Étude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes : cas du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes

Victor Fabre

▶ **To cite this version:**

Victor Fabre. Étude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes : cas du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0012 . tel-02892100v2

HAL Id: tel-02892100

https://pastel.hal.science/tel-02892100v2

Submitted on 8 Jul 2020

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n°432: Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des Mines de Paris

Spécialité "Science et génie des matériaux"

présentée et soutenue par

Victor FABRE

le 11 Mars 2015

Thèse confidentielle
(date de fin le 11/03/2020)

Etude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes

- cas du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes -

Directrices de thèse: **Sabine CANTOURNET**
Noëlle BILLON

Jury

Mme Sophie BISTAC-BROGLY, Professeur, LPIM, Université de Haute Alsace	Présidente
M. Laurent CHAZEAU, Professeur, MATEIS, INSA-Lyon	Rapporteur
M. Matteo CICCOTTI, Professeur, PPMD, ESPCI Paristech	Rapporteur
Mme. Sabine CANTOURNET, Maître de recherche, Centre des Matériaux, MINES ParisTech	Directrice
Mme. Noëlle BILLON, Professeur, CEMEF, MINES ParisTech	Directrice
Mme. Karine LE-GORJU, Docteur, Centre de Recherche, Hutchinson SA	Examinatrice

MINES ParisTech
Centre des Matériaux - UMR CNRS 7633
B.P. 87 - 91003 Evry cedex, France

T H È S E

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de recherche menées conjointement au Centre des Matériaux des MINES de Paris (à Evry) et au CEMEF des MINES de Paris (à Sophia Antipolis), ainsi que le résultat d'une forte collaboration avec le Centre de Recherche d'Hutchinson SA, filiale de TOTAL. Au delà de l'expérience scientifique, cette thèse a indéniablement été une aventure humaine, et je tiens à remercier ici l'ensemble de ces personnes.

En premier lieu, je remercie Laurent CHAZEAU et Matteo CICCOTTI d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse, de l'intérêt que vous avez porté à mon travail, et pour vos questions pertinentes qui ont permis de prendre encore plus de recul sur mes travaux. Merci à Sophie BISTAC-BROGLY d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'avoir assuré le rôle de la présidence.

Je remercie M. Philippe-Franck GIRARD, délégué à la Direction Scientifique de TOTAL, d'avoir suivi avec intérêt mon travail durant ces trois années, et d'avoir pu être présent lors de la soutenance. Merci également à M. Benoit Le ROSSIGNOL, directeur Développement Matériaux du groupe Hutchinson, pour avoir encouragé ces travaux de recherche, pour avoir suivi leurs avancés, et *in fine* assisté à ma soutenance.

Je veux ici exprimer toute ma gratitude et mon plus grand respect à mes deux encadrantes Sabine CANTOURNET et Noëlle BILLON, qui m'ont énormément appris aussi bien scientifiquement que personnellement. Sabine, merci d'avoir partager ton savoir sur la mécanique des matériaux, au travers de ton dynamisme et ta bonne humeur. Noëlle, merci de ton accueil au CEMEF et pour m'avoir montré que, et je te citerai, "si un polymère se comporte comme un polymère, c'est parce que c'est un polymère". Je reste aujourd'hui intimement persuadé que le mode de fonctionnement et l'ambiance qui a régné au sein de notre groupe de travail, ont été les clés de la réussite de nos travaux. Je voudrai remercier un homme de l'ombre, Alain THIONNET, qui a commencé cette aventure avec nous afin de répondre au problématique de modélisation numérique, mais dont le travail n'apparaît pas ici, par manque de temps et de moyens. D'autant plus frustrant que nous y avons consacré du temps, merci pour ton implication sans réserve.

De la même façon, un grand merci à ma troisième "directrice" chez Hutchinson, Karine LE-GORJU, pour m'avoir renouvelé ta confiance en me proposant, à l'issue de mon stage, cette thèse. Et un merci encore plus grand pour être montée au créneau pour mon embauche au Centre de Recherche d'Hutchinson! Cela a été et cela continuera à être un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie nos amis du département de l'Antivibratoire Auto d'Hutchinson Châteaudun, Alain BELLAMY, Khalid AAZIZOU, Pascal THIERRY... pour leur implication dans le projet, avec des applications concrètes, et merci à ceux qui ont pu se déplacer pour la soutenance. L'espace Vendôme n'attendait que vous!

Les deux années passées au Centre des Matériaux ont été très enrichissantes. Je remercie tout particulièrement Yann AURIAC, alias MacGyver, pour sa disponibilité et son aide précieuse qui ont contribué à la réussite de ma thèse.

Merci aux collègues du bureau B108, David, Nico, Jia, Arina avec qui les heures de travail sont bien plus agréables à passer. Et bien sûr, je remercie l'ensemble des thésards avec qui j'ai partagé de si bons moments, Harry, Mouhcine, Aurélien, Victor n°3 (alias Tom), Franck, Victor n°1, Geoffrey, Micka, Raph, Adrien, Judith, Manue, Clément, Guillaume, David (alias Coin-Coin), et j'en oublie sûrement... Je remercie également l'ensemble du personnel du Centre des Matériaux, tous services confondus, et en particulier Laurent CORTE et Henry PROUDHON pour leurs aides précieuses dans mes travaux.

J'ai eu la chance de passer une année au laboratoire du CEMEF, à Sophia-Antipolis, et d'être très bien accueilli. Je remercie alors tous les collègues, Grégoire, Coraly, Achraf, Sabrina, Margaux, Antoine, Romain, Dorian, Xavier, Romain C., Jérome, et j'en oublie sûrement... pour avoir rendu mon séjour particulièrement plaisant. Je remercie également l'ensemble du personnel du CEMEF, le pôle PPC, les boulistes. Un merci plus particulier à Jean-Luc BOUVARD pour ses conseils éclairés.

Les amis qui ont partagé ma vie en dehors de la thèse ont, eux aussi en quelques sortes, participé à ma réussite. Un grand merci à Greg, Andréa, Adri, Charlotte, Seb, Steph, Laura, Claire... et que les absents me pardonnent, je ne les oublie pas pour autant!

Enfin, je tiens à remercier mes proches. Si j'en suis là aujourd'hui, c'est forcément un peu grâce à vous.

Merci à mes parents, qui ont toujours su m'aiguiller et encourager mes décisions. Merci à ma soeur Marie et mon frère Nicolas, d'être là tout simplement. Une pensée pour toi Emilie.

Un grand MERCI à ma complice de tous les jours, Lucile, qui a su faire preuve de soutient et de patience, notamment lors des derniers mois de rédaction. Parce que ce n'est pas toujours facile d'être la compagne d'un thésard, et que je lui en aurais fait voir des vertes et des pas mûres: je te dédie ce travail!

The wonderful thing about research is that
the more of it you do, the more is left to do...

- David Sarnoff -

Table des matières

Problématique de la thèse

Contexte industriel 1
Contexte scientifique 2
Démarche adoptée 2

Chapitre 1 Polyamide renforcé de fibres courtes: état de l'art

1.1 La matrice polyamide 6,6 6
1.1.1 Structure moléculaire 6
1.1.2 Phase cristalline 7
1.1.2.1 La maille cristalline 7
1.1.2.2 Lamelles cristallines et structure sphérolitique 8
1.1.3 Phase amorphe 10
1.1.3.1 Les relaxations moléculaires du PA66 10
1.2 Mise en oeuvre du polyamide renforcé de fibres de verre courtes (PA66GF30) . . 11
1.2.1 Fabrication des compounds chargés de fibres courtes 12
1.2.2 Procédé de mise en forme des compounds: le moulage par injection 13
1.3 Une microstructure héritée de la mise en forme 14
1.3.1 Orientation des fibres 14
1.3.2 Notions de distribution d'orientation et de tenseur d'orientation des fibres 16
1.4 Le comportement mécanique des thermoplastiques renforcés 19
1.4.1 Effets de l'orientation des fibres et de la vitesse de sollicitation 20
1.4.2 Effets de la température et de la reprise en eau 21
1.5 Les thermoplastiques renforcés et la fatigue 22
1.5.1 Paramètres influençants la tenue en fatigue 23
1.5.1.1 L'orientation des fibres 23
1.5.1.2 La température 24
1.5.1.3 La reprise en eau de la matrice polyamide 25
1.5.2 Scénario d'endommagement en fatigue 26
1.5.2.1 Scénario d'endommagement à l'interface fibres-matrice 26
1.5.2.2 Scénario d'endommagement matriciel 29
1.5.3 Critères de durée de vie en fatigue 30
1.5.3.1 Normalisation des courbes de Wöhler 30
1.5.3.2 Critère en vitesse de fluage cyclique 31
1.5.3.3 Critère en plan critique 32
1.5.3.4 Critères énergétiques 32
1.6 Bilan du Chapitre 1 35

Chapitre 2 Matériau, éprouvettes et caractérisations
2.1 Eprouvettes: géometries et structure initiale . . . 38
2.1.1 Mise en forme du matériau et analyse de la microstructure initiale . . . 38
2.1.1.1 Orientation des fibres . . . 39
2.1.1.2 Distribution de longueurs des fibres . . . 42
2.1.1.3 Microstructure de la matrice PA66 . . . 44
2.1.2 Eprouvettes pour test uniaxial . . . 47
2.2 Conditionnement des échantillons . . . 49
2.2.1 Séchage des éprouvettes . . . 49
2.2.2 Courbes de reprise en eau . . . 50
2.3 Caractérisation du comportement uniaxial du PA66GF30 . . . 53
2.3.1 Dispositif expérimental . . . 53
2.3.2 Mesure des déformations . . . 54
2.3.2.1 Corrélation d'Images Numériques (CIN) . . . 54
2.3.2.2 Vidéo extensométrie par suivi de marqueurs . . . 57
2.3.3 Réponses mécaniques sous chargements complexes . . . 58
2.3.3.1 Tractions à rupture . . . 59
2.3.3.2 Charges-Décharges . . . 60
2.3.3.3 Charge-Décharge avec des relaxations intermédiaires . . . 60
2.3.3.4 Auto-échauffement sous sollicitations . . . 61
2.3.4 Influence de l'orientation des fibres . . . 63
2.3.5 Influence de la température et de la teneur en eau . . . 65
2.4 Modélisation du comportement uniaxial de la matrice PA66 . . . 68
2.4.1 Comportement uniaxial de la matrice PA66 . . . 68
2.4.2 Présentation d'une loi de comportement pour polymères semi-cristallins (Detrez et al., 2010) . . . 70
2.4.2.1 La fragmentation cristalline à l'origine d'un couplage endommagement / plasticité dans les polymères semi-cristallins . . . 70
2.4.2.2 Un modèle visco-élasto-plastique endommageable formulé en grande transformation . . . 72
2.4.3 Identification de la loi d'endommagement du PA66 . . . 74
2.4.3.1 Calcul de la contribution visqueuse . . . 74
2.4.3.2 Fermeture des boucles d'hystérèse . . . 75
2.4.4 Identification des paramètres de la loi de comportement appliquée au PA66 77
2.5 Bilan du Chapitre 2 . . . 79

Chapitre 3 Time-Temperature-Water content equivalence on dynamic mechanical response of polyamide 6,6
3.1 Mécanismes d'interaction du PA66 avec l'eau . . . 82
3.1.1 Absorption de l'eau dans le PA66 . . . 82
3.1.2 Effet de l'eau sur la mobilité moléculaire . . . 83
3.1.3 Modèles de plastification des mélanges polymère-plastifiant . . . 85
3.1.4 Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques . . . 86
3.2 Abstract . . . 88
3.3 Introduction . . . 88
3.4 Experimental . . . 90
3.4.1 Material and specimens . . . 90

3.4.2 Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of conditionned PA66 91
3.4.3 Load-Unload tensile test 91
3.5 Results and Discussions 91
3.5.1 Effect of water on main α relaxation temperature 91
3.5.2 Temperature gap $(T - T_g(H))$ approach 92
3.5.3 New master curve: Time-Water content equivalence 94
3.5.4 Water content effect on Time-Temperature master curves 95
3.5.5 Equivalent strain-rate at temperature and water content reference 98
3.5.6 Extrapolation of equivalence to large strains 99
3.6 Conclusions 100
3.7 Acknowledgements 102

