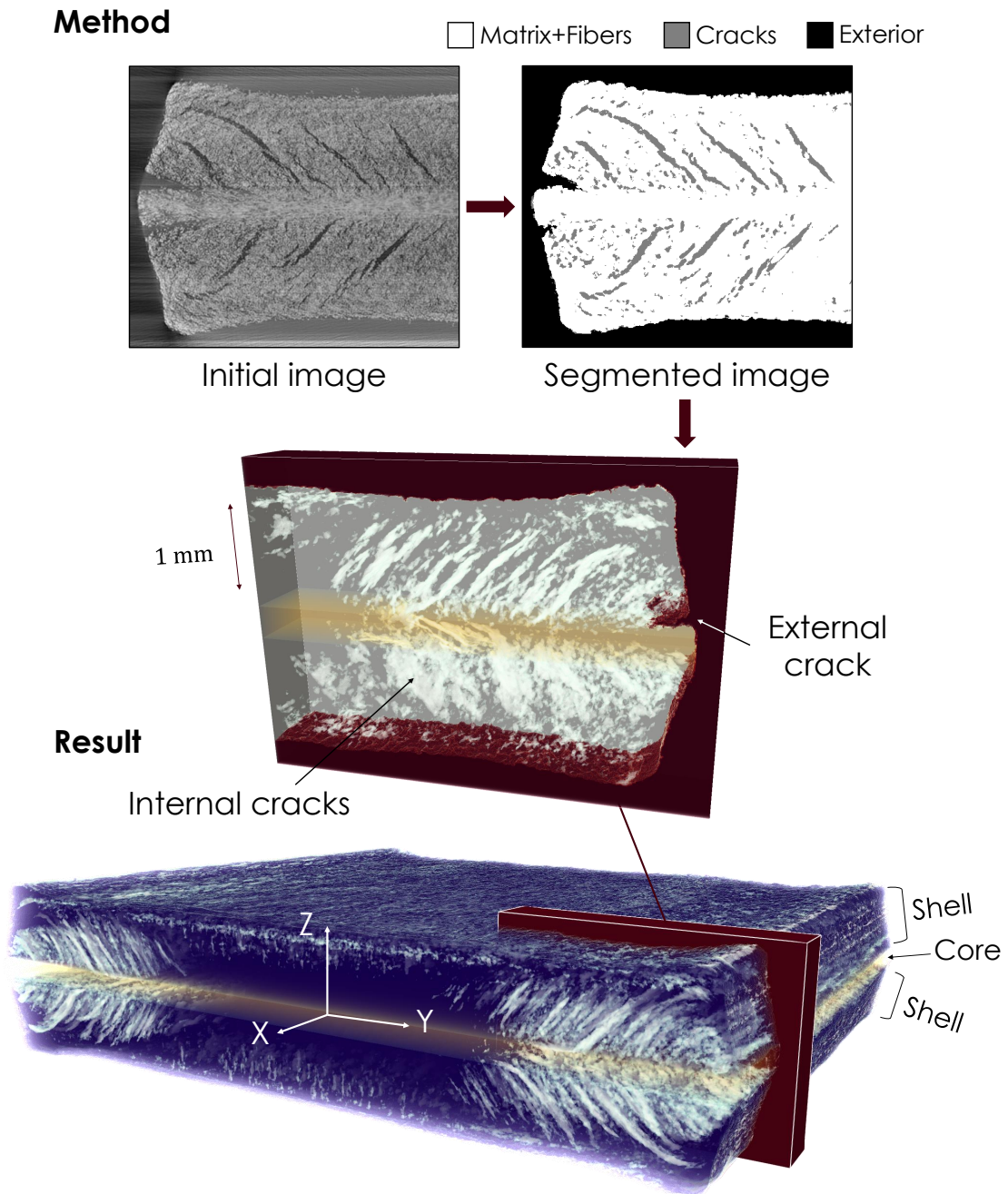


FIGURE 3.17 - Résultat de la segmentation par machine learning d'un volume obtenu par tomographie RX : illustration de la densité de fissures au sein d'une éprouvette vieillie 2000 h à 200°C de RedSV50 (résolution de 8  $\mu\text{m}$ ).

Il est proposé dans la suite, d'étudier la cinétique de propagation de l'endommagement généré au cours du vieillissement selon deux points vue : en suivant l'avancée d'une fissure dans le composite (1) et en suivant l'évolution des caractéristiques géométriques (épaisseur-T, largeur-W et section-S) des éprouvettes (matrice pure, composite) (2). Cette étude n'a pas pour objectif d'être exhaustive, mais plutôt de faire un lien avec les analyses précédentes (perte de masse et DSC), c'est pourquoi le choix est fait de considérer seulement les orientations

adaptées à chaque cas d'étude. C'est donc l'orientation à 90° qui est choisie pour **suivre la propagation d'une fissure** et l'orientation à 0° pour **suivre l'évolution des dimensions des échantillons**. Dans ce dernier cas, un parallèle sera fait avec les échantillons de matrice pure.

### (1) Suivi de la propagation d'une fissure au sein du composite : orientation 90°

Pour l'orientation à 90°, comme montré sur la Figure 3.16(c), il y a une fissure « principale » localisée essentiellement dans la couche de cœur. Cette fissure s'amorce au bord de l'échantillon et se propage dans le plan transverse (plan Z-Y) des éprouvettes au cours du vieillissement, en proportion plus importante mais de manière analogue aux fissures des échantillons de matrice pure (Figure 3.13). En revanche, dans le cas du composite, l'extrémité débouchante de la fissure semble en partie se refermer aux temps plus longs (1000 et 2000 h), notamment à cause du fort contraste de propriétés thermo-mécaniques entre les différentes couches (peaux et cœur). La taille de cette fissure a été mesurée à différents temps de vieillissement à partir des tomographies (Figure 3.16(c)) en considérant la fissure comme entière (commençant au bord) ou partiellement refermée. Puisque l'analyse est conduite sur des échantillons différents, les mesures ont été effectuées dans le plan X-Y en identifiant à chaque fois le *front* et l'*arrière* de la fissure. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.18 en regard des images ayant servi de référence.

La superposition des deux mesures, fissure entière et partielle, montre qu'il y a une bonne corrélation de la taille de fissure avec le temps de vieillissement. Les valeurs de  $r^2$  identifiées par régression linéaire, respectivement 0,994 et 0,978, suggèrent une vitesse de propagation constante pendant tout au long du processus de dégradation. Bien qu'étonnant au premier abord, ce résultat est cohérent avec un mécanisme de diffusion-réaction qui ne serait pas limité par un manque d'approvisionnement en molécules d'O<sub>2</sub>, comme attendu en surface des échantillons avec la formation d'une zone d'Oxydation à Diffusion Limitée (DLO). Ceci s'explique par le fait qu'avec cet indicateur (la taille de la fissure), c'est en fait la vitesse de propagation en pointe de fissure qui est regardée. Cette zone est constamment renouvelée ici car contrairement aux échantillons de matrice pure (Figure 3.13), la couche de cœur est plus mobile dans la direction y, qui se trouve être la direction de propagation de l'endommagement considéré.

Un constat similaire peut être fait pour le second composite, le RedSV35, dont les coupes transverses sont présentées sur la Figure 3.19, avec toutefois une proportion plus importante d'endommagement aux mêmes durées de vieillissement. Le Tableau 3.1 donne un aperçu global de l'endommagement détecté pour chaque durée de vieillissement et chaque orientation des deux composites. Une absence de détection (X) signifie qu'aucun marqueur d'endommagement n'est visible en faisant varier le seuil de niveau de gris, ce qui est par exemple le cas pour les orientations 0 et 45° du RedSV35 vieilli 500 h.

### (2) Suivi des caractéristiques géométriques des échantillons

D'un point de vue plus global, le suivi des dimensions caractéristiques des échantillons devrait permettre de se placer dans un cadre moyenné, similaire aux analyses de perte de masse, et donc de détecter des changements de cinétique de dégradation. Les variations relatives d'épaisseur (T) et de largeur (W) des échantillons de matrice pure et de composite (0°)

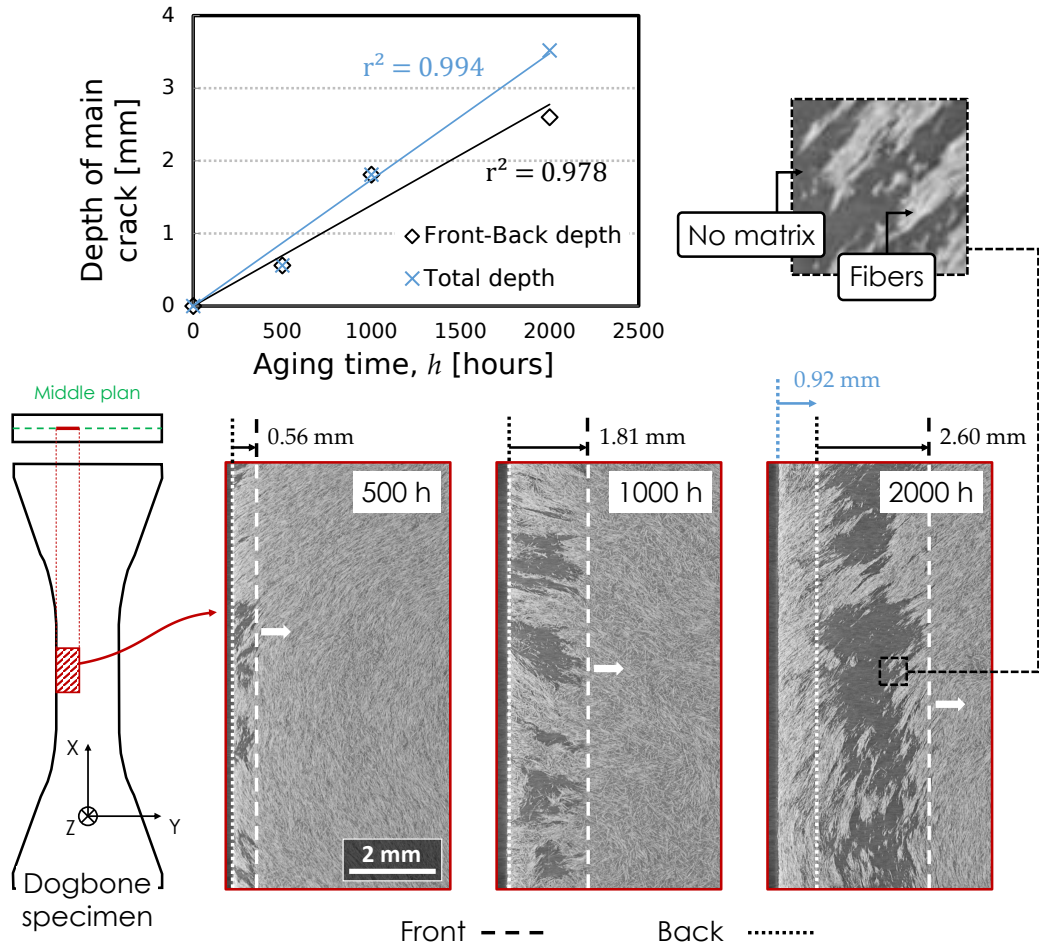


FIGURE 3.18 - Illustration de l'avancée du front de fissure au sein de la couche de cœur de l'échantillon de RedSV50 orienté à 90° en fonction du temps de thermo-oxydation à 200°C (résolution de 8 μm).

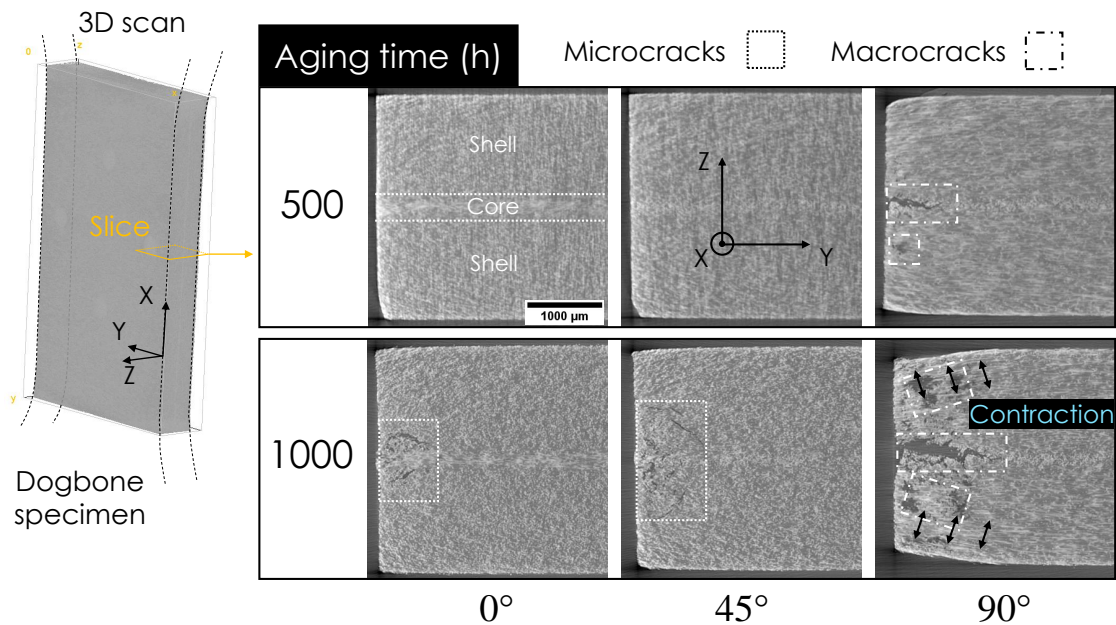


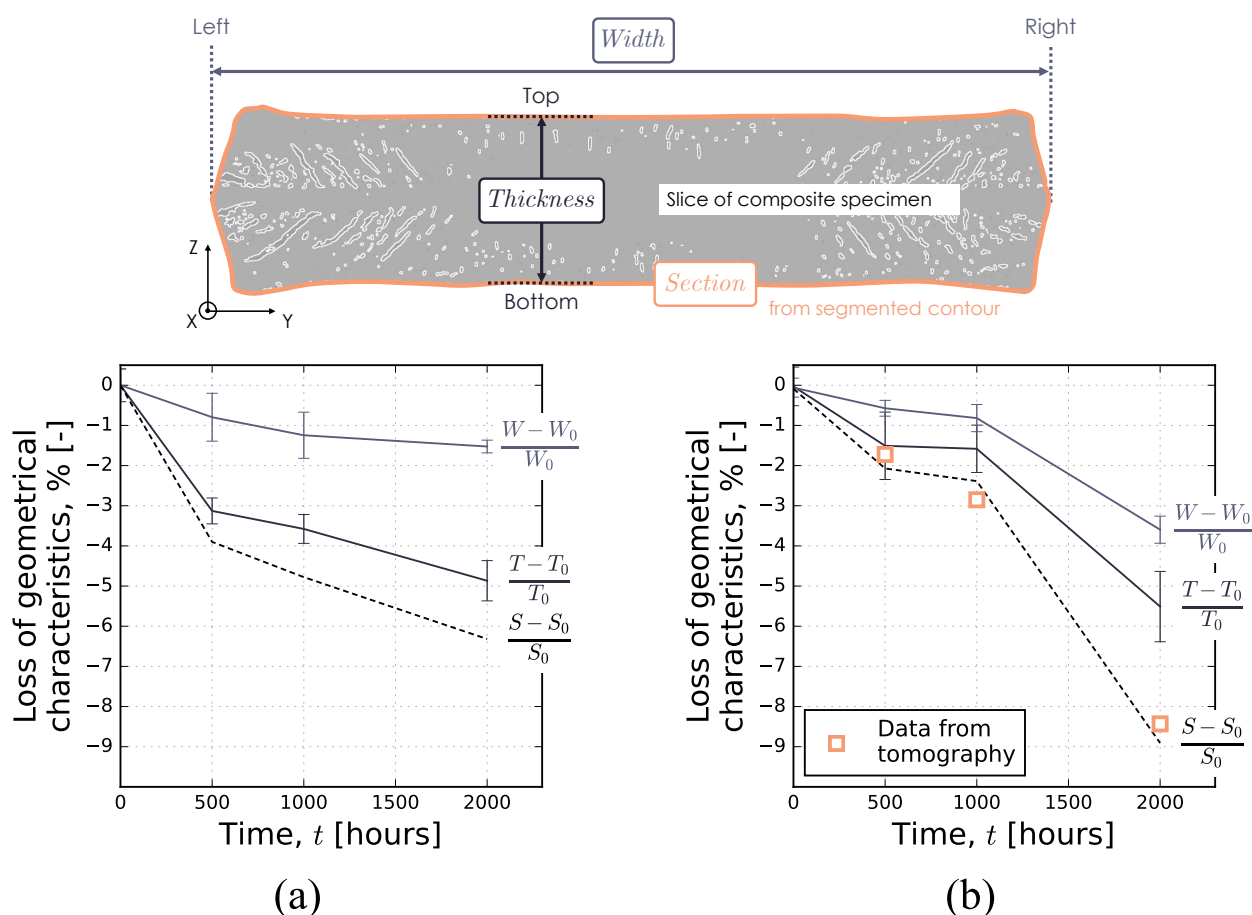
FIGURE 3.19 - Influence du temps de vieillissement thermique à 200°C sur la microstructure des éprouvettes Dogbone : vues en coupe des bords de la zone utile pour chaque orientation du RedSV35 (résolution de 8 μm).

**TABLEAU 3.1** - Bilan des détections de fissures dans la zone utile d'échantillons de RedS (35 et 50% m.) après thermo-oxydation (500, 1000 et 2000 h à 200°C).

Aging time (h)	35% m.			50% m.		
	0°	45°	90°	0°	45°	90°
500	X	X	✓	✓	X	✓
1000	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2000	–	–	–	✓	✓	✓

\* (✓) detected; (X) undetected; (–) not scanned

sont reportées sur la Figure 3.20. Comme les prises de mesure effectuées sur les composites sont sensibles à la zone contrôlée, un schéma explicatif basé sur une image 2D issue de la tomographie est également fourni. Ce schéma présente également le contour qui sert à déterminer la section utile à partir des images de tomographie, grandeur aussi représentée sur la figure.



**FIGURE 3.20** - Évolution des caractéristiques géométriques (épaisseur-T, largeur-W et section-S) au cours du vieillissement thermique à 200°C : (a) éprouvettes de matrice pure et (b) éprouvettes de RedSV50 orientées à 0°.

Sur cette figure, une diminution de tous les paramètres est observée, conformément à la contraction matricielle en surface des échantillons. Les valeurs pour les deux types d'éprouvettes ne sont pas directement comparables du fait de la différence initiale de section utile entre la matrice pure et le composite, respectivement 15 contre 42 mm<sup>2</sup>. Comme les sections



ne sont pas de forme carrée, il y a un écart entre les valeurs d'épaisseur et de largeur, même dans le cas de la matrice pure qui est globalement isotrope. Comparée à la propagation de la fissure principale observée précédemment (Figure 3.18), il n'y a ici aucune relation linéaire des dimensions avec le temps de vieillissement, et ce, indépendamment du type d'éprouvettes (0 et 50% m.). La tendance observée en début de vieillissement est plus rapide pour la matrice pure avant un ralentissement, ce qui est cohérent avec la formation d'une zone de DLO appauvrie en molécules d'O<sub>2</sub>. Une légère accélération apparaît à 2000 h en considérant l'évolution de la largeur, ce qui pourrait venir du faïençage décrit à la Figure 3.14 avec davantage de zones propices à la diffusion. Ce phénomène est exacerbé dans le cas du composite, ce qui confirme les précédentes observations et notamment l'effet de structure. Cette accélération concorde particulièrement avec la transition de régime de perte de masse (transition (ii), Figure 3.1) décrite en début de chapitre. Il est à noter que sur la Figure 3.20(b), les valeurs de section obtenues par mesures externes et internes (tomographie) sont relativement proches, malgré une forte variation du contour des éprouvettes. La Figure 3.21 présente un bilan des mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures induites par la thermo-oxydation ((i) à (iii)) pour les deux types d'échantillons étudiés : avec et sans renforts. Cette figure reprend les points importants décrits en amont, particulièrement le rôle qu'à la microstructure dans l'endommagement induit par la thermo-oxydation. Elle illustre notamment le fait que l'ajout de fibres accélère la diffusion des molécules d'O<sub>2</sub> dans le matériau notamment en créant davantage de sites d'amorçages en surface, principalement à cause du retrait de la matrice sur les fibres sous-jacentes. Le contraste de propriétés thermo-mécaniques entre les couches en bordure des échantillons vient renforcer ce phénomène en favorisant l'ouverture des fissures

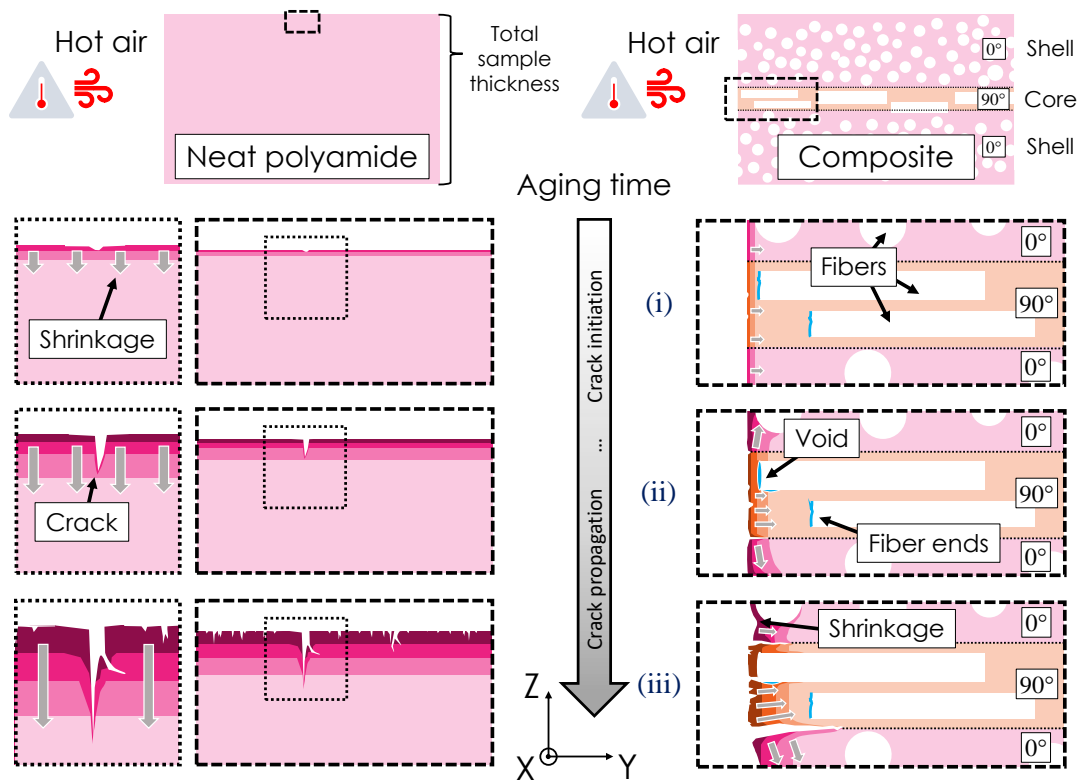


FIGURE 3.21 - Illustration du mécanisme d'amorçage et de propagation de fissures générées au cours de la thermo-oxydation : matrice pure vs. composite (structure peau-cœur-peau).

et donc leur propagation, effet qui dépend de la géométrie des pièces et de l'orientation des fibres. Pour des températures de vieillissement plus faibles, ces effets sont fortement réduits et donc, de la même manière, le contraste de dégradation entre les matériaux renforcés et ceux non renforcés.

Dans la suite, l'une des questions centrales est de savoir si de telles fissures **modifient le régime de durée de vie en fatigue. La phase d'amorçage et d'endommagement en volume reste-t-elle prédominante sur la durée de vie? Ou est-elle principalement pilotée par la propagation d'une ou quelques-unes de ces fissures?** Avant d'aborder l'analyse des essais de fatigue qui est présentée au Chapitre 4, il est proposé de faire une analyse plus approfondie des pré-endommagements, notamment avec des observations 3D profitant d'une meilleure résolution d'image. Elle est menée sur les échantillons vieillis 500 h, qui représente un cas déjà sévère par rapport à l'application réelle (facteur 3 en temps cumulé). L'objectif est de voir si les observations précédentes sont toujours valides et surtout de voir l'impact de cette amélioration dans les zones où aucun endommagement n'a été détecté.

Des barreaux (volume de  $22 \text{ mm}^3$ ), prélevés dans la zone utile des éprouvettes vieilles 500 h déjà tomographiées avec une résolution de  $8 \mu\text{m}$  (visibles dans les figures 3.16 et 3.19), ont donc été une nouvelle fois scannés par microtomographie par absorption de rayons X avec la résolution de  $2 \mu\text{m}$ . Pour ce faire, les échantillons ont d'abord été découpés avec une scie manuelle à métaux afin de réduire leur taille. Une vue comparative de la position relative de chaque tomographie est présentée sur la Figure 3.22. Elle permet de voir le gain important de définition autour de la fissure et de confirmer la procédure qui ne semble pas avoir altéré l'endommagement initial. Chaque volume a ensuite été segmenté avec la méthode détaillée dans le chapitre précédent (cf. Figure 2.13).

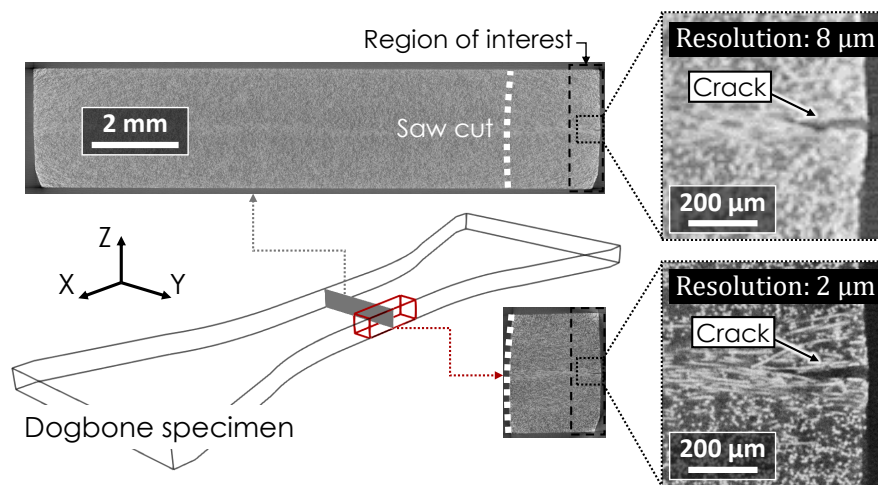


FIGURE 3.22 - Positionnement et recouplement des zones tomographiées avec la résolution de 8 et  $2 \mu\text{m}$  par rapport à la zone utile des éprouvettes Dogbone. Illustration avec une éprouvette RedSV50 orientée à  $0^\circ$  vieillie 500 h.

La Figure 3.23 présente une vue 3D de la zone d'intérêt centrée sur la couche de cœur, seule à présenter de l'endommagement. Deux plans sont affichés sur cette figure, ils correspondent à des coupes 2D choisies par rapport aux deux zones d'endommagement présentes dans la zone d'intérêt. Il est également important de noter que la même couleur est utilisée à la fois pour les fissures et l'extérieur de l'échantillon. Les différentes vues permettent de voir que l'endommagement est peu marqué mais il s'étend néanmoins jusqu'à  $300 \mu\text{m}$  de

profondeur, ce qui est conséquent par rapport à la taille de la couche oxydée ( $34\ \mu\text{m}$ ) observée par microscopie optique (Figure 3.12). En termes de volume, celui-ci représente moins d'1% de la totalité du volume affiché en 3D, ce qui est encore plus faible lorsque rapporté au volume total tomographié. Cet échantillon fait partie de ceux les moins impactés après 500 h de vieillissement. Pour le cas le plus extrême, l'orientation à  $90^\circ$  du RedSV35 présentée sur la Figure 3.24, l'endommagement est en comparaison bien plus important. La totalité de l'épaisseur est visible sur cette figure et plusieurs vues illustrent chaque partie (matrice, fibres et fissures) de l'échantillon. De manière analogue à la Figure 3.23, des plans associés à trois coupes 2D couvrant ici toute l'épaisseur (notées (i), (ii) et (iii) sur la Figure 3.24) permettent de voir que la zone d'amorçage de fissure n'est pas constante dans la longueur de l'échantillon.

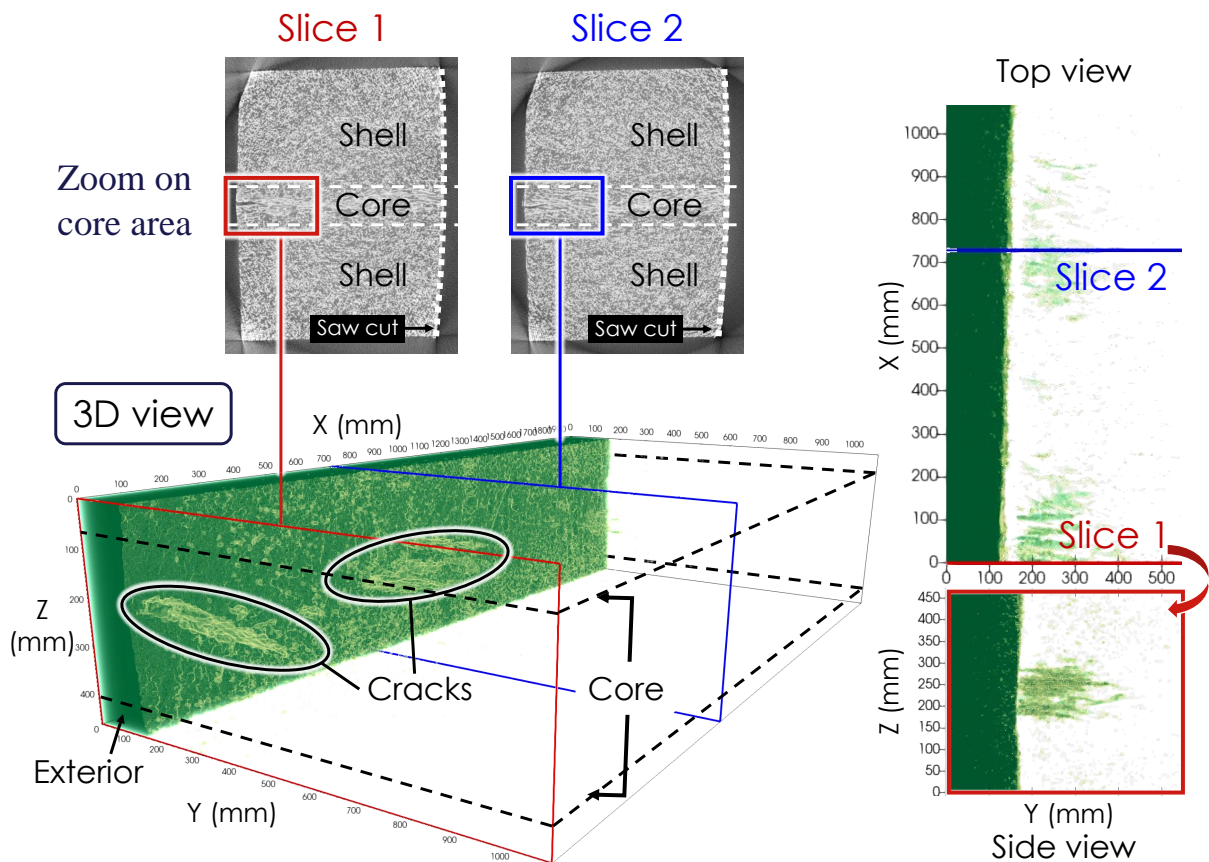
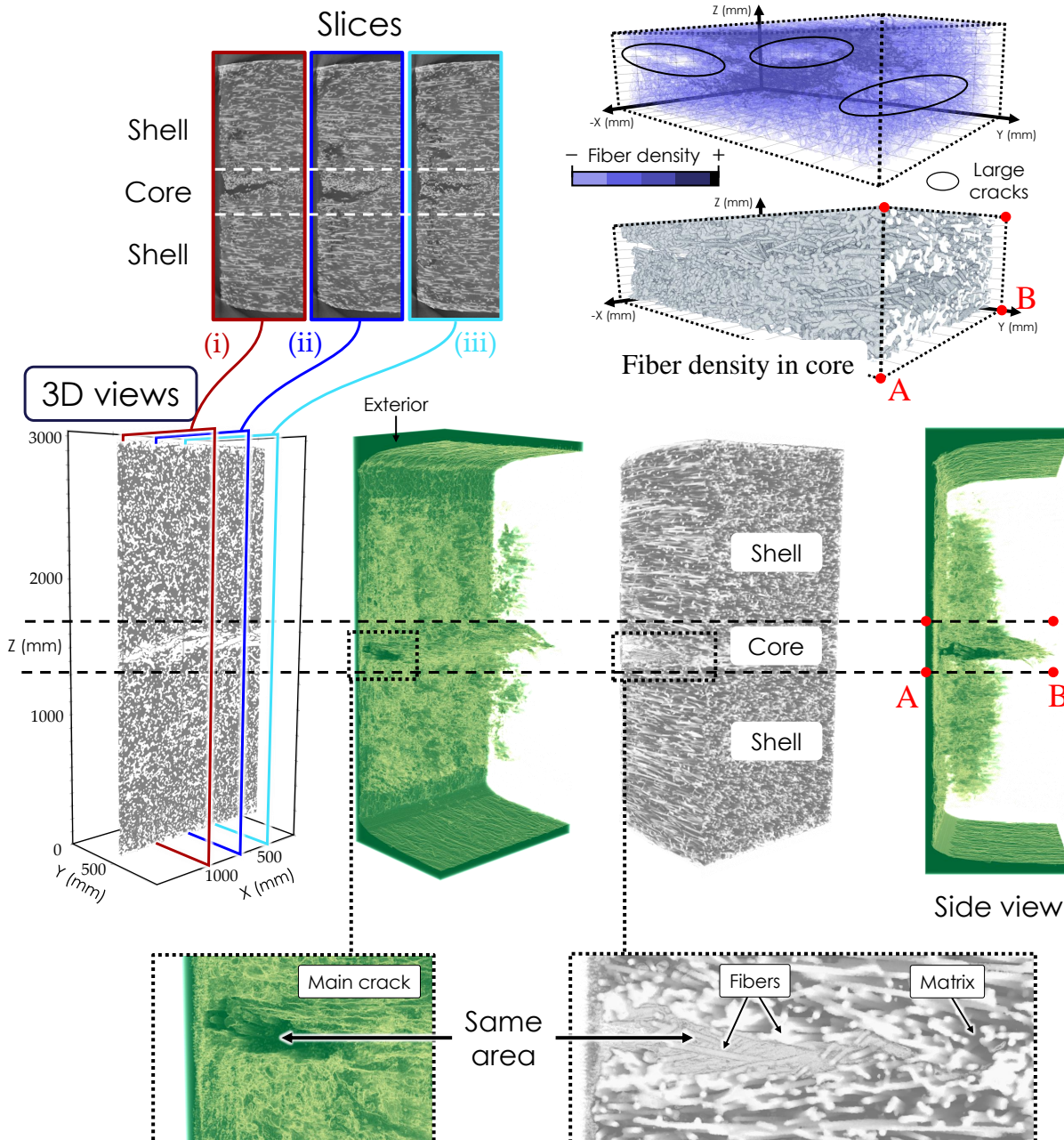


FIGURE 3.23 - Illustration des fissures au sein d'une éprouvette de RedSV50 orientée à  $0^\circ$  vieillie 500 h à  $200^\circ\text{C}$  : zoom sur la zone de cœur dans la longueur de l'échantillon (direction  $x$ , celle de l'injection).

Les vues révèlent que l'endommagement principal est encore une fois localisé dans la couche de cœur sous la forme d'une fissure qui s'étend sur toute la longueur de l'échantillon (direction  $x$ ). Celle-ci a en moyenne une épaisseur d'environ  $80\ \mu\text{m}$  et une profondeur de  $700\ \mu\text{m}$ . Dans cette zone, il y a également un altération de l'organisation spatiale des fibres adjacentes à cette fissures, comme cela est illustré sur la Figure 3.24 avec la densité des fibres vue à travers l'échantillon (zones A-B en haut à droite de la figure). Contrairement aux observations menées sur l'orientation à  $0^\circ$  (Figure 3.23), l'endommagement visible ici n'est pas seulement présent dans la couche de cœur, une bonne partie est située dans les couches de peau sur une profondeur constante de  $450\ \mu\text{m}$ . En revanche, cet endommagement semble



être plus diffus en regardant selon la direction longitudinale de l'échantillon (direction  $x$ ). En termes de proportion, ces endommagements (zone de peau et de cœur) sont similaires, chacun représentant environ 1,5% du volume considéré. La différence significative de volume avec l'échantillon à  $0^\circ$  témoigne de l'effet de structure sur le mécanisme de formation et de propagation des fissures générées par thermo-oxydation.



**FIGURE 3.24** - Illustration des fissures au sein d'une éprouvette de RedSV35 orientée à  $90^\circ$  vieillie 500 h à  $200^\circ\text{C}$  : zoom sur la zone en bordure de l'éprouvette dans la longueur de l'échantillon (direction  $x$ ). Les points A et B servent au repérage des différentes zones présentées.

### Bilan de la partie thermique

Dans cette partie, l'influence d'un vieillissement thermique sévère (200°C) sur un dérivé de polyamide 66 renforcé, le RedS, a été étudiée afin de détecter des facteurs d'endommagement susceptibles d'altérer la tenue mécanique en fatigue. Cette analyse a été menée sur une large gamme de temps de vieillissement, jusqu'à 3000 h, ce qui a permis d'observer plusieurs mécanismes d'endommagement, dont certains sont favorisés par la présence des fibres et l'agencement de la microstructure.

La comparaison de deux formulations, avec 35 et 50% de fibres en masse, a permis de montrer une sensibilité accrue à la thermo-oxydation du matériau moins renforcé.

Bien qu'une similitude de comportement en température a pu être mise en évidence entre les deux matériaux par DSC, une dégradation précoce des composites par rapport au matériau non renforcé a été observée, ce qui souligne un rôle important de la structure. Ces analyses ont permis également de vérifier l'évolution de certaines propriétés physiques ( $T_g$  et  $T_f$ ) et caractéristiques ( $\chi_c$ ) étroitement liées à la structure cristalline du polymère, en regard des résultats reportés dans la littérature. Certains indicateurs, le taux de cristallinité et le suivi de masse (et de sa dérivée), ont montré une accélération significative du phénomène de dégradation, située entre 700 et 2000 h dans cette étude.

Des techniques d'observation de surface (microscopie optique-électronique, MO-MEB) et de volume (microtomographie par absorption de rayons X) ont permis d'établir un premier constat des pré-endommagements générés lors de la thermo-oxydation, en tentant de faire un lien avec la microstructure et la fraction massique de fibres. En particulier, une zone privilégiée d'amorçage des fissures, la couche de cœur, a pu être identifiée sur les composites, indépendamment de l'orientation et du taux de fibres, confirmant l'hypothèse d'un effet de structure. Les importants effets de dilatation-contraction observés en périphérie des échantillons participent fortement à accélérer le processus, du fait d'un accroissement de diffusion des molécules d'O<sub>2</sub> à travers les fissures et les surfaces nouvellement créées. Dans le cas des échantillons orientés à 45°, des fissures internes se forment sans qu'aucun site d'amorçage surfacique n'ait été identifié. La corrélation de l'avancement du front de fissures internes avec le temps de vieillissement pour l'orientation à 90° a permis de mettre en évidence la présence d'un mécanisme d'oxydation constamment renouvelé dans cette zone, ce qui n'existe pas dans les échantillons de matrice pure. Cette différence est attribuée à la formation d'une zone DLO qui a tendance à ralentir le phénomène de dégradation à l'intérieur des échantillons sans renforts. L'étude des variations de géométrie des échantillons au cours du vieillissement a permis d'illustrer cette différence à l'échelle globale des échantillons dans une plage de temps qui coïncide avec celle des autres analyses. La forte anisotropie des composites est donc en fait néfaste à la tenue au vieillissement de la matrice en accélérant le processus global de dégradation.

Dans la suite, ces résultats seront utilisés pour faire un lien avec les propriétés mécaniques après vieillissement.

## 3.2 Influence du vieillissement acide

### 3.2.1 Évolutions massiques et dimensionnelles

Les deux matériaux de la partie *acide*, le PA66 et le PA6 renforcés, ont été suivis au cours de l'exposition à trois environnements différents à la température de 60°C : en étuve (RH90), en immersion dans l'eau déminéralisée et en immersion dans la solution EGR. L'état de référence est celui complètement sec et la masse de référence correspond à celle du composite mesurée dans cet état. Il serait à priori plus juste d'utiliser la masse effective de matière qui absorbe réellement les molécules d'eau, c'est-à-dire la matrice polyamide. Une échelle plus fine, serait d'être capable de considérer uniquement la phase amorphe qui n'est pas imperméable contrairement à la phase cristalline [REIMSCHUESSEL 1978]. Toutefois, ces deux raffinements n'auraient que peu d'intérêt ici car la concentration en fibres est la même pour les deux matériaux et l'objectif est de les comparer. Les écarts à la masse initiale obtenus lors du conditionnement dans l'étuve sont présentés sur la Figure 3.25 pour les trois orientations des deux composites.

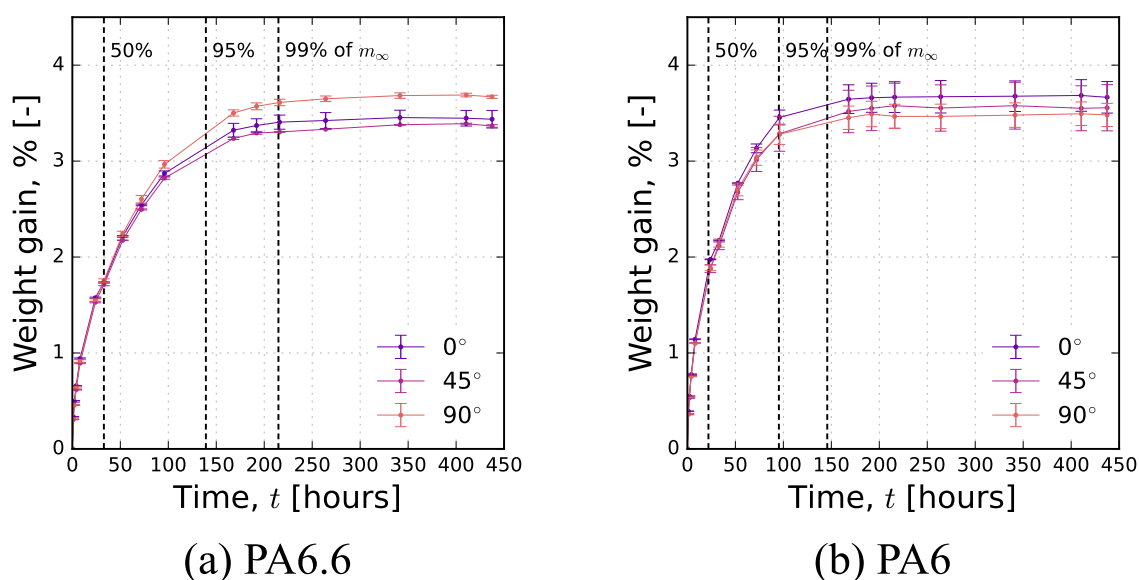


FIGURE 3.25 - Évolution relative de masse au cours du conditionnement dans l'étuve à RH90 et 60°C des matériaux de la partie *acide*. Les niveaux à 50, 95 et 99% correspondent aux temps nécessaires pour atteindre la fraction correspondante de masse à saturation.

Pour les deux composites, l'augmentation de masse suit une loi qui évolue non linéairement par rapport au temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique d'un état à l'équilibre. Ce genre d'évolution est généralement décrit en première approche par une loi de Fick. Elle peut s'écrire avec l'Équation 3.1, exacte dans le cas d'une pièce assimilée à une plaque semi-infinie, en supposant le coefficient de diffusion ( $D_{diff}$ ) comme indépendant du temps ( $t$ ) [CRANK 1975] :

$$\frac{m}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_{diff}(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \quad (3.1)$$

où  $t$  est le temps et  $h$  l'épaisseur de l'échantillon.

Par simplification aux temps courts dans le cas où la valeur est suffisamment petite par rapport à l'état saturé (noté  $m_\infty$ ),  $0 \leq m/m_\infty \leq 0.5$ , elle peut s'écrire [SILVA et al. 2013] :

$$\frac{m}{m_\infty} = \left( \frac{16D_{\text{diff}}}{\pi h^2} \right)^{0.5} \times \sqrt{t} \quad (3.2)$$

Aux temps longs, l'Équation 3.1 devient [ZHANG et al. 2015] :

$$\frac{m}{m_\infty} = 1 - \exp \left( -7.3 \left( \frac{D_{\text{diff}} t}{h^2} \right)^{0.75} \right) \quad (3.3)$$

Les paramètres ont donc été identifiés dans les deux cas à partir des données expérimentales (combinaison des trois orientations) : la pente aux temps courts dans la partie linéaire grâce à l'Équation 3.2 et la masse à saturation ( $m_\infty$ ) avec l'Équation 3.3. Les données précédentes peuvent alors être représentées en fonction du temps réduit ( $\sqrt{t}$ ) comme sur la Figure 3.26. Il est rappelé que ces équations ne sont valides que dans le cas d'une géométrie de type plaque infinie. Pour toute autre géométrie, des facteurs de correction impliquant les caractéristiques géométriques sont nécessaires comme montré dans les travaux de [STARINK et al. 2002], ce qui n'a pas été pris en compte dans ce travail.

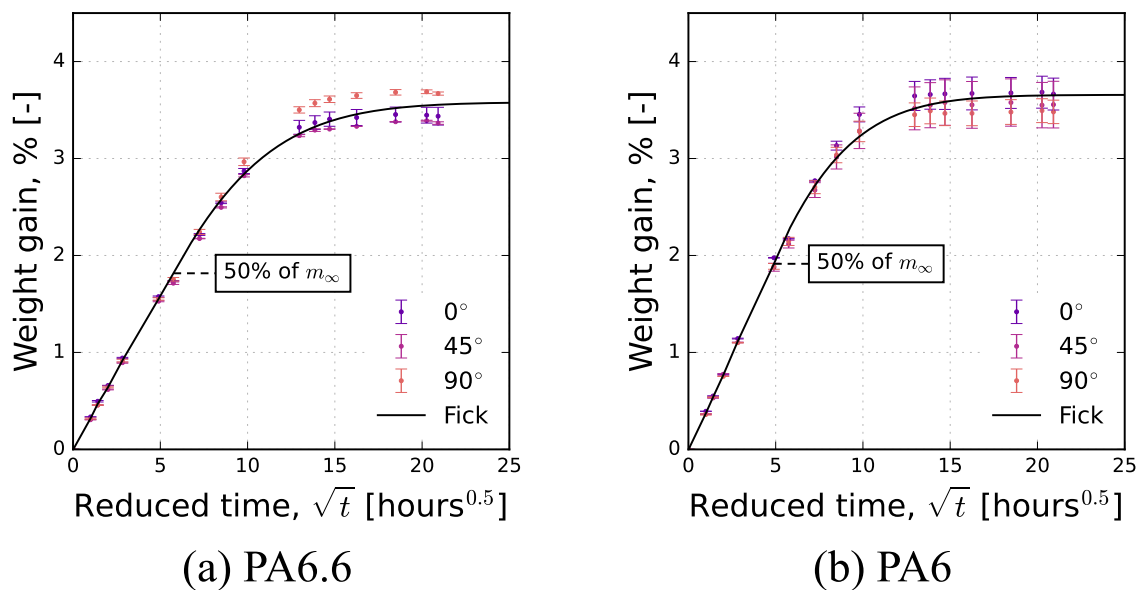


FIGURE 3.26 - Évolution relative de masse au cours du conditionnement dans l'étuve à RH90 et 60°C des matériaux de la partie acide en utilisant le temps réduit  $\sqrt{t}$  et fittage par une loi de diffusion Fick en considérant les trois orientations.

Une différence de cinétique d'absorption, visible en particulier sur la Figure 3.25, est observée entre les deux matériaux. En effet, les trois niveaux, 50-90-99% de la masse à saturation ( $m_\infty$ ) affichés sur la figure, sont atteints plus rapidement dans le cas du PA6. Le fittage par la loi de Fick en deux parties (Équations 3.2 et 3.3, Figure 3.26) montre une bonne correspondance sur la partie linéaire qui présente un  $r^2$  élevé ( $>0,99$ ). Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature, notamment ceux de [MONSON et al. 2008] sur les PA 6, 46 et 66. Néanmoins, à l'image des résultats de la littérature [BROUDIN et al. 2015b; PREDA et al. 2015; ARHANT et al. 2016], une déviation du comportement Fickien est observée pour les deux matériaux juste avant d'atteindre la solubilité maximale. Cette tendance est cohérente avec les conditions de vieillissement choisies.

Sur les Figures 3.25 et 3.26, une sensibilité apparente à l'orientation des échantillons peut être observée bien que l'ordre des courbes soit différent pour chaque composite. Les courbes identifiées révèlent un écart de solubilité à l'équilibre de l'ordre de 2% en faveur du PA6, ce qui est relativement faible. Dans la littérature, il est généralement plus significatif, par exemple 13% dans les travaux de [MONSON et al. 2008]. Ces tendances peuvent être attribuées au faible nombre d'échantillons (2 par orientation). Ce point sera de nouveau abordé plus tard (Figure 3.28) avec des mesures plus représentatives. Une étude comparable a été conduite en immersion dans l'eau et la solution EGR. Les résultats obtenus pour le PA66 sont présentés sur la Figure 3.27.

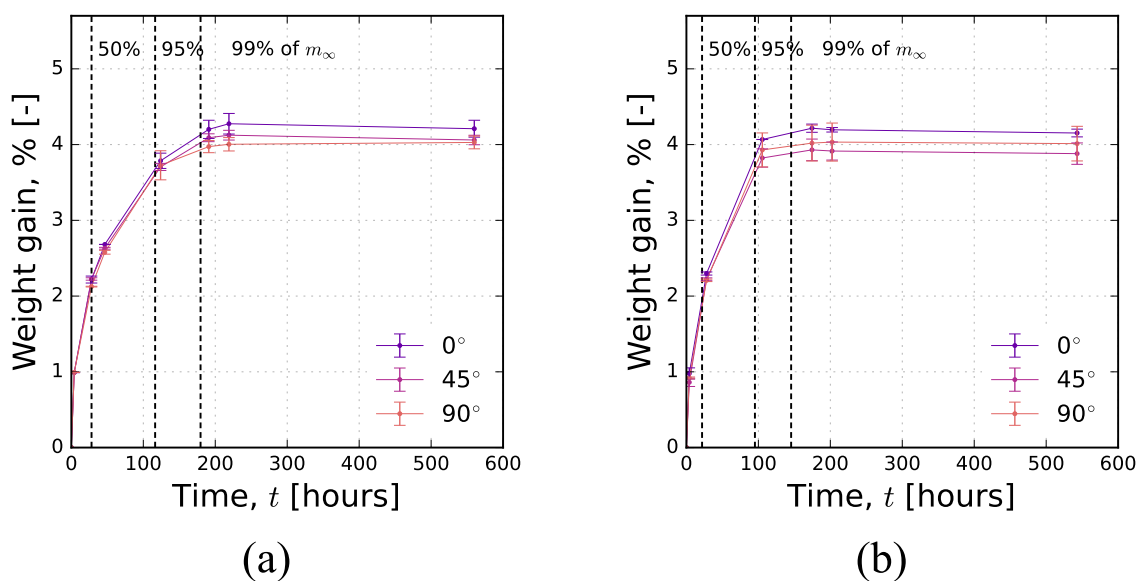


FIGURE 3.27 - Évolution relative de masse du PA66 (0, 45 et 90°) au cours de l'immersion prolongée dans (a) l'H<sub>2</sub>O et (b) la solution EGR, chauffées à 60°C.

En comparant les courbes de la Figure 3.27 avec les précédentes (Figure 3.26(a)), il apparaît clairement une prise en masse plus importante dans le cas des échantillons immergés. De même, la cinétique d'absorption est également plus rapide. Il ne semble pas y avoir d'impact significatif du milieu sur la dispersion des données qui est globalement équivalente pour toutes les configurations testées. Elle est d'ailleurs plus faible sur la partie linéaire des courbes en temps réduit, ce qui est aussi observé dans des travaux de la littérature [MONSON et al. 2008; SILVA et al. 2013; KSOURI et al. 2017] et suggère que l'écart entre les échantillons est constant tout au long du processus. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de l'activité de l'eau, notée  $a_w$ , directement reliée à l'humidité relative ( $RH_v = a_w \times 100\%$ ). Pour des températures proches de  $T_g$ , la valeur du coefficient de diffusion dépend linéairement de  $a_w$ , ce qui n'est pas le cas à plus basse température [BROUDIN et al. 2015a]. Le coefficient de diffusion a donc été calculé à partir de l'Équation 3.2 appliquée à la courbe d'absorption de Fick prenant en compte les trois orientations. Les valeurs obtenues sont affichées dans le Tableau 3.2 au côté des valeurs de solubilité pour chaque matériau et chaque état.

Ce tableau montre que la prise en masse du PA6 est plus importante dans 2 des 3 milieux (H<sub>2</sub>O et EGR), ce qui va dans le sens de la littérature. Les tendances observées sur les courbes, c'est-à-dire une cinétique d'absorption plus rapide pour celui-ci, se retrouvent sur les valeurs des coefficients de diffusion qui sont nettement supérieurs à ceux du PA66. La valeur obtenue



TABLEAU 3.2 - Influence du milieu sur la masse à saturation ( $m_{\infty}$ ) et le coefficient de diffusion ( $D_{diff}$ ) des matériaux de la partie *acide*.

Parameter	$m_{\infty}$ in %		$D_{diff}$ [ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s]	
	PA66	PA6	PA66	PA6
<b>Composite</b>				
<b>Medium</b>				
RH90	3.58	3.66	4.03	5.34
H <sub>2</sub> O	4.18	4.93	4.69	5.84
EGR	4.14	4.39	5.25	6.66

dans l'eau pour ce dernier est très proche de celle rapportée par [MOHD ISHAK et BERRY 1994] sur un PA66 avec et sans renforts de carbone immergé à la même température, respectivement 4,36 et  $4,76 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

Toutefois, les essais précités ne permettent pas d'attribuer l'augmentation du coefficient de diffusion, observée dans l'EGR, au pH de la solution. Il faudrait pour cela employer une autre solution acide et consolider les observations avec plus d'échantillon. Néanmoins, la forme des courbes renseigne sur le fait qu'aucune réaction de dégradation forte, même lente, ne se produit au cours du vieillissement. Il pourrait par exemple y avoir une reprise de masse ( $m_{\infty} + 15$  à 30%) comme pour le PA11 vieilli dans divers acides (pH 0 à 7) montré par [SERPE et al. 1997](cf. Figure 1.26) ou encore une diminution de la masse ( $m_{\infty} - 2\%$ ) par évacuation de composés de faible masse molaire au-delà de 100°C comme dans les travaux de [LEDIEU 2010]. Ce point a pu être vérifié aux temps plus longs en continuant ces essais et également lors du vieillissement à long terme (1000 h) dans l'EGR à 60°C en partant des matériaux déjà conditionnés à RH90 (voir le Section 2.1.3). En prenant cet état comme référence, les écarts de masse après 1000 h de vieillissement sont présentés sur la Figure 3.28 pour les deux matériaux et leurs orientations. La valeur moyenne calculée à partir des trois orientations est également affichée pour les deux matériaux. Des boîtes à moustache sont utilisées pour représenter la dispersion des données, chacune basée sur 20 échantillons. Elles indiquent plusieurs informations :

- la médiane représentée par un trait horizontal à l'intérieur de la boîte,
- les quartiles (inférieurs 25% et supérieurs 75%) représentés par les bords de la boîte c'est-à-dire, où se situe 50% des données,
- les bornes min-max représentées par les traits horizontaux en dehors de la boîte, qui correspondent à une valeur 1,5 fois l'écart interquartiles,
- les points situés en dehors considérés comme des extrêmes.

À la fin du vieillissement, le PA6 contient plus d'eau que le PA66 (0,4% en moyenne) dans la lignée des différences observées sur les courbes précédentes de prise en masse. Bien qu'il y ait un grand nombre d'échantillons, 20 par orientation, la dispersion des données est importante ce qui va dans le sens des observations précédentes. Elle l'est davantage dans le cas du PA6. Enfin, il est à noter que l'absorption de l'eau par les matériaux thermoplastiques conduit à un changement des dimensions caractéristiques des échantillons. Ce phénomène est apparenté à un gonflement, qui s'oppose à la contraction observée sur les matériaux de la partie *thermique*. Des mesures de section transversale dans la zone utile des échantillons

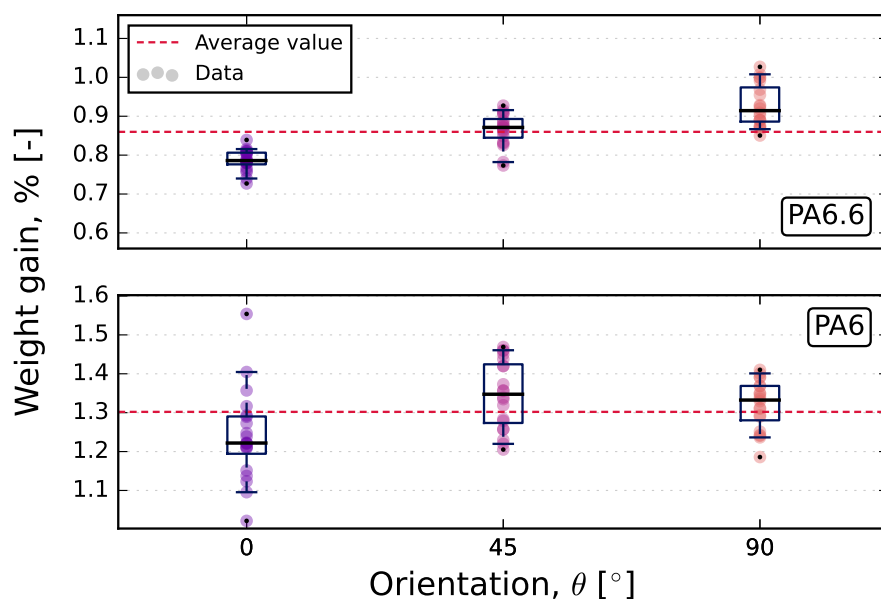


FIGURE 3.28 - Gain en masse par rapport à l'état stabilisé RH90 des échantillons de chaque composite (PA66 et PA6; 0, 45 et 90°) après 1000 h de vieillissement EGR à 60°C.

ont donc été effectuées afin de compléter les observations. Les résultats sont montrés sur la Figure 3.29 pour un des matériaux, le PA66.

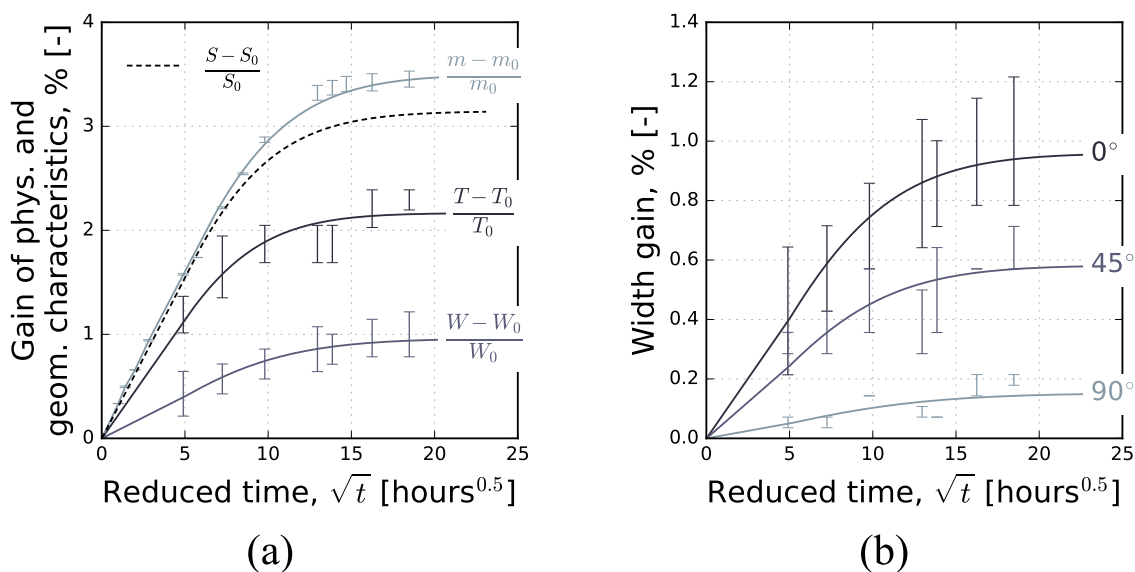


FIGURE 3.29 - (a) Évolution des caractéristiques physiques (masse- $m$ ) et géométriques (épaisseur- $T$ , largeur- $W$  et section- $S$ ) des éprouvettes Dogbone au cours de l'immersion prolongée dans l'eau déminéralisée à 60°C. (b) Influence de l'orientation sur l'évolution de largeur des éprouvettes dans ces mêmes conditions. Cas du PA66.

La Figure 3.29(a) présente l'évolution de l'épaisseur ( $T$ ), de la largeur ( $W$ ) et de la section ( $S$ ) résultante, toutes rapportées aux valeurs initiales. L'allure des courbes est en tout point identique aux courbes de prise en masse (également affichée sur la figure), notamment au niveau du temps caractéristique nécessaires pour atteindre l'équilibre ( $\approx 200$  h). De manière analogue à la partie *thermique*, l'évolution géométrique pendant l'absorption en eau dépend fortement de l'orientation des fibres au sein des échantillons. En prenant l'exemple de la largeur, visible sur la Figure 3.29(b), l'ordre des courbes indique que les échantillons orientés



à 0° ont tendance à davantage s'élargir comparativement aux échantillons orientés à 90° qui sont finalement peu sensibles. Ces deux configurations sont illustrées sur la Figure 3.30. Ceci s'explique directement par le ratio cœur-peau (1/9 de l'épaisseur) et le fait qu'à 0°, les fibres dans les couches de peau ne sont pas antagonistes au gonflement de la matrice dans les directions transverses. Dans le cas de l'orientation à 90°, on assiste au phénomène inverse. L'orientation à 45° se positionne naturellement entre celles-ci. Des résultats comparables ont été obtenus en immersion dans l'eau déminéralisée et dans l'EGR. Un bilan des valeurs mesurées à l'équilibre sur les éprouvettes orientées à 0° dans chaque milieu et pour chaque matériau est présenté dans le Tableau 3.3.

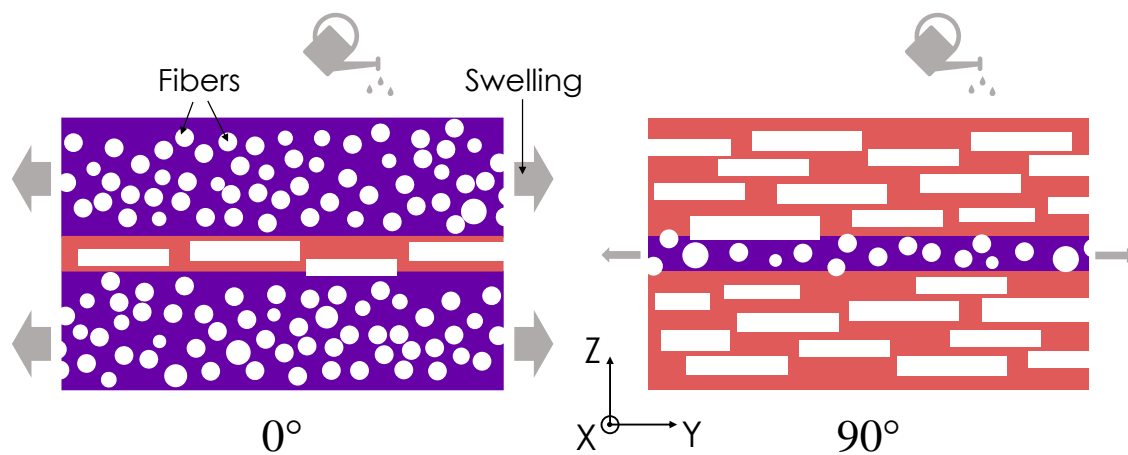


FIGURE 3.30 - Illustration du phénomène de gonflement induit par l'absorption des molécules d'eau des éprouvettes Dogbone : orientations 0 et 90°.

TABLEAU 3.3 - Influence du milieu sur l'évolution des caractéristiques géométriques à saturation ( $\infty$ ) dans le cas des éprouvettes orientées à 0° pour les matériaux de la partie *acide*.

Parameter	$W_{\infty}$ in %		$T_{\infty}$ in %		$S_{\infty}$ in %	
Composite	PA66	PA6	PA66	PA6	PA66	PA6
<b>Medium</b>						
RH90	0.95	1.02	2.16	3.16	3.14	4.22
H <sub>2</sub> O	1.09	0.92	2.71	3.86	3.83	4.81
EGR	1.03	0.86	2.74	3.63	3.80	4.52

$\Delta_{(\max-\min)/2}$

RH90	±0.20	±0.11	±0.14	±0.25	±0.86	±0.79
H <sub>2</sub> O	±0.04	±0.04	±0.18	±0.09	±0.39	±0.32
EGR	±0.04	±0.11	±0.17	±0.16	±0.38	±0.78

Ce tableau montre que l'augmentation des caractéristiques géométriques est plus importante dans le cas du PA6, ce qui est conforme avec les variations de masse observées. Comme la dispersion des mesures est assez importante, il n'est pas aisé de conclure sur l'influence de la solution acide sur les valeurs à saturation, étant donné le recoupement de certains intervalles indiqués dans le second tableau, particulièrement pour la section utile. Ces résultats suggèrent au passage, que dans le cas des essais de fatigue en immersion dans la solution EGR (*in situ*) effectués sur échantillons pré-conditionnés à RH90, de faibles évolutions de

caractéristiques sont attendues et cela ne devrait pas avoir une influence importante sur la contrainte calculée. D'après les travaux de [MONSON et al. 2008] menés en immersion dans l'eau à plus haute température (130°C), un retard d'évolution des caractéristiques géométriques peut se produire au début de l'absorption, avec la présence d'un point d'inflexion aux temps courts qui est issu de la compétition entre la couche de cœur et les couches de peau, ces dernières atteignant l'état saturé plus rapidement. **L'absence de manifestation de ce phénomène dans l'eau et dans l'EGR permet de conclure que la présence de molécules acides n'a aucune influence sur l'évolution des caractéristiques géométriques.**

### 3.2.2 Évolution de la matrice : températures de transition et taux de cristallinité

Le taux de cristallinité et les températures de transition ont été étudiés dans les mêmes conditions que dans la partie *thermique*. Des échantillons de 10-12 mg, prélevés à la surface pour maximiser la présence des zones en contact avec l'extérieur, ont été séchés et analysés par DSC. Ils sont constitués majoritairement de couches de peau (> 95%). Les thermogrammes obtenus pour le PA6 avant et après vieillissement EGR (1000 h) au cours du 1er cycle de montée en température sont présentés dans la Figure 3.31. Deux échantillons ont été analysés par condition.

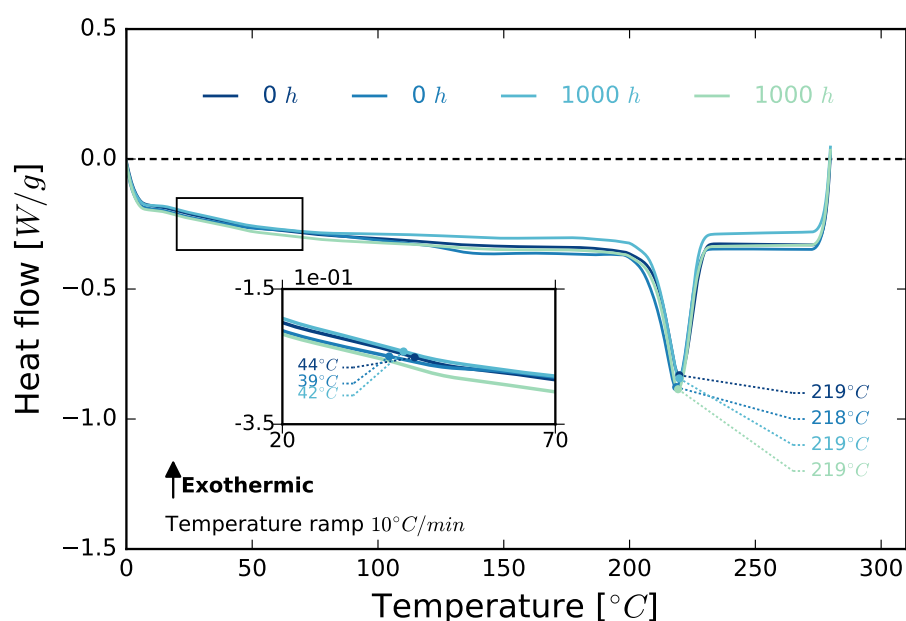


FIGURE 3.31 - Influence du vieillissement EGR sur les thermogrammes DSC du 1<sup>er</sup> cycle de montée et descente en température (10 à 300°C) des échantillons extraits d'éprouvettes Dogbone PA6 séchées.

Cette figure traduit le fait que pendant toute la durée de vieillissement, il n'y a eu aucune évolution de la structure cristalline. En effet, la position, la largeur et l'aire des pics de fusion restent les mêmes. Ainsi, la température du pic de fusion est cohérente avec les résultats reportés dans la littérature, 220°C dans les travaux de [MA et al. 2016]. La température de transition vitreuse, localisée autour de 40°C, est légèrement inférieure aux valeurs de la littérature, environ 53°C dans les travaux de [ZUO et al. 2014]. La zone de fusion des deux composites est représentée sur Figure 3.32 pour deux cycles successifs de montée en température. Cette figure montre en parallèle le tableau regroupant les valeurs moyennées

des températures de transition ( $T_g$ ,  $T_f$ ) et des taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) calculés comme dans la partie *thermique*, en prenant les valeurs des matériaux 100% cristallisés (197 et 230 J/g respectivement pour le PA66 et 6 [WUNDERLICH 1980]). Les thermogrammes sont représentés pour donner un ordre d'idée de la représentativité des données.

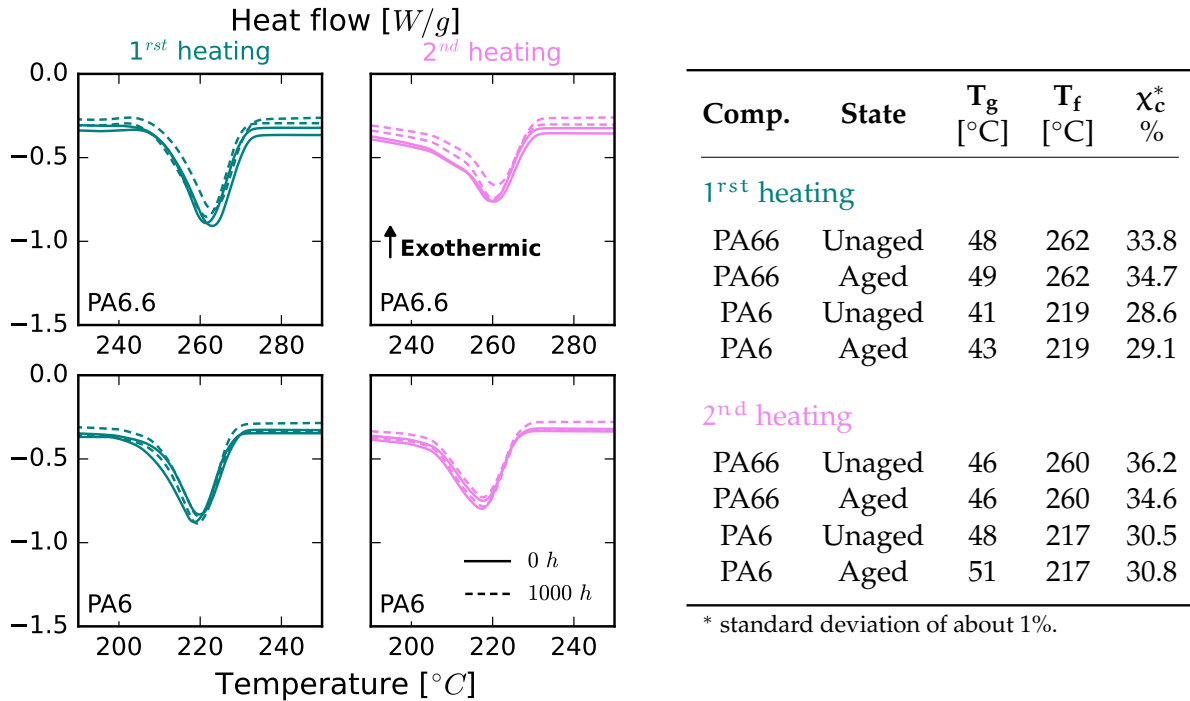


FIGURE 3.32 - Bilan des thermogrammes DSC après 2 cycles successifs de montée en température (10°C/min) des composites PA66 et PA6 avant et après 1000 h de vieillissement EGR : les évolutions du flux de chaleur et des caractéristiques associées aux transitions sont respectivement affichées à gauche et à droite de la figure.

Le tableau permet d'illustrer qu'il n'y a pas d'évolution des températures de transition pour aucun des deux composites après 1000 h de vieillissement EGR. Ces observations se retrouvent également dans les valeurs de taux de cristallinité, malgré un écart de l'ordre d'environ 4% entre les deux PA. Un rapprochement avec les résultats obtenus par [LEDIEU 2010], sur un PA66 renforcé (30% m.) exposé à l'eau à 130°C, peut être fait. Dans ces travaux, aucune évolution significative du taux de cristallinité n'a été observée bien que la température soit fortement élevée. Les résultats obtenus permettent de conclure sur l'absence de phénomène de physi-cristallisation déjà abordé dans la Section 3.1.2 dédiée aux résultats de la partie *thermique*. Cela pourrait signifier qu'ici, il n'y a pas de structure cristalline instable susceptible de migrer vers une autre comme c'est le cas dans les travaux de [DESHOULLES et al. 2021] menés sur un PA6 pur immergé dans l'eau désoxygénée. Une autre hypothèse, pourrait être que le mécanisme de physi-cristallisation est localisé en surface des échantillons, et est alors noyé dans le cas présent par la quantité de matière importante (10 mg). Il va de même pour le phénomène de chimi-cristallisation, qui intervient généralement au cours de l'hydrolyse, en parallèle des coupures de chaînes qui se produisent au sein de la phase amorphe. Une interprétation de ces résultats est que dans les conditions de vieillissement et la gamme de temps visée, le phénomène d'hydrolyse serait finalement peu marqué. Pour le vérifier, il faudrait faire des analyses de masse molaire  $M_n$  avant et après vieillissement, car l'évolution permettrait de voir l'équilibre entre le mécanisme de coupure de chaînes et la formation de

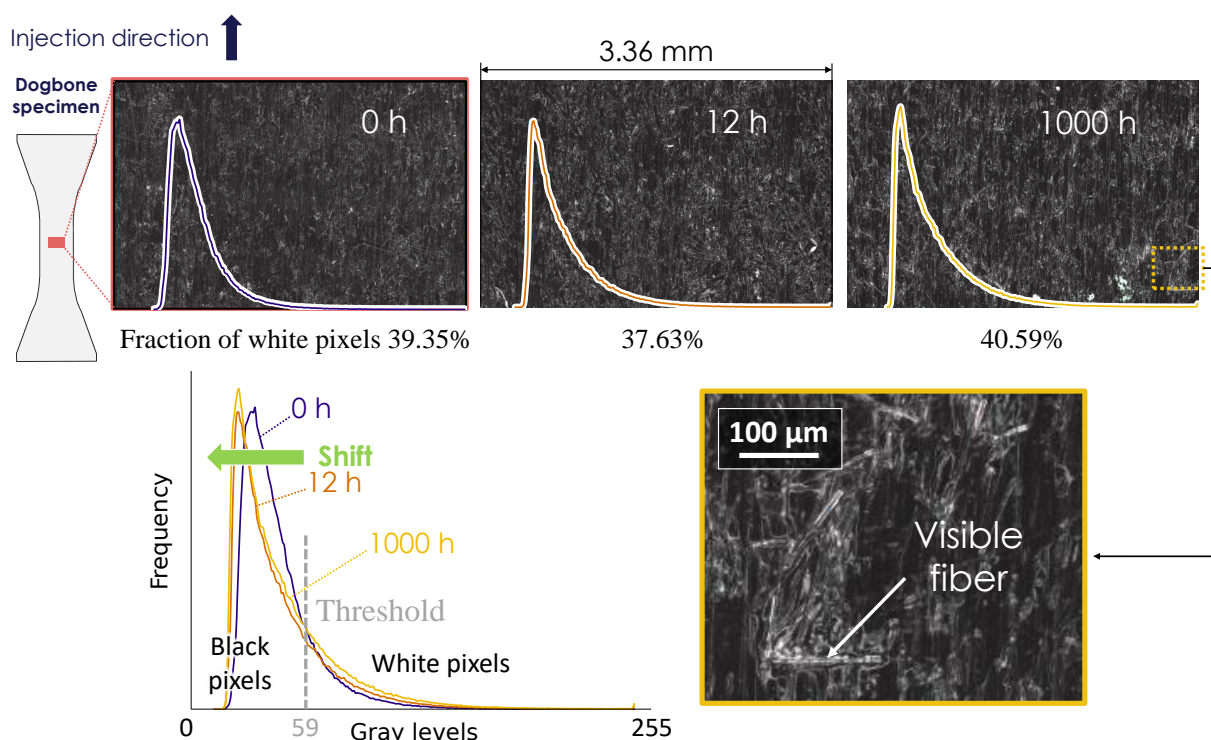


FIGURE 3.33 - Influence du vieillissement EGR sur l'état de surface des éprouvettes de PA66 : observations au microscope optique du changement de couleur visible à l'œil nu.

nouvelles chaînes par polycondensation (régénération du polyamide). L'absence d'évolution de taux de cristallinité confirme les observations de [DESHOULLES et al. 2021] montrant une faible corrélation avec la masse molaire, qui évolue pourtant dans ces conditions d'humidité et de température (60°C RH100) d'après les travaux de [EL-MAZRY et al. 2012] sur un PA66. Une analyse mécanique est donc proposée via l'étude de la réponse en traction monotone et en fatigue, voir Chapitre 5. Au final, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que si la solution EGR affecte le composite, elle ne le fait probablement pas à travers la phase amorphe et cristalline du polymère, en tout cas d'un point de vue chimique.

### 3.2.3 Évolution de l'état de surface

En dépit des analyses précédentes, où l'effet de la solution EGR n'est pas avéré, un léger blanchiment des échantillons a été constaté en fin de vieillissement. Il est moins marqué que ce qui avait été observé sur le RedS après thermo-oxydation. En première approche, un microscope optique a été utilisé pour observer l'état de surface. Les échantillons ont été positionnés précisément à égale distance de la lentille pour conserver les mêmes conditions d'observation. La Figure 3.33 présente une vue rapprochée de la zone utile de trois échantillons (0, 12 et 1000 h).

Comme peu de différences sont visibles entre les différentes surfaces présentées, les histogrammes des niveaux de gris de chaque image ont été analysés. Ils sont superposés aux images avec la même échelle pour chaque axe (fréquence et niveaux de gris). En les regroupant sur un même graphique positionné en bas dans la Figure 3.33, un léger décalage du pic vers la gauche (couleur noire) est visible avec l'immersion dans la solution EGR, et ce, même aux temps courts (12 h). La fraction relative de pixels blancs (donnée en % sur la

figure), obtenue après segmentation des images avec une même valeur seuil (moyenne des niveaux de gris de la première image, i.e., 59), diminue d'abord puis augmente avec le temps de vieillissement. Étant donné l'écart relativement faible entre les valeurs, il n'est pas possible de conclure en l'état avec cet indicateur. Il est à noter que sur la surface de l'échantillon immergé pendant 1000 h, des fibres sont visibles à certains endroits contrairement aux autres surfaces (0 et 12 h). Sur l'image agrandie, il n'est pas clair si ces fibres sont directement reliées au vieillissement EGR ni si elles sont complètement dépourvues de matrice en surface.

Pour compléter cette étude, des observations au MEB ont été effectuées. Les images obtenues pour le même matériau (PA66 non vieilli, vieilli) sont présentées sur la Figure 3.34. Avec ce moyen d'observation, les surfaces ont un aspect totalement différent. Des défauts sont visibles par endroits comme pour le RedSV35 non vieilli (matériau de la partie *thermique*, visible sur l'image de gauche). Ces défauts sont directement reliés au procédé de fabrication : ce sont des zones où le mélange de matière fondu n'a pas pu complètement remplir le moule et a donc été figé en l'état. Ils s'apparentent à des « crevasses » qui ont, en moyenne, une profondeur de 15  $\mu\text{m}$ , ce qui a pu être mesurée en cartographiant la surface en 3D par microscopie optique. Autour de ces zones, des fibres sont remarquables grâce à leur forme caractéristique.

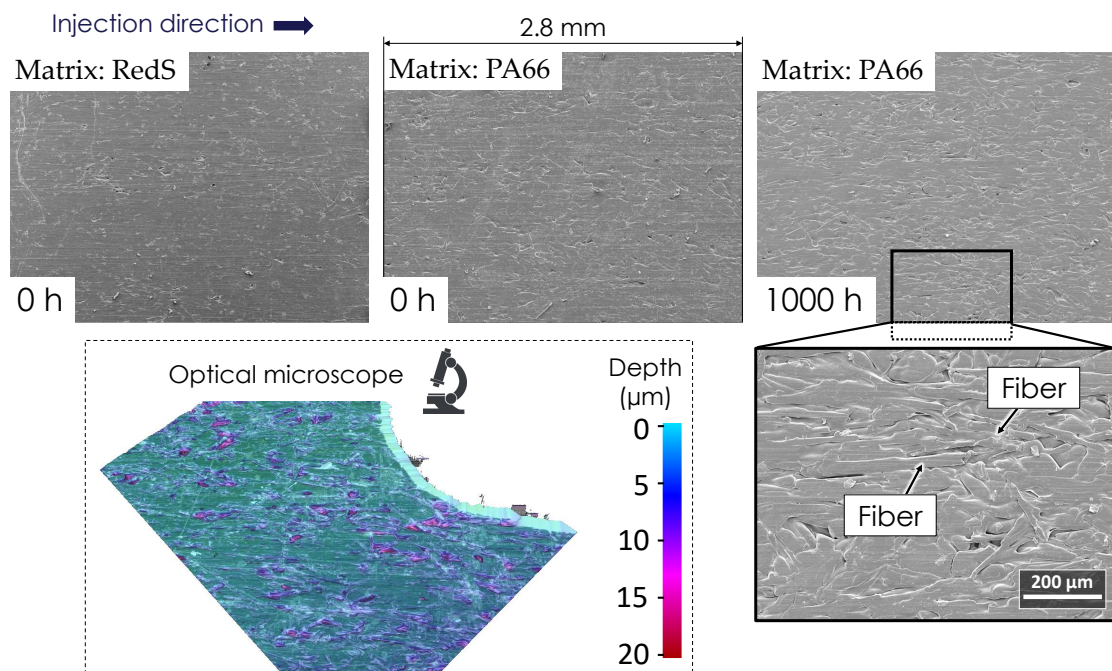


FIGURE 3.34 - Influence du vieillissement EGR sur l'état de surface des éprouvettes de PA66 : observations au MEB mises en parallèle des surfaces obtenues pour le RedSV50 non vieilli. Mise en évidence de la profondeur des zones "creuses" par microscopie optique.

Après vieillissement EGR, la surface semble présenter davantage de défauts, mais en réalité, cette différence n'est due qu'aux zones observées, probablement issues de lots différents de plaques injectées. Plusieurs observations ont été effectuées pour vérifier ce point et une hétérogénéité assez importante a pu être constatée, bien plus que dans le cas des composites RedS. Néanmoins, sur les échantillons observés au MEB, aucune fibre apparente n'a été aperçue ce qui laisse penser qu'il s'agit d'un cas isolé qui ne peut pas être attribué au



milieu EGR. Cela est d'autant plus confirmé qu'à plus fort grossissement, l'aspect surfacique des zones « creuses » est similaire dans les deux états comme illustré sur la Figure 3.35. La seule différence réside dans la présence de fines particules en surface des échantillons non vieillis. Elles ont été attribuées à des traces de calcaire déposées au cours du conditionnement en étuve, malgré toutes les précautions apportées à la déminéralisation de l'eau. Ces traces ne sont évidemment plus visibles sur les matériaux vieillis car dissous par la solution EGR.

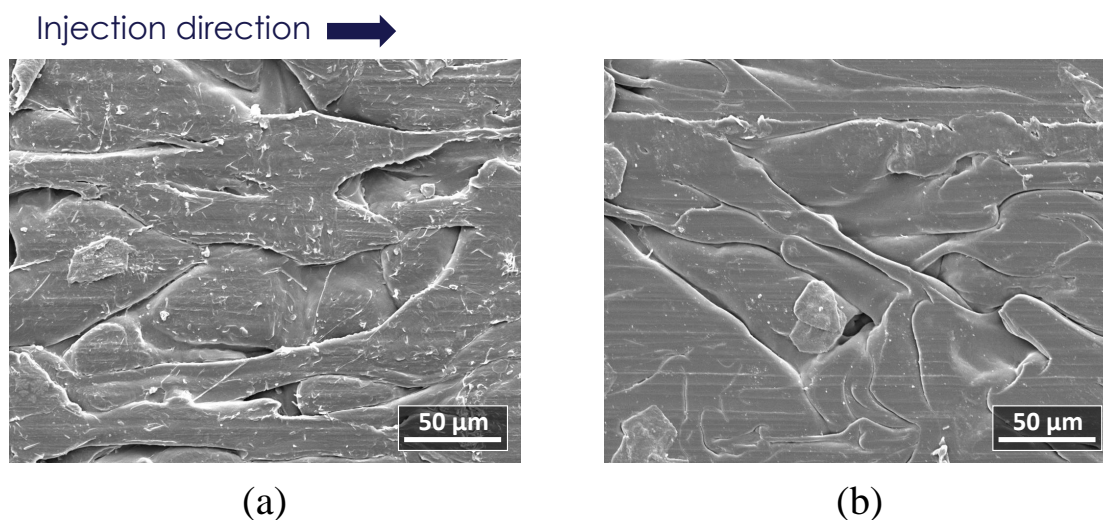


FIGURE 3.35 - Vues rapprochées de l'état de surface des éprouvettes de PA66 (a) avant et (b) après vieillissement EGR.



### **Bilan de la partie acide**

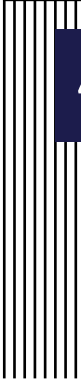
Dans cette partie, l'influence d'un vieillissement acide (EGR) sur deux polyamides renforcés, PA6 et PA66, a été étudiée afin de détecter des facteurs d'endommagement susceptibles d'altérer la tenue mécanique en fatigue. Afin de découpler les effets de pH de ceux de l'hydrolyse, les résultats obtenus ont été comparés aux mêmes analyses sans composés acides, c'est-à-dire dans l'eau, en vérifiant par la même occasion les tendances rapportées dans la littérature.

Plusieurs moyens d'analyse ont permis de montrer qu'il y a peu d'impact du caractère acide de la solution EGR d'un point de vue global du phénomène et de l'état de surface apparent des deux composites. L'étude des capacités d'absorption en eau a permis d'exclure tout phénomène de reprise en eau autre que le mécanisme Fickien présenté par les matériaux de l'étude. Les résultats ont pu être confirmés par l'analyse des variations des caractéristiques géométriques des éprouvettes au cours du vieillissement qui montre une dépendance à l'humidité relative du milieu mais pas au pH de la solution. Les mesures des taux de cristallinité ont permis d'exclure les phénomènes de ré-arrangement et de formation de nouvelles structures cristallines sous l'effet de la température et par la même occasion, la possible recristallisation lors de l'hydrolyse en milieu aqueux. Ces mesures, non réalisées à fine échelles, ne permettent toutefois pas de préciser ce point en surface des échantillons, et notamment de discuter la notion de gradient dans l'épaisseur. Néanmoins, l'observation de l'état de surface par MEB a permis de montrer qu'il n'y avait pas d'attaque chimique apparente malgré un temps d'exposition assez long.

Ces résultats, en l'état, suggèrent que si un effet de la solution EGR est présent, celui-ci ne transparaît pas directement par le polymère. Une autre explication serait que la gamme de temps considérée est trop courte pour véritablement laisser le temps aux réactions avec la matière. Dans ce cas-ci, ce serait potentiellement une bonne nouvelle pour l'application visée, surtout étant donné les durées des essais de fatigue. En dehors des différences attribuées à la nature respective des deux PA de l'étude, aucune différence notable n'a été détectée avec les moyens utilisés, en tout cas pas avec l'échelle considérée dans certaines analyses. Ces résultats suggèrent que vis-à-vis des conditions étudiées, il n'y a pas de raison apparente qui favoriserait le choix d'un matériau plus que l'autre, ce qui reste à confirmer avec l'analyse de la réponse mécanique. Les faciès de rupture seront aussi déterminants car jusqu'à présent, l'intérieur des échantillons n'a que très peu été considéré par les méthodes d'analyse employées, ce qui laisse en suspens la question de l'existence d'un potentiel gradient de dégradation comme pour le vieillissement thermique. En revanche, les conclusions actuelles ne sont pas transposables à d'autres types de solution car des réactions préférentielles pourraient apparaître en fonction par exemple de la taille des molécules engagées. Il serait intéressant de vérifier la stabilité des matériaux de cette étude avec d'autres solutions acides.

### 3.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, deux types de vieillissements, choisis par rapport à l'application visée par l'étude (échangeur de chaleur dans les voitures), ont été confrontés à des moyens expérimentaux de caractérisation afin d'avoir une vue générale des effets sur l'intégrité apparente des composites choisis. Il en ressort qu'il y a une importante différence de cinétique d'évolution entre les deux vieillissements, et notamment un endommagement bien plus important avec le vieillissement thermique comparé au vieillissement acide en immersion dans la solution EGR. Au vu de ces résultats, il serait logique d'attendre un effet plus important sur la réponse mécanique dans le premier cas, et ce, même à 500 h comparé aux 1000 h du vieillissement EGR. L'enjeu par la suite est de voir s'il existe une cohérence entre ces états et l'évolution des propriétés mécaniques qui en découlent. Il est choisi d'aborder séparément ces deux cas au cours des Chapitres 4 et 5.



# 4 Influence du vieillissement thermique sur la réponse mécanique et la tenue en fatigue

## Sommaire

---

4.1	Essais de traction : chargement monotone . . . . .	109
4.1.1	Influence de la microstructure . . . . .	109
4.1.2	Influence des conditions d'essai . . . . .	116
4.1.2.a	Température . . . . .	116
4.1.2.b	Vitesse de sollicitation . . . . .	118
4.2	Essais de fatigue . . . . .	119
4.2.1	Courbes de Wöhler . . . . .	119
4.2.2	Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage . .	124
4.2.2.a	Évolution de la contrainte et la déformation . . . . .	124
4.2.2.b	Évolution des grandeurs issues des boucles d'hystérèse . . . . .	126
4.3	Endommagement et mécanismes de rupture . . . . .	130
4.3.1	Observations surfaciques : faciès de rupture . . . . .	130
4.3.1.a	Analyse statistique : probabilité de rupture . . . . .	131
4.3.1.b	Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 23°C . . . . .	134
4.3.1.c	Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 200°C . . . . .	140
4.3.2	Observations volumiques par microtomographie d'absorption des rayons X .	147
4.4	Comparaison des critères de fatigue . . . . .	153
4.4.1	Rappel des critères de l'étude . . . . .	153
4.4.2	Courbes de fatigue : cas des FIP énergétiques . . . . .	154
4.4.3	Analyse des performances : capacités d'unification des données . . . . .	154
4.4.4	Prédictions des durées de vie des matériaux vieillis . . . . .	158
4.5	Conclusion du chapitre . . . . .	160

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'impact du vieillissement thermique sur la réponse mécanique des composites thermoplastiques à matrice RedS et en tout premier lieu, la caractérisation et la compréhension des effets sur la tenue en fatigue. Comme cela a été montré au chapitre précédent, un pré-endommagement important découle des conditions choisies avec, notamment, une forte dépendance à la microstructure. Il est donc attendu à ce que les propriétés ne soient pas affectées de manière identique entre les deux composites (35 et 50% m.) ou entre les différentes orientations (0, 45 et 90°). Pour vérifier ces suspicions, des essais en traction monotone sont présentés en préambule de l'étude en fatigue, menée dans un premier temps avec les critères classiques en contrainte en parallèle de l'évolution des indicateurs au cours de la durée de vie. Une analyse approfondie des mécanismes d'endommagement est menée à travers l'étude des faciès de rupture afin de déterminer la validité d'une approche en amorçage dans de telles conditions. Les performances de critères de fatigue de la littérature sont ensuite étudiées de manière comparative entre états non vieilli et vieilli. Enfin, une tentative de prédiction des durées de vie des composites thermo-oxydés est présentée puisque cela représente une perspective intéressante dans le cadre industriel, notamment pour réduire les coûts et les durées de développement/conditionnement de nouveaux matériaux.

Pour rappel, la machine ainsi que les paramètres d'essai sont décrits dans la Section 2.3.1 et pour des raisons de confidentialité, **les grandeurs en contrainte ont été normalisées par un même et unique facteur dans la totalité du manuscrit**. Sauf spécification contraire, par exemple sur la durée de vieillissement, les états non vieilli et vieilli correspondent respectivement aux matériaux conditionnés (secs) et vieillis 500 h à 200°C.

## 4.1 Essais de traction : chargement monotone

Dans cette partie, les essais présentés ont été effectués à différentes orientations, avec une même position d'extraction des éprouvettes pour chacune d'entre elle afin de réduire au maximum la dispersion : 1-1-2 respectivement à 0-45-90° (cf. Figure 2.3). Il est rappelé que la température d'essai est égale à celle de vieillissement (200°C) mais certains essais clairement identifiés sont menés à température ambiante. L'objectif est de vérifier les tendances reportées dans la littérature pour ce type de vieillissement mais aussi d'étudier le lien entre la microstructure vieillie, la réponse mécanique et l'influence de la température d'essai, tout en sachant que c'est ce dernier point qui n'est presque pas étudié dans la littérature.

### 4.1.1 Influence de la microstructure

Dans un premier temps, les courbes des deux composites (RedSV35 et RedSV50), au nombre de 3 par orientation, sont présentées sur la Figure 4.1 avec un code couleur qui est gardé constant tout au long de ce chapitre.