Chapitre 4 Caractérisation de la tenue en fatigue du PA66GF30
4.1 Dispositif expérimental des tests de fatigue 104
4.2 Définition du chargement en fatigue 106
4.3 Courbes d'endurance S-N 108
4.3.1 Influence de l'orientation des fibres 108
4.3.2 Influence de la teneur en eau de la matrice polyamide 109
4.3.3 Influence de la température 110
4.3.4 Influence du taux de fibres 110
4.3.5 Bilan 111
4.4 Comportement en fatigue du PA66GF30 112
4.5 Energies mises en jeu lors de la déformation 117
4.6 Identification d'un cycle de fatigue de référence 118
4.7 Identification d'un critère intrinsèque de durée de vie en fatigue 119
4.7.1 Adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue 120
4.7.2 Aire $\mathcal{A}_{hyst}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue 121
4.7.3 Energie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue 123
4.7.4 Energie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue 124
4.7.5 $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue, pondérée par la fraction volumique de PA66 126
4.8 Comparaison avec le critère de Klimkeit (2009) 129
4.9 Bilan du Chapitre 4 131

Chapitre 5 Etude de l'endommagement en fatigue
5.1 Observations microscopiques de l'endommagement 134
5.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 134
5.1.2 Faciès de rupture en fatigue au MEB 134
5.1.2.1 Eprouvette prélevée à 25° 135
5.2 Etude de l'endommagement sous faisceau synchrotron 138
5.2.1 Microtomographie des rayons X 140
5.2.2 Etude *post mortem* de fissures de fatigue par microtomographie-X 141
5.2.2.1 Eprouvette *Longi.* 142
5.2.2.2 Eprouvette 25*deg.* 146
5.2.2.3 Eprouvette *Trans.* 151
5.2.3 Etude de traction monotone *in situ* par microtomographie-X 154

5.2.3.1 Eprouvette *Longi.* 155
5.2.3.2 Eprouvette *Trans.* 158
5.2.3.3 Eprouvette *Longi.* pré-cyclée à 2000 cycles 160
5.3 Proposition d'un scénario d'endommagement en fatigue 161
5.4 Bilan du Chapitre 5 163

Conclusions

Perspectives

Perspectives expérimentales 167
Perspectives de modélisation 168

Problématique de la thèse

Contexte industriel

Les thermoplastiques renforcés par des fibres courtes ont récemment vu leur intérêt grandir auprès des filiales du groupe Hutchinson SA, qui proposent des solutions techniques pour l'industrie automobile. Progressivement, des pièces d'alliages métalliques ont été remplacées par des composites thermoplastiques. Dans un premier temps destinés à des applications faiblement sollicitées tel que les tableaux de bord, ils sont aujourd'hui utilisés dans la fabrication de composants faisant face à de forts chargements statique et dynamique, comme des pièces "support moteur".

L'emploi des thermoplastiques renforcés de fibres courtes est motivé par la réduction des coûts de production et l'allègement des pièces. Le procédé de mise en forme par injection de ces matériaux permet la fabrication de pièces aux géométries complexes, à des cadences industrielles. De plus, plusieurs fonctions peuvent être intégrées dans une seule pièce, réduisant leur nombre. En conséquence, les temps et coûts de production et d'assemblage sont significativement réduits.

Quant à la réduction de poids, les composites thermoplastiques affichent une faible densité par rapport aux alliages métalliques, tout en proposant des propriétés mécaniques tout à fait comparables. La nécessité d'alléger les pièces automobiles est en lien direct avec les préoccupations environnementales actuelles. La réduction du poids des véhicules permet une réduction de la cylindré des moteurs employés, et par conséquence, une diminution de son empreinte écologique. Depuis une dizaine d'années, l'Union Européenne a renforcé ses exigences en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre des nouveaux véhicules. Elle affiche un objectif de 120g de CO2/km rejeté pour 2015. Cette volonté de réduction ne se limite pas au court terme puisque l'objectif pour 2020 est d'atteindre les 95g de CO2/km émis.

L'une des solutions adoptée par Hutchinson SA est l'utilisation du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, mis en forme par moulage par injection. Les composites à matrice polyamide technique sont un très bon compromis entre un prix d'achat attractif, et des propriétés mécaniques élevées avec une bonne résistance au vieillissement. Les applications de ce matériau se trouvent aujourd'hui sous le capot du véhicule. Cela implique des pièces soumises à des sollicitations dynamiques, à des contraintes de température et d'humidité. Afin de pouvoir prédire la durée de vie de ces pièces dans ces conditions, il est indispensable de mieux connaître et maîtriser le comportement en fatigue des matériaux composites à matrice polyamide 6.6. C'est dans ce contexte qu'un projet est né au Centre de Recherche Hutchinson SA, avec pour objectifs une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement mis en jeu, et la mise en place d'un outil de dimensionnement en fatigue des thermoplastiques renforcés de fibres

courtes.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Centre des Matériaux MINES Paristech (Evry, 91), le CEMEF MINES Paristech (Sophia Antipolis, 06), le Centre de Recherche Hutchinson SA (Montargis, 45) et Hutchinson Châteaudun (Châteaudun, 28).

Contexte scientifique

Les études concernant la durée de vie en fatigue à grand nombre de cycles des métaux sont actuellement très abouties. Elles permettent une bonne compréhension des mécanismes de fatigue et un dimensionnement fiable des pièces métalliques. Cependant, la transposition directe de ces conclusions aux cas des thermoplastiques renforcés de fibres courtes s'est avérée inefficace.

En effet, le polyamide renforcé de fibres de verre courtes est un matériau fortement hétérogène et anisotrope. Ces propriétés thermomécaniques sont liées à la microstructure engendrée par le procédé de mise en forme par injection. La nature organique de sa matrice polyamide complexifie son comportement mécanique non-linéaire, le rendant dépendant du temps, de la température et de l'hygrométrie.

La compréhension des mécanismes d'endommagement de cette classe de matériau, ainsi que la définition d'un critère de fatigue pertinent, tenant compte de tous ces facteurs influents, restent encore aujourd'hui une problématique à part entière.

Démarche adoptée

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'articulent de la façon suivante:

Dans un premier temps, un état de l'art sur le polyamide renforcé de fibres courtes est réalisé. Il rappelle les principaux éléments de la microstructure de la matrice polyamide 6,6, de la structure moléculaire à la morphologie sphérolitique. Directement influencée par la mise en forme du matériau, la microstructure du composite à fibres de verre courtes est ensuite décrite. Notamment, nous y présentons les notions de distribution d'orientation de fibres et de tenseur d'orientation. Le comportement mécanique des thermoplastiques renforcés ainsi que les différents paramètres influant sont également passés en revue. Enfin, le comportement en fatigue des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes est décrit, ainsi que les différents scénarios d'endommagement et les critères de durée de vie existant dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériaux étudiés, leurs mises en forme ainsi que leurs caractéristiques microstructurales. Après avoir détaillé les géométries d'éprouvettes utilisées dans le cadre de cette thèse et leur protocole de conditionnement, les résultats de caractérisation du comportement statique en traction uniaxiale du composite et de sa matrice seront développés. Enfin, une loi d'endommagement et d'un modèle de comportement mécanique développés antérieurement au Centre des Matériaux des MINES Paristech, seront validés sur le cas de la matrice thermoplastique de notre composite.

Les travaux présentés au chapitre 3 ont fait l'objet d'un article. Il est dédié à l'étude des effets de la fréquence, de la température et de la teneur en eau sur le comportement mécanique de la

matrice polyamide 6,6 afin de proposer un outil pour capter cette triple sensibilité. Basée sur une approche de type Williams-Landel-Ferry (WLF), la triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau des modules de conservation E' et de perte E'' a été montrée. Une nouvelle expression de la vitesse équivalente à une température et une teneur en eau de référence a été proposée et validée aux plus larges déformations avec des essais de charge-décharge en traction.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats d'essais de fatigue en traction-traction uniaxiale sur du PA66GF30, pour différentes conditions d'orientations de fibres, de températures et de teneurs en eau. L'analyse des données mécaniques recueillies a permis d'aboutir à l'identification d'un critère énergétique pertinent de durée de vie, tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

Les résultats d'observations des mécanismes d'endommagement en fatigue du PA66GF30 sont présentés dans un dernier chapitre. Les faciès de rupture en fatigue de nos éprouvettes ont été étudiées sous microscope électronique à balayage (MEB). Des fissures de fatigue, obtenues en interrompant l'essai de fatigue avant la rupture finale, ont été observées par microtomographie-X sous faisceau synchrotron. L'étude des endommagements à l'avant de la fissure nous a permis de proposer un scénario d'endommagement. Des essais de traction *in situ* sur éprouvettes pré-cyclées ou non, ont également pu être réalisés.

Pour finir, les principaux résultats de ce manuscrit de thèse sont résumés dans une conclusion générale, ouverte sur des perspectives de travail.

Chapitre 1

Polyamide renforcé de fibres courtes: état de l'art

Ce chapitre rappelle les principaux éléments de la microstructure de la matrice polyamide 6,6, de la structure moléculaire à la morphologie sphérolitique. Directement influencée par la mise en forme du matériau, la microstructure du composite à fibres de verre courtes est ensuite décrite. Notamment, nous y présentons les notions de distribution d'orientation de fibres et de tenseur d'orientation. Le comportement mécanique des thermoplastiques renforcés ainsi que les différents paramètres influant sont également passés en revue. Enfin, le comportement en fatigue des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes est décrit, ainsi que les différents scénarios d'endommagement et les critères de durée de vie existant dans la littérature.

Table des matières

1.1 La matrice polyamide 6,6 6
1.1.1 Structure moléculaire 6
1.1.2 Phase cristalline 7
1.1.3 Phase amorphe 10
1.2 Mise en oeuvre du polyamide renforcé de fibres de verre courtes (PA66GF30) 11
1.2.1 Fabrication des compounds chargés de fibres courtes 12
1.2.2 Procédé de mise en forme des compounds: le moulage par injection . . . 13
1.3 Une microstructure héritée de la mise en forme 14
1.3.1 Orientation des fibres 14
1.3.2 Notions de distribution d'orientation et de tenseur d'orientation des fibres 16
1.4 Le comportement mécanique des thermoplastiques renforcés 19
1.4.1 Effets de l'orientation des fibres et de la vitesse de sollicitation 20
1.4.2 Effets de la température et de la reprise en eau 21
1.5 Les thermoplastiques renforcés et la fatigue 22
1.5.1 Paramètres influençants la tenue en fatigue 23
1.5.2 Scénario d'endommagement en fatigue 26
1.5.3 Critères de durée de vie en fatigue 30
1.6 Bilan du Chapitre 1 35

1.1 La matrice polyamide 6,6

Le polyamide 6,6 (PA66), souvent, à tort, référencé sous le nom commercial de Nylon6,6®, est un thermoplastique semi-cristallin appartenant à la large famille des polyamides. Ce polymère technique a la particularité de présenter un bon rapport poids-propriétés thermomécaniques. En effet, avec une masse spécifique de seulement $1,13 g/cm^3$, le PA66 présente un module de Young apparent de l'ordre de $E \approx 2800 MPa$, ainsi qu'une bonne résistance à la température et aux attaques chimiques. Ces bonnes propriétés proviennent de la structure chimique spécifique du polyamide 6,6.

1.1.1 Structure moléculaire

Le PA66 est le produit de la polycondensation du sel de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine. Cette réaction se décompose en deux étapes. Dans un premier temps, une réaction équimolaire conduit à un sel, communément appelé "sel Nylon"puis, les chaînes de polyamide 6,6 sont obtenues suite à la réaction des fonctions carboxyles de l'acide adipique sur les fonctions amines de l'hexaméthylène diamine lors du chauffage des "sels Nylon", s'accompagnant de l'élimination de molécules d'eau (Kohan, 1995). Les réactions de polycondensation et la structure finale du PA66 sont présentées Figure 1.1.