Sur cette figure, un comportement typique de matériaux thermoplastiques renforcés est observé. La rigidité augmente et la déformation à rupture diminue lorsque l'écart avec la direction d'injection augmente, autrement dit lorsque  $\theta$  augmente (de 0 à 90°). La rupture, indiquée par une droite verticale, est quasi-instantanée. Elle est caractérisée par une chute brutale de la contrainte pour toutes les orientations des deux composites en dépit de la

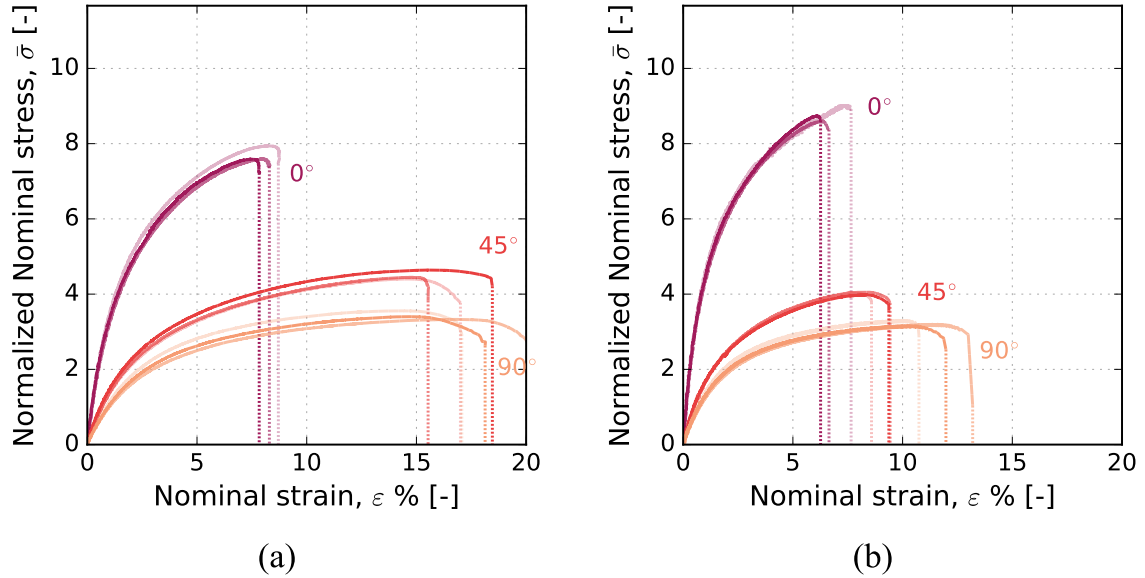


FIGURE 4.1 - Courbes de traction monotones à 200°C pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) des composites RedS non vieillis : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

température élevée d'essai. La dispersion des données entre est classique comparé aux résultats rapportés dans la littérature. L'écart de valeur de contrainte à rupture est plutôt faible, de l'ordre de quelques MPa. Pour la valeur de déformation à rupture, elle est comprise entre  $\pm 1$  et 1,5% de valeur absolue. La différence la plus marquante entre les deux composites, est la plus grande déformation présentée par le RedSV35 (Figure 4.1(a)) coïncidant avec le taux de fibres moins important. En moyenne, les orientations à 45 et 90° sont respectivement 80 et 43% plus déformables par rapport aux mêmes orientations dans le cas du RedSV50 (Figure 4.1(b)).

L'objectif dans la suite est d'étudier d'un point de vue global l'évolution du comportement au cours du vieillissement, et potentiellement l'écart à l'orthotropie que peut créer le pré-endommagement vu au Chapitre 3. Pour ce faire, le critère de Tsai-Hill, Équation 4.1 [AZZI et TSAI 1965], applicable aux matériaux orthotropes, est utilisé pour calculer la courbe d'évolution de la contrainte maximale,  $\sigma_u$  (UTS pour *Ultimate Tensile Strength*), moyennée en fonction de l'orientation.

$$\sigma_u = \left[ \frac{\cos^4(\theta)}{\sigma_L^2} + \left( \frac{1}{\tau_{LT}^2} - \frac{1}{\sigma_L^2} \right) \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) + \frac{\sin^4(\theta)}{\sigma_T^2} \right]^{-0.5} \quad (4.1)$$

où L et T sont les directions longitudinale et transverse associées au repère de référence de l'échantillon. Les contraintes  $\sigma$  et  $\tau$  sont respectivement celles de traction et de cisaillement.

Comme la contrainte de cisaillement,  $\tau_{LT}$ , n'est pas connue dans l'étude, la valeur de contrainte maximale de l'orientation 45° a été substituée directement dans l'équation afin de la déterminer. C'est ce qui est généralement fait pour vérifier l'écart avec les mesures expérimentales pour d'autres orientations intermédiaires, comme dans les travaux de [MORTAZAVIAN et FATEMI 2015a]. Le résultat pour les deux composite est présenté sur la Figure 4.2.

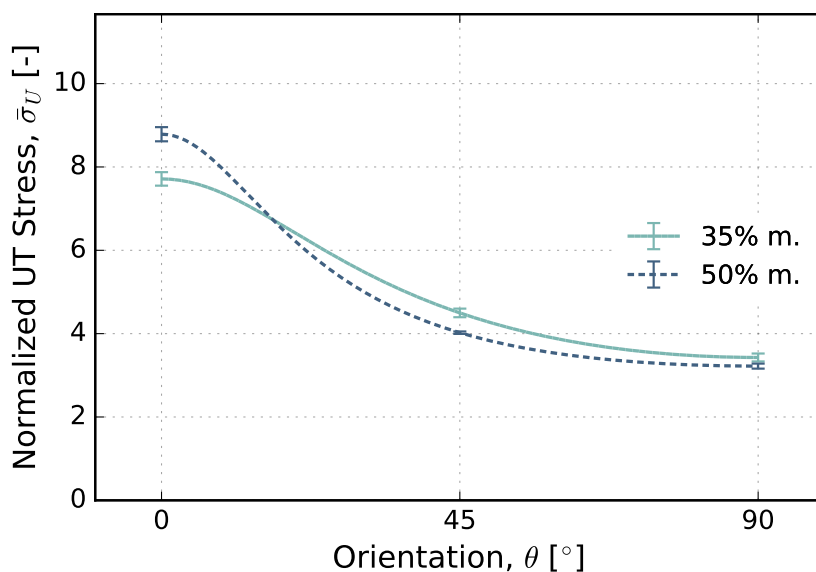


FIGURE 4.2 - Courbes d'évolution de la contrainte maximale,  $\sigma_u$ , en fonction de l'orientation des échantillons pour les 2 composites RedS (35 et 50% m.) issues des données de traction monotone à 200°C.

Cette figure illustre parfaitement le contraste de propriété entre les deux composites généré à cause de la différence de taux de fibres. Elle permet de voir qu'une valeur de contrainte plus importante est atteinte dans le cas du RedSV35 pour les orientations 45 et 90°, ce qui est directement relié à la plus grande déformation autorisée par ce dernier, et ce, malgré le déficit en fibres par rapport au RedSV50.

La Figure 4.3 regroupe les courbes obtenues pour la matrice pure (0% m.) et les deux composites (35 et 50% m.) dans l'état non vieilli et vieilli. Les essais sur matrice pure (Figure 4.3(a)) sont représentés avec un axe des abscisses (déformation) scindé en deux parties du fait du niveau de déformation important de l'échantillon non vieilli. Ces essais ont d'ailleurs été interrompus à 100% de déformation car la rupture intervient à des niveaux bien plus importants (200-300%).

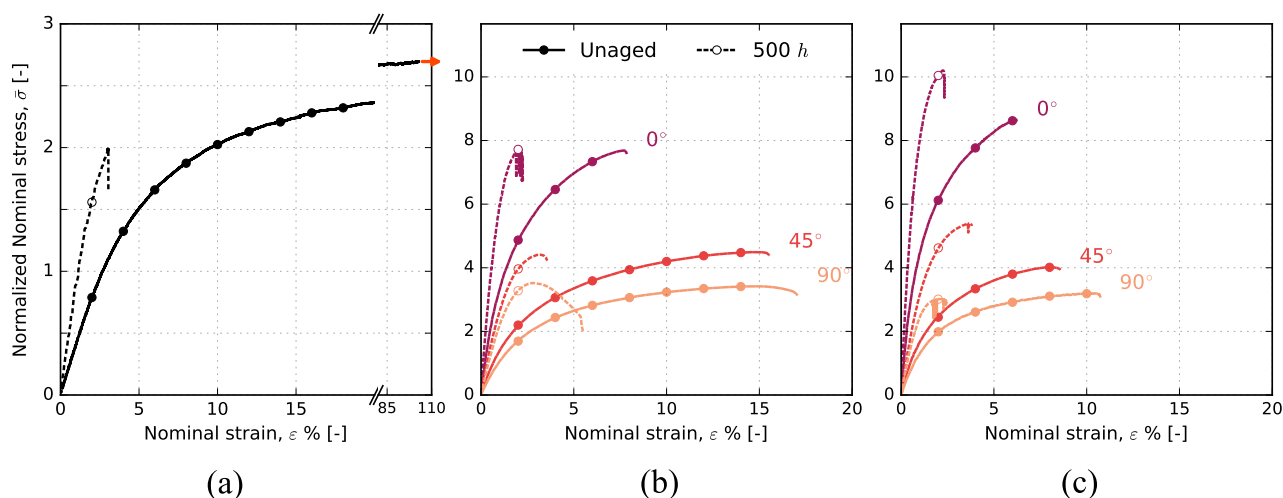


FIGURE 4.3 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en traction monotone à 200°C des éprouvettes de RedS : (a) 0% m., (b) 35% m. et 50% m.

Sur cette figure, une forte évolution des propriétés mécaniques après vieillissement peut être observée. Les échantillons matriciels (Figure 4.3(a)) ainsi que les composites (figures



4.3(b) et 4.3(c)) sont nettement plus rigides et moins déformables quelle que soit l'orientation considérée pour les composites. Contrairement aux échantillons de matrice pure qui ont tendance à casser bien avant l'apparition du phénomène de striction (Figure 4.4), les valeurs de contrainte maximale ( $\sigma_U$ ) atteintes par les composites vieillis sont au moins égales à celles des composites non vieillis.

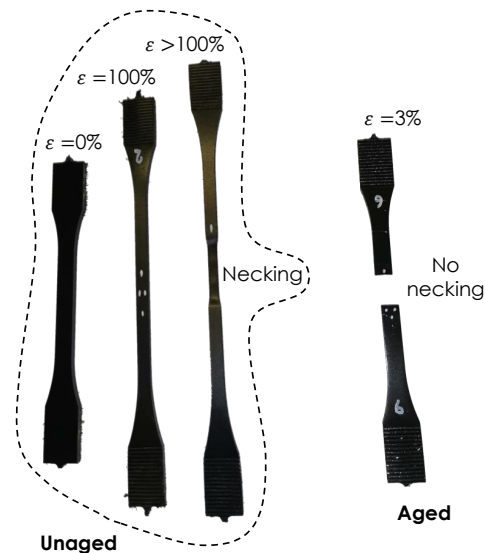


FIGURE 4.4 - Comparaison des éprouvettes de matrice pure après essais de traction à 200°C, avec et sans thermo-oxydation préalable (0 et 500 h).

Dans le but de caractériser l'impact du vieillissement thermique, les propriétés mécaniques usuelles en traction monotone (module de traction, contrainte maximale et déformation à rupture) ont été déterminées. Pour chaque grandeur, les valeurs moyennes dans l'état vieilli ont été divisées par leurs homologues dans l'état non vieilli, servant d'état de référence. Les valeurs des rapports ainsi obtenus sont montrées sur la Figure 4.5, et regroupées par concentration de fibres (0, 35 et 50% m.), distinction faite de l'orientation pour les matériaux composites. Des barres d'erreur (écart-types), calculées par la méthode différentielle de calcul d'incertitude ( $z = x/y \pm x/y \cdot (|\Delta x/x| + |\Delta y/y|)$ ), sont affichées sur chaque jeu de données. Avec cette représentation, une valeur de rapport égale à 1 signifie qu'il n'y a pas d'influence sur le paramètre donné tandis qu'une valeur plus importante correspond à une augmentation de propriété après vieillissement.

**Rigidification.** Pour toutes les configurations testées, la rigidification constatée sur les courbes monotones se traduit par une valeur de module presque doublée. Les échantillons orientés à 90°, dans lesquels la matrice est fortement sollicitée, subissent un changement comparable aux échantillons de matrice pure (rapports proches de 2). La hiérarchisation des orientations est conservée après la thermo-oxydation indépendamment du taux de fibres. La dispersion des données est très similaire entre les matériaux et suit les mêmes tendances dans les deux composites. L'évolution des rapports suggère que l'effet d'orientation a plus d'impact que la quantité même de fibres, ce qui est surprenant par rapport aux différences de pré-endommagement observées en amont des essais (cf. Chapitre 3). Une hypothèse pourrait être qu'à cette température, la matrice, plus rigide grâce à l'augmentation du taux de cristallinité, n'a pas le même poids dans le comportement macroscopique du composite, et donc, a tendance à davantage renforcer les échantillons avec moins de fibres alignées dans

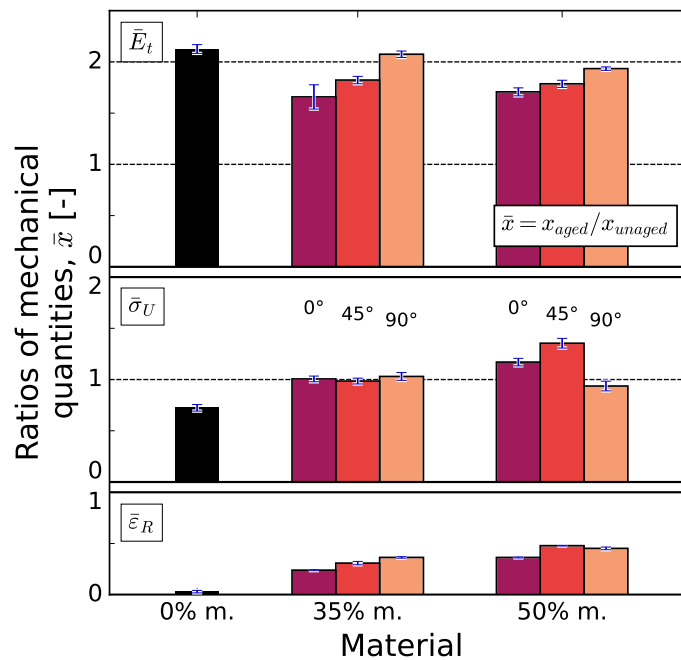


FIGURE 4.5 - Rapports des propriétés mécaniques (module de traction, contrainte maximale et déformation à rupture) entre états vieilli et non vieilli pour les échantillons de matrice pure (0% m.) et les composites (35 et 50% m. ; 0, 45 et 90°) RedS sollicités à 200°C.

la direction de chargement.

**Fragilisation.** Dans le cas d'un matériau non vieilli, une baisse de la ductilité est attendue lorsque la teneur en fibre augmente. Il en va de même lorsque les fibres sont majoritairement orientées dans le sens de sollicitation. C'est ce qui est en tout point observé sur la Figure 4.3. Dans l'état vieilli étudié (Figure 4.5), cet effet entre en compétition avec le phénomène de fragilisation de la matrice. Les échantillons contenant le plus de fibres conservent la plus grande partie de leur allongement à rupture. Cette différence pourrait s'expliquer par l'état d'avancement de la réaction de dégradation, moins marqué pour les échantillons contenant le plus fibres, ce qui pourrait changer le rapport d'influence de certains paramètres. Toutefois, les échantillons avec moins de fibres alignées dans la direction de chargement (à 90°), c'est-à-dire les plus « dégradés », exhibent un comportement à rupture peu classique pour ce type de matériau comme illustré sur la Figure 4.6 pour le RedSV35. Sur cette figure, les dernières images obtenues par la caméra de suivi de marqueur sont montrées en parallèle de la courbe Force-Déformation. Le scénario de rupture s'effectue selon une diminution graduelle de la charge. Les images prises avant la rupture permettent de voir, que même si la couche de peau est rompue, il y a une portion de la couche de cœur qui empêche l'échantillon de rompre pendant un bref instant.

Un comportement analogue a été observé après 1000 h de vieillissement cette fois-ci pour l'ensemble des orientations. Un exemple est montré avec les courbes Force-Déplacement des 3 orientations du RedSV50 sur la Figure 4.7.

Cette figure permet d'illustrer que si initialement les courbes sont presque superposées pour une même orientation, une forte déviation du comportement arrive proche du niveau de contrainte maximale où la rupture s'amorce et se propage plus lentement que dans le cas classique. L'expression de ce phénomène pour les 3 orientations ici confirme le lien avec l'état d'avancement de dégradation qui serait responsable d'une déviation du comportement

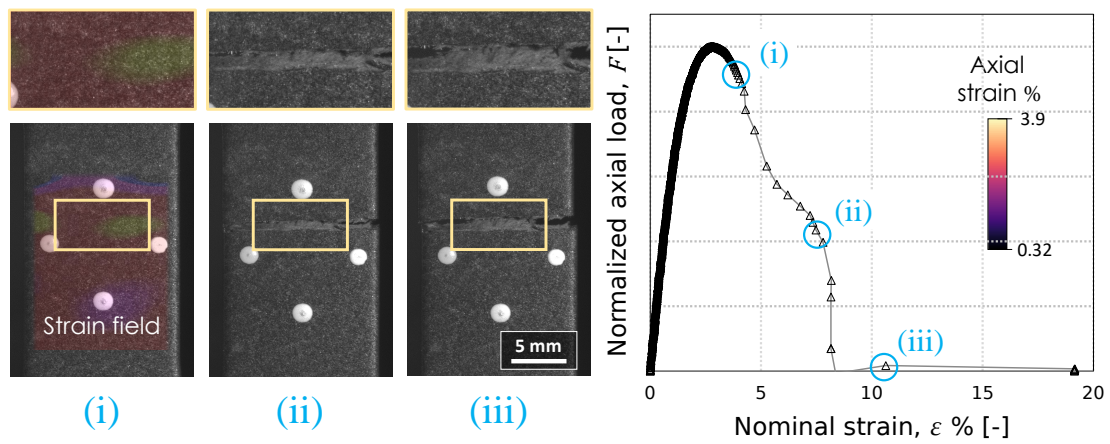


FIGURE 4.6 - Rupture graduelle observée à 200°C : éprouvette de RedSV35 orientée à 90°, vieillie 500 h.

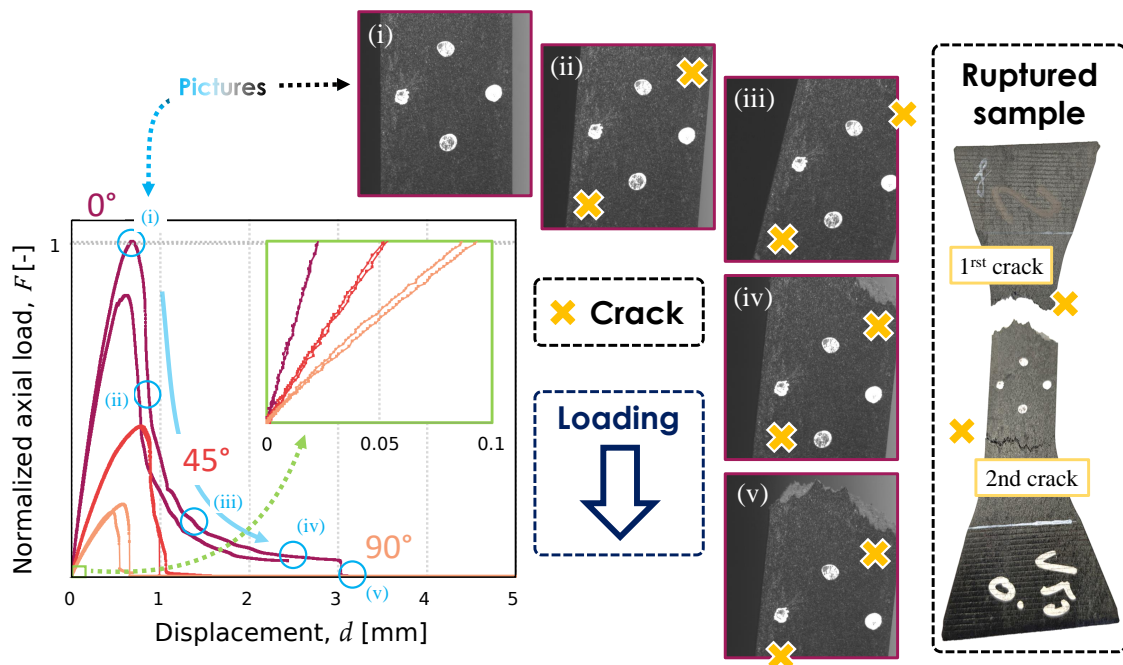


FIGURE 4.7 - Rupture graduelle observée après 1000 h de vieillissement pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) du RedSV50 : courbes Force-Déplacement et images prises au cours de la rupture de l'orientation à 0°.

classique orthotrope, normalement attendu pour ce type de matériau. Pour préciser ces tendances, la contrainte maximale est étudiée.

**Contrainte maximale.** Le critère de Tsai-Hill (Équation 4.1) a été une nouvelle fois appliqué. Les courbes sont toutes représentées sur la Figure 4.8 pour les deux composites dans chaque état (non vieilli à vieilli 1000 h).

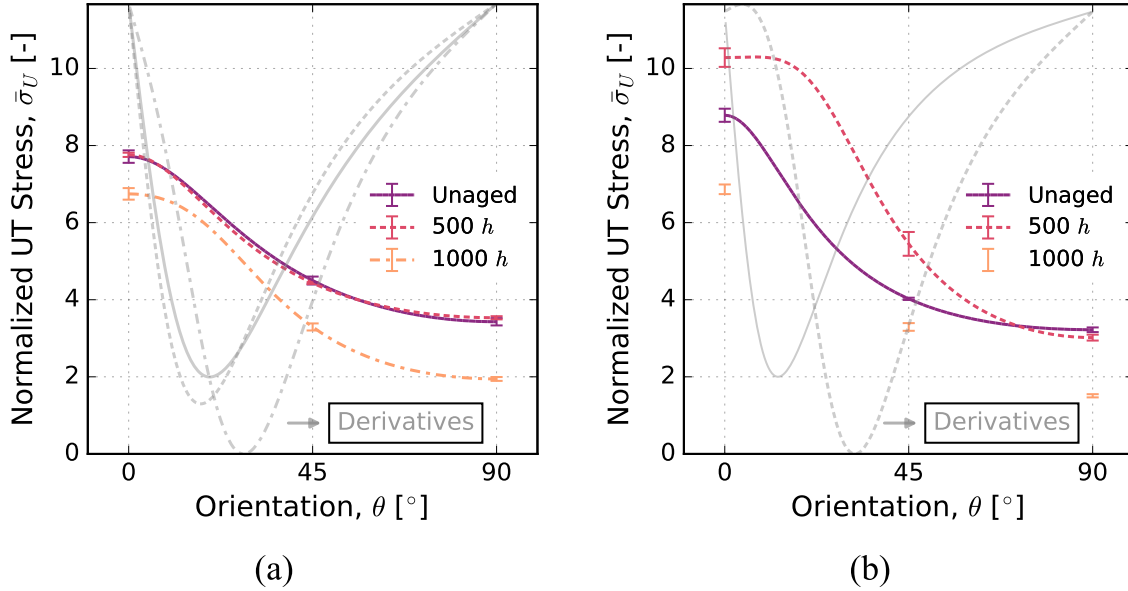


FIGURE 4.8 - Influence de la thermo-oxydation sur les courbes d'évolution de la contrainte maximale,  $\sigma_{UT}$ , en fonction de l'orientation des échantillons, identifiées avec les données de traction monotone à 200°C des composites RedS : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

La déviation de comportement du RedSV50 est particulièrement visible avec cette représentation. La forme de la courbe à 500 h est en effet modifiée, surtout entre 0 et 45° avec un plateau plus prononcé à proximité de l'orientation à 0°, comme mis en évidence par les dérivées affichées sur chaque figure. À 1000 h, seules les valeurs du RedSV35 permettent de prédire une courbe d'évolution de la contrainte maximale (Figure 4.8(a)). Dans le cas du RedSV50 (Figure 4.8(b)), la valeur obtenue est en effet impossible comme l'atteste le développement ci-dessous menant à l'inégalité notée 4.3 :

$$\frac{1}{\tau_{LT}^2} = \frac{a}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} - \frac{1}{\sigma_L^2} \quad \text{avec } a = \frac{\cos^4 \theta}{\sigma_L^2} + \frac{\sin^4 \theta}{\sigma_T^2} - \frac{1}{\sigma_U^2} \quad (4.2)$$

ce qui implique nécessairement pour le RedSV50 à 1000 h :

$$\frac{a}{\sin^2 \theta \cos^2 \theta} \geq \frac{1}{\sigma_L^2} \quad \text{car } \frac{1}{\tau_{LT}^2} \geq 0 \quad \text{et donc } 1 \geq 4,766... \quad (4.3)$$

Ces résultats indiquent que pour un état suffisamment dégradé, dans le cas présent entre 500 et 1000 h d'exposition à une très forte température (200°C), le comportement a tendance à dévier de celui d'un matériau orthotrope. Cela pourrait être une conséquence directe du pré-endommagement observé par microtomographie par absorption de rayons X (cf. Chapitre 3).

Ce genre d'évolutions peut potentiellement dépendre des conditions d'essai, c'est pourquoi l'influence de certains paramètres (température, vitesse de sollicitation) est étudiée dans la suite. L'attention est recentrée sur les composites étant donné que ce sont les seuls à être sollicités en fatigue dans ce travail.

## 4.1.2 Influence des conditions d'essai

### 4.1.2.a Température

Des essais ont été conduits à température ambiante (23°C) pour jauger la sensibilité à la température. Le but est ici de vérifier la pertinence de mener les essais de fatigue à la température de vieillissement, ce qui n'est généralement pas fait dans la littérature (cf. Section 1.3.3). La Figure 4.9 présente les résultats obtenus pour les deux composites RedS (35 et 50% m.). Il est à noter que plusieurs essais (non présentés ici) ont été effectués sur l'orientation à 0° afin de vérifier la répétabilité des résultats, une seule courbe par condition (orientation, état) est donc affichée.

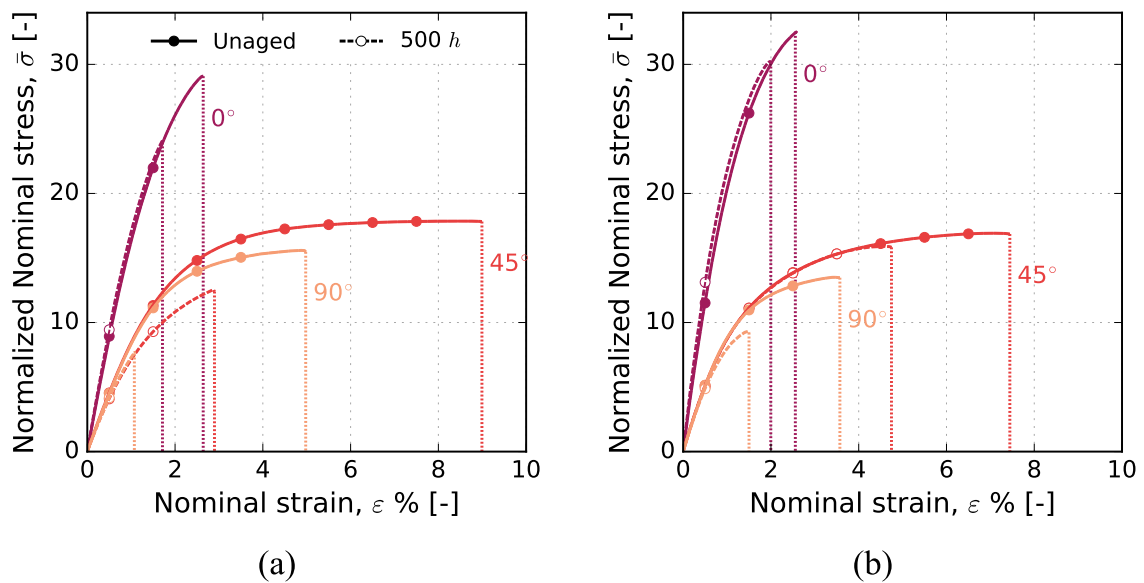


FIGURE 4.9 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse monotone en traction des éprouvettes de composites RedS sollicités à 23°C : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

Pour comparer l'écart ces essais avec ceux menés à haute température (Figure 4.5), la représentation sous forme d'histogrammes est une nouvelle fois utilisée, Figure 4.10.

L'agencement côte à côte des deux histogrammes, 23°C (Figure 4.10(a)) et 200°C (Figure 4.10(b)), permet de constater une influence significative de la température d'essai sur l'évolution de chaque paramètre après vieillissement. Dans les deux cas, un important effet d'orientation est visible et s'exprime différemment selon le paramètre considéré.

Dans la globalité, les paramètres à basse température suivent des tendances inverses à celles observées à haute température dans le cas des deux composites. Il y a très peu d'évolution du module de traction contrairement à la déformation à rupture et la contrainte maximale, qui sont fortement diminuées pour les échantillons avec moins de fibres alignées dans la direction de chargement. Ceci s'explique à la fois par le comportement très rigide et moins mobile de la matrice à basse température, mais aussi par le fait que les fibres peuvent davantage empêcher la rupture pour l'orientation à 0°, contrairement à celle à 90°. Cela sera confirmé par la suite avec l'analyse des faciès de rupture, néanmoins, il est très probable que la rupture démarre en surface au niveau de la couche oxydée, donc de manière favorable pour l'orientation à 90°. En l'état, ces évolutions sont tout de même plus marquées dans le cas du RedSV35, ce qui va dans le sens des observations à haute température.

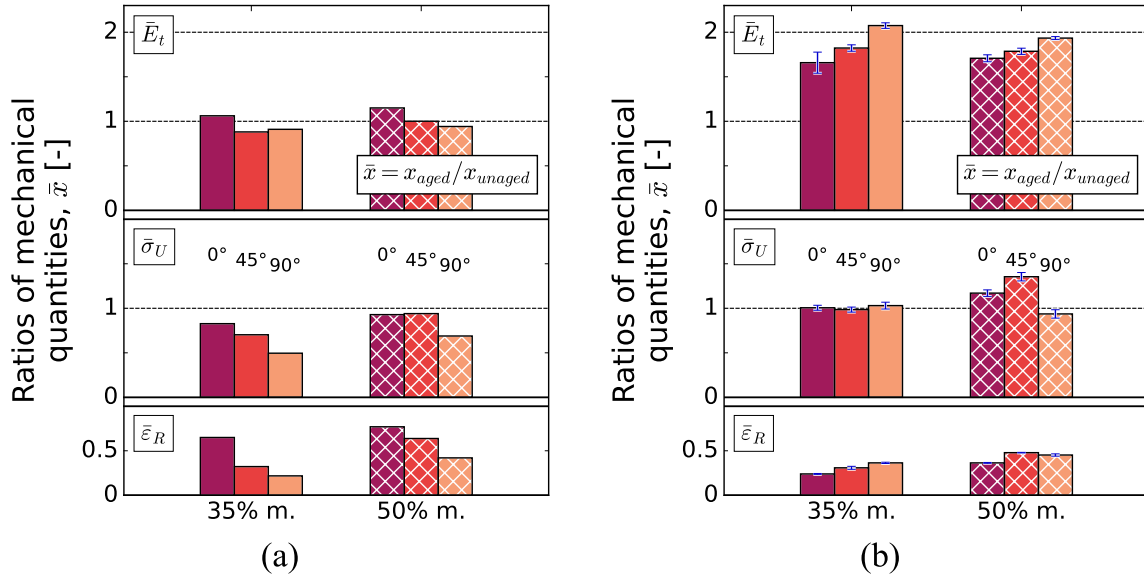


FIGURE 4.10 - Rapports des propriétés mécaniques (module de traction, contrainte maximale et déformation à rupture) pour les composites (35 et 50% m.; 0, 45 et 90°) RedS sollicités aux 2 températures : (a) 23°C et (b) 200°C.

Le rôle des fibres est assez important puisqu'elles sont capables de changer l'ordre pré-établi normalement par l'équivalence temps-température (cf. Section 1.2.2.a) appliquée au cas du vieillissement thermique [LELLINGER et al. 2020]. En effet, comme illustré sur la Figure 4.11(a) avec l'orientation à 0°C qui en profite le plus, la rupture à l'ambiante après vieillissement de 500 h à 200°C intervient plus tard comparée au même vieillissement effectué à 180°C. L'ordre est retrouvé sur les essais effectués à haute température montrés sur la Figure 4.11(b), même pour les essais sur éprouvettes vieilles 1000 h.

Ces résultats permettent de soulever des questionnements cruciaux pour les applications

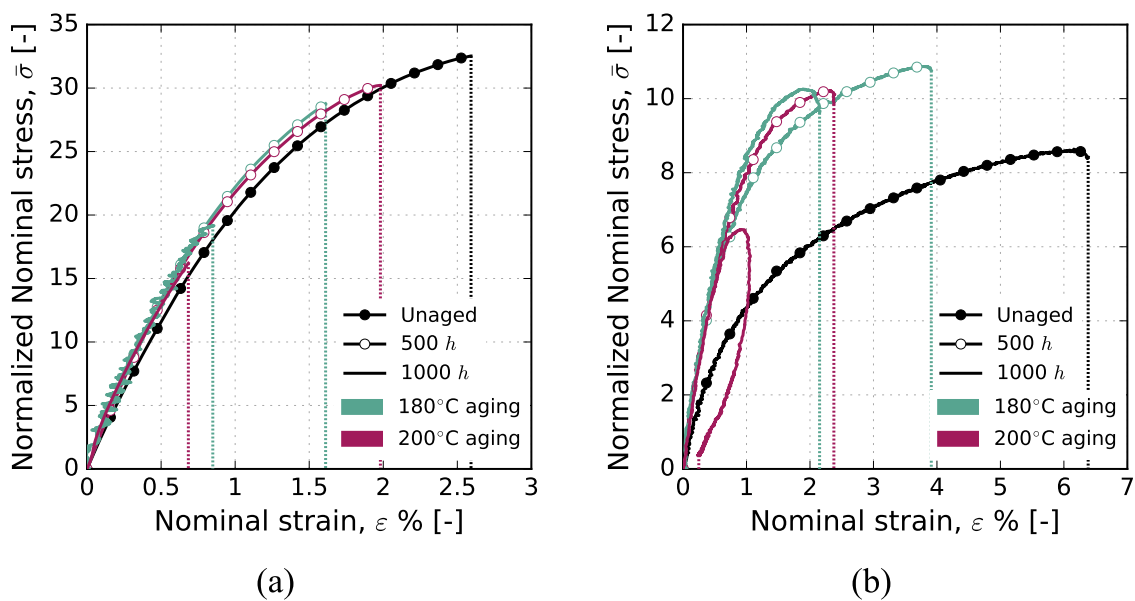


FIGURE 4.11 - Influence de la température d'essai et de la température de vieillissement (180 et 200°C) sur la réponse monotone en traction des éprouvettes de RedSV50 vieilles (500 et 1000 h) et non vieilles orientées à 0° : (a) essais à 23°C et (b) essais à 200°C.



en température, en pleine croissance dans l'industrie. En effet, le mécanisme de fragilisation induit par la thermo-oxydation est bien connu et a été maintes fois étudié à température ambiante comme abordé dans le Chapitre 1 ; or, cette partie a mise en évidence une certaine amélioration des propriétés (en particulier le module) lors d'essais monotones menés en température sur échantillons vieillis. Il pourrait être intéressant de vérifier cette tendance dans d'autres environnements, par exemple avec des essais de fatigue en milieu (hygro)thermique suffisamment sévère pour mener à un vieillissement significatif au cours de la durée de vie.

#### 4.1.2.b Vitesse de sollicitation

La fréquence des essais de fatigue étant fixée, cela impose une variation de vitesse de chargement (et donc vitesse de déformation) entre les essais aux faibles et longues durées de vie d'une même courbe de fatigue. L'écart entre ces gammes de durées de vie dépend essentiellement de l'état du matériau, et notamment de l'écart avec  $T_g$ . Dans la présente étude, la température élevée des essais (200°C) favorise fortement le comportement ductile de la matrice, donc normalement une faible sensibilité à la vitesse de sollicitation comme abordé dans le (Section 1.3.1.c). Néanmoins, une analyse préliminaire a été effectuée pour vérifier si cette tendance est toujours vérifiée après vieillissement. Un facteur 10 avec la vitesse de déformation utilisée jusqu'à lors a été choisi. La Figure 4.12 regroupe les courbes de traction obtenues aux deux vitesses de déformation,  $10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . De plus, les rapports des propriétés mécaniques (module de traction et contrainte maximale) aux 2 vitesses sont reportés sur la Figure 4.13 pour chaque orientation et chaque composite.

Les courbes visibles sur la Figure 4.12 montrent qu'à cette température, il y a une légère sensibilité à la vitesse de sollicitation indépendamment de l'état considéré, notamment sur le module et la contrainte maximale par opposition aux niveaux de déformation à rupture. Pour ces derniers, l'écart est en effet inférieur à la dispersion mesurée.

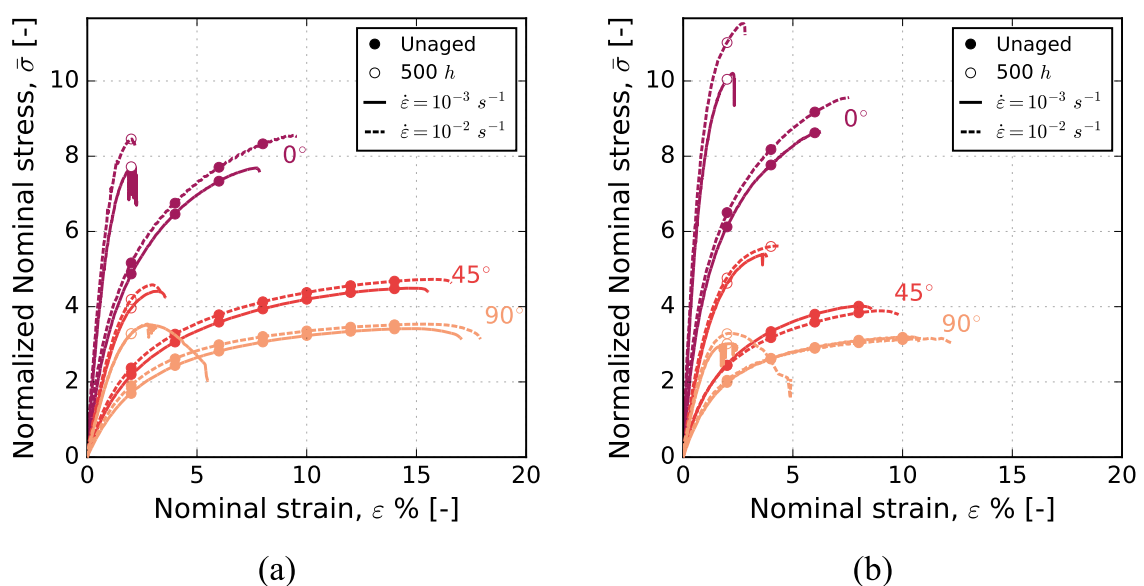


FIGURE 4.12 - Influence de la vitesse de déformation sur la réponse en traction (contrainte et déformation nominales) des composites RedS pour 2 vitesses de déformation ( $10^{-3}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

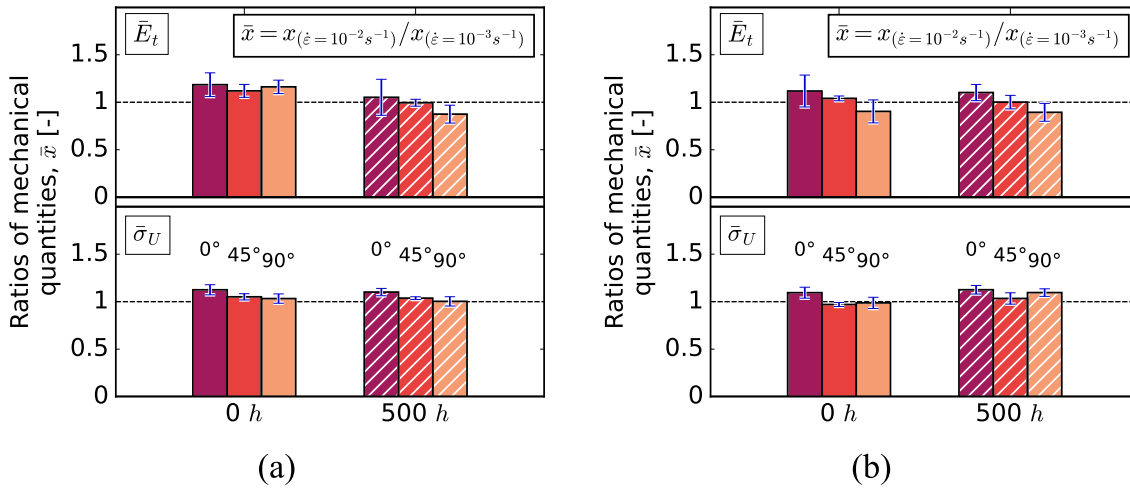


FIGURE 4.13 - Rapports des propriétés mécaniques : module de traction et contrainte maximale pour les composites RedS sollicités à 2 vitesses de déformation,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$   $\text{s}^{-1}$  et  $200^\circ\text{C}$ . Comparaison vieilli-non vieilli : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

Dans la Figure 4.13, l'évolution des propriétés avec la vitesse de déformation apparaît plutôt faible mais similaire entre les deux composites, de même pour la dispersion des données. Ces résultats permettent de conclure que l'impact du vieillissement étudié sur le comportement visqueux des composites RedS est minimale. Ils montrent également que la composante visqueuse de la matrice est encore présente malgré une importante fragilisation. Il convient de noter que même si la gamme de vitesse testée est restreinte, l'écart, d'ordre 10, reste bien supérieur à ceux observés sur une même courbe de fatigue. En effet, comme illustré sur la Figure 4.14 montrant l'évolution de la vitesse de déformation mesurée sur le 1<sup>er</sup> quart de chaque cycle d'une même courbe de fatigue (RedSV50 orientation à  $0^\circ$ ), le rapport de vitesse est environ de 2,5 entre les niveaux à haute contrainte ( $10^3$  cycles) et ceux à basse contrainte ( $10^6$  cycles). Le cas le plus critique rencontré dans toute l'étude, se situe aux alentours de 4 (orientation à  $90^\circ$  dans l'état vieilli), ce qui combiné à la température d'essai, ne représente pas un grand écart de propriétés mécaniques. Enfin, ces résultats permettent de justifier le choix de la loi de comportement dans les simulations menées dans le cadre de cette étude (Chapitre 6).

## 4.2 Essais de fatigue

Cette partie traite des résultats obtenus en fatigue sur les deux matériaux composites (35 et 50% m.) dans les deux états : avec et sans vieillissement thermique. Le montage reste le même que celui utilisé pour les essais monotones.

### 4.2.1 Courbes de Wöhler

Les courbes de Wöhler des deux composites (35 et 50% m. ;  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ ) non vieillis sont présentées sur la Figure 4.15. Sur cette figure, une droite de régression linéaire log-log sous la forme d'une loi puissance reliant la contrainte maximale au nombre de cycles (Équation 4.4) est tracée pour chaque courbe de Wöhler.

$$\bar{\sigma}_{\max} = \beta \cdot N_f^\alpha \quad (4.4)$$

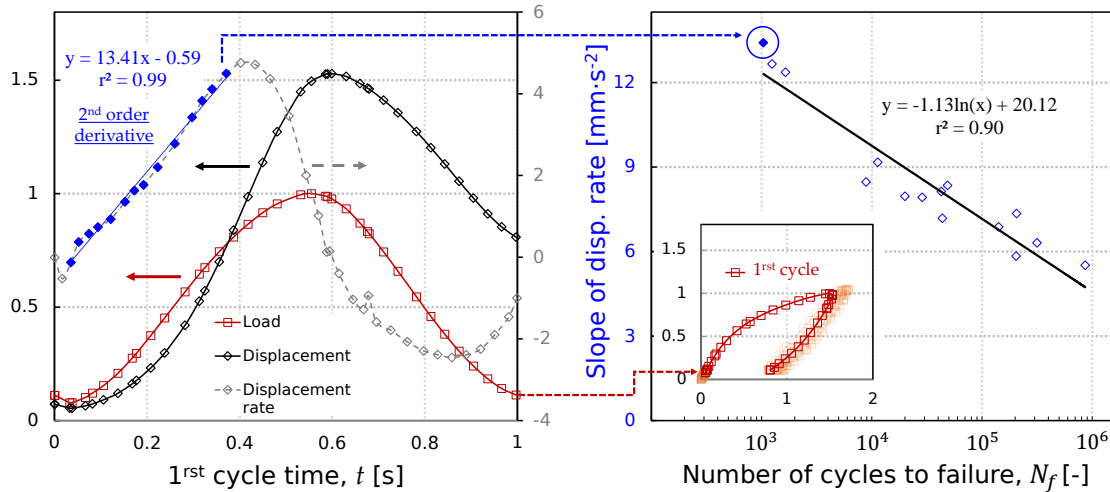


FIGURE 4.14 - Évolution de la pente de la vitesse de déplacement de traverse, mesurée sur le premier quart de la courbe associée au premier cycle de fatigue, en fonction du nombre de cycle à rupture,  $N_f$ .

De même, les intervalles de confiance et de prédiction à 95% sont également représentés. Des rapports de largeur à  $10^6$  cycles obtenus sur l'intervalle de prédiction, nommés  $T_N = [l]N_{f,10^6}/[r]N_{f,10^6}$  (l et r étant respectivement les limites gauche et droite), ont été calculés et sont positionnés aux extrémités de chaque courbe. La valeur du rapport est donc toujours comprise entre 0 et 1, une valeur élevée se traduit alors par une faible dispersion des données. Pour les deux matériaux, les valeurs sont relativement proches, toutes dans l'intervalle  $[5 \cdot 10^{-1}, 5 \cdot 10^{-2}]$  ce qui cohérent avec la littérature.

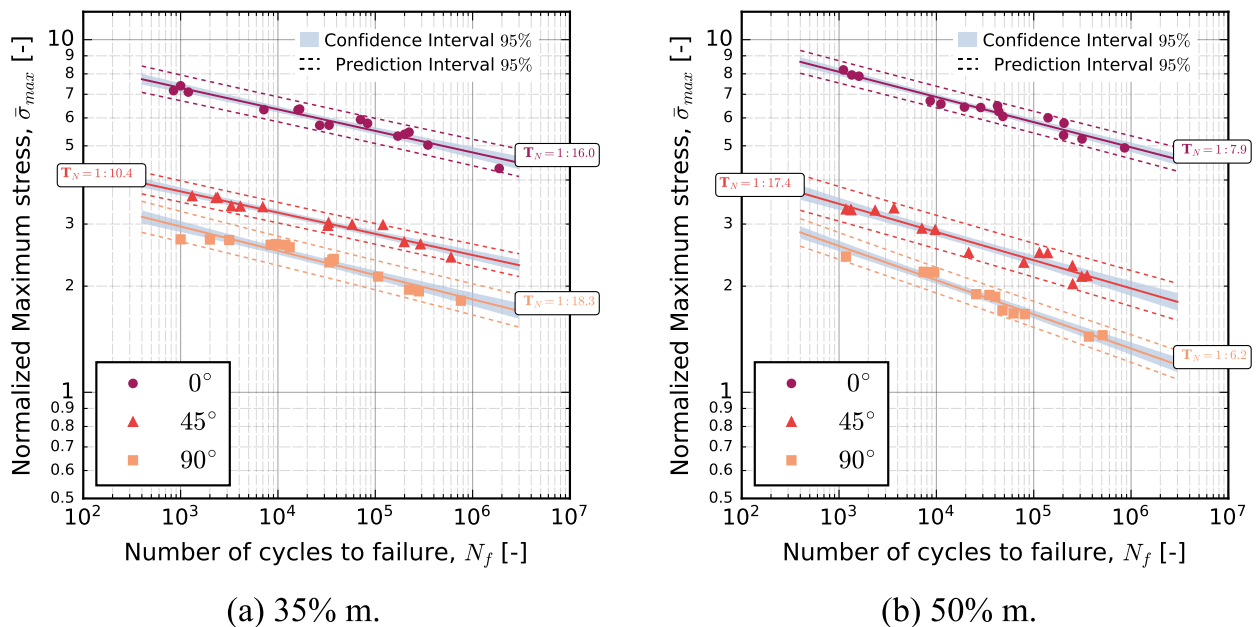


FIGURE 4.15 - Courbes de Wöhler,  $\bar{\sigma}_{max} - N_f$ , des composites RedS (35 et 50% m.; 0, 45 et 90°) non vieillis.

Dans cet état, les courbes sont organisées verticalement dans l'ordre classiquement rencontré, c'est-à-dire le même qu'en traction monotone. Les échantillons orientés à 0°, plus rigides, peuvent supporter des plus hauts niveaux de chargement que les autres à durées de

vie égales tandis que ceux les moins rigides ( $90^\circ$ ) se retrouvent en bas de l'échelle. L'écart entre ces deux orientations est bien plus important dans le cas du RedSV50 et peut être attribué directement à l'écart de concentration en fibres, qui contribue notamment davantage sur l'orientation à  $0^\circ$ . Ces observations vont dans le sens des résultats obtenus en traction monotone de la Section 4.1.1. Il est à noter également que la pente des courbes entre orientation est à peu près similaire au sein d'un même matériau mais diffère significativement d'un matériau à l'autre. Elle est strictement plus raide dans le cas du RedSV50, ce qui a été observé à température ambiante par [BELMONTE et al. 2017] pour des éprouvettes entaillés, sèches de PA66 renforcés (de 0 à 50% m.) et sollicitées en fatigue (à  $R_\sigma = 0$ ).

Les courbes de Wöhler des deux composites (35 et 50% m.; 0, 45 et  $90^\circ$ ) vieillis sont présentées sur la Figure 4.16 avec une représentation analogue à celle de la Figure 4.15 et dont les données sont également reportées sur la figure. Les marqueurs pleins sont utilisés dans le cas non vieilli tandis que des marqueurs vides représentent l'état vieilli. Pour un gain de clarté, seuls les rapports  $T_N$  sont affichés sur la figure. De plus, les paramètres  $\alpha$  (pente) et  $\beta$  (ordonnée à l'origine) ainsi que les valeurs de  $r^2$  pour chaque orientation sont reportés dans un tableau associé à chaque matériau pour les deux états.

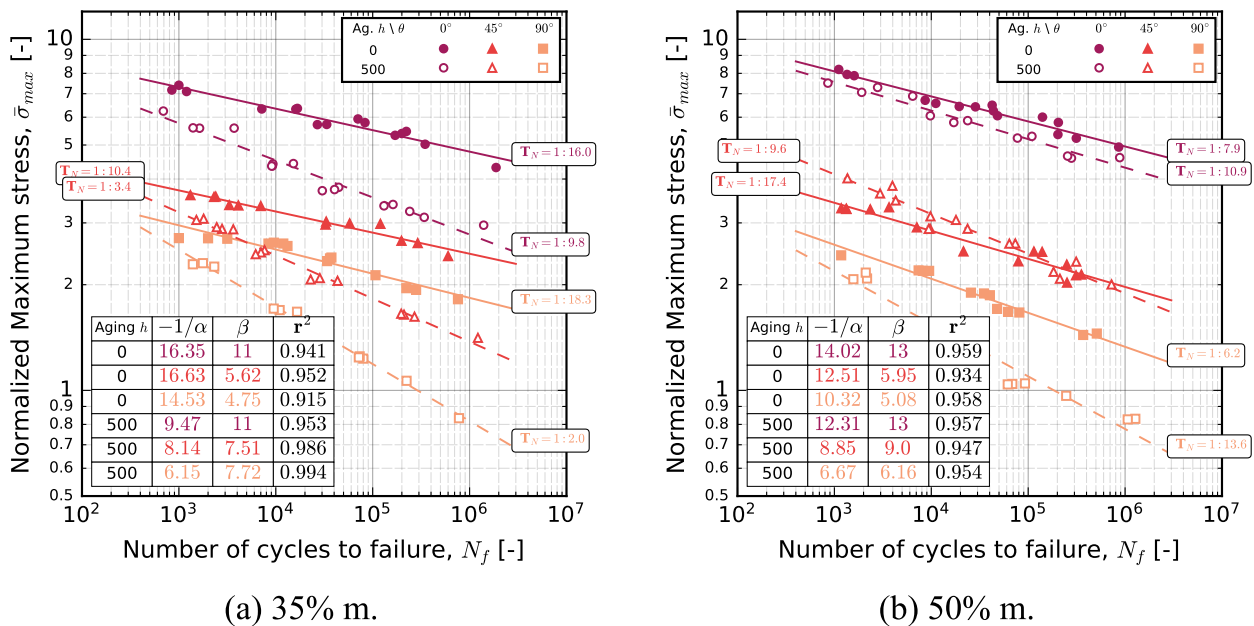


FIGURE 4.16 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en fatigue (courbes de Wöhler,  $\bar{\sigma}_{max} - N_f$ ) des composites RedS (35 et 50% m.; 0, 45 et  $90^\circ$ ).

La Figure 4.16 montre plusieurs choses intéressantes concernant l'impact du vieillissement sur les courbes de Wöhler des deux composites.

Dans le cas du RedSV35 (Figure 4.16(a)), à orientation fixée, une forte diminution de la durée de vie est observée pour un même niveau de contrainte. Cette diminution est plus importante aux longues durées de vie (plus faibles niveaux de contrainte). Ceci se traduit par un changement de pente qui est différent selon les orientations. Typiquement, l'augmentation de l'angle  $\theta$  par rapport à la direction d'injection (de  $0$  à  $90^\circ$ ) conduit à une diminution de la valeur de pente (donc une diminution de  $-1/\alpha$ ). En retour, la valeur de l'ordonnée à l'origine augmente pour toutes les orientations sauf à  $0^\circ$ .

Dans le cas du RedSV50 (Figure 4.16(b)), des tendances similaires sont observées mais à

un degré moindre pour chacune d'entre elle. Par exemple, les courbes à 0 et 45° sont plus proches des courbes dans l'état non vieilli. Il est notable que si la courbe à 0° est toujours inférieure en termes de durée de vie pour un niveau de contrainte donné, l'inverse est visible pour la courbe à 45°. Celle-ci présente une portion où la durée de vie est plus importante dans l'état vieilli. Dans ce dernier cas, il y a d'ailleurs très peu d'écart dans la plage de durée de vie comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  cycles, ce qui est une situation unique dans toute la base de données. Enfin, la diminution de pente est ici plus sensible à l'orientation même si celle à 90° présente toujours le plus grand changement avec le vieillissement.

Pour mieux mettre en évidence les différences entre les deux composites, le paramètre  $\alpha$  identifié sur la droite de régression dans l'état vieilli a été divisé par son homologue dans l'état non vieilli. Les résultats sont reportés en fonction de l'orientation sur la Figure 4.17, ce qui permet de comparer l'évolution du paramètre en centrant les valeurs autour de celle de référence, représentée par la valeur 1.

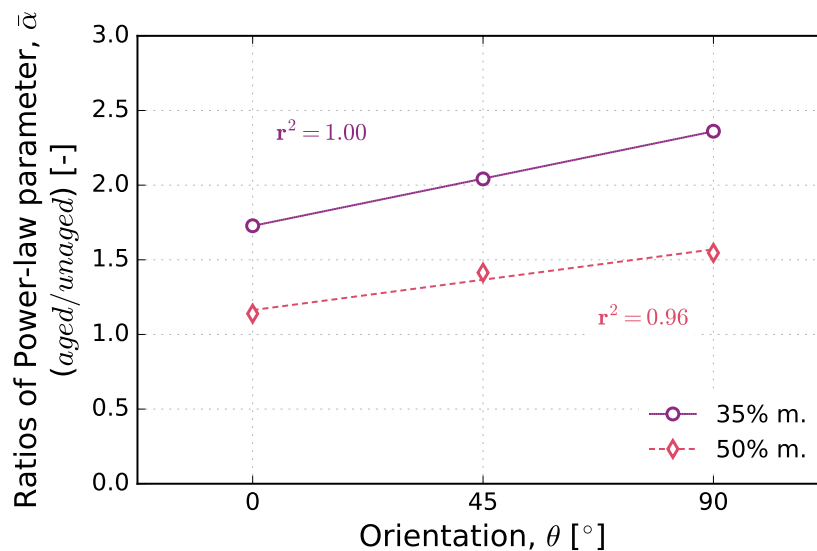


FIGURE 4.17 - Influence de la thermo-oxydation sur le paramètre  $\alpha$  issu de l'identification de la loi puissance associée au critère de fatigue pour chaque composite (35 et 50% m. ; 0, 45 et 90°). Les valeurs après vieillissement ont été divisées par les valeurs correspondantes obtenues dans l'état initial.

Comme le montre cette figure avec les droites de régression linéaire, la pente ( $\alpha$ ) évolue de manière monotone avec l'orientation pour les deux composites. Les valeurs de  $r^2$  sont élevées, respectivement 0,93 pour le RedSV50 et 0,99 dans le cas du RedSV35. Les valeurs de rapport sont plus faibles pour le RedSV35, ce qui va dans le sens d'une dégradation plus importante pour ce dernier de la même manière que les observations sur essais monotones (Section 4.1.1). Ce type de tendance pourrait s'expliquer par la fragilisation des échantillons, qui est croissante avec l'augmentation de  $\theta$ . Néanmoins, la rigidification causée par l'augmentation du taux de cristallinité peut aussi agir en parallèle et changer la durée de vie, qui est d'ailleurs plus faible pour les échantillons où la matrice est davantage sollicitée (45 et 90°).

Afin de corréler les essais de traction aux essais de fatigue, une autre représentation des courbes de Wöhler peut être utilisée. En effet, la contrainte peut être normalisée par la valeur UTS, notée  $\sigma_u$ , moyennée pour chaque orientation ce qui influence uniquement l'ordonnée à l'origine ( $\beta$ ) des courbes de fatigue, toutefois sans changer la pente ( $\alpha$ ). Les courbes obtenues

après normalisation pour les deux matériaux sont reportées sur la Figure 4.18. Dans la littérature, ce critère de fatigue est généralement utilisé afin de prendre en compte l'effet de l'orientation exprimé à travers la réponse monotone [BERNASCONI et al. 2007; DE MONTE et al. 2010b; SANTHARAM et al. 2020].

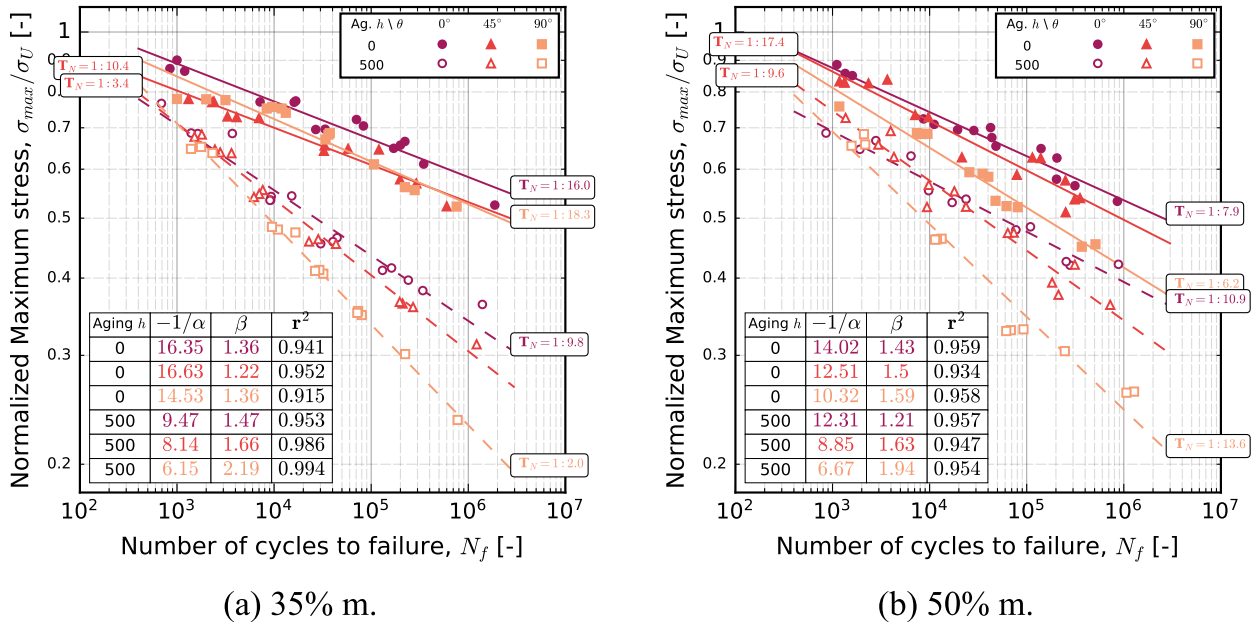


FIGURE 4.18 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en fatigue (courbes de Wöhler,  $\sigma_{max}/\sigma_u - N_f$ ) des composites RedS (35 et 50% m.; 0, 45 et 90°).

Cette représentation scinde en deux lots distincts les courbes de chaque composite, qui sont regroupées par orientation pour un même état. Cette séparation est davantage visible pour le RedSV35, ce qui va dans le sens de toutes les observations précédentes. La Figure 4.19 compare l'évolution du ratio du paramètre  $\beta$ , avec et sans normalisation par la valeur UTS associée à chaque orientation.

Cette figure illustre parfaitement l'apport de la normalisation, qui n'a pas le même effet selon l'échantillon regardé. Les valeurs sont constantes dans le cas du RedSV35, de même que les  $r^2$  tandis que pour le RedSV50, il y a une nette amélioration du lien entre  $\beta$  et l'orientation ( $r^2$  de 0,98). Ceci suggère que le vieillissement thermo-oxydant s'exprime de manière identique au travers du paramètre  $\beta$  et du comportement en traction monotone, comme c'est le cas dans les matériaux non vieillis.

Ces résultats couplés à la réponse monotone confirment que le RedSV50 est moins affecté par le vieillissement thermique, dans le sens où l'augmentation du taux de fibre dans ces conditions a tendance à améliorer la durée de vie pour un niveau de contrainte donné. Si la dispersion des courbes de fatigue n'augmente pas avec le vieillissement, et ce, indépendamment du matériau, il n'est pas possible en l'état de statuer sur le mécanisme pilotant la durée de vie en fatigue. En effet, elle est très probablement pilotée en amorçage dans l'état non vieilli au vu des résultats de la littérature, cependant la simple observations des courbes de Wöhler ne permet pas d'en dire autant dans l'état vieilli, d'autant plus qu'un important pré-endommagement est observé préalablement aux essais mécaniques. Si cela s'avère être le cas, cela voudrait dire que l'amorçage d'une fissure critique est plus rapide dans le matériau thermo-oxydé, ce qui serait cohérent avec un comportement fragilisé. Il



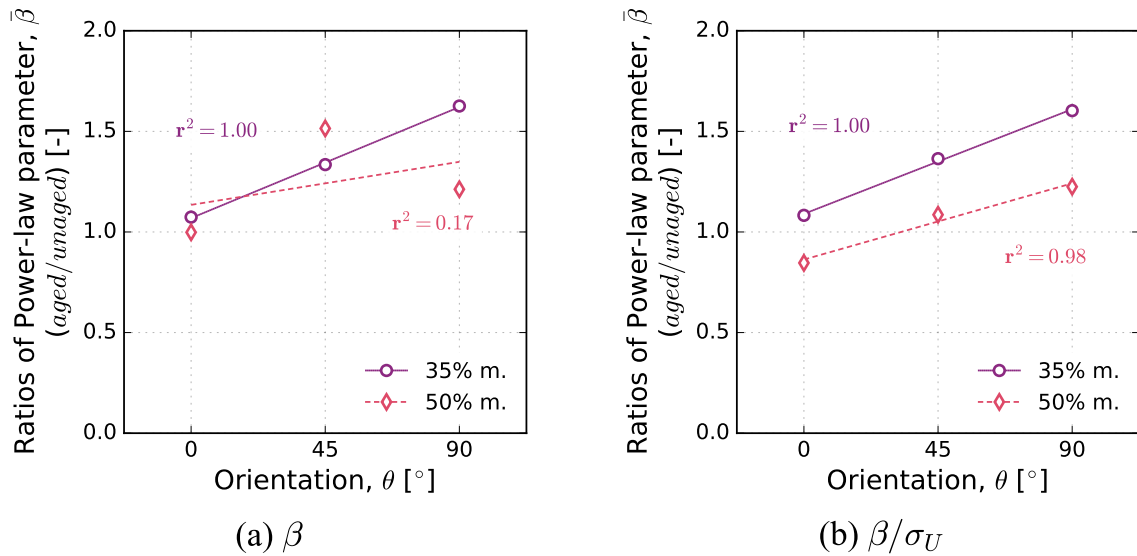


FIGURE 4.19 - Influence de la thermo-oxydation sur le paramètre  $\beta$  issu de l'identification de la loi puissance associée aux critères de fatigue en (a) contrainte maximale et (b) contrainte maximale normalisée par la valeur UTS ( $\sigma_U$ ) obtenue en traction pour chaque orientation (0, 45 et 90°) et chaque composite (35 et 50% m.). Les valeurs après vieillissement ont été divisées par les valeurs obtenues dans l'état initial.

s'agira dans la suite d'apporter des éléments de réponse avec notamment l'analyse des indicateurs au cours de la durée de vie mais aussi via l'analyse des faciès de rupture.

#### 4.2.2 Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage

Pour comprendre l'étendue de l'impact de la thermo-oxydation, les indicateurs mécaniques et énergétiques sont analysés au cours du cyclage. Pour simplifier le propos, l'attention est centrée majoritairement sur le RedSV50. Un parallèle sera effectué en fin de section avec le RedSV35.

##### 4.2.2.a Évolution de la contrainte et la déformation

En premier lieu, les boucles contrainte-déformation à différents stades de la durée de vie sont représentées sur la Figure 4.20 pour deux niveaux de durée de vie différents, avant et après vieillissement. Dans un second temps, l'évolution de la déformation moyenne est représentée en fonction du nombre de cycles sur la Figure 4.21. Seules les données de l'orientation à 45° du RedSV50 sont représentées mais les conclusions générales sont analogues pour toutes les autres orientations. La différence réside dans l'expression des phénomènes comme observé sur les courbes de Wöhler de la section précédente (Section 4.2.1).

Dans l'état vieilli (Figure 4.20(b)), les mêmes tendances sont observées. Toutefois, l'amplitude de déformation de chaque boucle est bien plus faible, et ce, malgré un niveau de contrainte similaire pour les deux essais comparés à ceux effectués dans l'état non vieilli (Figure 4.20(a)). Cette diminution s'accompagne d'une réduction de l'aire de boucle associée à chaque cycle. L'analyse des courbes de déformation moyenne (Figure 4.20(b)) montre que les 3 régimes sont toujours visibles mais qu'aux durées de vie plus longues, la déformation moyenne augmente très lentement, ce qui impactera nécessairement le critère de fatigue en

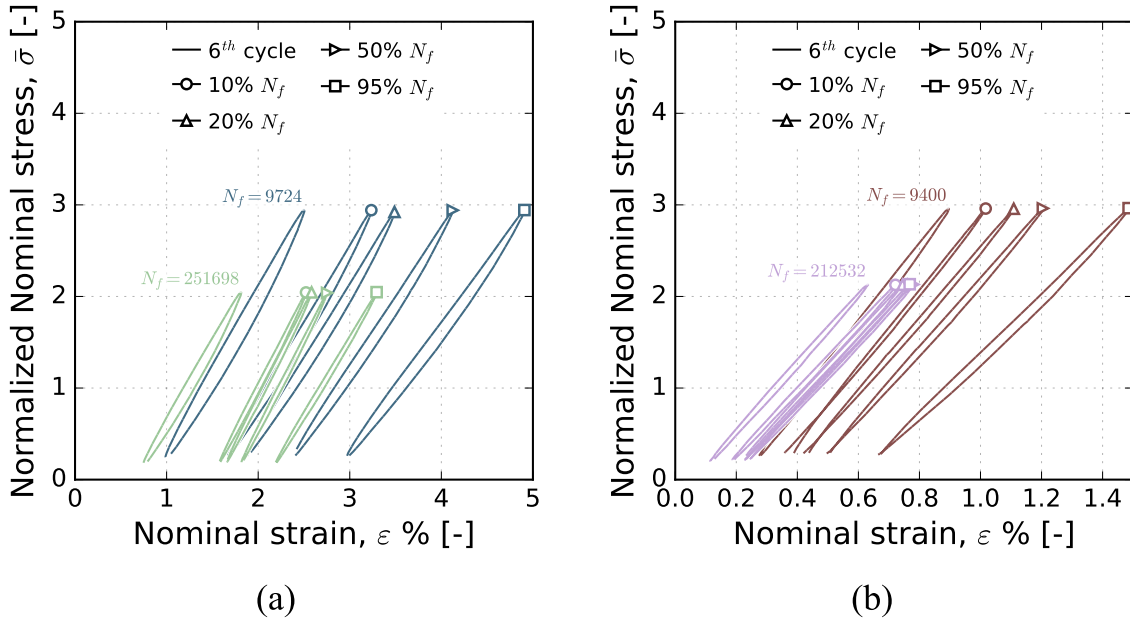


FIGURE 4.20 - Évolution des boucles d'hystérèse au cours du cyclage du RedSV50 orienté à 45° : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Données affichées seulement à certains moments de la durée de vie (10, 20, 50 et 90% de  $N_f$ ).

énergie de fluage, basé sur la pente à mi-vie (cf. Figure 2.24). Il est à noter qu'en début de chaque essai, la contribution à l'aire de boucle résulte probablement majoritairement d'effets de viscoélasticité-viscoplasticité (selon le niveau de contrainte) tandis qu'elle provient plutôt de l'endommagement en toute fin d'essai. Avec le vieillissement, la part respective de chacun est sûrement différente. Ce point sera de nouveau abordé plus loin, dans le Chapitre 6 qui traite du dimensionnement en fatigue.

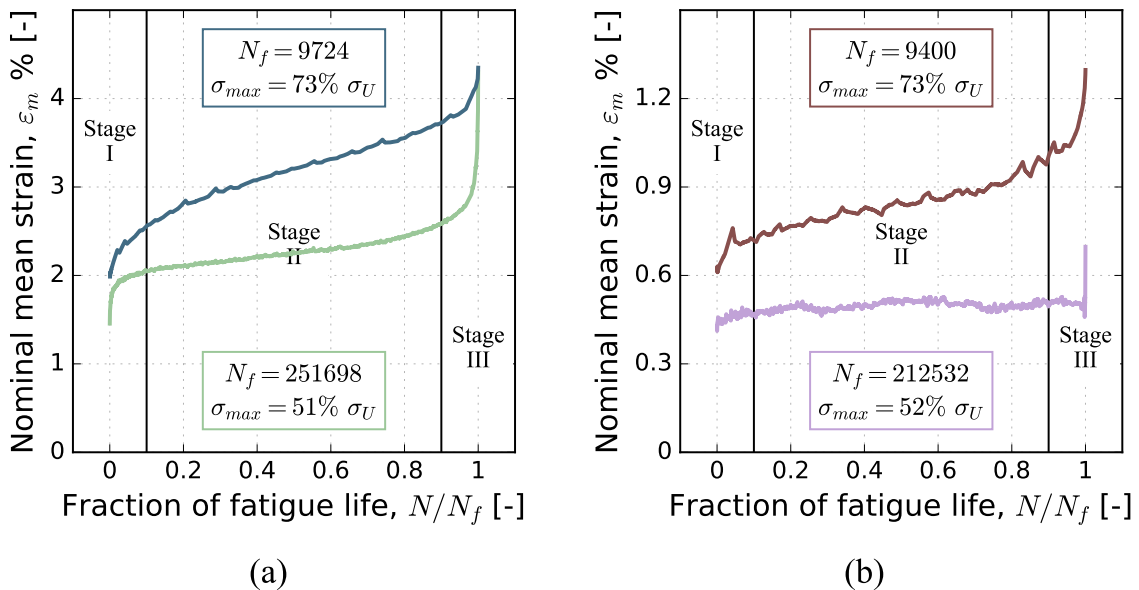


FIGURE 4.21 - Évolution de la déformation moyenne au cours du cyclage du RedSV50 orienté à 45° : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli.

Comme précisé au début de cette section, ce type d'évolution est également observé

pour les autres orientations (0 et 90°). La totalité des courbes d'évolution de la déformation moyenne associées au RedSV50 sont illustrées sur la Figure 4.22. Les marqueurs pleins et vides font référence respectivement aux matériaux non vieillis et vieillis. De plus, un code couleur associé à une échelle logarithmique de niveaux de gris (barre de couleur) est utilisé pour chaque état, une couleur claire étant associée à un essai de longue durée. Il convient de noter que l'axe des abscisses est volontairement restreint à  $3 \cdot 10^5$  cycles par soucis de clarté. Cette figure illustre notamment que les cinétiques d'évolution de la déformation moyenne sont conservées après vieillissement avec une dépendance vis-à-vis de la durée de vie et de l'orientation, malgré une valeur absolue qui est nettement plus faible. Cette diminution sera quantifiée dans la suite, notamment du point de vue de l'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) qui repose sur la pente de déformation moyenne, prise dans le présent travail à mi-vie (cf. Section 2.3.4).

#### 4.2.2.b Évolution des grandeurs issues des boucles d'hystérèse

De manière analogue à la déformation moyenne, après post-traitement des boucles, les évolutions du module apparent ( $E_{app}$ ) et des énergies ( $W_e$ ,  $W_h$ ) peuvent être tracées en fonction du nombre de cycle (N). La Figure 4.23 présente une vue globale de ces grandeurs pour tous les essais du RedSV50. Le symbole \* a été ajouté sur la figure pour indiquer un même essai, par état, à travers les différents indicateurs.

**Module apparent.** Sur la Figure 4.23, le module apparent ( $E_{app}$ ) pour chaque essai est représenté sous une forme normalisée par la valeur déterminée au 200<sup>ème</sup> cycle. Celui-ci correspond au début du second bloc de chargement comme expliqué dans le chapitre dédié aux méthodes d'essai (Section 2.3.1). L'ordre vertical des courbes n'est pas important ici, le principal étant les tendances au cours du cyclage.

Dans le cas du matériau non vieilli (Figure 4.23(a)), les évolutions observées coïncident pour la plupart avec les résultats de la littérature. En effet, l'abatement du module apparent au cours de l'essai suit, de manière inverse, l'augmentation de la déformation moyenne (Figure 4.23(b)). La valeur évolue très peu jusqu'à une chute brutale dans les derniers instants avant la rupture. Toutefois, les essais les plus longs affichent une légère rigidification en cours d'essai. Les échantillons étant séchés au préalable, cette tendance ne peut être liée à de l'humidité résiduelle qui pourrait rester au sein des échantillons. Une hypothèse envisagée est celle d'un léger vieillissement en cours d'essai sous la forme d'une post-cristallisation, donc une augmentation du taux de cristallinité. Cette hypothèse serait cohérente avec les résultats de recuit thermique de [PLIQUET et al. 2021b] sur un PA66 non renforcé qui gagne presque 3% de taux de cristallinité en 48 h 160°C. De telles analyses n'ont pas été menées ici mais ce phénomène ne devrait pas avoir une importance capitale sur les courbes de Wöhler, étant donné la dispersion naturelle de celles-ci. En revanche, il serait à surveiller pour des essais à basse fréquence, comme affiché sur la Figure 2.18 pour des essais de fatigue menés à 1 Hz.

Des tendances similaires sont retrouvées dans le cas des matériaux vieillis (Figure 4.23(b)). La chute du module apparent est plus importante en début d'essai puis diminue très lentement ensuite jusqu'à l'approche de la rupture. En revanche, aucune rigidification en cours d'essai n'est observée ici, même pour les essais les plus longs, ce qui est cohérent avec les analyses de taux de cristallinité du Chapitre 3, montrant aucune variation significative entre

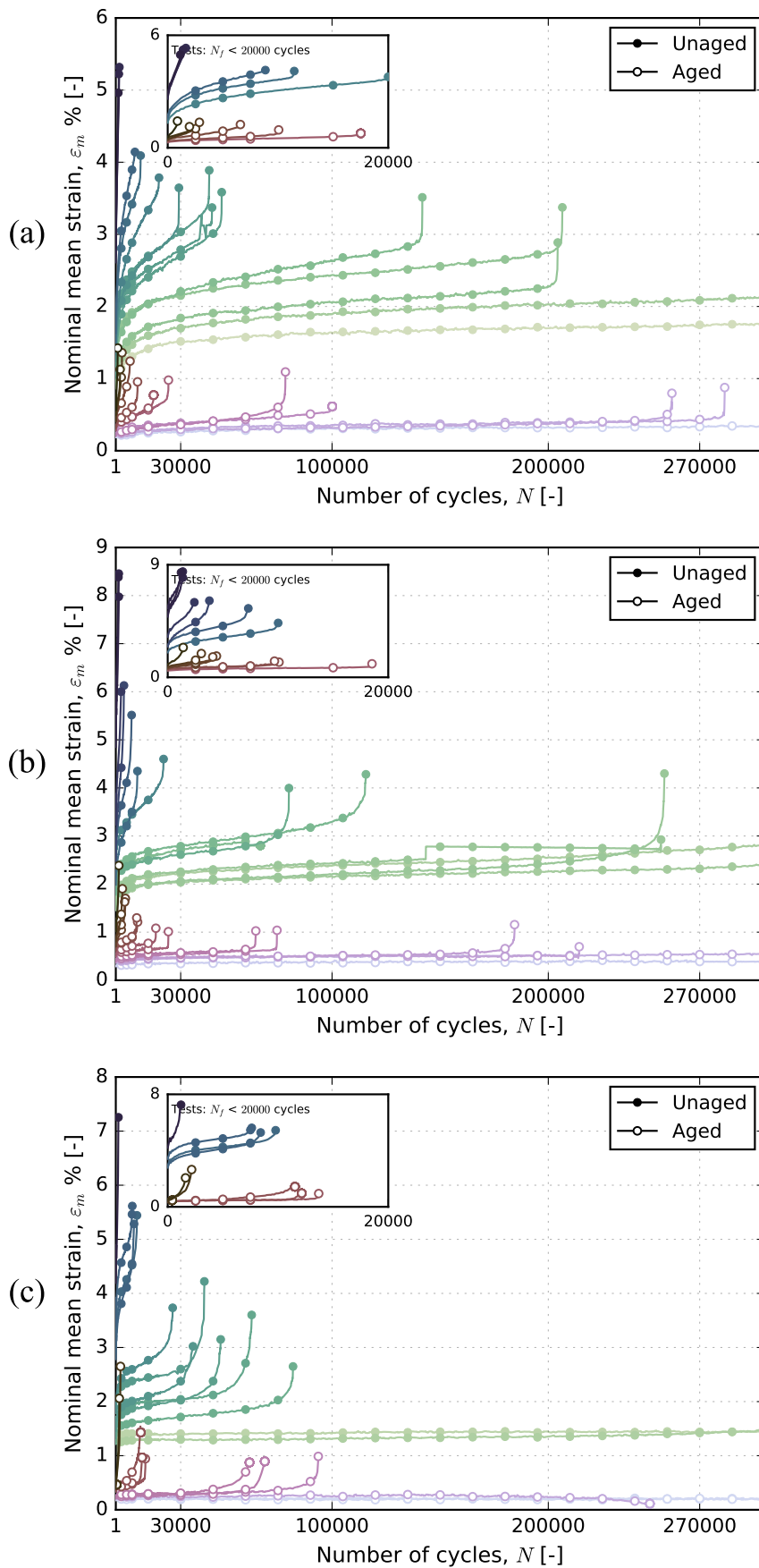


FIGURE 4.22 - Influence de la thermo-oxydation sur l'évolution de la déformation moyenne du RedSV50 : (a) orientation à  $0^\circ$ , (b) orientation à  $45^\circ$  et (c) orientation à  $90^\circ$ .

500 et 1000 h de vieillissement (Figure 3.7)

**Énergie de déformation élastique et énergie d'hystérèse.** Au cours de ces mêmes essais, les énergies associées aux boucles de fatigue varient selon des tendances qui leur sont propres. En effet, dans l'état non vieilli, l'énergie de déformation élastique ( $W_e$ ) évolue peu et reste stable durant la majeure partie de la durée de vie. En revanche, l'énergie d'hystérèse ( $W_h$ ) tend à diminuer de manière plus importante en début d'essai ce qui concorde avec les observations menées sur la Figure 4.20. Cela résulte notamment de la fermeture et de l'amincissement des boucles de fatigue sans grande variation de l'amplitude de déformation utilisée dans le calcul de  $W_e$ . Hormis la différence d'ordre de grandeur entre ces deux énergies (quasiment facteur 10 en faveur de  $W_e$ ), elles sont ici toutes deux très fortement dépendantes de l'orientation. En effet, pour une durée de vie, les échantillons plus rigides ont tendance à exhiber davantage d'énergie. Cette sensibilité à l'orientation est plus visible dans l'état vieilli. Cette situation est différente de celle rapportée dans la littérature, notamment dans les travaux de [ROLLAND 2017; SANTHARAM et al. 2020], dans lesquels ces grandeurs une fois stabilisées, sont globalement constantes à durée de vie et rapport de charge fixés. Cette différence pourrait s'expliquer par un écart à  $T_g$  plus important et/ou par l'état complètement sec de la matrice, qui se distingue des matériaux humides employés dans les travaux cités. Dans la suite, il s'agira de vérifier dans quel cas de figure se situent les matériaux de la partie acide, très humides et sollicités en température, ce qui permettra de confirmer les tendances précitées.

Enfin, aucune étude comparable sur l'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) n'est ici représentée, étant donné qu'il s'agit plus d'un calcul à « cheval » sur plusieurs cycles qui diffère des cas présentés jusqu'à lors. Néanmoins, un exemple est montré sur la Figure 4.24 avec l'essai le plus long de l'orientation à  $0^\circ$  du RedSV50 non vieilli pour illustrer la méthode de post-traitement. Sur cette figure, chaque point associé à  $W_{cr}$  correspond à une valeur calculée à partir de la pente de déformation moyenne au voisinage de la durée de vie cible, comme pointé par les flèches sur la figure. La valeur d'énergie est ensuite calculée sur la base de la contrainte moyenne appliquée. Comme rapporté dans la littérature sur les matériaux non vieillis [SANTHARAM et al. 2020],  $W_{cr}$  suit une décroissance avec la durée de vie analogue à une loi puissance ( $r^2=0,94$ ) utilisée pour les critères de fatigue. Il est à noter que la dispersion est plus importante autour du 1<sup>er</sup> changement de pente sur la courbe de déformation moyenne (peu avant  $10^5$  cycles ici). En revanche, cela n'a que peu d'importance dans le cas présent car c'est la donnée à mi-vie, représentée par l'étoile pleine sur la figure, qui est utilisée comme FIP en entrée du critère.

Une analyse aussi détaillée n'est pas présentée dans le cas du RedSV35. Néanmoins, les figures associées à ce matériau, analogues à celles présentées ici pour le RedSV50 (figures 4.20 à 4.24), sont reportés en annexe C. La comparaison des deux composites montre dans la lignée des observations précédentes (sections 4.1 et 4.2.1), que l'influence du vieillissement thermique s'exprime davantage sur le matériau contenant moins de fibres. En particulier, la fragilisation et la rigidification induites par la matrice se répercutent directement sur les valeurs des FIP énergétiques, qui présentent plus d'écart avec celles dans l'état non vieilli. Dans l'ensemble, les valeurs sont moins sensibles à l'orientation mais cette sensibilité reste présente.

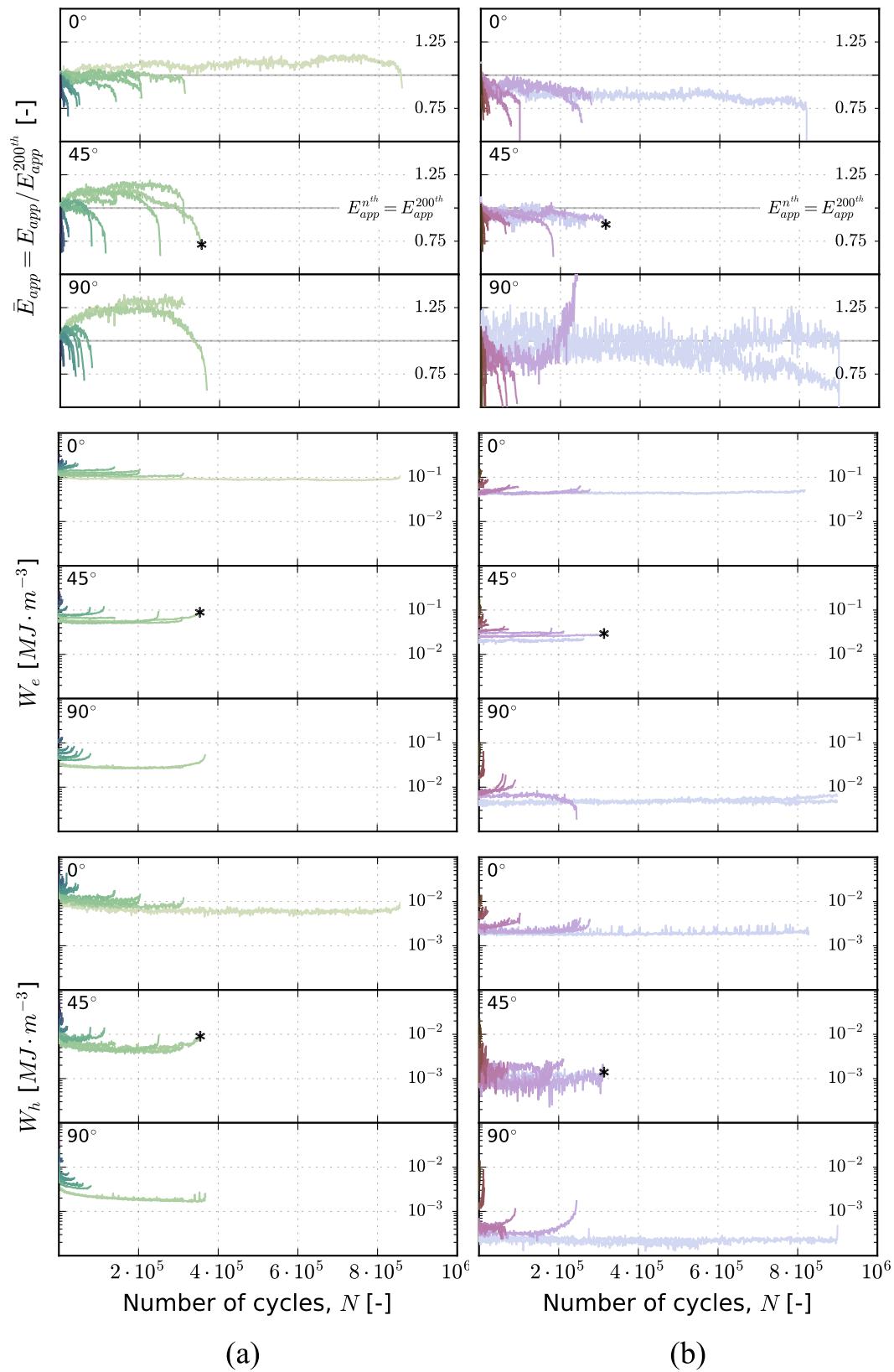


FIGURE 4.23 - Influence de la thermo-oxydation sur le module apparent normalisé ( $\bar{E}_{app}$ ) et les énergies ( $W_e$ ,  $W_h$ ) calculés à partir des boucles d'hystérèse du RedSV50 pour chaque orientation (0, 45 et 90°) : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Les courbes dotées du symbole \* montrent le même essai pour chaque grandeur dans chaque état.



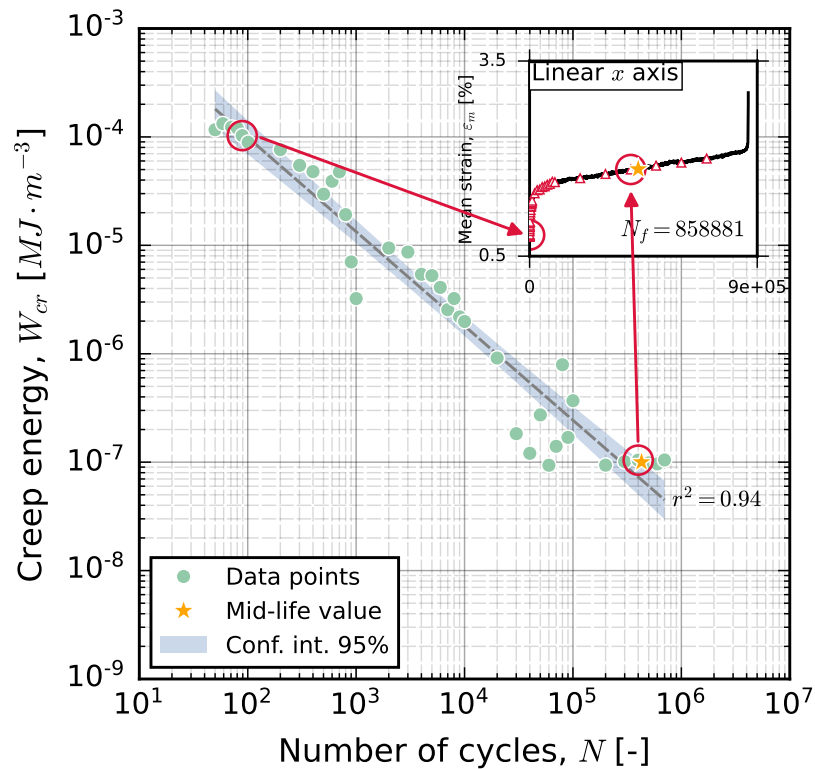


FIGURE 4.24 - Évolution de l'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) obtenue par mesure locale de la vitesse de déformation moyenne, indiquée par les étoiles rouges, au cours d'un essai de fatigue longue durée (858 881 cycles) du RedSV50  $0^\circ$  non vieilli.

### 4.3 Endommagement et mécanismes de rupture

#### 4.3.1 Observations surfaciques : faciès de rupture

L'effet de structure (peau-cœur-peau) associé à la géométrie des éprouvettes conduit inévitablement à une rupture très dépendante de l'orientation locale des fibres contrairement aux éprouvettes de matrice pure (Figure 4.4), où elle est toujours localisée au centre de la zone utile. Un exemple de dépendance à l'orientation est montré sur la Figure 4.25 dans le cas d'échantillons non vieillis de RedSV50. Sur la figure, les échantillons à gauche ont été rompus en traction monotone tandis que ceux de droite l'ont été en fatigue. Ils sont représentatifs de l'ensemble des essais de fatigue.

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces clichés. Il apparaît d'abord que la nature de l'essai ne semble pas avoir de grande influence sur la position des zones de rupture. Ceci suggère que le chemin de chargement en traction est de premier ordre par rapport aux effets du trajet.

Après vieillissement, les positions restent en moyenne identiques à celles des échantillons non vieillis. Elles sont schématisées sur la Figure 4.26 pour les 3 orientations des composites, en parallèle de celle obtenue sur éprouvette de matrice pure.

Ce résultat est simpliste par rapport à la quantité de paramètres susceptibles d'impacter les zones de rupture, notamment du point de vue des effets de microstructure (orientation, quantité de fibres) mais aussi des pré-endommagements détectés autour de la zone de cœur. Ceux-ci peuvent potentiellement avoir un impact néfaste en créant des amorces de rupture à différents endroits. Une analyse statistique a donc été menée pour vérifier l'influence du

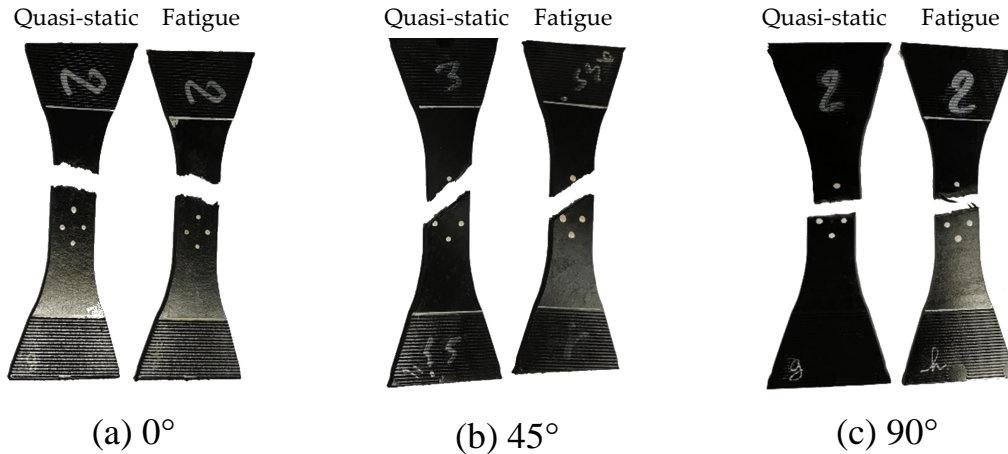


FIGURE 4.25 - Localisations des ruptures sur les éprouvettes de type Dogbone après essais uniaxiaux de traction et de fatigue menés à 200°C. Cas du RedSV50 non vieilli.

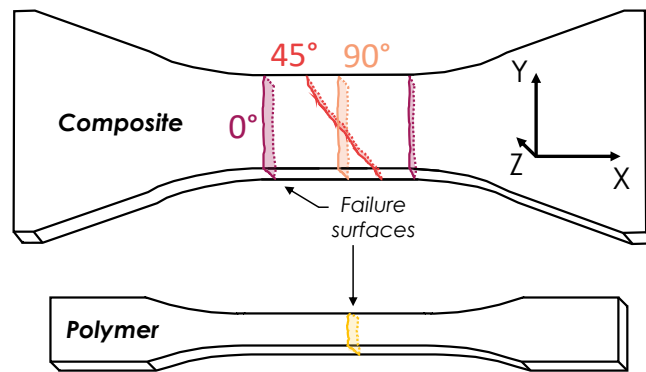


FIGURE 4.26 - Localisations générales des ruptures sous chargement uni-axial (direction  $x$ ) par rapport à la géométrie et l'orientation ( $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ ) des éprouvettes.

pré-endommagement avec une approche développée dans le cadre de l'étude.

#### 4.3.1.a Analyse statistique : probabilité de rupture

Les étapes sont montrées sur la Figure 4.27 et illustrées avec l'orientation à  $0^\circ$  du RedSV50 vieilli. La première étape illustrée en (i) pour une fissure perpendiculaire à la direction de chargement, consiste à relever la position des ruptures et à les reporter sur dans le plan X-Y de l'éprouvette Dogbone. Un tracé horizontal est utilisé pour les orientations  $0$  et  $90^\circ$  et incliné pour les échantillons orientés à  $45^\circ$ . Pour éviter de biaiser les résultats par rapport au sens de prélèvement des éprouvettes (haut-bas), les ruptures, une pour chaque éprouvette, sont reportées sur une demie-éprouvette (ii). Cette étape est répétée pour chaque matériau et chaque orientation (iii). La dernière étape consiste à calculer la cartographie 2D (iv) qui représente la densité de probabilité de rupture, obtenue ici par méthode d'estimation par noyau (KDE). Cette méthode d'estimation non-paramétrique permet d'estimer une densité de probabilité sur la base d'une population de données via une variable aléatoire. Un estimateur de la densité ( $\widehat{f}_h$ ) peut s'écrire avec l'Équation 4.5 [B. W. SILVERMAN et JONES 1989].

$$\widehat{f}_h(p) = \frac{1}{Nh} \sum_{i=1}^N K\left(\frac{p-p_i}{h}\right) \quad (4.5)$$

où  $K$  est le noyau (lié à la forme des données),  $h$  le paramètre de lissage (lié à l'influence locale des données),  $N$  le nombre de point de données,  $p$  la variable et  $p_i$  la donnée  $i$ .

Dans le présent travail, la variable choisie est la longueur de l'éprouvette et une gaussienne est utilisée comme noyau (Équation 4.6), ce qui est le cas le plus classique [B. SILVERMAN 1998].

$$K(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) \quad (4.6)$$

L'identification des paramètres est automatiquement effectuée avec le module Stats de Scipy sur Python. En sortie, une courbe dépendante de la position sur l'axe  $x$  est obtenue ( $v$ ), le point maximal étant la zone la plus probable de rupture.

Cette méthode a été appliquée à tous les essais de fatigue de cette partie, ce qui représente  $2 \text{ matériaux} \times 3 \text{ orientations} \times 2 \text{ états} = 12 \text{ configurations}$  différentes, chacune totalisant 12 à 16 essais ce qui est suffisamment représentatif. Il est important de préciser que la position de prélèvement des éprouvettes est similaire à plus de 85% similaire aux essais de traction. Les résultats sont reportés sur la Figure 4.28 avec le même code couleur que précédemment. Sur la figure, une couleur claire correspond à une densité de probabilité élevée. La plage de valeur a été découpée en 7 portions séparées par des courbes de niveaux pour faciliter la lecture.

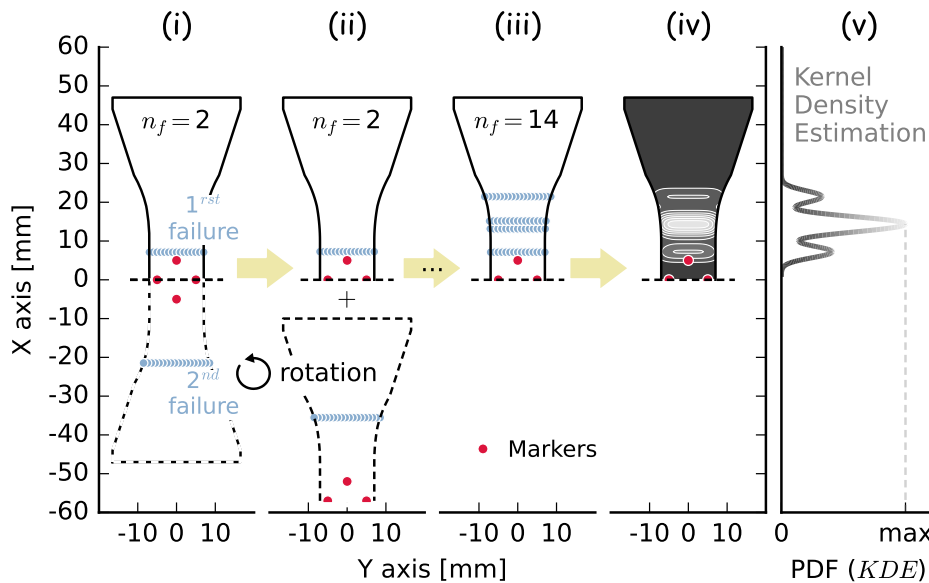
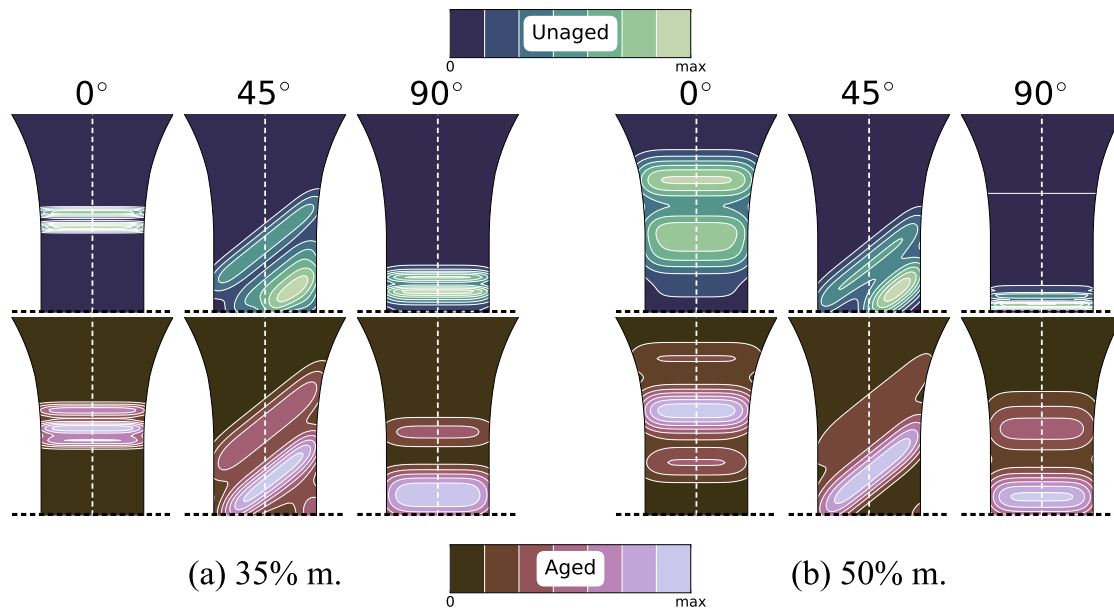


FIGURE 4.27 - Illustration des étapes (i) à (v) de la méthode statistique permettant de déterminer une cartographie de probabilité de rupture des éprouvettes d'une même orientation et un état donné. Exemple du RedSV50 non vieilli orienté à  $0^\circ$ .

Cette représentation statistique permet de généraliser la discussion précédente. Elle montre que pour les matériaux non vieillis (partie haute de la figure), la position des ruptures dépend clairement du taux de fibres. Par exemple, la zone de rupture la plus probable pour l'orientation à  $0^\circ$  est très localisée dans le cas du RedSV35 et tend à s'élargir avec l'augmentation du taux de fibres. Le phénomène contraire est visible dans le cas de l'orientation à  $90^\circ$  avec un décalage de la zone de rupture vers le milieu de l'éprouvette. La troisième et dernière orientation ( $45^\circ$ ) semble être la moins affectée en comparaison. Les causes de ces différences



**FIGURE 4.28** - Influence de la thermo-oxydation sur la localisation statistique des ruptures d'éprouvettes de type Dogbone rompues en fatigue uniaxiale. Cartographies obtenues par méthode d'estimation par noyau (KDE) en fonction de l'orientation (0, 45 et 90°) et de la concentration en fibre (35 et 50% m.) des composites RedS.

ne sont pas claires. Il est possible que cela soit lié au fait que pour cette orientation, les deux couches (peau et cœur) sont plus proches en termes de propriétés mécaniques comparé aux autres orientations. Une étude plus approfondie pourrait être faite pour discuter cette hypothèse en utilisant un troisième composite, avec un taux de fibres intermédiaire ou en deçà de celui employés dans cette étude.

Concernant l'effet de la thermo-oxydation, il semble de second ordre par rapport à l'effet de structure. En effet, pour la plupart des échantillons, la position moyenne des ruptures est peu affectée. Néanmoins, dans le cas des échantillons orientés à 90°, une zone plus étendue apparaît avec le vieillissement. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour ces échantillons, la fissure critique a tendance à apparaître dans les couches de peau [ROLLAND et al. 2018], ce qui combiné aux pré-fissures de vieillissement, pourrait décaler la zone d'amorçage en surface, proche de la zone oxydée. Dans le cas des échantillons orientés à 0°, l'inverse se produit et l'effet du vieillissement est finalement peu visible sur la position finale de la rupture.

Cette analyse est encourageante, elle permet de préciser que les pré-endommagements induits par le vieillissement thermique sont visiblement majoritairement au second ordre en fatigue, derrière l'influence de la microstructure.

Pour compléter ces résultats, les faciès de rupture obtenus en traction et en fatigue ont été observés au MEB. Comme une sensibilité avérée à la température d'essai a été montrée en début de ce chapitre (Section 4.1.2), une comparaison des faciès obtenus aux deux températures (23 et 200°C) est d'abord effectuée dans le but de préciser les différences de mécanismes d'endommagement, et notamment le lien entre la couche oxydée en bordure et l'intérieur des échantillons. L'influence du taux de fibres et de l'orientation est également étudiée. Il est important de noter que toutes les images MEB à venir sont présentées dans une perspective parallèle à l'axe de chargement (axe  $x$  correspondant au sens longitudinal

des éprouvettes).

#### 4.3.1.b Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 23°C

Dans un premier temps, les faciès de rupture issus des essais en traction monotone à 23°C sont présentés. La Figure 4.29 regroupe des vues rapprochées des trois orientations du RedSV35 non vieilli, au plus proche de la zone de rupture. Sur cette figure, les différentes couches (cœur, peau) sont délimitées par les lignes verticales en pointillées.

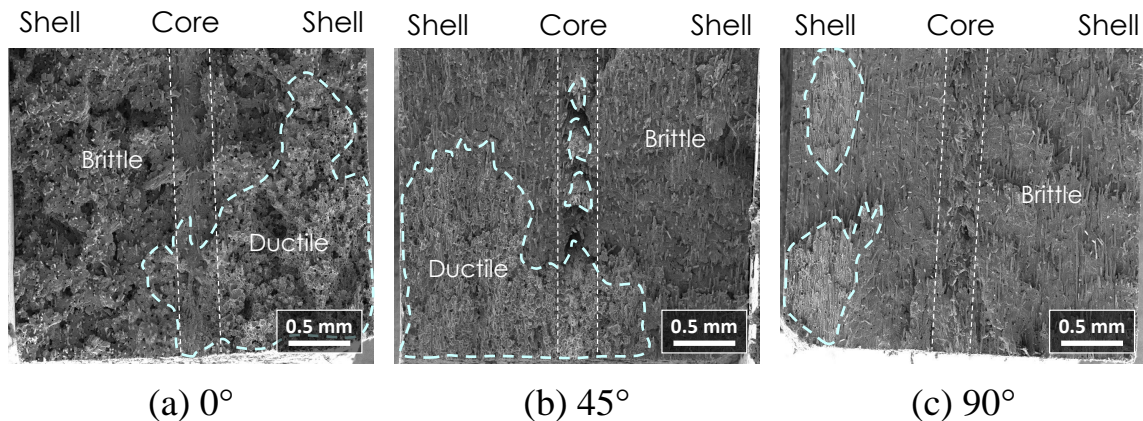


FIGURE 4.29 - Exemples de faciès de rupture obtenus par MEB sur échantillons de RedSV35 non vieillis et rompus par essais de traction à 23°C. Les lignes pointillées délimitent les zones de peau et de cœur.

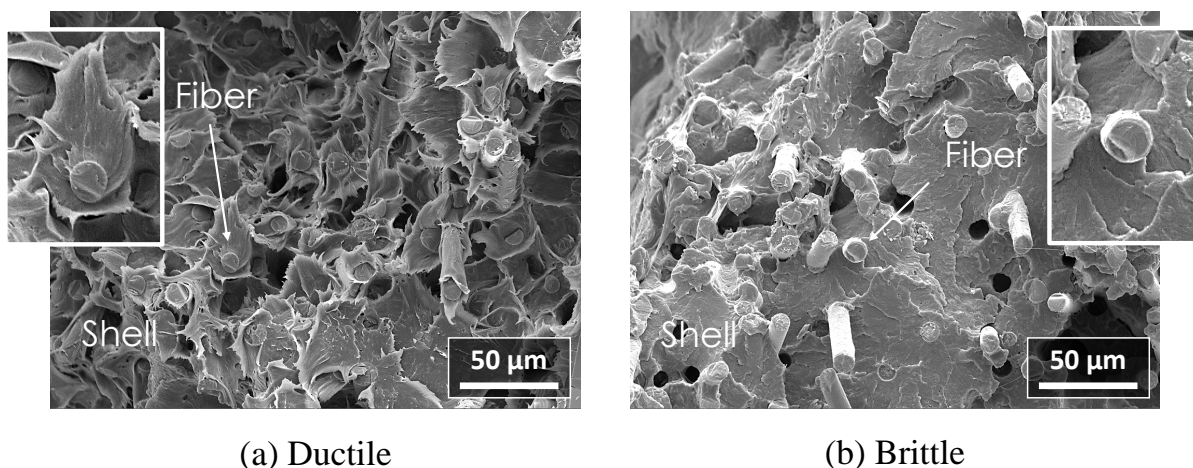
Comme attendu, l'aspect global des faciès dépend fortement de l'orientation des fibres dans chaque couche, et donc de la proportion de fibres alignées avec l'axe de chargement. Ainsi, la couche de peau de l'échantillon orienté à 0° est particulièrement rugueuse contrairement à celle de l'orientation à 90°. Ceci s'explique par le fait qu'à 90°, la majeure partie des fibres n'est pas antagoniste au mouvement en ne participant pas à la reprise des efforts.

Sur ces faciès venant d'être présentés Figure 4.29, deux modes de rupture sont visibles. Le premier, caractérisé par un aspect ductile intervient exclusivement proche des bords, dans un coin (0 et 45°) ou dans une des couches de peau (90°). Dans ces zones, la déformation est généralement plus importante du fait d'une surconcentration de contraintes qui permet d'activer des mécanismes locaux de plasticité, généralement voisins des fibres et de leur extrémités [SATO et al. 1991; ROLLAND et al. 2016]. En traction monotone, il est rapporté dans la littérature dans les travaux de [HORST et SPOORMAKER 1997; SANG et al. 2017] que ces zones sont très localisées et bien moins étendues que celles observées en fatigue, ce qui sera vérifié par la suite avec les essais menés en température (200°C). Dans ces conditions, le reste du faciès affiche un aspect purement fragile, typique d'une propagation rapide de la rupture finale.

La Figure 4.30 présente une vue rapprochée de ces deux zones dans le cas de l'orientation à 0° sur un même échantillon non vieilli de RedSV35. Sur chaque image de cette figure, un zoom sur les fibres permet de voir la différence d'étirement du polymère, et notamment la forme caractéristique de « pétale » visible uniquement en bout de fibres dans la zone ductile.

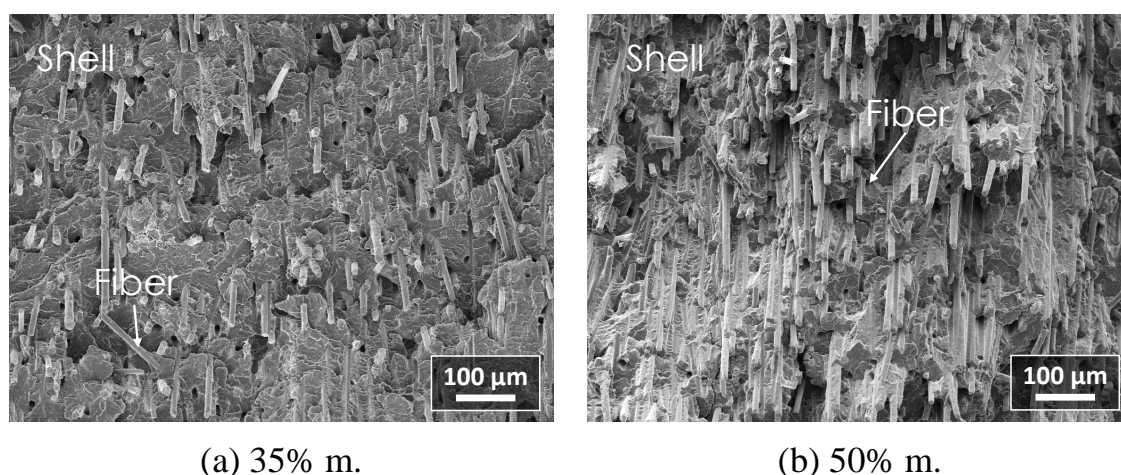
L'aspect de ces zones dépend évidemment du taux de fibre. Par exemple, dans le cas de l'orientation à 45° qui est montrée sur la Figure 4.31, l'augmentation du taux de fibre modifie





**FIGURE 4.30** - Zones (a) ductile et (b) fragile localisées dans la couche de peau du RedSV35 non vieilli orientés à  $0^\circ$ , obtenues à l'issue d'un essai de traction monotone à  $23^\circ\text{C}$ .

radicalement le relief de la zone fragile du faciès (couche de peau), avec la formation d'un motif en « escalier » plus tortueux. Ceci peut s'expliquer par la densité locale des fibres, qui lorsqu'elle est plus importante, contribue à la diminution des chemins « possibles » pour propager la rupture finale. Ce résultat a été retrouvé pour toutes les autres orientations de l'étude.



**FIGURE 4.31** - Influence du taux de fibres (35 et 50% m.) sur l'aspect des zones de peau des faciès de rupture des composites RedS non vieillis, orientés à  $45^\circ$  et rompus par essais de traction à  $23^\circ\text{C}$ .

Afin de mettre en évidence les effets du vieillissement thermique, les faciès des échantillons vieillis ont également été observés. Ces derniers sont présentés sur la Figure 4.32 pour l'orientation à  $0^\circ$  des deux composites, en regard de ceux non vieillis.

Sur ces images, les différentes couches sont toujours aisément différenciables entre elles, et ce, malgré un impact significatif du vieillissement. Un des changements majeurs, concerne la proportion de zones ductiles par rapport aux zones fragiles des faciès mais aussi leur localisation sur la surface. Là où, dans le cas non vieilli, ces zones sont davantage localisées dans les couches de peau avec un cœur majoritairement fragile, après vieillissement, ce dernier possède une portion ductile à proximité du bord de l'échantillon pour les deux composites.



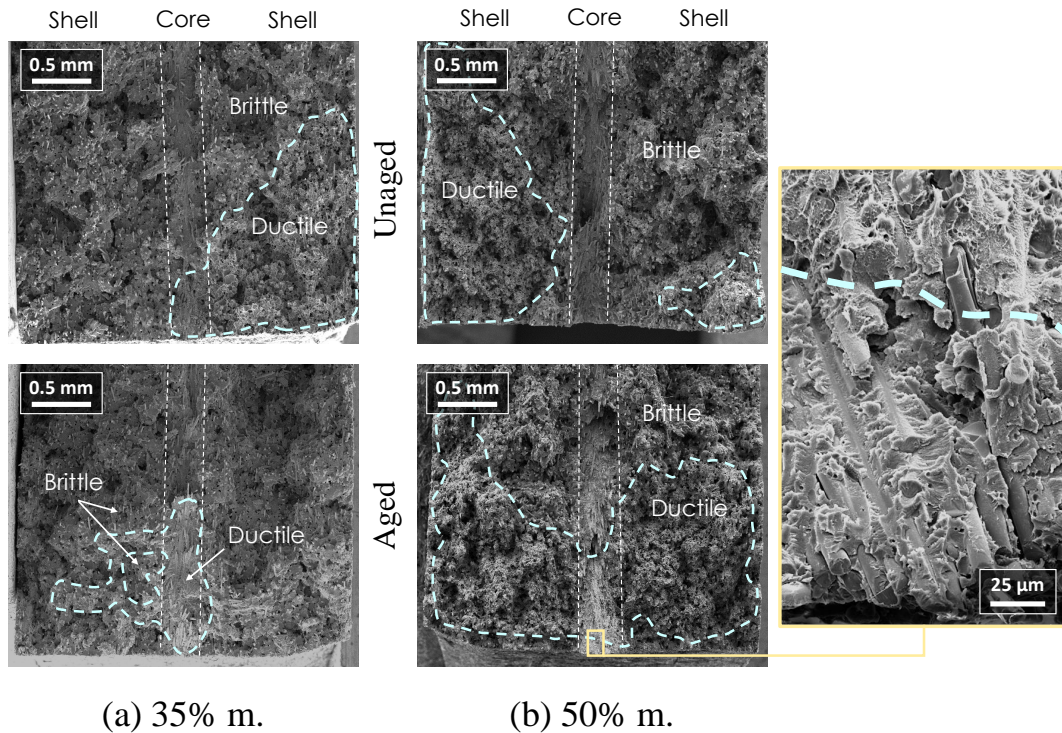


FIGURE 4.32 - Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect du faciès de rupture, au plus proche de l'origine de la rupture, pour l'orientation à 0° des deux composites (35 et 50% m.) RedS rompus en traction monotone à 23°C.

Dans le cas du RedSV50, la zone ductile est même plus importante après vieillissement. Ce résultat est contre-intuitif étant donné que la thermo-oxydation fragilise la matrice par phénomène de coupures statistiques de chaînes et limite donc sa déformabilité. En réalité, une zone d'aspect fragile est visible en bordure comme montré avec l'image agrandie à droite de la Figure 4.32. À la différence des zones d'aspect fragile précédente, celle-ci ne résulte pas d'un passage rapide de la rupture mais bien de l'état vieilli de la matrice. Elle peut être assimilée à la couche oxydée (ou en partie oxydée) décrite dans le Chapitre 3 (Section 3.1.3.a) étant donné sa localisation.

La proportion de zone ductile est un mauvais indicateur d'endommagement parce qu'il est difficile de se rapporter au niveau de charge, d'autant plus qu'il y a une forte dispersion d'un échantillon à l'autre comme précisé dans les travaux de [ROLLAND 2017]. Des indicateurs plus pertinents comme la qualité de l'interface entre les fibres et la matrice peuvent permettre de quantifier l'impact du vieillissement. L'aspect des fibres rompues a donc été observé dans ce but, dans les zones d'aspect fragile au sein des échantillons car elles possèdent un meilleur contraste. L'orientation à 0° est choisie et c'est donc la zone de peau qui a été observée. La Figure 4.33 présente une vue rapprochée de fibres rompues majoritairement alignées avec la direction de chargement, représentatives des deux composites au cours du vieillissement.

Cette figure illustre parfaitement le fait qu'à cette température, il reste une fine couche de matrice sur la surface latérale des fibres pour le matériau non vieilli, et qu'elle s'amincit avec le temps de vieillissement jusqu'à quasiment disparaître sur les images à 1000 h. L'utilisation d'un agent de couplage spécifique pourrait permettre de retarder ce phénomène comme montré mécaniquement dans les travaux de [RUDZINSKI et al. 2011]. Cette évolution ne

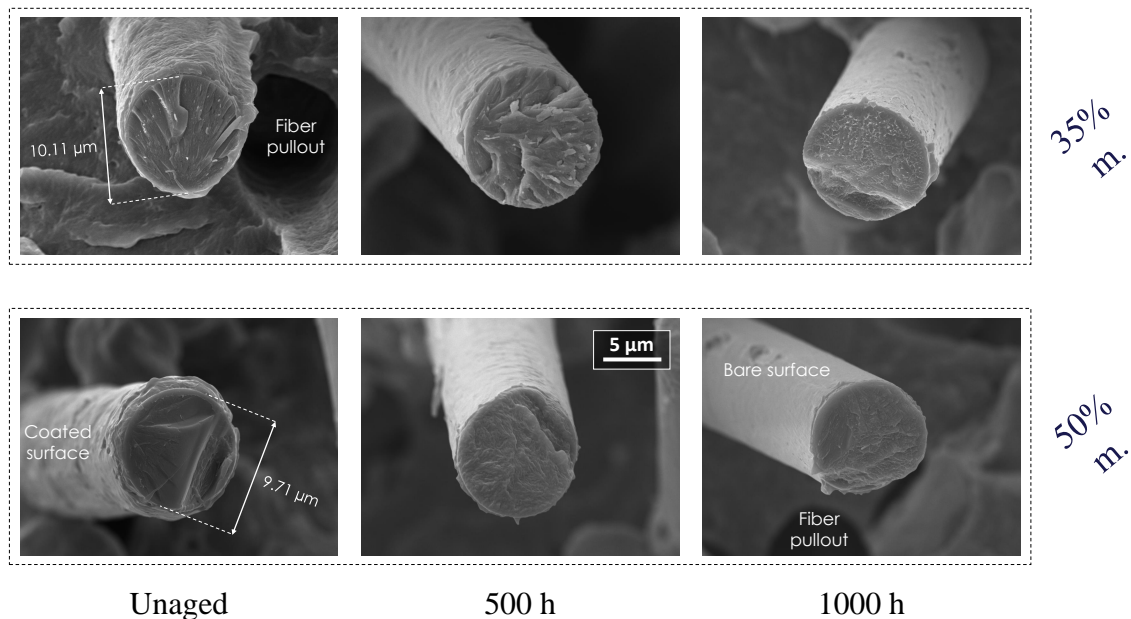


FIGURE 4.33 - Influence de la thermo-oxydation sur l'état de surface de fibres orientées dans la direction de chargement et localisées dans la couche de peau. Échantillons de composites RedS (35 et 50% m., 0°) rompus par essais de traction monotone à 23°C.

se limite pas à ce type de vieillissement puisqu'il a déjà été plusieurs fois reportés dans la littérature que le taux d'humidité a un impact non négligeable sur le mécanisme de décohésion [ARIF et al. 2014a; ROLLAND et al. 2018]. Ce point sera également abordé dans le cadre des essais de la partie *acide* (Chapitre 5).

Une tentative pour caractériser l'ampleur de ce phénomène a été conduite, par une analyse statistique des « trous » (sites vacants) présents en surface, issus de la rupture de fibre visible sur l'autre partie de l'échantillon. Une méthode, développée dans ce but et présentée sur la Figure 4.34, a été appliquée à des images MEB (i). Les trous ont été repérés à l'aide de l'algorithme de segmentation weka (ii) pour les différencier des zones d'ombre, de la matrice et des fibres. Seuls les pixels attribués aux trous ont été gardés par seuillage des niveaux de gris (iii). Des étapes supplémentaires de filtration-dilatation ont été appliquées pour supprimer les quelques pixels isolés et augmenter la taille des trous (iv) car ils sont sous-estimés au cours de la segmentation. L'algorithme Watershed a été utilisé pour les séparer lorsqu'ils sont adjacents mais il n'est pas suffisant dans certains cas (clusters de fibres ...), ce qui conduit à des trous de taille importante. Ces derniers sont donc retirés car non

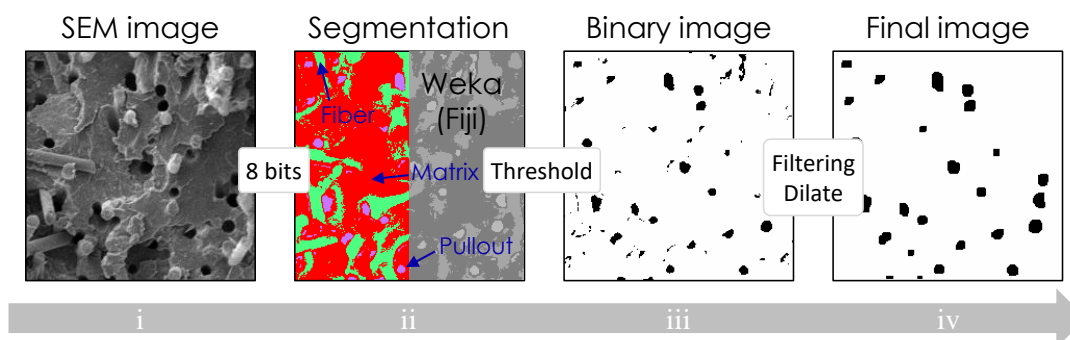


FIGURE 4.34 - Illustration de la méthode de segmentation des images MEB.

représentatifs de la population visée (trous individuels).

Après ces étapes, les trous ainsi mis en évidence sont analysés comme des particules et des paramètres morphologiques (aire et circularité) sont estimés. Le diamètre moyen des trous  $D$ , assimilés à des cercles, est alors calculé à partir de l'aire avec la formule suivante :  $D = (4 * A / \pi)^{0.5}$ . Un exemple de résultat est montré sur la Figure 4.35 en parallèle d'un graphique représentant le lien entre la circularité et l'aire des trous pour ce même exemple.

Le graphique montre que la majeure partie des trous détectés avec cette méthode sont de tailles similaires, avec une moyenne pour  $A$  de  $100 \mu\text{m}^2$ . Cette valeur rapportée au diamètre, correspond approximativement au diamètre des fibres ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Comme précisé en amont, quelques trous de grande taille sont visibles ( $> 300 \mu\text{m}$ ) à cause de clusters de fibres. Ils sont majoritairement peu circulaires, un critère sur ce paramètre a donc été choisi en ne considérant uniquement que ceux ayant une circularité supérieure à 0,8. Ce qui permet au passage d'éliminer certains « trous » peu représentatifs. Une limite basse du diamètre ( $= 8 \mu\text{m}$ ) a également été appliquée dans ce même but.

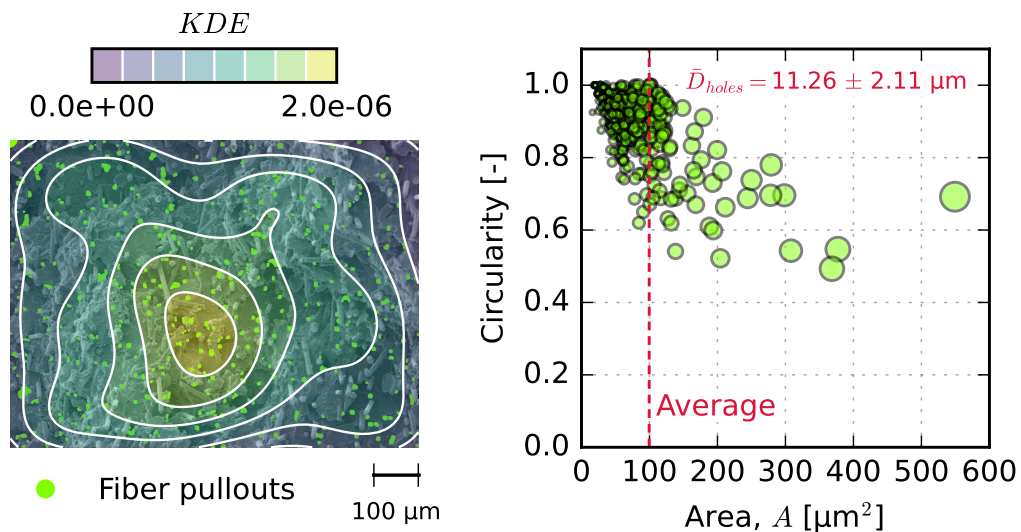


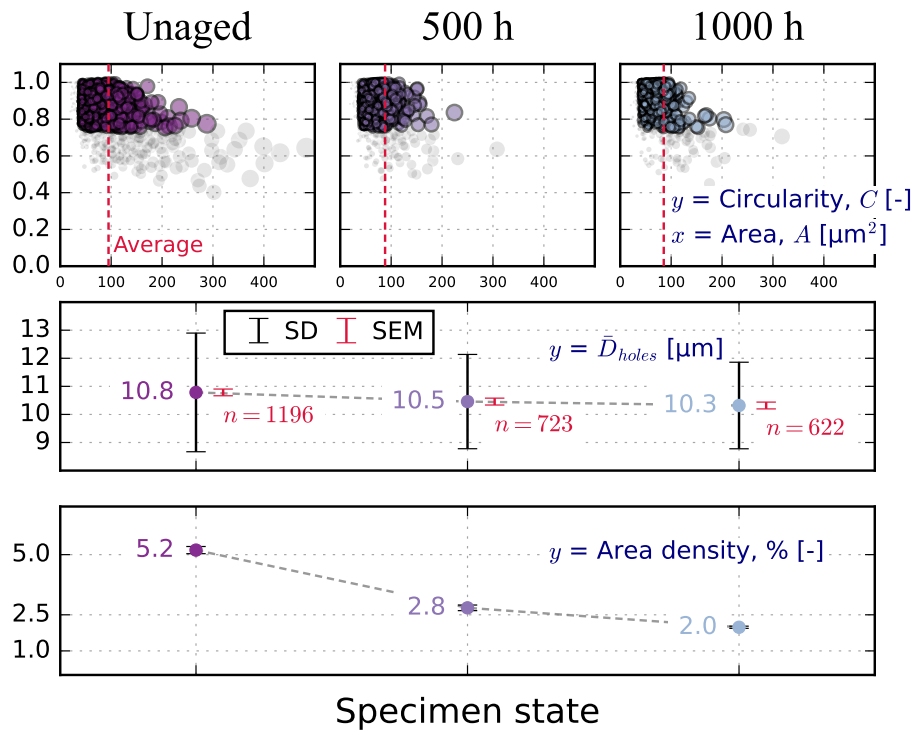
FIGURE 4.35 - Exemple de segmentation appliquée à une zone réduite d'un faciès de rupture d'un échantillon non vieilli. Représentation graphique du lien entre la circularité et l'aire des « trous » sous la forme d'un nuage de point.

La Figure 4.36 regroupe les résultats obtenus sur le RedSV35 avec la présentation précédente (évolution de la circularité en fonction de l'aire) et deux autres graphes montrant l'évolution du diamètre moyen et de la fraction surfacique occupée par les trous en fonction de l'état considéré.

Deux principaux résultats sont obtenus avec cette analyse.

Le premier concerne le diamètre moyen qui semble diminuer avec le temps de vieillissement, ce qui est cohérent avec les observations précédentes des surfaces de fibres (Figure 4.33). La dispersion (notée SD) est assez importante mais néanmoins cohérente avec la littérature ( $1,29 \mu\text{m}$  [MORTAZAVIAN et FATEMI 2015a]) et semble également suivre la même tendance que la moyenne. L'erreur-type à 95% par rapport à la moyenne (notée SEM) est affichée. Elle a été calculée à partir du nombre de trous détectés par condition (noté  $n$ ), et permet de voir que les zones observées sont similaires d'un point de vue de la représentativité.

Le second résultat provient de l'analyse de la fraction surfacique des trous, qui diminue



**FIGURE 4.36** - Influence de la thermo-oxydation sur le diamètre moyen et la fraction surfacique des trous par image résultants de l'arrachement des fibres dans les zones de peau d'échantillons de RedSV35  $0^\circ$  rompus en traction monotone à  $23^\circ\text{C}$ . Deux images de grande taille ( $\approx 1,7 \text{ mm}^2$ ) acquises de part et d'autre de la zone de cœur d'un même échantillon ont été utilisées.

avec le temps de vieillissement. Cette évolution suggère que le mécanisme de décohésion prend des proportions moins importantes avec le temps de vieillissement. Une explication à cela pourrait être la diminution du niveau de contrainte à rupture avec le temps de vieillissement, ce qui limiterait l'activation de ce mécanisme d'endommagement. Ces observations sont confortées par la très faible dispersion des valeurs.

Ces résultats montrent qu'il est possible dans une certaine mesure, à partir d'image MEB, de jauger quantitativement la qualité d'une interface à travers une analyse statistique des « trous » laissés en surface des faciès de rupture. Ils confirment aussi que la proportion relative des mécanismes est amenée à évoluer avec l'état de dégradation du matériau, tout comme avec la variation du taux d'humidité. Cette méthode est néanmoins très dépendante de la zone regardée et du contraste entre les différents indicateurs, et n'est donc pas adaptée aux zones très fortement déformées, par exemple celles de la Figure 4.30(a).

L'influence des paramètres matériaux (orientation, taux de fibre) et du vieillissement thermique sur les mécanismes d'endommagement en traction monotone viennent d'être établis à température ambiante. L'objectif dans la suite est d'étudier de ce même point de vue, l'influence de la température d'essai sur l'état de surface des faciès de rupture. Pour ce faire, l'attention est centrée sur la bordure et l'interaction avec la zone interne des échantillons (supposée non oxydée). Le cas d'étude choisi est le RedSV50 toujours sollicité en traction monotone.



#### 4.3.1.c Observations post-mortem des échantillons rompus en traction monotone à 200°C

Les figures 4.37 et 4.38 présentent les faciès de rupture respectivement observés dans des zones loin (« fragile ») et proche (« ductile ») de l'origine de la rupture. Elles illustrent les effets de l'augmentation de la température d'essai sur l'aspect général de ces zones sur des éprouvettes non vieilles orientées à 90°. Les images de gauche, sont systématiquement celles de référence, obtenues à 23°C, dont l'aspect a été décrit dans la section précédente. Les images de droite sont celles obtenues à 200°C, dans des zones équivalentes en termes de proximité avec l'origine de la rupture.

Des différences significatives peuvent être relevées pour les faciès des éprouvettes sollicitées à 200°C. L'une des principales est l'absence catégorique de zones fragiles, qui sont pourtant majoritaires à 23°C. Ce type de zone est remplacé par un autre, bien plus lisse, qui rend difficile l'observation des fibres car elles sont « enrobées » de matrice. Certaines zones localisées entre des fibres voisines, sont fortement étirées et vont même jusqu'à former des ponts entre elles, comme illustré par l'encadré sur la figure. Ces zones sont néanmoins très différentes des zones ductiles présentées précédemment (Figure 4.30(a)), et le mécanisme de rupture semble plus complexe qu'une rupture de type fragile, quasi-planaire, survenant à basse température (23°C). Néanmoins, les zones ductiles sont toujours visibles et restent majoritairement localisées au plus proche de l'origine de la rupture comme le montre la Figure 4.38. L'aspect général est modifié par l'effet de la température, avec une matrice plus étirée et moins en contact avec les fibres ce qui accroît leur visibilité.

Ces tendances sont observées sur les autres orientations et dans le cas du RedSV35.

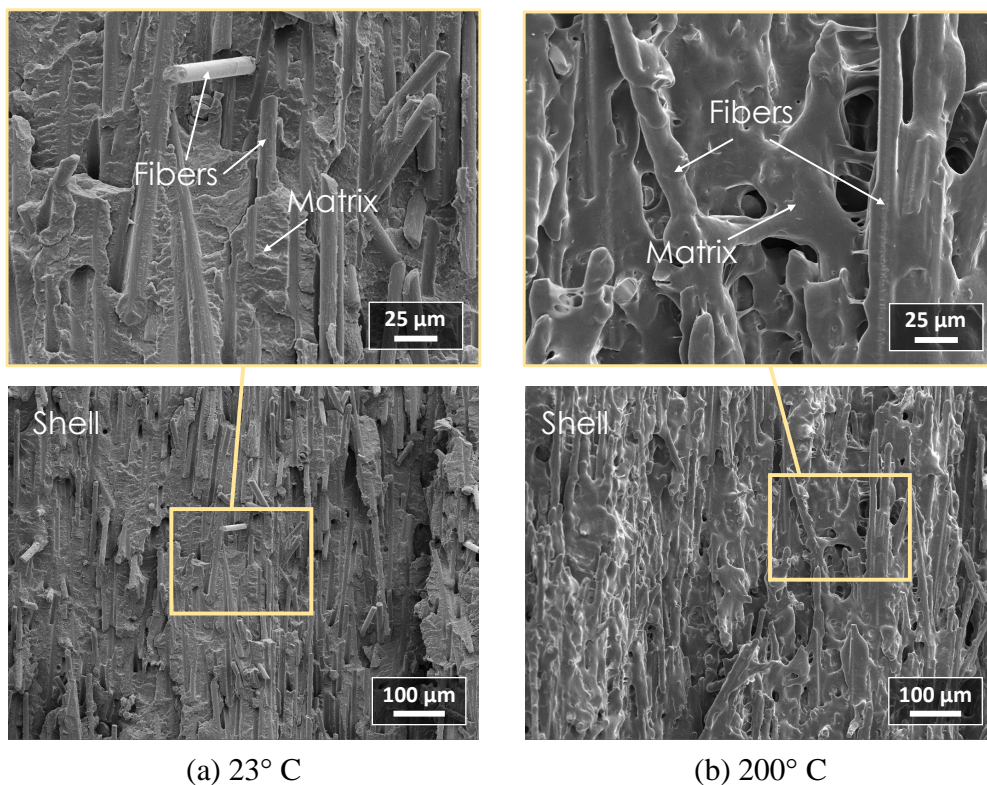
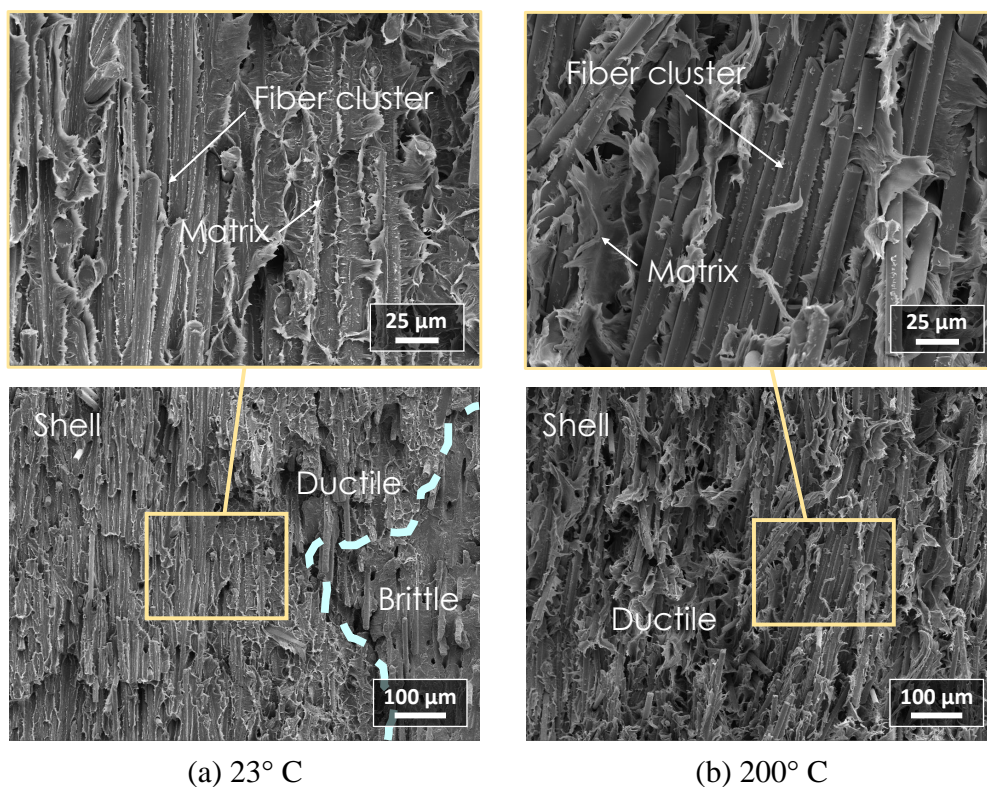


FIGURE 4.37 - Influence de la température d'essai sur l'aspect des couches de peau observées sur les échantillons non vieillis de RedSV50 orientés à 90° et rompus en traction monotone : observations menées loin de l'origine de la rupture.



**FIGURE 4.38** - Influence de la température d'essai sur l'aspect des couches de peau observées sur les échantillons non vieillis de RedSV50 orientés à 90° rompus en traction monotone : observations menées proche de l'origine de la rupture.

Il est clair avec ces images que la température a un rôle important dans le développement des mécanismes d'endommagement. **La question est donc de savoir si, dans le cas des échantillons vieillis testés en température, les mêmes mécanismes sont activés ou s'ils diffèrent notamment à cause de l'évolution de la matrice (couche oxydée, cristallinité) et/ou de l'interface avec les fibres.** Pour cela, l'orientation à 0° est choisie car elle regroupe tous les types de zones précitées ainsi que de nouvelles, toutes illustrées sur la Figure 4.39.

Pour l'échantillon non vieilli, Figure 4.39(a), les zones « enrobées » (lisse) et ductiles (très étirées) observées sur l'orientation à 90° (figures 4.37 et 4.38) sont retrouvées respectivement dans la couche de cœur et celles de peau, ce qui est cohérent avec l'inversion d'orientation des fibres entre les couches de ces éprouvettes. Pour l'échantillon vieilli, Figure 4.39(b), plusieurs types de zones sont observées et celles-ci dépendent, comme présenté précédemment Figure 4.37, de la distance avec l'origine de la rupture.

Dans les couches de peau, les mêmes zones observées à température ambiante, ductiles et fragiles, sont visibles. Toutefois, une diminution de l'allongement global du PA est observée dans les zones ductiles, ce qui est cohérent avec l'effet fragilisant de la thermo-oxydation. Le plus notable est le fait que dans ces zones, la matrice est majoritairement solidaire des fibres, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon non vieilli (Figure 4.39(a)). Plusieurs fibres sont en effet mises à nu dans ce cas de figure. En parallèle, de la matrice avec un aspect fondu, très fibrillaire, est visible ponctuellement dans les zones « enrobées ». Ce type de zone ressemble fortement à celles observées sur la Figure 4.37(b), mais de manière exacerbée. Il est possible que cela soit relié au niveau de contrainte, plus important pour l'orientation à 0°.

Dans la couche de cœur, peu de différence est observée sauf au bord où une zone d'aspect



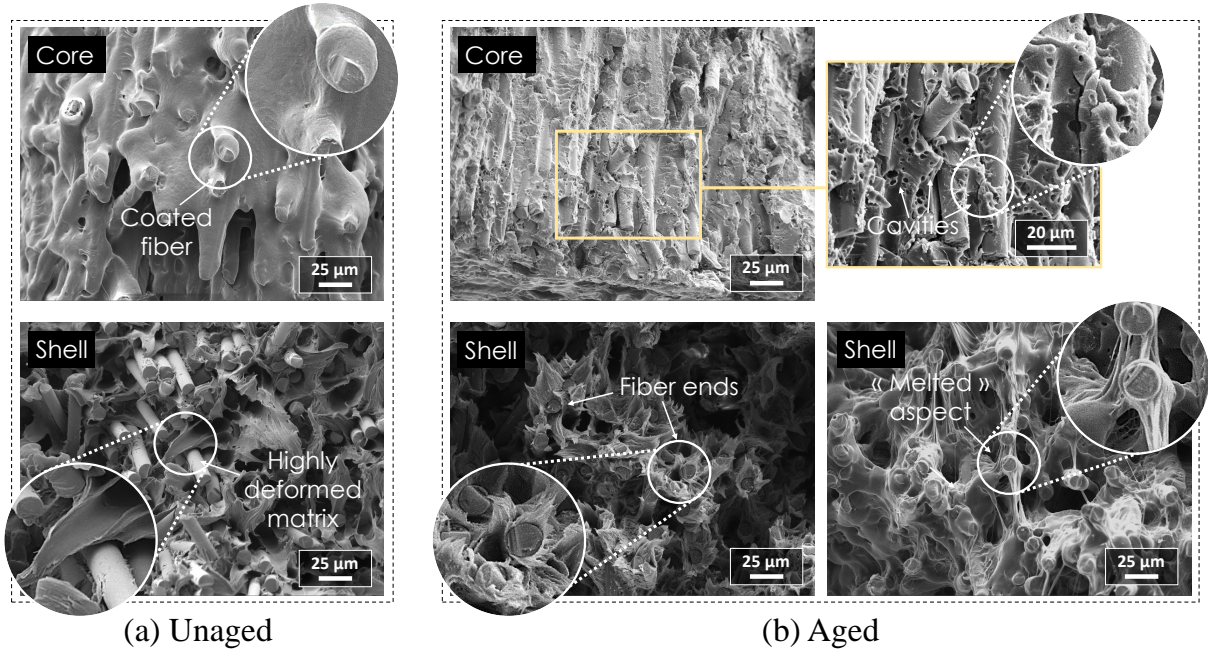


FIGURE 4.39 - Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect des couches de cœur et de peau observées sur le RedSV50 orienté à 0° et rompu en traction monotone à 200° C.

fragile au bord de l'échantillon, d'environ 250 μm dans le sens de la largeur (14 mm). Un zoom avec un plus fort grossissement permet de distinguer des cavités plus ou moins grosses en périphérie de cette zone, comme illustré sur la Figure 4.39(b). Ces cavités ne semblent pas

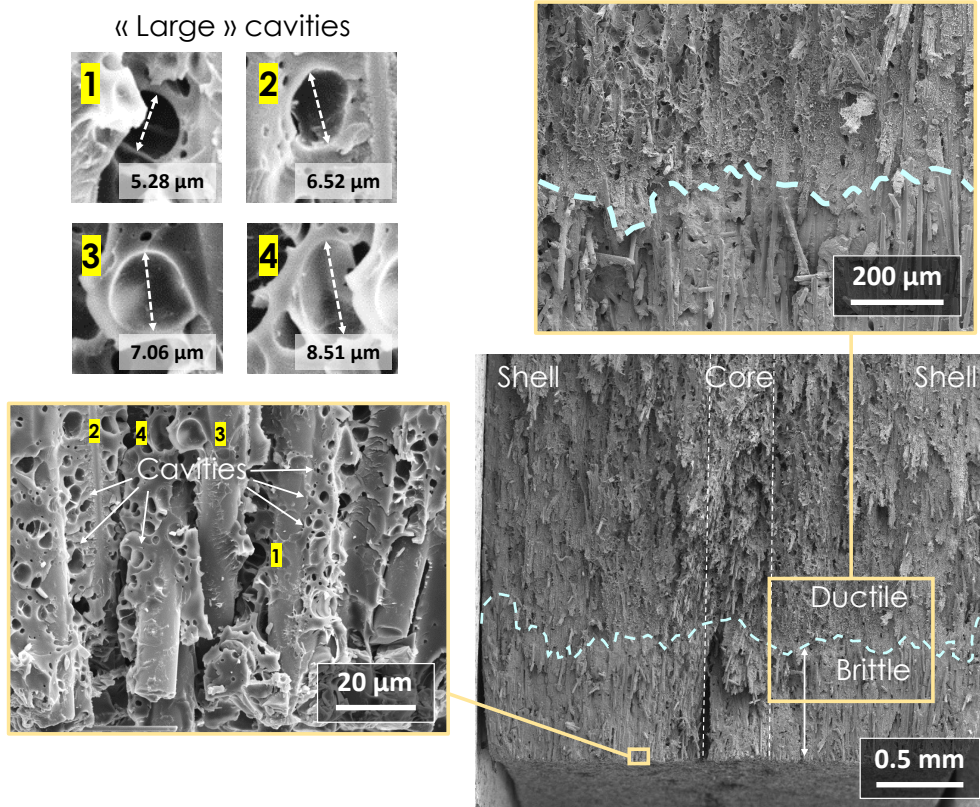
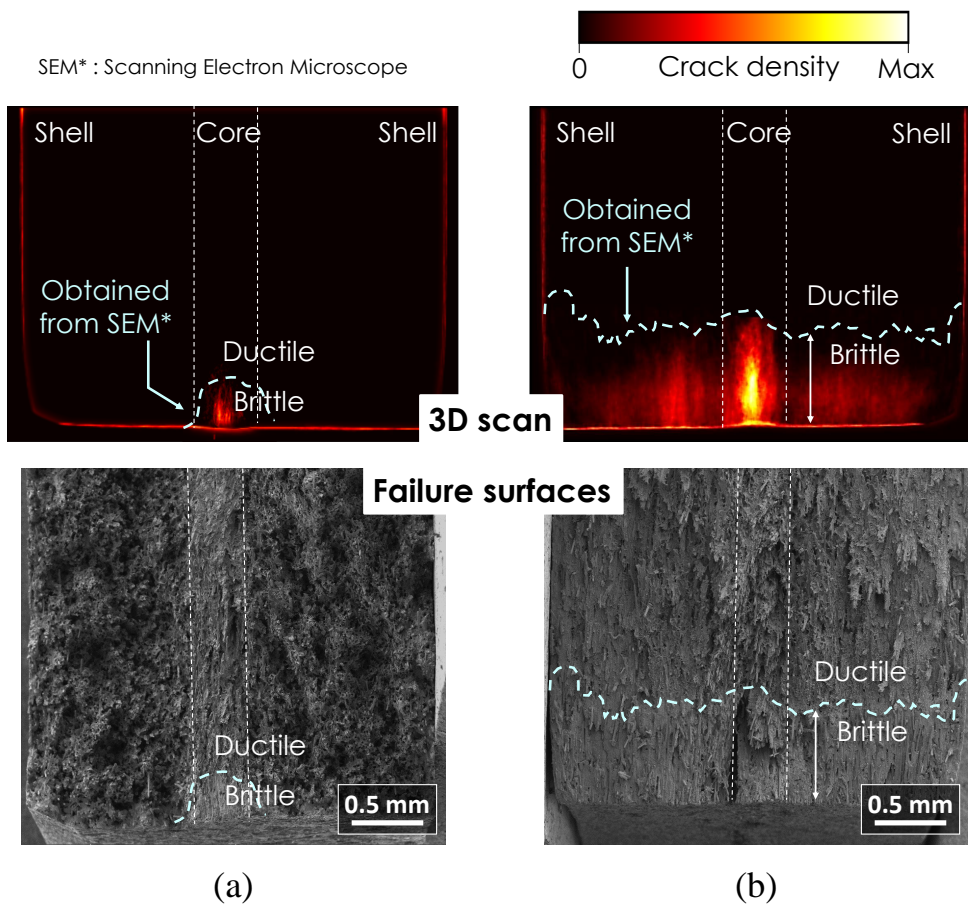


FIGURE 4.40 - Illustration de la transition entre les zones fragile et ductile sur le faciès de rupture d'un échantillon vieilli de RedSV50 orienté à 90°. Une vue rapprochée des cavités visibles au voisinage du bord de l'échantillon est présentée dans l'encadré.

dépendre de l'orientation puisqu'elles sont visibles à 45 et 90°. Un exemple est montré dans ce dernier cas sur la Figure 4.40, avec un zoom sur les cavités les plus grosses (numérotées de 1 à 4). Leur origine n'est pas clairement pointée mais d'après ces images (figures 4.39(b) et 4.40) et les observations à basse température (Figure 4.32), elles apparaîtraient en cours d'essai mené uniquement à haute température. Il est à noter que ces cavités sont localisées loin de la transition fragile-ductile, qui est d'ailleurs bien plus large pour cette orientation. Il est proposé de faire un lien avec les observations 3D de l'endommagement du chapitre précédent.

La Figure 4.41 présente les faciès de rupture des figures précédentes (4.39(b) et 4.40) mis en parallèle de cartographies représentant la densité cumulée d'endommagement pour les mêmes orientations (0 et 90°). Cette densité est calculée à partir de l'empilement successif des coupes 2D préalablement binarisées (cf. Figure 3.16) et en normalisant par la valeur maximale atteinte sur tout le stack d'images. Elle est ici réalisée dans la direction longitudinale des échantillons (direction  $x$ ), c'est-à-dire perpendiculairement aux faciès de rupture.



**FIGURE 4.41** - Comparaison de la densité cumulée de pré-endommagement obtenue par microtomographie par absorption de rayons X par rapport aux faciès de rupture après essais de traction monotone à 200°C : orientations à (a) 0° (issue de Figure 4.39(b)) et (b) 90° (issue de Figure 4.40) du RedSV50 vieilli. Les échantillons scannés en 3D ne sont pas ceux qui ont été sollicités mécaniquement.

Comme montré sur la Figure 4.41 par le report des lignes en pointillés issues des faciès (bas) sur les cartographies (haut), une bonne correspondance entre la zone pré-endommagée et la zone de transition est obtenue. Ceci est d'autant plus vrai que les échantillons scannés en



3D (utilisés pour les cartographies) ne sont pas ceux observés par MEB. Cette comparaison met en lumière que cet aspect fragile résulte directement de l'oxydation de la matrice, favorisée dans cette zone grâce à la diffusion des molécules d'O<sub>2</sub> à travers des fissures générées au cours du vieillissement thermique. Ce n'est uniquement qu'à haute température, ici 200°C, que le caractère plus fragile de cette zone ne s'exprime véritablement contrairement à basse température (23°C), où elle se limite en périphérie. Cette zone est qualifiée de « brittle-like » puisqu'elle résulte de l'état de la matrice et non pas du passage rapide d'une fissure.

Pour comprendre une partie de ces phénomènes visibles uniquement à haute température, les faciès de rupture des éprouvettes de matrice pure ont été observés à différents temps de vieillissement. La Figure 4.42 montre les faciès obtenus après 500, 1000 et 2000 h de vieillissement. Les courbes de traction associées à chaque faciès sont également affichées pour illustrer l'importante fragilisation qui s'opère sur les échantillons non renforcés de fibres. Dans le cas présent, une diminution des niveaux de contrainte et de déformation à rupture (respectivement 60 et 82%) est visible entre les courbes à 500 et 2000 h. Sur chaque image, des flèches indiquent le sens supposé de propagation de la rupture finale à partir de la zone d'amorçage située dans le coin des échantillons. Les zones ductiles et fragiles sont également séparées par une zone de transition dont une portion a été agrandie pour chaque faciès présent sur la figure. Ces images, bien plus grandes, illustrent clairement la fragilisation de la matrice RedS avec le temps de vieillissement, ce qui va dans le sens des observations précédentes sur composites (Figure 4.39).

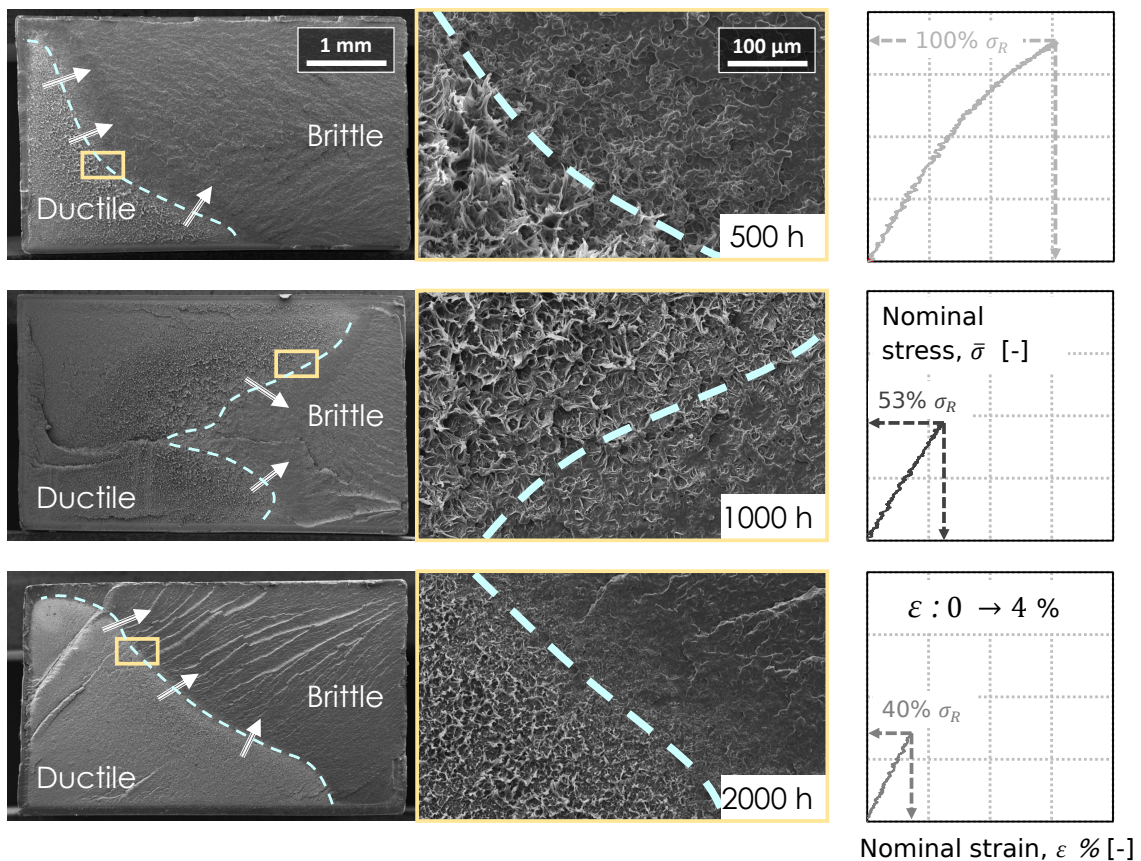
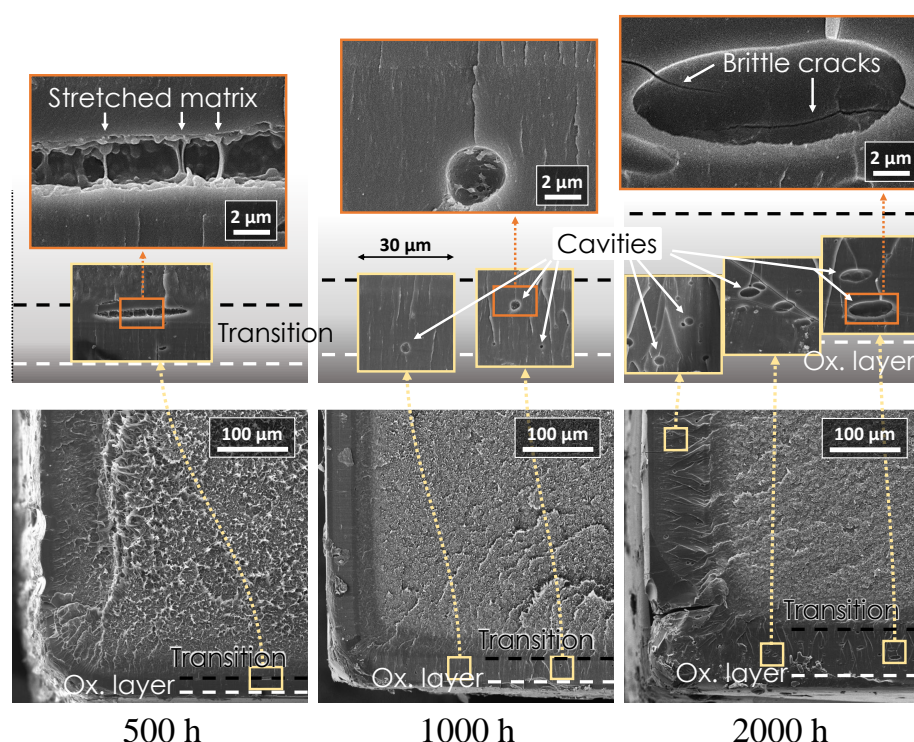


FIGURE 4.42 - Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect du faciès de rupture des éprouvettes de matrice pure rompues en traction monotone à 200°C et courbes de traction associées.

Sur ces images, le plus notable, est la présence d'une zone d'aspect fragile sur le pourtour des échantillons, analogue à celles observées sur le composite (Figure 4.41). Celle-ci croît avec le temps de vieillissement en suivant l'évolution de la taille de la couche oxydée comme illustré sur la Figure 4.43 avec une vue rapprochée du coin de chaque faciès. L'observation de cette zone à plus fort grandissement permet de révéler la présence de cavités, similaires à celles observées sur les composites, mais moins nombreuses avec une diversité de formes plus importante. La position de certaines cavités est reportée sur cette même figure, et positionnée en parallèle des zones identifiées comme étant « oxydées » et de « transition » entre le pourtour et la zone ductile interne du faciès de l'échantillon.



**FIGURE 4.43** - Influence de la thermo-oxydation sur la taille de la couche oxydée et de la zone de transition de régime fragile-ductile en périphérie des faciès et mise en évidence d'une augmentation de taille des cavités détectées dans ces zones.

Ces images montrent que la formation de ces cavités prend plus d'ampleur avec le temps de vieillissement, notamment entre 1000 et 2000 h. Elles suggèrent également que la forme (sphérique et/ou ellipsoïdale) est dépendante de plusieurs facteurs, comme le niveau et l'état de contrainte local ainsi que le contraste de propriété entre la couche interne, partiellement-oxydée, et la couche externe ayant subie une réaction plus importante avec les molécules d' $O_2$ . Cela, couplé au chargement mécanique et donc à une contraction dans le plan de la section utile de l'éprouvette pourrait expliquer l'augmentation en nombre et en taille de certaines cavités après 1000 à 2000 h de vieillissement. Cela irait dans le sens des observations sur composites, pour lesquels le niveau de confinement local de matrice, bien plus important, mènerait à une augmentation du nombre de cavités. Il est à noter que les cavités sont essentiellement présentes entre la couche oxydée et la zone de transition de régime comme illustré sur la Figure 4.44(b) pour l'échantillon vieilli 2000 h. Pour illustrer le fait que cette zone de transition soit directement reliée à la couche oxydée, des mesures d'épaisseur ont

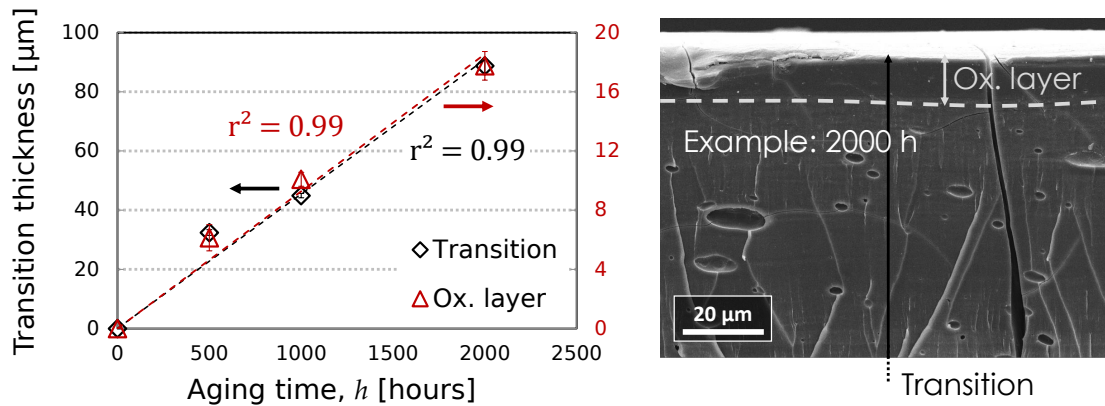


FIGURE 4.44 - Mise en évidence du lien entre la taille de la couche oxydée et celle de la zone de transition de régime fragile-ductile respectivement mesurées par microscopie optique (après polissage, Figure 3.13) et par MEB. Illustration de leur position sur le bord de l'échantillon vieilli 2000 h.

été effectuées aux différents temps de vieillissement sur les faciès de rupture dans la zone voisine de l'endroit supposé de départ de la rupture. La Figure 4.44(a) regroupe les résultats comparés aux mesures d'épaisseur de la couche oxydée obtenues par microscopie optique sur les éprouvettes enrobées et polies présentées sur la Figure 3.13 (chapitre précédent). Dix mesures le long de la périphérie ont été effectuées pour chaque échantillon et des barres d'erreur sont utilisées pour indiquer la dispersion. Pour chaque variable, une droite de régression linéaire avec l'origine forcée à 0 est présentée.

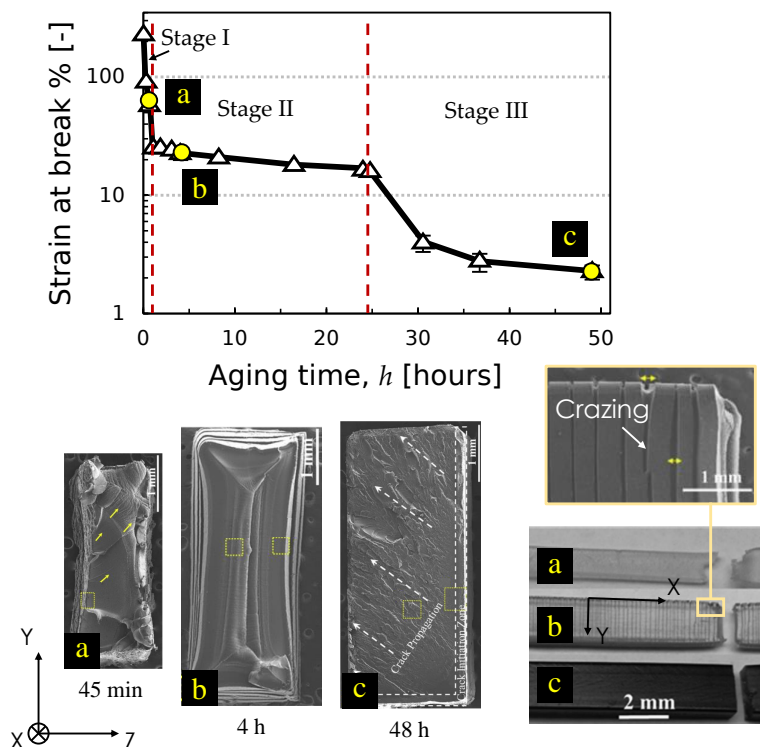


FIGURE 4.45 - Mise en évidence de plusieurs mécanismes de rupture du PA66 thermo-oxydé 50 h à 180°C : (I - a) rupture ductile causée par la ramification de microfissures de surface, (II - b) rupture à l'interface des couches oxydée/non-oxydée et (III - c) rupture fragile causée par l'amorçage d'une fissure dans la couche oxydée. D'après [WEI et al. 2018].



La superposition des deux courbes montre une bonne correspondance entre les variables ( $r^2 = 0,99$ ), avec un rapport entre elles de 1/5 en faveur de la couche de transition, ce qui suggère un scénario de rupture provoqué par la couche oxydée en surface. Cette bonne corrélation conforte également les suppositions sur les zones d'amorçage de la rupture, correctement identifiées dans les coins des échantillons. Par contre, le processus ne semble pas être en deux étapes : d'abord rupture de la couche oxydée puis rupture de la zone interne comme c'est le cas aux temps de vieillissement plus courts, par exemple dans les travaux de [WEI et al. 2018] dont une partie est résumée sur la Figure 4.45. Dans le cas présent, le RedS exhibe plutôt une rupture instantanée malgré l'apparition d'une zone ductile due à la température élevée des essais qui n'est pas visible sur la Figure 4.45 car les essais ont été menés à 23°C.

Si les observations menées dans cette partie montrent une corrélation importante du comportement monotone avec les pré-endommagements et plus généralement la zone de diffusion-réaction avec les molécules d'O<sub>2</sub>, l'extrapolation aux essais de fatigue n'est pas immédiate du fait de l'expression de différents mécanismes d'endommagement, d'autant plus que la température change complètement l'aspect des faciès de rupture. Une analyse uniquement centrée sur les faciès ne serait pas suffisante pour déterminer efficacement la validité d'une approche en amorçage dans ces conditions, qui sont en plus différentes en fonction de l'orientation des échantillons. C'est pourquoi, il est proposé dans la suite d'aborder cette question avec l'appui d'observations 3D de l'endommagement d'échantillons pré-sollicités en fatigue, menées avec un montage de traction sous tomographe qui permet d'atteindre la rupture.

#### 4.3.2 Observations volumiques par microtomographie d'absorption des rayons X

La présente étude a été menée uniquement sur le RedSV35 qui est plus sensible au vieillissement que le RedSV50 dans la gamme de temps étudiées (500 h). Il est raisonnable de penser que les conclusions apportées sont transposables à ce dernier car il est plus conservatif, et présente un état de dégradation moins avancé. Il est rappelé que le schéma d'essai a été présenté dans le chapitre dédié aux méthodes expérimentales (cf. Figure 2.15). Dans les grandes lignes, deux observations par microtomographie par absorption des rayons X sont menées successivement sur un même échantillon pré-sollicité en fatigue. La première acquisition est effectuée sans charge tandis que pour la seconde, une précharge mécanique est appliquée dans le sens longitudinale des éprouvettes dans une enceinte chauffée (110°C). L'objectif étant d'ouvrir légèrement les fissures qui ont pu être refermées par la décharge de l'échantillon après sollicitation en fatigue, sans pour autant propager les fissures existantes. Un seul essai par orientation et par état (non vieilli, vieilli) a été effectué pour des durées de vie inférieures à  $2 \cdot 10^4$  cycles. Pour ces essais, les durées de vie relatives à celles prédites grâce aux paramètres du critère en énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) sont présentées dans le Tableau 4.1. Il est notable de remarquer que les essais sur échantillons vieillis ont été arrêtés bien avant ceux sur échantillons non vieillis, et sont donc toujours dans le régime stationnaire présenté à la Figure 4.23.

Dans un premier temps, l'orientation 90° est utilisée pour valider la méthode. Les résultats sont ensuite présentés avec une perspective globale, incluant les spécificités liées à la micro-



TABLEAU 4.1 - Bilan des échantillons de RedSV35 pré-sollicités en fatigue et observés par microtomographie par absorption de rayons X.

Orientation in °	Aging in h	$N_{stop}$	% of $N_{f,predicted}$	Mid-life $\epsilon_{max}$ in %
0	0	13538	90.5	3.2
45	0	4966	92.8	4.8
90	0	15573	98.2	5
0	500	2885	69.7	0.8
45	500	2684	65.5	1.1
90	500	6181	61.4	1

structure (effet d'orientation) et à l'état (effet de vieillissement). Il est rappelé que dans cette partie, la résolution obtenue est de l'ordre de 14  $\mu\text{m}$  et donc supérieure au diamètre des fibres. L'analyse n'est donc pas à cette échelle. Par ailleurs, la méthode de segmentation est la même pour tous les échantillons (simplement en fixant un seuil de niveaux de gris). La Figure 4.46 présente la comparaison du même volume avec (bas) et sans (haut) chargement mécanique, illustré avec la même position de coupe dans le plan X-Y au centre de l'échantillon.

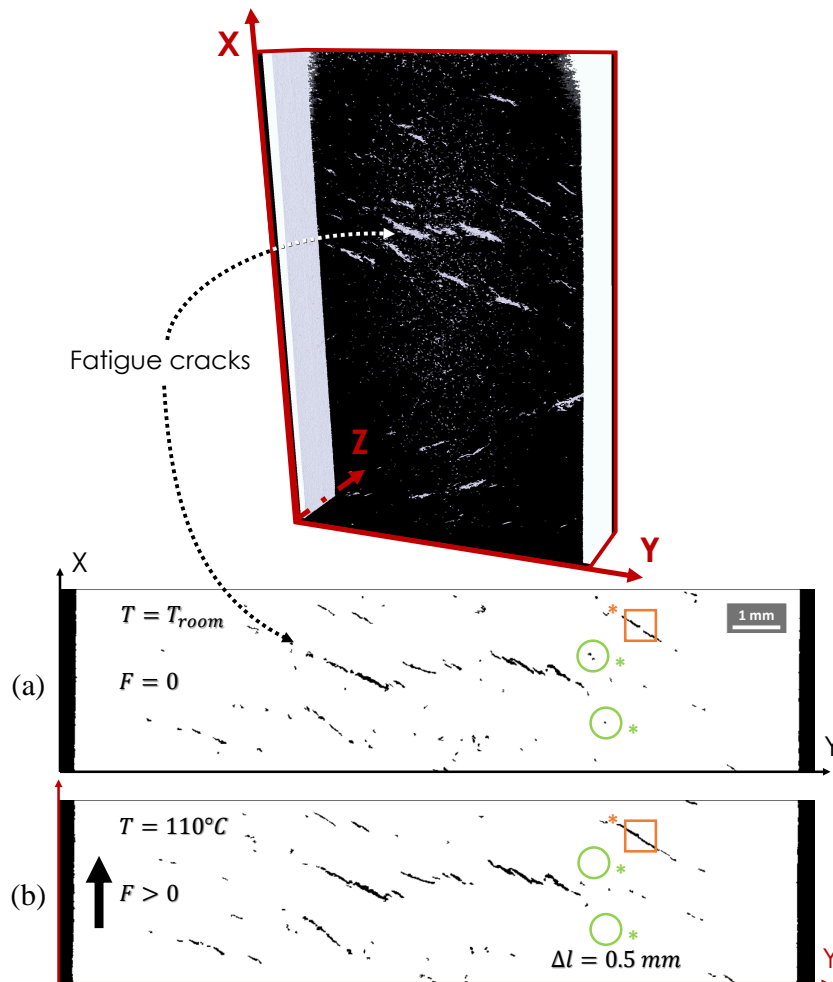


FIGURE 4.46 - Comparaison d'un même plan de coupe ( $Z = 50\%$  de l'épaisseur) pour les deux volumes tomographiés successivement : (a) sans chargement et (b) avec chargement. Exemple du RedSV35 non vieilli orienté à  $90^{\circ}$ .

À charge nulle (haut de la figure), l'endommagement est réparti en volume sous forme de macrofissures, localisé majoritairement dans une bande horizontale s'étalant sur toute la largeur de l'échantillon. La durée de vie restante estimée est très faible (1.8% de  $N_f$ , cf. Tableau 4.1), ce qui semble être cohérent avec la taille des fissures détectées. À charge non nulle (bas de la figure), les mêmes macrofissures sont toujours détectées. Toutefois, les extrémités de certaines sont reliées entre elles comme indiqué par la boîte annotée avec le symbole \*. D'autres endroits, ciblés par des cercles vides, sont exemptes des dommages apparent qui étaient présents à charge nulle. Ceci peut s'expliquer par la résolution qui est assez faible mais aussi par du bruit de mesure. Néanmoins, ces zones sont minoritaires et l'objectif reste de capter l'endommagement principal. La comparaison des volumes indique un écart relatif de 2% d'endommagement en faveur du volume chargé, suggérant qu'il n'y a pas eu de propagation des fissures pré-existantes au cours du chargement. Des résultats comparables ont été obtenus pour les autres échantillons sauf pour celui vieilli orienté à  $90^\circ$ . Dans ce dernier cas, la segmentation n'est pas possible pour la première tomographie comme illustré sur la Figure 4.47. En effet, les fissures sont clairement visibles dans ce cas mais l'ouverture initiale est trop faible pour avoir un contraste suffisant entre les deux phases.

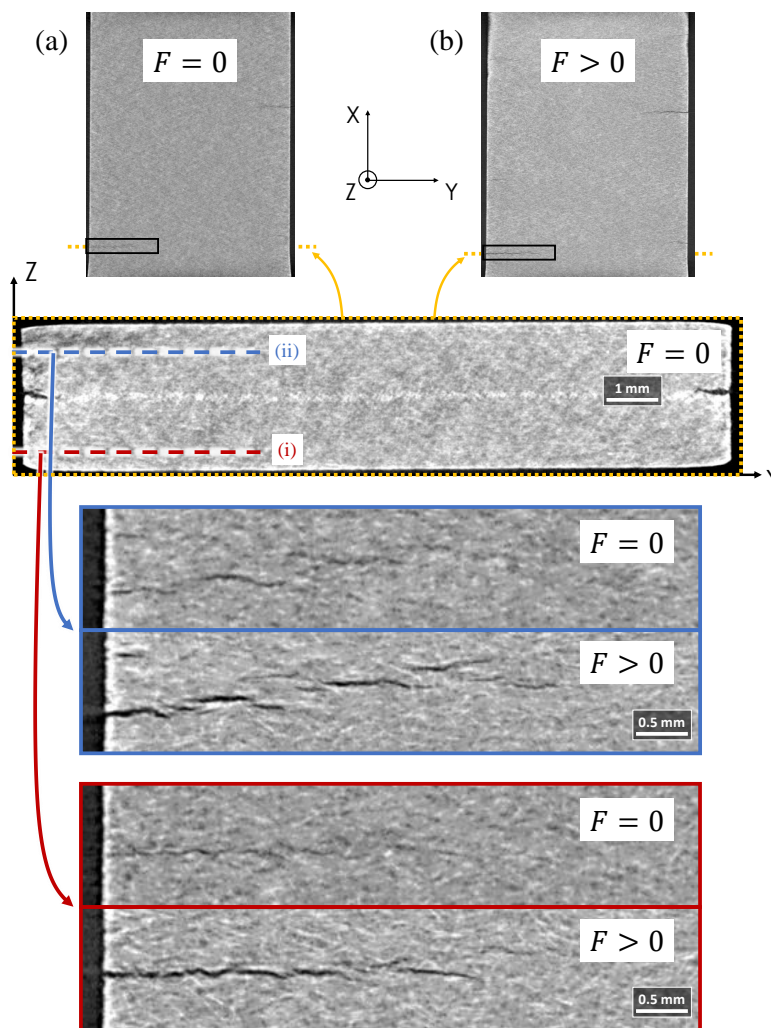


FIGURE 4.47 - Comparaison des deux volumes tomographiés successivement : (a) sans chargement et (b) avec chargement. Exemple du RedSV35 vieilli orienté à  $90^\circ$ .

Toutefois, l'endommagement reste localisé au même endroit sans propagation apparente dans la direction  $y$ . Ceci suggère que les macrofissures résultent principalement de la fatigue et probablement, par endroit, d'un branchage entre les microfissures qui étaient encore fermées. Cela ne change pas les interprétations, c'est pourquoi, dans la suite, les volumes chargés sont utilisés pour comparer les zones d'endommagement puisqu'ils permettent un meilleur contraste entre les deux zones.

La Figure 4.48 montre la superposition des résultats de segmentation 3D aux images MEB des faciès de rupture issues du chargement final sur tomographe pour l'orientation à  $90^\circ$ . Les zones d'aspect fragile et ductile sont annotées et délimitées par des traits en pointillés et le volume non endommagé est mis en transparence. Elles permettent de voir que la zone ductile est toujours située en périphérie ou à cheval sur la zone d'endommagement principal, ce qui peut s'expliquer par une surconcentration de contraintes.

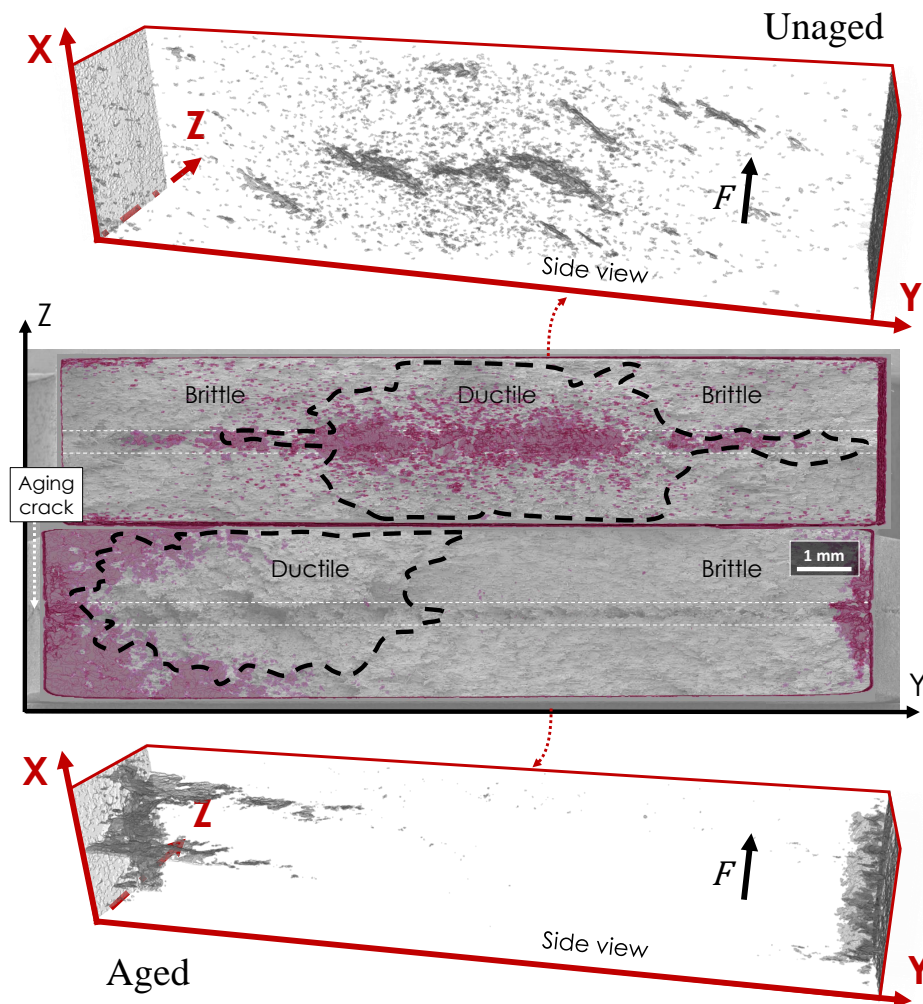


FIGURE 4.48 - Influence de la thermo-oxydation sur l'endommagement en fatigue de l'orientation à  $90^\circ$  du RedSV35. Superposition de l'endommagement 3D seuillé et les images MEB des faciès de rupture dans le plan transverse à la direction de sollicitation.

Cette figure illustre l'influence du vieillissement thermique. En effet, pour l'échantillon non vieilli (haut de la figure), l'endommagement est majoritairement situé dans la couche de cœur au centre de l'éprouvette. Pour l'échantillon vieilli (bas de la figure), l'endommagement est au contraire situé dans les couches de peau sur un des côtés. Dans ce dernier cas, il est à

noter qu'il y a deux types d'endommagement superposés : le premier dû au vieillissement et le second dû au chargement en fatigue. Le premier type est localisé aux deux extrémités de la couche de cœur et s'étend sur toute la longueur ( $x$ ) de l'échantillon, comme abordé dans la Section 3.1.3.b du chapitre précédent (cf. Figure 3.24). Cet endommagement est peu profond ( $\approx 700 \mu\text{m}$ ). Le second type est uniquement visible de part et d'autre de la couche de cœur à gauche de l'échantillon et pénètre plus profondément sur plusieurs millimètres.

La position de ces zones suggère un impact important du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement en fatigue. Dans l'état non vieilli, l'endommagement serait principalement localisé là où les fibres sont plus alignées avec la direction de chargement, donc là où la contrainte est plus élevée. Dans l'état vieilli, l'endommagement est plutôt localisé proche de la surface en suivant l'orientation locale des fibres, donc perpendiculairement à la direction de chargement. La situation dans l'état non vieilli est différente de celle présentée dans la littérature pour des conditions moins sévères d'humidité et de température ( $23^\circ\text{C}$  RH50)[ROLLAND et al. 2018]. En effet, l'endommagement rapporté pour cette orientation est majoritairement dans la couche de peau, donc très peu restreint par les fibres. Comme précisé par les auteurs, ce scénario correspond à un amorçage dans les coins, ce qui n'est observé ici. Une explication pourrait venir de la différence de température, et donc du niveau global de déformation plus important pour les essais effectués à  $200^\circ\text{C}$  (cf. Tableau 4.1). La couche de cœur pourrait aussi avoir une facilité ici à s'endommager du fait du confinement « local » par les couches de peau. La situation dans l'état vieilli est bien plus proche de la littérature avec un endommagement localisé dans les coins pouvant s'expliquer par la fragilisation de la couche de peau. La fissure de fatigue ne semble pas résulter d'une propagation à partir des pré-fissures générées au cours du vieillissement, ce qui serait cohérent avec un mécanisme en amorçage et l'évolution des modules constatée sur la Figure 4.23. Pour renseigner la validité d'une approche de dimensionnement en fatigue en amorçage, il est nécessaire d'étendre ce type d'observations aux autres orientations. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.49 avec une vue 3D en transparence (i), une vue du dessus en transparence (ii) et la répartition des zones fragile-ductile après rupture (iii). Il est à noter que les marqueurs de peinture utilisés pour le suivi de déformation sont visibles sur certains volumes, essentiellement ceux vieillis ( $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ ), et ne sont donc pas à considérer comme zones endommagées.

Cette figure permet de voir que la phénoménologie de l'orientation à  $45^\circ$  est très similaire à celle vue à  $90^\circ$ . En effet, comme illustré sur les vues du dessus (ii), l'endommagement est majoritaire à cœur pour l'état non vieilli tandis qu'il se localise dans les couches de peau après le vieillissement. L'orientation à  $0^\circ$  est la seule à rester dans la même conformation peu importe l'état considéré, c'est-à-dire avec un endommagement toujours localisé dans les coins. Ces tendances semblent confirmer l'influence de la température puisque la position de l'endommagement principal dans l'état non vieilli est inversée par rapport à la littérature [ROLLAND et al. 2018]. Celle-ci est systématiquement dans les zones où les fibres sont plus alignées avec la direction de chargement. Dans l'état vieilli, l'endommagement reste diffus en volume mais se décale en surface indépendamment de l'orientation suggérant une faible influence de la microstructure. Ceci confirme que l'endommagement en fatigue apparaissant dans les couches de peau ne provient pas des pré-fissures localisées dans la couche de cœur, comme dans le cas de l'orientation à  $90^\circ$ . La diminution constante des modules en cours

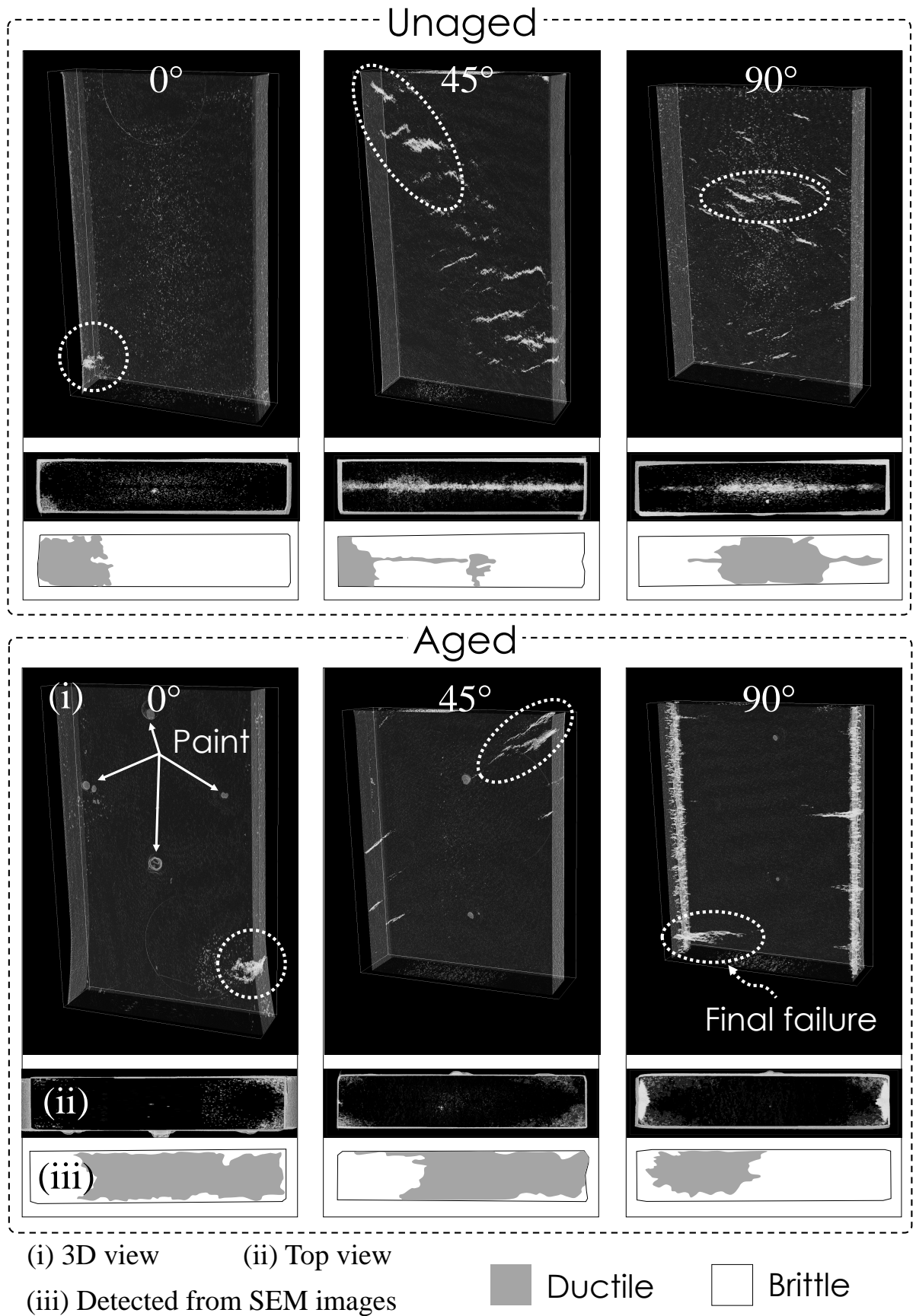


FIGURE 4.49 - Bilan des observations 2D/3D des éprouvettes de RedSV35 pré-sollicités en fatigue et rompues sous tomographe RX : détermination des zones d'amorçage et de propagation et zones fragiles-ductiles identifiées sur les faciès correspondants pour chaque état et chaque orientation.



d'essai suggère que ce mécanisme est présent durant la majorité de la durée de vie, jusqu'à la formation d'une fissure de taille suffisante pour provoquer la rupture.

En conclusion, cette analyse montre que les mécanismes d'endommagement sont ici très différents de ceux rencontrés dans la littérature. L'endommagement reste en volume mais semble dépendre de la microstructure dans l'état non vieilli, ce qui n'est pas le cas après oxydation. Sur la base du même mécanisme appliqué au RedSV50, la dégradation plus importante mise en évidence pour le RedSV35 pourrait s'expliquer directement par le taux de fibre. En effet, une quantité plus importante pourrait limiter la ramification des microfissures, et donc retarder la rupture. Il faudrait conduire la même étude sur le RedSV50 pour vérifier cela. En effet, l'analyse des faciès ne fournit pas à elle seule suffisamment d'informations étant donné que les faciès ont majoritairement un aspect ductile, ce qui peut s'expliquer par la température élevée des essais (200°C). Dans le cas venant d'être présenté (Figure 4.49), seule une partie des faciès affiche un aspect ductile car les essais sous tomographe sont menés à 110°C (cf. images notées (iii) sur la figure).

## 4.4 Comparaison des critères de fatigue

Dans cette dernière partie, l'intérêt est finalement porté sur l'influence du vieillissement thermique sur la « performance » de plusieurs critères de fatigue, au sens de leur capacité d'unification des durées de vie. L'objectif est de déterminer si certains critères sont plus aptes à capter les effets du vieillissement.

Pour ce faire, il a été choisi de comparer les critères à partir d'un indicateur : la proportion d'essais présents à l'intérieur de trois bandes de dispersion basées sur la durée de vie (facteurs 2, 3 et 5). Cette approche est analogue à ce qui a été fait dans les travaux de [RAPHAEL et al. 2019b] et [SANTHARAM et al. 2020] dans le but de comparer des critères mixtes sur de larges bases de données. Il convient de noter que les deux composites sont comparés tout au long de cette partie.

### 4.4.1 Rappel des critères de l'étude

Cinq critères de fatigue sous la forme de loi puissance ( $FIP = \beta \cdot N_f^\alpha$ ) sont ici confrontés : le critère en contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ), son homologue en contrainte normalisée par la contrainte maximale en traction monotone ( $\sigma_{max}/\sigma_u$ ) et les 3 critères en énergies, respectivement de déformation élastique ( $W_e$ ), d'hystérèse ( $W_h$ ) et de fluage ( $W_{cr}$ ). Ces dernières sont récupérées à mi-vie et sont donc notées avec un symbole \*. Les courbes de fatigue en contrainte ont déjà été détaillées dans la Section 4.2.1. Elles ont permis de mettre en évidence que la durée de vie des matériaux dans l'état vieilli est aussi gouvernée par une relation de type loi puissance avec la contrainte maximale imposée. Il a été montré qu'une fragilisation et une rigidification apparentes du composite sont responsables des plus faibles durées de vie à niveau de contrainte fixé. Un lien avec les courbes monotones a pu être fait au travers du paramètre  $\beta$  correspondant à l'extrapolation de la courbe de fatigue vers le monotone, qui a été normalisé par  $\sigma_u$ . Une relation linéairement dépendante de l'orientation a été observée pour le rapport de ce paramètre entre les deux états considérés, et ce, pour les deux composites étudiés. Il a été remarqué que le comportement mécanique et la tenue en fatigue sont en



accord avec les observations préliminaires du pré-endommagement (Chapitre 3), pointant le RedSV35 et les échantillons avec moins de fibres alignées dans la direction de chargement comme étant significativement plus dégradés que les autres.

La section ci-après est donc dédiée à une analyse similaire, menée cette fois-ci sur les courbes de fatigue utilisant les FIP énergétiques. Ces grandeurs avaient été étudiées au cours du cyclage dans la Section 4.2.2.b, qui a permis de mettre en évidence une sensibilité à l'orientation initialement présente dans l'état non vieilli, et exacerbée par le vieillissement. En toute logique, celle-ci devrait se répercuter directement sur les courbes de fatigue.

#### 4.4.2 Courbes de fatigue : cas des FIP énergétiques

Les courbes de fatigue en critères énergétiques des deux composites sont regroupées sur la Figure 4.50. La présentation est identique à celle des courbes en contrainte (figures 4.16 et Figure 4.18), avec un ensemble de paramètres,  $\alpha$  et  $\beta$ , identifiés pour chaque état et chaque orientation qui sont affichés dans les tableaux de chaque graphique. Il est proposé de décrire brièvement chaque critère en préambule de l'analyse de performances.