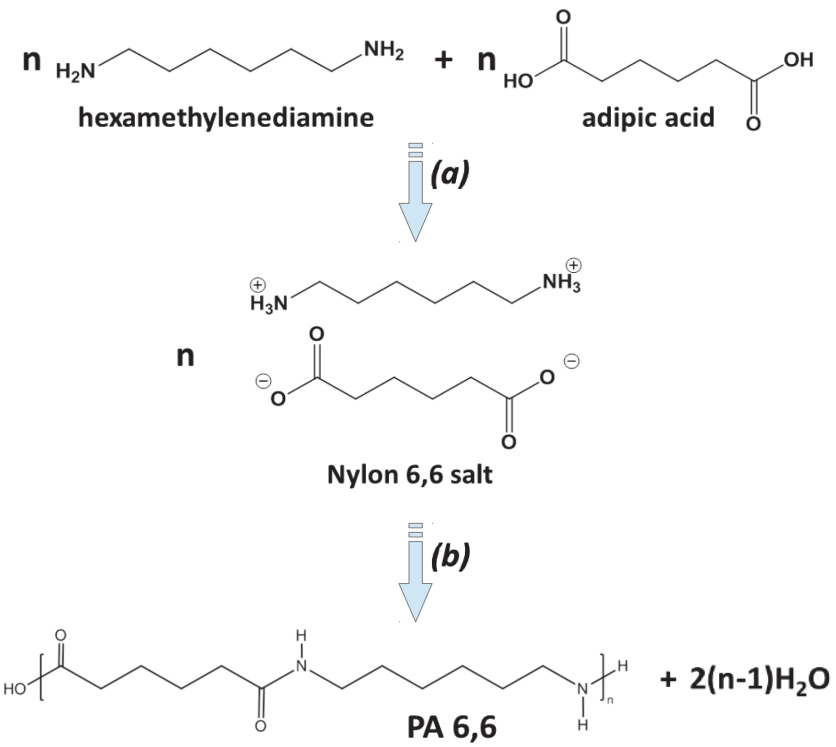


Figure 1.1: *Réaction de polycondensation pour la synthèse du polyamide 6,6 (a) réaction de l'hexaméthylène diamine sur l'acide adipique et (b) réaction des "sels Nylon"(Kohan, 1995).*

La réaction de polycondensation entre amines et acides est une réaction réversible, comme illustrée Figure 1.2.

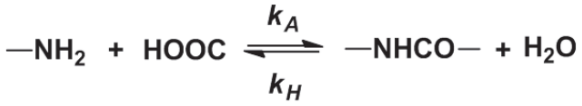


Figure 1.2: *Réaction d'équilibre entre amidation et hydrolyse du PA66.*

Si k_A, est la constante d'amidation, et k_H, la constante d'hydrolyse, la constante d'équilibre de l'ensemble de la réaction k_C est définie par le rapport des constantes des réaction d'amidation et hydrolyse (Equation 1.1):

$$k_C = \frac{k_A}{k_H} = \frac{[NHCO][H_2O]}{[NH_2][COOH]} \tag{1.1}$$

Au vue de la Figure 1.2 et de l'Equation 1.1, le lecteur notera la nécessité d'extraire l'eau au cours de la réaction afin de favoriser la réaction d'amidation. Du fait de la réversibilité de la réaction, la présence d'eau dans le polyamide à une température suffisamment élevée, lors de la mise en forme par exemple, pourra amener à une dé-polymérisation des chaînes. On parle alors de dégradation du polyamide par hydrolyse. A cause de la présence des fonctions amides et de leurs fortes polarités, le polyamide 6,6 présente un fort caractère hydrophile. Le lecteur verra par la suite que cette propension à absorber de l'eau a un impact important sur la tenue mécanique du PA66, et que des éléments de réponses ont été apportés afin d'en tenir compte. On pourra être amené à sécher ce polymère. Notons qu'un séchage trop efficace pourra conduire à une post condensation et donc à une augmentation des masses molaires.

1.1.2 Phase cristalline

Le polyamide 6,6 est un polymère semi-cristallin, avec un taux de cristallinité en masse de l'ordre de 30 à 40% (Kohan, 1995). Ce matériau comporte donc deux phases, l'une amorphe et l'autre cristalline. Dans la phase amorphe, les chaînes polymères se présentent sous formes désordonnées, avec la présence de repliements et d'enchevêtrements. En revanche, dans la phase cristalline, les chaînes polymères se sont organisées suivant un empilement ordonné, qui peut être décrit à trois échelles. Les mailles cristallines réunies en lamelles mono-cristallines, qui à une échelle encore supérieure constituent des sphérolites.

1.1.2.1 La maille cristalline

Comme illustré Figure 1.1, les chaînes de polyamide 6,6 sont la répétition de fonctions amides, séparées par un squelette carboné linéaire régulier. Il est alors possible, que deux segments de chaîne à proximité l'une de l'autre, développe une liaison hydrogène avec le groupement carbonyle (R1-CO-R2) le plus proche. La Figure 1.3 schématise la formation des liaisons hydrogènes entre les deux chaînes de PA66. Cette capacité à créer ce type de liaisons fortes entre les chaînes polymères contribue au pouvoir cristallisant du polyamide (Kohan, 1995).

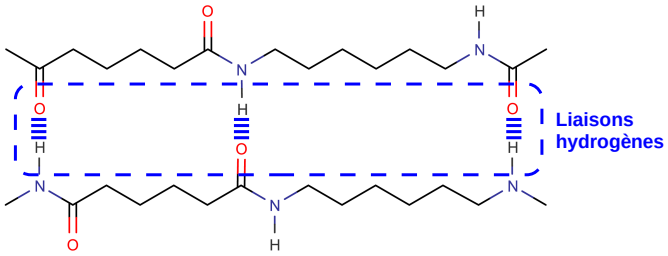


Figure 1.3: *Schéma de la formation des liaisons hydrogènes entre les fonctions amides des chaînes de PA66.*

Ces liaisons hydrogènes créées lorsque les chaînes sont parallèles les unes aux autres suite à leurs repliements, peuvent alors s'organiser périodiquement et former des mailles cristallines. La nature seulement semi-cristalline du polyamide vient, comme pour tous les polymères semi-cristallins, en partie de la présence d'imperfections dans la chaîne macromoléculaire,des bouts de chaîne et des repliements, engendrant l'exclusion de certaines parties de la lamelle cristalline. Le PA66 présente un polymorphisme cristallin, avec les formes α, β et γ, coexistantes dans diverses quantités, en fonction des conditions de mise en forme. La structure la plus stable est la forme α, qui se compose de feuillets planaires de molécules reliées les unes aux autres par des ponts hydrogènes ou des forces intermoléculaires de Van der Waals. Les molécules adoptent une conformation en zigzag planaire et sont complétement étendue. Le système cristallographique est quant à lui triclinique, avec un axe cristallographique c qui coïncide avec l'axe de la chaîne carbonée, comme présenté Figure 1.4.

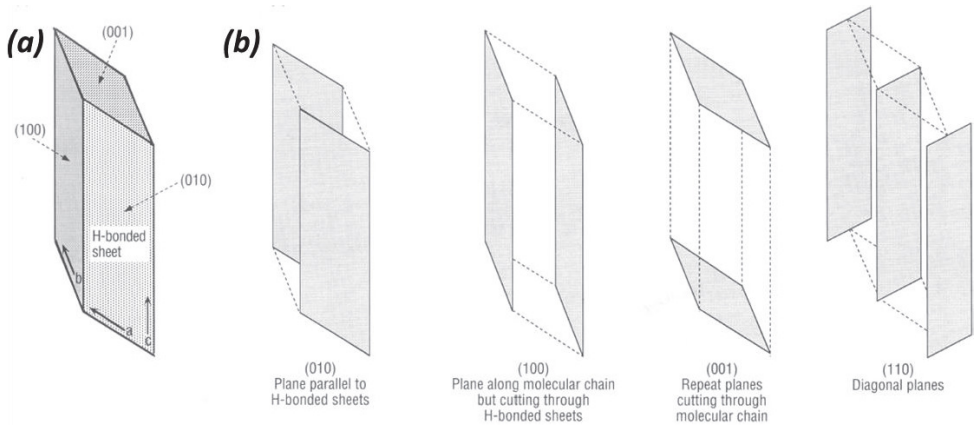


Figure 1.4: *(a) Représentation en perspective de la maille unitaire triclinique du PA66, forme α; (b) Vues individuelles des plans cristallins de la forme α du PA66 (Kohan, 1995).*

1.1.2.2 Lamelles cristallines et structure sphérolitique

A l'échelle supérieure, la morphologie cristalline obtenue suite à la cristallisation est essentiellement lamellaire. Les lamelles cristallines (ou cristallites) sont formées par l'empilement régulier de segments de chaînes, de différentes macromolécules ou par repliement sur elles-mêmes, suivant la direction de plans particuliers. Les Figure 1.5 et Figure 1.6 illustrent la structure cristalline lamellaire du PA66.

Ce modèle à deux phases présenté Figure 1.5, est le modèle le plus simple qui rende compte

de la nature semi-cristalline du polyamide 6,6. Localement, il est admis qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines et de régions amorphes. La périodicité de cette structure est décrite par la longue période L_p, qui n'est autre que la somme des épaisseurs d'une cristallite l_c et d'une zone amorphe l_a, comme illustré sur la Figure 1.5. Dans le polyamide 6,6, cette longue période est de l'ordre de 9 nm. L'empilement périodique se faisant selon un mécanisme de repliement trans-macromoléculaire ou inter-macromoléculaire, il est alors possible à une même chaîne polymère de participer à plusieurs lamelles et ainsi, d'appartenir simultanément à la phase cristalline et à la phase amorphe.

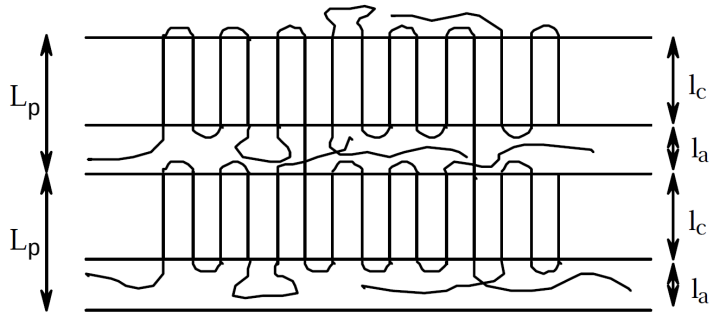
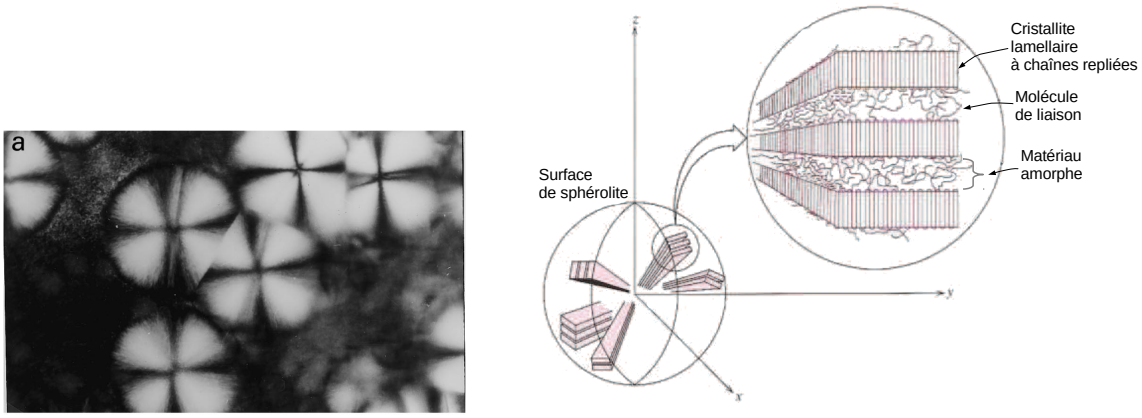


Figure 1.5: *Représentation 2D de l'empilement des lamelles cristallines du modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin solide. La longue période L_p est la somme des épaisseurs d'une lamelle l_c et d'une zone amorphe l_a (Gourgues-Lorenzon and Haudin, 2006).*

Cependant, les analyses de certains auteurs (Havriliak and Negami, 1967; Rotter and Ishida, 1992; Wunderlich, 2003) ont révélé la présence d'une phase intermédiaire, et ont proposé un modèle à trois phases. Dans cette configuration, une fraction d'amorphe rigide (RAF pour "Rigid Amorphous Fraction"), formée de chaînes polymères à mobilité réduite par la proximité des lamelles cristallines, se situe à l'interface entre la phase cristalline et la phase amorphe non-contrainte, appelée fraction amorphe mobile (MAF pour "Mobile Amorphous Fraction").