Conformément aux observations précédentes sur le critère en contrainte maximale normalisée (Figure 4.18), le RedSV35 présente ici deux lots distincts de courbes, un par état, pour tous les critères énergétiques (Figure 4.50(a)). Les courbes sont toutes correctement traduites par la loi puissance comme montré par les valeurs de  $r^2$  ( $> 0,9$ ). Le critère en énergie de fluage ( $W_{cr}^*$ ) est le meilleur à unifier les 3 orientations et présente moins d'écart apparent entre les deux états. Le critère en énergie de déformation élastique ( $W_e^*$ ) est le moins bon en comparaison et est celui qui affiche le plus d'évolution de la pente avec l'orientation. L'évolution est décroissante avec  $\theta$ , ce qui est directement induit par la contribution de la contrainte dans chaque critère. Comme  $W_{cr}^*$  inclut la plus faible part de la contrainte (sous la forme de  $\sigma_m$ ), il y a très peu d'influence de l'orientation. Toutes ses tendances sont retrouvées avec le RedSV50 (Figure 4.50(b)) même si l'écart entre état est bien plus faible, et ce, malgré une sensibilité plus importante à l'orientation. Ces observations mènent donc à la question suivante : **est-ce que les performances des critères sont conservées même dans l'état vieilli ? En d'autres termes, est-ce que le meilleur critère dans l'état non vieilli est également le meilleur dans l'état vieilli ?**

#### 4.4.3 Analyse des performances : capacités d'unification des données

Pour répondre à cette question, une stratégie spécifique a été employée. Elle consiste à identifier un ensemble unique de paramètres,  $\alpha$  et  $\beta$ , à partir des 3 orientations regroupées dans deux bases de données correspondantes à chaque état (non vieilli, vieilli). L'identification est alors réalisée pour un même état en moyennant les paramètres des 3 orientations, de manière à limiter l'influence de la distribution des points sur la durée de vie. Une fois les paramètres identifiés, ils sont utilisés pour calculer le nombre de cycles à rupture « théorique » issu de la droite de régression moyenne des trois orientations. Ce nombre est noté  $N_{f,calc}$ , et il est généralement tracé en fonction du nombre de cycles expérimental,  $N_{f,exp}$ . Un exemple pour le RedSV35 est présenté sur la Figure 4.51(b) pour le critère basé sur l'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ). La Figure 4.51(b) n'est donc, ni plus ni moins, qu'une autre représentation de la Figure 4.51(a). Elle est néanmoins plus adéquate pour représenter la dispersion relative

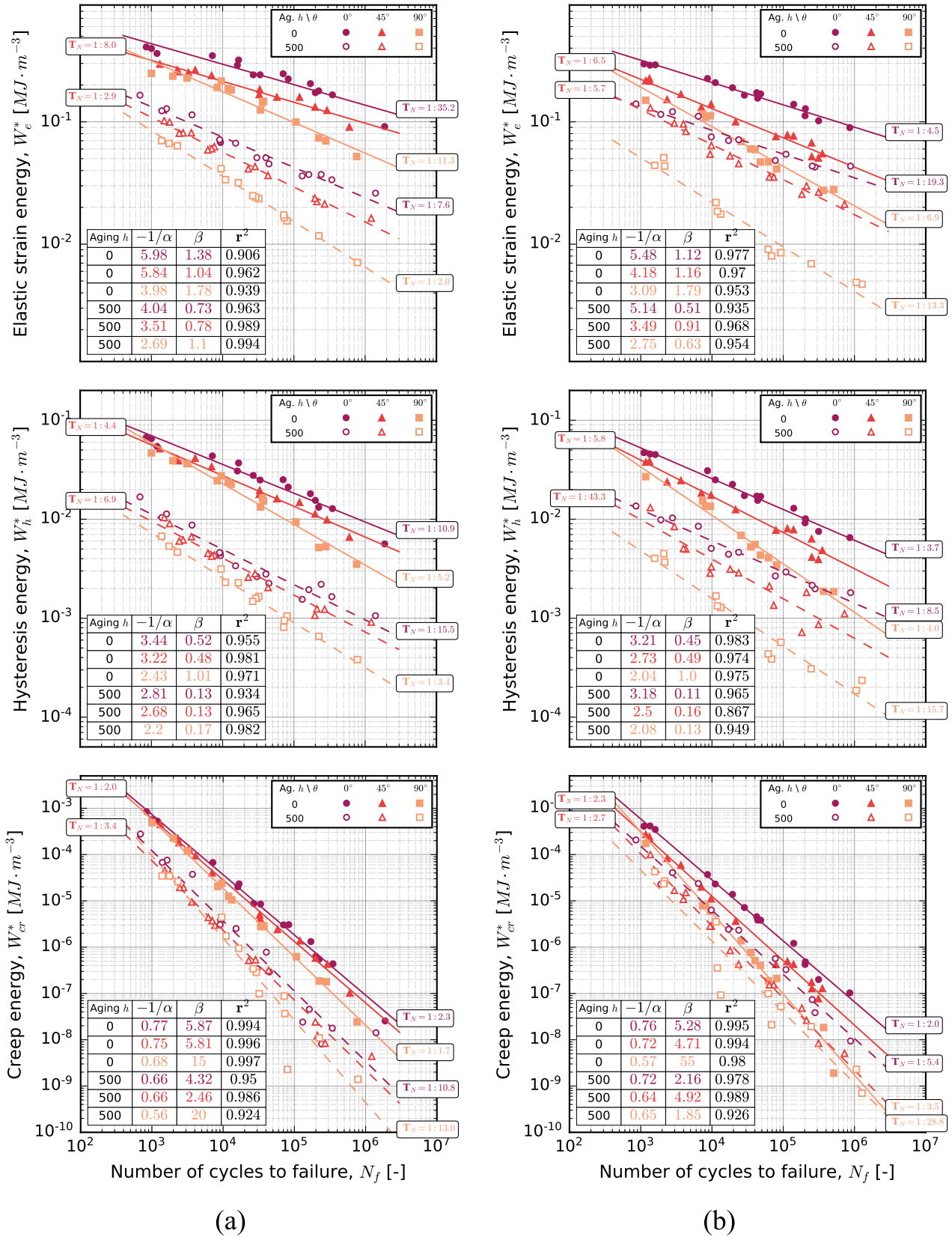


FIGURE 4.50 - Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en fatigue (courbes de fatigue en énergies,  $W_e^*$ ,  $W_h^*$  et  $W_{cr}^*$  en fonction de  $N_f$ ) des composites RedS : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

à la droite moyenne, puisqu'elle permet le recalage de cette dernière sur l'axe diagonal (Figure 4.51(b)), qui sépare les domaines conservatif et non conservatif de la durée de vie. Ces derniers sont normalement utilisés pour jauger la qualité de prédiction fournie, par exemple par un modèle numérique (cf. Chapitre 6).

En appliquant la même approche au RedSV50 (Figure 4.52), les deux composites peuvent être comparés. Sur chaque figure (4.52(a) et 4.52(b)), le pourcentage de données inclus dans les différentes bandes de dispersion (facteurs 2, 3 et 5) est indiqué dans l'encart situé en bas à droite. Dans la bande de dispersion la plus large (facteur 5), 98,9 et 97,5% des données du RedSV35 et du RedSV50 sont respectivement incluses. Ce pourcentage descend jusqu'à 94,3 et 73,8% dans la bande de dispersion la plus fine (facteur 2). Ces valeurs importantes sont en accord avec les résultats de la littérature dans des conditions moins sévères en termes de température et d'hygrométrie [RAPHAEL et al. 2019b; SANTHARAM et al. 2020].

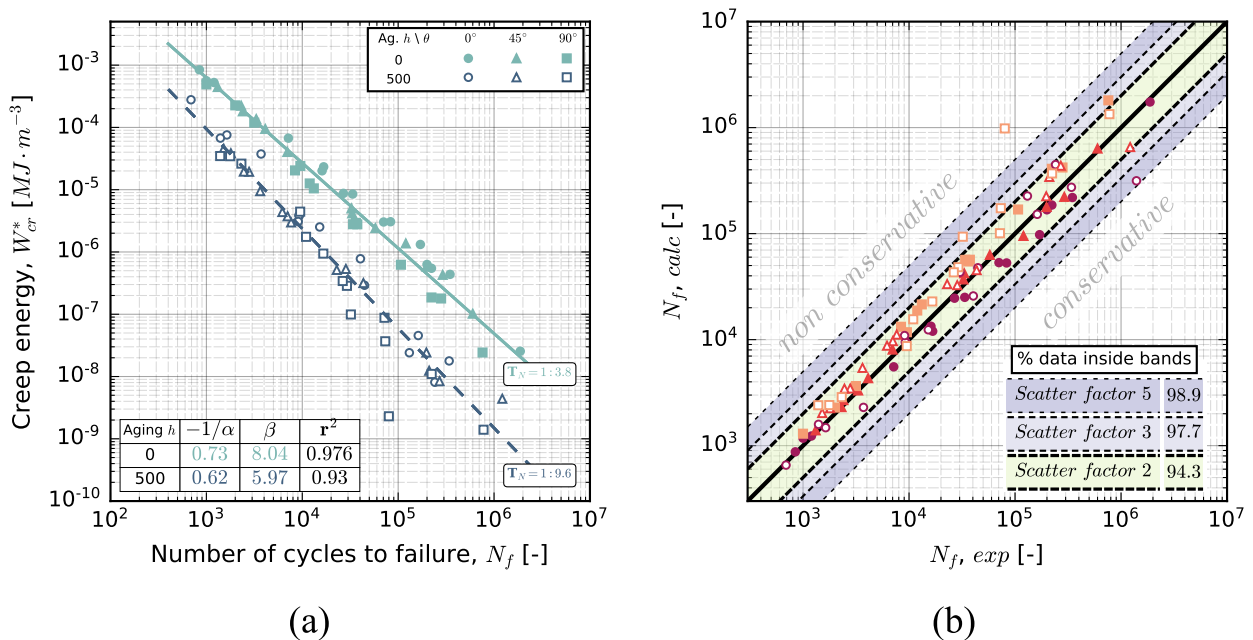


FIGURE 4.51 - Performance du critère en énergie de fluage ( $W_{cr}^*$ ) : (a) courbe de fatigue et paramètres identifiés pour chaque état (non vieilli, vieilli) en combinant les 3 orientations (0, 45 et 90°) et (b) nombre de cycles calculés ( $N_{f,calc}$ ) par rapport au nombre expérimental de cycles à rupture ( $N_{f,exp}$ ) - Cas du RedSV35.

Cette même procédure a été appliquée aux autres critères afin d'étudier l'influence du taux de fibres sur les performances. À cet effet, une représentation sous forme d'histogrammes (Figure 4.53) est employée pour avoir une vision globale des deux composites. Sur cette figure, les pourcentages des points de données dans chaque bande de dispersion sont affichés pour chaque conditionnement séparément (de part et d'autre de l'axe vertical central). Les pourcentages de la plus grande bande de dispersion (facteur 5) sont inscrits à l'extrémité des barres. Les résultats sont d'abord discutés pour le RedSV35 (Figure 4.53(a)) avant d'être comparés à ceux du RedSV50 (Figure 4.53(b)).

De la même manière que pour les matériaux non vieillis rapportés dans la littérature, le critère classique en contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ) ne parvient pas à unifier les données. Il n'y a aucun point de données situé à l'intérieur des bandes de dispersion choisies pour le matériau non vieilli alors qu'environ 33% sont trouvés dans la plus large bande (facteur 5)

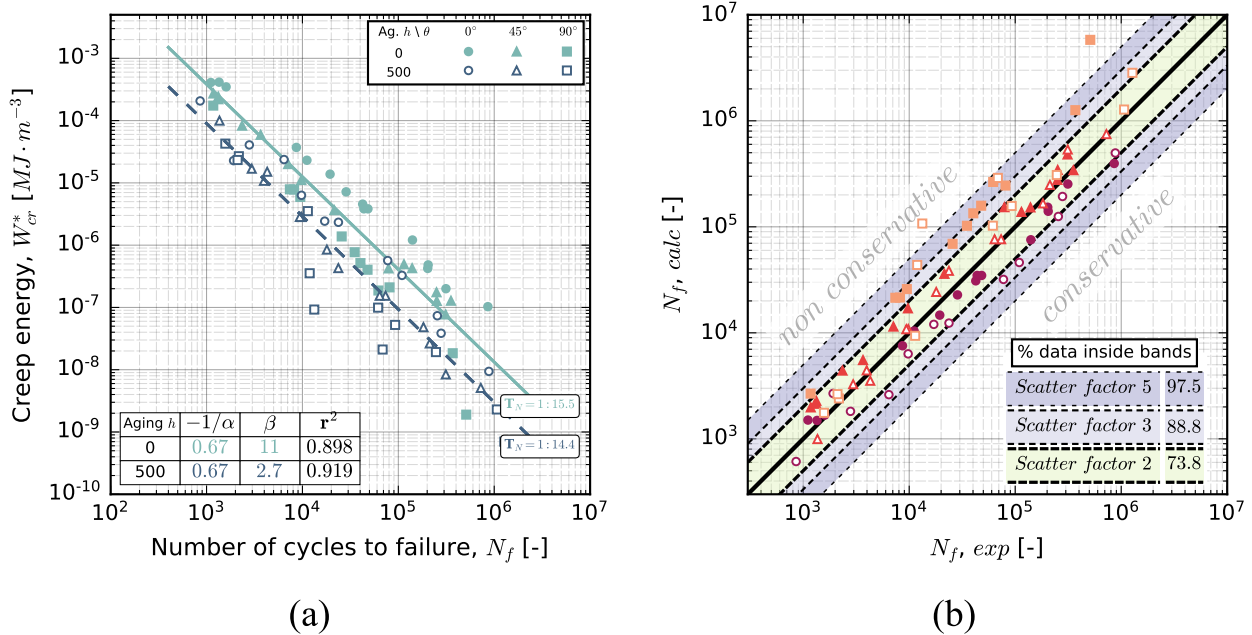


FIGURE 4.52 - Performance du critère en énergie de fluage ( $W_{cr}^*$ ) : (a) courbe de fatigue et paramètres identifiés pour chaque état (non vieilli, vieilli) en combinant les 3 orientations (0, 45 et 90°) et (b) nombre de cycles calculés ( $N_{f,calc}$ ) par rapport au nombre expérimental de cycles à rupture ( $N_{f,exp}$ ) - Cas du RedSV50.

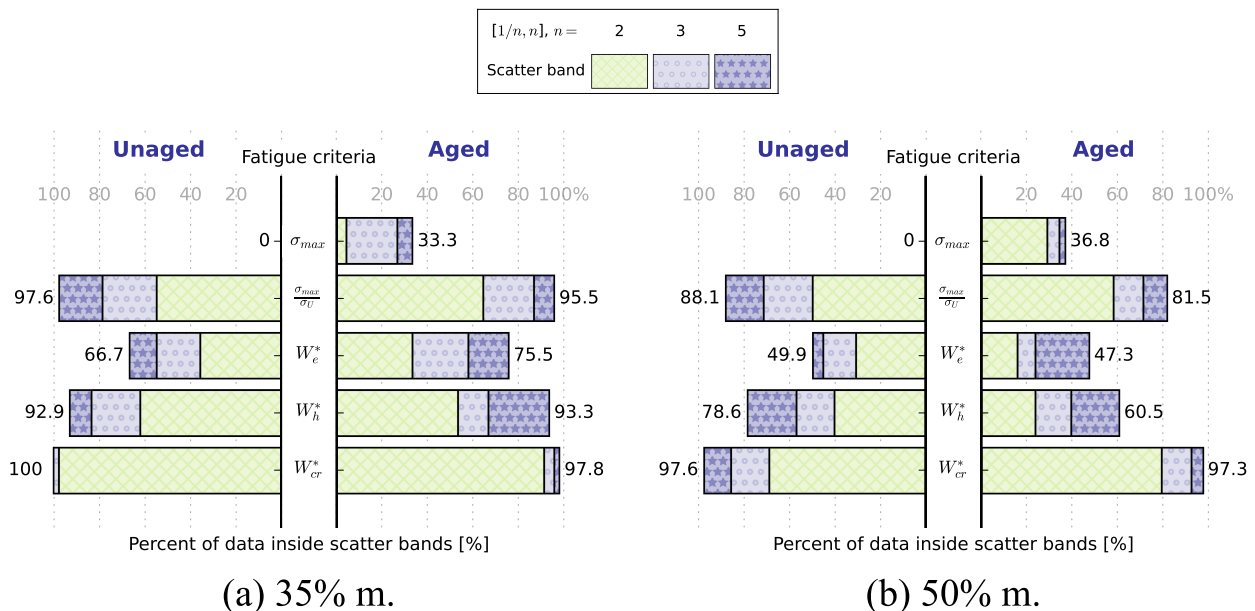


FIGURE 4.53 - Capacités d'unification des critères de fatigue choisis : représentation sous forme d'histogramme montrant la proportion relative des données dans chaque bande de dispersion (facteurs 2, 3 et 5). Les paramètres de chaque critère ont été identifiés séparément pour chaque état en combinant les 3 orientations (0, 45 et 90°) pour les composites RedS.

pour le matériau vieilli comme le montre la Figure 4.53(a). La normalisation par la contrainte de rupture ( $\sigma_u$ ) améliore significativement les capacités d'unification de ce critère, avec 97,6 et 95,5% des données dans la plus large bande pour le matériau non vieilli et vieilli, respectivement. Dans la bande la plus fine, ces pourcentages évoluent jusqu'à 54,8 et 68,8% dans ces mêmes cas. Ce résultat était attendu au vu de l'impact du vieillissement thermique observé à la Figure 4.18 et étant donné qu'un seul rapport de charge est ici appliqué.

L'ordre de classement des critères énergétiques dans l'état non vieilli est conforme aux résultats de la littérature pour ce rapport de charge ( $R_\sigma = 0,1$ ) [KLIMKEIT et al. 2011b; LAUNAY et al. 2013c; SANTHARAM et al. 2020]. Le critère en énergie de déformation élastique ( $W_e^*$ ) est le moins apte des trois pour unifier les données (facteurs 5 et 2, 61,9 et 35,8% respectivement). De meilleurs résultats sont obtenus avec l'énergie d'hystérèse ( $W_h^*$ ) (facteurs 5 et 2, 92,9 et 59,5% respectivement). Ces valeurs sont en dessous de celles obtenues avec le critère en énergie de fluage ( $W_{cr}^*$ ), qui est finalement celui qui présente les meilleurs résultats parmi tous les critères de l'étude. Dans l'état vieilli, le même ordre hiérarchique est constaté pour toutes les bandes de dispersion.

Des résultats comparables sont obtenus pour le RedSV50 (Figure 4.53(b)), toutefois avec une proportion moins importante de données située dans les bandes de dispersion des facteurs 2 et 3. L'ordre des critères reste identique à celui établi pour le RedSV35, c'est-à-dire le même que celui de la littérature. Globalement, ces résultats suggèrent que les performances des critères ne dépendent pas significativement de l'état de conditionnement, même en cas de changements irréversibles importantes (pré-endommagement, taux de cristallinité, interfaces ...) comme dans le cas du RedSV35. Cela sera vérifié dans le cas du vieillissement EGR (cf. Chapitre 5). Le résultat le plus important ici, est le fait que **l'ordre hiérarchique des critères étudiés en termes de performance est identique dans les deux états, ce qui n'était pas évident au premier abord étant donné les écarts constatés entre les deux composites**. Cette différence est traduite ici par une baisse globale des performances dans le cas du RedSV50 qui conserve néanmoins le même ordre hiérarchique établi.

#### 4.4.4 Prédictions des durées de vie des matériaux vieillis

Dans un contexte industriel, la création systématique d'une base de données pour les matériaux non vieillis et vieillis dans des conditions particulières demande souvent beaucoup de temps et de ressources, en particulier lors du développement de nouveaux matériaux. De plus, ces matériaux anisotropes nécessitent, bien souvent, des campagnes d'essais avec des chargements selon plusieurs orientations, a fortiori lorsqu'il y a comme ici, un fort contraste de propriétés après vieillissement. Il serait donc intéressant de pouvoir prédire la durée de vie en fatigue des matériaux vieillis en utilisant uniquement les données de fatigue à l'état non vieilli. La pertinence d'une telle stratégie est ici explorée. Les résultats sont une nouvelle fois d'abord présentés pour  $W_{cr}^*$ . Dans un premier temps, les courbes  $N_{f,calc}$  tracées en fonction de  $N_{f,exp}$  sont représentées sur la Figure 4.54 pour les deux composites. Dans le cas des matériaux non vieillis (points pleins sur la figure), les données affichées sont donc en tout point identiques à celles présentées sur les figures précédentes (respectivement Figure 4.51(b) et Figure 4.52(b)). Les points de données des matériaux vieillis (points vides), résultent de l'estimation des durées de vie avec les paramètres identifiés sur matériaux non



vieillis. Les points sont logiquement décalés dans le domaine non conservatif car les durées de vie moyennes dans l'état non vieilli ont tendance à dépasser celles du matériau vieilli pour tous les critères considérés dans ce travail. La motivation ici est de voir à quel point ce décalage est important et si les capacités relatives d'unification des différents critères sont modifiées par cette stratégie.

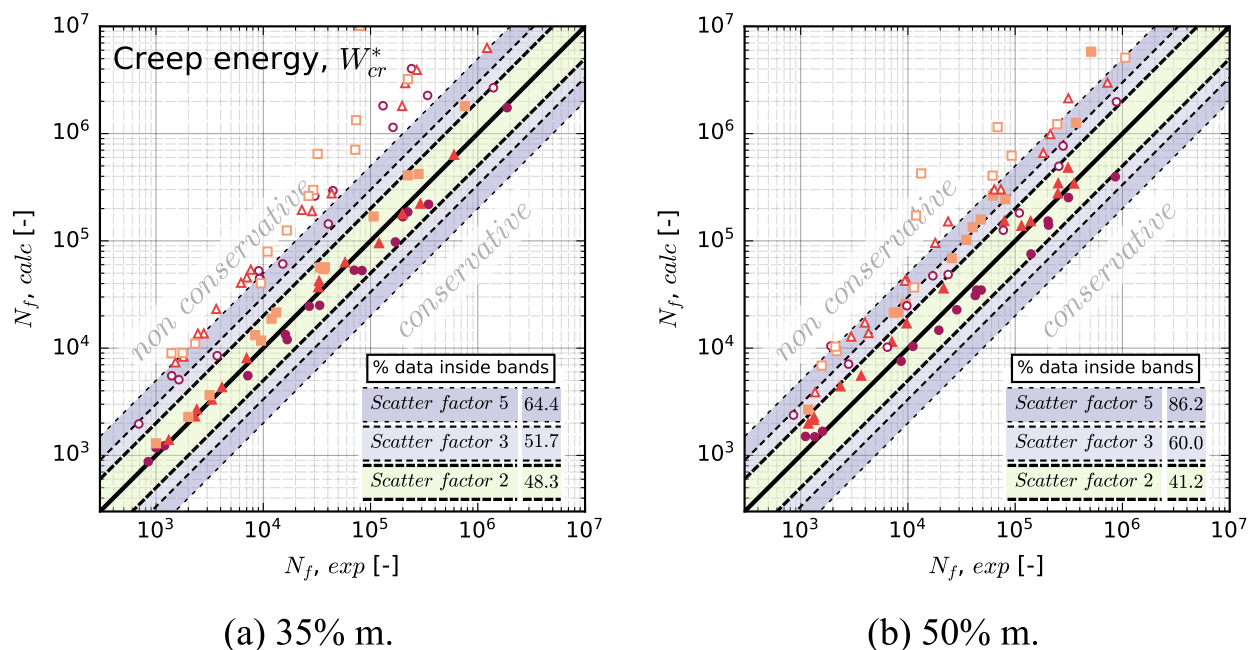


FIGURE 4.54 - Nombre de cycles calculés ( $N_{f,calc}$ ) par rapport au nombre expérimental de cycles à rupture ( $N_{f,exp}$ ) après application des paramètres identifiés sur l'état non vieilli pour chaque composite pour le critère  $W_{cr}^*$ .

Les performances compilées de tous les critères utilisés sont reportées à la Figure 4.55. Sur cette figure, les histogrammes à gauche de la partie centrale sont donc inchangés et l'intérêt se situe sur les histogrammes à droite. Pour le RedSV35 vieilli, les durées de vie en fatigue sont mal estimées par tous les critères testés (Figure 4.55(a)). Seuls deux critères,  $\sigma_{max}$  et  $W_{cr}^*$ , obtiennent des valeurs non nulles, respectivement 24,4 et 31,1% des données en considérant la bande la plus large (facteur 2). De légèrement meilleurs résultats sont obtenus pour le RedSV50 avec  $W_{cr}^*$ , comme le montre la Figure 4.55(b). En effet, près de 75% des points de données se trouvent dans cette même bande de dispersion. Dans les bandes de facteur 2 et 3, il y a respectivement 10 et 36,4% des données. En revanche, les autres critères ont des capacités prédictives limitées, entre 5 et 13% dans la bande de facteur 2. Cette différence notable dans la prédiction des données, pour les deux composites, peut être attribuée à la dispersion des données et au regroupement des courbes du RedSV50, donc globalement à une meilleure tenue face au vieillissement thermique. Ces résultats illustrent surtout le fait qu'avec les moyens actuels, il n'est pas possible de prédire efficacement les durées de vie des matériaux vieillis, d'autant qu'il s'agit ici d'un cas simpliste par rapport aux pièces industrielles. Une autre approche présentée au Chapitre 6, basée sur une démarche de dimensionnement, sera utilisée pour traiter une autre stratégie de prise en compte du vieillissement, au travers de la loi de comportement de la matrice.



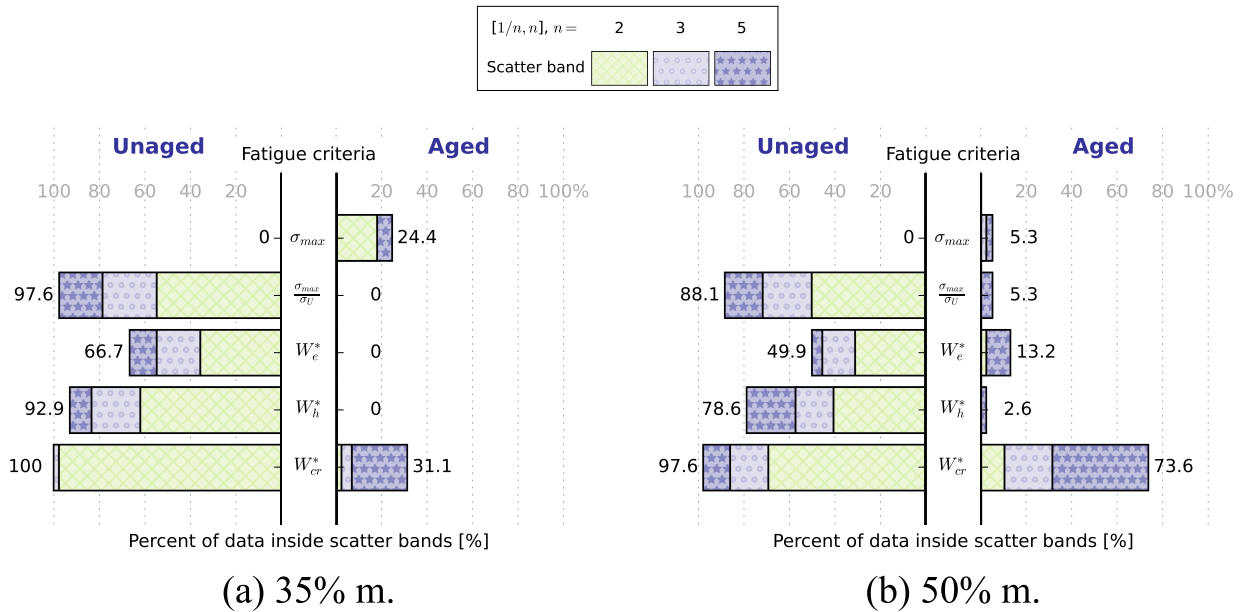


FIGURE 4.55 - Capacités d'unification (non vieilli) et de prédiction (vieilli) des critères de fatigue choisis : représentation sous forme d'histogramme montrant la proportion relative des données dans chaque bande de dispersion (facteurs 2, 3 et 5). Les paramètres de chaque critère ont été identifiés sur l'état non vieilli en combinant les 3 orientations (0, 45 et 90°) pour les composites RedS.

#### 4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la réponse mécanique et la tenue en fatigue d'un dérivé de polyamide 6.6 renforcé, le RedS, ont été étudiées dans le cas d'un vieillissement thermique à 200°C. Cette analyse vient compléter la campagne d'observations des pré-endommagements générés dans ces conditions qui est détaillée au chapitre précédent. Il avait permis de mettre en évidence le rôle non négligeable de l'effet de structure induit par la présence des fibres sur la cinétique de formation des fissures superficielles et leur propagation au cœur des échantillons. Ces deux parties sont donc complémentaires et ont pour but d'améliorer la compréhension du lien entre la microstructure vieillie, les propriétés mécaniques et la tenue en fatigue, le tout à la température d'essai fixée à celle de vieillissement. L'influence de ce paramètre sur ce genre de matériau thermo-oxydé est en effet peu documenté dans la littérature.

L'étude de la **réponse monotone** après vieillissement a permis de confirmer la présence des principaux effets rapportés dans la littérature et induits par la matrice : la fragilisation (due au processus de coupures de chaînes qui s'opère pendant l'oxydation) et la rigidification (due à l'augmentation du taux de cristallinité décrit au chapitre 3) avec l'augmentation du temps d'exposition. La comparaison des échantillons de matrice pure avec les composites montre que l'introduction des fibres de verre a un effet bénéfique sur la conservation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement. D'une manière générale, les matériaux avec moins de fibres alignées dans la direction de chargement, comme les échantillons orientés à 90° et ceux qui en contiennent moins, sont plus impactés par le vieillissement. Des essais ont montré que les effets du vieillissement thermique sont exacerbés lorsque le matériau est ensuite sollicité à haute température. Typiquement pour les échantillons ayant un comportement majoritairement piloté par la matrice, le module de traction est

doublé par rapport au même échantillon non vieilli tandis que l'allongement à rupture est diminué de moitié. Cette évolution dépend de l'état de la matrice et notamment l'écart avec  $T_g$ . Lorsqu'elle est dans l'état vitreux, il y a peu d'évolution du module de traction. Cela montre l'importance de se rapprocher davantage des conditions d'essai pour ce type de matériau très sensible.

S'agissant du rôle des pré-endommagements, la caractérisation en traction monotone a par ailleurs mis en évidence une déviation du matériau vieilli 1000 h ou plus par rapport au comportement orthotrope classiquement observé sur matériaux non vieillis, en particulier pour le matériau le plus fortement chargé (50% en masse de fibres). Ceci pourrait résulter d'un manque de cohésion d'ensemble causé par le fort contraste de propriétés thermo-mécaniques des couches de la microstructure peau-cœur-peau. Cette zone est en effet celle qui accueille le plus de micro(voir macro)fissures.

L'étude de l'impact de la vitesse de sollicitation a permis de vérifier la faible, mais tout de même présente, sensibilité des échantillons vieillis comme les matériaux non vieillis lorsqu'ils sont testés à haute température. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature dès lors que l'écart avec  $T_g$  est important. Ces observations sont cruciales pour la suite car elles permettent de justifier le choix du modèle de comportement effectué dans le dernier chapitre.

L'analyse des courbes de Wöhler a permis de démontrer un fort impact du vieillissement sur la **tenue en fatigue**. Pour des niveaux de contrainte équivalents, la durée de vie dans l'état vieilli est systématiquement plus faible que celle observée dans l'état non vieilli. Après vieillissement, la contrainte maximale est toujours reliée à la durée de vie par une loi puissance. L'évolution des paramètres associés, la pente et l'ordonnée à l'origine, a permis la comparaison des deux composites et des orientations. Ces paramètres évoluent de manière inverse avec le temps de vieillissement : la pente diminue tandis que l'ordonnée à l'origine augmente. Conformément aux essais monotones, un écart plus important de ces valeurs après vieillissement est observé pour les matériaux moins rigides où la matrice est davantage sollicitée. Une bonne corrélation a été observée entre les valeurs des paramètres et les orientations, ce qui est cohérent avec ce genre d'évolution.

L'analyse de l'évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques (extraites des boucles contrainte – déformation tout au long de la durée de vie) révèle dans l'état vieilli un comportement typique de ces matériaux en l'absence de vieillissement, à savoir 3 régimes distincts, dont 1 stationnaire qui est majoritaire ( $> 0,9 N_f$ ). L'évolution typique également du module apparent suggère une durée de vie pilotée en amorçage au lieu d'une propagation des pré-endommagements (c'est-à-dire au travers d'un critère et d'une grandeur caractéristique de mécanismes pilotant la durée de vie et affectant le volume, par opposition à une approche par suivi de la cinétique de propagation d'une fissure principale amorcée tôt au cours de la durée de vie). Conformément aux observations en monotone, les énergies calculées à partir des boucles de fatigue sont fortement impactées d'une part par la baisse de la contrainte moyenne et, d'autre part, par la fragilisation importante qui mène à l'amincissement des boucles. L'analyse de l'évolution de 3 grandeurs énergétiques ( $W_e$ ,  $W_h$  et  $W_{cr}$ ) montre que l'effet du vieillissement thermique est différent selon la grandeur, ce qui peut être relié à la

part respective des composantes mécaniques dans le calcul des énergies. Typiquement, c'est surtout la déformation qui a l'impact le plus significatif.

Les **performances de plusieurs critères de fatigue** issus de la littérature ont été regardées pour chaque matériau, avant et après vieillissement. En particulier, il a été montré que l'ordre hiérarchique des performances des différents critères observé dans l'état non vieilli reste le même dans l'état vieilli. Le critère en énergie de fluage s'est révélé être le plus apte à unifier les données, ce qui est attribué à sa capacité à unifier les orientations, notamment en comparaison des autres critères énergétiques, où l'effet d'orientation est clairement visible. Une tentative de prédiction des durées de vie des échantillons vieillis a été tentée à partir des paramètres du critère identifié sur l'ensemble des trois orientations dans l'état non vieilli. Les résultats obtenus montrent que dans ces conditions sévères, il n'est pas possible d'avoir une bonne prédiction des durées de vie étant donné l'écart important de valeurs entre les états considérés. Au Chapitre 6, il s'agira de voir si l'introduction du comportement vieilli de la matrice est une meilleure approche d'un point de vue prédictif ou s'il est nécessaire de considérer, par exemple un gradient de propriétés en surface des échantillons.

Une étude approfondie des **mécanismes d'endommagement** a été menée dans le but de confirmer, en regard des évolutions de module apparent, la validité d'une approche en amorçage du dimensionnement en fatigue comme c'est le cas pour les matériaux non vieillis. Des méthodes statistiques peu communément appliquées à ce contexte ont permis d'étudier les sites laissés vacants par le déchaussement de fibres, et de mettre en évidence un changement de proportion de certains mécanismes au cours du vieillissement. Il a été montré en particulier que le déchaussement a tendance à diminuer malgré une dégradation de l'interface fibre-matrice. Cette tendance a été attribuée à la rupture précoce du composite vieilli qui limite l'expression de ce mécanisme.

L'étude statistique de la position la plus probable de la rupture sur les éprouvettes sollicitées en fatigue, par méthode d'estimation par noyau, a permis de souligner un fort impact de la structure, qui prime sur celui du vieillissement, et ce, malgré une légère évolution de l'étendue des zones à forte probabilité de rupture pour les deux composites qui dépend des orientations.

L'étude simultanée des faciès de rupture aux deux températures, l'ambiante et celle de vieillissement, a permis de mettre en évidence l'apparition de nouvelles zones à haute température dans le cas vieilli. L'augmentation de température favoriserait la formation de zones ductiles pendant le cyclage, même dans l'état vieilli, mais cela a aussi tendance dans cet état à renforcer le contraste de propriétés entre la zone oxydée en bordure, d'aspect fragile (brittle-like), et l'intérieur des échantillons. Un phénomène de cavitation uniquement visible à haute température a pu être mis en évidence dans cette zone oxydée dans les échantillons de matrice pure et dans les composites. Ce phénomène a été relié à l'état de contrainte très important dans cette zone et est donc favorisé en présence de fibres, ce qui conduit à augmenter significativement leur nombre. Finalement, l'endommagement d'échantillons pré-sollicités en fatigue a été étudié avec des moyens d'observation en volume. Il en résulte que les zones préférentielles de formation de l'endommagement observées sur les échantillons non vieillis diffèrent complètement de celles des échantillons vieillis.

Un décalage de l'endommagement généré en fatigue vers la zone oxydée des couches de peau des échantillons orientés à 45 et 90° est observé contrairement à l'orientation à 0° où il reste localisé dans cette même zone. Ces positions ne correspondent pas aux zones pré-endommagées avant cyclage, situées autour de la couche de cœur, ce qui confirme que la durée de vie est bien pilotée par l'amorçage.

# 5 Influence du vieillissement acide sur la réponse mécanique et la tenue en fatigue

## Sommaire

5.1	Réponse mécanique du PA66 : chargement monotone et cyclique . . . . .	165
5.1.1	Essais monotones sous atmosphère humide : 60°C et RH90 . . . . .	166
5.1.1.a	Influence du vieillissement acide . . . . .	166
5.1.1.b	Influence du pH . . . . .	167
5.1.2	Essais de fatigue sous atmosphère humide : 60°C et RH90 . . . . .	168
5.1.2.a	Courbes de Wöhler . . . . .	169
5.1.2.b	Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage . . . . .	171
5.1.3	Couplage diffusion-mécanique : essais de fatigue en immersion dans la solution EGR . . . . .	174
5.1.3.a	Courbes de Wöhler . . . . .	174
5.1.3.b	Couplage milieu d'essai – chargement mécanique . . . . .	176
5.1.4	Ce qu'il faut retenir . . . . .	178
5.2	Analyse des performances : capacités d'unification des données, cas du PA66 . . . . .	179
5.3	Analyses post-mortem : observations des faciès de rupture du PA66 . . . . .	179
5.3.1	Caractérisation de l'endommagement en fatigue . . . . .	180
5.3.2	Influence du taux d'humidité : traction monotone . . . . .	185
5.3.3	Bilan sur l'analyse des faciès du PA66 et lien avec le comportement . . . . .	186
5.4	Influence de la matrice, cas du PA6 . . . . .	187
5.4.1	Réponse mécanique et tenue en fatigue . . . . .	187
5.4.2	Analyses post-mortem : observations surfaciques des faciès de rupture . . . . .	188
5.5	Conclusion du chapitre . . . . .	191

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'impact des conditions de vieillissement acide choisies sur deux PA renforcés, le PA66 et le PA6. L'objectif de caractérisation et de compréhension des effets sur la tenue en fatigue sont similaires à ceux du Chapitre 4, ce chapitre suit donc une structure analogue à celui-ci : réponse monotone, fatigue et analyses des faciès de

rupture. La différence majeure réside dans la façon dont les deux matériaux sont présentés. L'attention est d'abord centrée sur le composite en PA66 dans les 3 premières parties. Celui en PA6 est abordé dans une quatrième et dernière partie. Enfin, contrairement au chapitre précédent, deux environnements sont discutés en parallèle : atmosphère humide (RH90) et milieu EGR (pH=2,5 ; RH100) pour *Exhaust Gas Recirculation* qui vise à répliquer les condensats acides générés en sortie de l'échangeur de chaleur. La température (60°C) est identique dans les deux cas. En revanche, la fréquence des essais est différente comme montré sur la Figure 5.1 qui résume les conditions d'essai. Elle est plus lente (1 Hz) pour les essais menés en immersion dans la solution EGR afin de laisser davantage de temps aux éventuelles réactions entre le composite et le milieu. La stratégie ici employée consiste à étudier séparément ces deux environnements pour découpler l'effet du pH de celui du milieu, et notamment celui du taux d'humidité. La stratégie employée vise dans un premier temps à cibler l'effet du vieillissement avec les essais en atmosphère humide (RH90) et dans un second temps, de vérifier l'existence d'un potentiel couplage entre le milieu et le chargement mécanique avec les essais en immersion.

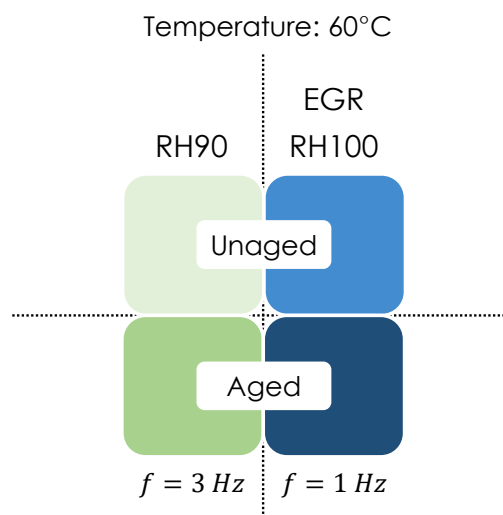


FIGURE 5.1 - Schéma représentant les conditions d'essai de l'étude.

Pour des raisons de confidentialité, il est rappelé que les grandeurs en contrainte ont été normalisées par un même et unique facteur commun dans la totalité du manuscrit. Sauf spécification contraire, par exemple sur la durée de vieillissement, les états non vieilli et vieilli correspondent respectivement aux matériaux conditionnés sous RH90 à 60°C et immergés 1000 h dans l'EGR à 60°C. Il est à noter que les échantillons vieillis ont tous été reconditionnés à RH90 60°C après vieillissement pour garder une base commune avec les échantillons non vieillis.

## 5.1 Réponse mécanique du PA66 : chargement monotone et cyclique

Cette partie présente l'influence du vieillissement EGR sur la réponse mécanique et le comportement en fatigue. Les essais monotones (menés à  $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) sont abordés en premier, le cœur de l'étude étant le comportement en fatigue. L'étude des effets de couplage entre le milieu acide et le chargement mécanique est également menée dans cette partie.



### 5.1.1 Essais monotones sous atmosphère humide : 60°C et RH90

#### 5.1.1.a Influence du vieillissement acide

La Figure 5.2 présente les courbes monotones pour les 3 orientations du PA66 dans les états vieilli et non vieilli. Sur cette figure, un comportement typique de matériaux thermoplastiques renforcés est observé. Comparativement aux essais de la partie *thermique* menés à 200°C sur le RedSV35, le PA66 non vieilli (figure 5.2(a)) présente une rigidité plus importante et une déformation à rupture plus faible pour les 3 orientations. Pour l'orientation à 0°, cela représente environ +150 et -35% en valeurs relatives. Ces résultats sont en accord avec la littérature, en se basant sur l'écart à  $T_g$  qui est plus faible ici (80°C contre 140°C pour la partie *thermique*).

Pour le matériau vieilli (figure 5.2(b)), les courbes monotones suivent jusqu'à un certain point la même tendance que celles du matériau non vieilli avant une rupture précoce pour chaque orientation. Les modules de traction sont rigoureusement identiques et en moyenne, le matériau vieilli a une valeur de déformation à rupture plus faible de l'ordre de 25%. Globalement, les échantillons non vieillis présentent une dispersion plus importante pour les orientations à 45 et 90°, ce qui s'inverse dans le cas du matériau vieilli. En revanche, aucune tendance n'est perceptible étant donné le faible nombre d'essais. Ce genre de dispersion est en accord avec les observations faites par Domo Chemicals. Ces résultats suggèrent néanmoins l'expression d'un effet classiquement observé lors de l'exposition prolongée aux molécules d'eau : la fragilisation du polymère à cause de l'hydrolyse. Tout l'enjeu dans la suite, est de savoir s'il cette fragilisation apparente provient uniquement de la partie aqueuse de la solution EGR ou s'il s'agit là d'une combinaison de plusieurs effets qu'une simple courbe de traction monotone ne peut pas discriminer. D'autres analyses complémentaires seront abordées dans la suite pour répondre à cette problématique mais dans l'immédiat, il est proposé de discuter la potentielle influence des composés acides sur la réponse monotone.

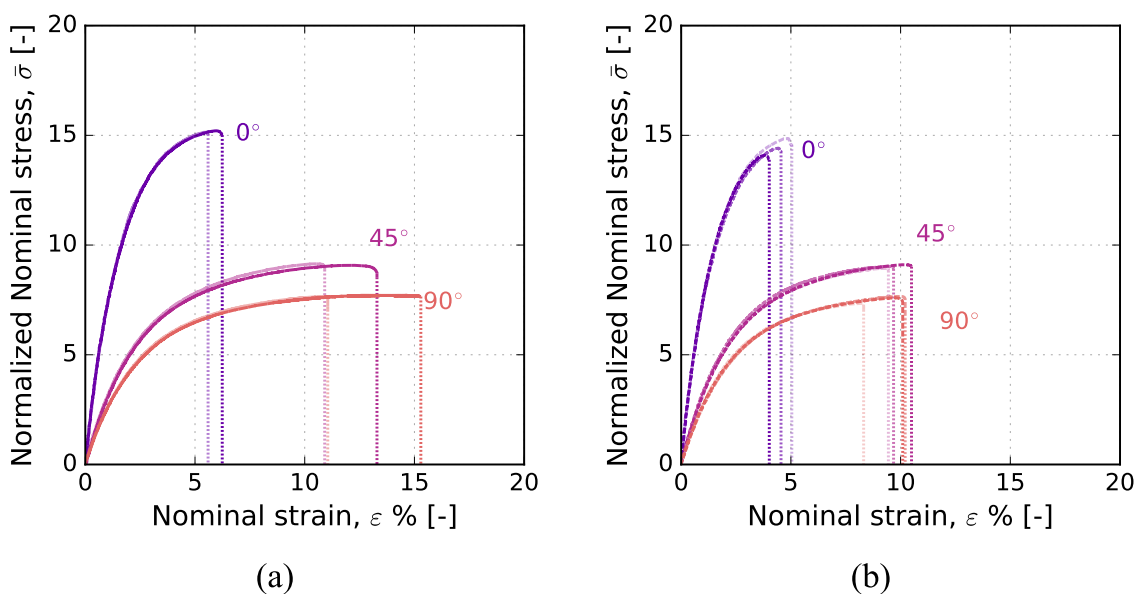


FIGURE 5.2 - Courbes de traction monotones à 60°C RH90 pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) du PA66 : (a) non vieilli et (b) vieilli.

### 5.1.1.b Influence du pH

D'autres conditions de vieillissement ont été choisies pour décorrélérer l'influence du pH de celle des molécules d'eau. Les résultats sont regroupés sur la Figure 5.3 pour l'orientation à 0° du PA66. Sur cette figure, deux courbes issues de la Figure 5.2 et correspondant à l'état non vieilli (à 0 h) et vieilli (1000 h) sont de nouveau représentées aux côtés de 2 autres conditions. Il s'agit d'une courbe sur un échantillon vieilli 12000 h à RH90 60°C et un échantillon vieilli 950 h dans l'eau à 60°C. Ces échantillons ont été prélevés dans leur milieu respectif et testés aussitôt, ce qui signifie que l'échantillon immergé dans l'eau contient une teneur en eau plus importante.

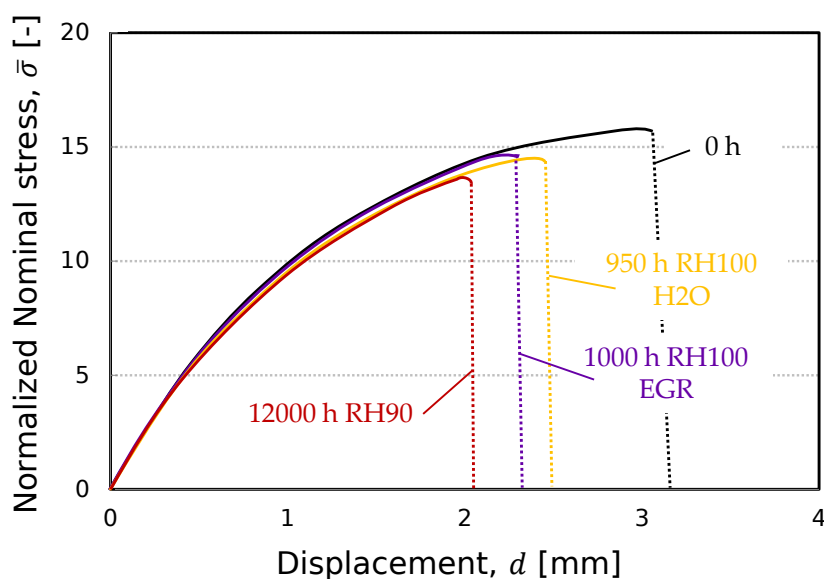


FIGURE 5.3 - Courbes de traction monotones à 60°C RH90 de l'orientation à 0° du PA66 dans différents états.

Sur cette figure, des observations semblables à celles de la Figure 5.2 peuvent être amenées. En effet, à part pour l'état non vieilli, toutes les conditions représentées suivent la même tendance en valeurs de contrainte mais aussi en valeurs de déformation à rupture.

Pour l'ensemble de ces conditions, le module reste identique et le niveau de contrainte est peu affecté. Toutes les conditions de vieillissement rassemblées ici conduisent à une diminution significative de la déformation à rupture. D'une manière générale, la fragilisation augmente avec la durée d'exposition à l'eau mais aussi en présence de composés acides. En effet, l'échantillon vieilli 12000 h à RH90 affiche la plus forte diminution de valeur de déformation à rupture. En comparaison, l'échantillon vieilli 950 h dans l'eau est moins impacté, ce qui va dans le sens de la littérature. Cependant comme cet essai a été effectué directement en sortie des bains d'immersion sans étape de reconditionnement à RH90, la teneur en eau est plus importante. Cette dernière contribue à diminuer davantage la valeur de déformation à rupture comme observé par [PASTUKHOV et al. 2021] mais malgré cela, elle reste supérieure aux valeurs de l'échantillon vieilli 1000 h dans la solution EGR. Ces résultats suggèrent un effet accélérant de la solution EGR sur le mécanisme d'hydrolyse. Pour vérifier cette hypothèse, 6 échantillons par états (2 pour chaque orientation) ont été séchés puis comparés à la masse de référence (RH90 60°C). Les résultats sont présentés sur la Figure 5.4.

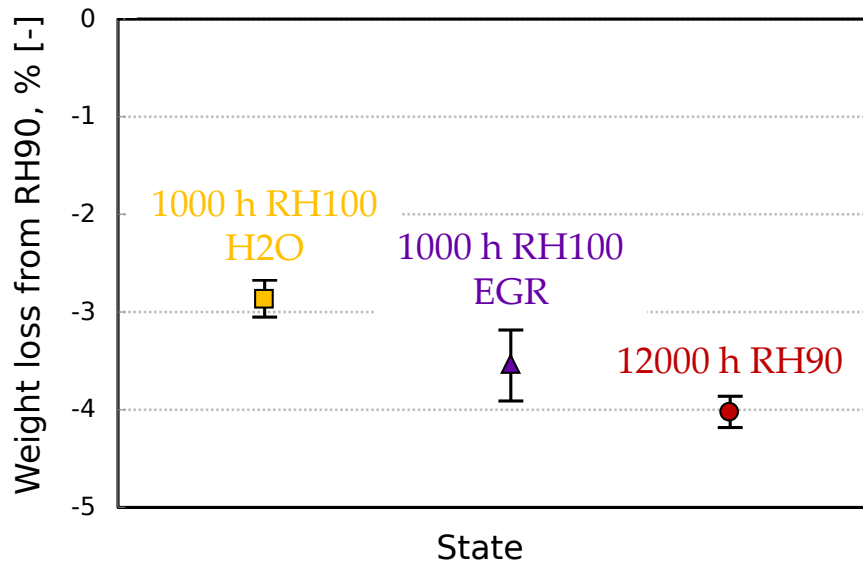


FIGURE 5.4 - Écart de masse à la référence (conditionné 60°C à RH90) après séchage pour différents types de conditionnement du PA66.

Sur cette figure, les échantillons vieillis (1000 h) dans la solution EGR avec ceux vieillis très long terme (12000 h) sont ceux présentant le plus d'écart avec la masse de référence. Si les valeurs moyennes sont ordonnées dans le même ordre que celles de la déformation à rupture, des analyses supplémentaires (i.e., masse molaire) pourraient permettre de conclure d'autant plus que les intervalles de dispersion sont tout de même assez importants.

Dans le cadre des essais de fatigue, cette fragilisation a implicitement un impact sur la durée de vie qui va dans le sens de la diminution [LOTTIER et al. 2023]. Tout l'enjeu est de savoir si cet impact est important, et notamment, s'il s'opère graduellement comme dans l'eau ou d'une autre manière.

### 5.1.2 Essais de fatigue sous atmosphère humide : 60°C et RH90

Dans cette partie, les essais de fatigue effectués en atmosphère humide (RH90) sont présentés. Ces essais ont été menés à la fréquence de 3 Hz, valeur qui n'induit pas un phénomène d'auto-échauffement significatif dans ces conditions d'après les données internes chez Domo Chemicals. Parmi les résultats présentés ici, ceux sur matériaux non vieillis proviennent directement du partenaire industriel (Domo Chemicals). Les autres matériaux vieillis ont tous été obtenus au laboratoire avec une acquisition des données légèrement différente. En effet, comme cela est précisé dans le Chapitre 2, des blocs à plus faible fréquence (1 Hz) sont insérés au cours de l'essai pour permettre l'acquisition de boucles de fatigue bien définies. La fréquence des essais est donc alternée (1 ou 3 Hz), ce qui pourrait avoir un effet sur la réponse mécanique. Néanmoins, il a été montré précédemment (cf. Figure 2.17) que dans le cas des matériaux de la partie *thermique*, il y avait peu d'effet de ce débrayage, et ce, malgré une fréquence plus élevée (10 Hz). Un potentiel effet de ce changement de fréquence est donc exclu dans la suite sur la base de l'écart à  $T_g$  important ( $\Delta T_g \approx 80^\circ\text{C}$ ) rencontré ici.

## 5.1.2.a Courbes de Wöhler

Les courbes de Wöhler en contrainte maximale du PA66 (0, 45 et 90°) sont présentées à la Figure 5.5. Les courbes dans l'état non vieilli sont reportées sur la figure 5.5(a) et celles dans l'état vieilli sur la figure 5.5(b).

Avant de comparer ces deux états, il faut signaler que le nombre d'essais est significativement différent : 17 en moyenne pour l'état non vieilli et 8 en moyenne pour l'état vieilli. Cette différence pose la question de la représentativité relative des données présentées dans le cas du matériau vieilli, c'est pourquoi les intervalles de prédiction et de confiance ont été représentés sur chaque graphique. Ceux-ci sont relativement similaires pour une même orientation entre chaque état, ce qui est plutôt positif pour l'interprétation. D'un autre côté, les orientations à 45 et 90° du matériau non vieilli n'ont que deux niveaux de contrainte différents. Pour l'orientation à 45°, ils sont surtout localisés dans le domaine des « longues » durées de vie ( $> 7 \cdot 10^4$  cycles) et donc l'extrapolation aux « courtes » durées de vie ( $< 10^4$  cycles) peut ne pas être aussi représentative de la réalité. En ce sens, les courbes du matériau vieilli sont mieux réparties sur toute la gamme de durée de vie. Les analyses à venir sont donc faites en considérant ce point. Enfin, d'une manière générale, les échantillons orientés à 0° présentent une plus grande dispersion contrairement aux observations en monotone (Figure 5.2).

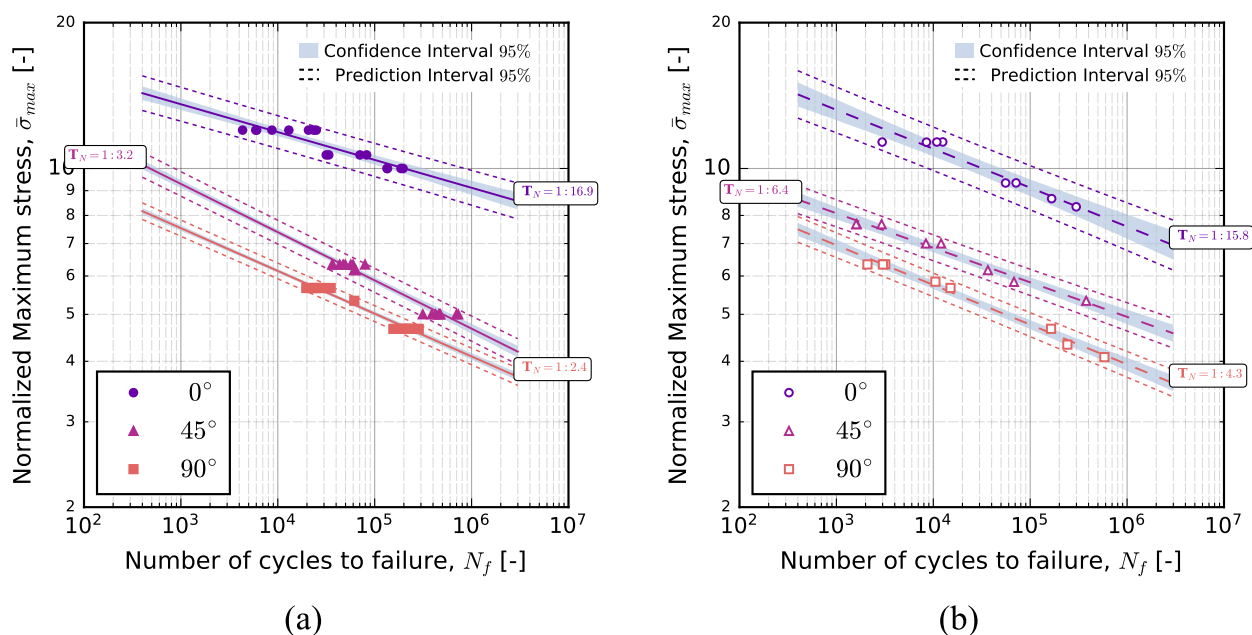


FIGURE 5.5 - Réponse en fatigue du PA66. (a) Courbes de Wöhler du matériau non vieilli, (b) courbes de Wöhler du matériau vieilli.

Cette différence pourrait s'expliquer par la position d'extraction des échantillons. Ceci a donc été reporté sur la figure 5.6(a) qui présente une superposition des deux états avec un code couleur correspondant à la position d'extraction des éprouvettes (1 : rouge, 2 : vert et 3 : bleu). La plus forte dispersion visible pour l'orientation à 0° pourrait effectivement être liée à une différence de microstructure comme le suggère la répartition des échantillons autour de la droite de régression log-log. En effet, les éprouvettes prélevées en position 1 ont des durées de vie globalement plus faibles que celles prélevées en position 2 dans les deux états. Ce

phénomène est moins marqué pour les autres orientations (45 et 90°). Une explication possible pourrait être la différence de contribution des fibres dans chaque orientation, effectivement plus importante à 0°. Ceci a été vérifié grâce aux mesures des tenseurs d'orientation des fibres effectuées par Domo Chemicals, Figure 5.6(b). Selon cette figure, la différence est surtout présente dans la couche de cœur, moins orientée selon la direction d'injection (0°) pour la position 2, ce qui pourrait suffire à créer cette disparité aux forts niveaux de contrainte.

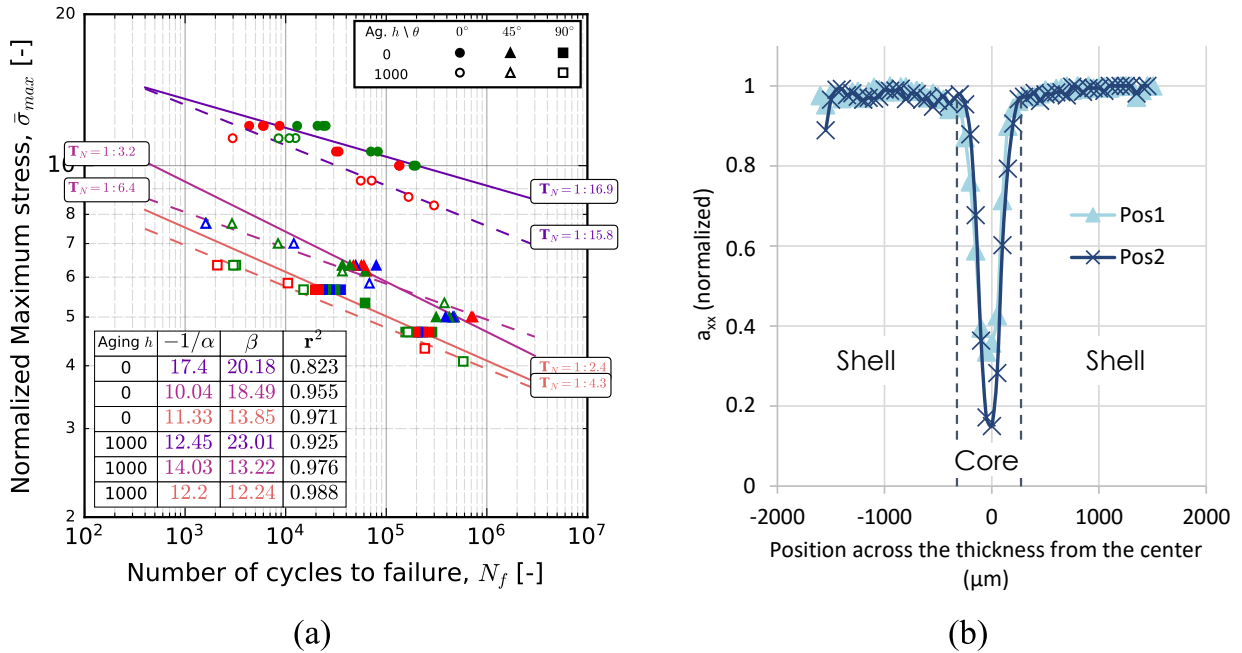


FIGURE 5.6 - (a) Superposition des courbes en fatigue du matériau non vieilli et vieilli combinée à la position de prélèvement des échantillons (1 : rouge, 2 : vert et 3 : bleu). (b) Profils moyens de la composante principale normalisée du tenseur d'orientation, notée  $a_{xx}$  (|| à la direction d'injection), à travers l'épaisseur de l'échantillon, pour les deux positions de prélèvements (cf. Figure 2.3).

Pour la tenue en fatigue, la durée de vie est systématiquement plus faible dans le cas des échantillons vieillis. Cet écart est plus important pour l'orientation à 0° et il s'accroît aux faibles valeurs de contrainte. De manière contraire, l'orientation à 90° présente moins d'écart avec très peu d'influence du niveau de contrainte. De plus, la pente évolue peu contrairement à l'orientation à 45°. Dans ce cas, il pourrait s'agir d'un décalage causé par les deux niveaux de contrainte dans le cas du matériau non vieilli comme explicité en amont. Au global, la phénoménologie n'est pas celle rencontrée avec les essais de la partie thermique (Section 4.2) qui faisait apparaître un abatement de la pente graduellement plus important pour les 3 orientations. Les deux vieillissements ont en commun un effet sur la fragilisation de la matrice. Pour autant, il existe des différences sur la phénoménologie en fatigue donc il n'est pas possible de résumer le problème à un effet de fragilisation. Dans la suite, le comportement et les faciès de rupture vont être regardés pour essayer d'apporter quelques éléments de réponse.

## 5.1.2.b Évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques au cours du cyclage

Les Figures 5.7 et 5.8 présentent respectivement l'évolution des boucles d'hystérèse (à 10, 20, 50 et 95%  $N_f$ ) et de la déformation moyenne au cours du cyclage de deux échantillons de PA66 vieilli et non vieilli, pour deux durées de vie relativement proches de  $5 \cdot 10^3$  et  $10^5$  cycles. C'est l'orientation à  $0^\circ$  qui est choisie pour représenter les données.

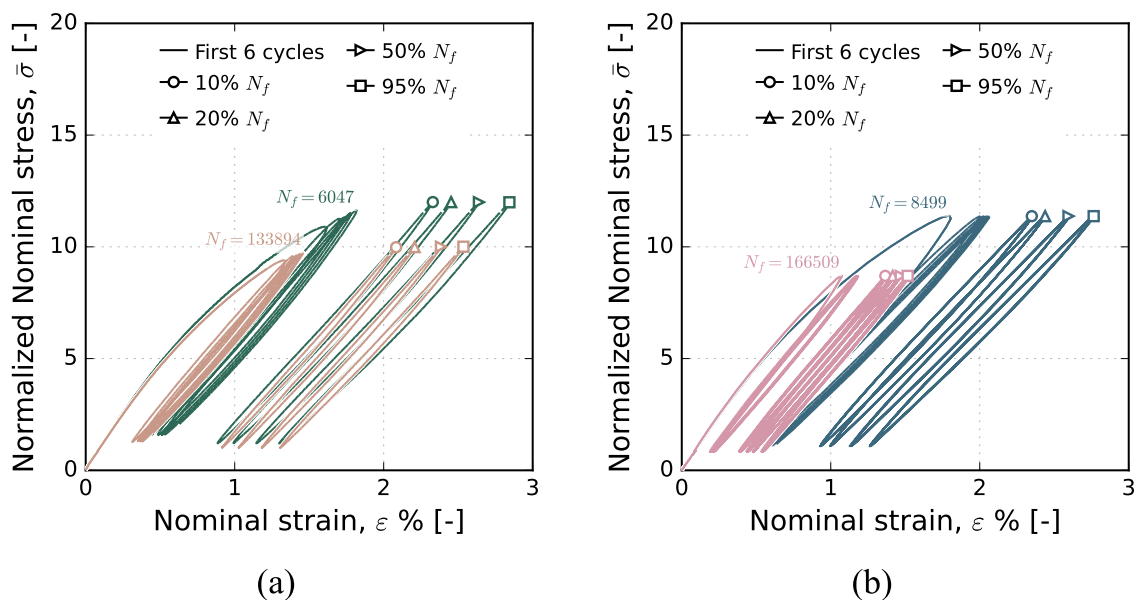


FIGURE 5.7 - Évolution des boucles d'hystérèse au cours du cyclage du PA66 orienté à  $0^\circ$  : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Données affichées seulement à certains moments de la durée de vie (10, 20, 50 et 90% de  $N_f$ ).

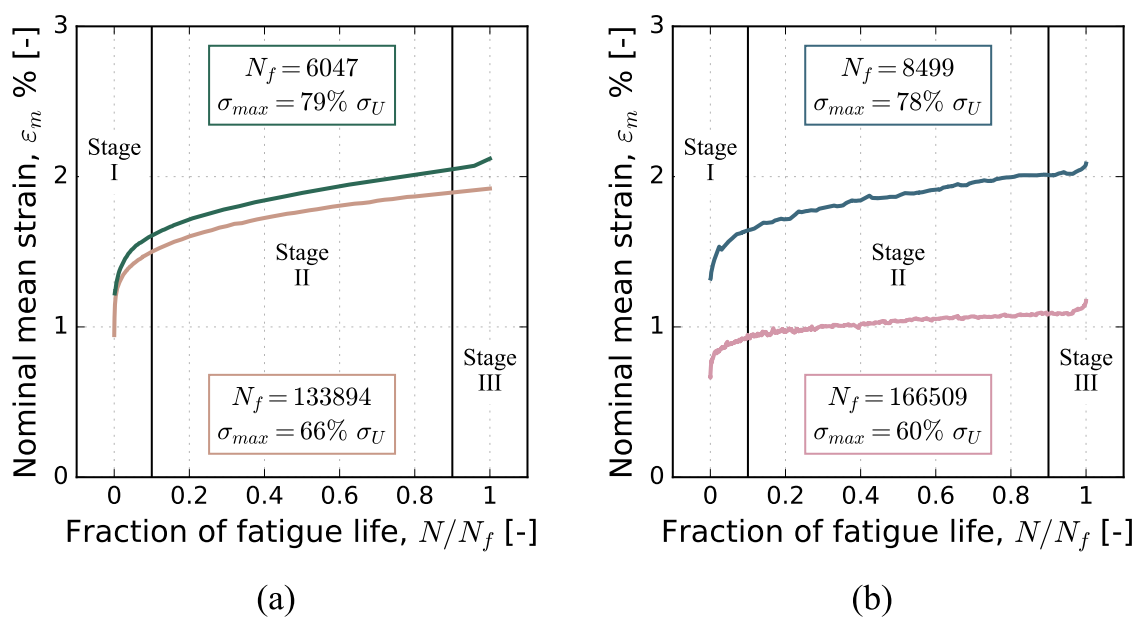


FIGURE 5.8 - Évolution de la déformation moyenne au cours du cyclage du PA66 orienté à  $0^\circ$  : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli.

Pour les essais aux « courtes » durées de vie ( $\approx 5 \cdot 10^3$  cycles), les valeurs de déformation en crête sont peu affectées par le vieillissement. Ceci suggère que module apparent est conservé,



ce qui est cohérent par rapport aux essais monotones dans lesquels aucune évolution du module de traction n'est observé (Figure 5.2). En revanche, la forme des boucles dans l'état vieilli est légèrement différente. Elles sont plus symétriques par rapport à la droite qui coupe les deux extrémités. Une explication possible pourrait être la fréquence des boucles d'acquisition de 1 Hz, qui est plus faible dans le cas des essais vieillis menés au laboratoire. Pourtant, cela ne devrait induire que peu d'écart dans la valeur d'énergie d'hystérèse étant donné que cette différence est surtout exprimée aux extrémités des boucles. D'un point de vue global, l'évolution de la déformation moyenne (Figure 5.8) est similaire dans les deux états, en particulier par rapport aux 3 régimes perceptibles sur chaque courbe. Il y a très peu de différence entre les valeurs de  $\dot{\epsilon}_m$  mesurées à mi-vie. Les valeurs obtenues sont respectivement de  $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  dans l'état non vieilli et  $4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  dans l'état vieilli. À part la baisse du niveau de contrainte, l'impact du vieillissement est peu marqué dans cette gamme de durée de vie.

Pour les essais aux « longues » durées de vie ( $\approx 10^5$  cycles), les tendances pour le module et l'ouverture des boucles sont retrouvées. En revanche, les courbes associées à l'évolution de la déformation moyenne présentent davantage d'écart, surtout au niveau de l'amplitude de déformation qui est nettement réduite dans l'état vieilli. Si cette tendance s'explique en partie par le niveau de contrainte imposé moins important (66% de  $\sigma_u$  dans l'état non vieilli contre 60% de  $\sigma_u$  dans l'état vieilli), une partie des effets pourrait provenir de la fragilisation du composite. Dans ce cas de figure, l'impact du vieillissement a donc plus d'effets par rapport aux courtes durées de vie, et pourrait donc influencer les performances des critères de fatigue étudiés.

L'évolution du module apparent normalisé et des énergies de déformation élastique et d'hystérèse est représentée sur la Figure 5.9 pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) et les deux états considérés. L'objectif n'est pas ici de regarder ces indicateurs dans le détail mais plutôt d'observer globalement les effets du vieillissement, raison pour laquelle tous les essais sont regroupés sur la figure. Ce qu'il est intéressant de constater ici, c'est que l'ordre de grandeur des valeurs de chaque indicateur reste identique après vieillissement, ce qui est très différent de la partie *thermique*. Dans le cas présent, pour une même durée de vie, les écarts en termes d'énergie ( $W_e$  et  $W_h$ ) sont faibles entre les différentes orientations contrairement au vieillissement thermique, très sensible à l'orientation. Une tendance similaire est observée par [SANTHARAM et al. 2020] dans le cas d'un PA66 renforcé (50% m.) conditionné en humidité (50°C RH80). Dans ces travaux, aucune influence de l'orientation n'est en effet observée. Le dénominateur commun avec la présente étude est la présence d'eau contrairement aux essais de la partie *thermique* effectués dans un état totalement sec. Cette différence est clairement illustrée avec les courbes de fatigue qui seront présentées dans la Section 5.2.

Ces résultats confirment les tendances observées sur les courbes de Wöhler. En effet, l'impact du vieillissement est faible aux courtes durées de vie et tend à s'exprimer davantage aux longues durées de vie. Toutefois, l'évolution du module apparent dans les deux états suggère des mécanismes d'endommagement similaires donc confortant dans le sens d'une durée de vie pilotée en amorçage. Malgré tout, il est possible que d'autres phénomènes, en plus du vieillissement, soient responsables de l'évolution de la tenue en fatigue, ce qui impliquerait une dépendance au niveau de contrainte ou au temps d'exposition ou les deux.

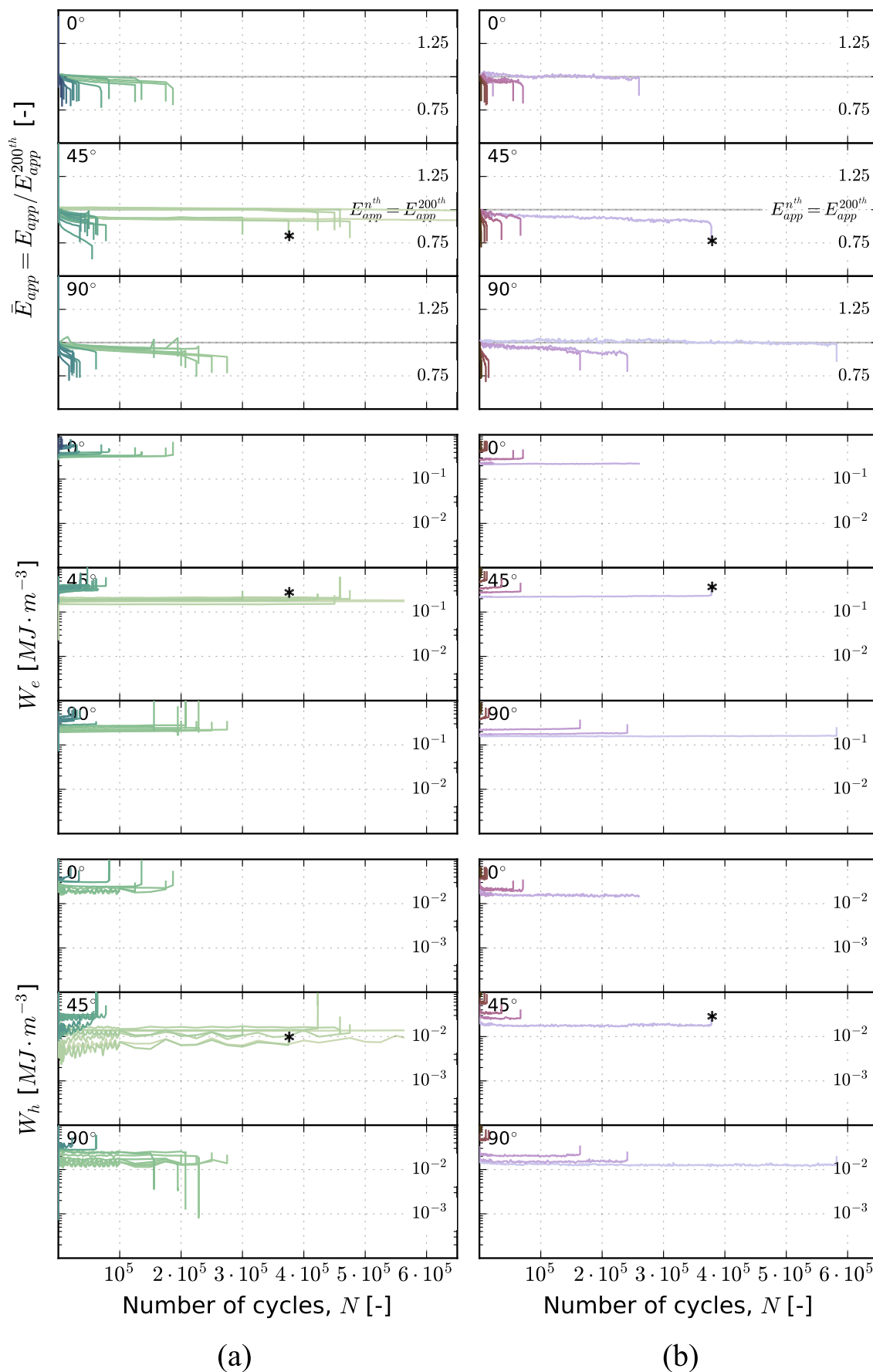


FIGURE 5.9 - Influence du vieillissement EGR sur le module apparent normalisé ( $E_{app}$ ) et les énergies ( $W_e$ ,  $W_h$ ) calculés à partir des boucles d'hystérèse du PA66 pour chaque orientation (0, 45 et 90°) : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Les courbes dotées du symbole \* montrent le même essai pour chaque grandeur dans chaque état.

Il est proposé d'aborder ce point dans la suite.

### 5.1.3 Couplage diffusion-mécanique : essais de fatigue en immersion dans la solution EGR

Parmi les phénomènes possibles, le couplage diffusio-chimico-mécanique est envisagé. Dans ce travail, il pourrait s'exprimer aux travers des essais en atmosphère humide (RH90 60°C) ou encore aux travers d'essais en immersion dans la solution EGR chauffée. Dans le premier cas, le matériau préalablement vieilli puis sollicité mécaniquement pourrait potentiellement absorber plus d'eau et donc évoluer en cours d'essai à partir de l'état initial reconditionné à RH90. Cette situation se distingue de celle du matériau non vieilli, qui conserve une masse constante pendant toute la durée de l'essai. Dans le second cas, les essais en immersion se rapprochent davantage de l'application. En effet, les pièces sont sollicitées dans l'environnement acide pouvant conduire à une déviation de l'état d'équilibre par rapport à l'atmosphère RH90. Ces deux situations sont présentées sur la Figure 5.10.

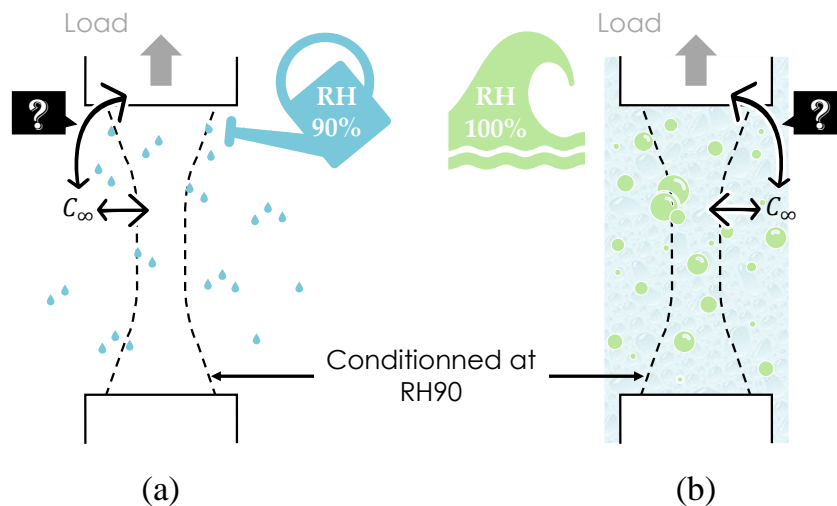


FIGURE 5.10 - Schématisation du couplage diffusion-mécanique potentiel : (a) couplage avec les molécules d'eau du milieu et (b) couplage avec les molécules d'eau et les constituants acides de la solution EGR.

Les essais de fatigue effectués en immersion dans la solution EGR ont été réalisés avec le montage déjà décrit dans le Chapitre 2 (cf. Section 2.3.3). Il constitue l'un des objectifs principaux de cette partie du travail. Le but est ici de les comparer aux essais réalisés en milieu humide pour déceler d'éventuels effets de couplage diffusio-chimico-mécanique. Contrairement aux essais de la partie précédente, la fréquence est ici entièrement figée à 1 Hz. Cette fréquence a été choisie afin de laisser un temps d'immersion assez conséquent pour capter les cinétiques de diffusion et éventuellement de réaction.

#### 5.1.3.a Courbes de Wöhler

La Figure 5.11 présente les courbes de Wöhler en contrainte maximale du PA66 (0, 45 et 90°) non vieilli (points pleins) et préalablement vieillis puis reconditionnés à RH90 (points vides), comme dans la Section 5.2. Dans l'état non vieilli, le nombre d'essais est très proche de ce qui a été montré sur la figure 5.5(b), c'est-à-dire, 8 essais en moyenne par orientation.

Malgré leur faible nombre, les essais réalisés semblent confirmer la plus forte dispersion sur l'orientation à 0°. L'influence du milieu EGR semble minimale. Les courbes sont toujours ordonnées de la même façon en fonction de l'orientation et sont toujours correctement traduites par la loi puissance en contrainte.

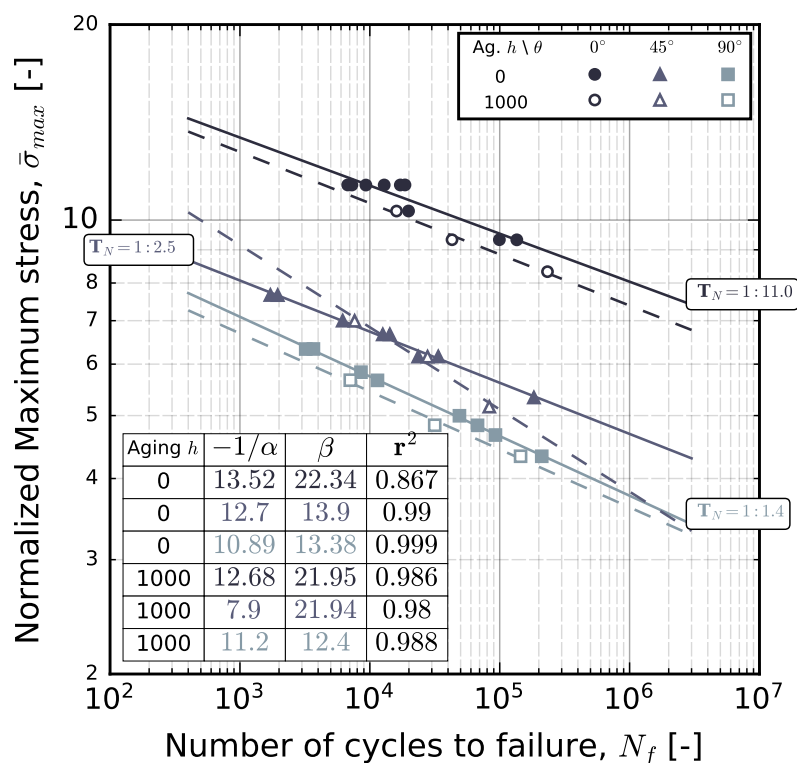


FIGURE 5.11 - Courbes de Wöhler,  $\bar{\sigma}_{max} - N_f$ , du PA66 (0, 45 et 90°) non vieilli et vieilli immergé dans la solution EGR à 60°C.

Une tendance similaire est visible pour les échantillons pré-vieillis 1000 h dans l'EGR. Les observations sont identiques à celles obtenues avec des échantillons cyclés à RH90 : la durée de vie des échantillons vieillis est un peu inférieure pour un même niveau de contrainte maximale appliquée. Pour la grande majorité des points de données, il y a une diminution d'environ 0,2 à 0,4 décade, ce qui est légèrement plus faible qu'avec les essais à RH90. La différence la plus notable est l'absence d'écart significatif sur la pente de la courbe à 0° de même que pour la courbe à 90°. En revanche, la pente à 45° est complètement différente, notamment à cause du troisième essai qui affiche une durée de vie éloignée par rapport à la durée de vie prédite dans le cas du matériau non vieilli. Un essai supplémentaire pourrait totalement changer la pente.

Ces observations mériteraient d'être confirmées par davantage d'essais, ce qui n'a pas pu être fait dans ce travail. De plus, le lien direct avec le comportement n'est pas possible étant donné qu'aucun essai monotone n'a été effectué dans ces conditions. En revanche, étant donné l'évolution globalement similaire à celle des essais à RH90 (Section 5.1.2.b), l'effet du pré-vieillessement est clairement visible, ce qui est conforté par le fait que ces essais ont été menés sur une machine différente des précédentes. Pour mieux représenter l'influence du milieu d'essai, les courbes de Wöhler précédentes (Figures 5.6(a) et 5.11) sont représentées en séparant chaque état et en combinant les deux milieux. Les Figures 5.12(a) et 5.12(b) sont donc respectivement dédiées à l'état non vieilli et à l'état vieilli.

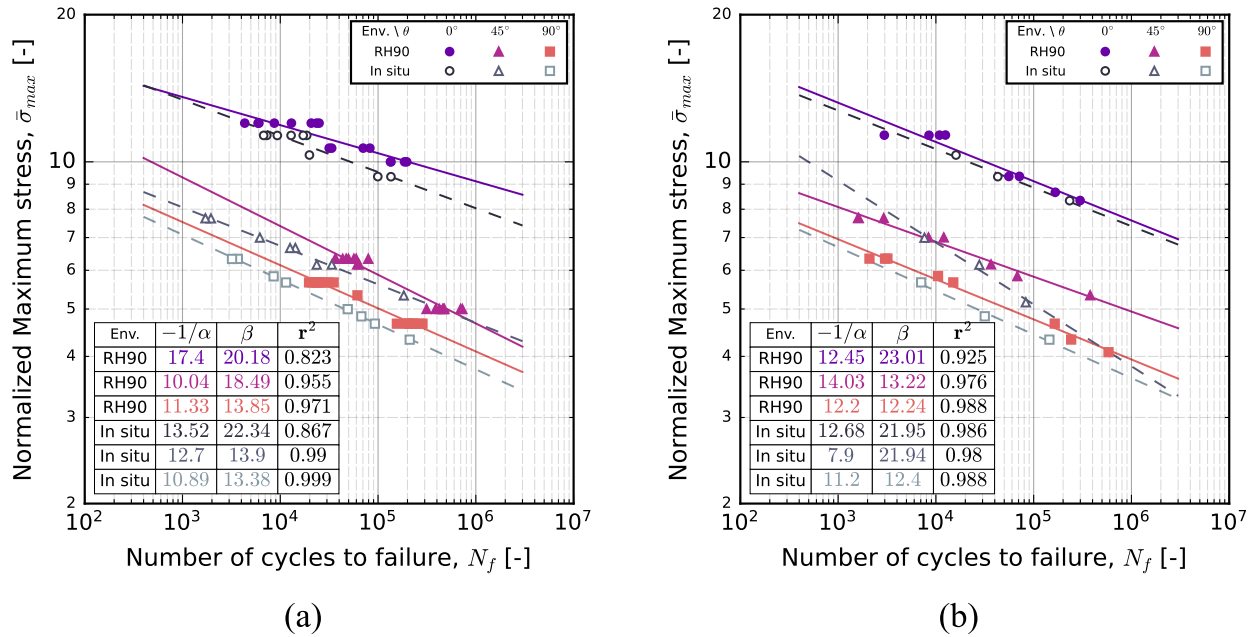


FIGURE 5.12 - Courbes de Wöhler,  $\bar{\sigma}_{max} - N_F$ , du PA66 (0, 45 et 90°) sollicité en atmosphère humide et dans la solution EGR : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli.

Cette représentation apporte quelques informations supplémentaires. Premièrement, que l'immersion dans la solution EGR en cours d'essai semble induire le même effet que 1000 h de pré-vieillessement dans cette même solution. Cet effet est plus important dans le cas des matériaux non vieillis (figure 5.12(a)) et s'exprime aussi bien aux courtes durées de vie qu'aux plus longues. Or, il existe une différence significative de temps d'immersion entre ces gammes de durée de vie et donc de quantité d'eau absorbée qui pourrait influencer sur le comportement du composite. Comme rappelé au début de ce chapitre (Section 5.1.2), l'influence de la plastification tend à faiblir aux taux d'humidité les plus élevés, ce qui pourrait expliquer que l'impact soit similaire aux courtes et longues durées de vie. Dans le cas du matériau vieilli (figure 5.12(b)), l'effet est plus réduit, notamment pour l'orientation à 0° dont les courbes sont équivalentes pour les deux milieux. Ce genre d'évolution pourrait suggérer que l'effet du vieillissement à long terme prime sur celui d'absorption d'eau à court terme. Afin de déceler l'existence d'un phénomène de couplage entre l'absorption d'eau et le cyclage mécanique, l'évolution de la prise de masse est étudiée en fonction des durées d'essai.

### 5.1.3.b Couplage milieu d'essai – chargement mécanique

Dans un premier temps, la variation de masse des échantillons pré-vieillis sollicités en atmosphère humide est représentée sur la Figure 5.13 en fonction des durées de vie ( $\approx$  temps d'essai). Cette figure montre qu'il n'y a aucune évolution de la masse des échantillons vieillis, donc que le chargement n'affecte pas les capacités d'absorption du matériau, indépendamment du niveau de contrainte imposé.

Pour les essais en immersion, les données peuvent être représentées en fonction du nombre de cycle à rupture ou bien du temps réel d'immersion, c'est-à-dire correspondant au temps d'essai additionné au temps de stabilisation du bain acide et au refroidissement de celui-ci ( $\approx$  5-6 h, cf. Section 2.3.4). La figure 5.14(a) représente ce dernier cas pour 80%

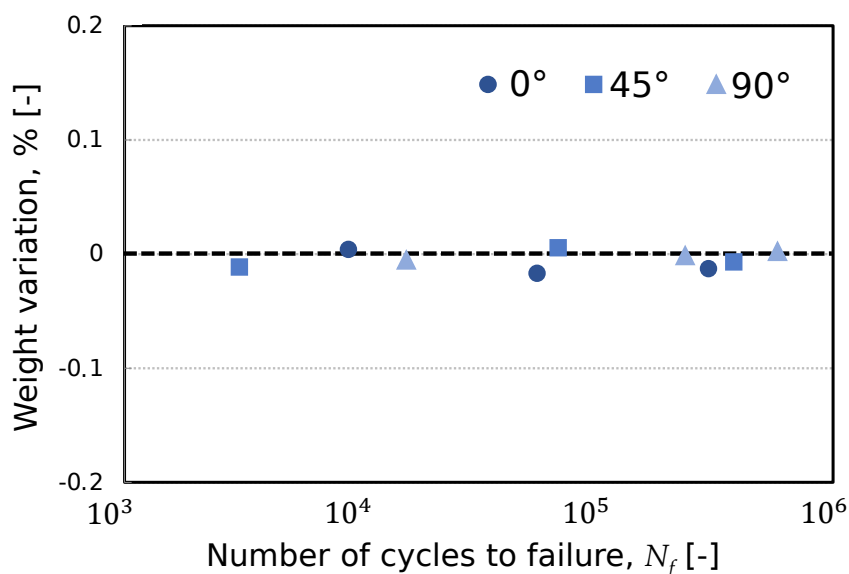


FIGURE 5.13 - Évolution de masse par rapport au conditionnement à RH90 pour des échantillons vieillis sollicités en fatigue à 60°C RH90.

des échantillons du matériau non vieilli (3 orientations combinées) sollicités dans l'enceinte in situ. Pour chaque échantillon, la masse après essai est comparée à la masse avant essai (conditionné RH90 60°C). La représentation en nombre de cycle à rupture est donnée à droite (figure 5.14(b)).

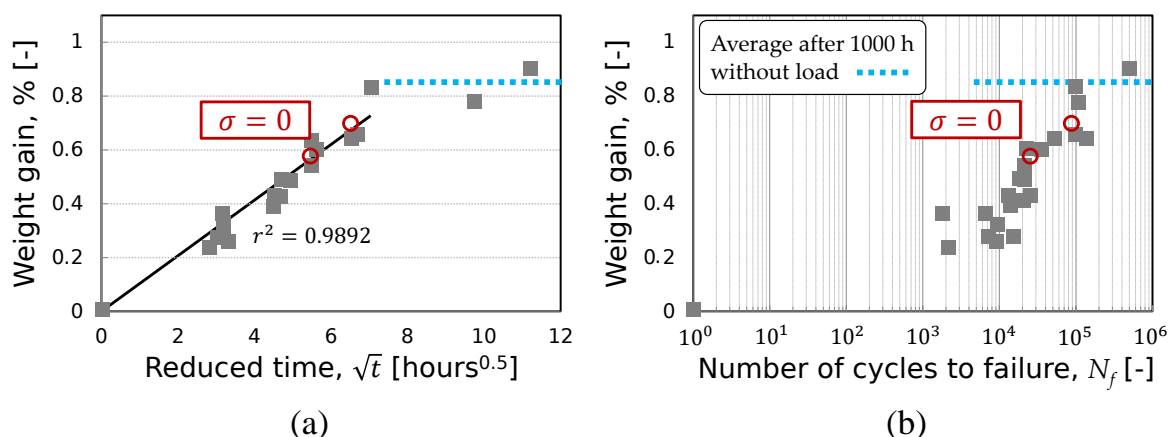


FIGURE 5.14 - Évolution du gain de masse par rapport au conditionnement à RH90 pendant l'immersion dans la solution EGR à 60°C : (a) courbe en temps d'immersion réduit ( $\sqrt{t}$ ) et (b) courbe logarithmique en nombre de cycles à rupture ( $N_f$ ). Des échantillons témoins placés dans l'enceinte, donc sans chargement mécanique ( $\sigma = 0$ ), ont également été mesurés.

La figure 5.14(a) montre que la prise de masse est bien très corrélée à la durée d'immersion ( $r^2 \approx 0,99$ ) et suit une loi de Fick. Deux points, en rouge sur la figure correspondants à des échantillons témoins placés dans l'enceinte en même temps que les échantillons sollicités mécaniquement montrent qu'il n'y a aucune influence du chargement sur la prise en eau. Sur la figure, le trait en pointillé représente l'état saturé dans l'EGR (valeur moyenne obtenue avec 60 échantillons vieillis 1000 h dans l'EGR). La comparaison avec les points aux plus longues durées de vie (respectivement long temps d'immersion) montre que la saturation



est atteinte autour de la même valeur (0,86% m., cf. Figure 3.28). Même si les durées de vie explorées sont nettement inférieures à  $10^6$  cycles, environ 83% de la masse maximale est atteinte dès  $10^5$  cycles. Ici, l'écart entre l'état initial et saturé est faible. Un effet plus important serait typiquement visible en partant du matériau sec comme cela est présenté à la Figure 5.15 pour la réponse en fluage d'un PA6 renforcé (30% m.), dont un changement de tendance apparaît dès l'absorption de 0,15% d'eau en masse. Cette différence repose sur la notion d'écart à  $T_g$  qui est particulièrement élevé dans le présent travail ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ).

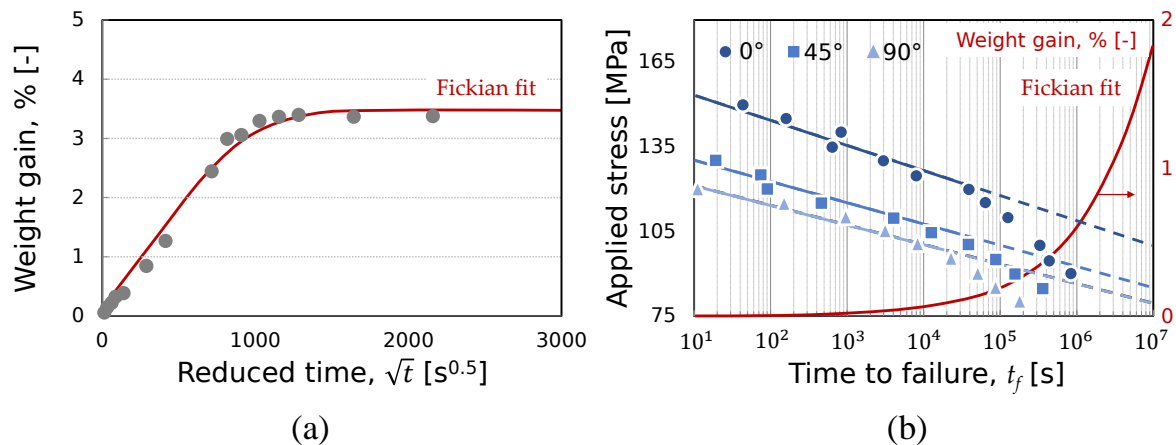


FIGURE 5.15 - Influence de l'humidité non contrôlée sur le comportement en fluage d'un PA6 renforcé (30% m.) initialement sec : (a) courbe de prise en masse en fonction du temps réduit ( $t^{0.5}$  en  $\text{s}^{-1}$ ) et (b) courbe de fluage pour les 3 orientations (0, 45 et  $90^\circ$ ) et déviation de la droite initialement identifiée. D'après [PASTUKHOV et al. 2021].

L'immersion complète dans le bain acide est sévère par rapport à l'application visée, où seulement des condensats acides se forment avec des conditions d'hygrométrie plus ou moins constantes en cours d'utilisation. La réduction de durée de vie devrait donc être moins importante que ce qui a été montré ici.

#### 5.1.4 Ce qu'il faut retenir

Dans cette partie, la réponse mécanique et le comportement en fatigue du PA66 vieilli dans une solution acide (EGR) ont été étudiés d'un point de vue macroscopique. Plusieurs faits marquants sont à retenir :

- Dans les conditions d'essai étudiées, le PA66 choisi présente dans le cas de l'orientation à  $0^\circ$  une forte sensibilité à la position d'extraction des échantillons contrairement aux autres orientations. Ceci s'illustre par une dispersion des durées de vie plus importante à un niveau de contrainte donné pour l'orientation à  $0^\circ$ . En l'état, ces résultats suggèrent un effet de structure combiné à des mécanismes d'endommagements en volume potentiellement différents entre chaque orientation.
- Pour un temps de vieillissement équivalent, les échantillons vieillis dans la solution EGR sont plus fragilisés que ceux vieillis dans l'eau et dans l'atmosphère humide. Les bas niveaux de contrainte présentent un écart de durée de vie globalement plus important. Ces premières observations portent à croire qu'il s'agit d'une accélération du phénomène d'hydrolyse et de l'extraction de composés de faible poids moléculaires.

- Les essais en immersion dans la solution EGR chauffée ont permis d'illustrer la faible influence de ce milieu dans la gamme de durée de vie explorée ( $< 5 \cdot 10^5$  cycles), mais néanmoins plus importante dans le cas des échantillons non vieillis par rapport à ceux vieillis. Ceci pourrait s'expliquer par l'écart de teneur en eau entre les matériaux immergés et ceux préconditionnés à RH90, ce qui n'est pas significatif d'un point de vue de l'écart à  $T_g$ .