Dans le polyamide 6,6, les lamelles cristallines et la phase amorphe vont ensuite généralement s'organiser et former des arrangements semi-cristallins à une échelle supérieure appelés sphérolites. Le sphérolite est la croissance radiale de cristallites à partir d'un germe, afin d'occuper tout l'espace offert. Un schéma de cet arrangement semi-cristallin est présenté Figure 1.6b, avec un zoom sur l'arrangement local des lamelles cristallines et des zones interlamellaires amorphes. L'aspect sphérique se maintient jusqu'à la rencontre avec une autre entité (sphérolites,charges...). Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières, provenant du caractère fortement anisotrope, et donc biréfringent, des cristaux, et de leur organisation particulière au sein du sphérolite (Brandrup and Immergut, 1989). Ainsi, observés par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent une extinction en forme de croix de Malte comme présenté sur la Figure 1.6a.



(a) *(b)*

Figure 1.6: *(a) Croix de Malte, observée par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, caractéristique de la structure sphérolitique du PA66 (Thanki et al., 2001).(b) Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles cristallines constituant ses axialites (Callister, 2003).*

1.1.3 Phase amorphe

La mobilité moléculaire de la phase amorphe est définie par la présence de mouvements moléculaires coopératifs à différentes échelles de temps (Brandrup and Immergut, 1989). On parle alors de mécanismes de relaxations moléculaires. Généralement dans les polymères, deux types de relaxations sont identifiés: la relaxation principale, également appelée relaxation α, qui traduit le mouvement coopératif de segments de chaîne relativement longs, plusieurs dizaines de monomères; Et les relaxations secondaires, dénommées β, γ, δ... par ordre d'apparition, correspondant aux mouvements plus faibles de groupements portés par la chaîne principale ou les substituants latéraux. Le mécanisme de relaxation principale α est associé au phénomène de transition vitreuse des polymères amorphes. La température de transition vitreuse T_g assimilée au passage de l'état caoutchoutique du polymère à l'état vitreux, où l'état structural est plus ou moins figé en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de conformation, est généralement considérée comme équivalente à la température T_α de relaxation principale α mesurée par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) sur les diagrammes à 1Hz.

1.1.3.1 Les relaxations moléculaires du PA66

Le polyamide 6,6 présente trois relaxations moléculaires (Kohan, 1995), illustrées sur la Figure 1.7. La relaxation principale α correspond au mouvement coopératif d'une séquence d'au moins 15 monomères de PA66. La relaxation β quant à elle implique la seule rotation des fonctions amides, et la relaxation γ se borne aux mouvements des groupements méthyles présents sur les segments de chaînes carbonées.

Le phénomène de relaxation moléculaire est défini par son temps caractéristique de relaxation τ, qui dépend de la température. Dans le cas de la transition α, William, Landel et Ferry ont proposé entre autres une loi, appelée loi WLF dans la littérature (Williams et al., 1955), basée sur le principe d'équivalence temps-température, afin de décrire de manière empirique la dépendance en température des temps de relaxation.

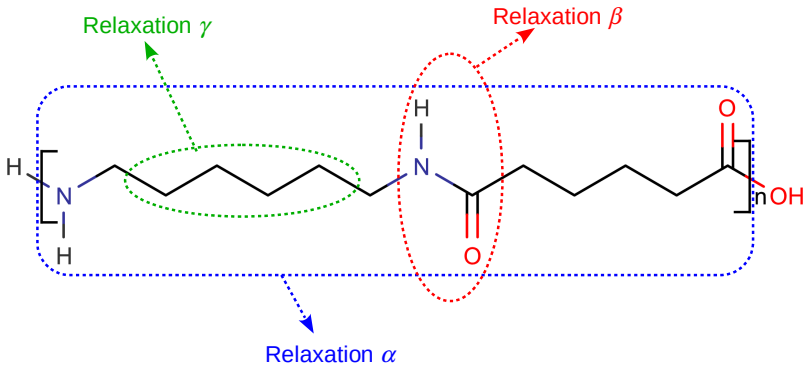


Figure 1.7: *Schéma des relaxations moléculaires de type α, β et γ que l'on retrouve dans le polyamide 6,6 (Rios de Anda, 2012).*

1.2 Mise en oeuvre du polyamide renforcé de fibres de verre courtes (PA66GF30)

Face aux composites à matrice thermodurcissable, les thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes sont de plus en plus couramment utilisés dans l'industrie automobile, de par leur mise en forme facile par procédé d'injection adaptée à la production en chaîne (plus de 100 000 pièces par an); Mais également pour leur caractère recyclable, facteur ayant de plus en plus de poids dans cette industrie, ainsi que pour leur bonne résistance aux chocs. Le bon rapport poids/performance qui définit les thermoplastiques renforcés a amené au remplacement de pièces en alliage métallique léger tel l'aluminium par ces solutions. Il en a découlé des gains économiques tels que la possibilité d'injecter des géométries complexes, l'intégration de nombreuses fonctions dans une seule pièce, ou encore une augmentation de la longévité des moules.

A l'origine, les TP renforcés étaient utilisés pour la conception de pièces non-structurales tels que les intérieurs de portières ou encore les tableaux de bords. Mais aujourd'hui, ils sont amenés à remplacer des pièces structurales, soumises à de fortes contraintes mécaniques et thermiques tel que des supports moteurs antivibratoires, ou des portes filtre-à-air. Pour ces applications, le polyamide 6,6 renforcé de fibres de verres courtes est un candidat de premier choix. L'entreprise Hutchinson SA a donc opté pour le remplacement de pièces moulées en alliage léger par des structures en polyamide 6,6 renforcé à 30% en masse de fibres de verre courtes (PA66GF30). Alliée à une fraction de fibres de verre courtes, la matrice polyamide, résistante à la fatigue et facile à injecter, constitue un matériau thermoplastique renforcé aux propriétés mécaniques très intéressantes pour une masse volumique de seulement $1,37 g/cm^3$.

Toutefois, les propriétés thermomécaniques de ce matériau restent fortement hétérogènes et anisotropes et fortement influencées par sa mise en forme, avec une réelle dépendance aux conditions environnementales, du fait de la nature organique hydrophile de sa matrice.

1.2.1 Fabrication des compounds chargés de fibres courtes

Le « compoundage » est le mélangeage et la confection de granulats injectables. Dans un premier temps, afin d'assurer une bonne cohésion entre les fibres et la matrice thermoplastique, les fibres de verre subissent un ensimage. L'ensimage de fibres de verre courtes peut être :

- soit un agent de couplage dont les fonctions permettent d'établir une bonne interface grâce aux liaisons covalentes formées avec la fibre de verre d'une part et la matrice d'autre part.

- soit un agent filmogène collant qui augmente la cohésion entre fibre et matrice, d'autant plus efficace qu'il est proche en structure chimique de celle de la matrice (Bonfield-Cahuzac, 1994).

Du fait de la forte viscosité des matrices thermoplastiques, le compoundage est effectué par extrusion/granulation. En effet, par cette méthode, une dispersion homogène et un bon niveau d'imprégnation des fibres par la matrice thermoplastique sont obtenus sous l'action de la chaleur et des forces de cisaillement élevées, développées par l'action des vis de compoundage (Lucas and Zanella, 2007). Le schéma d'une extrudeuse à double vis est présenté Figure 1.8.

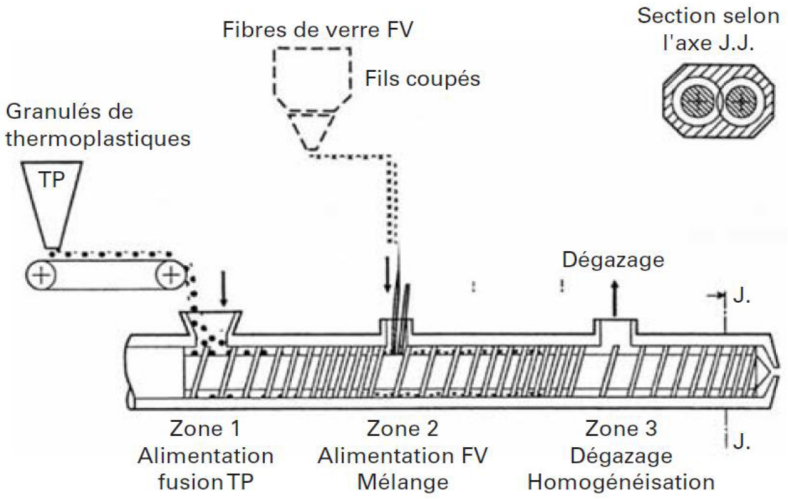


Figure 1.8: *Schéma d'une extrudeuse double vis avec alimentation fil coupé en matière fondu (Lucas and Zanella, 2007).*

La matière plastique est introduite à l'entrée de l'extrudeuse en Zone 1 où elle est fondue. Puis en Zone 2, le renfort sous forme de fibres coupées de 3 à 4,5 mm est ajouté, on parle d'« introduction en matière fondue ». Après homogénéisation et dégazage en Zone 3, la matière est finalement extrudée, puis granulée, refroidie, séchée, triée et emballée (voir Figure 1.8). Cette première étape de mise en forme va introduire une dispersion de longueurs de renforts dans la matrice suite à la rupture de fibres dans l'extrudeuse. En sortie, la longueur moyenne des renforts n'est plus que de l'ordre de 0,5 mm.

1.2.2 Procédé de mise en forme des compounds: le moulage par injection

La mise en oeuvre des pièces en thermoplastique chargé est essentiellement réalisée par moulage par injection au moyen d'une presse à injecter à vis. La Figure 2-3 illustre les différentes étapes de ce procédé.

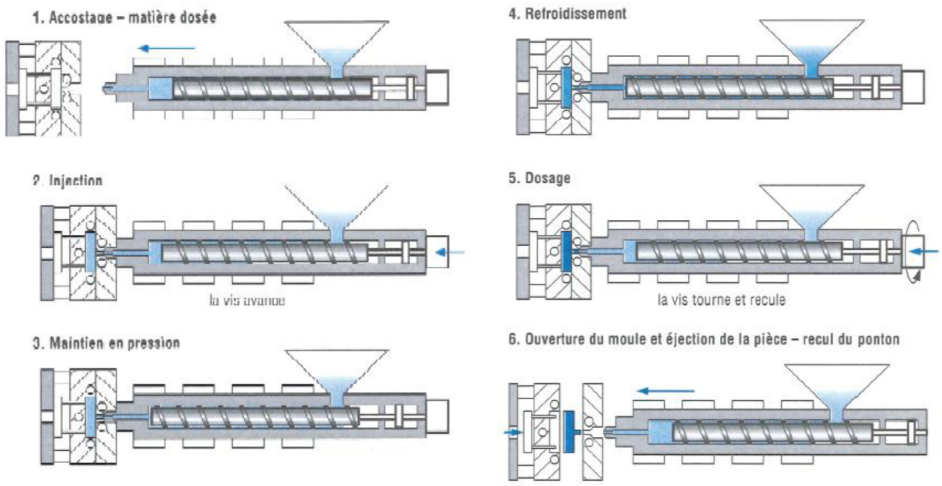


Figure 1.9: *Les différentes phases du moulage par injection (Trotignon et al., 1996).*

Le moulage par injection peut être résumé en quatre étapes majeures :

- La plastification de la matière par la vis (Figure 1.9-1). Les fibres voient leur longueur moyenne encore un peu réduite au cours de cette étape due aux sollicitations importantes générées.
- Le remplissage du moule (Figure 1.9-2). La matière fondue est injectée sous l'effet de la vis qui joue le roule de piston. Les conditions locales d'écoulment lors de l'injection, elles-mêmes liées aux conditions technologiques d'injection, à la géométrie du moule et à la thermique dans celui-ci, gouvernent à ce stade là la répartition et l'orientation finale des fibres.
- Le compactage (Figure 1.9-3). Cette phase de maintient a pour but de contrôler le retrait du polymère.
- Le refroidissement (Figure 1.9-4) suivit de l'éjection (Figure 1.9-6).

Le procédé d'injection implique des phénomènes rhéologiques, mécaniques, ou encore physiques, qui vont directement avoir un impact sur la microstructure locale du composite et *in fine* sa qualité. La mise en oeuvre des thermoplastiques chargés de fibres définit la microstructure finale du composite.

1.3 Une microstructure héritée de la mise en forme

Au cours du procédé d'injection, les fibres courtes de verre vont s'orienter dans des directions privilégiées en fonction des différents types de sollicitations générés par les phénomènes rhéologiques.

1.3.1 Orientation des fibres

L'organisation finale des fibres de verre suite à l'injection est le résultat de la combinaison des mécanismes de cisaillement lié aus parois et d'élongation lié aux variation de section ou aux effets fontaines, mis en jeu dans les écoulements.

Le cisaillement, présenté Figure 1.10a, conséquence du gradient de vitesse d'écoulement présent à proximité des parois, va animer la fibre d'un mouvement de rotation périodique où de légers dé-alignements provoquent des rotations rapides. Ce mécanisme tend donc à orienter les fibres dans le sens d'écoulement car le temps de rotation est faible devant le temps de maintien dans le sens d'écoulement.

En écoulement élongationnel divergent, illustré Figure 1.10b, la fibre s'oriente perpendiculairement à la direction de l'écoulement. En opposition à l'écoulement de cisaillement, la fibre adopte une position d'équilibre stable. Sans perturbation extérieure, la fibre reste perpendiculaire au sens d'injection.

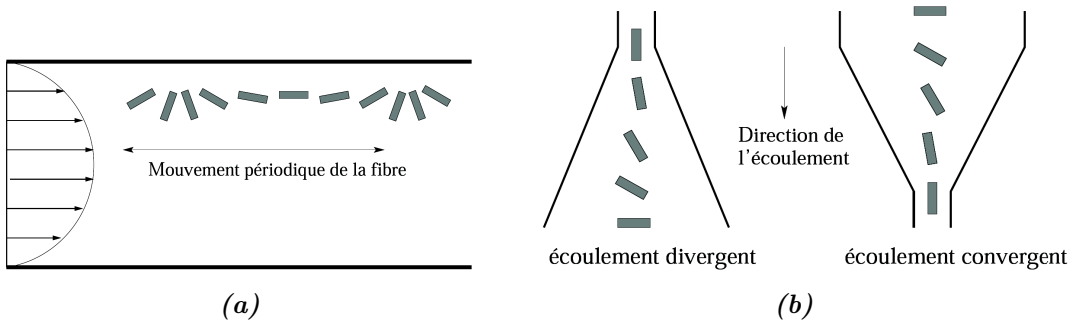


Figure 1.10: *(a) Orientation d'une fibre dans un écoulement de cisaillement simple. (b) Orientation d'une fibre dans un écoulement élongationnel divergent ou convergent. (Vincent et al., 1988).*

En règle générale, l'injection de thermoplastiques renforcés passe par un seuil de faible section débouchant sur la section bien plus importante du moule, *via* une nappe d'injection. Les pièces injectées sont d'épaisseurs faibles, les parois du moule refroidies (la plupart du temps). L'écoulement du polymère à l'état fondu est alors piloté par un champ de vitesse quasi-parabolique, dont la valeur est presque nulle au contact des parois du moule. La Figure 1.11 schématise le profil 3D du champs de vitesse dans une pièce à section rectangulaire constante.

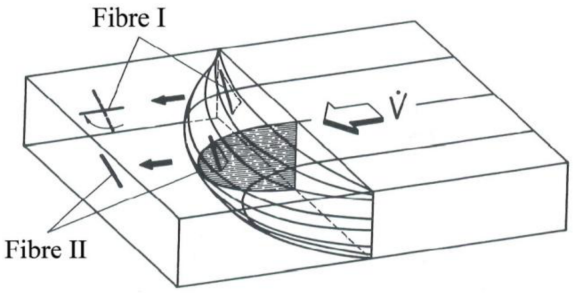
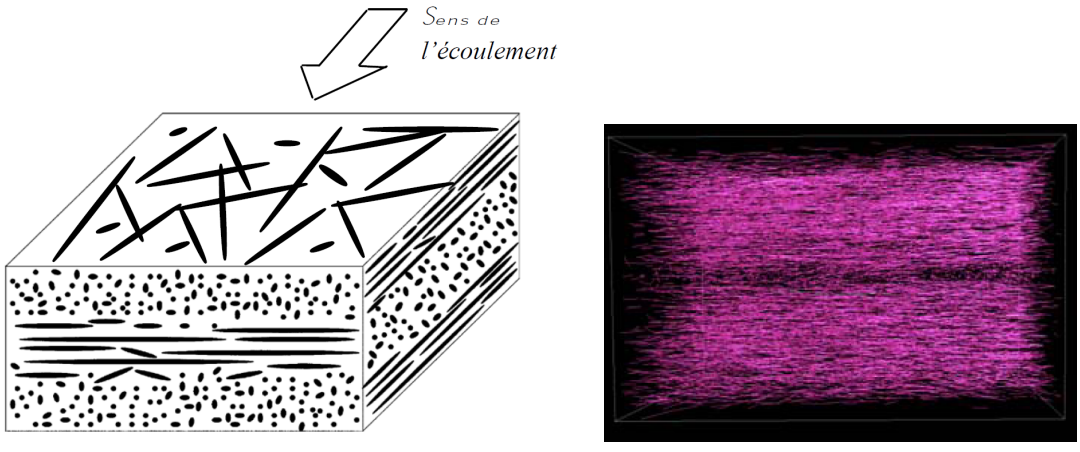


Figure 1.11: *Représentation 3D des mécanismes d'orientation des fibres en injection (Klimkeit, 2009).*

A cause de ce champs de vitesses d'écoulement, les thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes injectés présentent une structure bien particulière dans l'épaisseur, appelée généralement structure "coeur-peau". Bon nombre d'auteurs ont étudié cette structure en couches et ses origines. Citons Jeffery (1922), puis Folgar and Tucker (1984), Vincent and Agassant (1986) ou encore Bay and Tucker (1992). Le décompte de ces couches d'orientation de fibres est ce qui différencie les auteurs, allant de trois couches à onze couches, selon la finesse de la description. Cependant, il est communément établi que, dans la plupart des cas pour des conditions d'injection standards, cinq couches composent cette structure, avec une couche centrale orientée transversalement au sens d'écoulement, deux couches intermédiaires orientées longitudinalement à la direction d'écoulement et enfin deux couches de peau présentant une orientation plutôt aléatoire.



(a) ***(b)***

Figure 1.12: *(a) Schéma 3D des orientations de fibres dans les couches de coeur, intermédiaire et de peau dans une plaque injectée (Bernasconi et al., 2007), (b) Image 3D d'une reconstruction tomographique révélant la structure coeur-peau d'un composite à fibres courtes (Megally, 2005)*

Deux mécanismes sont à l'origine de la formation de la couche de coeur (Vincent and Agassant, 1986):

- le canal d'alimentation débouchant sur le seuil d'injection génère un écoulement élongationnel divergent qui oriente les fibres perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

- cette orientation stable est conservée au coeur de la pièce au fil du remplissage du fait de l'existence d'un profil de vitesse plat dans cette zone (voir Figure 1.11). La Fibre II représentée sur la Figure 1.11 illustre ces propos.

La formation des couches intermédiaires est le résultat de l'important cisaillement généré proche des parois du moule, orientant préférentiellement les fibres dans le sens de l'écoulement (Bay and Tucker, 1992). La Fibre I dessinée sur la Figure 1.11 schématise ce mécanisme.

Concernant la couche de peau, elle se forme lorsque le front de matière rentre en contact avec les parois plus froides du moule, où les fibres sont figées avec une orientation aléatoire.

Des outils mathématiques existent pour quantifier cette organisation des fibres dans la matrice, et la section qui suit se propose de les présenter succinctement.

1.3.2 Notions de distribution d'orientation et de tenseur d'orientation des fibres

Dans un repère de directions principales ($\underline{\mathbf{1}}, \underline{\mathbf{2}}, \underline{\mathbf{3}}$), le vecteur unitaire $\underline{\mathbf{p}}$ peut représenter une fibre dès lors qu'il est porté par son axe principal. Ainsi, la projection du vecteur $\underline{\mathbf{p}}$ dans le repère fixe définit l'orientation de la fibre, décrite par l'évolution des deux angles θ et φ, comme illustré sur la Figure 1.13.

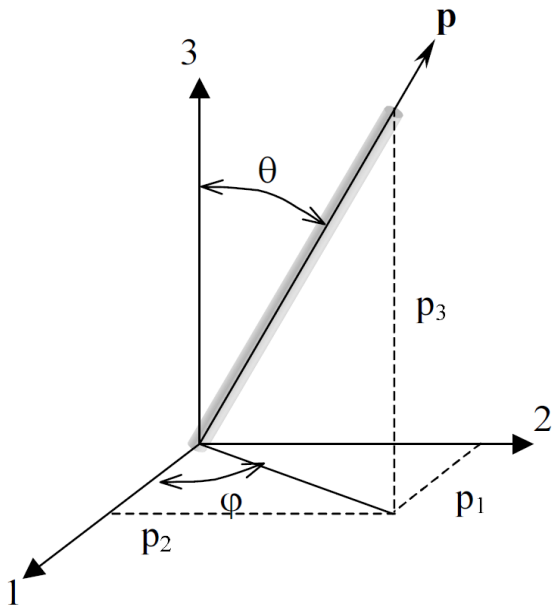


Figure 1.13: *Définition des angles θ et φ, et du vecteur $\underline{\mathbf{p}}$ décrivant l'orientation d'une fibre (Megally, 2005).*

Les composantes du vecteur $\underline{\mathbf{p}}$, reliées aux valeurs des angles θ et φ, sont définies par:

$$\underline{\mathbf{p}} = \begin{cases} p_1 = \sin\theta\cos\varphi \\ p_2 = \sin\theta\sin\varphi \\ p_3 = \cos\theta \end{cases} \tag{1.2}$$

L'état d'orientation global dans le composite peut alors être décrit au moyen d'une fonction de densité de probabilité d'orientation $\Psi(\underline{\mathbf{p}}) = \Psi(\theta, \varphi)$ (Tucker III, 1991). Ainsi la probabilité P de trouver une fibre dont l'orientation est contenue dans la zone définie par (θ *et* θ+$d\theta$), (φ *et* φ+$d\varphi$) est donnée par:

$$P(\theta_1 \leq \theta \leq \theta_1 + d\theta; \varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_1 + d\varphi) = \int_{\theta}^{\theta+d\theta} \int_{\varphi}^{\varphi+d\varphi} \Psi(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \tag{1.3}$$

Cette fonction de distribution Ψ fournit une description complète et précise de l'état d'orientation des fibres en un point du composite. Cependant, en pratique il est très difficile de l'évaluer, tout comme de prédire par simulation son évolution au cours de l'injection. Ainsi, Hand (1962) préfère la notion de tenseur d'orientation, offrant une description compacte de l'information contenue dans Ψ. Ce tenseur d'ordre 2, généralement noté $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$, est défini comme la moyenne spatiale du produit tensoriel de $\underline{\mathbf{p}}$:

$$\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}} = \int \underline{\mathbf{p}} \otimes \underline{\mathbf{p}} \, \Psi(\underline{\mathbf{p}}) \, d\underline{\mathbf{p}} \tag{1.4}$$

où le produit tensoriel est défini comme:

$$\left(\underline{\mathbf{p}} \otimes \underline{\mathbf{p}}\right)_{ij} = p_i p_j \tag{1.5}$$

L'aspect intéressant de la notation tensorielle de l'état d'orientation est l'interprétation physique qui peut être faite des composantes. En effet, dans une base orthonormée (e_1, e_2, e_3), les composantes a_{11}, a_{22} et a_{33} traduisent respectivement l'alignement des fibres dans les directions e_1, e_2 et e_3. La Figure 1.14 illustre des exemples de tenseurs $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$ pour différentes configurations tridimensionnelles.

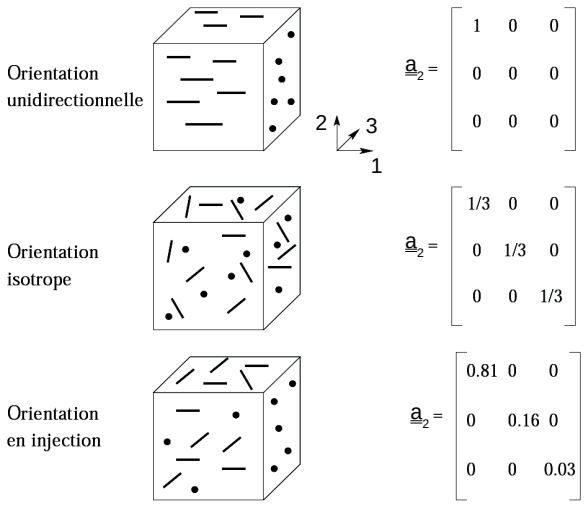


Figure 1.14: *Exemple de valeurs de tenseur d'orientation* $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$ *pour différents cas 3D (Redjeb, 2007).*

On notera qu'une valeur de a_{11} de 1 équivaut à une orientation unidirectionnelle des fibres suivant e_1. *A contrario*, $a_{11} = 0$ signifie que toutes les fibres sont transversales à e_1. Une organisation isotrope 3D sera, quant à elle, caractérisée par les composantes $a_{11} = a_{22} = a_{33} = \frac{1}{3}$. Le troisième exemple présenté Figure 1.14 illustre le résultat obtenu dans le cas plus général d'une mise en forme par injection, où les fibres sont majoritairement orientées dans la direction e_1 ($a_{11} = 0.81$). Dans l'industrie, les logiciels de simulation de remplissage utilisés afin de prédire les orientations, fournissent l'information sous ce format.