Au premier abord, ces résultats ne permettent pas de voir si l'effet de la solution EGR s'arrête à la fragilisation de la matrice ou s'il s'exprime différemment dans le composite. Ils ne permettent pas non plus de voir à une échelle plus fine, celle des chaînes, la présence d'un gradient de diffusion-réaction dans les zones en contact direct avec la solution. Dans la suite, il est proposé après une analyse des performances des critères dans ce type d'environnement, de tenter d'apporter quelques éléments de réponse avec une analyse des faciès de rupture.

## 5.2 Analyse des performances : capacités d'unification des données, cas du PA66

Une analyse des performances des critères a été conduite. Elle est menée sur les essais en atmosphère humide. Les courbes de Wöhler identifiées séparément pour chaque état et chaque critère ( $\sigma_{max}/\sigma_u$ ,  $W_e^*$ ,  $W_h^*$  et  $W_{cr}^*$ ) sont présentées sur la Figure 5.16 pour donner une vision globale du faible impact du vieillissement acide. Elle permet d'illustrer que ces critères sont tous capables d'unifier les données pour les différentes orientations comme abordé précédemment (cf. Figure 5.9). Ceci mène à des performances relativement similaires, avant et après vieillissement, comme montré sur la Figure 5.17(a) avec les histogrammes associés à l'écart entre la durée de vie estimée par les critères et la durée de vie expérimentale. Il est rappelé que dans ce cas, l'identification est réalisée séparément pour chaque état.

Sur la Figure 5.17(a), la proportion relative des données comprises dans la bande de dispersion de facteur 5 est très élevée ( $> 90\%$ ). Pour les autres bandes, facteurs 2 et 3, moins de données sont captées dans l'état non vieilli, ce qui pourrait s'expliquer par une plus grande diversité de conditions, notamment du point de vue de la position d'extraction des éprouvettes (cf. Figure 5.6). Ceci est conforté par la faible diversité dans l'état vieilli qui conduit à de meilleurs résultats dans les bandes les plus fines. Enfin, l'application à l'état vieilli des paramètres identifiés à partir de l'état non vieilli (Figure 5.17(b)) conduit à de moins bonnes performances. Cette figure montre que le critère en énergie de déformation élastique ( $W_e^*$ ) est légèrement inférieur aux autres, surtout dans la bande de facteur 2, ce qui est cohérent avec la plus grande part de la contrainte prise en compte dans cette grandeur. Ce résultat souligne l'intérêt de choisir un critère adapté à la situation.

## 5.3 Analyses post-mortem : observations des faciès de rupture du PA66

Au vu des résultats présentés jusqu'à maintenant, peu d'effets du vieillissement acide sur les faciès de rupture sont attendus. D'une part, parce que dans ces conditions (température, humidité), le comportement est très fortement ductile et, d'autre part, car les faciès ne sont témoins que du passage de la rupture finale ce qui ne permet pas l'analyse des mécanismes en volume. De plus, étant donné l'amplitude du phénomène de fragilisation en comparaison avec celui du vieillissement thermo-oxydant étudié (cf. Chapitre 4), il devrait être difficile de

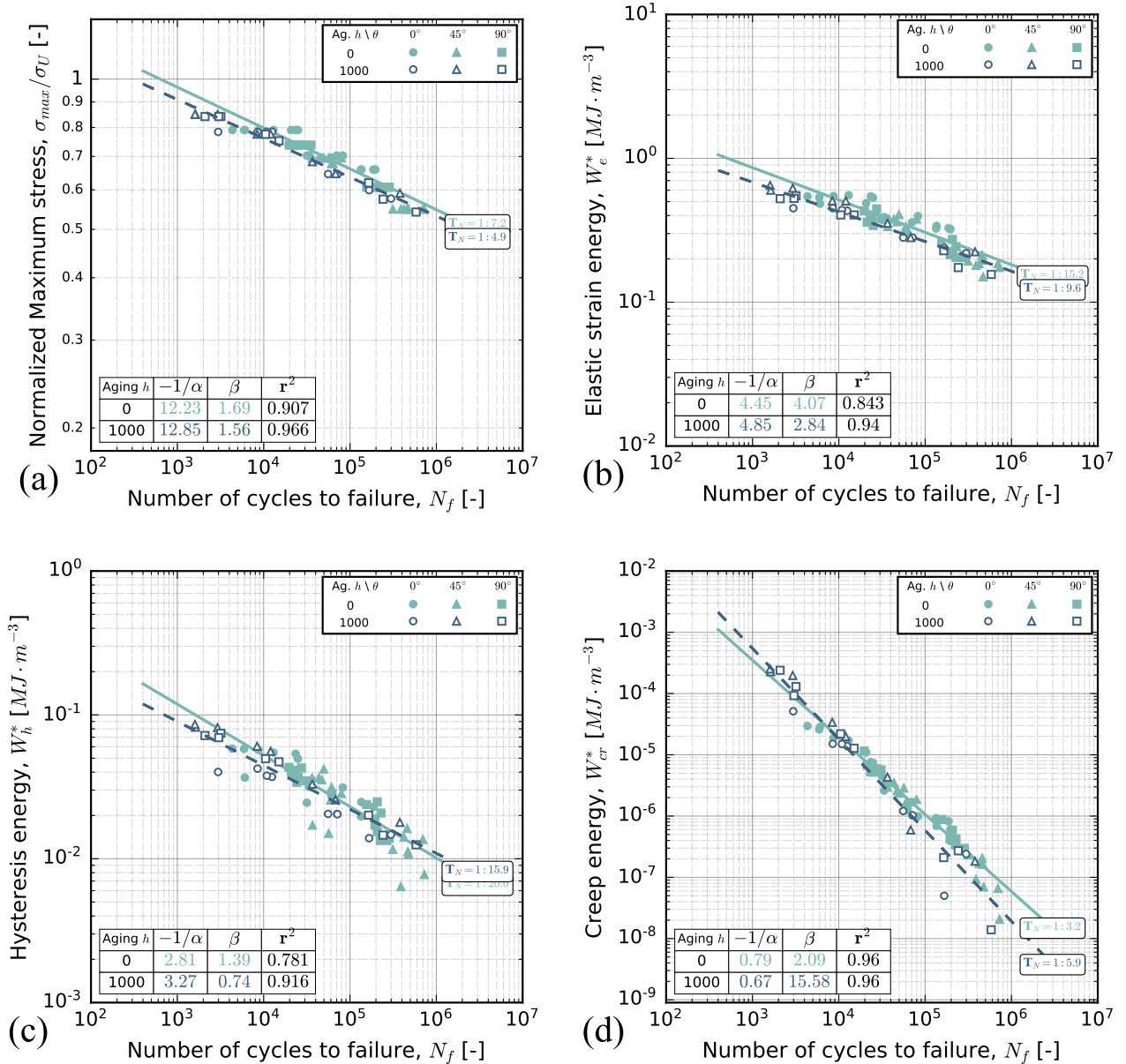


FIGURE 5.16 - Réponse en fatigue du PA66. Courbes de fatigue du matériau non vieilli et vieilli : (a) critère  $\sigma_{max}/\sigma_U$ , (b) critère  $W_e^*$ , (c) critère  $W_h^*$  et (d) critère  $W_{cr}^*$ .

voir une influence directe sur l'étirement local de la matrice. Néanmoins le vieillissement a été fait dans un milieu acide, donc les effets de bords résultant d'effets de diffusion-réaction ne sont pas totalement à exclure. C'est pourquoi, l'analyse est centrée sur les zones en contact direct avec la solution.

### 5.3.1 Caractérisation de l'endommagement en fatigue

Plusieurs zones sont visibles sur les faciès de rupture. Elles sont reportées sur la Figure 5.18, de la plus fragile à gauche (Figure 5.18(a)) à la plus ductile à droite (Figure 5.18(d)). Pour cette dernière, l'aspect est tout de même différent des zones ductiles de la partie *thermique*. Le polymère est très étiré et il semble y avoir peu d'adhésion avec les fibres, ce qui est cohérent avec les observations de la littérature sur ce type de matériau non vieilli conditionné humide, par exemple [ARIF 2014].

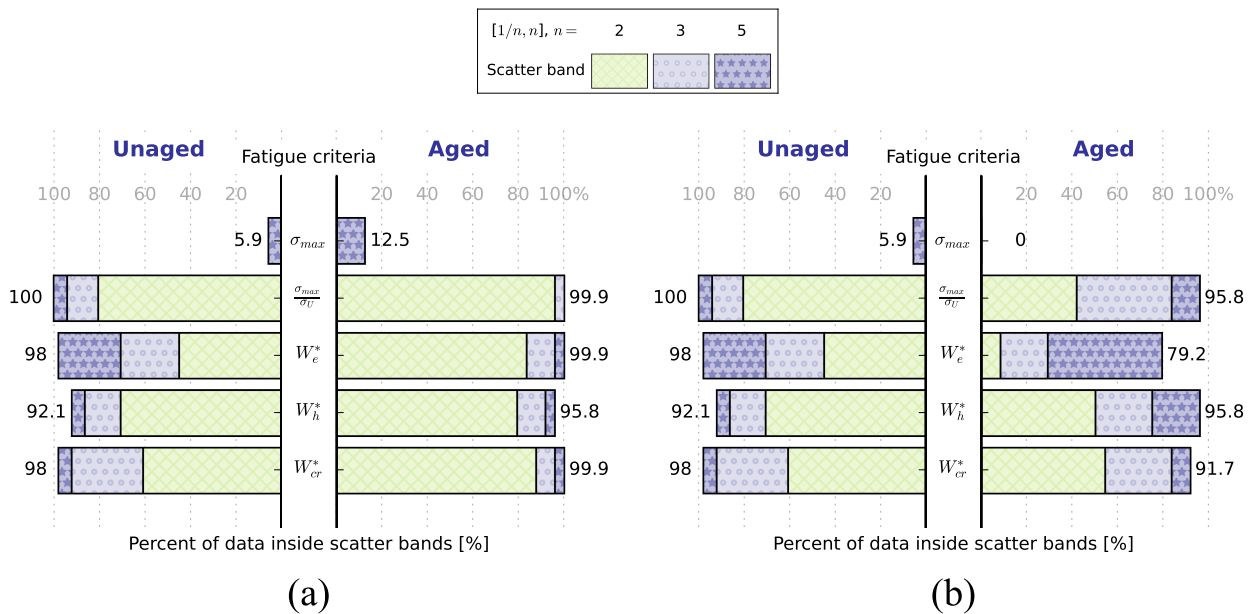


FIGURE 5.17 - Capacités d'unification des critères de fatigue choisis : représentation sous forme d'histogramme montrant la proportion relative des données dans chaque bande de dispersion (facteurs 2, 3 et 5). Identifications réalisées (a) séparément pour chaque état et (b) à partir de l'état non vieilli en combinant les 3 orientations (0, 45 et 90°). Cas du PA66 testé à 60°C RH90.

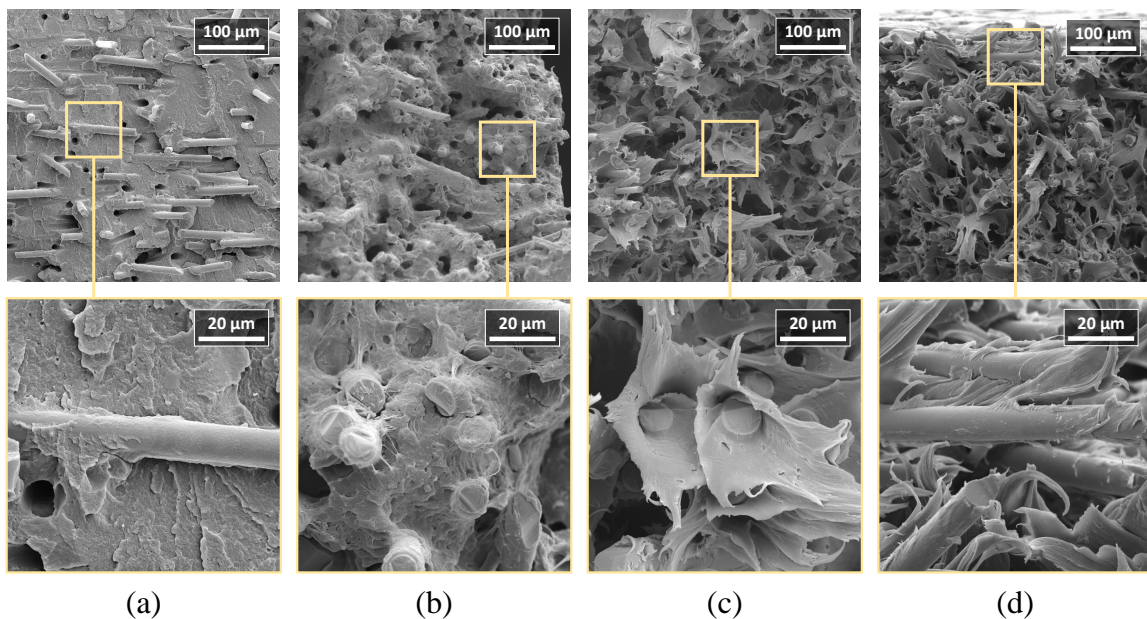


FIGURE 5.18 - Zones caractéristiques de faciès de rupture des thermoplastiques chargés en eau : (a) fragile, (b) microductile, (c) centre ductile et (d) bord ductile.



Des échantillons vieillis ont été observés dans les mêmes conditions. Si ces derniers sont à première vue très similaires en termes d'aspect général (à l'échelle de la section utile), ils présentent une singularité visible à un plus fort grossissement comme illustré sur la Figure 5.19(b). Celle-ci montre deux zones en coin et en bordure pour deux échantillons, non vieilli à gauche et vieilli à droite, sollicités et rompus en fatigue à 60°C RH90. En effet, le pourtour des échantillons vieillis affiche un important déchaussement des fibres, bien plus que dans les zones éloignées du bord qui sont quasi-identiques pour les deux états. Cette zone en bordure se distingue par des fibres apparentes bien plus longues et par une augmentation du nombre de trous après déchaussement des fibres, ce qui suggère une faible adhésion des fibres à la matrice dans cette zone. L'inspection de la bordure a permis de vérifier que cette zone s'étend sur l'entièreté du pourtour comme indiqué sur l'image complète du faciès à droite de la Figure 5.19(b).

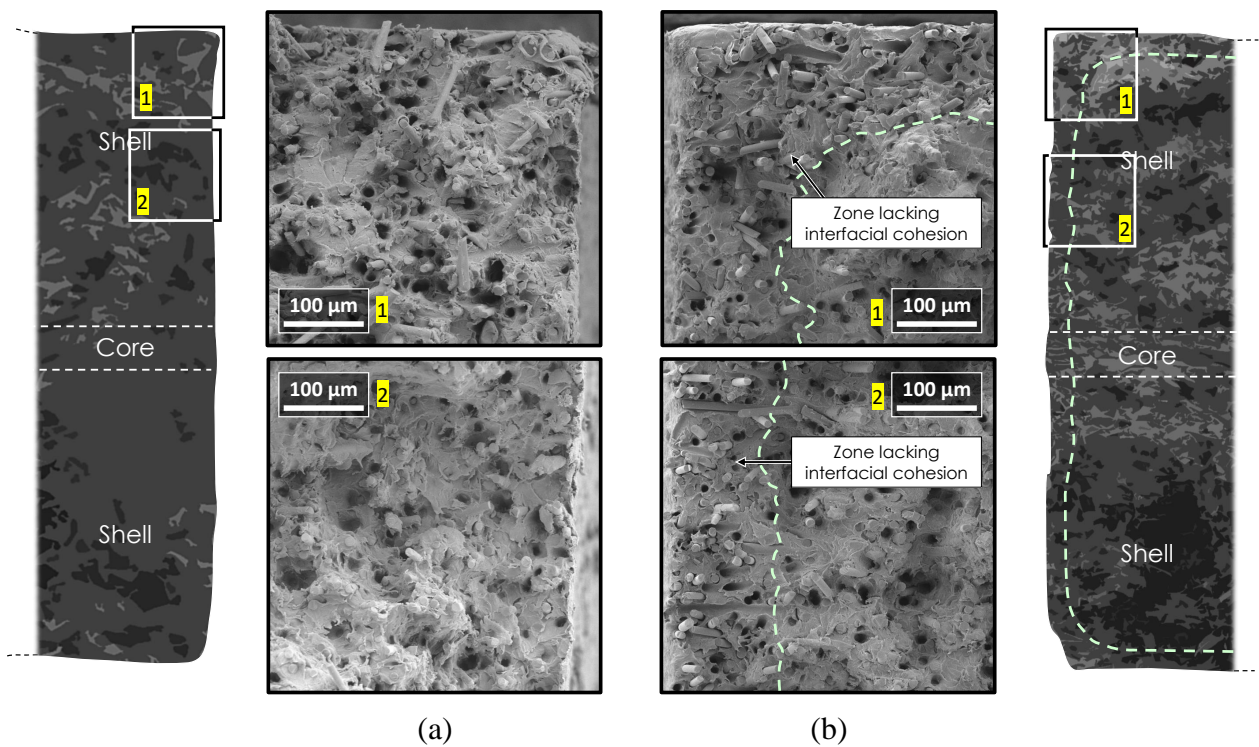


FIGURE 5.19 - Faciès de rupture de PA66 orienté à 0° et rompus en fatigue à RH90; 60°C : (a) échantillon non vieilli et (b) échantillon vieilli. Zones d'observations en périphérie de la zone de peau : (1) coin et (2) flanc des échantillons.

Ce type de zone, appelée « zone de faible adhésion » dans la suite, ne se limite pas aux zones d'aspect ductile mais est aussi visible sur celles d'apparence fragile, aussi bien dans la couche de peau comme la couche de cœur (Figures 5.20(a) et 5.20(b)). Dans ce dernier cas, il est d'ailleurs plus facile de distinguer la « limite » entre les deux zones (faible et forte adhésion). Un zoom sur les fibres (Figures 5.20(a) et 5.20(b)) et sur les zones d'interface, ayant gardé la forme des fibres (Figure 5.20(c)), montre un état de surface lisse quasiment dénué de résidus matriciels.

Une explication allant dans le sens de ces observations serait la dégradation chimique de l'interface (i.e., de l'agent de couplage) par les composés acides présents dans la solution. Cette hypothèse est cohérente avec les observations du Chapitre 3 (Figure 3.35) qui montrent

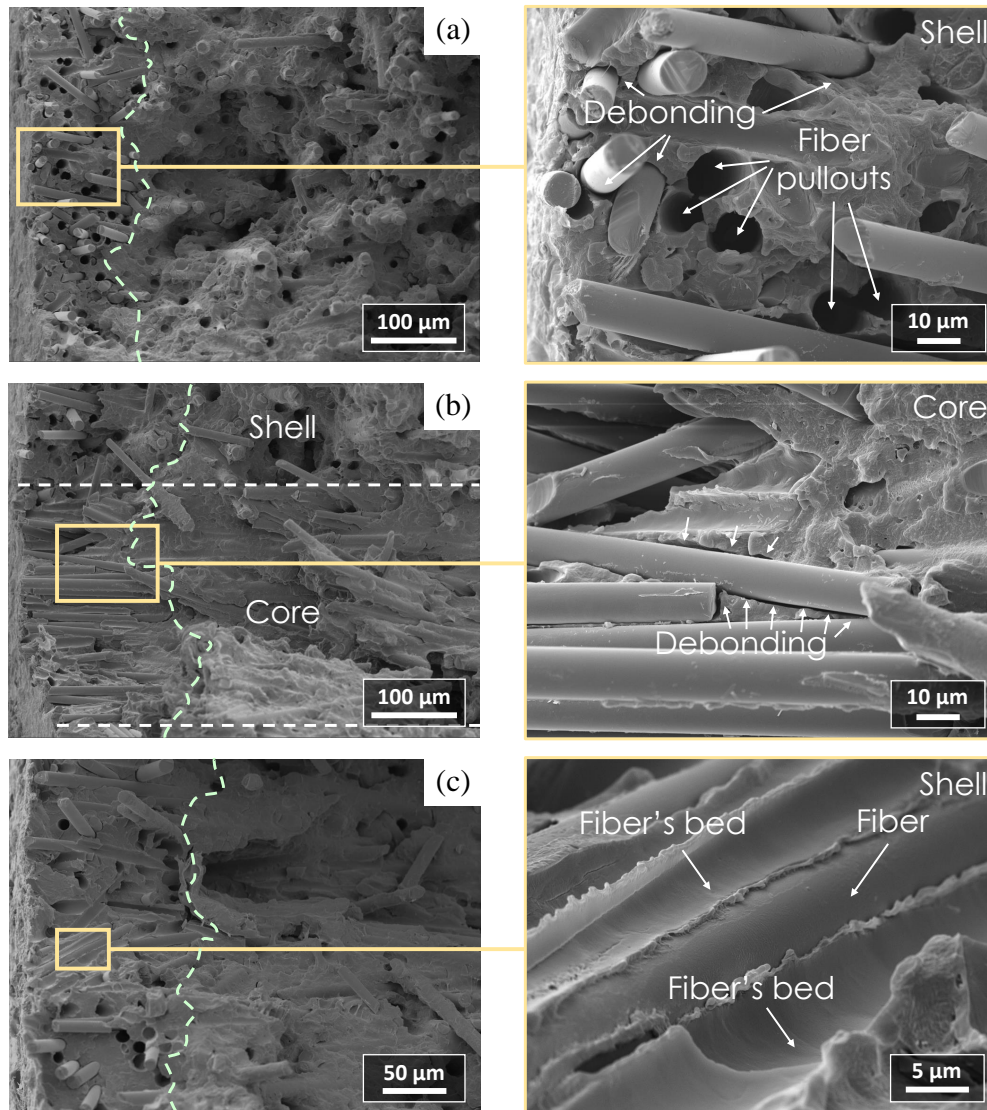


FIGURE 5.20 - Zoom avec un fort grossissement sur le pourtour d'un échantillon de PA66 orienté à  $0^\circ$  vieilli rompu en fatigue à RH90 ;  $60^\circ\text{C}$  : (a) zone de peau, (b) zone de cœur et (c) cluster de fibres non orientées dans la direction de chargement.

une absence d'attaque chimique de la matrice en surface des échantillons. La diffusion de certaines espèces acides au sein d'autres matériaux polyamides non renforcés (PA11) ayant déjà été montrée dans la littérature [HOCKER et al. 2014], il est possible que ce soit le cas ici. Ceci est en accord avec l'absence de manifestation de ce phénomène loin des bords, suggérant un mécanisme corrélé avec le temps d'immersion. Ceci a pu être confirmé par des observations menées sur des échantillons en immersion dans la solution EGR et sollicités en fatigue, Figure 5.21. Sur cette figure, des échantillons orientés à  $45^\circ$  et  $90^\circ$  sont présentés mais les conclusions sont valables pour l'orientation à  $0^\circ$ . Les échantillons initialement non vieillis (à gauche de la figure) ne présentent pas de zone dégradée, à la différence des échantillons vieillis (à droite de la figure), et ce, malgré un temps d'immersion de 22 et 12 h à  $45^\circ$  et  $90^\circ$  respectivement.

La taille de la zone de faible adhésion visible sur la Figure 5.21 est semblable avec celles visibles sur les Figures 5.19 et 5.20. Pour vérifier si une corrélation existe entre la taille et



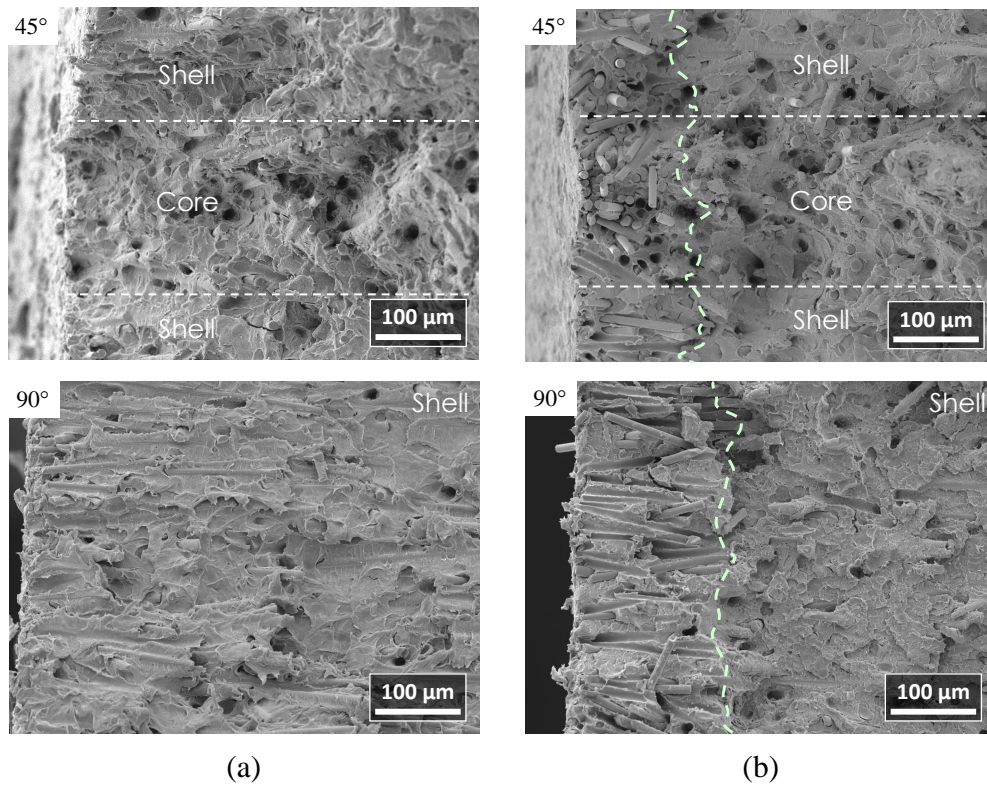


FIGURE 5.21 - Faciès de rupture de PA66 rompus en fatigue dans l'EGR. Zoom sur le pourtour dans une zone ductile : (a) échantillons non vieillis et (b) échantillons vieillis.

l'orientation, des mesures ont été effectuées sur les bords opposés dans le sens de la largeur des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.22.

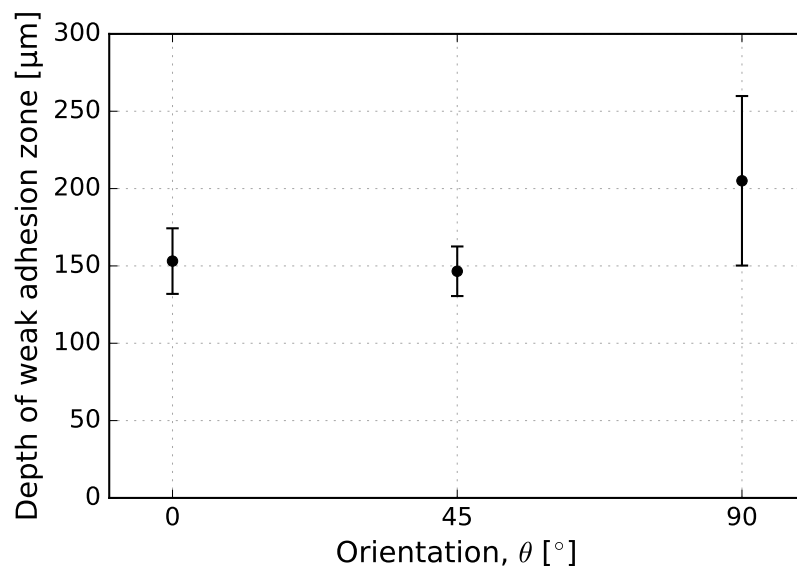


FIGURE 5.22 - Profondeur de la zone de faible adhésion en fonction de l'orientation des échantillons. Mesures selon la largeur (W) des échantillons rompus en fatigue.

Selon la Figure 5.22, la taille moyenne de la zone change en fonction de l'orientation. Elle est plutôt constante à 0 et 45° et présente une dispersion plus faible qu'à 90°. Pour ce dernier cas, la moyenne et la dispersion sont respectivement de 200 et 54 μm contre 151 et 21 μm à 0° (147 et 16 μm à 45°). Une explication de cet écart pourrait être l'existence d'un processus de diffusion via les interfaces matrice-fibres. Une autre hypothèse pour expliquer cette différence

de taille pourrait être celle d'un état de chargement local autour des fibres qui diffère d'une orientation à l'autre. Ceci est en partie conforté par la valeur moyenne pour l'orientation à  $90^\circ$  qui se rapproche de celle de la longueur des fibres pour ce matériau ( $\approx 230 \mu\text{m}$ ). Cela pourrait d'ailleurs expliquer la forte dispersion de taille de la zone de faible adhésion observée pour cette orientation (Figure 5.21) étant donné celle naturellement induite sur la taille des fibres par le processus de mise en forme (cf. Section 1.1.2). Enfin, aucune influence apparente du nombre de cycle n'a pu être détectée au niveau de la taille de la zone de faible adhésion. Ceci suggère que cette zone n'est pas pilotée par le chargement cyclique et qu'il n'y a donc pas de propagation à partir de cette couche mais plutôt un endommagement en volume, ce qui irait dans le sens d'un mécanisme en amorçage.

Cette analyse a été menée sur des échantillons saturés d'eau, donc fortement déformables par rapport aux échantillons secs. Pour compléter ces observations, et notamment vérifier que cette zone est bien dégradée en toute circonstance et pas seulement en présence d'eau, des échantillons vieillis ont été séchés puis rompus en traction monotone. Ce type d'essai est choisi ici pour sa rapidité d'exécution mais aussi pour conforter les observations précédentes, typiquement que la taille de la zone ne dépend pas de la durée de vie donc pas de la contrainte imposée, ce qui devrait en toute logique se retrouver en traction. Pour apporter davantage de poids à ces observations, un échantillon vieilli conditionné humide sollicité dans les mêmes conditions est aussi inclus dans l'analyse.

### 5.3.2 Influence du taux d'humidité : traction monotone

La Figure 5.23 présente une vue comparative du bord des faciès de ruptures d'échantillons orientés à  $90^\circ$  (sec et conditionné RH90) rompus en traction monotone à  $23^\circ\text{C}$ , respectivement à proximité (figure 5.23(a)) et loin (figure 5.23(b)) de la zone d'origine de rupture.

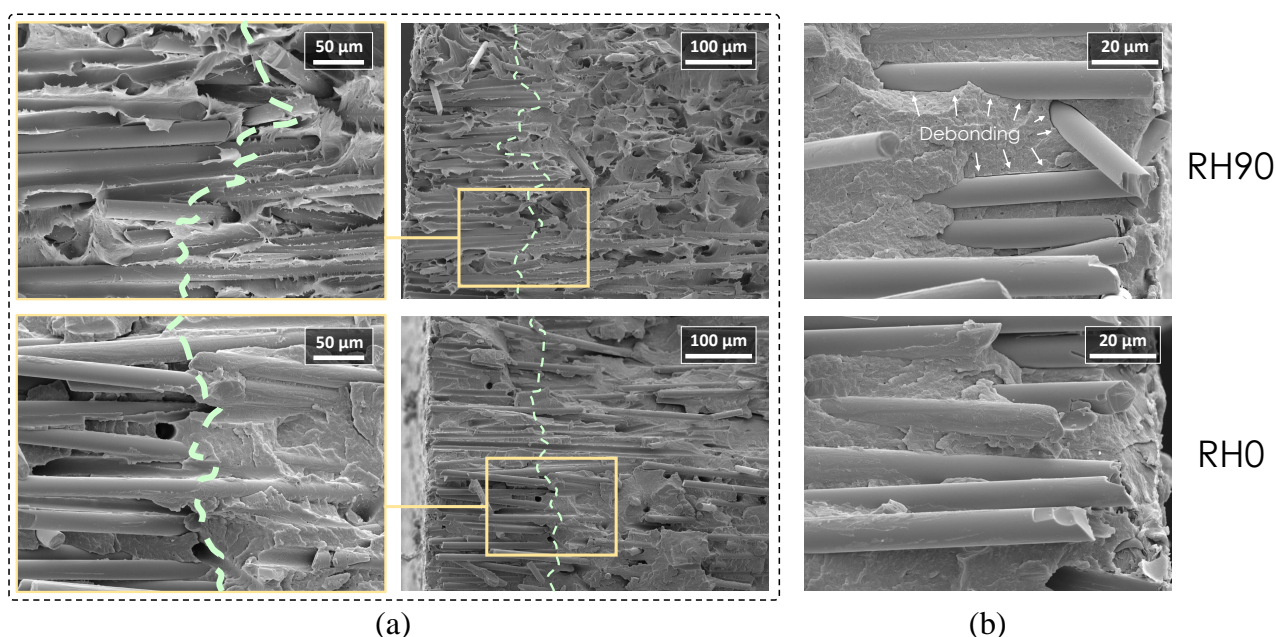


FIGURE 5.23 - Influence de la teneur en humidité sur l'aspect de la zone de décohésion en périphérie d'échantillons de PA66 rompus en traction monotone à  $23^\circ\text{C}$  : (a) proche et (b) loin de la zone d'origine de rupture.

Dans le cas de l'échantillon contenant de l'eau (haut de la figure), la démarcation entre

la zone de faible adhésion et le reste du faciès est plus difficile à déterminer dans la zone d'aspect ductile (proche de l'origine de la rupture) contrairement à celle d'aspect fragile (opposé à l'origine de la rupture). Cette différence s'explique par la combinaison des effets de vieillissement, formation d'une zone de faible adhésion, avec ceux générés par la présence des molécules d'eau qui favorisent le caractère ductile.

Dans le cas de l'échantillon préalablement séchés (bas de la figure), le faciès est entièrement d'aspect fragile. Dans ces conditions, le déchaussement des fibres est toujours favorisé en bordure des échantillons comme montré sur la figure 5.23(a). Les fibres localisées dans ces zones sont toujours, en grande partie, exemptes de matrice. Les bandes creuses laissées par des fibres plus longues que la moyenne permettent de voir un état de surface différent à l'intérieur et à l'extérieur de la zone de faible adhésion comme montré sur la Figure 5.24. En effet, dans le premier cas, la surface est majoritairement lisse tandis que le second affiche un aspect plus rugueux. La transition du premier vers le second coïncide avec la taille moyenne de la zone mesurée en fatigue pour cette même orientation ( $90^\circ$ ) comme reporté en pointillé sur la figure. Ceci confirme que la dégradation apparente de l'interface dans cette zone est due uniquement à l'acidité de la solution et pas à une combinaison de effets de l'acide avec ceux de l'eau.

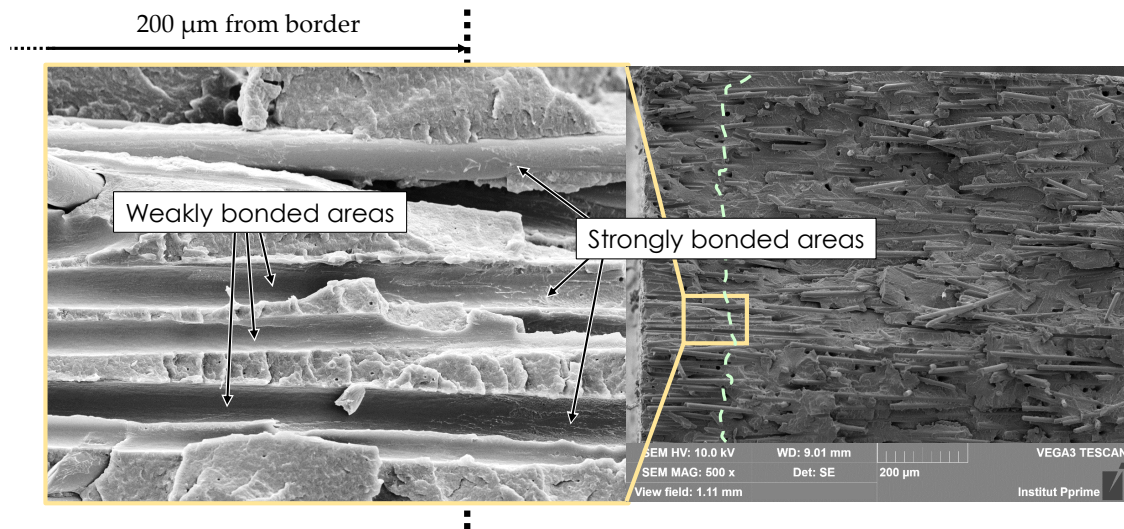


FIGURE 5.24 - Observations avec un fort grossissement des zones à l'interface matrice-fibre par rapport à la taille moyenne de la zone de faible adhésion mesurée à partir du bord des échantillons orientés à  $90^\circ$  vieillis dans l'EGR.

### 5.3.3 Bilan sur l'analyse des faciès du PA66 et lien avec le comportement

Dans cette partie, les faciès de rupture du PA66 ont été observés dans le but d'éclairer la part associée à la présence de molécules d'eau (réaction d'hydrolyse) et celle de l'acidité dans la fragilisation observée sur la réponse macroscopique. Une analyse par MEB centrée sur le bord des faciès a donc été menée puisqu'il s'agit de la zone préférentielle de contact avec les composés acide de la solution. Les observations ont montré qu'il existe une zone de faible adhésion en bordure où les fibres sont nettement moins retenues par la matrice. Il a été remarqué que :



- Cette zone existe indépendamment du type de sollicitation (monotone, fatigue), du niveau de chargement ou encore du taux d'humidité.
- La taille de la zone dépend par contre de l'arrangement et de l'orientation des fibres situées en périphérie. Cette dépendance peut être reliée au fait que l'état de contrainte diffère selon la proximité des fibres (cluster ou non) et leur orientation par rapport à la direction de chargement. La décohésion est en effet favorisée lorsque les fibres sont perpendiculaires à celle-ci [ROLLAND et al. 2016].
- Loin des bords aucun changement apparent n'est visible ce qui suggère l'unique présence du phénomène de fragilisation par hydrolyse.

Ces observations combinées aux résultats en traction et en fatigue suggèrent que les mécanismes à l'échelle du composite sont surtout dépendants du phénomène d'hydrolyse, et donc du comportement de la matrice. Dans le cas contraire, une sensibilité apparente à la zone de faible adhésion aurait été détectée sous forme de propagation à partir du bord et donc visible sur les faciès de rupture.

## 5.4 Influence de la matrice, cas du PA6

Le second objectif de ce travail sur la partie acide était de voir si le choix de matrice pour le matériau composite est de premier ordre avec ce type d'environnement. Il est choisi de présenter les principaux résultats de l'analyse menée en parallèle sur le PA6 sous une forme condensée à des fins de clarté. L'attention est d'abord centrée sur la réponse mécanique et la tenue en fatigue avant de passer aux observations des faciès de rupture. Le point de vue est volontairement axé sur la comparaison avec le PA66. Les conditions d'essais ont donc été choisies afin d'avoir le plus d'homogénéité possible, en particulier par rapport aux positions de prélèvement des échantillons. Il est important de rappeler que les analyses effectuées en amont des essais mécaniques (Chapitre 3) ont permis de montrer qu'il y a très peu de différences en termes d'impact du vieillissement entre les deux composites.

### 5.4.1 Réponse mécanique et tenue en fatigue

La Figure 5.25 présente les courbes monotones pour les 3 orientations du PA6 dans les états vieilli et non vieilli, pour des échantillons prélevés dans la même zone pour chaque orientation. La comparaison des Figures 5.25(a) et 5.25(b) permet de voir que le PA6 est, au même titre que le PA66, fragilisé par le vieillissement. De même, aucune évolution du module de traction n'est observée ce qui est cohérent avec l'absence de variation du taux de cristallinité. Ces tendances sont visibles surtout sur les orientations à 0 et 45° mais l'impact global est légèrement diminué par rapport aux observations sur le PA66. Typiquement, l'orientation à 90° semble ici peu sensible au vieillissement EGR. Elle ne présente pratiquement aucune évolution contrairement à la baisse de 30% observée dans le cas du PA66. Cet écart est plutôt significatif si l'on considère l'ensemble des essais malgré le nombre limité d'essais par orientation.

La Figure 5.26 présente les courbes de Wöhler du PA6 non vieilli et vieilli pour les critères de l'étude avec une présentation quasi-identique à celle de la Figure 5.16. La figure 5.26(a) présente les courbes avec le critère en contrainte maximale, chaque jeu de paramètres ayant

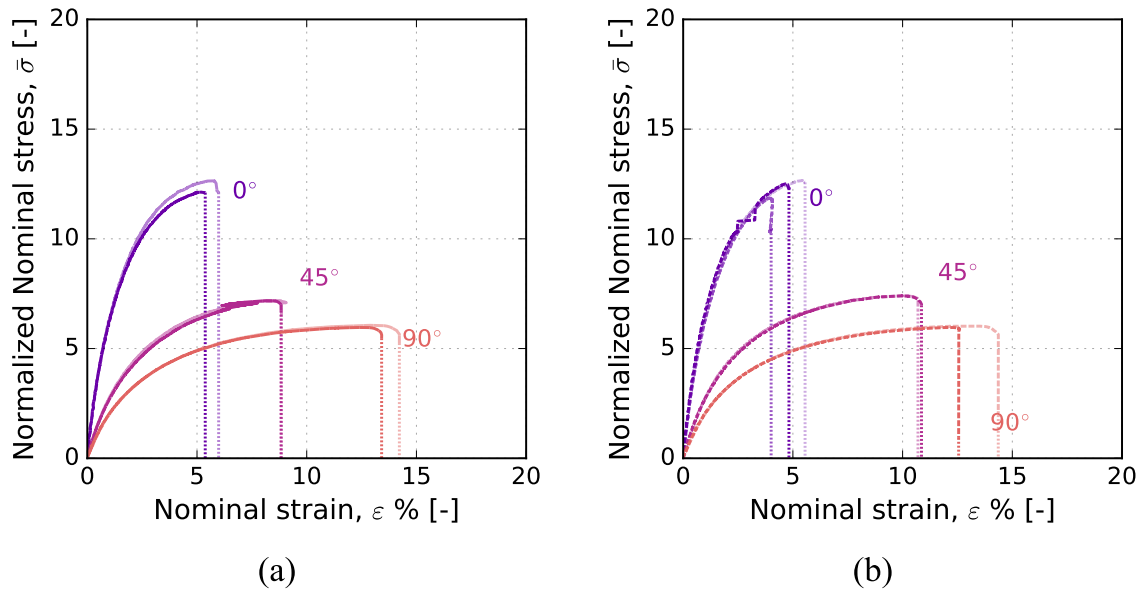


FIGURE 5.25 - Courbes de traction monotones à 23°C RH90 pour les 3 orientations (0, 45 et 90°) du PA6 : (a) non vieilli et (b) vieilli.

été identifié pour chaque orientation et chaque état. Certaines tendances observées dans le cas du PA66 sont retrouvées ici. En effet, le décalage de la courbe de fatigue est plus important pour l'orientation à 0°. Ceci est conforté par l'affichage sur la figure de la position d'extraction pour chaque essai, ce qui montre un écart des points issus de la position 2 (couleur verte) qui est la seule testée dans le cas vieilli. La durée de vie pour cette orientation est donc décalée par rapport aux données dans l'état non vieilli. D'une manière générale, les courbes de fatigue en contrainte du PA6 présentent plus de dispersion que celles du PA66, le maximum rencontré étant pratiquement d'une décade pour les courtes durées de vie de l'orientation à 0°. L'ensemble des résultats suggère que le rajout de points issus de la position 1 dans ce domaine pourrait conduire à décaler davantage la droite de régression. Toutefois, étant donné que les autres orientations présentent peu de différences, les droites de régression étant pratiquement superposées, il ne serait pas étonnant que le décalage global soit inférieur à celui rencontré avec le PA66. En revanche, aucune différence de pente n'est ici observée à 0° dans l'état vieilli, ce qui est pourtant présent dans le cas du PA66. Les critères énergétiques (Figures 5.26(b), 5.26(c) et 5.26(d)) suivent des tendances similaires également mais l'écart dû au vieillissement est encore plus faible. Pour voir une réelle différence avec le PA66, il faudrait multiplier le nombre d'essai qui est tout de même ici limite.

#### 5.4.2 Analyses post-mortem : observations surfaciques des faciès de rupture

La Figure 5.27 montre des images du bord d'un faciès de rupture d'échantillon de PA6 vieilli puis séché et rompu en traction monotone à 23°C. Les images présentées sont toutes centrées sur la même zone, la seule différence étant le grossissement utilisé. Dans cet état, la totalité du faciès possède un aspect fragile. Sur l'image avec le plus fort grossissement (en base de la figure), il est possible de voir que les fibres en bordure ont des zones complètement lisses, à gauche, tout en ayant des zones rugueuses à droite sur la partie plus éloignée sur bord de l'échantillon. De plus, dans ces mêmes zones lisses, il y a peu de contact des fibres

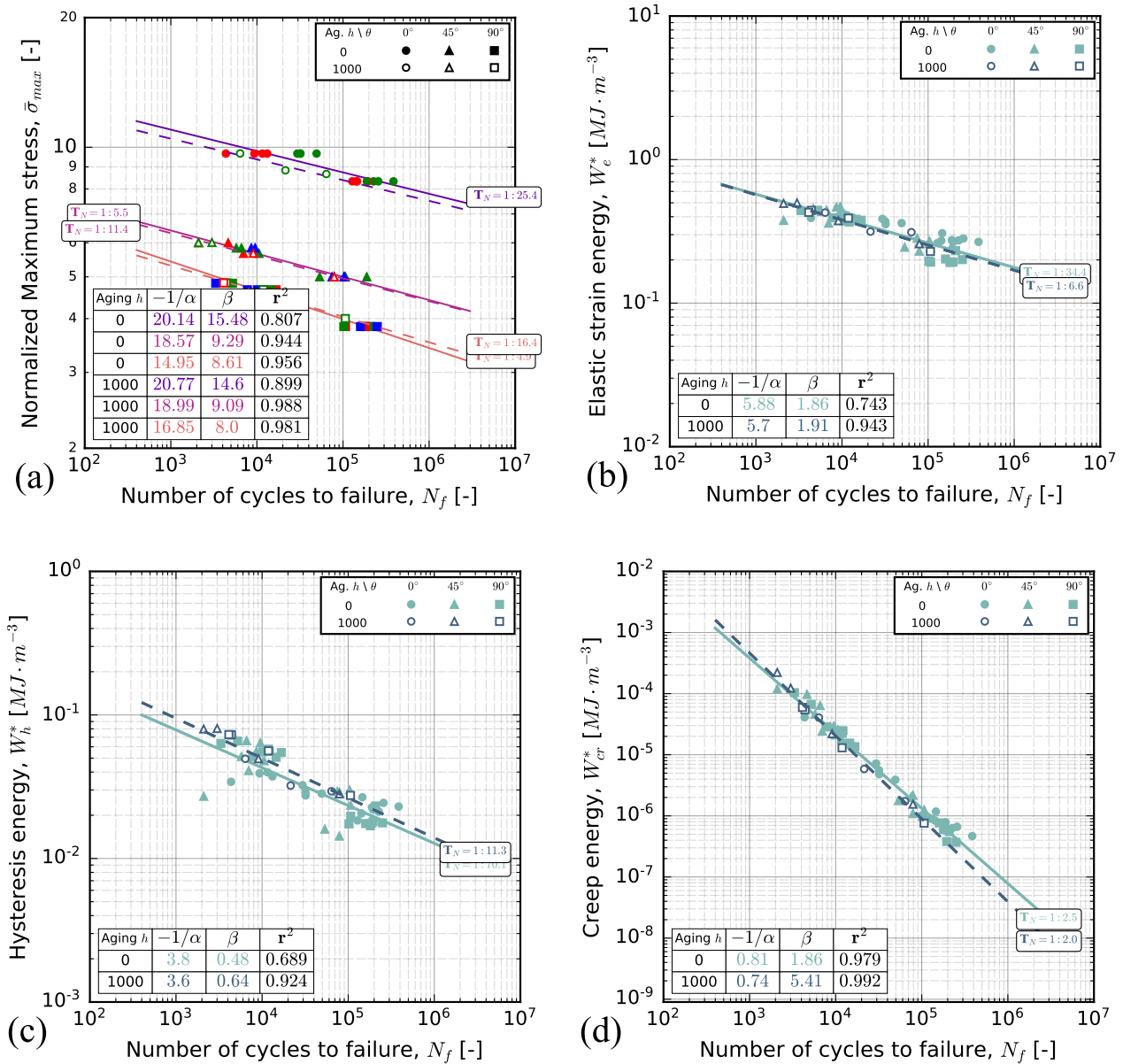


FIGURE 5.26 - Réponse en fatigue du PA6. Courbes de fatigue du matériau non vieilli et vieilli : (a) critère  $\bar{\sigma}_{max}$  avec position prélèvement des échantillons (1 : rouge, 2 : vert et 3 : bleu), (b) critère  $W_e$ , (c) critère  $W_h$  et (d) critère  $W_{cr}$ .



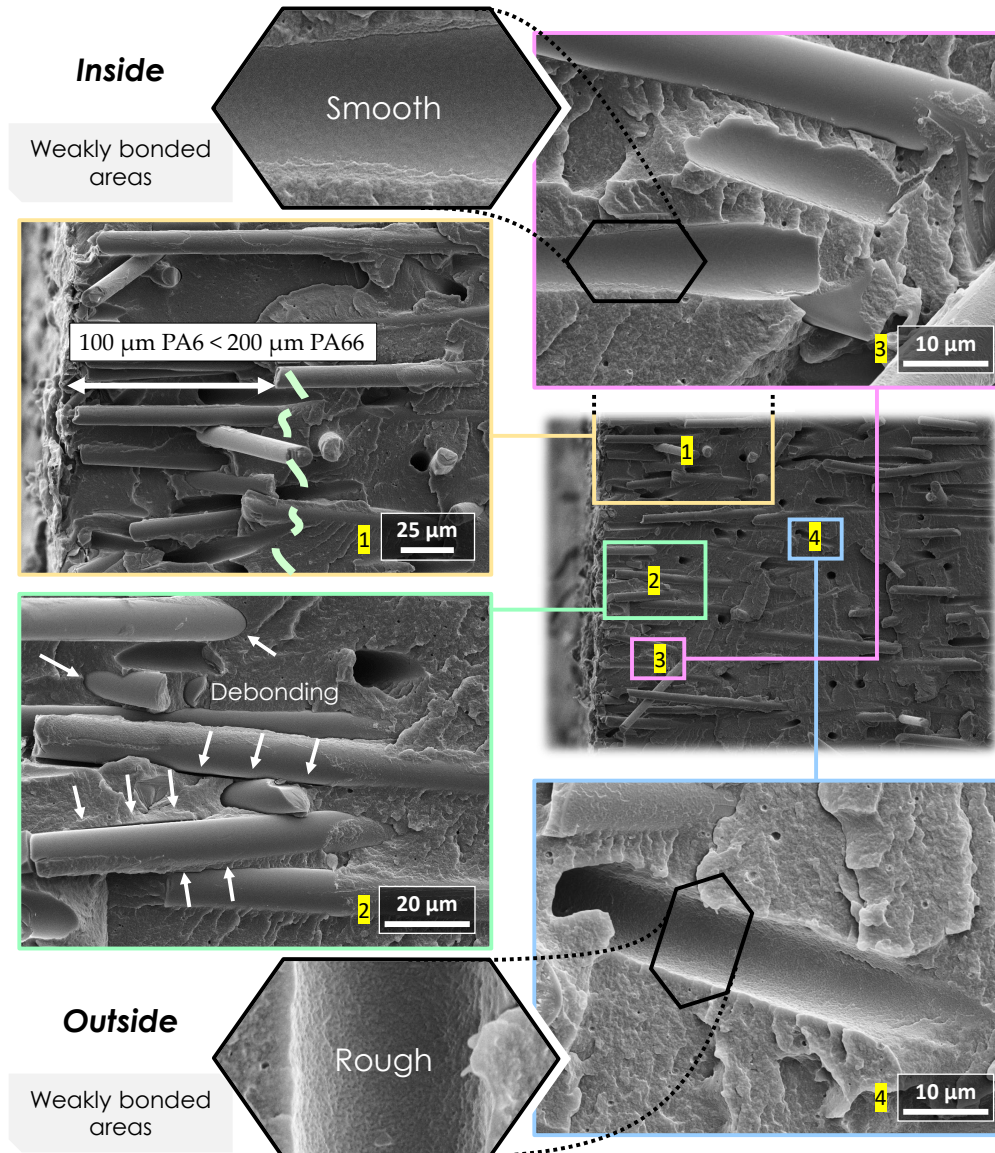


FIGURE 5.27 - Mise en évidence de la présence d'une zone de faible adhésion dans le cas du PA6 sec rompu en traction monotone à 23°C. Zone de peau d'un échantillon orienté à 90°.

avec la matrice comme pointé par les flèches sur la figure. Des bandes creuses laissées par le déchaussement de fibres sont également visibles sur l'image du haut. Tous ces éléments montrent que ce composite est impacté de la même manière que le PA66, ce qui suggère un mécanisme de dégradation similaire pour les deux matériaux. Toutefois, la zone affectée semble plus petite que la précédente (Figure 5.18) pour le même matériau et la même orientation, 100  $\mu\text{m}$  contre 200  $\mu\text{m}$  en moyenne pour le PA66. Des mesures ont donc été effectuées pour comparer la taille des zones. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.28 pour une seule orientation (90°) et pour les deux essais, traction et fatigue, menés respectivement sur des échantillons vieillis secs et conditionnés à RH90.

D'après l'histogramme de la Figure 5.28, la situation est similaire à la précédente. En effet, la taille moyenne de la zone de faible adhésion est peu sensible aux conditions d'essai. Dans le cas du PA6, elle est respectivement à 110  $\mu\text{m}$  en traction et à 120  $\mu\text{m}$  en fatigue. Cette valeur est bien inférieure à celle obtenue avec le PA66 (200  $\mu\text{m}$ ), ce qui suggère une différence de

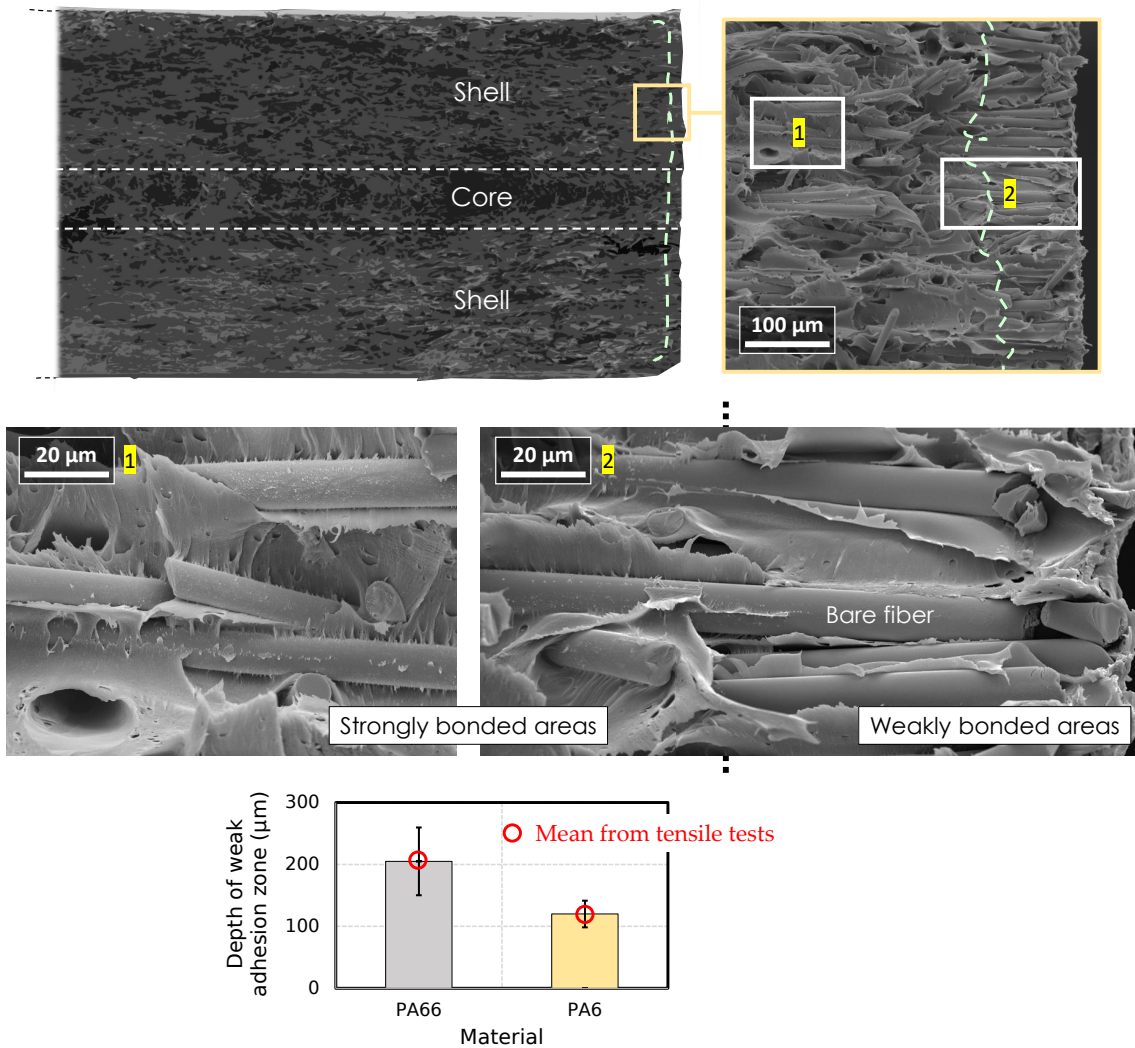


FIGURE 5.28 - Comparaison de la taille de la zone de faible adhésion du PA6 et du PA66 pour l'orientation à 90° : mesures obtenues à partir des faciès de rupture issus des essais de fatigue à RH90 60°C.

cinétique de diffusion au sein de la matrice. Ceci pourrait potentiellement s'expliquer par la différence de nature des deux polyamides.

## 5.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la réponse mécanique et la tenue en fatigue de deux polyamides renforcés, PA6 et PA66, ont été étudiées dans le cas d'un vieillissement en solution acide EGR (pH=2,5 et T=60°C). Cette analyse vient compléter la campagne d'observations des pré-endommagements générés dans ces conditions qui est détaillée au Chapitre 3. Il avait permis de mettre en évidence la faible sensibilité des matrices considérées au caractère acide de la solution EGR, notamment par comparaison avec l'eau déminéralisée dans les mêmes conditions. L'objectif avec ce chapitre était de vérifier si ces tendances se confirment sur la réponse mécanique des matériaux vieilliss.

L'étude de la **réponse monotone** après vieillissement a permis d'observer l'expression d'un seul phénomène de dégradation : la fragilisation qui a été attribuée au vieillissement

hydrolytique de la matrice, par réaction avec les molécules d'eau de la solution EGR. Il a été montré que la présence de composés acides avait tendance à accélérer ce phénomène, ce qui a été vérifié par comparaison des masses après séchage avec celle de composites vieillis dans l'eau.

L'analyse des courbes de Wöhler en atmosphère humide tempérée a permis de démontrer un impact modéré du vieillissement sur la **tenue en fatigue**. Pour des niveaux de contrainte équivalents, la durée de vie dans l'état vieilli est systématiquement plus faible que celle observée dans l'état non vieilli. Cet écart est plus significatif pour l'orientation à 0° et surtout aux petits niveaux de contrainte. Une sensibilité à la position d'extraction des éprouvettes est observée dans ce dernier cas qui se distingue des autres orientations par une plus forte dispersion. Cette caractéristique se retrouve pour les matériaux vieillis, ce qui fait penser à un effet de structure. En revanche, il est différent de celui présenté dans la partie *thermique* puisqu'il n'est pas induit par les conditions de vieillissement mais plutôt par des différences de microstructure, notamment d'alignement des fibres.

L'analyse de l'évolution des grandeurs mécaniques et énergétiques (extraites des boucles contrainte – déformation tout au long de la durée de vie) révèle aucun changement dans l'expression des 3 régimes typiquement observés pour ces matériaux, en particulier l'évolution du module dynamique qui est similaire d'un état à l'autre. De plus, la chute tardive du module permet de légitimer une approche en amorçage. Pour les grandeurs énergétiques, une faible sensibilité à l'orientation est observée indépendamment de l'état considéré, ce qui est très différent de la situation observée pour les essais de la partie *thermique*. Ceci peut potentiellement venir de la différence d'hygrométrie dans chaque cas.

Les **performances de plusieurs critères de fatigue** issus de la littérature ont été regardées pour chaque matériau, avant et après vieillissement. Cette analyse montre qu'il y a très peu d'influence du vieillissement EGR sur les capacités d'unification des critères énergétiques, qui présentent les mêmes performances dans les deux états.

Le **couplage** entre la diffusion d'espèces et la réponse en fatigue a été étudié, via la comparaison des masses avant et après chaque essai, selon deux cas de figure : atmosphère humide et immersion dans l'acide. Il est montré qu'après vieillissement, aucun couplage n'est présent dans le premier cas. Pour l'étude du second, une enceinte résistante aux environnements corrosifs a été spécialement conçue pour faire des essais en immersion dans la solution EGR. La comparaison d'échantillons immergés avec et sans sollicitations mécaniques permet d'affirmer que le couplage est négligeable. En particulier, il a été montré que la prise en masse au cours d'essai en immersion long terme converge vers la valeur à l'équilibre obtenue lors des étapes de vieillissement des échantillons.

Une étude **surfactive** des **mécanismes d'endommagement** a été menée dans le but d'exclure tout autre phénomène que celui de la fragilisation par réaction d'hydrolyse et conforter les observations de la réponse mécanique qui suggèrent une durée de vie majoritairement pilotée en amorçage. En dépit d'un état de surface en apparence identique avant et après vieillissement, une zone de faible adhésion en périphérie des échantillons vieillis est observée. Elle est caractérisée par la présence importante de trous (à 0°) et de bandes creuses (à 90°) laissés par le déchaussement des fibres, ce qui peut s'expliquer par une dégradation de

l'interface. Il est montré qu'elle est indépendante du type de sollicitation (traction monotone, fatigue) et de la quantité d'eau présente dans la matrice puisqu'elle a une taille caractéristique constante en toute circonstance. Néanmoins, elle semble dépendre de l'orientation mais aussi et surtout de la nature de la matrice. Elle est moins grande dans le cas du PA6, ce qui pourrait être attribué à une meilleure stabilité chimique de ce matériau par rapport au PA66. Ceci est conforté par la réponse monotone et le comportement en fatigue qui présentent une fragilisation par hydrolyse moins importante. Il serait alors possible d'expliquer la taille de la zone par une cinétique de diffusion des espèces acides limitée dans ce cas de figure. Malgré tout, l'impact de cette zone ne semble pas être au premier ordre d'un point de vue macroscopique. Au vu de ces résultats, il n'apparaît pas nécessaire de considérer un gradient de propriétés de la surface vers le cœur.

# 6 Intégration des effets de vieillissement dans une approche intégrée d'estimation de la durée de vie en fatigue

## Sommaire

---

6.1	Méthode « Through Process Modelling » (TPM) . . . . .	195
6.1.1	Principe de la méthode . . . . .	195
6.1.2	Mise en place du modèle EF – choix de la discrétisation dans l'épaisseur . . . . .	198
6.1.3	Comportement de la matrice et identification par analyse inverse . . . . .	202
6.1.3.a	Modèle de Maxwell à 4 branches . . . . .	202
6.1.3.b	Philosophie de l'identification . . . . .	203
6.1.3.c	Définition d'un VER pour les simulations EF . . . . .	204
6.1.3.d	Méthode d'optimisation et critères retenus . . . . .	205
6.2	Application au cas du vieillissement thermique . . . . .	208
6.2.1	Identification des paramètres de la loi de la matrice . . . . .	209
6.2.1.a	Cas du RedSV50 non vieilli . . . . .	209
6.2.1.b	Bilan des campagnes d'identification pour les deux matériaux et chaque état . . . . .	214
6.2.2	Courbes de fatigue numériques . . . . .	216
6.2.3	Prise en compte du niveau de contrainte . . . . .	220
6.2.3.a	Méthodologie . . . . .	220
6.2.3.b	Choix de la branche à modifier . . . . .	221
6.2.4	Prédiction des durées de vie . . . . .	225
6.3	Application au cas du vieillissement acide . . . . .	227
6.3.1	Identification des paramètres de loi viscoélastique de la matrice . . . . .	228
6.3.2	Courbes de fatigue numériques . . . . .	228
6.4	Bilan et discussions sur l'application visée . . . . .	230

---

Au cours des précédents chapitres, il a été montré que les vieillissements étudiés, thermique et EGR, ont une influence sur la tenue en fatigue des matériaux de l'étude qui s'exprime de manière variable selon le critère de fatigue considéré (cf. Sections 4.4 et 5.2). L'un des



enjeux de ce travail est de confronter ces résultats expérimentaux avec les résultats prédits par un outil de dimensionnement en fatigue basé sur la méthode TPM (*Through Process Modelling*). Cette approche chaîne les différentes étapes nécessaires au dimensionnement en fatigue : de la simulation du procédé d'injection jusqu'à l'estimation de la durée de vie à partir d'un critère de fatigue. Cet outil a été mis en place et développé à l'Institut Pprime par [KLIMKEIT et al. 2011b]. Il a ensuite été confronté à différentes situations qui ont permis d'améliorer ses capacités prédictives, notamment à haute température [FOUCHIER et al. 2019] et sous chargement multiaxial [GOUTAL 2020]. Jusqu'à maintenant, les études ont toutes porté sur des matériaux non vieillis. Pour les matériaux vieillis, aucune tentative n'a été menée avec le présent outil ni même par d'autres approches dans la littérature centrée sur les thermoplastiques renforcés. La question de l'intégration des effets du vieillissement n'est donc pas résolue et sera donc abordée ici. Deux voies sont envisageables pour prendre en compte ces effets : soit via l'utilisation d'une loi de comportement du matériau vieilli ou soit via l'adaptation de critères de fatigue. Ces voies n'interviennent pas au même endroit dans la chaîne de dimensionnement et sont donc confrontées à certaines limitations, principalement dues à des verrous scientifiques non levés. La première approche est la plus intuitive, c'est donc celle-ci qui est considérée en premier.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter dans un premier temps cette méthode puis, dans un second temps, de l'appliquer aux matériaux de l'étude. Il est proposé en préambule, de résumer les points marquants des précédentes études [KLIMKEIT et al. 2011b; FOUCHIER et al. 2019; GOUTAL 2020] pour mettre en évidence la démarche globale et les différences avec le présent travail. Après une première partie dédiée à la mise en place du modèle, le vieillissement thermique et le vieillissement EGR sont étudiés séparément étant donné qu'ils sont phénoménologiquement très distincts. Enfin, une dernière partie est dédiée à la discussion autour de l'application visée qui représente tout de même une situation assez éloignée de celle des éprouvettes uniaxiales de l'étude.

## 6.1 Méthode « Through Process Modelling » (TPM)

### 6.1.1 Principe de la méthode

Le principe de la méthode TPM peut être résumé par la Figure 6.1. Elle est constituée de trois étapes successives dont les ingrédients inhérents spécifiques sont modifiables sans fondamentalement modifier le fonctionnement global de l'approche. Il est proposé de faire un éventail des différentes spécificités propres à chaque étape.

La première étape consiste en la détermination du comportement effectif du composite. L'approche TPM se base sur un calcul micromécanique sans modéliser discrètement les fibres. Le comportement effectif est donc déterminé en chaque point de la structure via un processus d'homogénéisation en champ moyen qui nécessite de connaître le comportement de chaque phase en présence (ici les fibres et la matrice) ainsi que l'organisation spatiale des fibres dans le composite. L'orientation des fibres est étroitement dépendante de la géométrie de la pièce et peut être déterminée par deux approches : par simulation du procédé d'injection ou par mesure expérimentale. Si la première approche est pour l'heure favorisée dans le cas de géométries complexes (formes coudées, angles, épaisseur variables...), elle manque encore



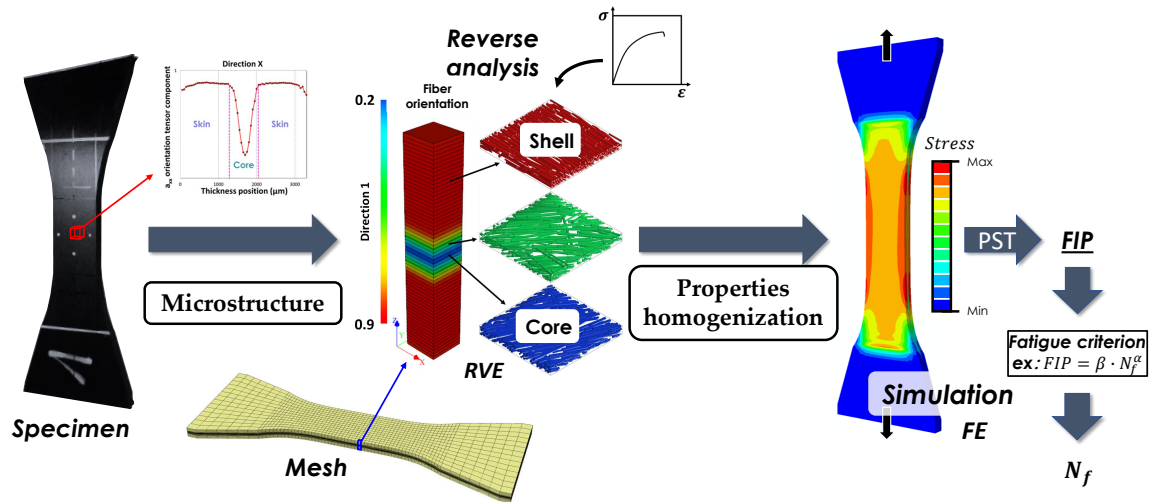


FIGURE 6.1 - Cheminement de la démarche de dimensionnement par la méthode TPM.

de précision ce qui peut mener à des écarts avec les mesures expérimentales (cf. Annexe A). Dans ce travail, la TPM va être déployée pour des chargements uniaxiaux sur éprouvettes Dogbone pour lesquelles des mesures expérimentales sont disponibles et permettront de s'affranchir des erreurs susmentionnées. Pour rappel, le profil de la composante 11 moyenne du tenseur d'orientation des fibres dans la direction d'injection de chaque matériau, fourni par le partenaire industriel, est présenté à la Figure 2.4. Le comportement des composites thermoplastiques est essentiellement piloté par la matrice, dont le comportement non linéaire viscoélastique-viscoplastique est complexe. Les fibres de verre courtes sont généralement considérées purement élastiques isotropes, avec des propriétés connues et peu variables dans la littérature dédiée aux polyamides renforcés. Tout repose donc sur l'identification du comportement de la matrice. Dans le cadre de la TPM, où un processus d'homogénéisation est déployé pour l'estimation du comportement effectif du composite, l'utilisation d'une loi viscoélastique-viscoplastique pour la matrice n'a pas été retenue dans ce cas pour trois raisons. La première est que la méthode d'homogénéisation ne donne qu'une estimation (i.e., non exacte) du comportement effectif, la seconde est liée à la complexité de l'identification des paramètres d'une telle loi et enfin, la troisième, est liée aux temps de calcul qu'il est souhaitable de minimiser pour une application dans l'industrie. Des lois plus classiques ont dans cet esprit été utilisées dans les travaux antérieurs : élastique [KLIMKEIT et al. 2011b], puis viscoélastique, de type Maxwell généralisé (MG)(Section 6.1.3.a), dans les travaux plus récents de [FOUCHIER et al. 2019] et [GOUTAL 2020]. Dans ces deux derniers cas, l'identification des paramètres de la loi viscoélastique de la matrice se faisait par analyse inverse, de sorte à ce que la réponse simulée du composite après quelques cycles de chargement (respectivement 2 et 3) corresponde à la réponse expérimentale du composite à mi-vie. Dans le présent travail, une loi viscoélastique linéaire de type MG sera conservée. Le choix du nombre de branches du modèle, qui conditionne la complexité du processus d'identification, sera abordé dans la Section 6.1.3.b.

La deuxième étape consiste à effectuer le calcul numérique à partir des ingrédients issus de l'étape précédente, à savoir, le comportement de chaque phase et les paramètres des fibres (orientation, densité, facteur de forme et densité massique). Ce calcul vise à obtenir

les champs mécaniques (contrainte, déformation) macroscopiques au sein de la pièce (ou échantillon) étudié en vue de déterminer le FIP (Fatigue Indicator Parameter) en entrée du critère de fatigue. Étant donné l'objectif d'application industrielle de l'approche, ce sont des logiciels commerciaux qui sont utilisés. Le calcul par éléments finis (EF) est généralement réalisé avec le logiciel Abaqus, qui appelle le logiciel Digimat, lequel permet d'effectuer le processus d'homogénéisation en champ moyen. Cette procédure dans Digimat est effectuée en transformant le problème viscoélastique linéaire en un équivalent élastique par transformée de Laplace-Carson qui est exacte, et permet l'utilisation d'un schéma linéaire (ici Mori-Tanaka, [MORI et TANAKA 1973]) couplé à une approximation orthotrope de fermeture (cf. Annexe A, [CINTRA et TUCKER III 1995]) utilisée pour reconstruire le tenseur d'orientation d'ordre 4 depuis le tenseur d'orientation d'ordre 2. L'inversion de la transformée est ensuite effectuée par méthode de collocation [SCHAPERLY 1962], ce qui permet de revenir dans le domaine temporel afin d'obtenir les propriétés effectives du composite à chaque pas de temps. La géométrie de la pièce est donc maillée, ici avec des éléments 3D de type C3D8 (i.e., 8 points d'intégration à interpolation linéaire) comme dans les travaux de [GOUTAL 2020], et à chaque élément dans l'épaisseur est attribué le tenseur d'orientation d'ordre 2 des fibres, lequel est interpolé à partir de mesures expérimentales. La finesse de discrétisation dans l'épaisseur a un impact sur la qualité de restitution de l'orientation dans l'épaisseur. Cette phase, gérée par le logiciel Digimat, sera détaillée à la Section 6.1.2. Le calcul Abaqus, faisant appel à Digimat, est réalisé sur un nombre de cycles limité, censé néanmoins correspondre à un état stationnaire, avant de pouvoir ensuite appliquer le critère de fatigue.

La dernière étape consiste à post-traiter les résultats numériques afin de déterminer la valeur du FIP requis en entrée du critère de fatigue, ici de type loi puissance (Équation 6.1) qui mène à la prédiction de la durée de vie,  $N_f$ .

$$N_f = (\text{FIP}/\beta)^{1/\alpha} \quad (6.1)$$

Le choix du FIP parmi l'éventail disponible dans la littérature est notamment lié à la finesse du modèle de comportement utilisé pour le composite, elle-même résultante de la loi choisie pour la matrice. Le post-traitement des champs pour calculer le FIP en entrée du critère retenu peut être réalisé de différentes manières. En effet, les grandeurs mécaniques sont extraites et le FIP calculé aux points d'intégration avant d'être moyenné sur des volumes plus ou moins larges selon la stratégie d'application du critère. La Figure 6.2 illustre le calcul du FIP selon une approche (locale) de type point chaud et sur un volume plus étendu. Le volume retenu dans le cadre de ce travail sera précisé en Section 6.1.3.c. Les informations récoltées grâce au calcul sont donc plus riches que l'expérience, où les données sont généralement récupérées en surface (de la partie utile pour une éprouvette). De plus, toutes les composantes des tenseurs mécaniques sont accessibles et peuvent donc être prises en compte dans le calcul du FIP aux points d'intégration, permettant ainsi le passage d'un FIP uniaxial, seule donnée généralement accessible expérimentalement, à un FIP multiaxial. Typiquement, pour les énergies de déformation élastique et d'hystérèse (cf. Section 2.3.4), le calcul permet de sommer toutes les composantes impliquées comme illustré par l'Équation 6.2 (énergies notées  $w$  ici).

$$W_{\text{mult}} = w_{11} + w_{22} + w_{33} + 2 \times (w_{12} + w_{13} + w_{23}) \quad (6.2)$$

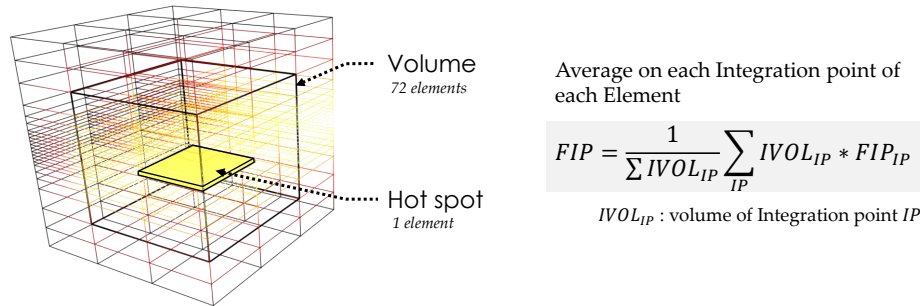


FIGURE 6.2 - Deux exemples de stratégies pour moyenniser le FIP à partir d'un calcul élément finis Abaqus.

### 6.1.2 Mise en place du modèle EF – choix de la discrétisation dans l'épaisseur

Dans le cadre de ce travail, la TPM est appliquée aux éprouvettes Dogbone sous chargement uniaxial. Le modèle de l'éprouvette est défini selon les dimensions expérimentales (cf. Figure 2.1) avec toutefois une épaisseur constante fixée à 3 mm, ce qui diffère de l'expérience ( $\pm 0,1$  mm). Le maillage doit être suffisamment raffiné dans le plan pour capter correctement les champs dans la zone utile et aux congés de raccordement, mais aussi dans l'épaisseur pour pouvoir interpoler correctement le tenseur d'orientation des fibres depuis les mesures expérimentales. Pour ces raisons, le maillage des travaux de [GOUTAL 2020], Figure 6.3, a été gardé puisqu'il est bien optimisé dans l'arrangement des éléments (952 au total) selon le plan X-Y.

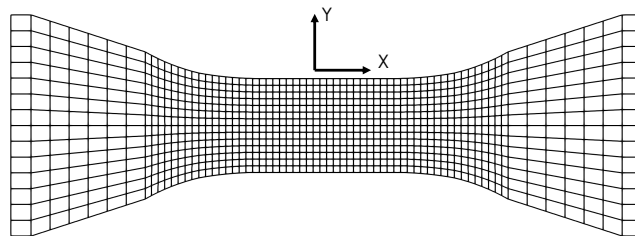


FIGURE 6.3 - Vue du maillage des éprouvettes Dogbone - plan X-Y.

En revanche, des modifications ont dû être apportées au maillage dans l'épaisseur pour améliorer la prise en compte du tenseur d'orientation des fibres. En effet, l'interpolation du tenseur d'orientation des fibres est réalisée par palier (i.e., par élément) en considérant les points expérimentaux qui sont situés dans l'environnement proche des éléments. Ainsi, dans le cas où un élément est assez petit pour se positionner entre deux points successifs de mesure, le tenseur d'orientation attribué à cet élément correspond à la moyenne des tenseurs aux points de mesures. Dans le cas où un élément est à cheval sur plusieurs mesures, son tenseur d'orientation équivaut à la moyenne des tenseurs pondérés aux points de mesures par la taille de la zone incluse dans l'élément. Cette procédure a été automatisée avec un script Python dans les précédents travaux. La Figure 6.4 illustre pour le RedSV50, l'interpolation effectuée à partir du maillage de 10 éléments dans l'épaisseur considéré dans les travaux de [GOUTAL 2020]. Elle montre qu'il ne permet pas de capter les variations autour et dans la zone de cœur de l'éprouvette, ce qui mène à une mauvaise correspondance entre la composante mesurée expérimentalement et la valeur numérique.

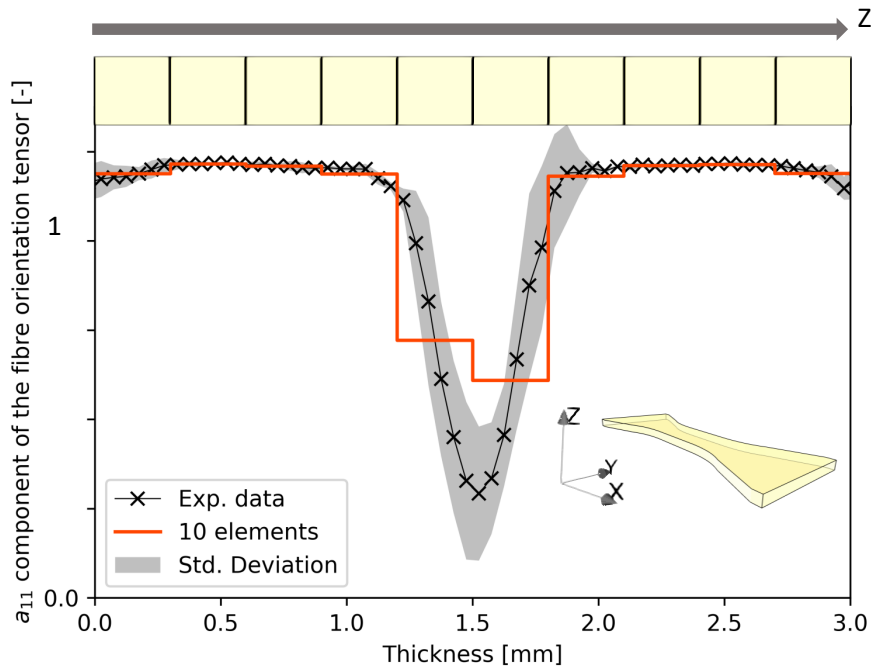


FIGURE 6.4 - Comparaison des valeurs interpolées et expérimentales de la composante  $a_{11}$  du tenseur d'orientation des fibres avec un maillage de 10 éléments de taille constante dans l'épaisseur. Exemple du RedSV50.

Pour remédier à ce problème, le choix a été fait de raffiner le maillage au fur et à mesure du rapprochement vers le centre de l'éprouvette. Plusieurs discrétisations évolutives dans l'épaisseur ont été testées en respectant la taille minimale possible correspondant à la fenêtre de mesure expérimentale, c'est-à-dire 0,05 mm. Elles impliquent entre 10 à 22 éléments, ce qui correspond respectivement à 9 520 et 20 944 éléments pour une éprouvette entière, et donc inévitablement à une augmentation significative du temps de calcul. Comme montré sur la Figure 6.5, le profil expérimental de la composante  $a_{11}$  est pratiquement symétrique par rapport à l'axe médian (1,5 mm). Ainsi, pour limiter l'augmentation de la taille et de la durée des calculs, les profils expérimentaux à gauche et à droite de l'axe médian ont été moyennés et appliqués à une moitié d'éprouvette munie d'une condition de symétrie dans l'épaisseur (déplacement  $u_z = 0$  sur la face supérieure dans le plan X-Y). Les résultats d'interpolation de la composante  $a_{11}$  du tenseur d'orientation ainsi obtenus pour les différentes discrétisations testées sont représentés sur la Figure 6.5. Sur cette figure, l'évolution de la composante  $a_{11}$  est clairement mieux reproduite par les discrétisations avec davantage d'éléments, la meilleure étant celle avec 22 éléments dans l'épaisseur.

Afin de choisir la discrétisation, un calcul élément finis en traction a été réalisé pour chacune des discrétisations en utilisant la microstructure du RedSV50 comme référence. Ils ont tous été réalisés avec la demie éprouvette en utilisant les conditions limites montrées sur la Figure 6.6. Les têtes de l'éprouvette sont donc ici considérées indéformables et des points de références associés aux nœuds situés dans ces zones permettent de bloquer d'un côté (direction  $-x$ ) et d'imposer le chargement de l'autre (direction  $+x$ ). Ce dernier est appliqué via une force concentrique notée  $CF_{11}$ , recalculée pour correspondre à la valeur de la contrainte visée pour une section constante de  $42 \text{ mm}^2$  pour l'éprouvette.

Dans ces calculs, la matrice est considérée viscoélastique linéaire (avec des paramètres

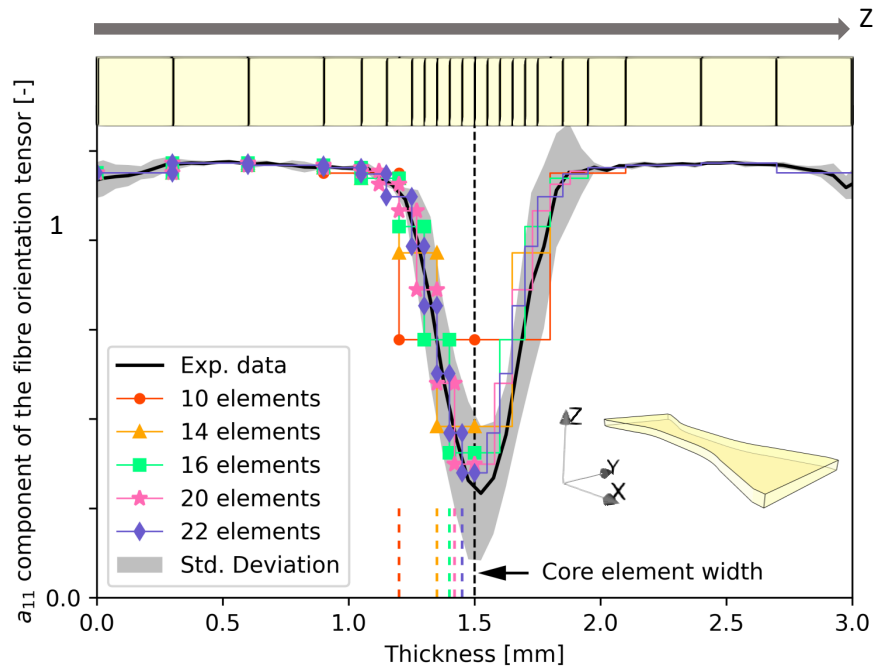


FIGURE 6.5 - Comparaison des valeurs interpolées et expérimentales de la composante  $a_{11}$  du tenseur d'orientation des fibres avec un maillage évolutif dans l'épaisseur, pour différentes discrétisations allant de 10 et 22 éléments. Exemple du RedSV50.

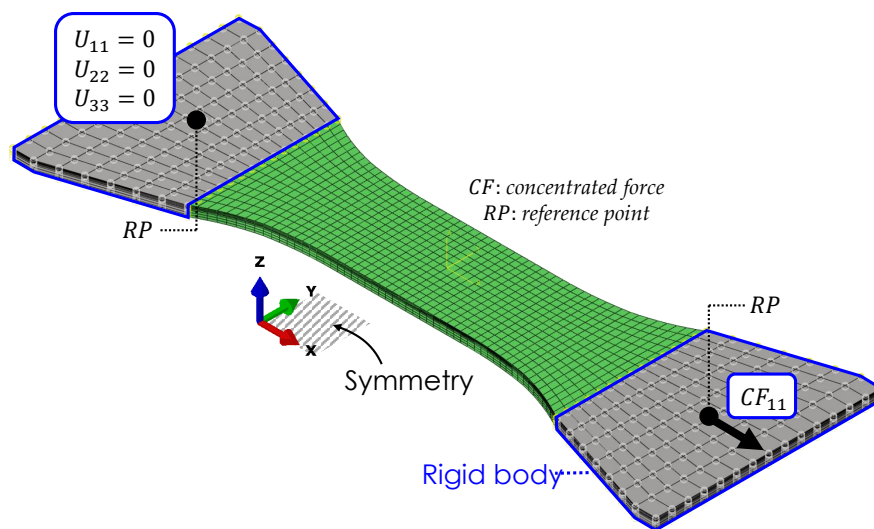


FIGURE 6.6 - Conditions aux limites imposées à la demie éprouvette numérique constituée de 11 éléments dans l'épaisseur.

arbitraires) et les fibres de verre élastiques linéaires avec les propriétés consignées dans le Tableau 6.1.

TABLEAU 6.1 - Paramètres des fibres dans les simulations.

Parameter	Value
Young's modulus	71 GPa
Poisson ratio	0.22
Density	2.55 g/cm <sup>3</sup>
Aspect ratio	23 (35% m.) 20.6 (50% m.)

Les résultats moyennés dans l'épaisseur pour un élément au centre de la zone utile d'une éprouvette orientée à 0° sont illustrées sur la Figure 6.7 pour l'énergie d'hystérèse. Cette dernière y est calculée de deux façons différentes : la première impliquant uniquement les composantes axiales des tenseurs mécaniques (composante  $w_{11}$ , Équation 6.2) est notée  $W_h$  uni sur la Figure 6.7, alors que la seconde, noté  $W_h$  multi, implique toutes les composantes des tenseurs mécaniques. Cette figure montre que dans des conditions fixées (traction, paramètres utilisés), la mesure de cette énergie tend à diminuer avec l'augmentation du nombre d'éléments (ou dit autrement avec la diminution de la taille moyenne des mailles dans la zone de cœur). Une telle évolution est cohérente avec la meilleure description du cœur, et notamment l'alignement des fibres dans la direction transverse au chargement. L'évolution constatée sur cette figure semble montrer un début de convergence pour les deux indicateurs regardés, énergie uniaxiale ou multiaxiale, pour la discrétisation avec 22 éléments. En considérant le temps de calcul ( $\approx 30$  min) et la volonté de se rapprocher au mieux de la réalité microstructurale, c'est la discrétisation à 22 éléments qui a été retenue pour la suite des travaux. À titre informatif, la différence entre les énergies uni et multi s'élève ici à 4% et ne dépend pas de la du nombre d'élément dans l'épaisseur.

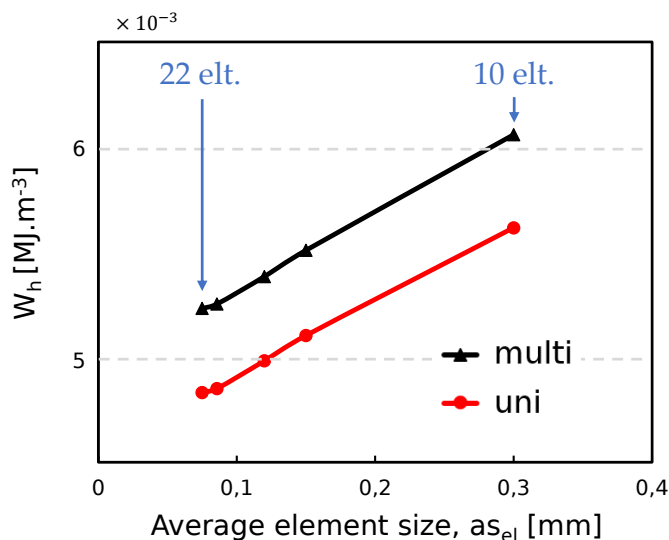


FIGURE 6.7 - Évolution de la valeur d'énergie d'hystérèse moyennée dans l'épaisseur au centre de la partie utile en fonction de la taille moyenne des éléments dans la région de cœur). Énergie uniaxiale vs. énergie multiaxiale pour une éprouvette orientée à 0°.



### 6.1.3 Comportement de la matrice et identification par analyse inverse

Comme expliqué précédemment, un des prérequis de la TPM est de choisir une loi de comportement pour la matrice et d'identifier ses paramètres. Ici, le choix est fait de rester sur une loi viscoélastique linéaire comme dans les précédents travaux, permettant par ailleurs l'utilisation en bout de chaîne d'un critère en énergie d'hystérèse calculé à partir des boucles de fatigue. Dans cette partie, la loi retenue est brièvement rappelée, puis le processus d'identification des paramètres par analyse inverse est décrit.

#### 6.1.3.a Modèle de Maxwell à 4 branches

Dans Digimat, un seul modèle de comportement viscoélastique linéaire est implémenté. Il s'agit du modèle de Maxwell généralisé formulé sous forme de séries de Prony. Dans la littérature, le nombre de branches considéré varie selon les auteurs et en fonction des besoins de capter différents effets (court et/ou long termes). Dans ce travail, faisant appel à un processus d'homogénéisation et cherchant à rester applicable en contexte industriel, le nombre de branche est volontairement limité à 4. La représentation rhéologique en 1 dimension est montrée sur la Figure 6.8.

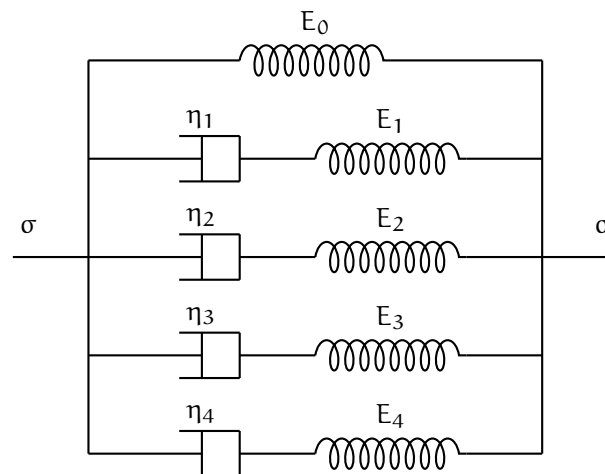


FIGURE 6.8 - Représentation rhéologique en 1-dimension d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches.

Mathématiquement, ce modèle est défini par l'équation suivante :

$$\sigma(t) = \mathbf{G}(t) : \varepsilon(0) + \int_{-\infty}^t \mathbf{G}(t-\tau) : \dot{\varepsilon}(\tau) d\tau \quad (6.3)$$

où  $\mathbf{G}(t) = 2G_R(t) \mathbf{I}^{\text{dev}} + K_R(t) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1}$ , avec  $\mathbf{1}$  le tenseur identité d'ordre 2 et  $\mathbf{I}^{\text{dev}}$  est le projecteur sur l'espace des tenseurs d'ordre 2 déviatoriques.

Cette équation relie la contrainte à tout instant  $t > 0$  qui dépend donc de tout l'historique de déformation jusqu'à ce temps  $t$ . Elle intègre les modules de relaxation,  $G_R$  et  $K_R$ , qui sont respectivement le module de cisaillement et le module de compressibilité. Ils sont définis par les équations suivantes pour un modèle avec  $n$  branches :

$$G_R(t) = G_0 \left[ 1 - \sum_{i=1}^n w_i \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \right], \quad \text{avec } w_i = G_i/G_0 \quad (6.4)$$

$$K_R(t) = K_0 \left[ 1 - \sum_{i=1}^n w_i^* \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i^*}} \right) \right], \quad \text{avec } w_i^* = K_i/K_0 \quad (6.5)$$

où  $w_i$  et  $w_i^*$  sont les poids associés à la branche  $i$ ,  $\tau_i$  et  $\tau_i^*$  les temps de relaxation (en seconde) associés, et  $(G_0; K_0)$  les modules initiaux (en Pa).

L'augmentation du nombre de branches ( $n$ ) a tendance à diminuer la rigidité pour un niveau de chargement donné. De même, l'augmentation du temps ( $t$ ) a pour effet de faire tendre le comportement vers un comportement élastique linéaire correspondant aux équations ci-dessous :

$$G_\infty(t \rightarrow \infty) = G_0 \left( 1 - \sum_{i=1}^n w_i \right) \quad \text{et} \quad K_\infty(t \rightarrow \infty) = K_0 \left( 1 - \sum_{i=1}^n w_i^* \right) \quad (6.6)$$

Ces équations imposent que les sommes des poids  $w_i$  et  $w_i^*$  soient strictement inférieures à 1 et à minima positives pour avoir un sens physique.

Dans ce travail, les temps de relaxation et les poids associés à chaque module sont considérés identiques, ce qui est équivalent à avoir un coefficient de Poisson constant et donc indépendant du temps. En réalité, dans les polymères purs, ce n'est pas le cas étant donné que les modules de cisaillement et de compressibilité ne varient pas de manière identique [GRASSIA et al. 2010]. Néanmoins, l'identification des distributions en compressibilité est complexe et cette hypothèse de distribution identique, même si relativement forte, s'avère classique. Au final, il reste à identifier 2 paramètres par branche ( $\tau_i$  et  $w_i$ ) et le module de cisaillement initial ( $G_0$ ) puisque le module de compressibilité est obtenu par l'équation :

$$K_0 = \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} G_0 \quad (6.7)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson fixé ici à 0,45 en s'appuyant sur les essais monotones menés en température et en atmosphère humide. Le nombre total de paramètres à identifier est donc de 9 pour le modèle à 4 branches.