Malheureusement, l'utilisation du tenseur d'orientation d'ordre 2 $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$ pour approximer la fonction de distribution d'orientation $\Psi(\underline{\mathbf{p}})$ engendre une perte d'information. Une solution pour enrichir la description est d'augmenter fortement le nombre de paramètres décrivant l'état d'orientation en utilisant le tenseur d'orientation d'ordre 4 $\underline{\underline{\underline{\underline{\mathbf{a}}}}}_{\mathbf{4}}$ (Altan et al., 1990) défini par:

$$\underline{\underline{\underline{\underline{\mathbf{a}}}}}_{\mathbf{4}} = \int \underline{\mathbf{p}} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \underline{\mathbf{p}} \otimes \underline{\mathbf{p}} \, \Psi(\underline{\mathbf{p}}) \, d\underline{\mathbf{p}} \tag{1.6}$$

Cependant, ce tenseur n'est approché que via une équation de fermeture partiellement arbitraire appliquée au tenseur $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$, telle que $\underline{\underline{\underline{\underline{\mathbf{a}}}}}_{\mathbf{4}}$ soit fonction de $\underline{\underline{\mathbf{a}}}_{\mathbf{2}}$. Advani and Tucker (1987) ont montré que même dans ce cas une perte d'information persiste.

Bien qu'étant l'élément microstructural majeur, découlant directement du procédé de mise en forme par injection, l'état d'orientation des fibres courtes dans la matrice thermoplastique n'est pas le seul aspect procédé-dépendant définissant la microstructure du composite. On pourra relever de plus:

- **La distribution de longueur de fibres:** les fibres courtes n'ont pas une longueur uniforme. En effet, il a été montré (Bernasconi et al., 2007) une distribution de type "Weibull" des différentes longueurs de fibres présentes dans un échantillon. Le mode de plastification par vis (mélangeage et injection) est le principal responsable de la casse des fibres et donc de la formation d'une distribution de longueur de fibres.

- **L'interface fibre-matrice:** Le traitement chimique de surface des renforts, ainsi que les conditions de mise en forme vont définir la qualité de l'interface fibre-matrice (Fu et al., 2005), et par conséquent la qualité du transfert de charge de la matrice thermoplastique vers les renforts fibreux. On relèvera la très faible adhésion entre la matrice et les extrémités des fibres, du fait de l'absence d'ensimage. En effet, l'étape de traitement de surface se fait sur les fils continus, à partir desquels sont ensuite coupées les fibres courtes.

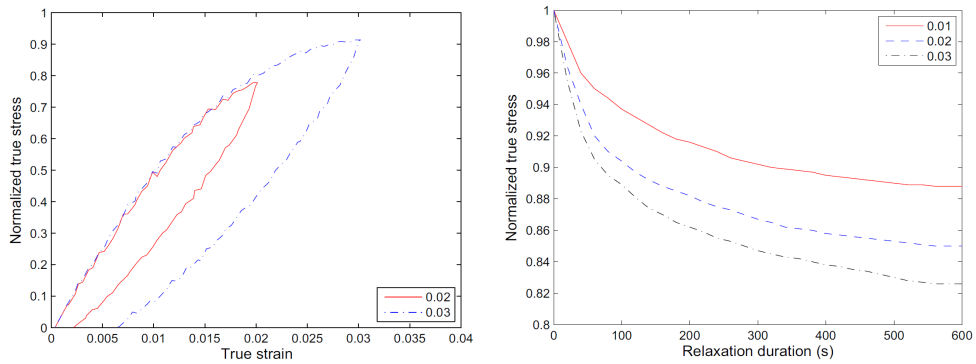
- **La fraction volumique locale de renforts:** Le taux de renforts joue un rôle majeur sur les propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés. Malgré le contrôle initial du taux de fibres lors du compoundage, des écoulements locaux dans les pièces complexes peuvent induire des répartitions non uniformes de fibres. Ainsi, (Dray Bensahkoun, 2006; Jegou, 2012) ont montré de fortes disparités en terme de fraction volumique locale de renforts, avec l'apparition de zone à fort taux de renforts (cluster de fibres) et au contraire des zones de déplétion en fibres.

- **La structure cristalline de la matrice:** Plus tôt dans ce chapitre, la structure semi-cristalline du polyamide 6,6 a été présentée. Lorsque mis en forme par injection, les polymères semi-cristallins développent un gradient de microstructure dans l'épaisseur, à cause des différents écoulements et des gradients de vitesses de refroidissement. Typiquement, on observe une structure coeur-peau avec des microstructures marquées par l'élongation et /ou les gradients thermiques en surface, une structure sphérolitique fine voire déformée proche des surfaces et, enfin une microstructure sphérolitique isotrope de plus en plus grossière vers le coeur de pièces. Dans le cas du composite, selon Mourglia (2009), les observations au microscope optique entre polariseurs croisés révèlent que la présence des renforts fibreux ne modifie pas cette structure générale coeur-peau du polymère dans le cas du PA66. Dans le cas général, on ne peut exclure des effets locaux autour des fibres soit liés à l'écoulement de la matrice, soit aux intéractions avec les fibres.

Toutes ces particularités microstructurales, définissent cette classe bien particulière de matériaux que sont les thermoplastiques renforcés de fibres courtes. Leur comportement mécanique (associé aux comportement visco élastique intrinsèque de la matrice) en est la conséquence directe.

1.4 Le comportement mécanique des thermoplastiques renforcés

Dans ses travaux, Andriyana et al. (2010) a étudié le comportement mécanique d'un thermoplastique renforcé de fibres courtes, et nous nous proposons ici d'exposer une partie des ses résultats. Précisons d'abord que les éprouvettes, prélevées dans une plaque de 3 mm d'épaisseur, présentent un gradient de microstructure tel que décrit ci-dessus. Ces résultats sont donc les résultats moyens dans l'épaisseur.



(a) *(b)*

Figure 1.15: *(a) Courbes de Charge-Décharge en traction sur des éprouvettes de PA66GF30, extraites dans le sens d'injection. La vitesse de déformation est de $10^{-4}s^{-1}$. (b) Évolution de la contrainte normalisée pour trois tests de relaxation à trois différents niveaux de déformation imposée, sur des éprouvettes de PA66GF30 extraites dans le sens d'injection. (Andriyana et al., 2010)*

La Figure 1.15a présente le comportement du PA66GF30 soumis à des essais de charge-décharge en traction uniaxiale à vitesse de déformation vraie locale constante, jusqu'à différents niveaux de déformation maximum. Le matériau affiche clairement un comportement non-linéaire dès les faibles déformations. La présence d'une déformation rémanente dépendante du niveau maximum de déformation est mise en évidence à la décharge.

La dépendance au temps de la réponse mécanique du composite est également mise en lumière par les résultats de tests de relaxation présentés Figure 1.15b. Lors de ces essais, l'évolution de la contrainte de relaxation est tracée pour trois niveaux de déformation imposée: 0.01, 0.02 et 0.03. La non-superposition des trois courbes indique une réponse non-linéaire, elle dépend du niveau de déformation.

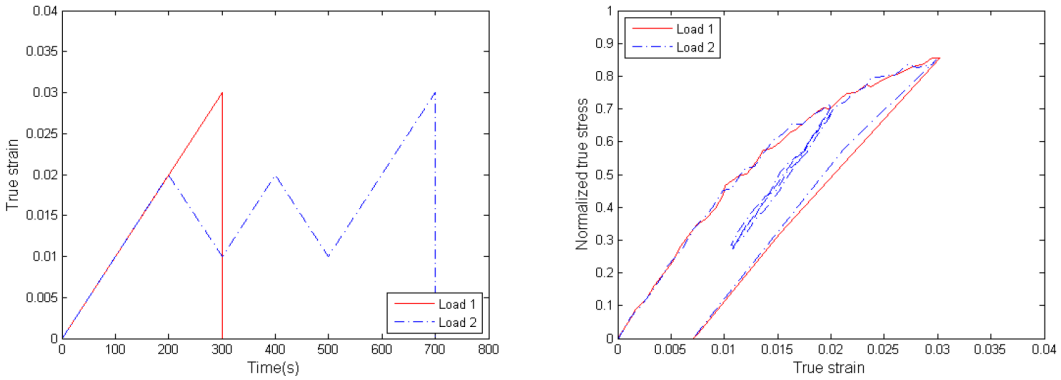


Figure 1.16: *(a) Étude de l'historique de chargement sur (b) la réponse mécanique d'éprouvettes de PA66GF30, extraites dans le sens d'injection. Les courbes contrainte-déformation ne montrent pas de dépendance à l'historique de déformation. (Andriyana et al., 2010).*

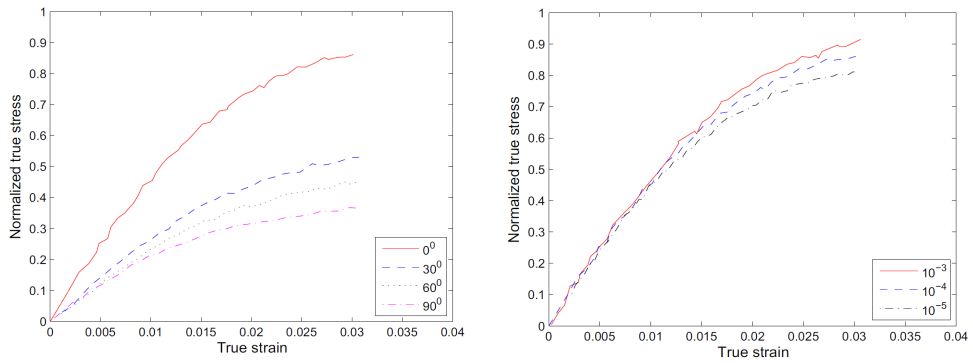
Andriyana et al. (2010) montre que l'historique de chargement n'influence pas la réponse mécanique de ses échantillons de PA66GF30. Dans ce sens, la Figure 1.16 présente les résultats de tests sur deux éprouvettes sujettes à différents chemins de chargement. Le premier échantillon subit une traction à $10^{-4}s^{-1}$ jusqu'à une déformation de 0.03, suivie d'une rapide décharge à $10^{-2}s^{-1}$. Le second quant à lui n'est étiré qu'à un niveau de déformation de 0.02, avant de subir un chargement cyclé entre une déformations maximale de 0.02 et minimale de 0.01, pour finalement atteindre une déformation de 0.03 dans une dernière traction, suivie d'une rapide décharge. Le lecteur constatera alors que les deux niveaux ultimes de contraintes atteints *via* les deux différents chemins de chargement sont identiques.

1.4.1 Effets de l'orientation des fibres et de la vitesse de sollicitation

Les résultats de tractions uniaxiales, à vitesse de déformation constante de $10^{-4}s^{-1}$, pour des éprouvettes prélevées dans une plaque injectée, suivant différentes orientations par rapport à la direction d'injection, sont présentés Figure 1.17a. Un angle de prélèvement de 0° signifie une éprouvette prélevée parallèlement au sens d'écoulement d'injection de la plaque, et 90° pour celle prélevée transversalement à la direction d'injection. Le comportement fortement anisotropique

du matériau est clairement visible. A iso-déformation, l'échantillon prélevé parallèlement à la direction d'injection affiche le plus haut niveau de contrainte de traction. Comme illustré dans les sections précédentes, ce constat suggère bien que la majorité des fibres dans l'épaisseur d'une plaque injectée sont orientées dans la direction d'injection (zone de coeur d'épaisseur réduite).

Une faible dépendance de la réponse mécanique à la vitesse de sollicitation est également observée (voir Figure 1.17b). La contrainte augmente non linéairement avec l'augmentation de la vitesse de déformation des essais de traction. Cette dépendance est d'autant plus prononcée que la déformation est élevée. Rappelons ici, que les auteurs utilisent un composite sec ("dry as moulded") à 20°C. La matrice est ici vitreuse. Nous verrons plus loin que des taux d'humidité plus haut conduisent à une sensibilité à la vitesse accrue (transition α inférieure à l'ambiante).