### 6.1.3.b Philosophie de l'identification

Comme évoqué dans la section, le FIP impliqué dans le critère de fatigue en bout de TPM doit théoriquement être calculé sur un état stationnaire du composite, ce qui nécessite la simulation préalable du comportement cyclique pour atteindre cet état. La loi affectée à la matrice, étant donné notamment le contexte industriel d'application de la TPM, est bien entendu trop pauvre pour rendre compte des processus menant à cet état. Dans ce contexte, la démarche d'identification proposée dans les travaux de [FOUCHIER et al. 2019; GOUTAL 2020] était la suivante. Il s'agissait de trouver les paramètres de la matrice de sorte que la troisième boucle d'hystérèse (dans la direction de chargement) simulée pour le composite coïncide avec la boucle expérimentale à mi-vie, et ce pour les 3 orientations. Il est à noter qu'avec une telle stratégie, l'évolution de la déformation moyenne ne peut pas être considérée. Cette philosophie est conservée ici mais la technique d'identification employée a été améliorée. Elle sera décrite Section 6.1.3.d.

### 6.1.3.c Définition d'un VER pour les simulations EF

Un *Volume Élémentaire Représentatif* (VER) a été utilisé pour identifier les paramètres du modèle de la matrice afin de minimiser les temps de calculs dédiés à la phase d'identification des propriétés de la matrice. Il est représenté sur la Figure 6.9(a) et correspond à un volume situé au centre de la zone utile de l'éprouvette Dogbone, zone d'intérêt expérimental. Sa taille dans le plan X-Y est celle d'une maille et la profondeur selon z est égale à l'épaisseur de l'éprouvette entière maillée par 22 éléments. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées sur toutes les faces du VER avec les outils d'Abaqus, par le biais d'équations linéaires liant les nœuds du maillage entre eux. Le chargement est imposé par des points de référence (RP) qui sont également reliés aux nœuds. Il s'agit toujours d'une force concentrique appliquée dans la direction x comme illustré sur la Figure 6.9(a). Des conditions de symétrie ont également été utilisées pour optimiser au maximum les temps de calcul et le poids des fichiers stockés au cours du processus d'identification. Plus d'informations sur les équations sont rapportées dans l'Annexe D.

Les résultats obtenus avec ce VER pour un essai de traction uniaxiale ont été comparés à ceux obtenus pour l'éprouvette Dogbone afin d'en évaluer la pertinence. Le matériau choisi pour la comparaison est identique à celui utilisé pour produire la Figure 6.7. Le comportement de la matrice est toujours viscoélastique linéaire (modèle de Maxwell à 4 branches avec des paramètres arbitraires, les fibres ayant les propriétés consignées dans Tableau 6.1). Cette comparaison est présentée sur la Figure 6.9(b) pour les différentes composantes des tenseurs mécaniques (déformation, contrainte) pour chaque orientation (0, 45 et 90°). Pour chaque composante  $\sigma_{ij}$  ou  $\varepsilon_{ij}$ , la différence entre les valeurs obtenues avec le VER et la Dogbone est divisée par la composante dans l'axe de traction ( $\sigma_{11}$  ou  $\varepsilon_{11}$  correspondant à l'orientation examinée). Les données du VER ont été moyennées sur tout son volume tandis que pour l'éprouvette Dogbone, la moyenne a été faite dans l'épaisseur sur une bande correspondant à la position des marqueurs de l'expérience (cf. Figure 2.17).

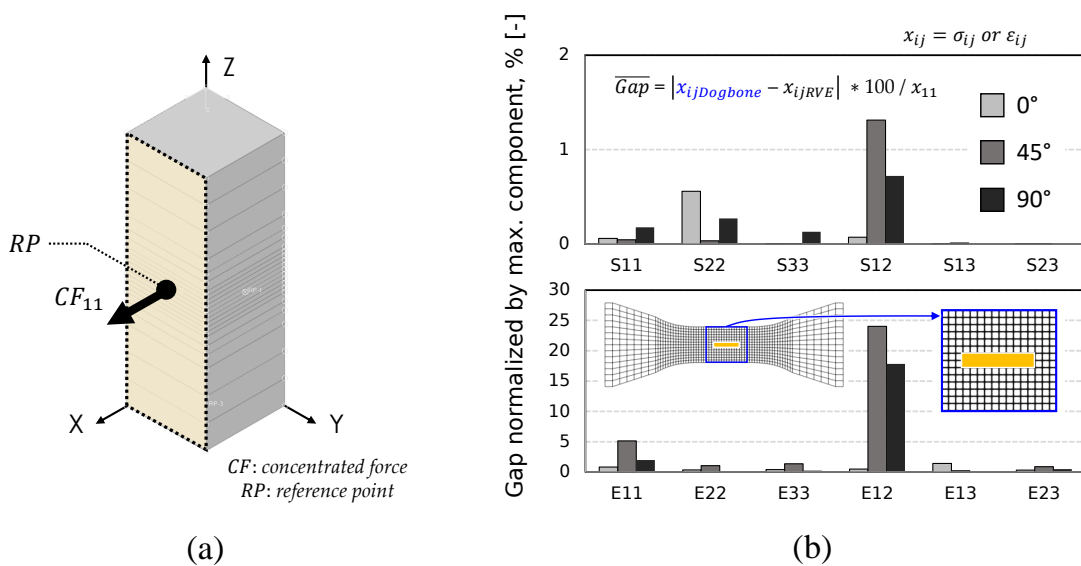


FIGURE 6.9 - (a) VER de 22 éléments dans l'épaisseur. (b) Comparaison des champs mécaniques moyens du VER avec ceux au centre de l'éprouvette Dogbone pour l'essai de traction selon +x.

Selon la Figure 6.9(b), il y a plus d'écart sur le tenseur des déformations que sur le tenseur des contraintes, ce qui est cohérent étant donné que c'est la contrainte qui est appliquée. Toutefois, une légère différence est visible sur la composante longitudinale (11) de contrainte. Celle-ci provient exclusivement de l'éprouvette qui n'est pas sollicitée exactement à la valeur cible contrairement au VER. Cette différence est liée au couplage avec Digimat. En effet, le même calcul piloté en force sur l'éprouvette avec une loi de comportement d'Abaqus (sans appel de Digimat) conduit à la valeur de la contrainte imposée. Pour cette même composante (11), l'écart de déformation est surtout présent pour l'orientation à 45 et 90°, valant 5 et 2,2% respectivement, ce qui est tout de même assez faible. La différence observée peut s'expliquer par les perturbations des champs induites par les congés dans la zone de mesure (couleur jaune) au centre de la partie utile de l'éprouvette et dont l'influence n'est pas prise en compte dans les simulations périodiques sur VER. Ceci génère un écart plus élevé pour la composante 12 des deux tenseurs, très sous-estimée dans le cas du VER pour les orientations à 45 et 90° (jusqu'à 25%  $\varepsilon_{12}$ ). Il est toutefois souligné que seules les composantes axiales des tenseurs de déformation et de contraintes seront utilisées pour l'identification, puisque seules les boucles d'hystérèse  $\sigma_{11}-\varepsilon_{11}$  sont disponibles expérimentalement.

Les résultats de comparaison montrent ainsi une bonne correspondance de la réponse axiale du VER avec celle au centre de la zone utile des éprouvettes Dogbone, avec des différences inférieures à 5% (écart max pour les éprouvettes à 45°). Ce VER, avec seulement 11 éléments dans la demi-épaisseur (avec symétrie et conditions périodiques), permet de réduire le temps de calcul d'environ 5300% par rapport aux éprouvettes, aspect bienvenu pour l'identification des paramètres de la matrice.

#### 6.1.3.d Méthode d'optimisation et critères retenus

L'identification des paramètres de la matrice est réalisée avec Dakota, un logiciel d'optimisation. Il dispose de nombreux algorithmes, plus ou moins complexes, qui permettent d'atteindre un jeu de paramètres possible pour un problème donné. Dans cette étude, c'est la *méthode du gradient conjugué* (CG) qui est choisie pour des raisons qui seront évoquées dans la suite. Dans Dakota, elle est implémentée de manière itérative avec des contraintes imposées sur les paramètres à identifier, notamment les bornes inférieure et supérieure à ne pas franchir. D'autres contraintes, de type inégalité non linéaire, peuvent également être imposées. Typiquement, dans le cas de la loi viscoélastique linéaire à identifier, il s'agit d'interdire à l'algorithme de choisir des valeurs impossibles physiquement, notamment sur la somme totale des poids de chaque branche ( $\sum w_i < 1$ ). Le schéma itératif de la méthode CG dans Dakota est schématisé pour trois paramètres (a, b et c) sur la Figure 6.10.

Selon la valeur du gradient choisi (correspondant au « pas »), un déplacement noté  $h$  est appliqué positivement ou négativement aux paramètres initiaux dans l'ordre d'écriture dans Dakota. Trois itérations par paramètre sont ainsi effectuées. À la fin de cette première étape, trois nouvelles itérations sont effectuées avec les meilleurs paramètres.

Pour sélectionner les bons paramètres, l'algorithme se base sur une fonction objective ( $f$ ) à minimiser qui est fournie par l'utilisateur. Dans le cas présent, il s'agit de minimiser l'écart entre le 3<sup>ème</sup> cycle simulé pour le composite et le cycle expérimental à mi-vie. Deux critères sont choisis, le module apparent et l'énergie d'hystérèse (aire de la boucle  $\sigma_{11}-\varepsilon_{11}$ ),

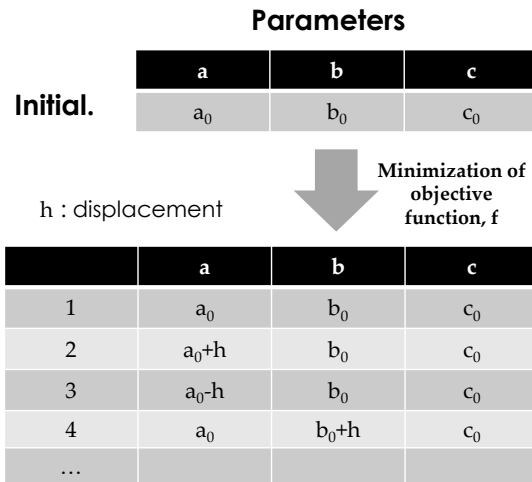


FIGURE 6.10 - Schéma des itérations successives avec l'algorithme d'optimisation choisi (méthode du gradient conjugué) dans Dakota.

qui sont ainsi calculés sur le 3<sup>ème</sup> cycle numérique et comparés aux données expérimentales. Le processus est effectué simultanément sur les trois orientations. Pour chaque orientation, deux valeurs d'erreur (une pour chaque critère) sont intégrées dans la fonction objective (Équation 6.8). Il est possible de favoriser certains critères par rapport aux autres, grâce au poids ( $P_k$ ) associé à chaque critère  $k$ . La fonction objective  $f$  est ainsi définie de la façon suivante :

$$f = \frac{1}{3 * \sum P_k} \sum_{ori=1}^3 \sum_{k=1}^2 P_k * |err_{ori,k}|, \quad \text{avec } err_{ori,k} = \frac{k_{exp} - k_{num}}{k_{exp}} \quad (6.8)$$

où  $err_{ori,k}$  est l'erreur sur un critère  $k$  pour l'orientation  $ori$ .

Un exemple d'évolution de la fonction objective est montré sur la Figure 6.11. Il est notamment possible de voir que la valeur a tendance à diminuer rapidement au début avant de se stabiliser autour d'une valeur minimale suivie de l'arrêt du processus. Cet arrêt a lieu à partir de trois itérations successives présentant peu d'évolution de la fonction objective. Une valeur seuil fixée à  $10^{-7}$  a été retenue dans ce travail.

Il est choisi ici de ne pas favoriser l'un des critères et ce quelle que soit le matériau et quel que soit l'état (non vieilli, vieilli). En effet, comme montré sur la Figure 6.12(a), favoriser le critère de l'aire de boucle avec un ratio 4/1 conduit à un éloignement de l'expérience pour les autres caractéristiques de la boucle (forme, inclinaison). Le module n'est presque plus pris en compte, contrairement à la situation équilibrée représentée sur la Figure 6.12(b) pour un poids égal sur les deux critères.

Le point négatif de la méthode CG est que le minimum global du problème n'est pas toujours atteint car un minimum local peut être atteint avant. C'est notamment à cause du choix des paramètres initiaux, qui lorsqu'ils ne sont pas adaptés, conduisent à des minimums locaux comme illustré dans les situations (1) et (2) de la Figure 6.13. En pratique, il faudrait pouvoir s'assurer d'être suffisamment proche du minimum global initialement pour espérer l'atteindre avec cette méthode. La démonstration de la convexité d'un problème d'optimisation est en pratique complexe et sort du cadre de ce travail, c'est pourquoi elle ne sera pas abordée ici.

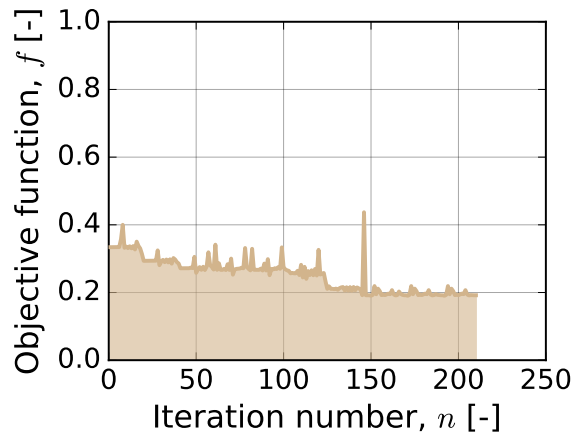


FIGURE 6.11 - Exemple de minimisation d'une fonction objective avec la méthode CG combinée à un critère d'arrêt.

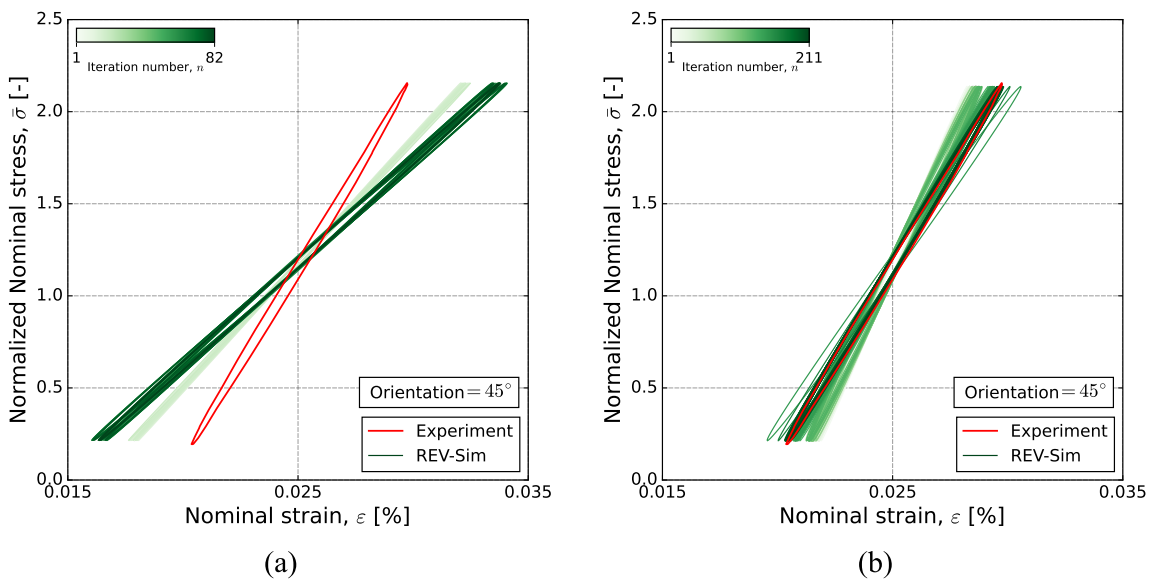


FIGURE 6.12 - Schéma de convergence vers un minimum local en fonction du poids des critères d'identification : (a) ratio 4/1 en faveur l'aire de boucle et (b) ratio 1/1.

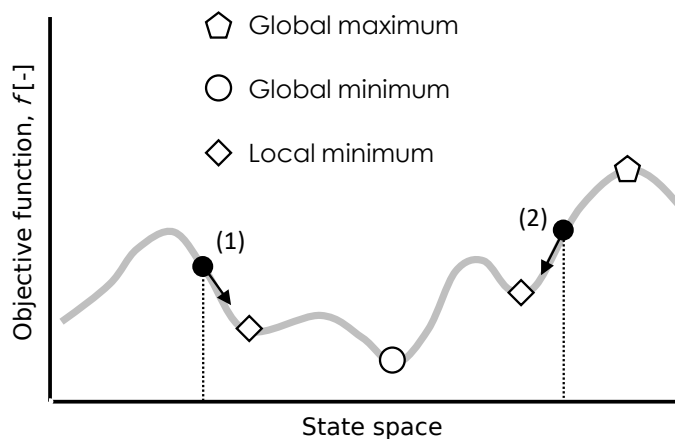


FIGURE 6.13 - Minimisation de la fonction objective avec la méthode CG à partir de deux situations initiales (notées (1) et (2)) proches de minimums locaux.



Dans la suite, les valeurs initiales des paramètres de la matrice seront prises identiques quels que soient le matériau et l'état (non vieilli, vieilli thermiquement ou dans l'EGR) à l'exception de celle du module de cisaillement. Cette dernière valeur est en effet choisie de manière à volontairement sous-estimer le module du composite et de la corriger avec une variable positive ( $\delta$ ). Ils sont tous consignés dans le Tableau 6.2 au côté des bornes utilisées par l'algorithme d'optimisation. Il est rappelé que les données matériau (module) sont strictement confidentielles.

TABLEAU 6.2 - Valeurs initiales et limites des paramètres du modèle de MG à 4 branches.

Parameters	$\delta$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$
<b>Initial</b>	0	$10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.026	0.04	0.04	0.1
<b>Bounds</b>									
min	0	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-10}$	$10^{-10}$	$10^{-10}$	$10^{-10}$
max	$0.5 \times G_0$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2.7	0.5	0.5	0.5	0.5

La procédure étant établie, il ne reste plus qu'à l'appliquer aux matériaux étudiés dans les Chapitres 4 et 5. Ils ont tous été sollicités avec un unique rapport de charge ( $R_\sigma = 0,1$ ), ce qui implique un unique trajet de chargement constitué d'une précharge et de 3 cycles comme illustré sur la Figure 6.14. La fréquence d'essai (1 Hz) est choisie constante dans tout le chapitre.

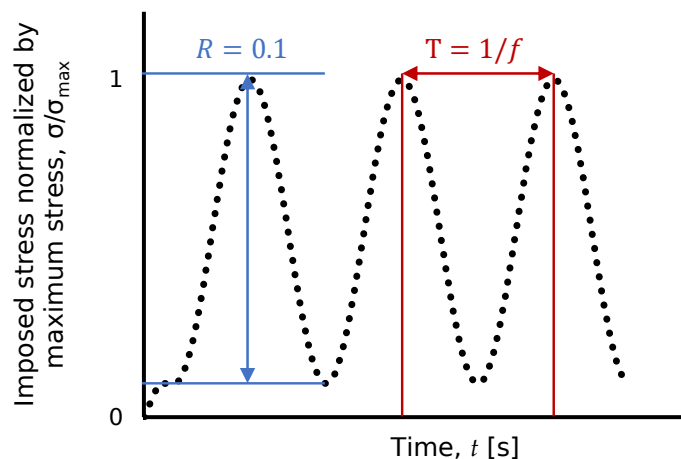


FIGURE 6.14 - Trajet de chargement cyclique appliqué aux modèles numériques.

## 6.2 Application au cas du vieillissement thermique

Dans cette partie, la méthodologie mise en place est appliquée aux essais de la partie *thermique*. Dans un premier temps, le focus est porté sur un seul matériau, le RedSV50 non vieilli, utilisé pour dérouler l'approche dans sa globalité : du processus d'identification des paramètres de la loi de la matrice à partir des données expérimentales jusqu'au calcul sur éprouvette Dogbone afin d'estimer les durées de vie à partir des FIP calculés et l'application du critère de fatigue (Équation 6.1)

Il est important de rappeler que les essais de fatigue de cette partie ont tous été effectués à la température de vieillissement, c'est-à-dire 200°C. L'identification des paramètres du critère est donc réalisée à cette température.

## 6.2.1 Identification des paramètres de la loi de la matrice

### 6.2.1.a Cas du RedSV50 non vieilli

Dans un premier temps, le RedSV50 non vieilli est utilisé comme exemple pour illustrer le processus d'identification des paramètres de la loi viscoélastique matricielle (Tableau 6.2).

Comme expliqué précédemment (Section 6.1.3.d), des boucles expérimentales à mi-vie sont utilisées en tant que référence pour guider l'algorithme d'optimisation vers un comportement homogénéisé proche de l'expérience. Dans ce but, les trois orientations sont utilisées simultanément puisqu'un seul jeu de paramètres est censé pouvoir être valide dans toutes les situations. Étant donné les nombreux essais effectués sur chacune des orientations, le choix des données est difficile sans critère de sélection. Dans les travaux de [GOUTAL 2020], il a été montré que choisir des essais aux courtes et longues durées de vie pour l'identification n'induisait pas la même erreur sur la durée de vie prédite des éprouvettes à l'issue de la TPM. Dans ce travail, il est choisi pour l'identification d'utiliser les essais aux plus longues durées de vie, entre  $2 \cdot 10^5$  et  $10^6$  cycles comme présenté sur la Figure 6.15. Pour ce matériau, les durées de vie sélectionnées pour les trois orientations sont donc comprises en  $3,5 \cdot 10^5$  et  $8,6 \cdot 10^5$  cycles. Les données brutes de chaque cycle sont directement utilisées sans tenter de recalage sur la même base de durée de vie.

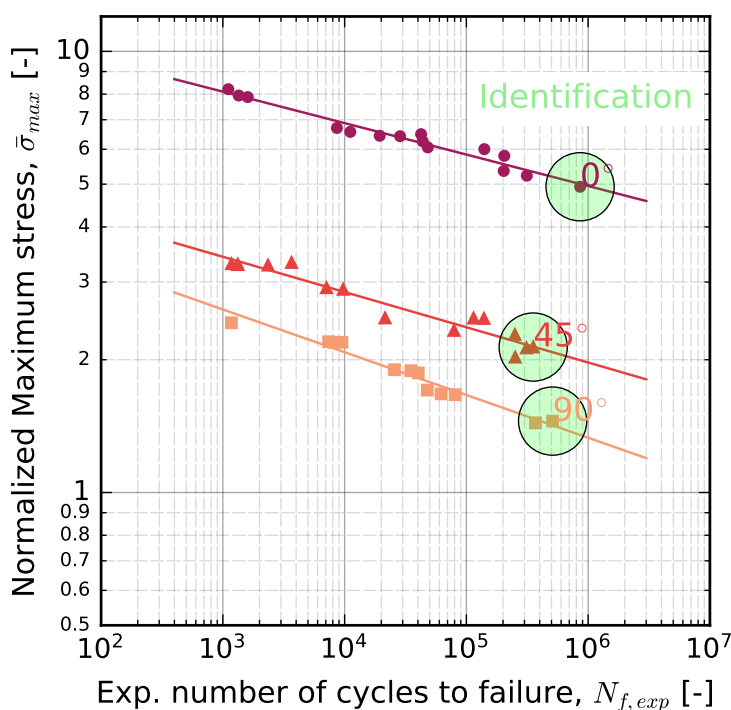


FIGURE 6.15 - Essais choisis pour l'identification des paramètres du RedSV50 non vieilli.

L'évolution du module apparent et de l'énergie d'hystérèse (aire de boucle) pour les trois orientations ainsi que celle des poids et temps caractéristiques des 4 branches de la loi viscoélastique sont montrées sur la Figure 6.16. Les données sont représentées en fonction du

numéro de l'itération. Il est à noter que le critère d'arrêt ( $\Delta g \leq 10^{-7}$ ) est ici atteint au bout de 211 itérations, ce qui est dans la moyenne par rapport aux autres identifications menées dans ce travail. À titre indicatif, une identification de 250 itérations est effectuée en environ 8 heures sur un seul cœur cadencé à 2,10 GHz, ce qui souligne une nouvelle fois l'intérêt d'utiliser un VER au lieu d'une éprouvette complète.

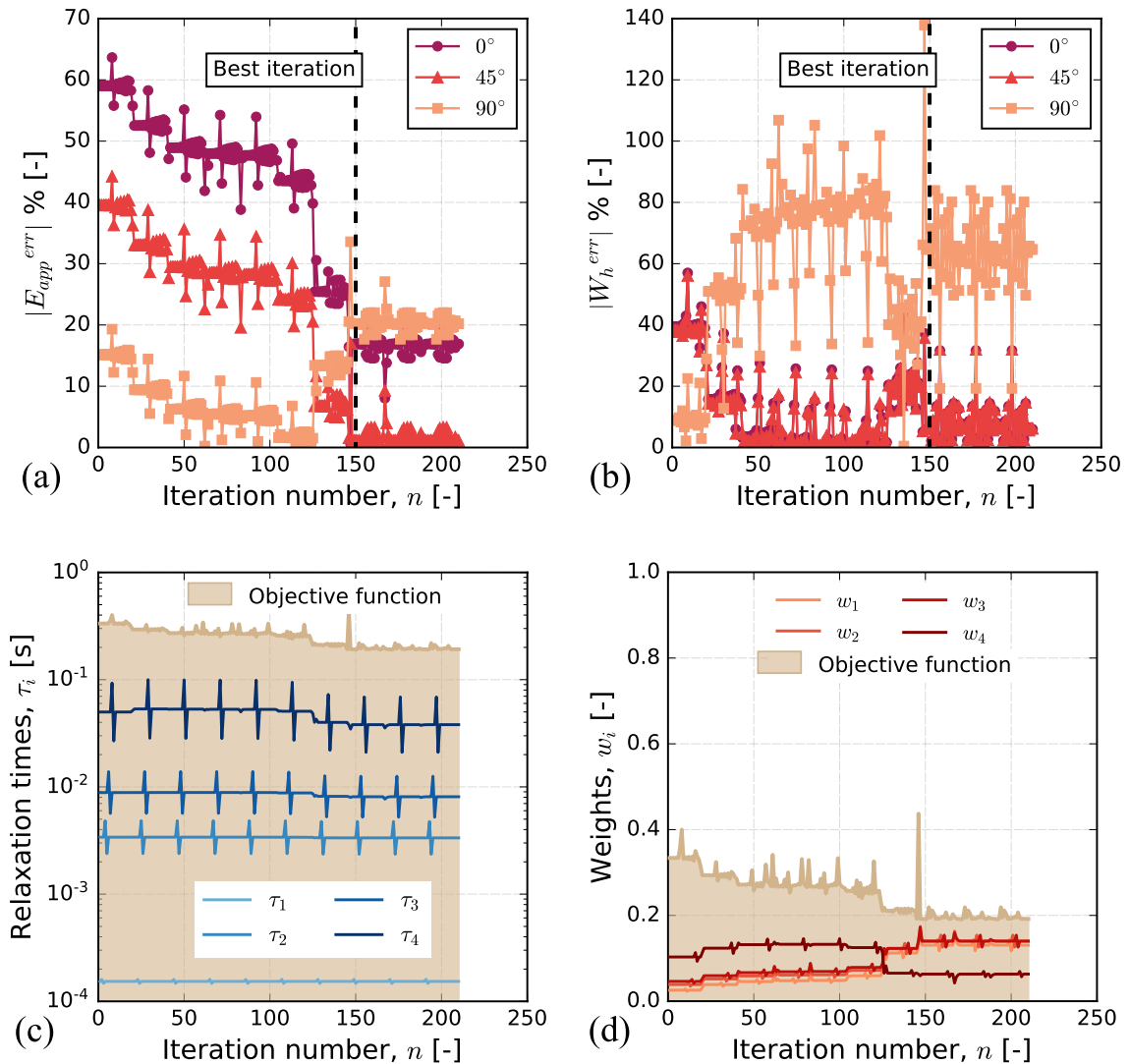


FIGURE 6.16 - Vue globale du processus d'identification des paramètres viscoélastiques du RedSV50 non vieilli : évolution de la valeur absolue de l'écart relatif par rapport à l'expérience, (a)  $E_{app}$ , (b)  $W_h$ , et évolution des variables associées à chaque branche, (c)  $\tau_i$  et (d)  $w_i$ .

La Figure 6.16(a) montre l'évolution de la valeur absolue de l'erreur relative sur le module apparent tout au long du processus d'identification. Il est intéressant de remarquer qu'initialement, l'erreur est plus importante pour les échantillons avec plus de fibres alignées dans la direction d'injection ( $0^\circ$ ). Il en est de même pour l'énergie d'hystérèse présentée à la Figure 6.16(b). Ceci s'explique par le choix des paramètres initiaux, et particulièrement le module de cisaillement initial de la matrice volontairement choisi de manière à sous-estimer le module apparent du composite dans toutes les situations. Le minimum atteint est « trouvé » à l'itération n# 148 qui présente l'erreur la plus faible erreur pour les 2 critères et les 3

orientations. Pour l'orientation à  $45^\circ$ , l'erreur s'élève à 1 et 6% respectivement pour  $E_{app}$  et  $W_h$ . Pour l'orientation à  $0^\circ$ , l'erreur sur l'énergie est comparable (6%), mais de niveau plus élevé sur le module apparent (17%). En revanche, les erreurs sur les deux critères sont importantes pour l'orientation  $90^\circ$ , avec respectivement 20% pour  $E_{app}$  et 60% pour  $W_h$ . Ces erreurs peuvent être visualisées en traçant les boucles expérimentales (à mi-vie) et numériques (au 3<sup>ème</sup> cycle) centrées sur le même niveau de déformation moyen comme sur la Figure 6.17.

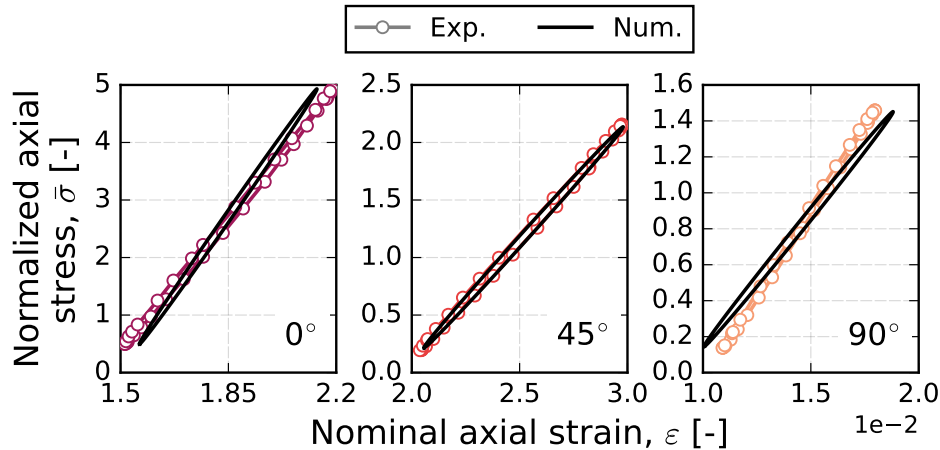


FIGURE 6.17 - Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour les trois orientations ( $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ ) du RedSV50 non vieilli. Les simulations sont réalisées avec le meilleur jeu de paramètres identifié pour la matrice (itération n# 148 de la Figure 6.16).

Cette figure permet aussi d'illustrer que le module du composite est surestimé (respectivement sous-estimé) dans le cas de l'orientation à  $0^\circ$  (respectivement l'orientation à  $90^\circ$ ), ce qui conduit inévitablement à des écarts sur l'énergie d'hystérèse.

L'identification simultanée sur les trois orientations permet ici d'atteindre une situation où le moindre changement de paramètres contribue à augmenter simultanément l'erreur dans les trois orientations comme c'est le cas avant et après l'itération n# 148, voir Figure 6.17. Dans le cas présent, les paramètres retenus permettent des résultats satisfaisants même si une seconde étape avec un pas plus petit permettrait de réduire encore l'erreur. Cette seconde étape pour un gain très faible serait contraire à la philosophie de la démarche qui se veut être rapide. En somme, cette figure montre que l'identification réalisée est relativement efficace et permet de prédire au troisième cycle le comportement du composite à mi-vie avec une erreur moyenne (valeur de la fonction objective, Figure 6.17) légèrement inférieure à 20%.

Les paramètres des branches obtenues à l'issue de l'identification (Figures 6.16(c) et 6.16(d)) sont représentés sur la Figure 6.18. La somme des poids ( $\approx 0,47$ ) est nettement inférieure à la valeur limite physiquement possible. Il n'est pas nécessaire de rajouter des branches étant donné la relativement bonne description du comportement, surtout à  $45^\circ$ . Cela ne permettrait pas de corriger les modules à  $0$  et  $90^\circ$ . En effet, une campagne d'essais préliminaires (non présentée ici) a permis de montrer qu'il est impossible d'obtenir une bonne estimation à la fois pour le module et pour l'aire de boucle dans le cas des orientations à  $0$  et  $90^\circ$ . C'est une situation comparable à celle présentée à la Figure 6.12, c'est-à-dire consistant à favoriser l'un des critères. De plus, l'erreur est aussi exacerbée par le fait que les essais choisis ont tous une durée de vie et des niveaux de contrainte distincts, ce qui

induit forcément l'activation de mécanismes différents lors du chargement cyclique (p. ex. endommagement anisotrope). Des résultats similaires avaient pu être obtenus dans le travail de thèse de [GOUTAL 2020] même si le choix avait été fait de favoriser l'énergie d'hystérèse. En particulier, il a été montré que cela conduit à une surestimation du module du composite, cette fois-ci, pour toutes les orientations (de 7 à 30% d'erreur en allant de 0 à 90°). La situation présentée ici est donc plus proche de l'expérience.

Comme montré sur les Figures 6.16(c) et 6.16(d), c'est surtout le poids des branches qui est amené à évoluer au cours de l'identification tandis que les temps de relaxation initialement choisis (Tableau 6.2) ont tendance à peu varier. Ce sont donc les valeurs initiales des temps de relaxation qui conditionnent l'évolution des autres paramètres. Dans la plupart des études, elles sont d'ailleurs imposées et souvent régulièrement espacées (par exemple par décade), ce qui n'est pas le cas ici.

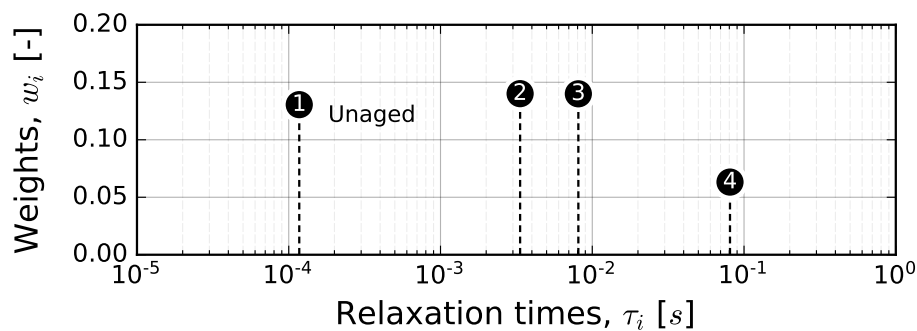


FIGURE 6.18 - Paramètres des branches viscoélastiques : répartition des poids et des temps de relaxation de chaque branche pour le RedSV50 non vieilli.

Pour illustrer l'influence de l'orientation des fibres sur les champs mécaniques et énergétiques, des calculs ont été effectués sur éprouvettes Dogbone à partir des paramètres identifiés du RedSV50 non vieilli pour les niveaux de contrainte imposés lors de l'identification. Les champs de contraintes/déformations (aux points d'intégration) et des énergies élastique/-d'hystérèse (moyennées sur l'épaisseur) sont respectivement reportés sur les Figures 6.19 et 6.20 pour les trois orientations selon différentes vues dans le plan X-Y et dans l'épaisseur. Pour chaque orientation, les résultats sont donnés pour le niveau de contrainte axiale maximum du troisième cycle simulé. Pour les champs de contraintes/déformations, seule la composante axiale est représentée. Les valeurs d'énergie sont représentées pour chaque élément puisqu'elles sont obtenues par post-traitement des calculs des champs mécaniques. Il est à noter qu'aucune distinction n'est faite entre  $W_e$  et  $W_h$  puisqu'en dépit de valeurs différentes, ces grandeurs affichent la même répartition spatiale à travers l'échantillon.

La Figure 6.19 permet de voir que la valeur de la contrainte axiale varie dans l'épaisseur mais aussi dans le plan au sein de la zone utile de l'éprouvette. Pour l'orientation à 0°, la quasi-totalité de la contrainte est située dans les couches de peaux avec un maximum proche des zones de congés. Cette répartition n'est pas symétrique par rapport à la direction y sur la figure, ce qui s'explique par fait que la composante du tenseur d'orientation des fibres dans la peau n'est pas exactement égale à 1. Au contraire, les contraintes pour les deux autres orientations s'intensifient en se rapprochant du cœur, et ce, de manière de plus en plus marquée en allant vers l'orientation à 90°. Les zones les plus fortement sollicitées pour les orientations à 0 et 45° sont en accord avec l'expérience, et notamment les positions

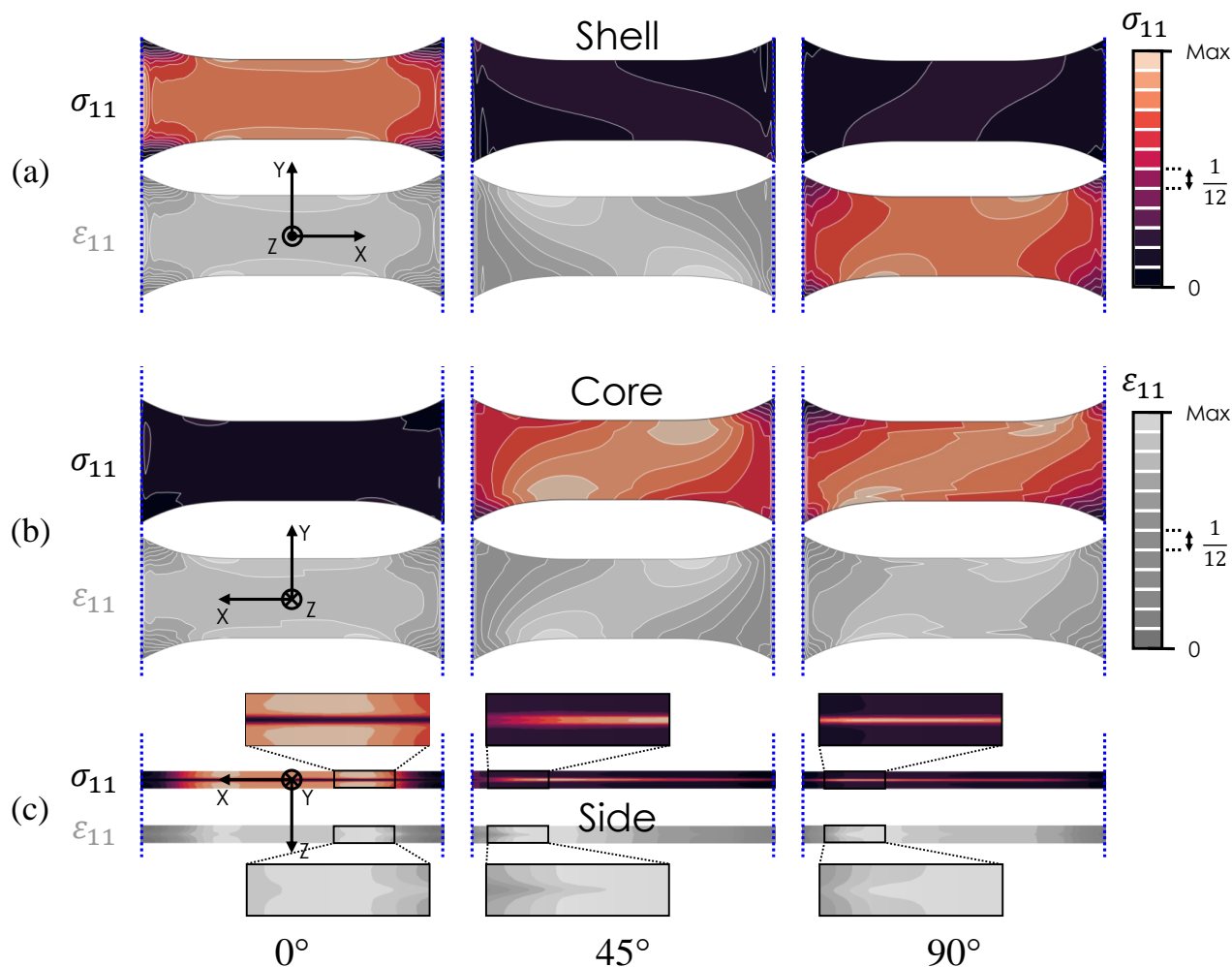


FIGURE 6.19 - Cartographies des champs de contrainte et de déformation, composantes 11 au maximum du 3<sup>ème</sup> cycle simulé : (a) en surface, (b) à cœur et (c) selon l'épaisseur des éprouvettes Dogbone. Eprouvettes sollicitées au même niveau de contrainte que lors du processus d'identification des paramètres de la matrice du RedSV50 non vieilli.

probables des zones de ruptures illustrées dans le Chapitre 4 (Figure 4.28). En revanche, pour l'orientation à 90°, il est constaté que la zone la plus sollicitée n'est pas située exactement au centre de la partie utile mais s'étale plus largement tout en restant influencée par les congés.

Des tendances similaires se retrouvent sur les cartographies énergétiques présentées sur la Figure 6.20. Cette figure montre qu'il y a très peu de différences entre les cartographies en énergie uniaxiale ou multiaxiale. Deux raisons peuvent être invoquées : le caractère uniaxial du chargement qui minimise les effets de multi-axialité locaux générés par la microstructure et le processus de moyenne dans l'épaisseur. Au centre de l'éprouvette, l'écart relatif entre les deux énergies moyennes dans l'épaisseur s'élève à 3% en faveur de la formulation impliquant toutes les composantes (proche de la valeur de 4% obtenue sur la Figure 6.7).

Le même processus d'identification a été appliqué de manière identique aux autres matériaux de la partie *thermique*. Pour ce faire, la majorité des paramètres initiaux sont inchangés. Seul le module cisaillement initial est augmenté pour s'approcher plus rapidement des valeurs expérimentales, plus élevées après vieillissement. Parallèlement, le taux de fibres est ajusté en fonction du composite considéré, RedSV35 ou RedSV50. Un bilan des paramètres



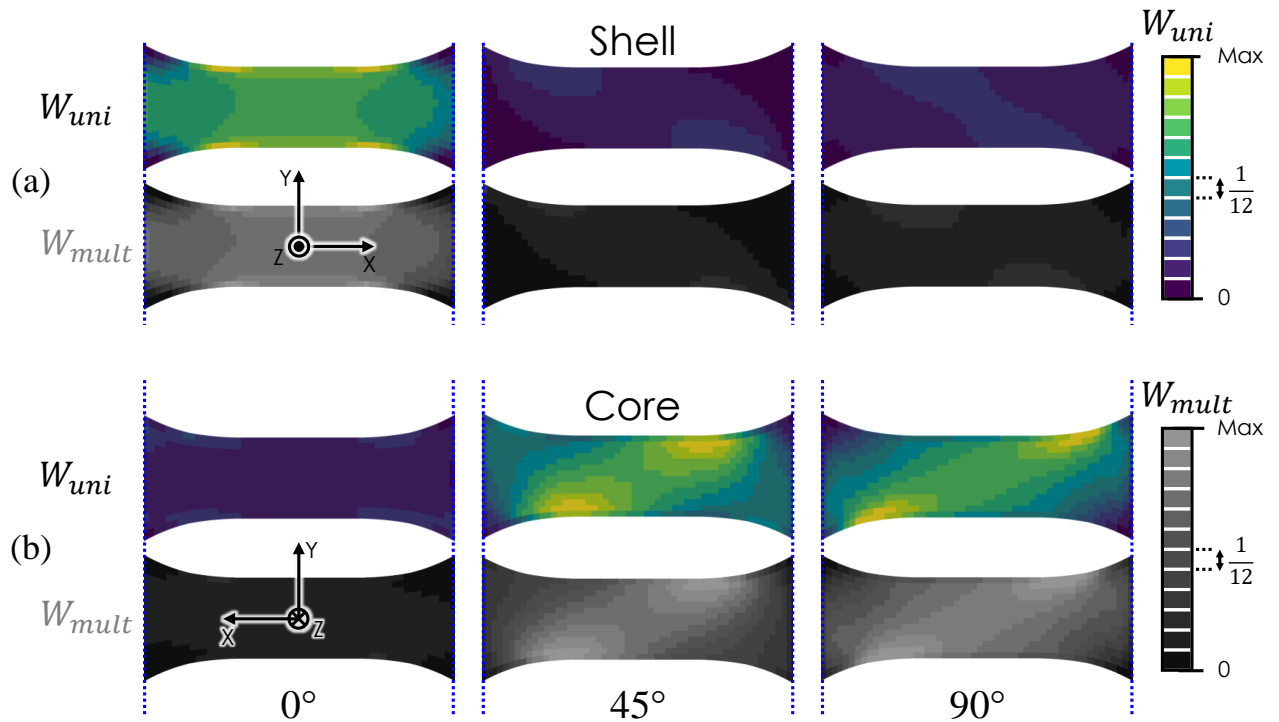


FIGURE 6.20 - Cartographies des champs d'énergie uniaxiale (composante 11) et multiaxiale : (a) en surface et (b) à cœur, pour chaque orientation. Eprouvettes sollicitées au même niveau de contrainte que lors du processus d'identification des paramètres de la matrice du RedSV50 non vieilli. Les cartographies sont identiques pour  $W_e$  et  $W_h$ .

identifiés est présenté dans la Section 6.2.1.b.

### 6.2.1.b Bilan des campagnes d'identification pour les deux matériaux et chaque état

Les durées de vie sélectionnées pour identifier les paramètres de chaque composite de la partie *thermique* sont données à titre indicatif sur la Figure 6.21. Cette figure permet d'illustrer que la majorité des durées de vie gravite autour de  $3 \cdot 10^5$  cycles sauf pour le RedSV50 non vieilli ayant servi d'illustration dans la précédente partie (Section 6.2.1.a). Cette différence n'a aucun impact significatif sur l'identification des paramètres étant donné qu'il s'agit toujours de la gamme des « longues » durées de vie.

Les résultats d'identification obtenus à partir du RedSV50 vieilli et du RedSV35 pour chaque état sont regroupés dans l'Annexe E. Il est choisi ici de faire une brève revue des différences et surtout de l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques identifiées pour la matrice.

La Figure 6.22 montre les écarts relatifs des modules de cisaillement de la matrice identifiés à partir du RedSV35 et du RedSV50 sur les états non vieilli (0 h) et vieilli (500 h). Selon cette figure, l'écart est très faible ( $< 0,1\%$ ) pour chacun des deux états. De plus, le module identifié pour la matrice dans l'état vieilli est environ 2,23 fois plus grand que celui identifié dans l'état non vieilli ce qui est très similaire à ce qui avait été obtenu (environ à 2,13; cf. Figure 4.5) avec des essais monotones sur éprouvettes de matrice pure (non vieilli, vieilli). Ces résultats sont plutôt encourageants vis-à-vis de la robustesse de la procédure d'identification étant donné la grande diversité des données expérimentales (durées de vie et niveaux de contrainte) en

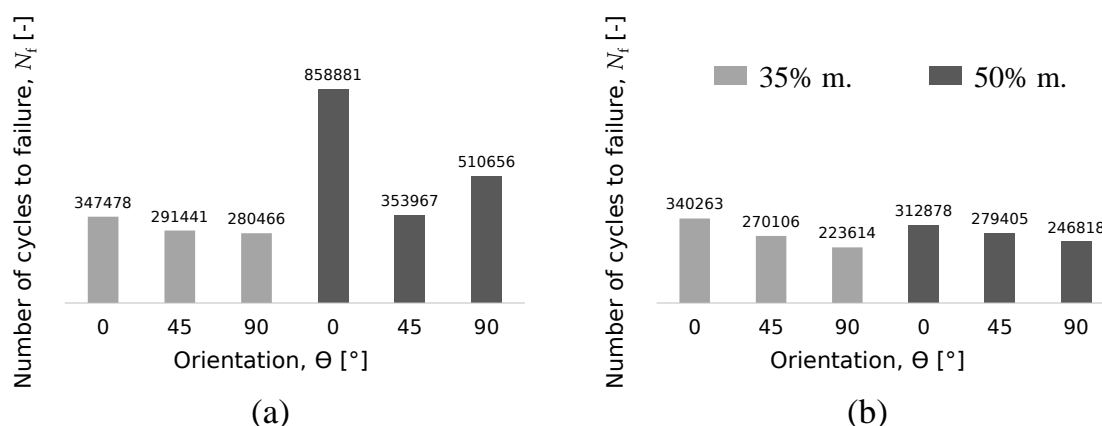


FIGURE 6.21 - Durées de vie sélectionnées pour identifier les paramètres de la matrice des composites RedS : (a) matériaux non vieillis et (b) matériaux vieillis.

entrée de ladite procédure pour les différents matériaux/états.

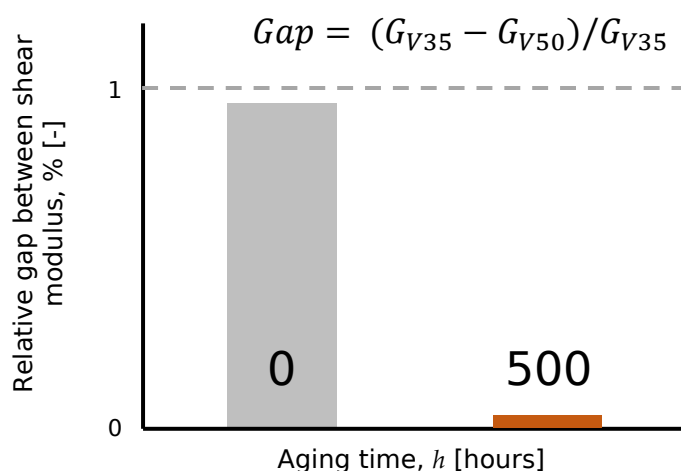


FIGURE 6.22 - Écarts relatifs des modules de cisaillement de la matrice identifiés à partir des données expérimentales du RedSV35 et du RedSV50 et pour chaque état.

La Figure 6.23 illustre la distribution des valeurs de poids et de temps de relaxation pour les 4 situations testées (2 matériaux et 2 états) et permet de confirmer les précédentes observations sur le RedSV50 non vieilli. En effet, le RedSV35 non vieilli présente les mêmes caractéristiques de comportement, majoritairement piloté par les branches 1, 2 et 3 avec des temps de relaxation similaires. Après vieillissement, cette tendance s'inverse et le poids associé à chacune de ces branches diminue drastiquement, jusqu'à environ 0,19 pour la somme des poids dans l'état vieilli. Cette diminution est plus importante aux temps de relaxation très courts, ce qui est cohérent avec un comportement fragilisé par la thermo-oxydation, restreint en amplitude de déformation. Néanmoins, l'effet est un peu plus marqué sur le RedSV35, ce qui va dans le sens des observations expérimentales des Chapitres 3 et 4, particulièrement sur l'état de dégradation plus avancé. Ceci conduit à des boucles moins ouvertes comme observé expérimentalement mais tout aussi bien décrites par le modèle de Maxwell généralisé, avec la meilleure performance à 45° (cf. Annexe E).

Selon la Figure 6.23, à état fixé, les paramètres identifiés pour la matrice à partir du composite avec des taux de charges différents sont quasi-identiques, suggérant que le comportement

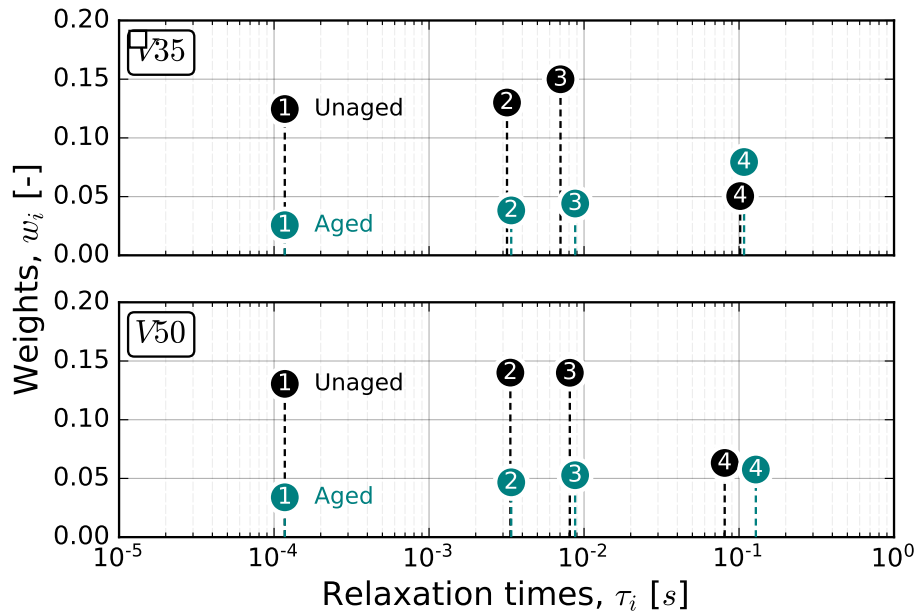


FIGURE 6.23 - Résultats des campagnes d'identification menées sur les deux composites de la partie thermique et les deux états non vieilli et vieilli : poids et temps de relaxation des branches du modèle viscoélastique de la matrice.

in situ de la matrice est peu sensible à la différence de taux de charge pour des chargements uniaxiaux. D'autre part, la troisième boucle simulée pour le composite vieilli correspond à la boucle expérimentale à mi-vie, avec un degré de précision similaire à celui obtenu dans l'état non vieilli, et ce quelle que soit l'orientation (cf. Annexe E). Ces résultats montrent que l'influence du vieillissement thermique sur le troisième cycle macroscopique (représentant le cycle à mi-vie) est bien intégrée à travers les paramètres de la loi de la matrice. La question qu'il reste à éclaircir est la suivante : est-ce suffisant pour une prédiction correcte des durées de vie ?

## 6.2.2 Courbes de fatigue numériques

Dans cette partie, des courbes de fatigue numériques (critères en  $W_e$  et  $W_h$ ) sont construites sur la base d'une part, des paramètres préalablement identifiés dans l'état non vieilli et, d'autre part, des niveaux de chargement des essais de fatigue menés à 200°C. Les courbes seront en premier lieu établies pour le RedSV50 et discutées ensuite. Cela amènera à compléter la procédure d'identification d'un nouvel ingrédient (Section 6.2.3). La démarche résultante sera ensuite appliquée à l'entièreté de la base de données présentée dans le Chapitre 4 (Section 4.4).

Pour chaque orientation du RedSV50 non vieilli, la TPM est appliquée pour chacun des niveaux de contrainte de la courbe de Wöhler expérimentale. Trois cycles (traction à  $R_\sigma = 0,1$ ) sont simulés et les champs mécaniques post-traités pour calculer chacun des deux FIP considérés ici, à savoir les énergies de déformation élastique et d'hystérèse (aire de boucle). Pour comparer les résultats à l'expérience, les formulations uniaxiales de  $W_e$  et  $W_h$  ont été utilisées et ont été moyennées dans l'épaisseur au centre des éprouvettes sur une bande (volume) constituée de plusieurs éléments comme illustré précédemment sur la Figure 6.9(b). Il est rappelé que cette zone correspond à celle des marqueurs de peinture

positionnés en surface des échantillons. Il est choisi de représenter les valeurs obtenues pour chaque grandeur et chaque orientation en fonction des durées de vie expérimentales. Cette représentation est montrée sur la Figure 6.24, sur laquelle sont affichés en parallèle les coefficients du critère (Équation 6.1) et la valeur de  $r^2$  pour chaque orientation et chacune des deux énergies.

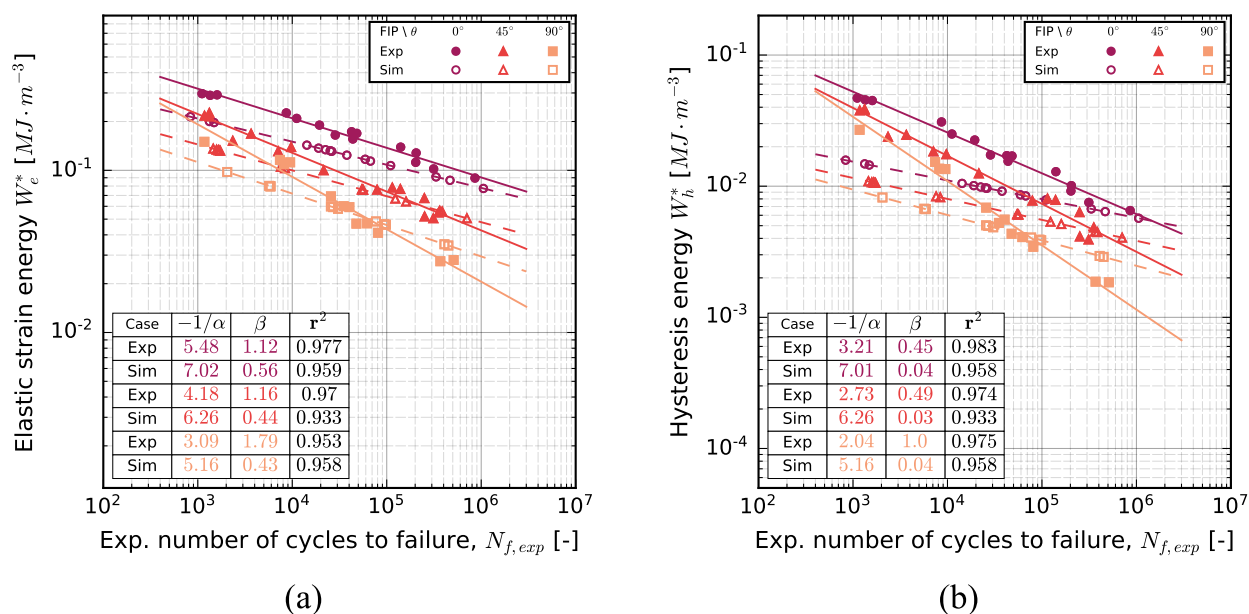


FIGURE 6.24 - Comparaison des courbes de fatigue expérimentales et numériques du RedSV50 non vieilli en fonction de la durée de vie expérimentale ( $N_{f,exp}$ ) : (a) critère en  $W_e$  et (b) critère en  $W_h$ .

La première information intéressante apportée par cette figure, est le fait que l'ordre des courbes est conservé par le calcul. Les énergies sont effectivement plus importantes pour les échantillons avec plus de fibres alignées dans la direction de chargement. Néanmoins, les courbes de fatigue numériques affichent clairement des tendances différentes des courbes expérimentales. En effet, la pente numérique est moins importante quelle que soit l'orientation ou le FIP considéré. Les tableaux montrent qu'elle est identique pour les deux énergies à orientation donnée. Ainsi, l'écart apparent entre l'expérience et le numérique est davantage exprimé par le critère en énergie d'hystérèse (Figure 6.24(b)). Toutefois, l'écart tend à diminuer aux grandes durées de vie de manière cohérente avec le processus d'identification mené proche de  $3 \cdot 10^5$  cycles. À cette durée de vie, les valeurs des deux énergies sont particulièrement bien retranscrites pour l'orientation à  $45^\circ$ , alors que de légers écarts résultant directement de la mauvaise estimation du module apparent du composite, sont observés pour les orientations à  $0$  et  $90^\circ$  comme expliqué en amont (Section 6.2.1.a) pour le VER.

Afin d'approfondir l'origine de l'erreur commise entre l'expérience et la simulation aux durées de vie inférieures, des simulations sur VER ont été réalisées pour trois niveaux de contraintes plus élevés pour l'orientation à  $45^\circ$ . La troisième boucle simulée pour le composite est comparée à la boucle expérimentale à mi-vie pour chacun des trois niveaux considérés sur la Figure 6.25(a). De plus, les boucles obtenues pour le niveau de contrainte ayant servi à l'identification des paramètres de la matrice sont également représentées.

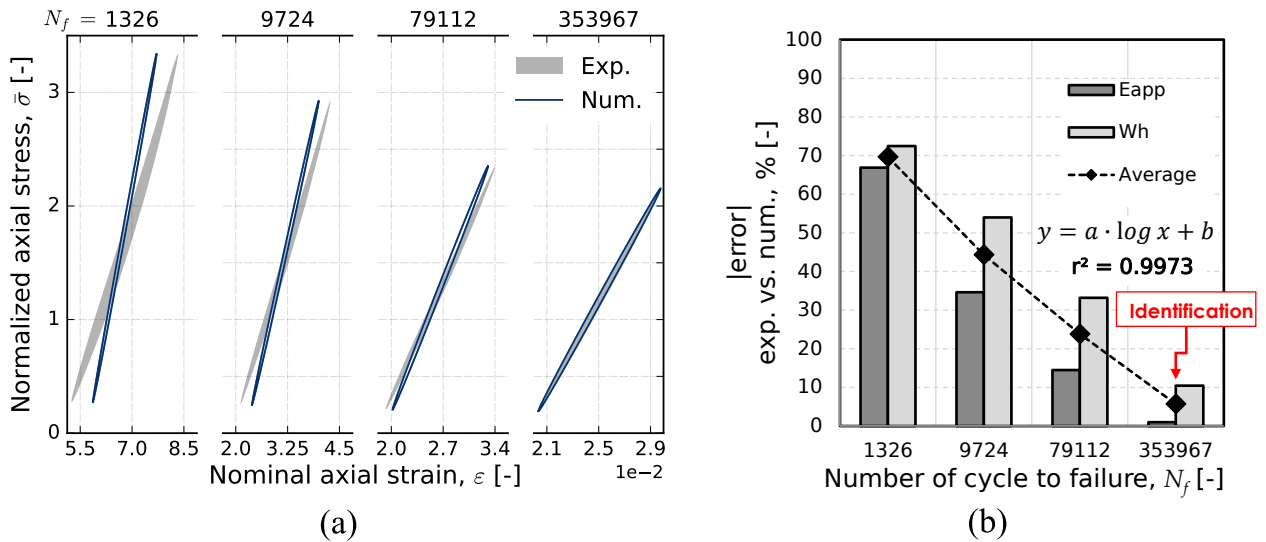


FIGURE 6.25 - (a) Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour 4 niveaux de contraintes différents et (b) valeur absolue de l'erreur relative correspondante sur le module apparent ( $E_{app}$ ) et l'aire de boucle ( $W_h$ ) pour l'orientation à 45° du RedSV50 non vieilli.

Cette figure permet de voir que c'est la surestimation du module du composite aux courtes durées de vie (donc aux hauts niveaux de chargement) qui conduit à des boucles très fermées par rapport à l'expérience. Le tracé de la moyenne des erreurs obtenues sur le module apparent et l'aire de boucle du composite en fonction du logarithme du nombre de cycles, Figure 6.25(b), fait apparaître une évolution quasi-linéaire. Ceci pourrait s'expliquer par l'ajout d'autres mécanismes additionnels au comportement viscoélastique linéaire identifié, par exemple la plasticité.

Pour vérifier cette hypothèse, des essais cycliques jusqu'à rupture de charge-décharge (jusqu'à  $F = 0$ ) en température (200°C) ont été effectués. Ces essais ont été pilotés en force avec un temps de maintien de 5 minutes à chaque palier (Figure 6.26).

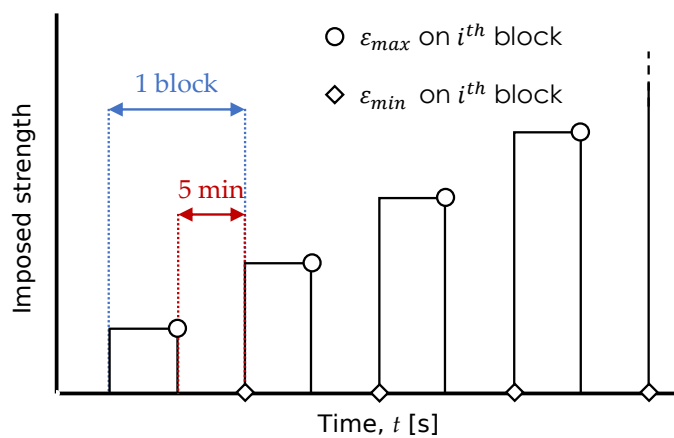
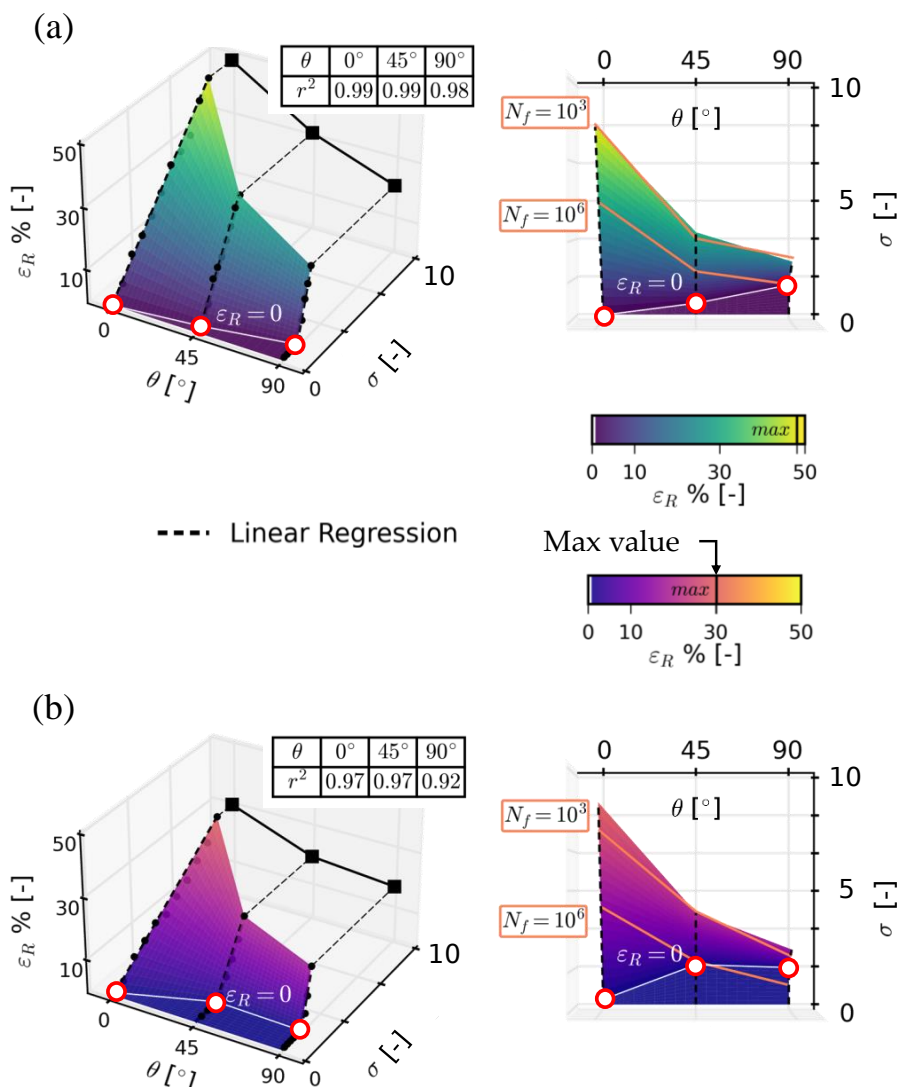


FIGURE 6.26 - Schéma de chargement des essais de charge-décharge.

Les résultats sont présentés sur la Figure 6.27 pour le RedSV50 non vieilli (Figure 6.27(a)) et vieilli (Figure 6.27(b)), sous la forme de surfaces 3D construites entre 3 grandeurs : la déformation résiduelle (mesurée à charge nulle et normalisée par la valeur maximale de la

déformation du palier précédent,  $\varepsilon_R = \varepsilon_{F=0} / \varepsilon_{F_{\max}}$ , l'orientation de l'éprouvette et le niveau de contrainte. Pour faciliter la compréhension, les graduations des axes sur les Figures sont strictement identiques.



**FIGURE 6.27** - Évolution de la déformation résiduelle en fonction du niveau de contrainte et de l'orientation des éprouvettes. Représentation 3D des surfaces de déformation résiduelle comparée aux durées de vie en fatigue pour chaque orientation. (a) RedSV50 non vieilli et (b) RedSV50 vieilli, sollicités en chargement cyclique de charge-décharge (jusqu'à  $F = 0$ ) à  $200^\circ\text{C}$ .

Cette figure montre qu'une fraction non négligeable du niveau de déformation total sur chaque palier demeure présente au retour à charge nulle. À partir d'un seuil en contrainte (identifié par un point blanc sur chaque figure) qui dépend de l'orientation, la déformation résiduelle dépend linéairement du niveau de contrainte, comme en témoignent les valeurs élevées de  $r^2$  ( $> 0,90$ ). Le report des iso-valeurs de durées de vie à  $10^3$  et  $10^6$  cycles pour chaque orientation sur les surfaces 3D du RedSV50 vieilli permet d'illustrer l'impact du vieillissement thermique sur la plage de déformation résiduelle. Cela montre que si des mécanismes irréversibles sont toujours à l'œuvre dans le matériau vieilli (Figure 6.27(b)), la proportion et même l'activation de ces derniers sont plus faibles, ce qui en retour diminue l'erreur



entre le calcul numérique et l'expérience dans l'état vieilli (Figure 6.28). Cette diminution de l'erreur pourrait paraître contre-intuitive au premier abord puisque le vieillissement thermo-oxydant est un phénomène de dégradation. Enfin, il est précisé que malgré les très bonnes performances obtenues expérimentalement avec le critère en énergie de fluage,  $W_{cr}$ , cette grandeur n'est pas accessible avec le modèle de Maxwell généralisé et la stratégie utilisée pour son identification qui ne permet pas de suivre l'évolution de la déformation moyenne.

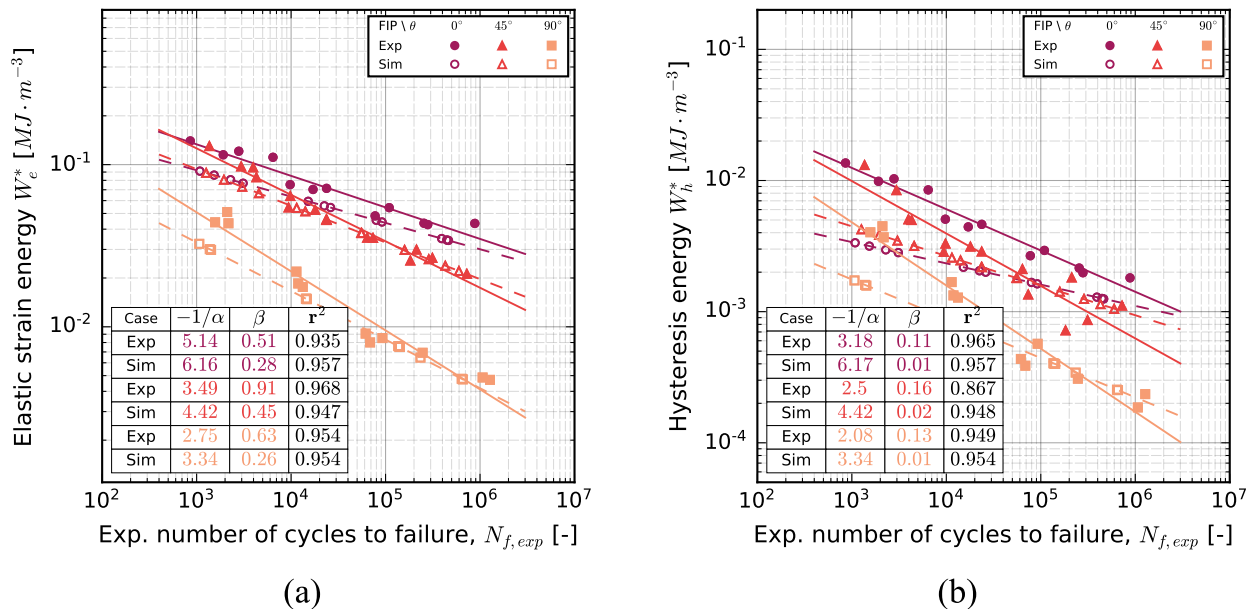


FIGURE 6.28 - Comparaison des courbes de fatigue expérimentales et numériques du RedSV50 vieilli en fonction de la durée de vie expérimentale ( $N_{f,exp}$ ) : (a) critère en  $W_e$  et (b) critère en  $W_h$ .

Les comparaisons des courbes de fatigue précédemment présentées mettent en relief un désaccord entre expérience et simulation, moins important dans le cas vieilli, mais néanmoins présent notamment aux faibles durées de vie. Il est rappelé que la démarche d'identification de la loi matricielle s'appuie sur la définition d'un comportement effectif du composite qui coïncide au troisième cycle avec un état stationnaire obtenu à mi-vie pour des durées de vie longues. Dans ce contexte, il paraît intéressant de tenter d'améliorer la prise en compte du niveau de contrainte appliqué. Une approche est proposée à cet effet dans la section suivante.

## 6.2.3 Prise en compte du niveau de contrainte

### 6.2.3.a Méthodologie

L'approche choisie est basée sur l'extrapolation du comportement viscoélastique de la matrice identifié aux longues durées de vie vers les courtes durées de vie. Il ne s'agit donc pas ici de changer de modèle de comportement, ni même d'augmenter le nombre de branches du modèle de Maxwell généralisé obligeant à une nouvelle identification. Ces deux stratégies ont été écartées pour des contraintes de coûts mais également des contraintes de temps imparties au présent travail. Une idée a donc été de modifier les valeurs des paramètres des branches déjà identifiés en fonction du niveau de contrainte imposé via un paramètre supplémentaire.

Toutefois, il serait bien trop complexe de lier un tel paramètre avec les 8 nécessaires au fonctionnement simultané des 4 branches. L'option finalement choisie est donc d'apporter des modifications à une seule des branches. Étant donné que c'est le poids d'une branche qui pilote la part du comportement visqueux correspondant, la modification est réalisée sur son poids sous la forme de l'équation ci-dessous :

$$w_i(\sigma) = w_{i,id} + g(\sigma) \quad (6.9)$$

où  $w_{i,id}$  est le poids initialement identifié pour la branche  $i$ ,  $\sigma$  est la contrainte imposée par le chargement mécanique et  $g$  la fonction rajoutée dépendante de  $\sigma$ . Le choix de la branche concernée par cet ajout sera discuté dans la Section 6.2.3.b.

Le poids donné par l'Équation 6.9 doit être inchangé lorsque le niveau de contrainte est celui ayant servi pour la première identification. Cela conduit à la condition suivante pour la fonction  $g$  :

$$g(\sigma_{id}) = 0 \quad (6.10)$$

Dit autrement, avec cette « condition limite », les performances initiales du modèle seront maintenues pour le niveau de contrainte utilisé pour la première identification. La forme choisie pour la fonction  $g$  est une forme linéairement dépendante du logarithme de la contrainte à l'image d'une loi puissance provenant des critères de fatigue. La forme proposée est donc la suivante :

$$g(\sigma) = p_1 \times \log \sigma + p_2 \quad (6.11)$$

où  $p_1$  et  $p_2$  sont deux paramètres constants sans unité. Or, un seul est réellement à identifier, étant donné la condition limite précédente (Équation 6.10) qui impose une relation directe entre  $p_1$  et  $p_2$  comme suit :

$$p_2 = -p_1 * \log \sigma_{i,id} \quad (6.12)$$

Il reste donc seulement  $p_1$  à identifier, et cela nécessite un essai de fatigue associé à une durée de vie nécessairement plus courte, étant donné l'objectif, que celles des essais utilisés pour la première identification. Il a été précédemment montré que de meilleurs résultats sont obtenus pour l'orientation à 45°. Cette orientation est donc sélectionnée. Ainsi, le paramètre  $p_1$  est identifié de sorte à ce que le troisième cycle simulé pour le composite coïncide avec la boucle expérimentale à mi-vie de l'éprouvette à 45° pour la durée de vie courte choisie, tous les autres paramètres de la matrice étant inchangés (donc fixés) lors du processus. Le logiciel Dakota nécessite de définir l'intervalle autorisé pour le paramètre  $p_1$  qui résulte directement de la contrainte imposée à la somme des poids de toutes les branches. Les critères de cette identification restent le module apparent du composite et son aire de boucle et les simulations sont faites avec le VER.

### 6.2.3.b Choix de la branche à modifier

Pour choisir la branche à modifier, des campagnes préliminaires d'identification du paramètre  $p_1$  ont été menées sur chacune des branches extrémales en termes de temps de relaxation, c'est-à-dire  $w_1$  et  $w_4$ . Il en ressort que c'est la modification de la branche associée

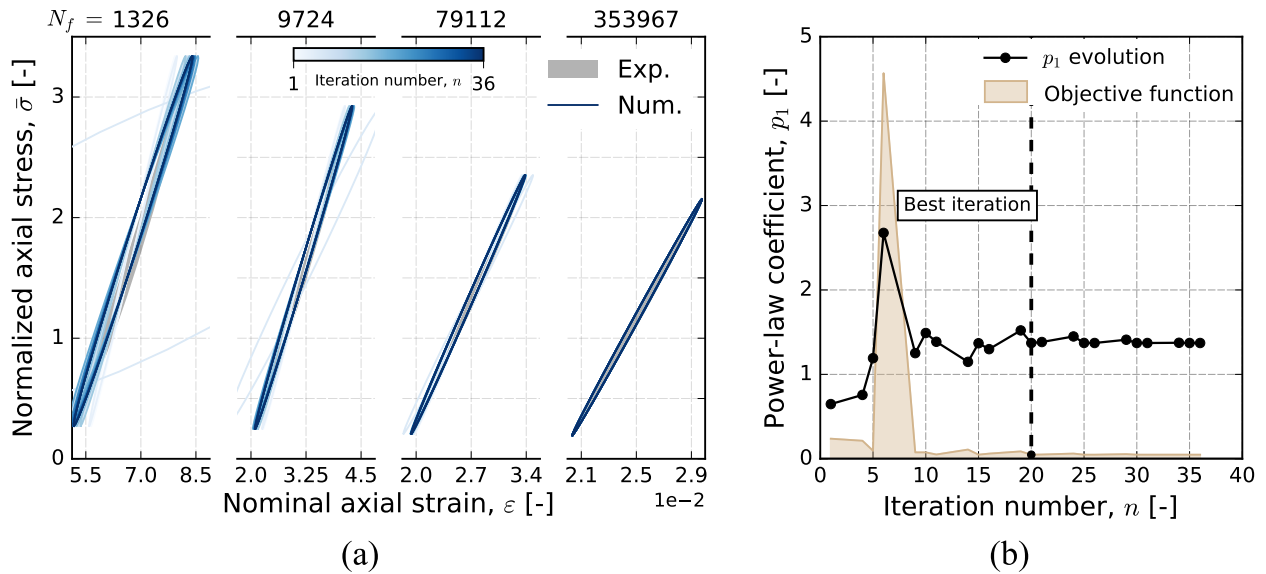


FIGURE 6.29 - Processus d'identification du paramètre  $p_1$  : (a) comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé avec la boucle à mi-vie au fur et à mesure des itérations, (b) évolutions de  $p_1$  et de la fonction objective en fonction du numéro de l'itération. La donnée d'entrée est la boucle à mi-vie de l'éprouvette à 45° du RedSV50 non vieilli pour une durée de vie courte de 1326 cycles.

au temps de relaxation le plus court, donc au poids  $w_1$ , qui apporte les meilleurs résultats. Un exemple utilisant  $w_1$  pour le RedSV50 non vieilli est présenté sur la Figure 6.29.

La Figure 6.29(a) montre qu'en fin de procédure, les boucles numériques obtenues sont bien plus proches des boucles expérimentales. Il faut seulement quelques itérations (20) pour atteindre la convergence du paramètre  $p_1$  comme présenté sur la Figure 6.29(b).

Afin de vérifier l'apport de la démarche précédente, des simulations sur VER ont été réalisés pour les quatre niveaux de contraintes de la Figure 6.25(a) toujours pour l'orientation à 45°. Sur la Figure 6.30, le module apparent et l'aire de la troisième boucle simulée pour le composite sont comparés aux valeurs de la boucle expérimentale à mi-vie pour chacun des niveaux considérés. Les résultats obtenus avec les paramètres issus de la première procédure d'identification sont reportés en orange pour comparaison.

Cette figure permet de voir que la méthode proposée est plutôt efficace puisqu'elle permet de réduire considérablement l'erreur du modèle numérique par rapport à l'expérience, et ce, pour toute la gamme de durée de vie considérée. Comme annoncé Section 6.2.3.a, les résultats obtenus (avec le paramètre  $p_1$ ) sont identiques à ceux sans prise en compte de ce paramètre pour la durée de vie la plus longue ayant servi à l'identification des autres paramètres.

Le succès lié à la modification de la branche aux temps courts repose sur le fait que le comportement a une très forte composante plastique (voir viscoplastique), ce qui nécessite d'agir immédiatement sur le module apparent des boucles afin de réduire la surestimation de la rigidité du composite observée sur la Figure 6.25(a). Comme mentionné au début de cette section, des tests ont aussi été menés en modifiant la branche associée aux temps longs mais ont donné de moins résultats. Afin de mieux comprendre la raison, des essais de traction monotones sur VER du RedSV50 à 45° ont été simulés pour les quatre niveaux de contraintes de la Figure 6.30 en modifiant d'une part, le poids  $w_1$  (Figure 6.31(a)) avec le paramètre  $p_1$  identifié précédemment et, d'autre part, le poids  $w_4$  de la branche associée aux temps longs

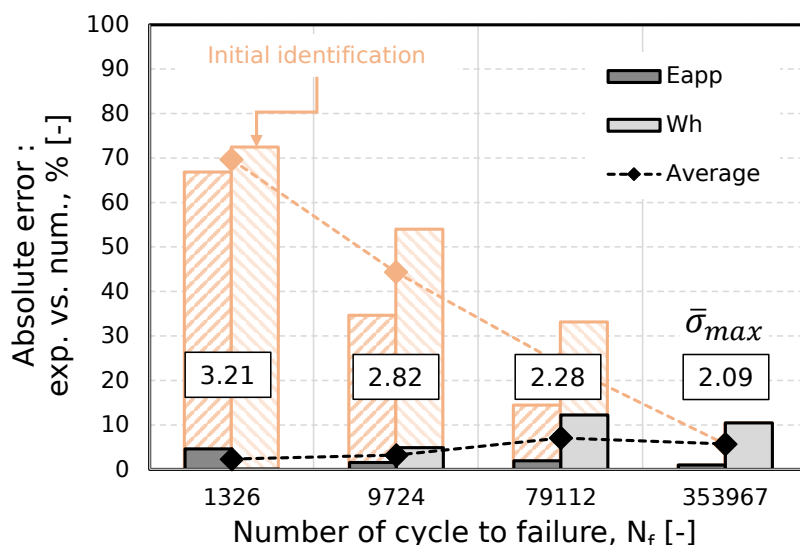


FIGURE 6.30 - Valeur absolue de l'erreur relative sur le module apparent ( $E_{app}$ ) et l'aire de boucle ( $W_h$ ) pour 4 niveaux de contraintes différents pour l'orientation à  $45^\circ$  du RedSV50 non vieilli. Les résultats de la Figure 6.25(b) sont reportés pour comparaison.

(Figure 6.31(b)) avec un paramètre  $p_1$  identifié pour cette seconde stratégie. Cela montre que le module aux faibles niveaux de déformation est clairement moins impacté dans ce cas (Figure 6.31(b)) qu'en modifiant le poids  $w_1$ , Figure 6.31(a), où le module est tout de suite modifié.

La méthode de modification du poids de la première branche a pu être appliquée efficacement aux autres matériaux de la partie *thermique* pour l'orientation à  $45^\circ$  sans aucune difficulté supplémentaire pour les matériaux vieillis. Ces derniers présentent une sensibilité au niveau de contrainte moins importante pour les raisons évoquées dans le paragraphe associé à la Figure 6.27. Néanmoins, une question subsiste pour utiliser le paramètre  $p_1$  identifié à

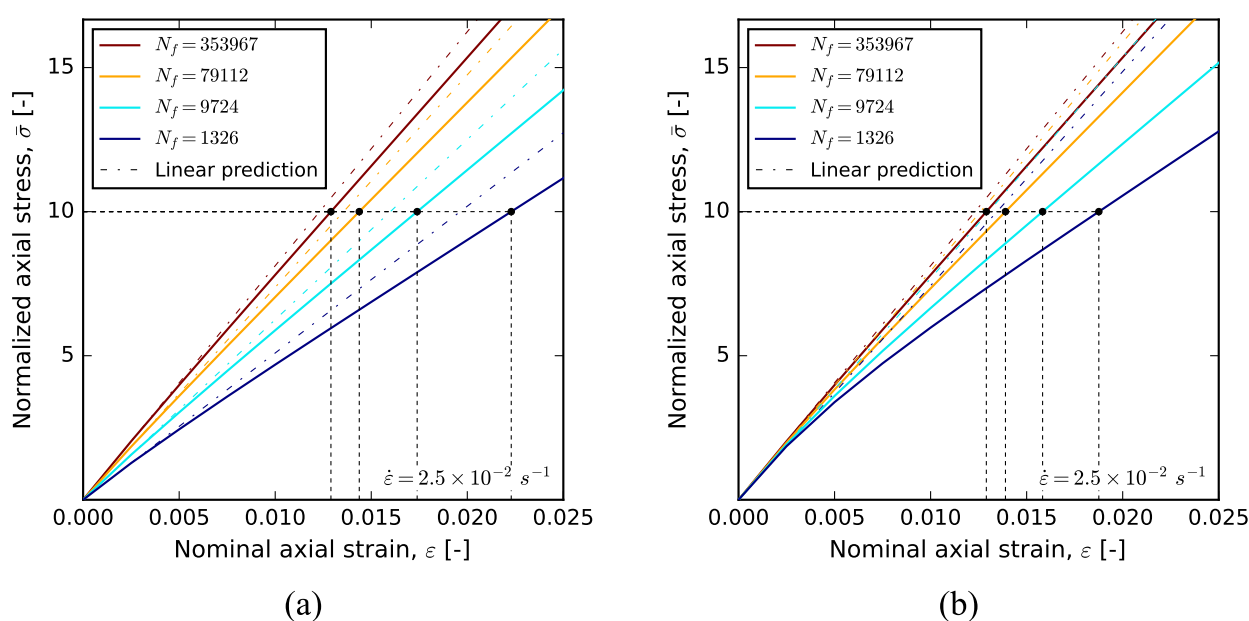


FIGURE 6.31 - Réponse contrainte-déformation en traction uniaxiale simulée pour les 4 niveaux de contrainte de la Figure 6.30 avec : (a) modification du poids  $w_1$  et (b) modification du poids  $w_4$ . Les simulations sont menées sur le VER du RedSV50 à  $45^\circ$ .

45° pour les autres orientations qui n'affichent pas exactement la même sensibilité au niveau de contrainte imposé. Pour garder l'esprit de la démarche intacte, il est choisi dans la suite d'utiliser la même sensibilité pour toutes les orientations. La pente de la courbe de Wöhler à 45° est utilisée pour chacune des autres orientations, et ce, depuis le point de niveau de contrainte aux longues durées de vie ayant servi pour la première identification (Figure 6.32). C'est une approximation assez forte puisqu'en pratique, des valeurs de pente différentes sont obtenues expérimentalement. Néanmoins, elles sont généralement très proches comme montré tout au long de ce travail, même si l'écart de pente se creuse pour les matériaux vieillis thermiquement (cf. Chapitre 4). Au final, les données de fatigue nécessaires à l'identification des paramètres de la matrice sont au nombre de 4 :

- 1 essai aux longues durées de vie pour chaque orientation,
- 1 essai aux courtes durées de vie pour l'orientation à 45°.

Les paramètres identifiés pour chaque matériau, en rappelant que les modules sont confidentiels, sont donnés dans la Figure 6.23 (pour les poids et temps de relaxation) et dans le Tableau 6.3 (pour  $p_1$ ).

TABLEAU 6.3 - Valeurs de  $p_1$  identifiées pour les deux composites de la partie *thermique*.

State	RedSV35	RedSV50
	$p_1$ value ( $\times 10^{-1}$ )	
Unaged	-0.981	-1.059
Aged	-1.337	-1.376

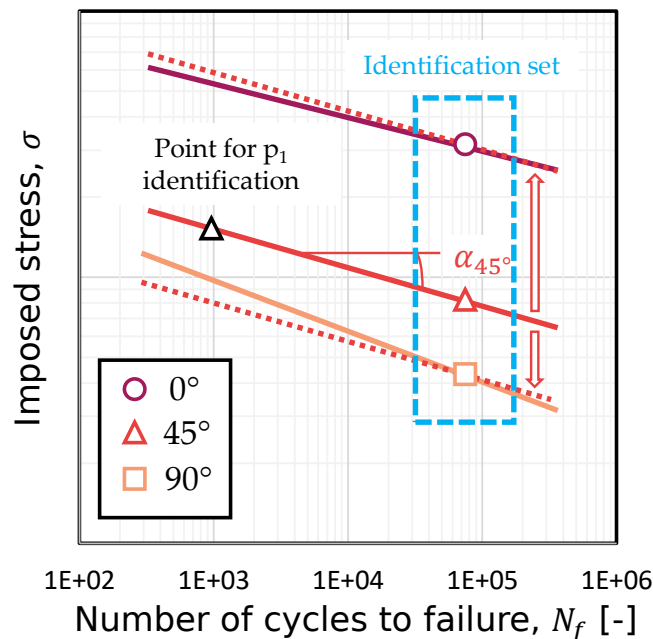


FIGURE 6.32 - Procédure d'application de la même sensibilité au niveau de contrainte pour toutes les orientations.

Les nouvelles courbes de fatigue pour les deux énergies sont montrées sur la Figure 6.33 pour le RedSV50 non vieilli. Cette figure montre qu'en dépit de l'approximation sur la

sensibilité au chargement, les courbes de fatigue numériques sont très proches des courbes expérimentales. L'amélioration par rapport aux résultats reportés sur la Figure 6.24 est significative. L'un des points marquants est la valeur de pente identifiée à partir des données numériques, qui diffère d'un critère à l'autre, ce qui n'était pas le cas auparavant. Enfin, il convient de remarquer que les courbes numériques associées à  $W_e$  (Figure 6.33(a)) sont respectivement sous-estimées à  $0^\circ$  et surestimées à  $90^\circ$  d'un point de vue de la durée de vie. Ceci est une conséquence directe des erreurs sur le module du composite.

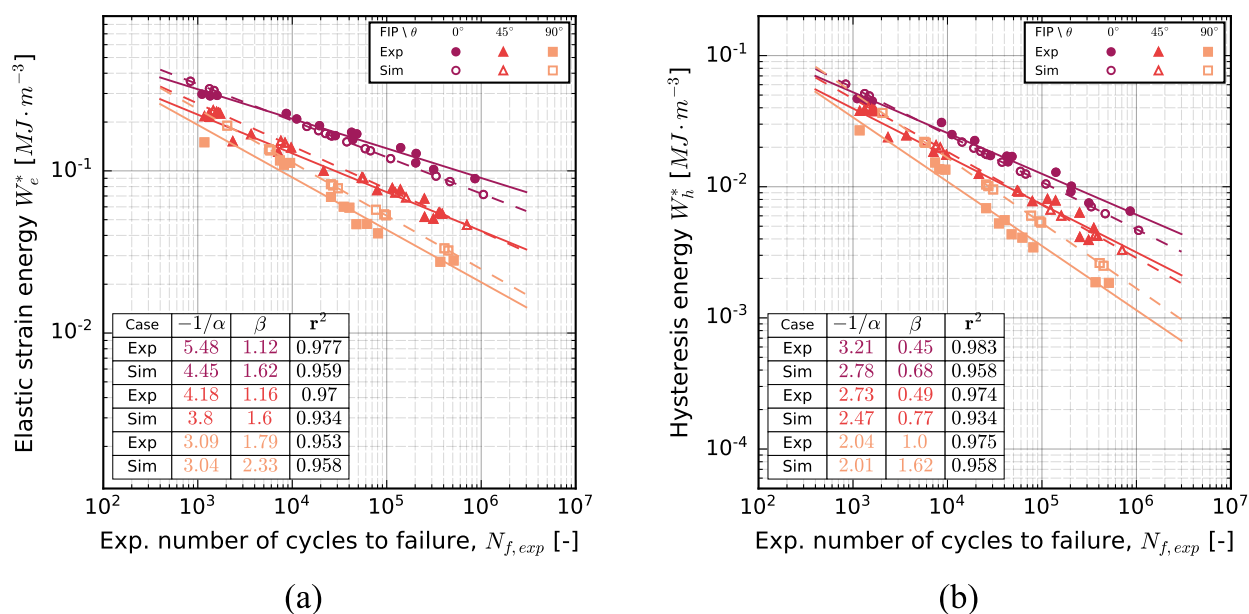


FIGURE 6.33 - Comparaison des courbes de fatigue expérimentales et numériques RedSV50 non vieilli en fonction de la durée de vie expérimentale ( $N_{f,exp}$ ) : (a) critère en  $W_e$  et (b) critère en  $W_h$ . Nouvelle stratégie fondée sur une meilleure prise en compte de la sensibilité au niveau de contrainte.

#### 6.2.4 Prédiction des durées de vie

L'objectif de ce paragraphe est de tester si la TPM reste prédictive dans l'état vieilli avec un degré de précision analogue à celui des études antérieures pour des états non vieillis. Dans la continuité de ces études, il est ici choisi de se placer dans le cas où une seule courbe de Wöhler est utilisée pour l'identification du critère. Il s'agit d'un choix qui est plutôt extrême au regard des études récentes mais dont la portée est secondaire dans une étude comparative. Il est donc choisi pour chaque matériau, d'utiliser la courbe de fatigue expérimentale à  $45^\circ$  pour identifier les paramètres du critère dans chaque état.

La Figure 6.34 regroupe les résultats de prédiction des durées de vie par la TPM dans le cas du RedSV50 non vieilli (points pleins) et vieilli (points évidés) obtenus avec les deux approches (avec et sans prise en compte du niveau de contrainte) pour la loi matricielle et son identification. Les durées de vie calculées à partir des FIP expérimentaux pour les 3 orientations avec les paramètres du critère identifiés sur la courbe de Wöhler à  $45^\circ$  sont affichées en noir pour comparaison.

Cette figure permet d'illustrer les précédentes observations sur les limites du modèle qui ne tient pas compte du niveau de contrainte, Figure 6.34(a). En effet, dans le cas du matériau



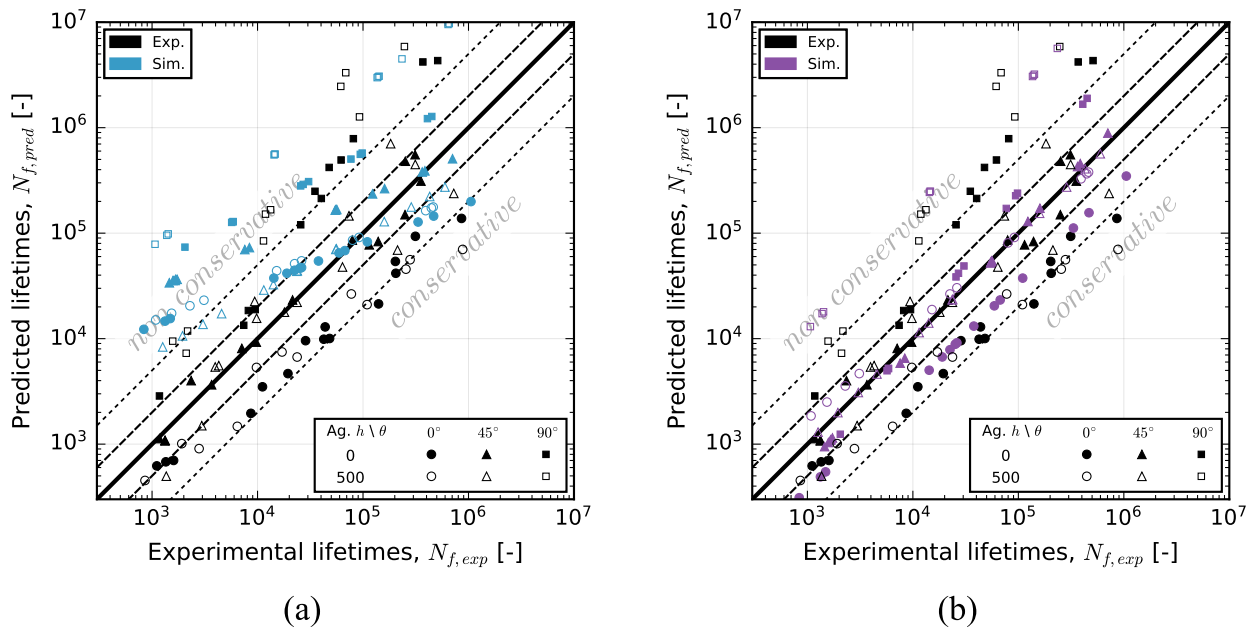
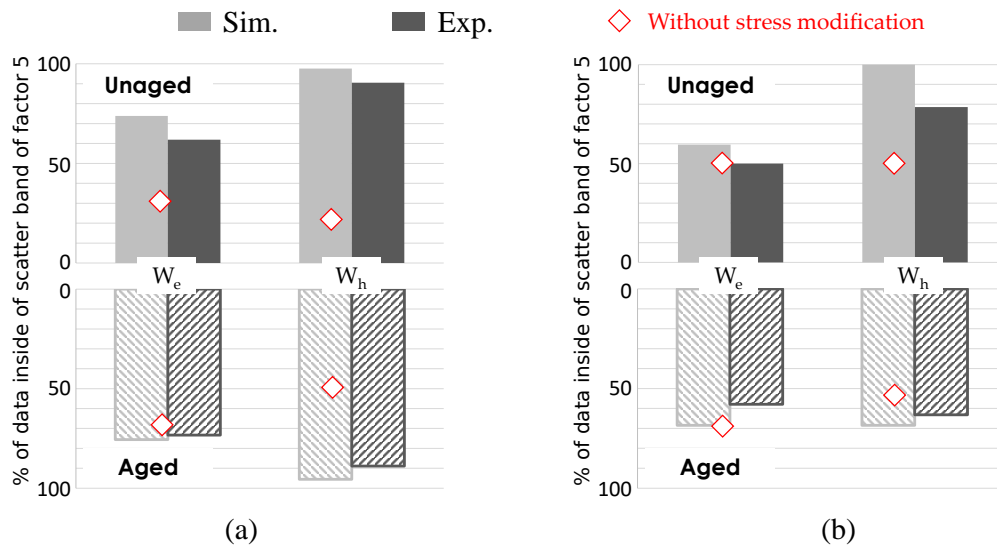


FIGURE 6.34 - Nombre de cycles prédis ( $N_{f,pred}$ ) en fonction du nombre expérimental de cycles à rupture ( $N_{f,exp}$ ) pour le RedSV50 : (a) modèle sans- et (b) modèle avec prise en compte du niveau de contrainte. Critère de fatigue en énergie d'hystérèse,  $W_h$ , identifié sur la courbe de Wöhler expérimentale de l'éprouvette à 45°. Les durées de vie calculées à partir des FIP expérimentaux sont reportées en noir pour comparaison.

non vieilli, celui-ci conduit à décaler les durées de vie les plus courtes dans le domaine non conservatif, de quasiment 2 décades par rapport à la droite de prédiction parfaite. Pour le matériau vieilli, ce décalage est moindre, légèrement inférieur à 1 décade. La prise en compte du niveau de contrainte (en couleur), Figure 6.34(b), conduit à une situation équivalente à l'expérience, avec la majorité des points situés dans la bande de dispersion de facteur 5 (la plus large sur la figure).

Ce travail a été effectué dans les autres configurations (deux composites, deux états et les deux critères énergétiques). Les résultats sont regroupés sur la Figure 6.35 sous la forme d'histogrammes représentant le pourcentage de points localisés à l'intérieur de la bande de dispersion de facteur 5. Des symboles (losanges) correspondant à la même analyse conduite sans prise en compte du niveau de contrainte, sont superposés aux histogrammes associés aux essais numériques. Les données obtenues à partir des états non vieilli et vieilli sont respectivement représentées en haut et en bas de la figure. Le commentaire est d'abord centré sur l'expérience (couleur noire) qui sert ici de référence. Il est à noter que la situation ici présentée n'est pas exactement celle du Chapitre 4, étant donné que dans celui-ci, l'identification des paramètres est menée simultanément sur les 3 orientations contrairement à l'unique jeu de donnée (courbe à 45°) utilisé dans le cas présent. L'implication de ce changement sera ici discutée.

Sur cette figure, les tendances de l'expérience sont retrouvées par calcul. En effet, le critère en énergie d'hystérèse ( $W_h$ ) est plus performant que celui en énergie de déformation élastique ( $W_e$ ), avec en moyenne 10-15% de points en plus qui sont situés dans la bande de facteur 5. Les pourcentages obtenus par simulation sont légèrement plus élevés que ceux obtenus par l'expérience. Ceci peut s'expliquer par l'erreur sur l'estimation du module du composite, qui



**FIGURE 6.35** - Comparaison des capacités de prédiction des durées de vie pour tous les matériaux de la base de données de la partie *thermique* : expérience vs. numérique. Pourcentage de points dans la bande de dispersion de facteur 5 pour les deux critères énergétiques,  $W_e$  et  $W_h$ , avec (histogramme) et sans (points losanges) prise en compte du niveau de contrainte : (a) RedSV35 et (b) RedSV50.

tend à respectivement sous-estimer et surestimer les durées de vie pour les orientations à 0 et 90°. En se faisant, les durées de vie prédites sont plus proches de la droite de prédiction parfaite qui est centrée ici sur l'orientation à 45°. Le RedSV50 présente clairement davantage de dispersion que le RedSV35 car il est plus sensible à l'orientation. Par contre, il est à noter que peu de différences sont observées entre les critères dans l'état vieilli, ce qui diffère des tendances décrites dans le Chapitre 4 ( $\approx 15\%$  d'écart cf. Figure 4.53). Cela est typiquement une conséquence du choix de l'orientation à 45°, contrairement à la moyenne des 3 orientations effectuée précédemment.

Cette figure permet de montrer que les durées de vie prédites par la TPM sont en moyenne en bon accord avec l'expérience. Elle montre aussi que la prise en compte du niveau de contrainte est surtout efficace dans le cas non vieilli. En effet, moins d'écarts sont visibles dans l'état vieilli sans prendre en compte le niveau de contrainte, ce qui est visible par le rapprochement des sommets des barres avec les points en forme de losange. Dans cette configuration, c'est le critère en énergie de déformation élastique qui est meilleur, ce qui découle d'une plus faible contribution de la déformation à cause de la fragilisation induite par vieillissement. La plus faible amplitude réduit nécessairement l'erreur possible par le calcul.

### 6.3 Application au cas du vieillissement acide

Pour tester la démarche dans d'autres conditions, celle-ci a été appliquée au PA66 de la partie *acide* présentée au Chapitre 5. Il a été montré, qu'il y avait finalement peu d'impact du vieillissement EGR, hormis une légère fragilisation du comportement en traction monotone et une légère baisse des durées de vie en fatigue pour un même niveau de contrainte. Si cette fragilisation ne peut être traduite par le modèle actuel étant donné les écarts de durées de vie déjà observés sur la partie thermique, il est proposé de regarder brièvement si certaines

caractéristiques dues à l'état saturé en eau sont captées par le modèle.

### 6.3.1 Identification des paramètres de loi viscoélastique de la matrice

La procédure d'identification des paramètres de la matrice a été réalisée selon la même stratégie que dans la partie de thermique, c'est-à-dire à partir des données expérimentales à mi-vie sélectionnées dans les gammes de longues durées de vie et d'un essai aux courtes durées de vie de l'orientation à 45° pour identifier  $p_1$ . Ces dernières sont reportées sur la Figure 6.36. Les paramètres initiaux sont toujours ceux du Tableau 6.2, avec un module de cisaillement initialement choisi pour réduire le temps de calcul.

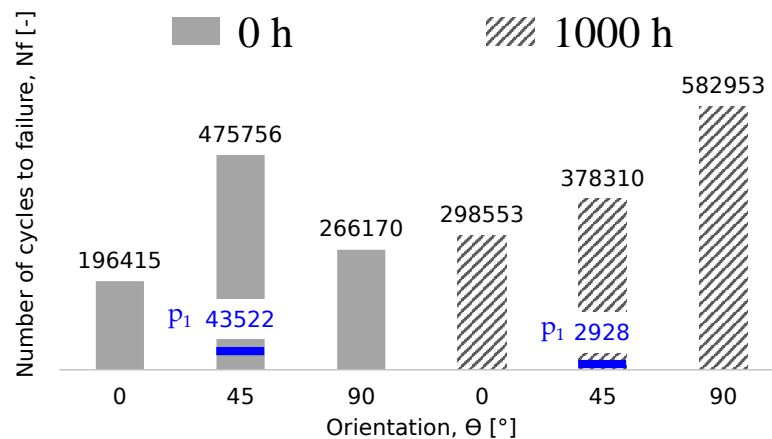


FIGURE 6.36 - Durées de vie sélectionnées pour identifier les paramètres de la matrice du PA66V35 dans les états non vieilli et vieilli.

Les résultats de l'identification des paramètres pour les deux états sont regroupés sur la Figure 6.37. Les valeurs de  $p_1$  obtenues sont  $-2,045$  et  $-1,313 \cdot 10^{-1}$  respectivement pour l'état non vieilli et vieilli. La Figure 6.37(a) affiche les distributions des poids et des temps caractéristiques obtenus dans chaque état et la Figure 6.37(b) compare le troisième cycle simulé pour le composite avec le cycle expérimental à mi-vie du PA66V35 vieilli 1000 h dans l'EGR, et ce, pour chacune des trois orientations.

La Figure 6.37(a) montre que les paramètres sont analogues dans les deux états, avec notamment un poids très faible aux temps les plus courts, ce qui se traduit par des boucles très peu ouvertes comme montré sur la Figure 6.37(b) dans le cas du matériau vieilli. Ceci suggère implicitement une faible différence entre les deux états en termes de comportement effectif du composite comme observé expérimentalement dans le Chapitre 5. Il est à noter que les modules identifiés pour la matrice (non vieilli, vieilli) sont très proches de ceux des matériaux vieillis de la partie thermique (environ 0,5% d'écart), pouvant s'expliquer par un écart à  $T_g$  très important dans les deux cas. Malgré cette similitude, l'estimation du comportement à 90° est légèrement meilleure ici, puisque les cycles numériques et expérimentaux sont superposés. Cela signifie que l'erreur sur le module n'est pas systématique, et donc qu'il existe des situations plus fidèles à l'expérience.

### 6.3.2 Courbes de fatigue numériques

La Figure 6.38 présente les courbes de fatigue numériques et expérimentales en énergie d'hystérèse avec prise en compte du niveau de contrainte pour les deux états du PA66V35.

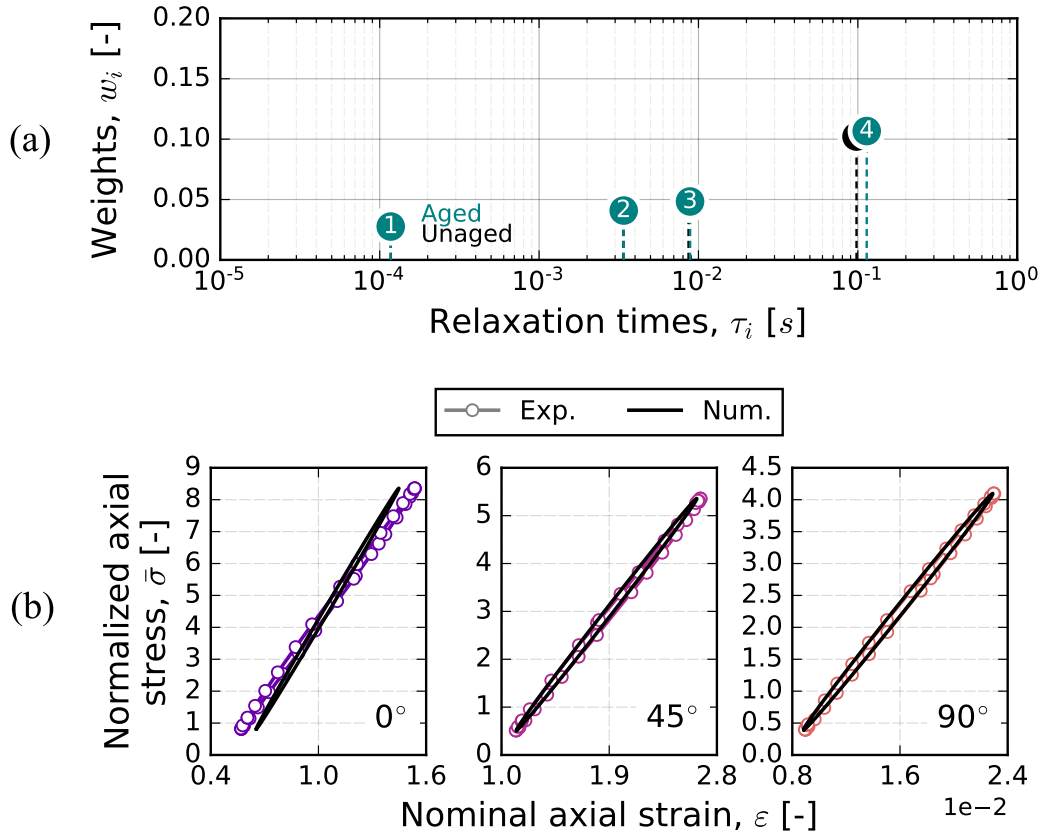


FIGURE 6.37 - (a) Résultat de la campagne d'identification des paramètres menée sur le PA66V35 dans les états non vieilli et vieilli : poids et temps de relaxation des branches du modèle viscoélastique. (b) Comparaison des cycles expérimentaux à mi-vie avec le 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER des trois orientations ( $0$ ,  $45$  et  $90^\circ$ ) du PA66V35 vieilli 1000 h dans l'EGR pour le meilleur jeu de paramètres identifié.

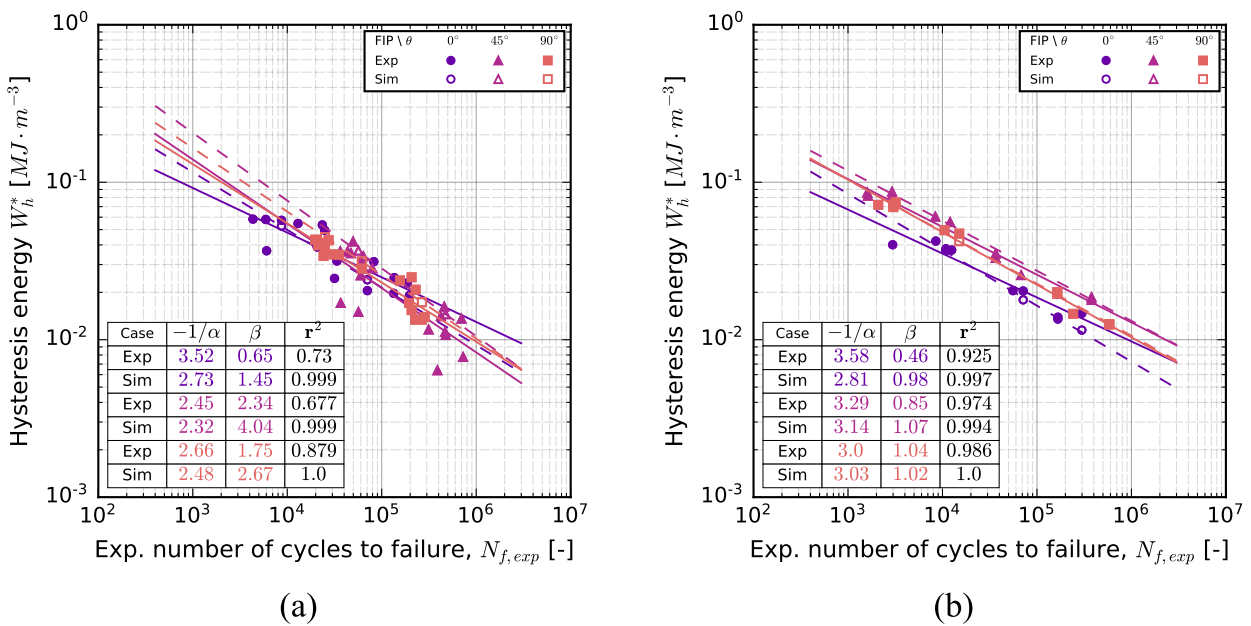


FIGURE 6.38 - Superposition des courbes de fatigue expérimentales et numériques en fonction de la durée de vie expérimentale ( $N_{f,exp}$ ) du PA66V35 pour le critère  $W_h$  : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli.

Sur cette figure, les courbes numériques sont très peu distinctes des courbes expérimentales. Ceci montre que la faible sensibilité des grandeurs énergétiques à l'orientation mise en évidence expérimentalement est en partie retranscrite par le modèle numérique, ce qui est cohérent avec la meilleure estimation du module du composite.

#### 6.4 Bilan et discussions sur l'application visée

Dans ce chapitre, une **démarche de dimensionnement en fatigue**, de type **TPM**, initialement développée à l'Institut Pprime par [KLIMKEIT et al. 2011b] a été adaptée à des éprouvettes extraites de plaques injectées sollicitées en traction ( $R_\sigma = 0,1$ ) dans des conditions sévères (température et hygrométrie variable, sec ou saturé en eau) avec et sans vieillissement préalable. Il s'agit d'une approche intégrée permettant la prise en compte de la microstructure induite par le procédé d'injection dans l'estimation des champs mécaniques (via Abaqus connecté avec Digimat), et par suite du FIP en entrée du critère de fatigue fournissant la durée de vie. Ainsi, le vieillissement **thermique** et le vieillissement **acide** (EGR) ont été introduits dans la démarche en s'appuyant sur les données acquises expérimentalement et présentées dans les Chapitres 4 et 5. L'objectif était de vérifier l'applicabilité de la démarche TPM sur des matériaux vieillis, sachant qu'elle était employée jusqu'à maintenant sur des matériaux vierges de toute dégradation préalable. Pour ce faire, une approche comparative a été employée. Elle se base sur la comparaison des capacités de prédiction de critères énergétiques ( $W_e$  et  $W_h$ ) accessibles via calcul avec les capacités d'unification obtenues expérimentalement. La procédure de calcul passe par l'identification préalable du comportement de la matrice, choisi viscoélastique (Maxwell généralisé) et introduit dans la TPM par [FOUCHIER et al. 2019] pour traiter des chargements à haute température (110°C) puis réemployé par [GOUTAL 2020] dans un cadre multiaxial. Étant donné le contexte industriel, le nombre de cycles simulé est volontairement limité. Chaque énergie est calculée au 3<sup>ème</sup> cycle simulé. Par suite, l'identification des paramètres de la loi de la matrice est menée de sorte à ce que la 3<sup>ème</sup> boucle d'hystérèse coïncide avec la boucle expérimentale à mi-vie, et ce pour les 3 orientations. Cette procédure est menée grâce à Dakota et la définition d'une fonction objective à minimiser impliquant l'écart entre l'expérience et le calcul sur 2 critères, l'aire de boucle et le module apparent. De même, des concessions sur le nombre de branches (4) du modèle de comportement de la matrice et sur le maillage du modèle numérique ont dû être réalisées. Une attention particulière a ici été portée à l'amélioration de la prise en compte de la microstructure dans l'épaisseur des éprouvettes (discrétisation évolutive) ainsi qu'à la définition d'un VER représentatif pour les calculs nécessaires à l'identification des paramètres de la matrice. Cette optimisation du maillage de même qu'une amélioration de la technique d'identification sous Dakota comparativement aux travaux de Goutal, ont permis la mise en place d'une routine d'identification efficace dans toutes les situations testées.

La **procédure d'identification**, appliquée aux deux composites vieillis **thermiquement** (RedSV35 et RedSV50), conduit presque aux mêmes paramètres pour la matrice (modules, temps et poids des branches). La différence modérée de taux de charge ne semble pas modifier les propriétés in situ de la matrice au sein du composite chargé de manière uniaxiale. Ce résultat semble réaliste et est de fait encourageant vis-à-vis de l'efficacité de la procé-

de dureté d'identification. Cette dernière apparaît de plus robuste puisqu'elle fournit les mêmes propriétés de matrice malgré des données complètement différentes en entrée (niveau de contrainte, durée de vie). La troisième boucle simulée pour le composite avec les paramètres matriciels finalement identifiés révèle une bonne correspondance avec le cycle expérimental à mi-vie dans le cas de l'orientation à  $45^\circ$ , mais un écart existe pour les autres orientations (0 et  $90^\circ$ ), observation qui a pu être retrouvée sur les matériaux vieillis dans l'acide. Ces écarts de l'ordre de 20% en moyenne, ont été attribués à une erreur d'estimation du module du composite et aux différences de mécanismes d'endommagement dans chaque orientation.

Une fois les propriétés de la matrice identifiées, la TPM a été appliquée aux éprouvettes et les courbes de Wöhler simulées, avec les deux FIPs ( $W_e$  et  $W_h$ ), comparées aux courbes expérimentales. Les capacités de prédiction des longues durées de vie obtenues dans l'état vieilli avec la TPM et la même philosophie d'identification des paramètres de la matrice, restent analogues à celles obtenues dans l'état non vieilli. Ces capacités ont été améliorées aux faibles durées de vie en rajoutant à la loi de la matrice une dépendance linéaire au niveau de contrainte impliquant un seul paramètre supplémentaire à identifier nécessitant un essai de fatigue mené aux courtes durées de vie. Ces résultats sont valables pour les deux conditions de vieillissements et tous les matériaux étudiés.

La situation présentée ici reste néanmoins limitée en termes de diversité de trajet de chargement, et surtout éloignée de l'application industrielle visée : l'échangeur de chaleur (CAC). Ce dernier, comme la plupart des pièces en thermoplastique renforcé de fibres de verre courtes, possède une forte anisotropie locale due au processus de mise en forme par injection, qui conduit à une distribution variable d'orientation des fibres comme montré sur la Figure 6.39.

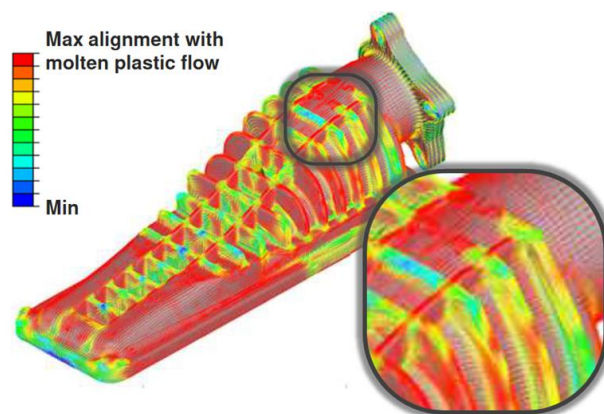


FIGURE 6.39 - Cartographie représentant l'orientation locale des fibres par rapport à la direction d'injection pour une pièce de l'échangeur de chaleur. Image fournie par Valeo.

L'air pulsé traversant le système lors du fonctionnement impose un état de chargement variable et pouvant être fortement multiaxial par endroit, ce qui peut être complexe à considérer. La prise en compte du niveau de contrainte dans la loi de comportement viscoélastique, au sens présenté dans ce chapitre, est donc moins évidente et serait probablement moins performante qu'avec les éprouvettes Dogbone. Néanmoins, il serait théoriquement possible de tenter une application via la connaissance du champ de contrainte qui dépend uniquement des conditions limites imposées sur la pièce. Les analyses statistiques menées dans



le Chapitre 4 ont montré qu'il y a une très forte probabilité que la zone de rupture dans l'état vieilli soit voisine de celle initialement observée sans vieillissement, suggérant une forte dépendance à la microstructure plutôt qu'aux pré-endommagements. Il pourrait alors être envisageable, d'utiliser la composante majoritaire dans la zone chaude pour piloter la sensibilité au niveau de contrainte et tenter d'améliorer les durées de vie prédites. Toutefois, une telle approche reviendrait à considérer un vieillissement homogène dans toute la pièce, ce qui n'est probablement pas réaliste au vu des zones préférentielles d'endommagement mises en évidence sur Dogbone au cours du vieillissement **thermique**. De plus, dans l'application, l'air chaud en entrée du système induit un important gradient de température à travers la pièce, donc des zones forcément plus dégradées que d'autres. En particulier, les parois internes, bien plus chaudes que le reste de la pièce, pourraient être un lieu d'amorçage privilégié pour la rupture.

Une tentative a donc été conduite pour tenter de créer une éprouvette hétérogène en termes d'état surfacique, en appliquant un scotch thermique (stabilisé jusqu'à 250°C) sur une face de chaque éprouvette. Des essais en flexion 3-points à l'ambiante ont ensuite été menés sur les éprouvettes vieilles 500 h avec et sans scotch comme montré sur la Figure 6.40. Cette campagne d'essai n'a pas permis de mettre en évidence une différence de comportement entre les éprouvettes avec et sans scotch, et ce, malgré des tests conduits pour les orientations à 0 et 90° des deux composites RedS. Pourtant, dans cette configuration, les peaux sont très fortement sollicitées comme illustré avec les cartographies en contrainte de von Mises incluses au sein de la Figure 6.40. Cette situation mène toutefois à une rupture totale des éprouvettes de RedSV35 contrairement à celles de RedSV50, ce qui montre encore une fois la meilleure tenue mécanique du composite contenant plus de fibres.

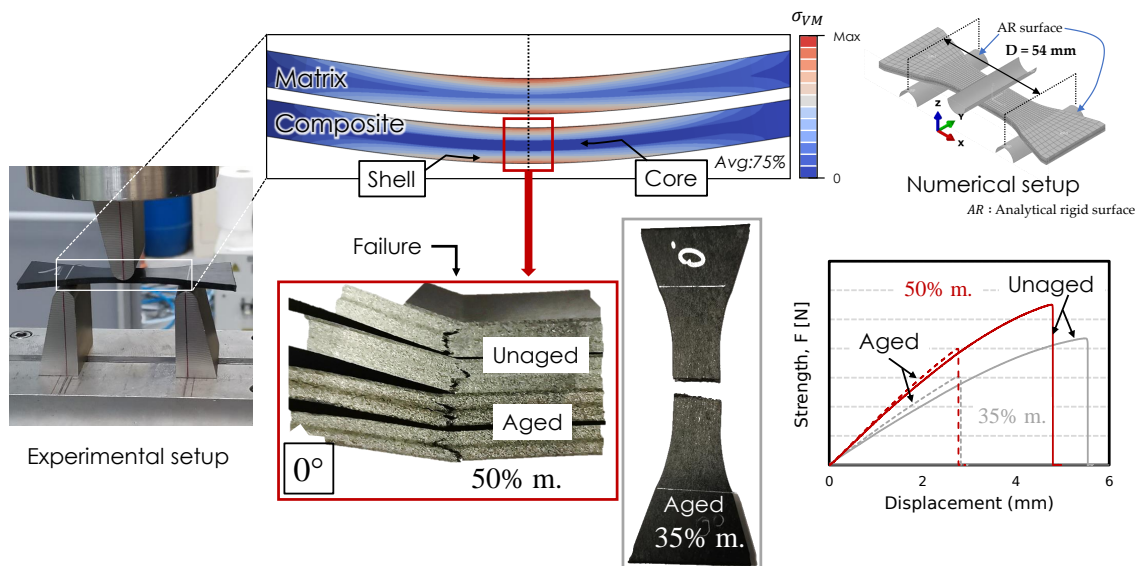


FIGURE 6.40 - Vue globale des essais de flexion 3-pts sur éprouvettes Dogbone du RedSV35 et du RedSV50 : montage expérimental et modèle numérique, rupture des éprouvettes et courbes force-déplacement jusqu'à rupture (orientation à 0°).

L'inspection au MEB des surfaces préalablement recouvertes d'un scotch a permis de mettre en évidence un état de surface comparable à celui d'une éprouvette non protégée. Des zones moins dégradées ont tout de même été observées en bordure comme illustré sur la

Figure 6.41. Ces zones résultent du doublement du scotch dans les têtes des éprouvettes pour éviter le décollement pendant le vieillissement. Leur présence a tout de même le mérite de montrer que limiter l'oxydation est possible. Néanmoins, le caractère très local de ces zones explique l'échec de la démarche expérimentale, où seule le centre de la zone utile est sollicité. Le protocole est donc à améliorer pour espérer pouvoir approcher la réalité.

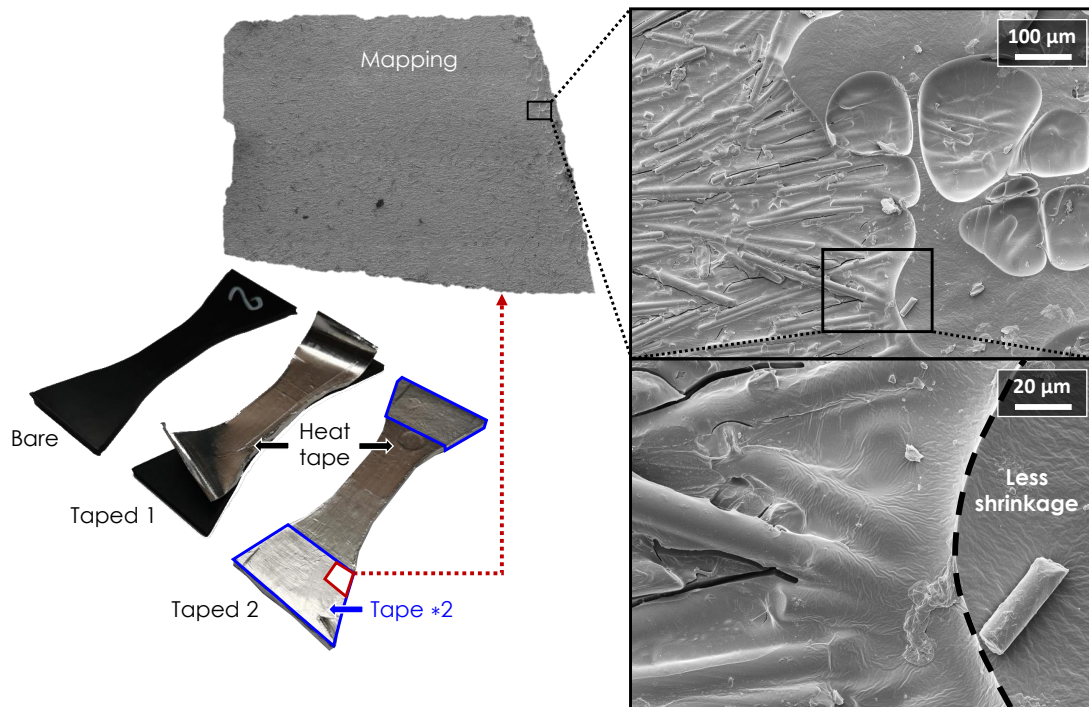


FIGURE 6.41 - Influence de l'application d'un scotch thermique pendant 500 h de vieillissement dans l'air à 200°C : observation par MEB de l'état de surface du RedSV35.



## Conclusion et perspectives

Cette thèse, motivée par une application industrielle rencontrant des environnements sévères (température et humidité), avait deux objectifs principaux. Le premier était de caractériser et comprendre les effets de deux types de vieillissement rencontrés (thermique et acide) sur le comportement et la tenue en fatigue de pièces composites en thermoplastique renforcé de fibres de verre courtes. Le second était de confronter les données expérimentales en fatigue à une démarche numérique d'estimation de la durée de vie intégrant l'orientation locale des fibres (TPM (Through Process Modelling)), avec un objectif long terme porté sur la question : à quel endroit de la démarche faut-il intégrer les effets de vieillissement ?

Pour répondre à ces objectifs, le travail a été découpé en deux volets : expérimental et numérique, ce dernier étant nécessairement conditionné par le premier. Un cadre uniaxial simplifié (1 seule fréquence, 1 seul rapport de charge) avec des éprouvettes extraites de plaques injectées selon plusieurs orientations par rapport à la direction d'injection a été choisi. L'étude bibliographique a en effet révélé un manque d'informations sur les mécanismes de vieillissement des thermoplastiques renforcés dans la littérature, particulièrement à propos de l'effet sur la tenue en fatigue dans des conditions similaires à celles de vieillissement. Des conditions sévères par rapport à l'application ont alors été imposées comme états cibles pour les essais mécaniques dans un but conservatif par rapport aux conditions réellement rencontrées. Le vieillissement thermique a été effectué dans l'air à très haute température (500 h à 200°C). Pour le vieillissement acide (1000 h à 60°C, pH=2,5), un montage spécifique a été pensé et utilisé pour suspendre les échantillons en solution pour promouvoir un vieillissement homogène. La gamme de durées de vieillissement a été étendue pour apporter une vision globale des effets mais aussi pour resituer l'évolution par rapport à la littérature, grâce à des analyses menées en continu ou ponctuellement (jusqu'à 3000 h). La masse, la fraction de phase cristalline et les états surfaciques/volumiques ont été suivis en amont des essais de fatigue. Il en ressort que les phénoménologies (cinétique et ampleur) des deux types de vieillissement sont très différentes. Le vieillissement thermique s'exprime avec la formation d'une couche oxydée, mais aussi de microfissures surfaciques se propageant vers le cœur des échantillons. Ceux-ci s'accompagnent d'une augmentation du taux de

crystallinité, d'une diminution de la température de fusion et de dilatations-contractions induites par le contraste de propriétés entre les couches de peau et le cœur. Des observations 3D ont permis de souligner un effet de structure : le pré-endommagement est plus important pour les échantillons ayant moins de fibres orientées avec la direction de chargement ( $90^\circ$ ), ou ayant quantitativement moins de fibres (35% comparé à 50% m.). Les mêmes analyses conduites pour le vieillissement acide montrent qu'il se démarque peu du vieillissement dans l'eau déminéralisée en termes de cinétique d'absorption (partie linéaire de la loi de Fick), de gonflement des échantillons et d'évolution de la structure cristalline. Aucune attaque chimique n'a été observée en surface des échantillons, quelle que soit la matrice utilisée (PA6 ou PA66). Des essais en traction monotone ( $200^\circ\text{C}$ ) ont été conduits sur les 3 orientations des matériaux vieillis et comparés systématiquement avec ceux des matériaux non vieillis. Des essais de fatigue ont été effectués dans les mêmes conditions respectives à chaque vieillissement. Ces essais ont permis d'illustrer une fragilisation importante induite par le vieillissement thermique conduisant à une rupture précoce des échantillons. Ils ont aussi mis en évidence l'existence d'un fort contraste de propriétés mécanique entre état vieilli et non vieilli lorsque les échantillons sont dans l'état caoutchoutique ( $200^\circ\text{C}$ ), s'exprimant par un module de traction doublé après vieillissement. Une analyse statistique menée sur les sites vacants laissés après déchaussement des fibres a fait ressortir une dégradation de l'interface fibres-matrice avec le temps de vieillissement. Les essais de fatigue ont montré que pour des niveaux de contrainte équivalents, la durée de vie est systématiquement plus faible dans l'état vieilli, et ce, d'autant plus lorsque la matrice est majoritairement sollicitée. L'analyse des positions des zones de rupture via des méthodes statistiques a fait ressortir une forte influence de la microstructure, prépondérante par rapport aux effets du vieillissement thermique. Des observations 3D des endommagements des échantillons vieillis pré-sollicités en fatigue ont permis, en regard de l'évolution du module apparent, de valider la légitimité d'une approche en amorçage, malgré un endommagement en volume reporté exclusivement en bordure dans la couche de peau fragilisée. Un phénomène de cavitation dans la couche oxydée a été observé pour les 3 taux de fibres (0, 35 et 50% m.) et semble directement relié à l'état de contrainte et d'oxydation local. D'autres comparaisons des faciès vieillis obtenus après essais en température ont permis d'exposer de nouvelles zones, fondamentalement différentes de celles observées classiquement dans la littérature. La combinaison de l'analyse des faciès de rupture et des pré-endommagements 3D ont mis en avant la parfaite correspondance entre les zones d'aspect fragiles en bordure (résultant du comportement), et la profondeur de diffusion-réaction à travers les microfissures en surface. D'autres essais menés sur des échantillons vieillis à plus long terme (1000 h) à haute température ont mis en lumière un début de déviation du comportement orthotrope, donc suffisamment critique pour présenter un risque d'un point de vue applicatif.

Dans le cas du vieillissement acide, les essais monotones sur composite à matrice PA66 ont permis d'illustrer l'impact de l'hydrolyse, s'exprimant uniquement par une diminution de la déformation à rupture, toutefois en proportion gardée par rapport au vieillissement thermique. Les essais de fatigue en milieu humide tempéré ( $60^\circ\text{C}$  RH90) ont été moins concluants, avec peu de différence induite par le vieillissement acide, sauf pour l'orientation à  $0^\circ$  où l'écart de durées de vie se creuse avec la diminution du niveau de contrainte. Par

ailleurs, une sensibilité pour cette orientation à la position d'extraction des éprouvettes a également été relevée présentant une large dispersion sur les durées de vie pouvant aller jusqu'à une décade. L'analyse des faciès de rupture a révélé l'existence d'une bande de faible adhésion des fibres, localisée principalement sur la bordure des échantillons vieillis. La taille de cette bande a été déterminée dans toutes les orientations et dans différents états (sec et humide), permettant de montrer qu'elle ne dépend pas du niveau d'hygrométrie, de la durée de vie et du type de sollicitation, cohérent avec un mécanisme en amorçage. Elle semble plutôt être corrélée au temps d'immersion et potentiellement à l'affinité de la solution avec la matrice, étant donné qu'elle est moins visible dans le cas des composites vieillis à matrice PA6. Aucun autre type d'endommagement pouvant incriminer le vieillissement acide n'a été observé au cœur de l'échantillon. Enfin, des essais de fatigue menés en immersion dans l'acide ont été effectués avec une enceinte résistante à l'acide spécialement développée pour ces travaux. Ces essais ont mis en évidence une influence modérée du milieu d'essai mais tout de même plus importante dans le cas du matériau non vieilli. L'influence constatée a été corrélée avec l'absorption d'eau en fonction de la durée d'immersion. Ces données ont permis de démontrer l'absence d'un mécanisme de couplage (absorption-chargement mécanique) par comparaison avec des mesures sur éprouvettes non sollicitées mais immergées.

La comparaison des capacités d'unification des critères énergétiques dans chaque cas a mis en évidence un fort contraste dans le cas du vieillissement thermique, probablement causé par l'état vitreux de la matrice. Dans le cas du vieillissement acide, de très bonnes capacités à unifier les données indépendamment de l'orientation ont été observées. Le résultat le plus important qui a été mis en évidence est celui de la conservation des performances des critères même après vieillissement, c'est-à-dire le même ordre hiérarchique que celui établi dans l'état non vieilli.

S'appuyant sur les données expérimentales, la TPM a d'abord été adaptée au présent travail avec l'objectif de tenter d'intégrer le vieillissement au travers des paramètres de la loi viscoélastique de la matrice (Maxwell généralisé). Pour ce faire, un logiciel d'optimisation (Dakota) a été utilisé pour cibler au 3<sup>ème</sup> cycle simulé le comportement expérimental du composite obtenu à mi-vie, en réduisant l'écart entre l'expérience et la simulation. Un volume élémentaire représentatif (VER) a été défini pour respecter les contraintes industrielles, et limiter le temps de calcul. Dans la même optique, le maillage à cœur a été choisi évolutif pour capter au mieux les transitions entre les différentes couches. La comparaison des calculs menés avec le VER et avec l'éprouvette a permis d'illustrer une bonne correspondance des champs mécaniques, presque tous équivalents sauf pour la composante de cisaillement (12). L'identification des paramètres de la matrice a été réalisée aux longues durées de vie, dans une gamme présentant un certain intérêt pour l'application industrielle, pour chacune des situations rencontrées ici (matériau, état). La comparaison des cycles expérimentaux et numériques a permis de souligner la robustesse de la procédure, permettant d'aboutir aux mêmes caractéristiques (de la matrice) dans le cas des composites vieillis thermiquement. Celle-ci a également mis en évidence la mauvaise estimation systématique du module du composite dans le cas des orientations à 0 et 90° (20% d'écart en moyenne) contrairement à l'orientation à 45°. Cette identification aux longues durées s'est révélée avoir peu de portée prédictive aux courtes durées de vie. Pour pallier à ce problème, un nouvel ingrédient a été

ajouté pour tenter de considérer l'influence du niveau de contrainte grâce à une pondération du poids associé à la branche des temps courts pour chaque cas (matériau, états). L'application du même degré de sensibilité pour les 3 orientations a permis d'améliorer significativement les résultats sur toute la gamme de durées de vie. Ce résultat légitime la voie choisie pour introduire les effets du vieillissement.

Plusieurs perspectives sont possibles à l'issu de ce travail.

Des perspectives à court terme (peu coûteuses) sont d'abord envisageables pour vérifier les tendances rapportées ici avec d'autres rapports de charge, typiquement négatifs. La durée de vie n'est pas gouvernée par les mêmes mécanismes sur tous les rapports de charge, et l'interaction avec le vieillissement thermique ici étudié n'est pas évidente. Pour le vieillissement acide, l'analyse des masses molaires en surface devrait permettre de confirmer une accélération du phénomène d'hydrolyse, et valider par la même occasion la taille de la bande de faible adhésion mis en évidence. Même si l'impact sur la réponse mécanique ne semble pas être de premier ordre, il pourrait être confortant de faire varier la composition de la solution acide mais aussi d'utiliser un acide plus faible ou plus fort pour étendre les observations.

Des perspectives à plus long terme seraient de valider les tendances avec des essais de fatigue en air pulsé sur l'échangeur de chaleur. Ces essais étaient initialement prévus dans le planning du travail mais n'ont pas pu être réalisés par manque de temps. Ils pourraient permettre, par exemple, de déterminer les gammes de température d'essai plus critiques et propices à l'endommagement. Dans le cas du vieillissement acide, une étude supplémentaire de sensibilité au couplage chimico-diffuso-mécanique à partir d'éprouvettes non saturées pourrait permettre d'étendre les conclusions à un cas plus général. Enfin, au niveau des simulations, il serait intéressant de conduire la même étude en changeant la loi de comportement, par exemple viscoélastique-viscoplastique, ce qui permettrait d'évaluer le gain d'une telle sophistication. L'introduction de lois de comportement plus complexes, via des améliorations futures des outils numériques, pourrait ainsi bénéficier aussi à la prédiction des durées de vie sur matériaux vieillis, avec la même portée prédictive que dans le cas des matériaux non vieillis. La limite étant toujours imposée par le degré de dégradation induit par le vieillissement.



# Bibliographie

[ADVANI et TUCKER III 1987]

ADVANI, S. G. et TUCKER III, C. L. « The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites ». *Journal of Rheology*, Vol. 31, n° 8 (1987), p. 751-784. ISSN : 0148-6055. DOI : [10.1122/1.549945](https://doi.org/10.1122/1.549945) (Cité pages I, III).

[ADVANI et TUCKER III 1990]

ADVANI, S. G. et TUCKER III, C. L. « Closure approximations for three-dimensional structure tensors ». *Journal of rheology* (1990). ISSN : 0148-6055 (Cité page III).

[ALAM 2003]

ALAM, T. M. « Solution  $^{17}\text{O}$  NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6 ». *Polymer*, Vol. 44 (2003), p. 6531-6536. DOI : [10.1016/j.polymer.2003.08.003](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.003) (Cité pages 24, VI).

[ALTAN et al. 1990]

ALTAN, M. C., SUBBIAH, S., GÜÇERİ, S. I. et PIPES, R. B. « Numerical prediction of three-dimensional fiber orientation in Hele-Shaw flows ». *Polymer Engineering & Science*, Vol. 30, n° 14 (1990), p. 848-859. DOI : [10.1002/pen.760301408](https://doi.org/10.1002/pen.760301408). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760301408> (Cité page III).

[AMIABLE et al. 2006]

AMIABLE, S., CHAPULIOT, S., CONSTANTINESCU, A. et FISSOLO, A. « A computational lifetime prediction of a thermal shock experiment. Part II : discussion on difference fatigue criteria ». *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 29 (2006), p. 219-228. DOI : [10.1111/j.1460-2695.2006.0983.x](https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2006.0983.x). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00111461> (Cité page 41).

[ARHANT et al. 2016]

ARHANT, M., LE GAC, P.-Y., LE GALL, M., BURTIN, C., BRIANÇON, C. et DAVIES, P. « Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 133 (2016), p. 404-412. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016302579> (Cité pages 19, 96).

[ARIF et al. 2014a]

ARIF, M. F., MERAGHNI, F., CHEMISKY, Y., DESPRINGRE, N. et ROBERT, G. « In situ damage mechanisms investigation of PA66/GF30 composite : Effect of relative humidity ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 58 (2014), p. 487-495. DOI : [10.1016/j.compositesb.2013.11.001](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.001) (Cité pages 34, 43, 137).

[ARIF et al. 2014b]

ARIF, M. F., SAINTIER, N., MERAGHNI, F., FITOUSSI, J., CHEMISKY, Y. et ROBERT, G. « Multiscale fatigue damage characterization in short glass fiber reinforced polyamide-66 ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 61 (2014), p. 55-65. DOI : [10.1016/j.compositesb.2014.01.019](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.01.019) (Cité page 34).

## [ARIF 2014]

ARIF, M. F. « Damage mechanisms in short glass fiber reinforced polyamide-66 under monotonic and fatigue loading : Effect of relative humidity and injection molding induced microstructure ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014. URL : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-01064878> (Cité pages 18, 19, 21, 180, III).

## [AUTAY et al. 2020]

AUTAY, R., NJEH, A. et DAMMAK, F. « Effect of thermal aging on mechanical and tribological behaviors of short glass fiber-reinforced PA66 ». *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 33, n° 4 (2020), p. 501-515. DOI : [10.1177/0892705718807961](https://doi.org/10.1177/0892705718807961). URL : <https://doi.org/10.1177/0892705718807961> (Cité page VI).

## [AZZI et TSAI 1965]

AZZI, V. D. et TSAI, S. W. « Anisotropic strength of composites ». *Experimental Mechanics*, Vol. 5 (1965), p. 283-288 (Cité page 110).

## [BARANOWSKI et al. 2019]

BARANOWSKI, T., DOBROVLSKIJ, D., DREMEL, K., HÖLZING, A., LOHFINK, G., SCHLADITZ, K. et ZABLER, S. « Local fiber orientation from X-ray region-of-interest computed tomography of large fiber reinforced composite components ». *Composites Science and Technology*, Vol. 183 (2019), p. 107786. ISSN : 0266-3538. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107786>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819305184> (Cité page IV).

## [BÉLEC 1995]

BÉLEC, L. « Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse ». France. Thèse de doctorat. Université de Poitiers, 1995. URL : <http://www.theses.fr/1995P0IT2331> (Cité pages 16, 17).

## [BELMONTE et al. 2017]

BELMONTE, E., DE MONTE, M., HOFFMANN, C.-J. et QUARESIMIN, M. « Damage initiation and evolution in short fiber reinforced polyamide under fatigue loading : Influence of fiber volume fraction ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 113 (2017), p. 331-341. ISSN : 1359-8368. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.023>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836817302056> (Cité pages 11, 44, 121).

## [BENOIT et al. 2012]

BENOIT, A., MAITOURNAM, M. H., RÉMY, L. et OGER, F. « Cyclic behaviour of structures under thermo-mechanical loadings : Application to exhaust manifolds ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 38 (2012), p. 65-74. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2011.11.012>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112311003082> (Cité page 41).

## [BERGERET et al. 2009]

BERGERET, A., FERRY, L. et IENNY, P. « Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, n° 9 (2009), p. 1315-1324. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2009.04.009>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009001219> (Cité pages 14, 17, 43, VI).

## [BERGERET et al. 2001]

BERGERET, A., PIRES, I., FOULC, M., ABADIE, B., FERRY, L. et CRESPIY, A. « The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites : a prediction of the composite lifetime ». *Polymer Testing*, Vol. 20, n° 7 (2001), p. 753-763. ISSN : 0142-9418. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00030-7). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941801000307> (Cité pages 17, VI).

## [BERNASCONI et al. 2007]

BERNASCONI, A., DAVOLI, P., BASILE, A. et FILIPPI, A. « Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6 ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 29, n° 2 (2007), p. 199-208. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.04.001>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112306001484> (Cité pages 11, 12, 41, 44, 123).

## [BERNASCONI et KULIN 2009]

BERNASCONI, A. et KULIN, R. M. « Effect of frequency upon fatigue strength of a short glass fiber reinforced polyamide 6 : A superposition method based on cyclic creep parameters ». *Polymer Composites*, Vol. 30, n° 2 (2009), p. 154-161. DOI : [10.1002/pc.20543](https://doi.org/10.1002/pc.20543). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.20543> (Cité pages 31, 32).

[BERNSTEIN et al. 2005]

BERNSTEIN, R., DERZON, D. K. et GILLEN, K. T. « Nylon 6.6 accelerated aging studies : Thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88 (2005), p. 480-488. DOI : [10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.020](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.020) (Cité pages 24, VI).

[BOWDEN et YOUNG 1974]

BOWDEN, P. B. et YOUNG, R. J. « Deformation mechanisms in crystalline polymers ». *Journal of Materials Science*, Vol. 9, n° 12 (1974), p. 2034-2051. DOI : [10.1007/BF00540553](https://doi.org/10.1007/BF00540553). URL : <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00540553> (Cité page 9).

[BROUDIN et al. 2015a]

BROUDIN, M., LE GAC, P. Y., LE SAUX, V., CHAMPY, C., ROBERT, G., CHARRIER, P. et MARCO, Y. « Water diffusivity in PA66 : Experimental characterization and modeling based on free volume theory ». *European Polymer Journal*, Vol. 67 (2015), p. 326-334. ISSN : 0014-3057. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.015>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715002311> (Cité pages 17, 97).

[BROUDIN et al. 2015b]

BROUDIN, M., LE SAUX, V., LE GAC, P., CHAMPY, C., ROBERT, G., CHARRIER, P. et MARCO, Y. « Moisture sorption in polyamide 6.6 : Experimental investigation and comparison to four physical-based models ». *Polymer Testing*, Vol. 43 (2015), p. 10-20. ISSN : 0142-9418. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.004>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941815000288> (Cité pages 19, 96).

[CARSLAW et JAEGER 1959]

CARSLAW, H. S. et JAEGER, J. C. *Conduction of Heat in Solids*. 2nd Edition. Oxford University Press, 1959 (Cité page 18).

[CASTAGNET et al. 2000]

CASTAGNET, S., GIRAULT, S., GACOUGNOLLE, J. L. et DANG, P. « Cavitation in strained polyvinylidene fluoride : mechanical and X-ray experimental studies ». *Polymer*, Vol. 41, n° 20 (2000), p. 7523-7530. ISSN : 0032-3861. DOI : [10.1016/S0032-3861\(00\)00077-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00077-X). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610%5C-000077X> (Cité page 9).

[CCFA 2023]

CCFA. *RÉDUCTION DES ÉMISSIONS DE CO<sub>2</sub> : DES PROGRÈS MAJEURS DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE*. Accédé le : 15-02-2023. 2023. URL : <https://ccfa.fr/dossiers-thematiques/reduction-des-emissions-de-co2-des-progres-majeurs-dans-lindustrie-automobile/> (Cité page 1).

[CELINA et al. 2005]

CELINA, M., GILLEN, K. T. et ASSINK, R. A. « Accelerated aging and lifetime prediction : Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, n° 3 (2005), p. 395-404. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002181> (Cité page 23).

[CHAUPART et al. 1998]

CHAUPART, N., SERPE, G. et VERDU, J. « Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis ». *Polymer*, Vol. 39, n° 6 (1998), p. 1375-1380. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00414-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00414-X). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238619700414X> (Cité pages 26, VI).

[Chemical resistance 2022]

Chemical resistance. Zeusinc, 2022. URL : <https://www.zeusinc.com/resources/summary-material-properties/chemical-resistance> (visité le 20/12/2022) (Cité page 52).

[CINTRA et TUCKER III 1995]

CINTRA, J. S. et TUCKER III, C. L. « Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation ». *Journal of Rheology*, Vol. 39, n° 6 (1995), p. 1095-1122. DOI : [10.1122/1.550630](https://doi.org/10.1122/1.550630). URL : <https://doi.org/10.1122/1.550630> (Cité page 197).

[CONSTANTINESCU et al. 2003]

CONSTANTINESCU, A., VAN, K. et MAITOURNAM, H. « A unified approach for high and low cycle fatigue based on shakedown concept ». *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 26 (2003), p. 561-568. DOI : [10.1046/j.1460-2695.2003.00675.x](https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.2003.00675.x) (Cité page 41).

## [COSMI et BERNASCONI 2013]

COSMI, F. et BERNASCONI, A. « Micro-CT investigation on fatigue damage evolution in short fibre reinforced polymers ». *Composites Science and Technology*, Vol. 79 (2013), p. 70-76. ISSN : 0266-3538. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.02.008>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813000730> (Cité page 34).

## [COX 1952]

COX, H. L. « The elasticity and strength of paper and other fibrous materials ». *British Journal of Applied Physics*, Vol. 3, n° 3 (1952), p. 72-79. DOI : [10.1088/0508-3443/3/3/302](https://doi.org/10.1088/0508-3443/3/3/302). URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0508-3443/3/3/302/meta> (Cité page 13).

## [CRAIG et al. 2005]

CRAIG, I. H., WHITE, J. R. et KIN, P. C. « Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene ». *Polymer*, Vol. 46, n° 2 (2005), p. 505-512. ISSN : 0032-3861. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.019>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104011097> (Cité page 76).

## [CRANK 1975]

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. Clarendon Press Oxford, 1975, viii, 414 p. : ISBN : 0198533446 0198534116 (Cité page 95).

## [DE MONTE et al. 2010a]

DE MONTE, M., MOOSBRUGGER, E., JASCHEK, K. et QUARESIMIN, M. « Multiaxial fatigue of a short glass fibre reinforced polyamide 6.6 – Fatigue and fracture behaviour ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 32 (2010), p. 17-28. DOI : [10.1016/j.ijfatigue.2009.02.009](https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.02.009) (Cité pages 33, 34, 41).

## [DE MONTE et al. 2010b]

DE MONTE, M., MOOSBRUGGER, E. et QUARESIMIN, M. « Influence of temperature and thickness on the off-axis behaviour of short glass fibre reinforced polyamide 6.6 – cyclic loading ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, n° 10 (2010), p. 1368-1379. ISSN : 1359-835X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.02.004>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10000576> (Cité pages 28, 123).

## [DE MONTE et al. 2010c]

DE MONTE, M., MOOSBRUGGER, E. et QUARESIMIN, M. « Influence of temperature and thickness on the off-axis behaviour of short glass fibre reinforced polyamide 6.6 – Quasi-static loading ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, n° 7 (2010), p. 859-871. DOI : [10.1016/j.compositesa.2010.02.018](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.02.018). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10000795> (Cité pages 11, IV, V).

## [DESHOULLES et al. 2021]

DESHOULLES, Q., LE GALL, M., DREANNO, C., ARHANT, M., PRIOUR, D. et LE GAC, P. Y. « Modelling pure polyamide 6 hydrolysis : Influence of water content in the amorphous phase ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 183 (2021), p. 109435. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109435>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020303645> (Cité pages 43, 102, 103).

## [DESHOULLES et al. 2022]

DESHOULLES, Q., LE GALL, M., DREANNO, C., ARHANT, M., PRIOUR, D. et LE GAC, P.-Y. « Chemical coupling between oxidation and hydrolysis in polyamide 6 - A key aspect in the understanding of microplastic formation ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 197 (2022), p. 109851. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109851>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391022000374> (Cité pages 25, 43, VI).

## [DESPRINGRE 2015]

DESPRINGRE, N. « Analyse et modélisation des mécanismes d'endommagement et de déformation en fatigue multiaxiale de matériaux composites : polyamide renforcé par des fibres courtes ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2015. URL : <http://www.theses.fr/2015ENAM0058> (Cité pages 40, 44).

## [DONG et GIJSMAN 2010]

DONG, W. et GIJSMAN, P. « Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, n° 6 (2010), p. 1054-1062. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.030>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001011> (Cité pages 22, VI).

## [EFTEKHARI et FATEMI 2016]

EFTEKHARI, M. et FATEMI, A. « Tensile behavior of thermoplastic composites including temperature, moisture, and hygrothermal effects ». *Polymer Testing*, Vol. 51 (2016), p. 151-164. ISSN : 0142-9418. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2016.03.011>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941816300861> (Cité page 29).

## [ELLYIN et EL-KADI 1990]

ELLYIN, F. et EL-KADI, H. « A fatigue failure criterion for fiber reinforced composite laminae ». *Composite Structures*, Vol. 15, n° 1 (1990), p. 61-74. ISSN : 0263-8223. DOI : [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(90\)90081-0](https://doi.org/10.1016/0263-8223(90)90081-0). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263822390900810> (Cité page 41).

## [ELZEIN et al. 2002]

ELZEIN, T., BROGLY, M. et SCHULTZ, J. « Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films ». *Polymer*, Vol. 43, n° 17 (2002), p. 4811-4822. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00239-2). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102002392> (Cité page 77).

## [ERIKSSON et al. 1997]

ERIKSSON, P. A., BOYDELL, P., ERIKSSON, K., MÅN SON, J. A. E. et ALBERTSSON, A. C. « Effect of thermal-oxidative aging on mechanical, chemical, and thermal properties of recycled polyamide 66 ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65, n° 8 (1997), p. 1619-1630. DOI : [10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970822\)65:8<1619::AID-APP18>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970822)65:8<1619::AID-APP18>3.0.CO;2-Q) (Cité pages 22, VI).

## [ESMAEILLOU et al. 2014]

ESMAEILLOU, B., FITOUSSI, J., MERAGHNI, F. et TCHARKHTCHI, A. « Micro-mechanisms of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 66 : A multi-scale experimental analysis ». *16th European Conference on Composite Materials, ECCM 2014* (2014) (Cité page 32).

## [FAYOLLE et VERDU 2010]

FAYOLLE, B. et VERDU, J. « Vieillesse et durabilité des polymères organiques ». *Matériaux Organiques pour la Construction et le Développement Durable*. Hermès Science Publications, 2010, p. 161-210. URL : <https://hal.science/hal-02624286> (Cité pages 15, 16).

## [FELDMAN et al. 2006]

FELDMAN, A. Y., WACHTEL, E., VAUGHAN, G. B. M., WEINBERG, A. et MAROM, G. « The Brill Transition in Transcrystalline Nylon-66 ». *Macromolecules*, Vol. 39, n° 13 (2006), p. 4455-4459. DOI : [10.1021/ma060487h](https://doi.org/10.1021/ma060487h). URL : <https://doi.org/10.1021/ma060487h> (Cité page 75).

## [FICK 1855]

FICK, A. « Ueber Diffusion ». *Annalen der Physik*, Vol. 170, n° 1 (1855), p. 59-86. DOI : <https://doi.org/10.1002/andp.18551700105>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.18551700105> (Cité page 18).

## [FOLKES 1982]

FOLKES, M. J. *Short fibre reinforced thermoplastics*. Research Studies Press, 1982 (Cité page 13).

## [FOND et G'SELL 2002]

FOND, C. et G'SELL, C. « Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés ». *Mécanique et Industries*, Vol. 3, n° 5 (2002), p. 431-438. ISSN : 1296-2139. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296213902011867> (Cité page 9).

## [FORNES et PAUL 2003]

FORNES, T. D. et PAUL, D. R. « Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites ». *Polymer*, Vol. 44 (2003), p. 3945-3961 (Cité page 77).

## [FORSSTRÖM et al. 2000]

FORSSTRÖM, D., REITBERGER, T. et TERSELIUS, B. « Thermo-oxidative stability of polyamide 6 films : II. Chemiluminescence techniques ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 67 (2000), p. 255-261. DOI : [10.1016/S0141-3910\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00124-X) (Cité page VI).

## [FOUCHIER et al. 2019]

FOUCHIER, N., NADOT-MARTIN, C., CONRADO, E., BERNASCONI, A. et CASTAGNET, S. « Fatigue life assessment of a Short Fibre Reinforced Thermoplastic at high temperature using a Through Process Modelling in a viscoelastic framework ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 124 (2019), p. 236-244. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.03.001>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112319300684> (Cité pages 40, 44, 195, 196, 203, 230).



## [FREIRE et al. 2019]

FREIRE, L., COMBEAUD, C., MONGE, G., BILLON, N. et HAUDIN, J.-M. « Transcrystallinity versus spherulitic crystallization in polyamide 66 : An experimental study ». *Polymer Crystallization*, Vol. 2, n° 1 (2019). DOI : [10.1002/pcr2.10028](https://doi.org/10.1002/pcr2.10028). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01987926> (Cité page 9).

## [FRIHI et al. 2016]

FRIHI, D., LAYACHI, A., GHERIB, S., STOCLET, G., MASENELLI-VARLOT, K., SATHA, H. et SEGUELA, R. « Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites : Influence of glass-fiber content and cooling rate ». *Composites Science and Technology*, Vol. 130 (2016), p. 70-77. ISSN : 0266-3538. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.007>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353816302767> (Cité page 77).

## [GAIER et al. 2011]

GAIER, C., UNGER, B. et DANNBAUER, H. « Multiaxial fatigue analysis of orthotropic materials ». *Revue de Métallurgie*, Vol. 107 (oct. 2011), p. 369-375. DOI : [10.1051/meta1/2011002](https://doi.org/10.1051/meta1/2011002) (Cité page 41).

## [GALESKI et al. 1988]

GALESKI, A., ARGON, A. S. et COHEN, R. E. « Changes in the morphology of bulk spherulitic nylon 6 due to plastic deformation ». *Macromolecules*, Vol. 21, n° 9 (1988), p. 2761-2770. DOI : [10.1021/ma00187a021](https://doi.org/10.1021/ma00187a021) (Cité page 9).

## [GIJSMAN 2008]

GIJSMAN, P. « Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service ». *e-Polymers*, Vol. 8, n° 1 (2008), p. 065. DOI : [doi:10.1515/epoly.2008.8.1.727](https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.727). URL : <https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.727> (Cité page 20).

## [GIJSMAN et al. 2016]

GIJSMAN, P., DONG, W., QUINTANA, A. et CELINA, M. « Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 130 (2016), p. 83-96. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2016.05.024>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391016301549> (Cité pages 21, VI).

## [GIJSMAN et al. 1995]

GIJSMAN, P., TUMMERS, D. et JANSSEN, K. « Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 49, n° 1 (1995), p. 121-125. ISSN : 0141-3910. DOI : [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00066-U](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00066-U). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109500066U> (Cité pages 20, VI).

## [GOGOLEWSKI et al. 1982]

GOGOLEWSKI, S., GASIOREK, M., CZERNIAWSKA, K. et PENNINGS, A. J. « Annealing of melt-crystallized nylon 6 ». *Colloid and Polymer Science*, Vol. 260 (1982), p. 859-863. DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01419096> (Cité pages 16, 17).

## [GOUTAL 2020]

GOUTAL, C. « Optimisation d'un critère de fatigue multiaxiale et de sa méthode d'application pour estimer la durée de vie en fatigue de thermoplastiques renforcés fibres courtes via une application intégrée ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2020. URL : <http://www.theses.fr/s174564> (Cité pages 33, 35, 40, 44, 195-198, 203, 209, 212, 230).

## [GRASSIA et al. 2010]

GRASSIA, L., D'AMORE, A. et SIMON, S. L. « On the viscoelastic Poisson's ratio in amorphous polymers ». *Journal of Rheology*, Vol. 54, n° 5 (2010), p. 1009-1022. DOI : [10.1122/1.3473811](https://doi.org/10.1122/1.3473811). URL : <https://doi.org/10.1122/1.3473811> (Cité page 203).

## [HAND 1962]

HAND, G. L. « A theory of anisotropic fluids ». *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 13, n° 1 (1962), p. 33-46. DOI : [10.1017/S0022112062000476](https://doi.org/10.1017/S0022112062000476) (Cité page II).

## [HANDA et al. 1999]

HANDA, K., KATO, A. et NARISAWA, I. « Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, n° 13 (1999), p. 1783-1793. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990624\)72:13<1783::AID-APP14>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990624)72:13<1783::AID-APP14>3.0.CO;2-B) (Cité pages 29, 31).



[HAWKINS et al. 1959]

HAWKINS, W. L., MATREYEK, W. et WINSLOW, F. H. « The morphology of semicrystalline polymers. Part I. The effect of temperature on the oxidation of polyolefins ». *Journal of Polymer Science*, Vol. 41, n° 138 (1959), p. 1-11. DOI : <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1204113801>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1959.1204113801> (Cité pages 17, 76).

[HESSMAN et al. 2019]

HESSMAN, P. A., RIEDEL, T., WELSCHINGER, F., HORNBERGER, K. et BÖHLKE, T. « Microstructural analysis of short glass fiber reinforced thermoplastics based on x-ray micro-computed tomography ». *Composites Science and Technology*, Vol. 183 (2019), p. 107752. ISSN : 0266-3538. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107752>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819309856> (Cité page IV).

[HOCKER et al. 2014]

HOCKER, S., RHUDY, A., GINSBURG, G. et KRANBUEHL, D. « Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids ». *Polymer*, Vol. 55, n° 20 (2014), p. 5057-5064. DOI : [10.1016/j.polymer.2014.08.010](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.010) (Cité pages 26, 27, 44, 183, VI).

[HOLMSTRÖM et al. 2020]

HOLMSTRÖM, P. H., HOPPERSTAD, O. S. et CLAUSEN, A. H. « Anisotropic tensile behaviour of short glass-fibre reinforced polyamide-6 ». *Composites Part C : Open Access*, Vol. 2 (2020), p. 100019. ISSN : 2666-6820. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100019>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666682020300190> (Cité page 11).

[HORST et SPOORMAKER 1997]

HORST, J. J. et SPOORMAKER, J. L. « Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6 ». *Journal of materials science* (1997). ISSN : 0022-2461 (Cité pages 13, 34, 36, 43, 134).

[IVAN et al. 2022]

IVAN, R., SORGATO, M., ZANINI, F. et LUCCHETTA, G. « Improving Numerical Modeling Accuracy for Fiber Orientation and Mechanical Properties of Injection Molded Glass Fiber Reinforced Thermoplastics ». *Materials*, Vol. 15, n° 13 (2022). ISSN : 1996-1944. DOI : [10.3390/ma15134720](https://doi.org/10.3390/ma15134720). URL : <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/13/4720> (Cité page IV).

[JACQUES et al. 2002]

JACQUES, B., WERTH, M., MERDAS, I., THOMINETTE, F. et VERDU, J. « Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water ». *Polymer*, Vol. 43, n° 24 (2002), p. 6439-6447. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00583-9). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102005839> (Cité pages 24, 25, VI).

[JEANNIN et al. 2019]

JEANNIN, T., BERGES, M., GABRION, X., LÉGER, R., PERSON, V., CORN, S., PIEZEL, B., IENNY, P., FONTAINE, S. et P., V. « Influence of hydrothermal ageing on the fatigue behaviour of a unidirectional flax-epoxy laminate ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 174 (2019), p. 107056. ISSN : 1359-8368. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107056>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819313010> (Cité page VI).

[JÉGOU 2012]

JÉGOU, L. « Caractérisation rapide des propriétés en fatigue d'un polymère renforcé par des fibres courtes, pour une application automobile ». France. Thèse de doctorat. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00858142> (Cité page 41).

[JIA et KAGAN 1998]

JIA, N. et KAGAN, V. A. « Effects of time and temperature on the tension-tension fatigue behavior of short fiber reinforced polyamides ». *Polymer Composites*, Vol. 19, n° 4 (1998), p. 408-414. DOI : [10.1002/pc.10114](https://doi.org/10.1002/pc.10114). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.10114> (Cité pages 39, 43, VI).

[JUBINVILLE et al. 2020]

JUBINVILLE, D., ABDELWAHAB, M., MOHANTY, A. K. et MISRA, M. « Comparison in composite performance after thermooxidative aging of injection molded polyamide 6 with glass fiber, talc, and a sustainable biocarbon filler ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 137, n° 17 (2020), p. 48618. DOI : [10.1002/app.48618](https://doi.org/10.1002/app.48618). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.48618> (Cité pages 23, VI).

## [KAMBOUR 1973]

KAMBOUR, R. P. « A review of crazing and fracture in thermoplastics ». *Journal of Polymer Science : Macromolecular Reviews*, Vol. 7, n° 1 (1973), p. 1-154. DOI : [10.1002/pol.1973.230070101](https://doi.org/10.1002/pol.1973.230070101). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1973.230070101> (Cité page 9).

## [KANTERS et al. 2019]

KANTERS, M. J. W., DOUVEN, L. F. A. et SAVOYAT, P. « Fatigue life prediction of injection moulded short glass fiber reinforced plastics ». *Procedia Structural Integrity*, Vol. 19 (2019). Fatigue Design 2019, International Conference on Fatigue Design, 8th Edition, p. 698-710. ISSN : 2452-3216. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.12.076>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S245232161930544X> (Cité page 33).

## [KARAMOV et al. 2020]

KARAMOV, R., MARTULLI, L. M., KERSCHBAUM, M., SERGEICHEV, I., SWOLFS, Y. et LOMOV, S. V. « Micro-CT based structure tensor analysis of fibre orientation in random fibre composites versus high-fidelity fibre identification methods ». *Composite Structures*, Vol. 235 (2020), p. 111818. ISSN : 0263-8223. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111818>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822319322986> (Cité page IV).

## [KELLY et TYSON 1965]

KELLY, A. et TYSON, W. R. « Tensile properties of fibre-reinforced metals : Copper/tungsten and copper/molybdenum ». *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 13, n° 6 (1965), p. 329-350. ISSN : 0022-5096. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(65\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509665900359> (Cité page 13).

## [KLIMKEIT et al. 2011a]

KLIMKEIT, B., CASTAGNET, S., NADOT, Y., EL HABIB, A., BENOIT, G., BERGAMO, S., DUMAS, C. et ACHARD, S. « Fatigue damage mechanisms in short fiber reinforced PBT+PET GF30 ». *Materials Science and Engineering : A*, Vol. 528, n° 3 (2011), p. 1577-1588. ISSN : 0921-5093. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.081>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310012591> (Cité pages 33-35).

## [KLIMKEIT et al. 2011b]

KLIMKEIT, B., NADOT, Y., CASTAGNET, S., NADOT-MARTIN, C., DUMAS, C., BERGAMO, S., SONSINO, C. M. et BÜTER, A. « Multiaxial fatigue life assessment for reinforced polymers ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 33, n° 6 (2011), p. 766-780. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2010.12.004>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112310003051> (Cité pages 33, 40, 44, 158, 195, 196, 230).

## [KLIMKEIT 2009]

KLIMKEIT, B. « Etude expérimentale et modélisation du comportement en fatigue multiaxiale d'un polymère renforcé pour application automobile ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2009. URL : <http://www.theses.fr/2009ESMA0022/document> (Cité pages 15, 41).

## [KLUMP et al. 2021]

KLUMP, K., TENZER, D., PFAENDNER, R. et SCHÖNBERGER, F. « Mode of dipentaerythritol stabilization during thermo-oxidative aging of glass fibre reinforced PA66 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 184 (2021), p. 109471. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109471>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020304006> (Cité page VI).

## [KOHAN 1995]

KOHAN, M. I. *Nylon Plastics Handbook*. Canada. Hanser/Gardner Publications, 1995 (Cité page 8).

## [B. KRAUSE et al. 2019]

KRAUSE, B., KROSCHWALD, L. et PÖTSCHKE, P. « The Influence of the Blend Ratio in PA6/PA66/MWCNT Blend Composites on the Electrical and Thermal Properties ». *Polymers*, Vol. 11, n° 1 (2019). ISSN : 2073-4360. DOI : [10.3390/polym11010122](https://doi.org/10.3390/polym11010122). URL : <https://europepmc.org/articles/PMC6401933> (Cité page 75).

## [M. KRAUSE et al. 2010]

KRAUSE, M., HAUSHERR, J., BURGETH, B., HERRMANN, C. et KRENKEL, W. « Determination of the fibre orientation in composites using the structure tensor and local X-ray transform ». *Journal of Materials Science*, Vol. 45 (2010), p. 888-896. DOI : [10.1007/s10853-009-4016-4](https://doi.org/10.1007/s10853-009-4016-4) (Cité page IV).

[KSOURI et al. 2017]

KSOURI, I., DE ALMEIDA, O. et HADDAR, N. « Long term ageing of polyamide 6 and polyamide 6 reinforced with 30% of glass fibers : physicochemical, mechanical and morphological characterization ». *Journal of Polymer Research*, Vol. 24 (2017). DOI : [10.1007/s10965-017-1292-6](https://doi.org/10.1007/s10965-017-1292-6) (Cité pages 97, VI).

[KUJAWSKI et ELLYIN 1995]

KUJAWSKI, D. et ELLYIN, F. « A unified approach to mean stress effect on fatigue threshold conditions ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 17, n° 2 (1995), p. 101-106. ISSN : 0142-1123. DOI : [https://doi.org/10.1016/0142-1123\(95\)95888-N](https://doi.org/10.1016/0142-1123(95)95888-N). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014211239595888N> (Cité page 41).

[KUKSENKO et TAMUZ 1981]

KUKSENKO, V. S. et TAMUZ, V. P. *Fracture micromechanics of polymer materials*. Springer Netherlands, 1981 (Cité page 9).

[LAÜGT et al. 2022]

LAÜGT, C., BOUVARD, J.-L., ROBERT, G. et BILLON, N. « Thermo-Hydro-Glycol Ageing of Polyamide 6,6 : Microstructure-Properties Relationships ». *Polymers*, Vol. 14, n° 19 (2022). ISSN : 2073-4360. DOI : [10.3390/polym14194097](https://doi.org/10.3390/polym14194097). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/19/4097> (Cité page 18).

[LAUNAY et al. 2013a]

LAUNAY, A., MAITOURNAM, M. H., MARCO, Y. et RAOULT, I. « Multiaxial fatigue models for short glass fiber reinforced polyamide – Part I : Nonlinear anisotropic constitutive behavior for cyclic response ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 47 (2013), p. 382-389. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.03.012>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112312001272> (Cité pages 40, 41, 44).

[LAUNAY et al. 2013b]

LAUNAY, A., MAITOURNAM, M. H., MARCO, Y. et RAOULT, I. « Multiaxial fatigue models for short glass fibre reinforced polyamide – Part II : Fatigue life estimation ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 47 (2013), p. 390-406. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.09.015>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112312002794> (Cité pages 40, 41, 44).

[LAUNAY et al. 2013c]

LAUNAY, A., MAITOURNAM, M. H., MARCO, Y. et RAOULT, I. « Multiaxial fatigue models for short glass fibre reinforced polyamide. Part II : Fatigue life estimation ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 47 (2013), p. 390-406. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.09.015>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112312002794> (Cité page 158).

[LAUNAY et al. 2011]

LAUNAY, A., MAITOURNAM, M. H., MARCO, Y., RAOULT, I. et SZMYTKA, F. « Cyclic behaviour of short glass fibre reinforced polyamide : Experimental study and constitutive equations ». *International Journal of Plasticity*, Vol. 27, n° 8 (2011), p. 1267-1293. ISSN : 0749-6419. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.02.005>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749641911000210> (Cité pages 40, 41).

[LAUNAY et al. 2013d]

LAUNAY, A., MARCO, Y., MAITOURNAM, H. et RAOULT, I. « Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide ». *Mechanics of Materials*, Vol. 56 (2013), p. 1-10. DOI : [10.1016/j.mechmat.2012.08.008](https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2012.08.008). URL : <https://hal-polytechnique.archives-ouvertes.fr/hal-00778275> (Cité page 30).

[LE GAC et al. 2017]

LE GAC, P.-Y., ARHANT, M., LE GALL, M. et DAVIES, P. « Yield stress changes induced by water in polyamide 6 : Characterization and modeling ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 137 (2017), p. 272-280. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2017.02.003>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017300319> (Cité page 19).

[LE NEINDRE et CANCOËT 2011]

LE NEINDRE, B. et CANCOËT, P. « Formulation des polymères synthétiques en cosmétique ». *Techniques de l'ingénieur Cosmétiques : procédés de formulation*, n° ref. article : j2190 (2011). Fr. URL : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/cosmetiques-ingredients-42664210/formulation-des-polymeres-synthetiques-en-cosmetique-j2190/> (Cité page 7).

## [LEDIEU 2010]

LEDIEU, B. « Vieillessement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verre courtes pour l'application boite a eau de radiateur de refroidissement moteur ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2010. URL : <http://www.theses.fr/2010ENAM0050> (Cité pages 18-20, 25-27, 98, 102, VI).

## [LELLINGER et al. 2020]

LELLINGER, D., ALIG, I., OEHLER, H., RODE, K., MALZ, F., HERKENRATH, L. M. et YOUN, J. Y. « 8 - Accelerated thermal aging of thermoplastic materials for the motor compartment : Characterization, degradation model and lifetime prediction ». *Service Life Prediction of Polymers and Coatings*. William Andrew Publishing, 2020, p. 117-161. ISBN : 978-0-12-818367-0. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818367-0.00008-4>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128183670000084> (Cité pages 23, 39, 43, 51, 80, 117, VI).

## [LEVCHIK et al. 1999]

LEVCHIK, S. V., WEIL, E. D. et LEWIN, M. « Thermal decomposition of aliphatic nylons ». *Polymer International*, Vol. 48, n° 7 (1999), p. 532-557. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199907\)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%5C%28SICI%5C%291097-0126%5C%28199907%5C%2948%5C%3A7%5C%3C532%5C%3A%5C%3AAID-PI214%5C%3E3.0.CO%5C%3B2-R> (Cité page VI).

## [LI et al. 2018]

LI, R., YE, L. et LI, G. « Long-Term Hydrothermal Aging Behavior and Aging Mechanism of Glass Fibre Reinforced Polyamide 6 Composites ». *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Vol. 57, n° 2 (2018), p. 67-82. DOI : 10.1080/00222348.2018.1432174. URL : <https://doi.org/10.1080/00222348.2018.1432174> (Cité pages 14, 43, VI).

## [LIM et al. 1999]

LIM, L.-T., BRITT, I. J. et TUNG, M. A. « Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, n° 2 (1999), p. 197-206. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990110\)71:2<197::AID-APP2>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990110)71:2<197::AID-APP2>3.0.CO;2-J) (Cité page 17).

## [LOTTIER et al. 2023]

LOTTIER, S., TENCÉ-GIRAULT, S., GERVAULT, L., SAINTIER, N., MIQUELARD-GARNIER, G. et FAYOLLE, B. « Effect of chemical ageing on fatigue life of short glass fiber-reinforced Polyamide 6,6 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 208 (2023), p. 110244. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2022.110244>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391022004220> (Cité pages 39, 168).

## [LYONS 1998]

LYONS, J. S. « Time and temperature effects on the mechanical properties of glass-filled amide-based thermoplastics ». *Polymer Testing*, Vol. 17, n° 4 (1998), p. 237-245. ISSN : 0142-9418. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00045-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00045-7). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941897000457> (Cité page VI).

## [MA et al. 2016]

MA, Y., ZHOU, T., SU, G., LI, Y. et ZHANG, A. « Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds : projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy ». *RSC Adv.*, Vol. 6 (90 2016), p. 87405-87415. DOI : 10.1039/C6RA09611E. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA09611E> (Cité page 101).

## [MAÏZA 2017]

MAÏZA, S. « Fragilisation mécanique du polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanisme et modélisation ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2017. URL : <http://www.theses.fr/2017ESMA0026/document> (Cité page VI).

## [MAREK et LERCH 1965]

MAREK, B. et LERCH, E. « Photodegradation and Yellowing of Polyamides ». *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol. 81, n° 11 (1965), p. 481-487. DOI : 10.1111/j.1478-4408.1965.tb02621.x. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1478-4408.1965.tb02621.x> (Cité pages 20, 80).

## [EL-MAZRY et al. 2013]

EL-MAZRY, C., BEN HASSINE, M., CORREC, O. et COLIN, X. « Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6 ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, n° 1 (2013), p. 22-36. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.002>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012004338> (Cité pages 43, VI).

## [EL-MAZRY et al. 2012]

EL-MAZRY, C., CORREC, O. et COLIN, X. « A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, n° 6 (2012), p. 1049-1059. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101200081X> (Cité pages 24, 25, 43, 103, VI).

## [MERAGHNI et al. 2002]

MERAGHNI, F., DESRUMAUX, F. et BENZEGGAGH, M. L. « Implementation of a constitutive micromechanical model for damage analysis in glass mat reinforced composite structures ». *Composites Science and Technology*, Vol. 62, n° 16 (2002), p. 2087-2097. ISSN : 0266-3538. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00110-0). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353802001100> (Cité page 40).

## [METTLER 2022]

METTLER. *PA6 and PA66, Mistaken Identity | Thermal Analysis Handbook No.HB230*. Accédé le : 11-10-2022. 2022. URL : [https://www.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_HB231.html](https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB231.html) (Cité page 75).

## [MOHD ISHAK et BERRY 1994]

MOHD ISHAK, Z. A. et BERRY, J. P. « Effect of moisture absorption on the dynamic mechanical properties of short carbon fiber reinforced nylon 6, 6 ». *Polymer Composites*, Vol. 15, n° 3 (1994), p. 223-230. DOI : [10.1002/pc.750150308](https://doi.org/10.1002/pc.750150308). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.750150308> (Cité pages 19, 98).

## [MONSON et al. 2008]

MONSON, L., BRAUNWARTH, M. et EXTRAND, C. W. « Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, n° 1 (2008), p. 355-363. DOI : <https://doi.org/10.1002/app.27057>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.27057> (Cité pages 96, 97, 101).

## [MORI et TANAKA 1973]

MORI, T. et TANAKA, K. « Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions ». *Acta Metallurgica*, Vol. 21, n° 5 (1973), p. 571-574. ISSN : 0001-6160. DOI : [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90064-3). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001616073900643> (Cité page 197).

## [MORROW 1965]

MORROW, J. « Cyclic Plastic Strain Energy and Fatigue of Metals ». *Internal Friction, Damping, and Cyclic Plasticity* (1965), p. 45-87. DOI : <https://doi.org/10.1520/STP43764S> (Cité page 41).

## [MORTAZAVIAN et FATEMI 2015a]

MORTAZAVIAN, S. et FATEMI, A. « Effects of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 72 (2015), p. 116-129. ISSN : 1359-8368. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.041>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836814005642> (Cité pages 11, 110, 138).

## [MORTAZAVIAN et FATEMI 2015b]

MORTAZAVIAN, S. et FATEMI, A. « Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites including anisotropy and temperature effects ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 77 (2015), p. 12-27. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.02.020>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112315000572> (Cité page 31).

## [MORTAZAVIAN et FATEMI 2016]

MORTAZAVIAN, S. et FATEMI, A. « Effects of mean stress and stress concentration on fatigue behavior of short fiber reinforced polymer composites ». *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 39, n° 2 (2016), p. 149-166. DOI : <https://doi.org/10.1111/ffe.12341>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ffe.12341> (Cité page 32).



## [MORTAZAVIAN et al. 2015]

MORTAZAVIAN, S., FATEMI, A. et KHOSROVANEH, A. « Effect of Water Absorption on Tensile and Fatigue Behaviors of Two Short Glass Fiber Reinforced Thermoplastics ». *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, Vol. 8 (2015). DOI : [10.4271/2015-01-0546](https://doi.org/10.4271/2015-01-0546) (Cité pages 30, 31).

## [NODA et al. 2001]

NODA, K., TAKAHARA, A. et KAJIYAMA, T. « Fatigue failure mechanisms of short glass-fiber reinforced nylon 66 based on nonlinear dynamic viscoelastic measurement ». *Polymer*, Vol. 42, n° 13 (2001), p. 5803-5811. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00897-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00897-1). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100008971> (Cité page 29).

## [NOURI et al. 2009]

NOURI, H., MERAGHNI, F. et LORY, P. « Fatigue damage model for injection-molded short glass fibre reinforced thermoplastics ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 31, n° 5 (2009), p. 934-942. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2008.10.002>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112308002363> (Cité page 40).

## [OKAMBA-DIOGO et al. 2015]

OKAMBA-DIOGO, O., RICHAUD, E., VERDU, J., FERNAGUT, F., GUILMENT, J. et FAYOLLE, B. « Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation ». *Polymer*, Vol. 82 (nov. 2015). DOI : [10.1016/j.polymer.2015.11.025](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025) (Cité pages 20, 43, 76, 79, VI).

## [PASTUKHOV et al. 2021]

PASTUKHOV, L. V., KANTERS, M. J. W., ENGELS, T. A. P. et GOVAERT, L. E. « Influence of fiber orientation, temperature and relative humidity on the long-term performance of short glass fiber reinforced polyamide 6 ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 138, n° 19 (2021), p. 50382. DOI : <https://doi.org/10.1002/app.50382>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.50382> (Cité pages 167, 178).

## [PAWLAK et GALESKI 2005]

PAWLAK, A. et GALESKI, A. « Plastic Deformation of Crystalline Polymers : The Role of Cavitation and Crystal Plasticity ». *Macromolecules*, Vol. 38, n° 23 (2005), p. 9688-9697. DOI : [10.1021/ma050842o](https://doi.org/10.1021/ma050842o) (Cité page 9).

## [PAWLAK et al. 2014]

PAWLAK, A., GALESKI, A. et ROZANSKI, A. « Cavitation during deformation of semicrystalline polymers ». *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, n° 5 (2014), p. 921-958. ISSN : 0079-6700. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001287> (Cité page 9).

## [PIRES 2000]

PIRES, I. « Vieillessement dans l'antigel de matériaux composites polyamide-6,6 renforcé par des fibres de verre courtes ». France. Thèse de doctorat. Université de Montpellier II, 2000. URL : <http://www.theses.fr/2000MON20124> (Cité pages 24-26).

## [PLIQUET et al. 2021a]

PLIQUET, M., RAPEAUX, M., DELANGE, F., BOURGOGNE, D., GARDETTE, J. L., THERIAS, S. et BUSSIERE, P. O. « Multiscale analysis of thermal degradation of polyamide 6,6 - Influence of temperature on oxygen diffusion-limited oxidation profiles ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 192 (2021), p. 109695. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109695>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391021002159> (Cité pages 16, 23, 82-84, VI).

## [PLIQUET et al. 2021b]

PLIQUET, M., RAPEAUX, M., DELANGE, F., BUSSIERE, P. O., THERIAS, S. et GARDETTE, J. L. « Multiscale analysis of the thermal degradation of polyamide 6,6 : Correlating chemical structure to mechanical properties ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 185 (2021), p. 109496. DOI : [10.1016/j.polymdegradstab.2021.109496](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109496). URL : <https://hal.uca.fr/hal-03401824> (Cité pages 79, 126).

## [PLUEDDEMANN 1988]

PLUEDDEMANN, E. P. « Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites ». *H. Ishida, Ed.* (1988), p. 17-34 (Cité pages 13, 14).

## [PREDA et al. 2015]

PREDA, F.-M., ALEGRÍA, A., BOCAHUT, A., FILLOT, L.-A., LONG, D. R. et SOTTA, P. « Investigation of Water Diffusion Mechanisms in Relation to Polymer Relaxations in Polyamides ». *Macromolecules*, Vol. 48, n° 16 (2015), p. 5730-5741. DOI : [10.1021/acs.macromol.5b01295](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01295). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01295> (Cité pages 19, 30, 96).



[PREWITT et MENDELSON 1966]

PREWITT, J. M. S. et MENDELSON, M. L. « The analysis of cell images ». *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 128, n° 3 (1966), p. 1035-1053. DOI : <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1965.tb11715.x>. URL : <https://nyaspubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1749-6632.1965.tb11715.x> (Cité page 59).

[PUFFR et ŠEBENDA 1967]

PUFFR, R. et ŠEBENDA, J. « On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides ». *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, Vol. 16, n° 1 (1967), p. 79-93. DOI : [10.1002/polc.5070160109](https://doi.org/10.1002/polc.5070160109). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polc.5070160109> (Cité pages 17, 18).

[RAPHAEL et al. 2019a]

RAPHAEL, I., SAINTIER, N., ROBERT, G., BÉGA, J. et LAIARINANDRASANA, L. « On the role of the spherulitic microstructure in fatigue damage of pure polymer and glass-fiber reinforced semi-crystalline polyamide 6.6 ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 126 (2019), p. 44-54. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.04.036>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112319301604> (Cité page 34).

[RAPHAEL et al. 2019b]

RAPHAEL, I., SAINTIER, N., ROLLAND, H., ROBERT, G. et LAIARINANDRASANA, L. « A mixed strain rate and energy based fatigue criterion for short fiber reinforced thermoplastics ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 127 (2019), p. 131-143. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.06.003>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014211231930235X> (Cité pages 42, 153, 156).

[REDJEB 2007]

REDJEB, A. « Numerical simulation of fiber orientation in injection of reinforced thermoplastics ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. URL : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00332719> (Cité page III).

[REIMSCHUESSEL 1978]

REIMSCHUESSEL, H. K. « Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6 ». *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, Vol. 16, n° 6 (1978), p. 1229-1236. DOI : <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160606>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1978.170160606> (Cité page 95).

[ROLLAND et al. 2018]

ROLLAND, H., SAINTIER, N., RAPHAEL, I., LENOIR, N., KING, A. et ROBERT, G. « Fatigue damage mechanisms of short fiber reinforced PA66 as observed by in-situ synchrotron X-ray microtomography ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 143 (2018). DOI : [10.1016/j.compositesb.2017.12.051](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.051) (Cité pages 133, 137, 151).

[ROLLAND et al. 2016]

ROLLAND, H., SAINTIER, N. et ROBERT, G. « Damage mechanisms in short glass fibre reinforced thermoplastic during in situ microtomography tensile tests ». *Composites Part B : Engineering*, Vol. 90 (2016), p. 365-377. ISSN : 1359-8368. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.021>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135983681500757X> (Cité pages 13, 44, 134, 187).

[ROLLAND 2017]

ROLLAND, H. « Comportement en fatigue et mécanismes d'endommagement du polyamide 6,6 renforcé de fibres courtes. Application à la fatigue sous chargement d'amplitude variable ». France. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2017. URL : <https://www.theses.fr/s142872> (Cité pages 34-38, 43, 128, 136).

[ROO et al. 2022]

ROO, T., KOLLING, S., DILLENBERGER, F. B. et AMBERG, J. « On short glass fiber reinforced thermoplastics with high fiber orientation and the influence of surface roughness on mechanical parameters ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 41, n° 7-8 (2022), p. 296-308. DOI : [10.1177/07316844211051748](https://doi.org/10.1177/07316844211051748). URL : <https://doi.org/10.1177/07316844211051748> (Cité page 11).

## [RUDZINSKI et al. 2011]

RUDZINSKI, S., HÄUSSLER, L., HARNISCH, C., MÄDER, E. et HEINRICH, G. « Glass fibre reinforced polyamide composites : Thermal behaviour of sizings ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, n° 2 (2011), p. 157-164. ISSN : 1359-835X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.018>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10002861> (Cité pages 20, 73, 76, 136, VI).

## [SAMBALE et al. 2021]

SAMBALE, A. K., STANKO, M., EMDE, J. et STOMMEL, M. « Characterisation and FE Modelling of the Sorption and Swelling Behaviour of Polyamide 6 in Water ». *Polymers*, Vol. 13, n° 9 (2021). ISSN : 2073-4360. DOI : [10.3390/polym13091480](https://doi.org/10.3390/polym13091480). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/9/1480> (Cité pages 18, 19).

## [SANG et al. 2017]

SANG, L., WANG, C., WANG, Y. et WEI, Z. « Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites – comparison of carbon and glass fibres ». *RSC Adv.*, Vol. 7 (69 2017), p. 43334-43344. DOI : [10.1039/C7RA07884F](https://doi.org/10.1039/C7RA07884F). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA07884F> (Cité pages 39, 82, 83, 134, VI).

## [SANTHARAM et al. 2020]

SANTHARAM, P., MARCO, Y., LE SAUX, V., LE SAUX, M., ROBERT, G., RAOULT, I., GUÉVENOUX, C., TAVEAU, D. et CHARRIER, P. « Fatigue criteria for short fiber-reinforced thermoplastic validated over various fiber orientations, load ratios and environmental conditions ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 135 (2020), p. 105574. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105574>. URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112320301055> (Cité pages 42, 123, 128, 153, 156, 158, 172).

## [SATO et al. 1991]

SATO, N., KURAUCHI, T., SATO, S. et KAMIGAITO, O. « Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct SEM observation ». *Journal of Materials Science*, Vol. 26 (1991), p. 3891-3898. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1007/BF01184987](https://doi.org/10.1007/BF01184987). URL : <https://doi.org/10.1007/BF01184987> (Cité pages 34, 35, 43, 134).

## [SCHAPERLY 1962]

SCHAPERLY, R. « Approximate Methods of Transform Inversion for Viscoelastic Stress Analysis ». *Proc. 4th US. Nat. Congr. appl. Mech.*, Vol. 2 (jan. 1962) (Cité page 197).

## [SEIGNOBOS 2009]

SEIGNOBOS, E. « Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de fibres de verre ». France. Thèse de doctorat. Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, 2009. URL : <http://www.theses.fr/2009ISAL0090> (Cité pages 9, 13, 14, 41).

## [SERPE et al. 1997]

SERPE, G., CHAUPART, N. et VERDU, J. « Ageing of polyamide 11 in acid solutions ». *Polymer*, Vol. 38, n° 8 (1997), p. 1911-1917. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00705-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00705-7). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196007057> (Cité pages 26, 27, 44, 98, VI).

## [SERRANO ABELLO 2015]

SERRANO ABELLO, L. « Thermomechanical characterization of the fatigue behaviour of short fibers reinforced thermoplastic ». France. Thèse de doctorat. Université de Bretagne occidentale, 2015. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01240739> (Cité pages 34, 35).

## [SHIAO et al. 1994]

SHIAO, M. L., SHANTIKUMAR, V. N., GARRETT, P. D. et POLLARD, R. E. « Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microstructure and mechanical behaviour of nylon 6,6 ». *Journal of Materials Science*, Vol. 29 (1994), p. 1973-1981 (Cité page 77).

## [SHU et al. 2008]

SHU, Y., YE, L. et YANG, T. « Study on the long-term thermal-oxidative aging behavior of polyamide 6 ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, n° 2 (2008), p. 945-957. DOI : <https://doi.org/10.1002/app.28647>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.28647> (Cité pages 17, 39, 43, 76, VI).

[SIETINS et al. 2021]

SIETINS, J. M., SUN, J. C. et DANIEL B KNORR JR, D. B. « Fiber orientation quantification utilizing X-ray micro-computed tomography ». *Journal of Composite Materials*, Vol. 55, n° 8 (2021), p. 1109-1118. DOI : [10.1177/0021998320962555](https://doi.org/10.1177/0021998320962555). URL : <https://doi.org/10.1177/0021998320962555> (Cité page IV).

[SILVA et al. 2013]

SILVA, L., TOGNANA, S. et SALGUEIRO, W. « Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide ». *Polymer Testing*, Vol. 32, n° 1 (2013), p. 158-164. ISSN : 0142-9418. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2012.10.003>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812001961> (Cité pages 96, 97).

[B. W. SILVERMAN et JONES 1989]

SILVERMAN, B. W. et JONES, M. C. « E. Fix and J.L. Hodges (1951) : An Important Contribution to Nonparametric Discriminant Analysis and Density Estimation : Commentary on Fix and Hodges (1951) ». *International Statistical Review / Revue Internationale de Statistique*, Vol. 57, n° 3 (1989), p. 233-238. ISSN : 03067734, 17515823. URL : <http://www.jstor.org/stable/1403796> (Cité page 131).

[B. SILVERMAN 1998]

SILVERMAN, B. *Density Estimation for Statistics and Data Analysis (1st ed.)* New York. Routledge, 1998. DOI : <https://doi.org/10.1201/9781315140919> (Cité page 132).

[SODOKE et al. 2016]

SODOKE, K., TOUBAL, L. et LAPERRIÈRE, L. « Hygrothermal effects on fatigue behavior of quasi-isotropic flax/epoxy composites using principal component analysis ». *Journal of Materials Science*, Vol. 51 (2016). DOI : [10.1007/s10853-016-0291-z](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0291-z) (Cité page VI).