(a) *(b)*

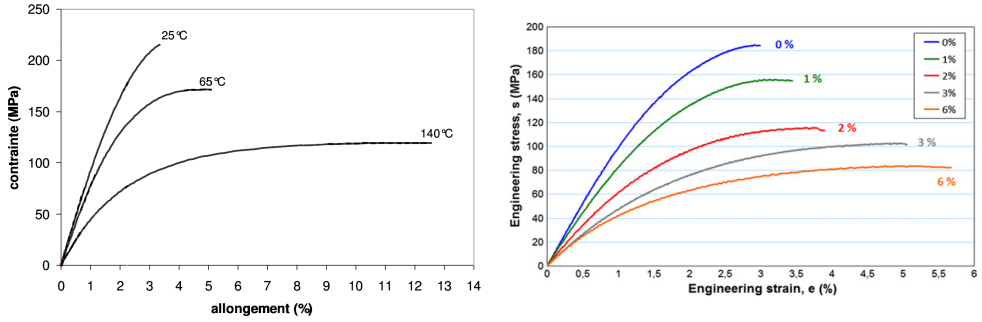
Figure 1.17: *(a) Tractions uniaxiales pour différents angles de prélèvement des éprouvettes par rapport à la direction d'injection. Mise en évidence de la réponse anisotropique du PA66GF30. La vitesse de déformation est de* $10^{-4}s^{-1}$*. (b) Tractions uniaxiales pour trois différentes vitesses de déformation:* $10^{-3}s^{-1}$*,* $10^{-4}s^{-1}$ *et* $10^{-5}s^{-1}$ *sur des éprouvettes de PA66GF30, extraites dans le sens d'injection* (0°)*. (Andriyana et al., 2010)*

1.4.2 Effets de la température et de la reprise en eau

Sur la Figure 1.18a, les courbes de traction pour des températures de 25°C, 65°C et 140°C sur des éprouvettes de PA66GF30, issues des travaux de thèse de Mourglia (2009), sont présentées. Comme attendu, la température a un fort impact sur la tenue mécanique, dû à la nature thermoplastique de la matrice du composite. Mourglia (2009) explique qu'à 25°C, la matrice polyamide de son PA66GF30 sec est à l'état vitreux, tandis qu'à 140°C il est sur son plateau caoutchoutique. Entre les deux, à 65°C, la matrice est en pleine zone de transition vitreuse.

Dans ses recherches, Ferreno et al. (2011) ont caractérisé l'influence de la reprise en eau sur la réponse mécanique d'échantillons en polyamide 6 renforcé de 35 % en masse de fibres de verre courtes (PA6GF35). Après conditionnement, cinq différents niveaux de teneur en eau ont été atteints: 0, 1, 2, 3 et 6 % en masse de l'éprouvette. Les résultats des tractions sont présentés sur la Figure 1.18b. L'augmentation de la teneur en eau du matériau se traduit par un adoucissement de la réponse mécanique.

Les origines de cet effet proviennent de la nature même de la matrice polyamide. En effet, l'eau (absorbé du fait du caractère hydrophyle du matériau) agit comme plastifiant sur la partie



(a) *(b)*

Figure 1.18: *(a) Tractions uniaxiales pour trois différentes températures sur des éprouvettes de PA66GF30, extraites dans le sens d'injection. Vitesse de déformation non connue (Mourglia, 2009). (b) Influence de la reprise en eau sur la réponse en traction uniaxiale d'éprouvettes injectées en PA6GF35. Les différentes teneurs en eau sont données en pourcentage massique. Vitesse de déformation non connue (Ferreno et al., 2011).*

amorphe du PA. Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à se référer au Chapitre 3 où cet aspect est traîté plus largement. Il est également intéressant de relever la similitude entre les effets de la température et de la reprise en eau sur la réponse mécanique du composite, tous deux amènent à un adoucissement du comportement du matériau.

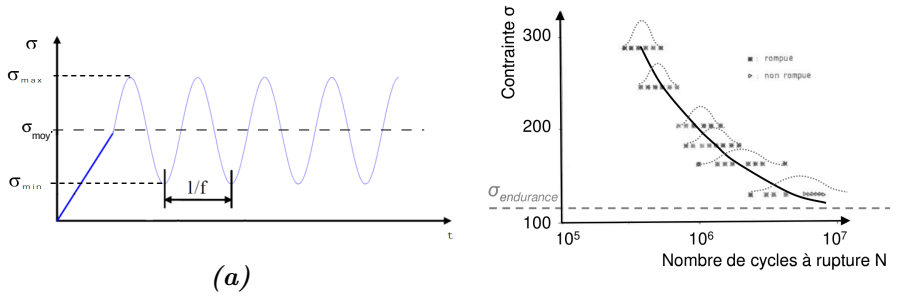
1.5 Les thermoplastiques renforcés et la fatigue

Bon nombre d'auteurs, tels que Horst (1997), Klimkeit (2009), Nouri (2009), Mourglia (2009), Esmaeillou (2011) ou encore plus récemment Jegou (2012), ont étudié la tenue en fatigue des composites polymères à renforts discontinus, notamment à matrice polyamide. Différentes études visaient à caractériser l'influence de paramètres microstructuraux et environnementaux sur la tenue en fatigue, pour ensuite analyser les mécanismes d'endommagement et dégager un critère de durée de vie en fatigue. Nous proposons ici de présenter quelques uns des principaux résultats en relation avec nos axes de recherches.

Mais avant tout, il nous semble judicieux de rappeler quelques notions élémentaires sur les tests de fatigue mécanique et la forme que prennent les résultats.

La fatigue est définie comme la ruine d'un matériau par l'accumulation de détériorations lorsque soumis à des sollicitations répétées dans le temps. La particularité de ce mode de rupture sous chargement cyclique vient du fait que les niveaux de contraintes appliquées sont bien inférieurs à ceux nécessaires pour obtenir la ruine du matériau dans des conditions de sollicitations monotones. La durée de vie du matériau est alors définie par le nombre de cycles à rupture, nommé N_r.

Deux modes de chargements coexistent: soit un chargement en contrainte où l'on impose une contraintes cyclées, la déformation est alors une réponse, soit un chargement en déformation où l'on impose une déformation cyclée. Dans le cas d'essais de fatigue pilotés en contrainte,



(a) *(b)*

Figure 1.19: *(a) Définition des paramètres de chargement en fatigue, (b) Représentation des courbes de durée de vie type Wöhler, ou également appelées courbes S-N (Le Boiteux, 1973)*

la Figure 1.19a présente les différents paramètres définissant le chargement imposé. Un signal sinusoïdal de fréquence f est généralement appliqué, oscillant entre les contraintes maximale σ_{max} et minimale σ_{min}. On définie le rapport de charge R comme le rapport entre la contrainte minimale et la contrainte maximale:

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \tag{1.7}$$

Un rapport de charge positif impliquera une contrainte moyenne σ_{moy} positive ou négative, tandis qu'un rapport $R = -1$ signifiera une contrainte moyenne nulle.

Les courbes d'endurance reliant la contrainte maximale appliquée au nombre de cycles à rupture sont appelées courbes de Wöhler, ou encore courbes S-N pour "Stress vs Number of cycles" (voir Figure 1.19b). Les essais de fatigue ont la particularité de présenter une forte dispersion des résultats. Une loi normale suffit généralement à rendre compte de cette dispersion. Il est généralement préconisé de répéter 30 fois chaque essais pour une analyse statistique sérieuse. Concernant notre étude, répéter 30 fois chaque test n'aurait pas été possible dans le temps qui nous était imparti. Néanmoins, tous nos essais ont été doublé, voire triplé dès que possible. Dans la suite du manuscrit, le choix d'afficher tous nos points, et non une valeur moyenne, sur les courbes de Wöhler a été fait, et permettra au lecteur d'apprécier la dispersion de nos données.

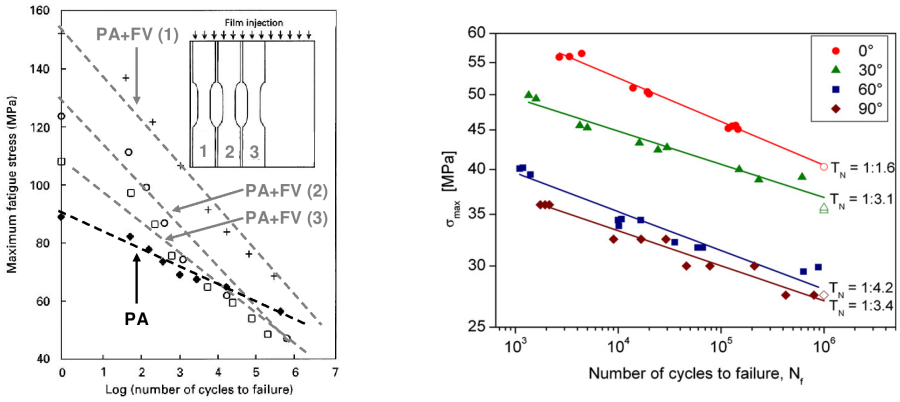
1.5.1 Paramètres influençants la tenue en fatigue

Comme pour le comportement en statique, des paramètres microstructuraux ainsi qu'environnementaux influencent la tenue en fatigue des composites fibres courtes à matrice polyamide.

1.5.1.1 L'orientation des fibres

L'orientation des fibres est le facteur le plus influent sur la tenue mécanique en statique et dynamique des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes. Bernasconi et al. (2007) ont étudié la fatigue en traction d'échantillons ayant différentes orientations principales de fibres par rapport à la direction de sollicitation. Pour cela, des éprouvettes haltères en PA6GF30 ont été prélevées avec des angles θ de 0°, 30°, 60° et 90° par rapport à la direction d'injection. Les courbes d'endurance obtenues sont présentées Figure 1.20b. Il apparait alors que la tenue

en fatigue décroît lorsque la valeur de l'angle θ augmente. De ce fait la tenue en fatigue peut dépendre du lieu de prélèvement d'une éprouvette si l'orientation des fibres varie. Ainsi dans leur travaux, Horst and Spoormaker (1997) ont montré l'impact sur la durée de vie en fatigue de la position de prélèvement d'une éprouvette dans une plaque injectée de PA6GF30. Sur la Figure 1.20a est présenté un schéma de prélèvement des échantillons. L'un est extrait au centre (3) et un autre sur le bord de la plaque (1), avec un troisième échantillon intermédiaire (2). Les différences entre les trois courbes de Wöhler obtenues montrent bien la dépendance entre la durée de vie et la position du prélèvement. Horst and Spoormaker (1997) expliquent cette dépendance par les variations locales d'orientation des fibres dans la plaque du fait de l'injection en nappe.



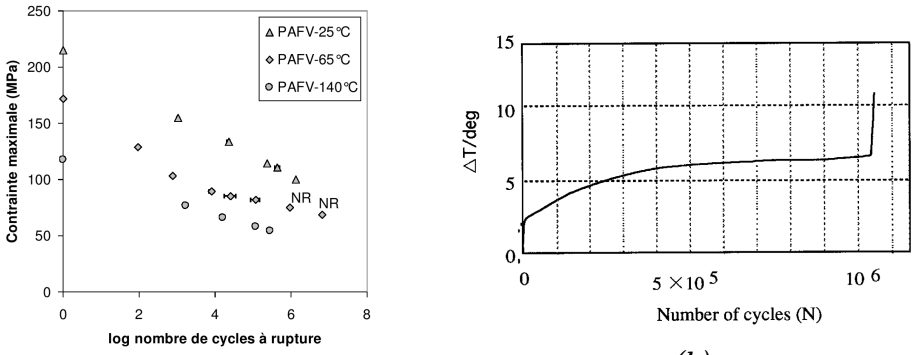
(a) *(b)*

Figure 1.20: *(a) Courbes de Wöhler d'éprouvettes en PA6GF30 prélevées à différentes positions dans une plaque injectée en nappe (Horst and Spoormaker, 1997), (b) Courbes de Wöhler pour différentes orientations d'éprouvettes en PA6GF30 par rapport à la direction d'injection de la plaque. Fréquence de 5Hz et rapport de charge R=0.1 (Bernasconi et al., 2007).*

1.5.1.2 La température

La température a aussi un impact sur la tenue en fatigue du matériau. Durant sa thèse, Mourglia (2009) a caractérisé en fatigue un composite PA66 pour trois différentes températures, correspondant aux trois états de la matrice polyamide: caoutchoutique, dans sa région de transition vitreuse et vitreux (voir Figure 1.21a). L'augmentation de la température accroit la ductilité apparente du polymère et réduit significativement la durée de vie du composite.