[SONSINO et MOOSBRUGGER 2008]

SONSINO, C. M. et MOOSBRUGGER, E. « Fatigue design of highly loaded short-glass-fibre reinforced polyamide parts in engine compartments ». *International Journal of Fatigue*, Vol. 30, n° 7 (2008), p. 1279-1288. ISSN : 0142-1123. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2007.08.017>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112307002605> (Cité page 28).

[STARINK et al. 2002]

STARINK, M. J., STARINK, L. et CHAMBERS, A. « Moisture uptake in monolithic and composite materials : edge correction for rectangular samples ». *Journal of Materials Science*, Vol. 37 (2002), p. 287-294. DOI : [10.1023/A:1013692026782](https://doi.org/10.1023/A:1013692026782) (Cité page 96).

[THANKI et al. 2001]

THANKI, P. N., RAMESH, C. et SINGH, R. P. « Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66 ». *Polymer*, Vol. 42, n° 2 (2001), p. 535-538. ISSN : 0032-3861. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00374-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00374-8). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100003748> (Cité page 76).

[THOMASON 2007]

THOMASON, J. L. « Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3 : Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-reinforced polyamide 66 ». *Polymer Composites*, Vol. 28, n° 3 (2007), p. 344-354. DOI : <https://doi.org/10.1002/pc.20312>. URL : <https://4spublicationsonlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.20312> (Cité pages 39, VI).

[VASANTHAN et SALEM 2000]

VASANTHAN, N. et SALEM, D. R. « Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66 : Band assignment and crystallinity measurement ». *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, Vol. 38, n° 4 (2000), p. 516-524. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000215\)38:4<516::AID-POLB3>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000215)38:4<516::AID-POLB3>3.0.CO;2-Y). URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-0488%2820000215%2938%3A4%3C516%3A%3AAID-POLB3%3E3.0.CO%3B2-Y> (Cité page 77).

[WEI et al. 2018]

WEI, X.-F., KALLIO, K. J., BRUDER, S., BELLANDER, M., KAUSCH, H.-H., GEDDE, U. W. et HEDENQVIST, M. S. « Diffusion-limited oxidation of polyamide : Three stages of fracture behavior ». *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 154 (2018), p. 73-83. ISSN : 0141-3910. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2018.05.024>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391018301770> (Cité pages 23, 39, 43, 146, 147, VI).

[WIRJADI et al. 2016]

WIRJADI, O., SCHLADITZ, K., EASWARAN, P. et OHSER, J. « Estimating fibre direction distributions of reinforced composites from tomographic images ». *Image Analysis & Stereology*, Vol. 35 (2016), p. 167. DOI : [10.5566/ias.1489](https://doi.org/10.5566/ias.1489) (Cité page IV).

[WUNDERLICH 1980]

WUNDERLICH, B. *Macromolecular physics — crystal melting*. Vol. 3. New York. Academic Press, 1980, p. 333. DOI : <https://doi.org/10.1002/pol.1980.130181214>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1980.130181214> (Cité page 102).

[ZHANG et al. 2015]

ZHANG, S., HUANG, Z., ZHANG, Y. et ZHOU, H. « Experimental investigation of moisture diffusion in short-glass-fiber-reinforced polyamide 6,6 ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132 (2015). DOI : [10.1002/app.42369](https://doi.org/10.1002/app.42369) (Cité page 96).

[ZIMM et LUNDBERG 1956]

ZIMM, B. H. et LUNDBERG, J. L. « Sorption of Vapors by High Polymers ». *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 60, n° 4 (1956), p. 425-428. DOI : [10.1021/j150538a010](https://doi.org/10.1021/j150538a010). URL : <https://doi.org/10.1021/j150538a010> (Cité page 18).

[ZUO et al. 2014]

ZUO, X., ZHANG, K., LEI, Y., QIN, S., HAO, Z. et GUO, J. « Influence of thermooxidative aging on the static and dynamic mechanical properties of long-glass-fiber-reinforced polyamide 6 composites ». *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, n° 3 (2014). DOI : <https://doi.org/10.1002/app.39594>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.39594> (Cité pages 101, VI).

[ŽURAWIK et al. 2022]

ŽURAWIK, R., VOLKE, J., ZARGES, J.-C. et HEIM, H.-P. « Comparison of Real and Simulated Fiber Orientations in Injection Molded Short Glass Fiber Reinforced Polyamide by X-ray Microtomography ». *Polymers*, Vol. 14, n° 1 (2022). ISSN : 2073-4360. DOI : [10.3390/polym14010029](https://doi.org/10.3390/polym14010029). URL : <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/1/29> (Cité pages IV, V).



**A**

# Tenseurs d'orientation des fibres

## Sommaire

---

A.1	Description et représentation dans l'espace du tenseur d'orientation des fibres . . . . .	I
A.2	Méthodes de détermination expérimentale : approches 2D et 3D . . . . .	III
A.3	Simulation du procédé d'injection : prédiction numérique de l'orientation locale des fibres . . . . .	IV

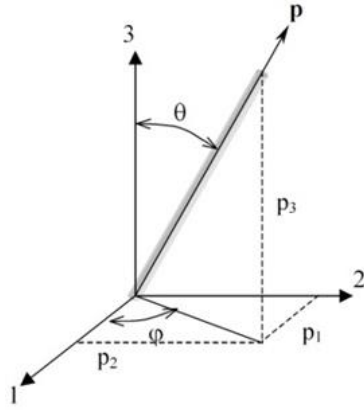
---

Dans cette annexe, un bref état de l'art sur le tenseur d'orientation des fibres est présenté. Les méthodes expérimentales et numériques pour les déterminer sont également détaillées. Enfin, une dernière section traite des écarts entre la simulation et l'expérience.

### A.1 Description et représentation dans l'espace du tenseur d'orientation des fibres

D'une manière générale, d'après [ADVANI et TUCKER III 1987], l'orientation d'une fibre unitaire peut être décrite par un vecteur unitaire  $\vec{p}$  positionné dans un repère sphérique fixe et orienté par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  (Figure A.1).

Dans cette description, les extrémités des fibres ne sont pas distinguées (aucune notion de « tête » et « bout » de fibre) et l'une d'elles se trouve au centre du repère lié à la fibre. Ce modèle simplifié permet de facilement prendre en compte l'orientation globale des fibres au sein d'un volume en les considérant de manière individualisée. La projection du vecteur selon les axes du repère permet d'avoir les composantes en fonction des angles. Ce vecteur  $\vec{p}$  est relié à une fonction de densité de probabilité de présence notée  $\psi(\vec{p}) = \psi(\theta, \varphi)$ . Celle-ci décrit la probabilité de trouver une fibre présente dans la zone délimitée par les angles  $\theta \in [\theta_1, \theta_1 + d\theta_1]$  et  $\varphi \in [\varphi_1, \varphi_1 + d\varphi_1]$ . L'expression de la probabilité  $P$  est donnée par l'Équation A.1 :



Composantes :

$$\begin{cases} p_1 = \sin \theta \cos \varphi \\ p_2 = \sin \theta \sin \varphi \\ p_3 = \cos \theta \end{cases}$$

où  $\|\vec{p}\|_2 = 1 = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}$

FIGURE A.1 - Représentation dans l'espace d'une fibre par un vecteur unitaire  $\vec{p}$ .

$$P(\theta, \varphi) = \int_{\theta}^{\theta+d\theta} \int_{\varphi}^{\varphi+d\varphi} \psi(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad \text{tel que} \quad 0 \leq P(\theta, \varphi) \leq 1 \quad (\text{A.1})$$

Pour respecter la condition sur les extrémités, la fonction  $\psi$  doit être paire (condition de périodicité), c'est à dire que  $\psi(-\vec{p}) = \psi(\vec{p})$ . De plus, la valeur de la fonction  $\psi$  intégrée sur une période (une sphère unitaire) doit valoir 1 (condition physique) puisque toutes les orientations possibles sont contenues dans ce domaine. Bien que cette représentation soit très précise et efficace, elle est lourde à implémenter et requiert des capacités importantes de calculs et de traitement, ce qui limite son utilisation sous sa forme brute au niveau industriel. C'est pourquoi, des tenseurs d'orientation des fibres notés  $\bar{\bar{a}}^\psi$  et  $\mathbb{A}^\psi$  (tenseurs d'ordre 2 et 4 respectivement) sont utilisés en approximation. L'introduction du tenseur d'ordre 2 a initialement été faite par [HAND 1962] et est défini comme la moyenne spatiale du produit tensoriel de  $\vec{p}$  par lui-même (Équation A.2) :

$$\bar{\bar{a}}^\psi = \int_{\Omega} p_i p_j \psi(\vec{p}) \, \vec{e}_i \otimes \vec{e}_j \, d\omega \quad i, j \in [1, 3] \quad (\text{A.2})$$

Écrit sous une autre forme, le tenseur devient :

$$\bar{\bar{a}}^\psi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \begin{pmatrix} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi & \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \sin^2 \theta \sin^2 \varphi & \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \cos \theta \cos \varphi & \sin \theta \cos \theta \sin \varphi & \cos^2 \theta \end{pmatrix} \psi(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{A.3})$$

Ce tenseur a donc  $3^2 = 9$  composantes, et de par la propriété unitaire du vecteur  $\vec{p}$ , sa trace vaut 1. Il est également symétrique ce qui réduit le nombre de composantes indépendantes à 5, leur expression moyennée (notée  $\langle \text{valeur} \rangle$ ) est donnée ci-dessous :

$$\begin{cases} a_{11} = \langle \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \rangle \\ a_{22} = \langle \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle \\ a_{12} = \langle \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \rangle \\ a_{13} = \langle \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \rangle \\ a_{23} = \langle \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \rangle \end{cases} \quad (\text{A.4})$$



Des exemples de tenseurs d'orientation des fibres sont donnés sur la Figure A.2 pour le cas en 2 dimensions.

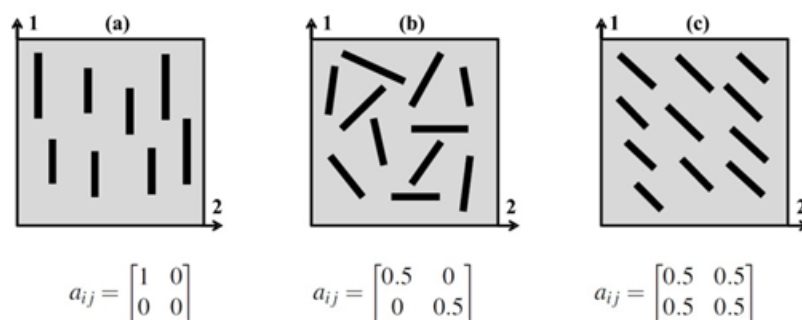


FIGURE A.2 - Exemples du tenseur d'orientation d'ordre 2 (orientations planaires) : (a) fibres orientées parfaitement selon l'axe 1 ; (b) fibres orientées de manière isotrope et (c) fibres orientées à 45° de l'axe 1 [ARIF 2014].

Bien que cette représentation soit efficace pour décrire l'orientation des fibres, elle entraîne toutefois un problème d'exactitude de la reconstruction de la distribution d'orientation soulevé par [ADVANI et TUCKER III 1987]. En effet, il est possible d'avoir plusieurs représentations des fibres dans l'espace pour un même tenseur d'orientation. Sur l'exemple Figure A.2(b), un autre amas de fibres orientées différemment de manière isotrope peut correspondre à ce tenseur d'orientation, de même que dans la Figure A.2(c) avec les mêmes fibres ayant subi une rotation de 90° dans le repère. C'est pour cette raison que des tenseurs d'ordres supérieurs sont favorisés par rapport à l'utilisation des tenseurs d'ordre 2 [ADVANI et TUCKER III 1987; ALTAN et al. 1990; ADVANI et TUCKER III 1990] puisqu'ils ont plus de composantes indépendantes (14 pour le tenseur d'ordre 4) et sont donc plus précis. On se rapproche alors de l'unicité de la solution. En revanche, ces tenseurs d'ordre supérieurs complexifient le problème puisqu'ils nécessitent davantage de puissance de calcul. Ils sont notamment utilisés dans les codes ayant pour but de simuler l'injection de la matière plastique contenant des fibres courtes. En pratique, pour réduire les coûts, une approximation de fermeture est utilisée (comme en mathématique avec des équations d'ordre élevé) pour approximer une solution de l'équation. Plusieurs types d'équation de fermeture sont considérées dans les travaux de [REDJEB 2007] et le choix du type d'équation à utiliser dépend de beaucoup de facteurs qui ne seront pas détaillés ici.

## A.2 Méthodes de détermination expérimentale : approches 2D et 3D

Expérimentalement, ces tenseurs simplifiés (ordre 2) étaient initialement déterminés par mesure des caractéristiques géométriques des ellipses en surface d'un échantillon poli (Figure A.3) qui permettent de remonter à l'orientation de chaque fibre. La moyenne permet d'accéder au tenseur moyen décrivant l'orientation des fibres.

Le développement de méthodes d'analyse en volume, notamment grâce aux possibilités offertes par la microtomographie par absorption de rayons X, permet d'obtenir ces informations en 3D, ce qui est plus représentatif et à l'avantage de ne pas détruire l'échantillon. C'est cette méthode qui est employée par le partenaire industriel du présent travail, et plus géné-

ralement favorisée dans la littérature [HESSMAN et al. 2019; KARAMOV et al. 2020; SIETINS et al. 2021]. En revanche, elle nécessite des scans de haute résolution, largement inférieure devant le diamètre des fibres (généralement 2 à 4 voxels minimum pour le diamètre) et n'est pas possible sur des gros volumes. D'autres méthodes sont alors utilisées sans besoin de distinguer les fibres une à une, par exemple via calcul des gradients de niveaux de gris sur des voxels adjacents, et donc la détermination d'une direction privilégiée menant à l'orientation des fibres [M. KRAUSE et al. 2010; WIRJADI et al. 2016]. Des variations de cette méthode ont été proposées dans la littérature. Par exemple dans les travaux de [BARANOWSKI et al. 2019] sur des pièces de grande taille (ordre du mètre) pour des volumes de plusieurs  $\text{cm}^3$  et une taille de voxel allant de 3 à  $45 \mu\text{m}$ . Dans ces travaux, les auteurs montrent qu'il est possible dans ce dernier cas de déterminer une orientation générale des fibres, même si un manque de précision est constaté. L'augmentation de taille des voxel tend à diminuer l'anisotropie et il est donc nécessaire de faire un compromis entre la taille et le volume scanné.

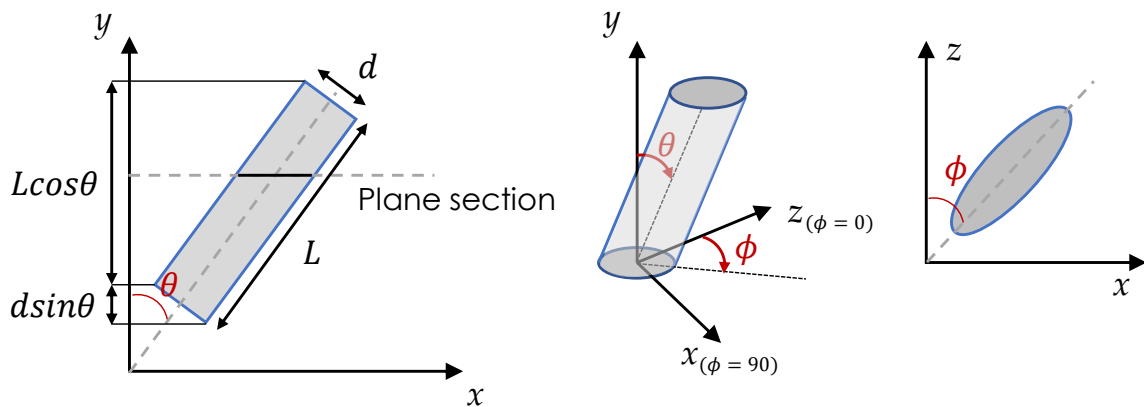


FIGURE A.3 - Caractéristiques et position de l'ellipse résultante de la découpe d'une fibre par polissage.

### A.3 Simulation du procédé d'injection : prédiction numérique de l'orientation locale des fibres

Numériquement, le tenseur d'orientation des fibres est déterminé par simulation du procédé d'injection, sur la base de lois rhéologiques permettant de décrire l'écoulement du mélange fondue matrice-fibre dans la pièce. Le logiciel Moldflow est largement utilisé dans ce but dans nombreux travaux [DE MONTE et al. 2010c; BARANOWSKI et al. 2019; IVAN et al. 2022; ŻURAWIK et al. 2022], notamment à des fins de comparaison avec l'expérience (par scan 3D). L'erreur obtenue pour des pièces simples est entre 10 et 20% comme montré sur la Figure A.4.

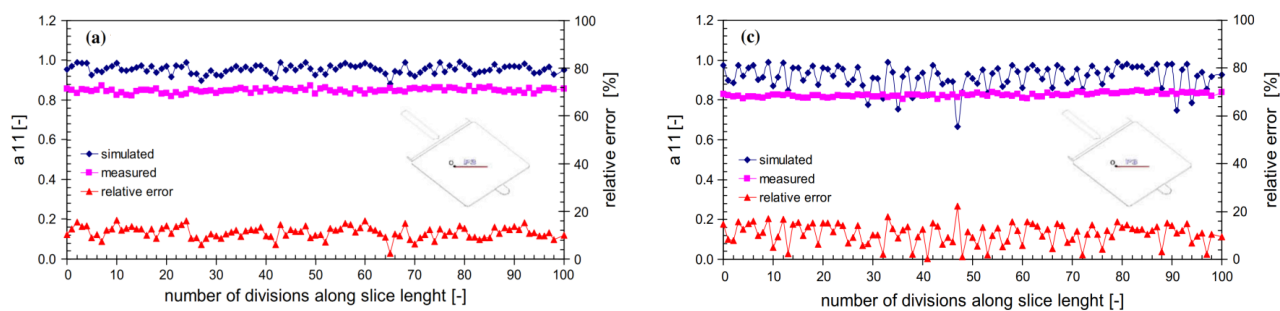


FIGURE A.4 - Comparaison expérience-simulation de la composante  $a_{11}$  (direction d'injection) du tenseur d'orientation des fibres dans le cas d'une plaque injectée : (a) 1 mm et (c) 3 mm d'épaisseur [DE MONTE et al. 2010c].

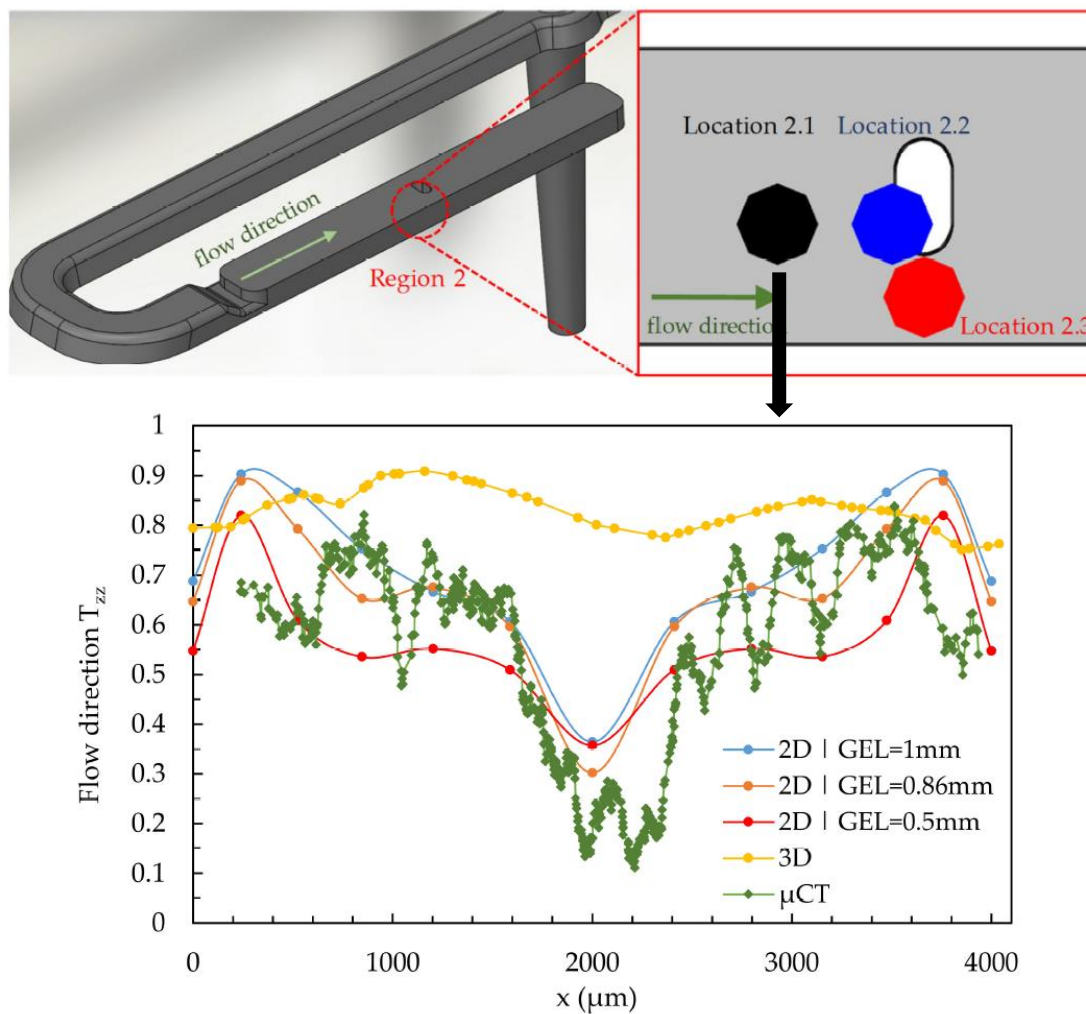


FIGURE A.5 - Comparaison expérience-simulation de la composante  $a_{zz}$  (direction d'injection) du tenseur d'orientation des fibres dans le cas d'une pièce complexe [ŻURAWIK et al. 2022].

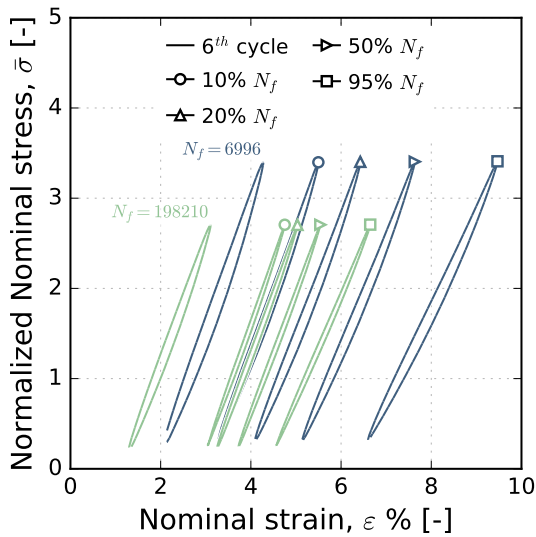
# B Complément au Chapitre 1

**TABLEAU B.1** - Travaux de la littérature réalisés sur le vieillissement thermique et le vieillissement hygrothermique des thermoplastiques avec/sans renforts. Discrétisation des moyens d'essais en deux parties : (M) analyses mécaniques et (C) analyses chimiques.

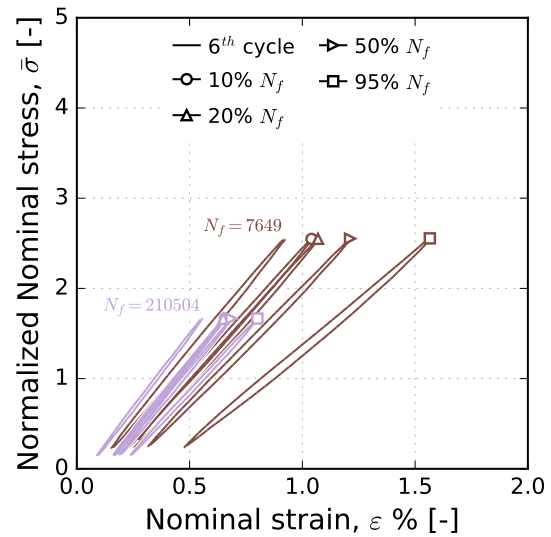
ID	Reference	Aging*	Tests	Fatigue	Ag. Cond.	Count
1	[DESHOULLES et al. 2022]	TOx./Hyd.	C			2
2	[BERNSTEIN et al. 2005]	TOx./Hyd.	C			2
3	[MAÍZA 2017]	TOx./Hyd.	C+M	✗	✗	2
4	[JIA et KAGAN 1998]	TOx.	M	✓	✓	1
5	[LELLINGER et al. 2020]	TOx.	M	✓	✗	1
6	[PLIQUET et al. 2021a]	TOx.	C			1
7	[WEI et al. 2018]	TOx.	M	✗	✗	1
8	[GIJSMAN et al. 2016]	TOx.	C			1
9	[EL-MAZRY et al. 2013]	TOx.	C			1
10	[DONG et GIJSMAN 2010]	TOx.	C			1
11	[JUBINVILLE et al. 2020]	TOx.	M	✗	✗	1
12	[ERIKSSON et al. 1997]	TOx.	M	✗	✗	1
13	[ZUO et al. 2014]	TOx.	M	✗	✗	1
14	[SANG et al. 2017]	TOx.	M	✗	✗	1
15	[SHU et al. 2008]	TOx.	M	✗	✗	1
16	[OKAMBA-DIOGO et al. 2015]	TOx.	M	✗	✓	1
17	[FORSSTRÖM et al. 2000]	TOx.	M	✗	✗	1
18	[GIJSMAN et al. 1995]	TOx.	C			1
19	[LEVCHIK et al. 1999] - Review	TOx.	C			8
20	[LYONS 1998]	TOx.	M	✗	✓	1
21	[KLUMP et al. 2021]	TOx.	M	✗	✗	1
22	[AUTAY et al. 2020]	TOx.	M	✗	✗	1
23	[RUDZINSKI et al. 2011]	TOx.	M	✗	✗	1
24	[JEANNIN et al. 2019]	Hyd.	M	✓	✗	1
25	[LI et al. 2018]	Hyd.	C			1
26	[THOMASON 2007]	Hyd.	M	✗	✗	1
27	[HOCKER et al. 2014]	Hyd.	C			1
28	[EL-MAZRY et al. 2012]	Hyd.	C			1
29	[JACQUES et al. 2002]	Hyd.	C			1
30	[CHAUPART et al. 1998]	Hyd.	C			1
31	[ALAM 2003]	Hyd.	C			1
32	[BERGERET et al. 2009]	Hyd.	M	✗	✗	1
33	[SODOKE et al. 2016]	Hyd.	M	✓	✗	1
34	[BERGERET et al. 2001]	Hyd.	M	✗	✗	1
35	[LEDIEU 2010]	Hyd.	M	✗	✗	1
36	[KSOURI et al. 2017]	Hyd.	M	✗	✗	1
37	[SERPE et al. 1997]	Hyd.	C			1

\* TOx. = Thermo-oxidation and Hyd. = Hygrothermal/Acid aging

## C Complément de résultats expérimentaux du Chapitre 4 : focus sur le RedSV35



(a)



(b)

FIGURE C.1 - Évolution des boucles d'hystérèse au cours du cyclage du RedSV35 orienté à  $45^\circ$  : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Données affichées seulement à certains moments de la durée de vie (10, 20, 50 et 90% de  $N_f$ ).

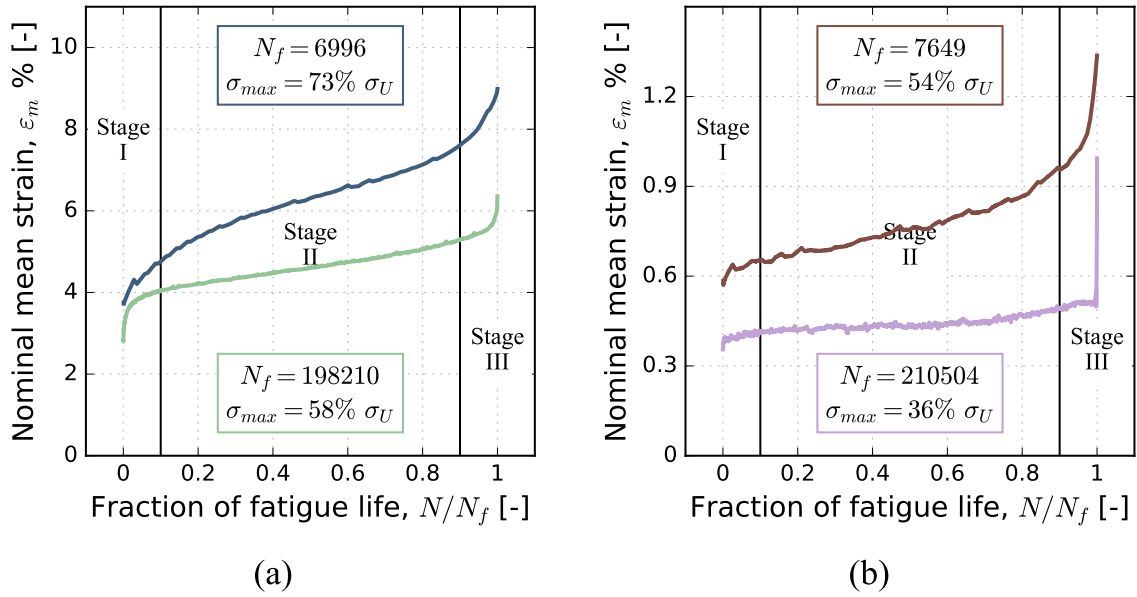


FIGURE C.2 - Évolution de la déformation moyenne au cours du cyclage du RedSV35 orienté à 45° : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli.

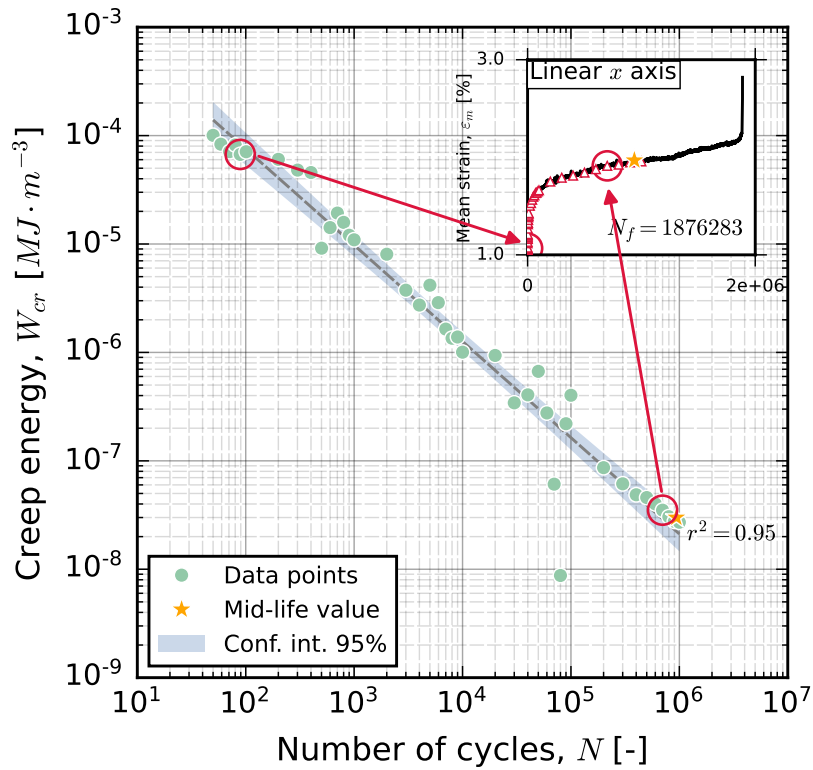


FIGURE C.3 - Évolution de l'énergie de fluage ( $W_{cr}$ ) obtenue par mesure locale de la vitesse de déformation moyenne, indiquée par les étoiles rouges, au cours d'un essai de fatigue longue durée (1 876 283 cycles) du RedSV35 0° non vieilli.



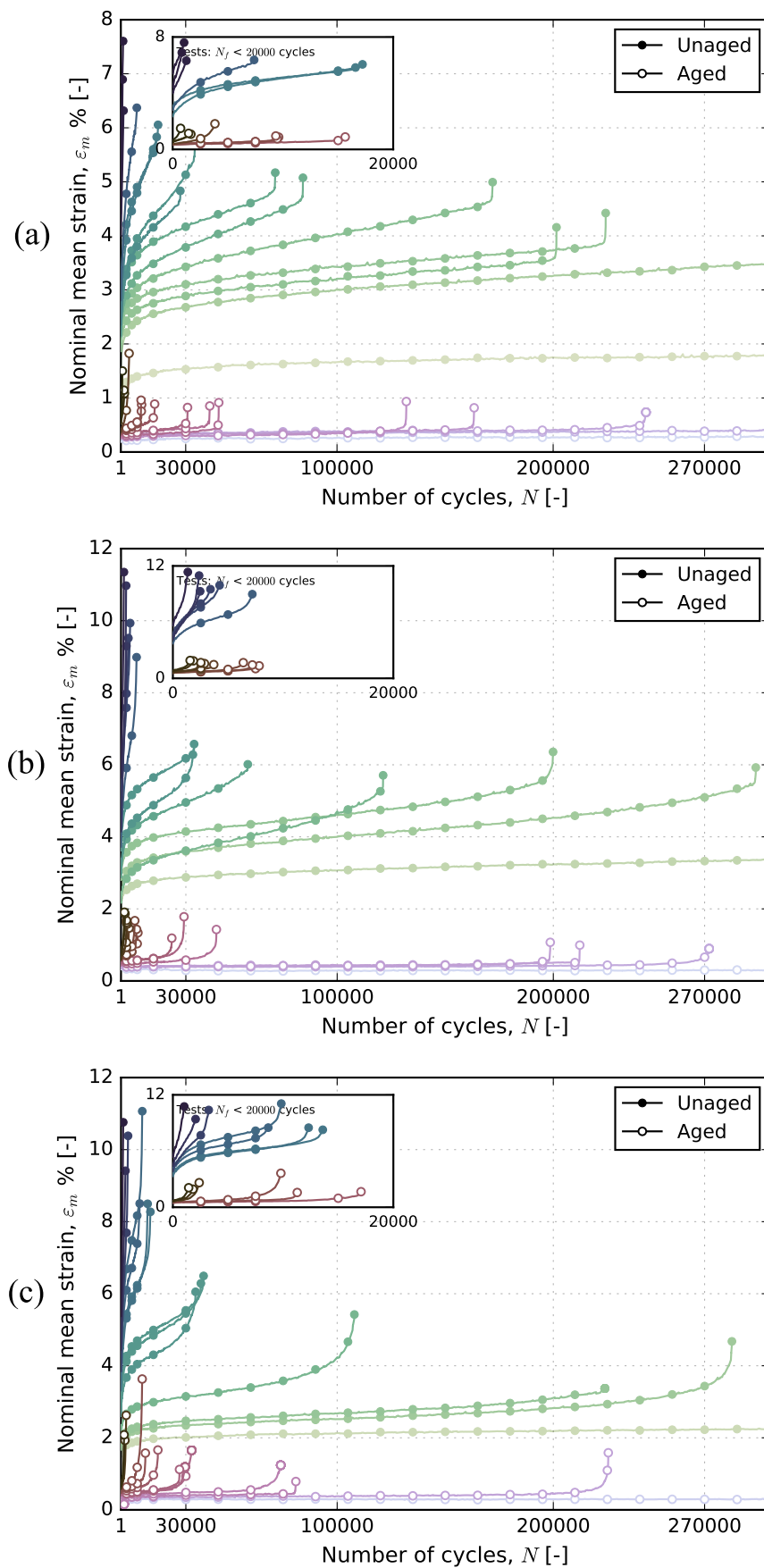


FIGURE C.4 - Influence de la thermo-oxydation sur l'évolution de la déformation moyenne du RedSV35 : (a) orientation à  $0^\circ$ , (b) orientation à  $45^\circ$  et (c) orientation à  $90^\circ$ .

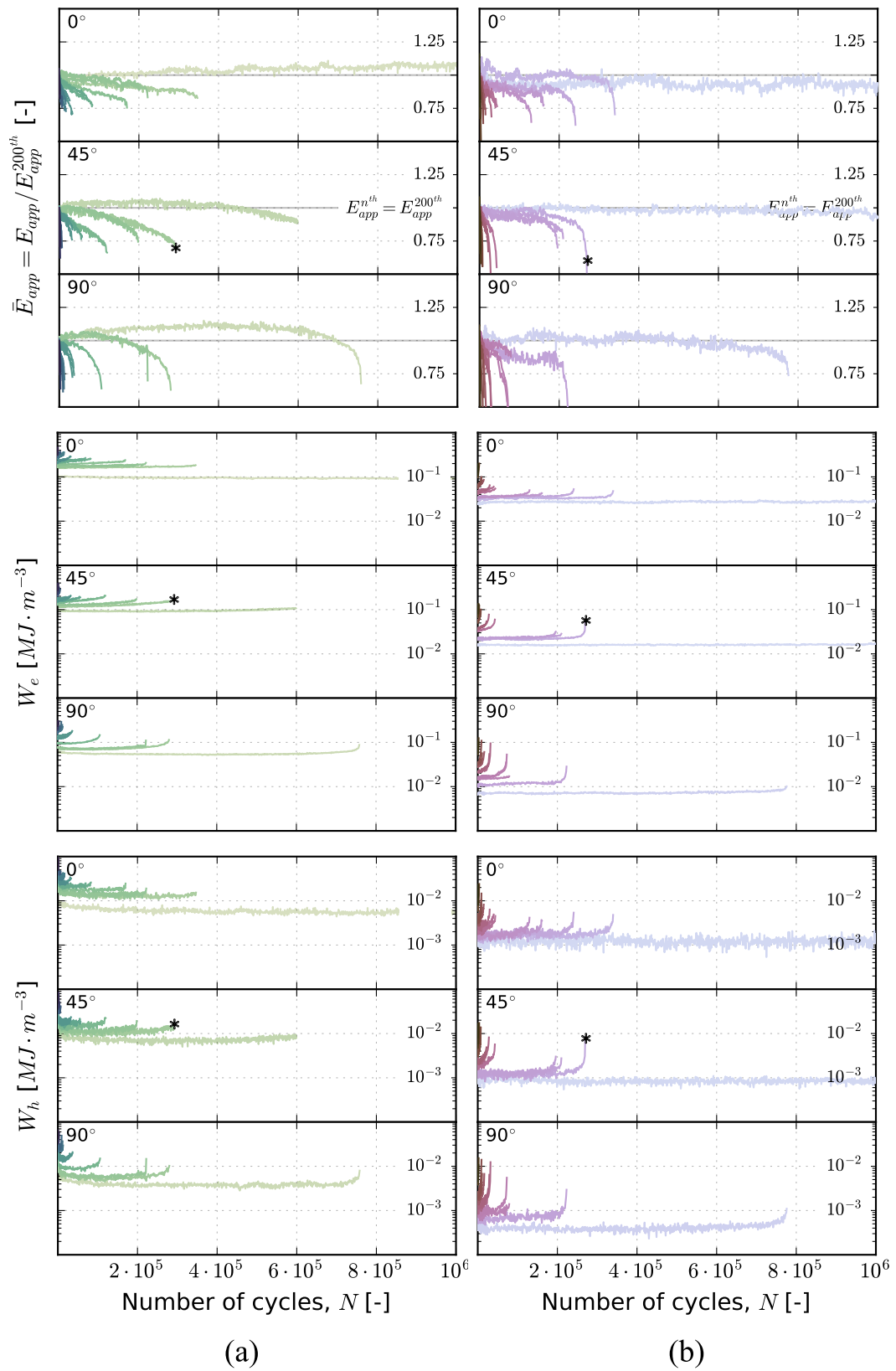
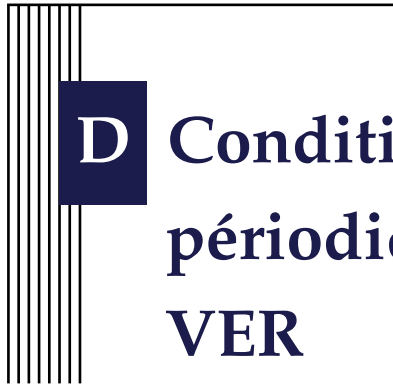


FIGURE C.5 - Influence de la thermo-oxydation sur le module apparent normalisé ( $\bar{E}_{app}$ ) et les énergies ( $W_e$ ,  $W_h$ ) calculés à partir des boucles d'hystérèse du RedSV35 pour chaque orientation ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ ) : (a) matériau non vieilli et (b) matériau vieilli. Les courbes dotées du symbole \* montrent le même essai pour chaque grandeur dans chaque état.



# D Conditions aux limites périodiques cinématiques du VER

## Sommaire

---

D.1	Periodic boundary conditions . . . . .	XI
D.1.1	Faces . . . . .	XIII
D.1.2	Edges . . . . .	XIV
D.1.3	Corners . . . . .	XV
D.2	Changes imposed by the symmetry condition . . . . .	XVI
D.2.1	Edges . . . . .	XVI
D.2.2	Corners . . . . .	XVII

---

### D.1 Periodic boundary conditions

Several linear constraint equations are needed to impose Periodic Boundary Conditions (PBC) on a 2D or 3D mesh in Abaqus. This is done by Python scripting where the nodes on the outer shell (geometry surface) are parsed and gathered in several groups (called sets) where similarly constructed cinematic equations are needed. Hence, faces, edges and corners are separated as shown in Figure D.1. In Abaqus, additional points, called Reference Points (RPs) must be defined to apply the load or displacement on the geometry. In case of a PBC scheme where only the X and Y directions are periodic, only two RPs are needed (for the Z direction, a third one is required). Their positions are not important, but their relations with the right set of nodes matter.

The equations will be defined succinctly for the whole geometry, note that for this work, an additional condition implying the geometry Z-symmetry has been defined as well on half the specimen to reduce computation cost and folder size (yellow plane in the figure), it is

worth mentioning that the nodes on the plane are adapted to avoid overconstraints with the cumulated symmetry conditions.

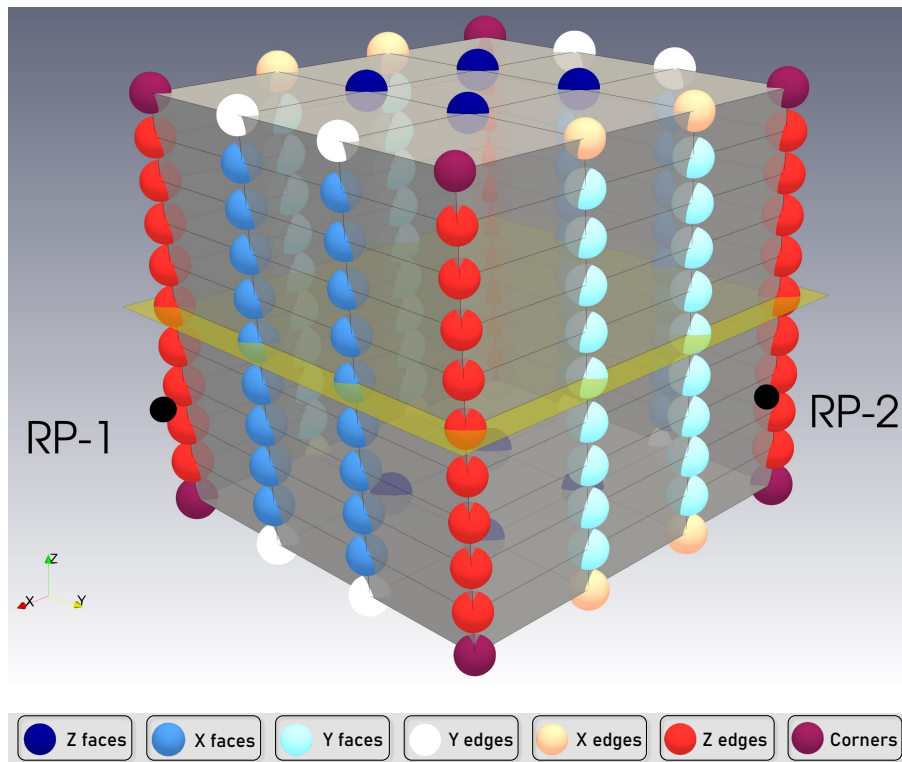


FIGURE D.1 - 3D mesh with sets of nodes represented by various coloured spheres

Examples for the X direction are presented in the Figure D.2. Now the equations for each category (faces, edges and corners) will be detailed.

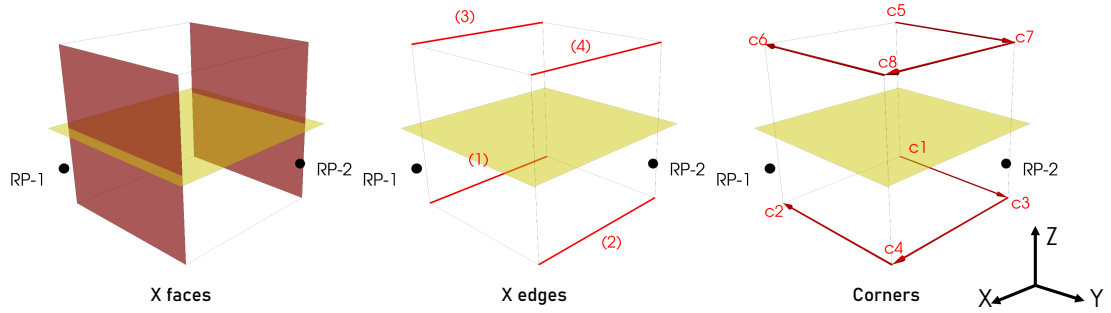


FIGURE D.2 - Examples of faces, edges and corners sets for the X direction

When writing a linear constraint equation in Abaqus, it is necessary to use the equation format  $A_1 u_i^P + A_2 u_j^Q + \dots + A_N u_k^R = 0$ . In this equation, each  $u_i^P$  represents a nodal variable at node  $P$ , *degree of freedom* (DOF)  $i$ , and the coefficients  $A_n$  determine the relative motion of the nodes.

### D.1.1 Faces

Hence, for the faces related to the X direction, equations are set between the nodes on the back face ( $x = 0$ ,  $f_x$ , front) and the ones on the front face ( $x = \max(X_{list})$ ,  $f_x$ , back). For every direction, two sets of nodes are defined. Since the PBC means that the displacements on both faces are the same, nodes on each face must be matched according to their positions. This condition requires the same number of nodes on each face of the mesh. In other words, here, matched nodes have the same  $y$  and  $z$  coordinates. For each and every matched nodes on the X faces, all constraint equations for the three degrees of freedom ( $x$ ,  $y$  and  $z$ ) can be written as shown in Equation D.1.

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{f_x,back} - 1 \times u_x^{f_x,front} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_y^{f_x,back} - 1 \times u_y^{f_x,front} &= 0 \\
 1 \times u_z^{f_x,back} - 1 \times u_z^{f_x,front} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.1}$$

It is worth mentioning that edge and corner nodes have different constraints and require their own set of equations. Following the same structure, all the linear constraint equations for the Y faces nodes can be written as follows :

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{f_y,back} - 1 \times u_x^{f_y,front} &= 0 \\
 1 \times u_y^{f_y,back} - 1 \times u_y^{f_y,front} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_z^{f_y,back} - 1 \times u_z^{f_y,front} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.2}$$

Since here we used X-Y PBC, nodes on the Z faces do not require any linear constraint equation.

### D.1.2 Edges

Edges linear constraint equations are slightly different than the ones defined for the faces. Indeed, they are regrouped in 4 sets of nodes aligned in each direction (3 directions, 12 sets in total). They are simply named (1), (2), (3) and (4) following the convention shown in Figure D.2 for the X direction. The corresponding equations are given by the set of Equations D.3. For other directions (Y and Z), positions and equations are respectively presented in Figure D.3 and Equations D.4 and D.5.

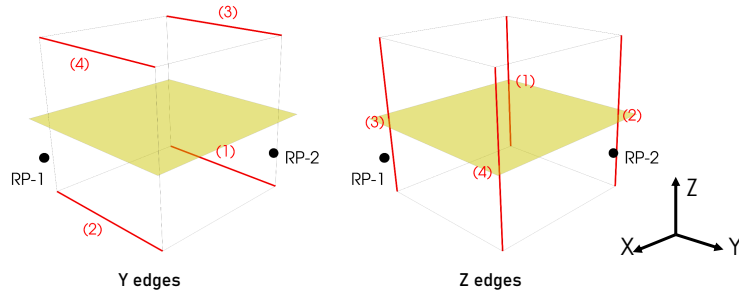


FIGURE D.3 - Edge sets for the Y and Z directions

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{ex,1} - 1 \times u_x^{ex,2} &= 0 \\
 1 \times u_x^{ex,3} - 1 \times u_x^{ex,4} &= 0 \\
 1 \times u_y^{ex,1} - 1 \times u_y^{ex,2} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{ex,3} - 1 \times u_y^{ex,4} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_z^{ex,1} - 1 \times u_z^{ex,2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ex,3} - 1 \times u_z^{ex,4} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.3}$$

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{ey,1} - 1 \times u_x^{ey,2} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_x^{ey,3} - 1 \times u_x^{ey,4} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_y^{ey,1} - 1 \times u_y^{ey,2} &= 0 \\
 1 \times u_y^{ey,3} - 1 \times u_y^{ey,4} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ey,1} - 1 \times u_z^{ey,2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ey,3} - 1 \times u_z^{ey,4} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.4}$$



$$\begin{aligned}
1 \times u_x^{ez,1} - 1 \times u_x^{ez,2} &= 0 \\
1 \times u_x^{ez,2} - 1 \times u_x^{ez,3} + 1 \times \text{RP-1}_x &= 0 \\
1 \times u_x^{ez,3} - 1 \times u_x^{ez,4} &= 0 \\
1 \times u_y^{ez,1} - 1 \times u_y^{ez,2} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_y^{ez,2} - 1 \times u_y^{ez,3} - 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_y^{ez,3} - 1 \times u_y^{ez,4} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_z^{ez,1} - 1 \times u_z^{ez,2} &= 0 \\
1 \times u_z^{ez,2} - 1 \times u_z^{ez,3} &= 0 \\
1 \times u_z^{ez,3} - 1 \times u_z^{ez,4} &= 0
\end{aligned} \tag{D.5}$$

### D.1.3 Corners

Finally, for the corners, the linear constraint equations are written following the pointing arrows visible in Figure D.2. The link between the RPs and corner nodes depend on the direction and the considered degree of freedom. For instance, for the first DOF, the link between c1 and c3 must not consider the first RP (RP-1). However, the c3 to c4 link is indeed going in the X direction and so requires a constraint with the first RP. With full PBC for the three directions, an additional connection between two opposite corner nodes (different x, y and z coordinates) should be added to the set of equations. The complete set of equations for the corners are hence given as follows :

$$\begin{aligned}
1 \times u_x^{c1} - 1 \times u_x^{c3} &= 0 \\
1 \times u_x^{c3} - 1 \times u_x^{c4} + 1 \times \text{RP-1}_x &= 0 \\
1 \times u_x^{c4} - 1 \times u_x^{c2} &= 0 \\
1 \times u_x^{c5} - 1 \times u_x^{c7} &= 0 \\
1 \times u_x^{c7} - 1 \times u_x^{c8} + 1 \times \text{RP-1}_x &= 0 \\
1 \times u_x^{c8} - 1 \times u_x^{c6} &= 0 \\
1 \times u_y^{c1} - 1 \times u_y^{c3} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_y^{c3} - 1 \times u_y^{c4} &= 0 \\
1 \times u_y^{c4} - 1 \times u_y^{c2} - 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_y^{c5} - 1 \times u_y^{c7} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_y^{c7} - 1 \times u_y^{c8} &= 0 \\
1 \times u_y^{c8} - 1 \times u_y^{c6} - 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
1 \times u_z^{c1} - 1 \times u_z^{c3} &= 0 \\
1 \times u_z^{c3} - 1 \times u_z^{c4} &= 0 \\
1 \times u_z^{c4} - 1 \times u_z^{c2} &= 0 \\
1 \times u_z^{c5} - 1 \times u_z^{c7} &= 0 \\
1 \times u_z^{c7} - 1 \times u_z^{c8} &= 0 \\
1 \times u_z^{c8} - 1 \times u_z^{c6} &= 0
\end{aligned} \tag{D.6}$$

## D.2 Changes imposed by the symmetry condition

Minor modifications are needed to add a symmetry condition on a reduced model (split in two equivalent parts). If the initial nodes distribution method in classified set is kept in the Python script, the nodes in the yellow plane (Figure D.1) as well as the internal nodes in the full geometry are now parts of the (X;Y) edge sets, one of the Z faces and the corner set. Hence, some linear constraint equations require modifications or must be removed to impose the Z symmetry. In the following, the suppressed equations are highlighted in red. As stated earlier, only the edge and corner equations require changes. To finally impose the Z symmetry, all the nodes in the yellow plane must have a constraint of 0 displacement.

### D.2.1 Edges

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{ex,1} - 1 \times u_x^{ex,2} &= 0 \\
 1 \times u_x^{ex,3} - 1 \times u_x^{ex,4} &= 0 \\
 1 \times u_y^{ex,1} - 1 \times u_y^{ex,2} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{ex,3} - 1 \times u_y^{ex,4} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_z^{ex,1} - 1 \times u_z^{ex,2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ex,3} - 1 \times u_z^{ex,4} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.7}$$

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{ey,1} - 1 \times u_x^{ey,2} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_x^{ey,3} - 1 \times u_x^{ey,4} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_y^{ey,1} - 1 \times u_y^{ey,2} &= 0 \\
 1 \times u_y^{ey,3} - 1 \times u_y^{ey,4} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ey,1} - 1 \times u_z^{ey,2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ey,3} - 1 \times u_z^{ey,4} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.8}$$

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{ez,1} - 1 \times u_x^{ez,2} &= 0 \\
 1 \times u_x^{ez,2} - 1 \times u_x^{ez,3} + 1 \times RP-1_x &= 0 \\
 1 \times u_x^{ez,3} - 1 \times u_x^{ez,4} &= 0 \\
 1 \times u_y^{ez,1} - 1 \times u_y^{ez,2} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{ez,2} - 1 \times u_y^{ez,3} - 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{ez,3} - 1 \times u_y^{ez,4} + 1 \times RP-2_y &= 0 \\
 1 \times u_z^{ez,1} - 1 \times u_z^{ez,2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ez,2} - 1 \times u_z^{ez,3} &= 0 \\
 1 \times u_z^{ez,3} - 1 \times u_z^{ez,4} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.9}$$

D.2.2 Corners

$$\begin{aligned}
 1 \times u_x^{c1} - 1 \times u_x^{c3} &= 0 \\
 1 \times u_x^{c3} - 1 \times u_x^{c4} + 1 \times \text{RP-1}_x &= 0 \\
 1 \times u_x^{c4} - 1 \times u_x^{c2} &= 0 \\
 1 \times u_x^{c5} - 1 \times u_x^{c7} &= 0 \\
 1 \times u_x^{c7} - 1 \times u_x^{c8} + 1 \times \text{RP-1}_x &= 0 \\
 1 \times u_x^{c8} - 1 \times u_x^{c6} &= 0 \\
 1 \times u_y^{c1} - 1 \times u_y^{c3} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{c3} - 1 \times u_y^{c4} &= 0 \\
 1 \times u_y^{c4} - 1 \times u_y^{c2} - 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{c5} - 1 \times u_y^{c7} + 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
 1 \times u_y^{c7} - 1 \times u_y^{c8} &= 0 \\
 1 \times u_y^{c8} - 1 \times u_y^{c6} - 1 \times \text{RP-2}_y &= 0 \\
 1 \times u_z^{c1} - 1 \times u_z^{c3} &= 0 \\
 1 \times u_z^{c3} - 1 \times u_z^{c4} &= 0 \\
 1 \times u_z^{c4} - 1 \times u_z^{c2} &= 0 \\
 1 \times u_z^{c5} - 1 \times u_z^{c7} &= 0 \\
 1 \times u_z^{c7} - 1 \times u_z^{c8} &= 0 \\
 1 \times u_z^{c8} - 1 \times u_z^{c6} &= 0
 \end{aligned} \tag{D.10}$$

## E Complément de résultats numériques : identification

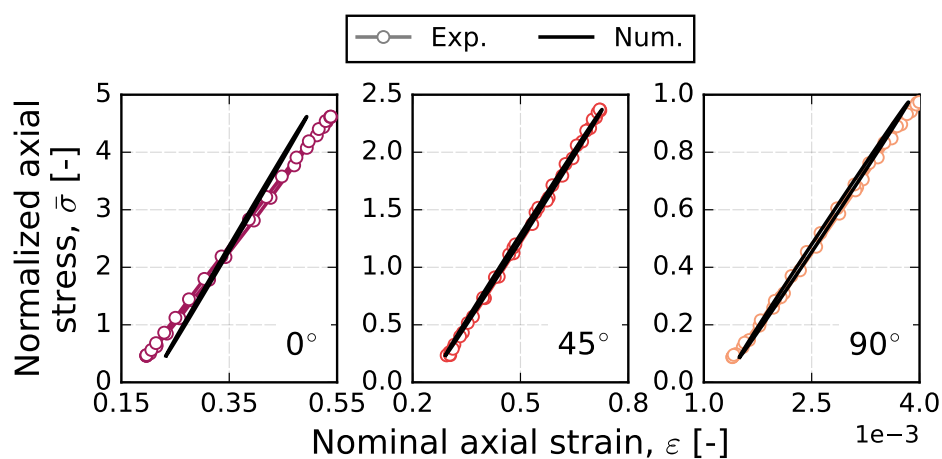


FIGURE E.1 - Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour les trois orientations (0, 45 et 90°) du RedSV50 vieilli. Les simulations sont réalisées avec le meilleur jeu de paramètres identifié pour la matrice (itération n° 232).

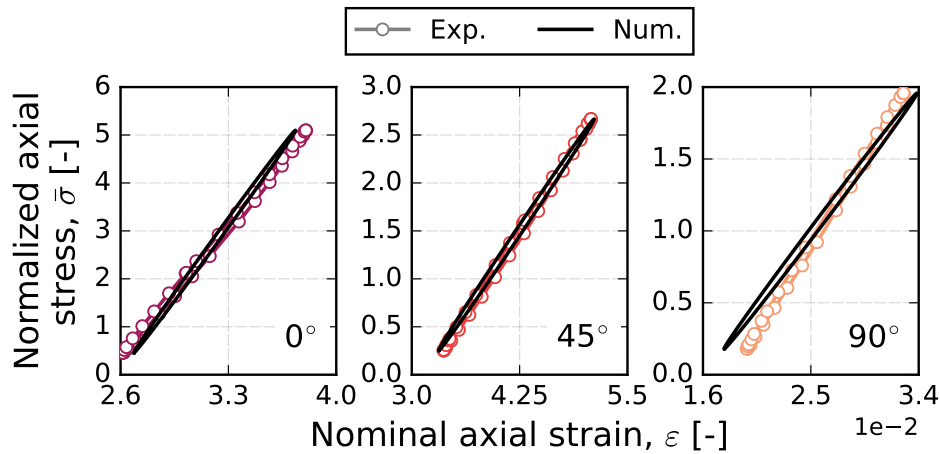


FIGURE E.2 - Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour les trois orientations (0, 45 et 90°) du RedSV35 non vieilli. Les simulations sont réalisées avec le meilleur jeu de paramètres identifié pour la matrice (itération n° 251).

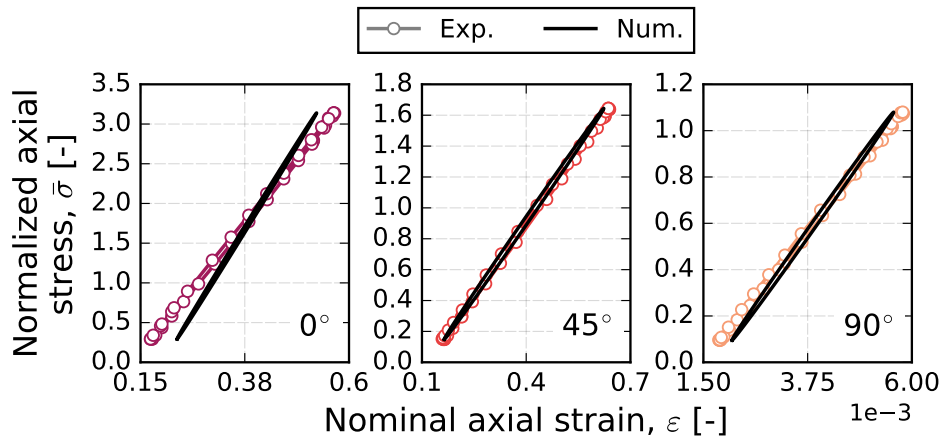


FIGURE E.3 - Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour les trois orientations (0, 45 et 90°) du RedSV35 vieilli. Les simulations sont réalisées avec le meilleur jeu de paramètres identifié pour la matrice (itération n° 187).

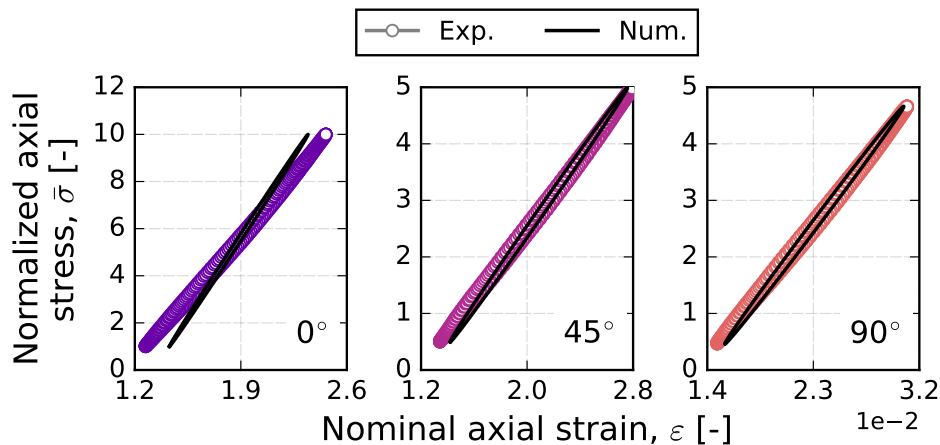


FIGURE E.4 - Comparaison du 3<sup>ème</sup> cycle simulé sur VER avec le cycle expérimental à mi-vie pour les trois orientations (0, 45 et 90°) du PA66V35 non vieilli. Les simulations sont réalisées avec le meilleur jeu de paramètres identifié pour la matrice (itération n° 41).

# Liste des figures

1	Application visée par l'étude : échangeur de chaleur (CAC) . . . . .	1
2	Zoom sur la boîte d'entrée de l'échangeur de chaleur . . . . .	3
3	Schématisme du trajet de l'air dans le système moteur . . . . .	3
1.1	Représentation structurale des polyamides 6 et 66 . . . . .	7
1.2	Maille cristalline du polyamide 66 . . . . .	8
1.3	Sphérolite dans un polymère semi-cristallin . . . . .	9
1.4	Mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin . . . . .	9
1.5	Schéma du procédé de moulage par injection d'un composite thermoplastique . . . . .	10
1.6	Distribution classique de la taille des fibres de verre dans un PA renforcé . . . . .	11
1.7	Hétérogénéité de l'orientation des fibres dans l'épaisseur d'une plaque injectée . . . . .	12
1.8	Influence de la direction principale d'extraction des éprouvettes sur la réponse mécanique . . . . .	12
1.9	Ensimage des fibres de verre observé par microscopie électronique . . . . .	13
1.10	Modèle d'interphase proposé par [PLUEDDEMANN 1988] . . . . .	14
1.11	Diagramme des contraintes dans le système matrice-fibre sollicité en traction . . . . .	14
1.12	Influence des fibres adjacentes sur le champ de contrainte . . . . .	15
1.13	Évolution du volume libre d'un matériau vitreux dans un état metastable . . . . .	16
1.14	Influence du vieillissement thermique sur l'évolution en température du PA6 . . . . .	17
1.15	Modèle d'absorption d'H <sub>2</sub> O dans le cas du PA6 . . . . .	18
1.16	Profils d'absorption d'eau d'un PA66 immergé dans l'eau (exp ; num) . . . . .	19
1.17	Absorption en eau mes. vs. préd. (Fick) pour le PA66 (+composite) dans l'eau à 100°C . . . . .	20
1.18	Influence de l'humidité sur la réponse mécanique d'un PA66 renforcé en flexion 3-pts . . . . .	21
1.19	Schéma mécanistique de l'oxydation de polyamides aliphatiques . . . . .	22
1.20	Mesures du taux de groupement carbonyle dans des PA66 vieillies à 110°C . . . . .	22
1.21	Influence de la thermo-oxydation sur la réponse mécanique d'un PA6 sec vieilli à 180°C . . . . .	23
1.22	Influence de la température de vieillissement hydrolytique sur la masse molaire d'un PA66 . . . . .	25
1.23	Influence du vieillissement hydrolytique sur la réponse en traction du PA66 vieilli à 135°C . . . . .	26
1.24	Photographie d'éprouvettes de PA66 après 700 h d'immersion dans l'eau à 130°C . . . . .	26
1.25	Mise en évidence d'une valeur seuil de $M_c$ reliée à $\epsilon_r$ . . . . .	27
1.26	Influence du pH et température de solution sur la cinétique d'absorption d'eau du PA11 . . . . .	27



1.27	Influence de la température sur le comportement en traction d'un PA66 renforcé sec . . . . .	29
1.28	Influence de la température sur la courbe de Wöhler de PA6 et PA66 renforcés secs . . . . .	29
1.29	Influence de la concentration en eau sur la tenue en fatigue d'un PA6 renforcé . . . . .	30
1.30	Influence de l'eau et la température sur les faciès de rupture d'un PA renforcé . . . . .	31
1.31	Influence de la fréquence d'essai sur la durée de vie d'un PA6 renforcé : auto-échauffement	32
1.32	Influence de $R_\sigma$ sur la courbe de Wöhler d'un PA6 renforcé sec . . . . .	33
1.33	Mise en évidence de l'évolution locale du rapport de charge en fonction de la force appliquée	33
1.34	Prédiction d'orientation des fibres dans une éprouvette tubulaire et courbes de Wöhler .	34
1.35	Éprouvettes papillons « Iosipescu » et éprouvettes structurales « wavy-1 » - « T-Bone1 »	35
1.36	Schéma mécanistique de la rupture en fatigue d'un composite thermoplastique . . . . .	36
1.37	Les différents types d'endommagement dans les SFRP observés par $\mu$ -CT . . . . .	36
1.38	Ordre d'apparition des endommagements des SFRP (traction; fatigue + humidité) . . . . .	37
1.39	Diagramme de Sankey des travaux de la littérature (viei. thermique; hygrothermique) .	38
1.40	Influence du vieillissement thermique sur le comportement de SFRP secs vieillis à 121°C	39
1.41	Comparaison exp-num du modèle phénoménologique de [LAUNAY et al. 2013a] . . . . .	41
1.42	Évolution de $\varepsilon_m$ par cycle pour plusieurs R (= -0,5 à 0,3) et durées de vie . . . . .	42
2.1	Géométries des éprouvettes : Dogbone (composites) et norme ISO 527-2 (matricielles) . .	48
2.2	Extraction des éprouvettes par rapport à la direction d'injection . . . . .	48
2.3	Positions de prélèvement des éprouvettes dans la plaque injectée pour chaque orientation	49
2.4	Profils moyens de $\alpha_{xx}$ ( $\parallel$ à la direction d'injection) à travers l'épaisseur . . . . .	50
2.5	Évolution de la masse lors du conditionnement des échantillons de PA66 après ouverture	50
2.6	Vieillissement EGR des éprouvettes : montage et instrumentation . . . . .	52
2.7	Bilan des données acquises au cours des 1000 h de vieillissement en milieu EGR du PA66	53
2.8	Bilan des données acquises au cours des 1000 h de vieillissement en milieu EGR du PA6 .	53
2.9	Exemple de post-traitement d'un thermogramme de RedSV50 obtenue par DSC . . . . .	55
2.10	Pulvérisateur Cressington et exemple de métallisation d'échantillons de RedSV50 . . . . .	56
2.11	Microscopie électronique à balayage : schéma - photo et exemple . . . . .	57
2.12	Tomographe RX Solutions utilisé au laboratoire . . . . .	58
2.13	Illustration de la méthode utilisée pour post-traiter les images de tomographie . . . . .	60
2.14	Installation de l'équipement de traction sur le banc du tomographe RX . . . . .	60
2.15	Schéma d'un essai sous rayonnement X pour l'acquisition 3D des fissures . . . . .	61
2.16	Montage utilisé pour les essais de la partie <i>thermique</i> . . . . .	62
2.17	Essai de fatigue avec chargement par bloc de fréquences alternées 1 et 10 Hz . . . . .	63
2.18	Courbes S-N des essais de fatigue en fréquence alternée (1-10 Hz) du RedSV50 . . . . .	64
2.19	Enceinte pouvant accueillir la solution EGR . . . . .	66
2.20	Évolution du pH de la solution EGR au cours de 9 essais de fatigue successifs (base) . . .	67
2.21	Évolution du pH de la solution EGR au cours de 9 essais de fatigue successifs (corrigée) .	68
2.22	Influence des conditions d'essai sur la mesure de déformation par suivi de marqueurs . .	69
2.23	Influence des bulles d'air sur la mesure de déformation obtenue par suivi de marqueurs	70
2.24	Grandeurs mécaniques utilisées pour le calcul des critères de fatigue . . . . .	71
3.1	Évolutions de la perte de masse (+dérivée) d'échantillons de REDS (200°C, 0 à 3000 h) . .	73
3.2	Influence de la taille sur la perte de masse induite par le viei. thermique du RedSV50 . .	74

3.3	Thermogrammes DSC du 1 <sup>er</sup> cycle de montée en température du RedSV50 . . . . .	75
3.4	Influence du temps de thermo-oxydation sur les thermogrammes DSC du RedSV50 . . . . .	76
3.5	Influence du temps de thermo-oxydation sur les thermogrammes DSC du RedS pur . . . . .	77
3.6	Bilan des thermogrammes DSC des composites RedS vieillis thermiquement . . . . .	78
3.7	Influence de la thermo-oxydation sur le taux de cristallinité du RedS (0;35;50% m.) . . . . .	78
3.8	Influence du vieillissement thermique (avec; sans O <sub>2</sub> ) sur le $\chi_c$ d'un PA66 non renforcé . . . . .	79
3.9	Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect extérieur des éprouvettes de RedSV50 . . . . .	80
3.10	Influence du temps de vieillissement thermique sur l'état de surface des éprouvettes . . . . .	81
3.11	Mise en évidence par MEB de différents endommagements générés par la thermo-oxydation . . . . .	82
3.12	Observation par MOP du bord oxydé d'échantillons de RedSV50 . . . . .	82
3.13	Observation par MOP du bord oxydé (2000 h) d'un échantillon de matrice pure . . . . .	83
3.14	Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect extérieur des éprouvettes de matrice pure . . . . .	84
3.15	Observation par MEB du retrait matriciel sur les composites RedS (500 h à 200°C) . . . . .	84
3.16	Influence du vieillissement thermique sur la microstructure des éprouvettes de RedSV50 . . . . .	85
3.17	Résultat de segmentation par machine learning d'un échantillon de RedSV50 (2000 h) . . . . .	86
3.18	Avancée du front de fissure au sein de la couche de cœur d'un l'échantillon de RedSV50 . . . . .	88
3.19	Influence du vieillissement thermique sur la microstructure des éprouvettes de RedSV35 . . . . .	88
3.20	Évolution des caractéristiques géométriques au cours du vieillissement thermique à 200°C . . . . .	89
3.21	Mécanisme d'amorçage et de propagation de fissures générées par la thermo-oxydation . . . . .	90
3.22	Positionnement et recoupement des zones tomographiées avec la résolution de 8 et 2 $\mu$ m . . . . .	91
3.23	Fissures au sein d'une éprouvette de RedSV50 orientée à 0° vieillie 500 h à 200°C . . . . .	92
3.24	Fissures au sein d'une éprouvette de RedSV35 orientée à 90° vieillie 500 h à 200°C . . . . .	93
3.25	Évolution de masse dans l'étuve des matériaux de la partie <i>acide</i> . . . . .	95
3.26	Évolution de masse dans l'étuve des matériaux de la partie <i>acide</i> et fittage par Fick . . . . .	96
3.27	Évolution de masse du PA66 immergé dans l'H <sub>2</sub> O et l'acide (60°C) . . . . .	97
3.28	Gain en masse par rapport à l'état stabilisé RH90 des échantillons de chaque composite . . . . .	99
3.29	Évolution des caractéristiques physiques et géométriques des éprouvettes dans l'eau (60°C) . . . . .	99
3.30	Illustration du gonflement induit par l'absorption d'eau des éprouvettes Dogbone . . . . .	100
3.31	Influence du vieillissement EGR sur les thermogrammes DSC du PA6 sec . . . . .	101
3.32	Bilan des thermogrammes DSC des composites PA66 et PA6 vieillis (1000 h) . . . . .	102
3.33	Influence du vieillissement EGR sur l'état de surface des éprouvettes de PA66 (MO) . . . . .	103
3.34	Influence du vieillissement EGR sur l'état de surface des éprouvettes de PA66 (MEB) . . . . .	104
3.35	Vues rapprochées de la surface du PA66 avant et après vieillissement EGR (MEB) . . . . .	105
4.1	Courbes de traction monotones à 200°C des composites RedS non vieillis . . . . .	110
4.2	Courbes d'évolution de la contrainte maximale en fonction de l'orientation des échantillons . . . . .	111
4.3	Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en traction monotone à 200°C . . . . .	111
4.4	Comparaison des éprouvettes de matrice pure après essais de traction à 200°C (0 et 500 h) . . . . .	112
4.5	Rapports des propriétés mécaniques états V/NV à 200°C . . . . .	113
4.6	Rupture graduelle du RedSV35 observée à 200°C (500 h) . . . . .	114
4.7	Rupture graduelle du RedSV50 observée à 200°C (1000 h) . . . . .	114
4.8	Influence de la thermo-oxydation sur les courbes d'évolution de $\sigma_u$ à 200°C . . . . .	115
4.9	Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en traction à 23°C . . . . .	116
4.10	Rapports des propriétés mécaniques états V/NV (23 vs. 200°C) . . . . .	117

4.11	Influence de la température (du temps) de vieillissement sur la réponse en traction . . .	117
4.12	Influence de la vitesse de déformation sur la réponse en traction ( $10^{-3}$ et $10^{-2}$ s $^{-1}$ ) . . .	118
4.13	Rapports des propriétés mécaniques aux 2 vitesses de déformation ( $10^{-2}$ ; $10^{-3}$ s $^{-1}$ ) . . .	119
4.14	Évolution de la vitesse de traverse en fonction de $N_f$ . . . . .	120
4.15	Courbes de Wöhler, $\bar{\sigma}_{max} - N_f$ , des composites RedS non vieillis . . . . .	120
4.16	Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en fatigue des composites RedS (base) .	121
4.17	Influence de la thermo-oxydation sur le paramètre $\alpha$ tiré du critère $\bar{\sigma}_{max}$ . . . . .	122
4.18	Influence de la thermo-oxydation sur la réponse en fatigue des composites RedS (norm.)	123
4.19	Influence de la thermo-oxydation sur le paramètre $\beta$ tiré du critère $\bar{\sigma}_{max}$ . . . . .	124
4.20	Évolution des boucles d'hystérèse du RedSV50 à 45° (V/NV) . . . . .	125
4.21	Évolution de la déformation moyenne du RedSV50 à 45° (V/NV) . . . . .	125
4.22	Influence de la thermo-oxydation sur l'évolution de la déformation moyenne du RedSV50	127
4.23	Influence de la thermo-oxydation sur $\bar{E}_{app}$ et $W_e$ ( $W_h$ ) du RedSV50 . . . . .	129
4.24	Évolution de l'énergie de fluage du RedSV50 0° non vieilli . . . . .	130
4.25	Localisations des ruptures sur les éprouvettes de RedSV50 NV (traction; fatigue) à 200°C	131
4.26	Localisations générales des ruptures sous chargement uni-axial (direction $x$ ) . . . . .	131
4.27	Étapes de la méthode statistique visant à déterminer la probabilité de rupture des éprouvettes	132
4.28	Influence de la thermo-oxydation sur la localisation statistique des ruptures en fatigue .	133
4.29	Faciès de rupture de RedSV35 NV rompus en traction à 23°C . . . . .	134
4.30	Zones ductile et fragile visibles sur RedSV35 NV rompus en traction à 23°C . . . . .	135
4.31	Influence du taux de fibres sur l'aspect des zones de peau des faciès NV à 23°C . . . . .	135
4.32	Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect des faciès rompus à 23°C . . . . .	136
4.33	Influence de la thermo-oxydation sur l'état de surface de fibres après rupture à 23°C . . .	137
4.34	Illustration de la méthode de segmentation des images MEB . . . . .	137
4.35	Segmentation d'un faciès de rupture d'un échantillon NV : distribution de taille de trous	138
4.36	Influence de la thermo-oxydation sur les caractéristiques géom. des trous à 23°C . . . . .	139
4.37	Influence de la température sur l'aspect des peaux de RedSV50 NV (proche rupture) . . .	140
4.38	Influence de la température sur l'aspect des peaux de RedSV50 NV (loin rupture) . . . .	141
4.39	Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect des couches (c; p) du RedSV50 rompu à 200°C	142
4.40	Zone de transition fragile-ductile observée sur le RedSV50 V . . . . .	142
4.41	Cumul de pré-endommagements du RedSV50 V vue par $\mu$ -CT (0; 90°) vs. faciès . . . . .	143
4.42	Influence de la thermo-oxydation sur l'aspect du faciès des éprouvettes de matrice pure .	144
4.43	Influence de la thermo-oxydation sur la couche oxydée/transition fragile-ductile (matrice)	145
4.44	Mise en évidence du lien couche oxydée/ zone de transition fragile-ductile . . . . .	146
4.45	Mise en évidence de plusieurs mécanismes de rupture du PA66 thermo-oxydé à 180°C .	146
4.46	Comparaison d'un même plan de coupe ( $\mu$ -CT) avec et sans chargement mécanique . . .	148
4.47	Comparaison d'un même volume ( $\mu$ -CT) avec et sans chargement mécanique . . . . .	149
4.48	Influence de la thermo-oxydation sur l'endommagement en fatigue du RedSV35 . . . . .	150
4.49	Bilan des observations 2D/3D du RedSV35 pré-sollicités en fatigue . . . . .	152
4.50	Influence de la thermo-oxydation sur la fatigue des composites RedS (critères énergétiques)	155
4.51	Performance de $W_{cr}^*$ pour chaque état V/NV du RedSV35 . . . . .	156
4.52	Performance de $W_{cr}^*$ pour chaque état V/NV du RedSV50 . . . . .	157
4.53	Capacités d'unification des critères de fatigue choisis (identification séparée par état) . .	157

4.54	$N_{f,calc}$ (identifiés sur état NV avec $W_{cr}^*$ ) vs. $N_{f,exp}$ . . . . .	159
4.55	Capacités d'unification des critères de fatigue choisis (identification sur état NV) . . . . .	160
5.1	Schéma représentant les conditions d'essai de l'étude . . . . .	165
5.2	Influence du vieillissement EGR sur la réponse en traction du PA66 (60°C RH90) . . . . .	166
5.3	Influence du milieu sur la réponse en traction du PA66 à 0° . . . . .	167
5.4	Écarts de masse à la référence (60°C RH90) après séchage du PA66 vieilli . . . . .	168
5.5	Influence du vieillissement EGR sur la réponse en fatigue du PA66 (60°C RH90) . . . . .	169
5.6	Influence de la position de prélèvement des échantillons sur la réponse en fatigue du PA66170	
5.7	Évolution des boucles d'hystérèse du PA66 à 0° (V/NV) . . . . .	171
5.8	Évolution de la déformation moyenne du PA66 à 0° (V/NV) . . . . .	171
5.9	Influence du vieillissement EGR sur $\bar{E}_{app}$ et $W_e$ ( $W_h$ ) du PA66 . . . . .	173
5.10	Schématisation du couplage diffusion-mécanique potentiel (eau et constituants acides) . . . . .	174
5.11	Courbes de Wöhler, $\bar{\sigma}_{max} - N_F$ , du PA66 immergé dans la solution EGR à 60°C . . . . .	175
5.12	Influence du milieu sur les courbes de Wöhler, $\bar{\sigma}_{max} - N_F$ , du PA66 . . . . .	176
5.13	Évolution de masse par rapport à RH90 d'échantillons V sollicités en fatigue à 60°C RH90 . . . . .	177
5.14	Évolution de masse par rapport à RH90 pendant l'immersion dans l'acide à 60°C . . . . .	177
5.15	Influence de l'humidité sur le comportement en fluage d'un PA6 renforcé initialement sec . . . . .	178
5.16	Réponse en fatigue du PA66 V/NV pour différents critères ( $\sigma_{max}/\sigma_u$ , $W_e^*$ , $W_h^*$ et $W_{cr}^*$ ) . . . . .	180
5.17	Capacités d'unification des critères de fatigue choisis (identification séparée par état) . . . . .	181
5.18	Zones caractéristiques de faciès de rupture des thermoplastiques chargés en eau . . . . .	181
5.19	Faciès de rupture de PA66 à 0° V/NV rompus en fatigue à 60°C RH90 . . . . .	182
5.20	Pourtour d'un échantillon de PA66 orienté à 0° vieilli rompu en fatigue (MEB) . . . . .	183
5.21	Faciès de PA66 rompus en fatigue dans l'EGR . . . . .	184
5.22	Profondeur de la zone de faible adhésion en fonction de l'orientation des échantillons . . . . .	184
5.23	Influence de l'humidité sur l'aspect de la périphérie de PA66 rompus à 23°C . . . . .	185
5.24	Observations de la zone de transition faible-forte adhésion des fibres . . . . .	186
5.25	Influence du vieillissement EGR sur la réponse en traction du PA6 (60°C RH90) . . . . .	188
5.26	Réponse en fatigue du PA6 V/NV pour différents critères ( $\sigma_{max}$ , $W_e^*$ , $W_h^*$ et $W_{cr}^*$ ) . . . . .	189
5.27	Mise en évidence d'une zone dégradée du PA6 sec rompu en traction monotone à 23°C . . . . .	190
5.28	Taille de la zone de faible adhésion : PA6 vs. PA66 (à 90°) . . . . .	191
6.1	Cheminement de la démarche de dimensionnement par la méthode TPM . . . . .	196
6.2	Exemples de stratégies pour moyenniser le FIP à partir d'un calcul élément finis Abaqus . . . . .	198
6.3	Vue du maillage des éprouvettes Dogbone - plan X-Y . . . . .	198
6.4	Interp. vs. exp. pour la composante $a_{11}$ (maillage de 10 éléments dans l'épaisseur) . . . . .	199
6.5	Interp. vs. exp. pour la composante $a_{11}$ (maillage de 22 éléments dans l'épaisseur) . . . . .	200
6.6	Conditions aux limites de la 1/2 éprouvette numérique avec 11 éléments dans l'épaisseur . . . . .	200
6.7	Évolution de $W_h$ moyennée dans l'épaisseur : cas uni- ou multiaxial . . . . .	201
6.8	Représentation rhéologique 1D d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches . . . . .	202
6.9	VER de 22 éléments dans l'épaisseur vs. éprouvette Dogbone en traction selon +x . . . . .	204
6.10	Schéma itératif de l'algorithme d'optimisation choisi (méthode CG) dans Dakota . . . . .	206
6.11	Minimisation d'une fonction objective avec la méthode CG combinée à un critère d'arrêt . . . . .	207
6.12	Schéma de convergence vers un minimum local : ratio 4/1 et 1/1 en faveur de $W_h$ . . . . .	207

6.13	Minimisation de la fonction objective avec la méthode CG . . . . .	207
6.14	Trajet de chargement cyclique appliqué aux modèles numériques . . . . .	208
6.15	Essais choisis pour l'identification des paramètres du RedSV50 non vieilli . . . . .	209
6.16	Processus d'identification des paramètres viscoélastiques du RedSV50 non vieilli . . . . .	210
6.17	Résultat de la procédure d'identification du RedSV50 non vieilli : boucles exp-num . . . . .	211
6.18	Paramètres des branches viscoélastiques identifiés pour le RedSV50 non vieilli . . . . .	212
6.19	Champs de contrainte-déformation (composante 11) au maximum du 3 <sup>ème</sup> cycle simulé . . . . .	213
6.20	Champs d'énergie uni-multi (composante 11) au maximum du 3 <sup>ème</sup> cycle simulé . . . . .	214
6.21	Durées de vie sélectionnées pour identifier les paramètres des composites RedS V/NV . . . . .	215
6.22	Écarts relatifs du module de cisaillement : RedSV50 vs. RedSV35 (NV/V) . . . . .	215
6.23	Poids et temps de relaxation identifiés pour les composites RedS . . . . .	216
6.24	Courbes de fatigue num. vs. exp. du RedSV50 NV en fonction de $N_{f,exp}$ (sans $g(\sigma)$ ) . . . . .	217
6.25	Cycles num. vs. exp. du RedSV50 NV à 45° (sans $g(\sigma)$ ) . . . . .	218
6.26	Schéma de chargement des essais de charge-décharge . . . . .	218
6.27	Évolution de $\varepsilon_R = h(\sigma, \theta)$ pour les composites RedS à 200°C) . . . . .	219
6.28	Courbes de fatigue num. vs. exp. du RedSV50 V en fonction de $N_{f,exp}$ . . . . .	220
6.29	Cycles num. vs. exp. du RedSV50 NV à 45° (avec $g(\sigma)$ ) . . . . .	222
6.30	Valeur absolue de $\bar{E}_{app, err}$ (et $W_{h, err}$ ) du RedSV50 NV à 45° (avec $g(\sigma)$ ) . . . . .	223
6.31	Influence de la modification du poids ( $w_1 ; w_4$ ) sur la réponse en traction du RedSV50 à 45° . . . . .	223
6.32	Application de la même sensibilité à la contrainte pour toutes les orientations . . . . .	224
6.33	Courbes de Wöhler num. vs. exp. du RedSV50 NV en fonction de $N_{f,exp}$ (avec $g(\sigma)$ ) . . . . .	225
6.34	Pred. vs. exp. pour le RedSV50 : modèle sans et avec $g(\sigma)$ . . . . .	226
6.35	Capacités de prédiction des critères énergétiques pour le RedS : sans et avec $g(\sigma)$ . . . . .	227
6.36	Durées de vie sélectionnées pour identifier les paramètres du PA66V35 V/NV . . . . .	228
6.37	Résultat de la procédure d'identification du PA66V35 . . . . .	229
6.38	Courbes de fatigue num. vs. exp. du PA66V35 V/NV en fonction de $N_{f,exp}$ . . . . .	229
6.39	Cartographie d'orientation locale des fibres dans un échangeur de chaleur . . . . .	231
6.40	Essais de flexion 3-pts menés sur composites RedS V/NV . . . . .	232
6.41	Influence d'un scotch thermique sur le vieillissement dans l'air du RedSV35 (200°C) . . . . .	233
A.1	Représentation dans l'espace d'une fibre par un vecteur unitaire $\vec{p}$ . . . . .	II
A.2	Exemples du tenseur d'orientation d'ordre 2 . . . . .	III
A.3	Caractéristiques et position de l'ellipse résultante de la découpe d'une fibre par polissage . . . . .	IV
A.4	Comparaison exp-num de $a_{11}$ (direction d'injection) pour une plaque injectée . . . . .	V
A.5	Comparaison exp-num de $a_{zz}$ (direction d'injection) pour une pièce complexe . . . . .	V
C.1	Évolution des boucles d'hystérèse du RedSV35 à 45° (V/NV) . . . . .	VII
C.2	Évolution de la déformation moyenne du RedSV35 à 45° (V/NV) . . . . .	VIII
C.3	Évolution de l'énergie de fluage du RedSV35 0° non vieilli . . . . .	VIII
C.4	Influence de la thermo-oxydation sur l'évolution de la déformation moyenne du RedSV35 . . . . .	IX
C.5	Influence de la thermo-oxydation sur $\bar{E}_{app}$ et $W_e$ ( $W_h$ ) du RedSV35 . . . . .	X
D.1	3D mesh with sets of nodes represented by various coloured spheres . . . . .	XII
D.2	Examples of faces, edges and corners sets for the X direction . . . . .	XIII
D.3	Edge sets for the Y and Z directions . . . . .	XIV

E.1	Résultat de la procédure d'identification du RedSV50 vieilli : boucles exp-num . . . . .	XVIII
E.2	Résultat de la procédure d'identification du RedSV35 non vieilli : boucles exp-num . . .	XIX
E.3	Résultat de la procédure d'identification du RedSV35 vieilli : boucles exp-num . . . . .	XIX
E.4	Résultat de la procédure d'identification du PA66V35 non vieilli : boucles exp-num . . .	XIX



# Liste des tableaux

1.1	Influence de la température de recuit sur le taux de cristallinité du PA11 . . . . .	17
2.1	Matériaux de l'étude fournis par Domo CHEMICALS. . . . .	47
2.2	Paramètres utilisés pour les analyses DSC menées dans le cadre de cette étude . . . . .	55
2.3	Paramètres, caractéristiques et exemple de tomographies réalisées dans l'étude . . . . .	58
2.4	Bilan des campagnes d'essais "classiques" de la partie <i>acide</i> (60°C) . . . . .	64
3.1	Bilan des fissures observées dans la zone utile des composites RedS . . . . .	89
3.2	Influence du milieu sur $m_{\infty}$ et $D_{diff}$ des matériaux de la partie <i>acide</i> . . . . .	98
3.3	Influence du milieu sur les caractéristiques géométriques à saturation des éprouvettes à 0°/100	
4.1	Bilan des échantillons de RedSV35 pré-sollicités en fatigue et observés par $\mu$ -CT . . . . .	148
6.1	Paramètres des fibres dans les simulations . . . . .	201
6.2	Valeurs initiales et limites des paramètres du modèle de MG à 4 branches . . . . .	208
6.3	Valeurs de $p_1$ identifiées pour les deux composites de la partie <i>thermique</i> . . . . .	224
B.1	Travaux de la littérature (vieillissement thermique-hygrothermique) des SFRP . . . . .	VI

# Résumé / Abstract

Les enjeux environnementaux actuels poussent les constructeurs automobiles à utiliser davantage de pièces en thermoplastique renforcé de fibres de verre courtes (SFRP) dans des conditions sévères vis-à-vis de la durabilité des pièces, pouvant induire du vieillissement. La présente étude se concentre sur des SFRP à matrice en polyamides (PA) 6/66, en ciblant l'effet du taux de renfort (GF) (PA66GF 35 vs. 50) dans le cas du vieillissement thermique (500h à 200°C), et l'effet de la matrice (PA66 vs. PA6 GF35) dans le cas du vieillissement acide (1000h à 60°C, pH=2,5). Les objectifs principaux sont de caractériser et de comprendre les effets sur le comportement et la tenue en fatigue, ainsi que d'intégrer cette connaissance dans une approche numérique d'estimation de la durée de vie intégrant l'orientation locale des fibres (TPM « Through Process Modelling »). La voie choisie est à travers les paramètres de la loi de comportement de la matrice.

La démarche repose sur la caractérisation expérimentale du comportement en fatigue des SFRP dans chaque état (non vieilli; vieilli) avec prise en compte de l'effet d'orientation des fibres (0, 45 et 90°), et de l'effet de structure cœur-peau. L'étude est restreinte au cas uniaxial avec des essais menés en amplitude constante pour un seul rapport de charge ( $R_\sigma=0,1$ ). Les environnements d'essais sont choisis pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation, et une enceinte résistante à l'acide a été spécialement conçue pour faire des essais en immersion dans l'acide afin d'étudier l'existence de couplages entre le chargement mécanique et le phénomène d'absorption/réaction.

Les résultats montrent des changements importants suite au vieillissement thermique (cristallinité de la matrice; formation de fissures en surface favorisée localement par la microstructure) contrairement au cas du vieillissement acide, peu exprimé avec les moyens de caractérisation utilisés. Les essais mécaniques montrent qu'il y a une certaine sensibilité à l'orientation (et au taux de fibres) dans le 1<sup>er</sup> cas, mais aussi qu'il y a une dégradation plus avancée dans l'acide par rapport à l'eau dépendant de la nature de la matrice du composite. Dans ce dernier cas, aucun couplage significatif n'est observé. L'analyse des faciès de rupture couplée à celle des indicateurs de fatigue permet de légitimer l'approche en amorçage malgré l'existence d'endommagements locaux tels qu'une couche oxydée (thermique) et une zone de faible adhésion des fibres (acide), toutes deux localisées en périphérie des échantillons.

Enfin, les performances de plusieurs critères de fatigue issus de la littérature (énergies de déformation élastique, d'hystérèse et de fluage) sont évaluées, puis comparées aux capacités prédictives de la TPM, après identification, via méthode inverse, du comportement viscoélastique de la matrice dans chaque état. Il est montré que l'introduction des effets des vieillissements à travers le comportement matriciel permet, dans une certaine mesure, de prédire les durées de vie. Toutefois, l'effet de structure combiné au vieillissement thermique est plus marqué, ce qui conduit à une erreur plus importante avec la même loi de comportement de la matrice pour toutes les orientations.

*Current environmental issues are pushing car manufacturers to use more parts made of short glass fiber reinforced thermoplastics (SFRP) under severe conditions regarding the durability of the parts, which may cause aging. The study focuses on SFRP with polyamide (PA) 6/66 matrix, targeting the effect of reinforcement rate (GF) (PA66GF 35 vs. 50) in the case of thermal aging (500h at 200°C), and the effect of matrix (PA66 vs. PA6 GF35) in the case of acid aging (1000h at 60°C, pH=2.5). The main objectives are to characterize and understand the effects on behavior and fatigue life, as well as to integrate this knowledge into a numerical approach to estimate the service life integrating local fiber orientation (TPM « Through Process Modelling »). The chosen approach is through the parameters of the matrix behavior law.*

*The approach relies on experimental characterization of the fatigue behavior of SFRP in each state (unaged; aged) taking into account the fiber orientation effect (0, 45 and 90°), and the core-skin structure effect. The study is restricted to the uniaxial case with constant amplitude tests for a single load ratio ( $R_\sigma=0.1$ ). The test environments are chosen to approach actual usage conditions, and an acid-resistant chamber was specifically designed for immersion tests in acid to study the existence of couplings between mechanical loading and absorption/reaction phenomena.*

*The results show significant changes after thermal aging (matrix crystallinity; formation of surface cracks favored locally by the microstructure) unlike in the case of acid aging, which is not expressed much with the characterization methods used. Mechanical tests show that there is some sensitivity to orientation (and to fiber ratio) in the first case, but also that there is more advanced degradation in acid compared to water, depending on the nature of the composite matrix. In this latter case, no significant coupling is observed. The analysis of fracture surfaces coupled with fatigue indicators legitimizes the initiation approach despite the existence of local damage such as an oxidized layer (thermal) and an area of weak fiber adhesion (acid), both localized at the periphery of the samples.*

*Finally, the performance of several fatigue criteria from the literature (elastic strain, hysteresis, and creep energies) are evaluated, and then compared to the predictive capabilities of TPM, after identification, via inverse method, of the viscoelastic behavior of the matrix in each state. It is shown that the introduction of aging effects through the matrix behavior allows, to a certain extent, to predict service life. However, the combined effect of structure and thermal aging is more pronounced, leading to a greater error with the same matrix behavior law for all orientations.*

**Keywords :** Thermoplastic composites / Fatigue / Service life engineering / Thermal aging / Finite element method / Continuum damage mechanics / Hydrolysis / Glass reinforced plastics–Deterioration / Microstructure

**Mots-clés :** Composites thermoplastiques / Fatigue / Durée de vie (ingénierie) / Vieillissement thermique / Éléments finis, Méthode des / Endommagement, Mécanique de l' (milieux continus) / Hydrolyse / Matières plastiques renforcées à la fibre de verre–Détérioration / Microstructure (physique)