En parallèle, les thermoplastiques et les composites à matrice thermoplastique sont le siège de phénomènes d'auto-échauffement lorsque soumis à la fatigue, résultat de la dissipation d'énergie sous forme de chaleur. La Figure 1.21b issue des travaux de Handa et al. (1999) illustre ces propos. Deux scénario d'essai de fatigue peuvent être envisagés (Bellenger et al., 2006). Soit la chaleur échangée avec le milieu extérieur est supérieure à la chaleur dissipée par le matériau et un équilibre thermique est atteint, on parle alors de rupture par fatigue mécanique. Soit la température du matériau augmente continûment et s'emballe car toute la chaleur ne peut être évacuée vers le milieu extérieur, on parle de rupture par fatigue thermique. Lorsqu'on étudie



(a) *(b)*

Figure 1.21: *(a) Courbes de Wöhler pour différentes températures d'essai sur des éprouvettes en PA66GF30. Fréquence de 5Hz et rapport de charge R=0.1 (Mourglia, 2009), (b) Evolution de l'augmentation de température de surface d'un échantillon de PA66GF33 en fonction du nombre de cycles de fatigue. Fréquence de 5Hz (Handa et al., 1999).*

la fatigue à grand nombre de cycles, le premier mode de rupture est privilégié. Outre le niveau de contrainte maximum appliqué, la fréquence de sollicitation va largement influer sur l'auto-échauffement du thermoplastique, et faire basculer d'un mode de rupture à l'autre. Au vue des nombreuses études (Handa et al., 1999; Bellenger et al., 2006; Mourglia, 2009; Bernasconi and Kulin, 2009), il apparaît qu'une fréquence de sollicitation de 5Hz soit une limite haute assurant une rupture par fatigue mécanique.

1.5.1.3 La reprise en eau de la matrice polyamide

Barbouchi et al. (2007) montrent dans leurs recherches la forte influence de la reprise en eau de la matrice polyamide sur la tenue en fatigue de leur composite PA66GF30. Sur la Figure 1.22 sont tracées les courbes de Wöhler pour des éprouvettes sèches contenant 0.2% d'eau et conditionnées à 3.5% d'eau. On remarque que la reprise en humidité du composite à un effet néfaste sur la durée de vie en fatigue. L'effet plastifiant de l'eau (voir Chapitre 3) rend la matrice polyamide plus ductile, l'effet est semblable à celui de la température.

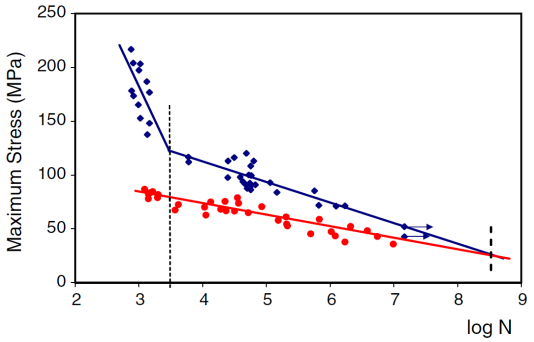


Figure 1.22: *Courbes de Wöhler pour des éprouvettes de PA66GF30 contenant 0.2% d'eau (losange bleu) et 3.5% d'eau (point rouge). Fréquence de 10Hz et rapport de charge R=-1 (Barbouchi et al., 2007).*

D'autres paramètres influencent la tenue en fatigue des thermoplastiques renforcés de fibres courtes et ne sont pas développés ici car ne font pas l'objet d'une étude dans ce manuscrit. On pourra, entre autres, citer:

- La fraction volumique de renforts, ainsi que la distribution de longueur des fibres
- Le rapport de charge et l'effet de la contrainte moyenne
- La fréquence...

1.5.2 Scénario d'endommagement en fatigue

La plupart des auteurs cités précédemment ayant caractérisé la tenue en fatigue des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes, se sont ensuite penchés sur l'analyse des mécanismes d'endommagement mis en jeu sous sollicitations cycliques. Différentes techniques ont été utilisées. Parmi celles-ci, l'étude des faciès de rupture à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) est la plus répandue (Horst and Spoormaker, 1997; Klimkeit, 2009; Mourglia, 2009; Esmaeillou, 2011; Jegou, 2012). La cryofracture a également été utilisée sur des essais interrompus (Horst, 1997; Klimkeit, 2009). Moins conventionnel, Noda et al. (2001) ont observé sous microscope optique l'évolution de l'endommagement visible en surface. Dans sa thèse, Mourglia (2009) utilise des mesures par diffraction des rayons X et diffusion de neutrons pour étudier l'endommagement en fatigue d'échantillons de polyamide pur et renforcés de fibres courtes de verre. Plus récemment, la microtomographie (μCT) à rayons-X a pris une place importante dans l'analyse de l'endommagement des matériaux. Cette technique a l'avantage de proposer une étude 3D non-destructive des échantillons, et dont la résolution ne cesse d'être améliorée. Ainsi, Cosmi and Bernasconi (2013), ou encore Arif et al. (2014), ont utilisé la microtomographie pour étudier l'endommagement en fatigue du polyamide renforcé.

1.5.2.1 Scénario d'endommagement à l'interface fibres-matrice

Le scénario qui est présenté ici est le premier à avoir été proposé par Horst and Spoormaker (1997), et est encore aujourd'hui relayé et enrichit par différents auteurs. La Figure 1.23 présente la chronologie des mécanismes d'endommagement observés sur du PA6GF30, et peut être résumée par les points suivant (correspondant aux numéros sur la figure Figure 1.23):

1. L'endommagement est amorcé à l'extrémité des fibres, du fait de concentration de contraintes.
2. La microcavité créée croît le long de la fibre, du fait de la mauvaise cohésion fibre-matrice en absence d'ensimage aux bouts des fibres.
3. Les microcavités évoluent en microfissures, qui restent pontées par de la matrice fortement étirée ou des fibres non cassées.
4. La décohesion fibre-matrice relâche la contrainte subie par la matrice, qui peut alors se déformer plus largement et créer des fibrilles entre les deux faces de la craquelure.
5. Les microfissures coalescent jusqu'une taille critique entraînant la rupture finale.

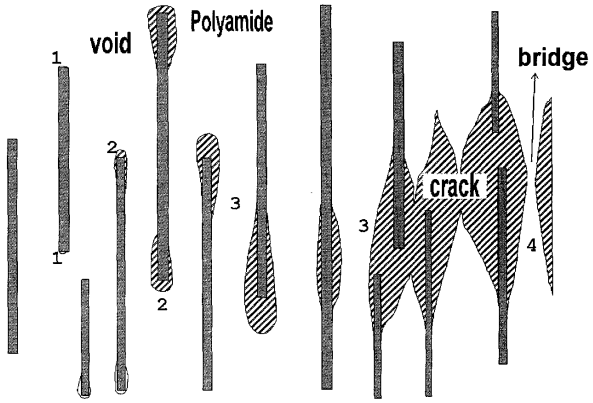


Figure 1.23: *Schéma d'un scénario (de gauche à droite) d'endommagement en fatigue dans un thermoplastique renforcé idéalisé. Les différentes étapes marquées par des numéros sont expliquées dans le texte (Horst, 1997).*

Horst and Spoormaker (1997) enrichissent leur description en analysant les faciès de rupture d'échantillons de PA6GF30 secs et conditionnés. La reprise en eau du polyamide augmente la ductilité et se traduit par la présence de fibrilles de matrice très étirées sur les faciès de rupture. La Figure 1.24 résume ces observations. Dans le cas d'un matériau sec, le faciès de rupture présente peu de matrice étirée, typique d'une rupture fragile.

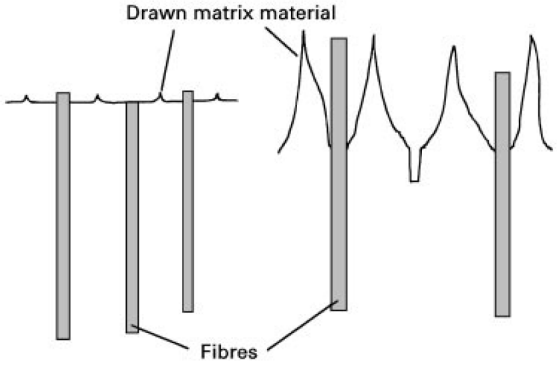


Figure 1.24: *Différences entre le scénario d'endommagement en fatigue d'un échantillon (gauche) sec et (droite) conditionné dans une atmosphère humide (Horst and Spoormaker, 1997).*

Par la suite, Noda et al. (2001) présentent dans leurs travaux une nouvelle version du scénario d'endommagement, basé sur celui proposé par Horst and Spoormaker (1997). Les auteurs vont plus loin en distinguant deux scénarios selon que le matériau soit sollicité à une température au-dessous de sa T_g ou au-dessus de celle-ci. La Figure 1.25 résume ces deux mécanismes d'endommagement.

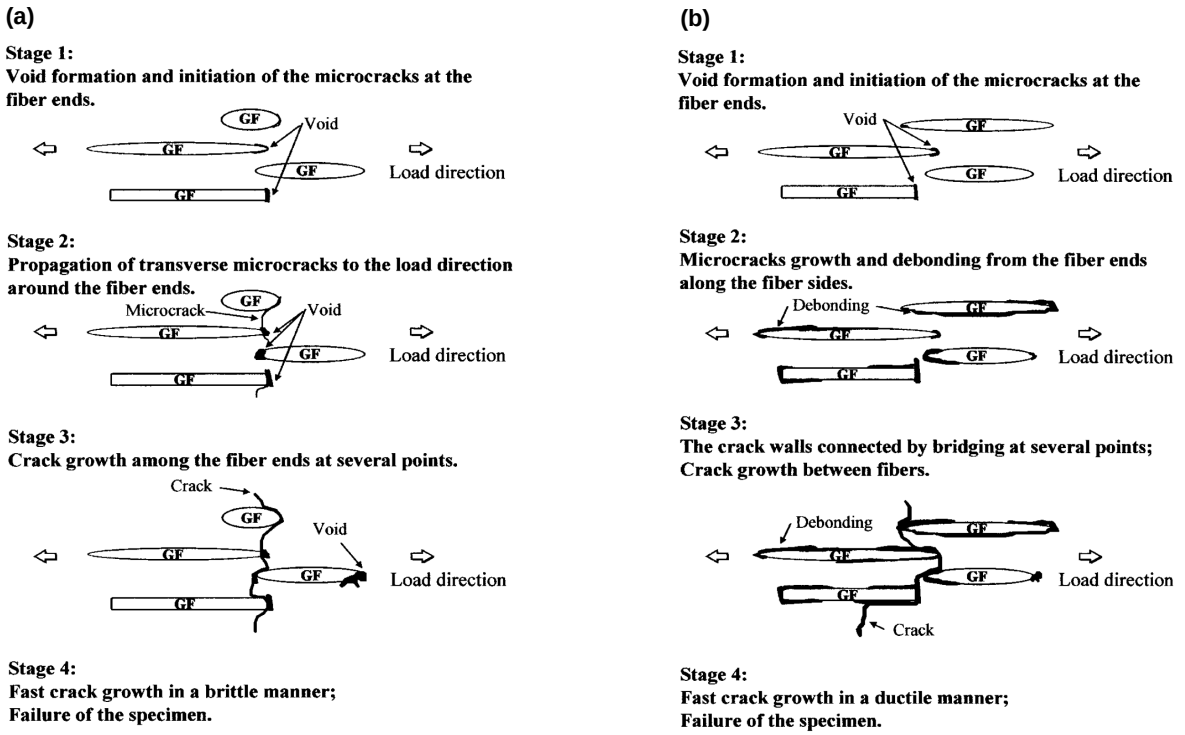


Figure 1.25: *Représentation schématique du scénario d'endommagement en fatigue pour un polyamide renforcé sollicité (a) au-dessous de sa température de transition vitreuse T_g et (b) au-dessus de sa T_g (Noda et al., 2001).*

Dans le cas au-dessus de T_g, les microfissures se développent autour des extrémités des fibres et se propagent d'une fibre à l'autre de façon fragile. Tandis que pour une température supérieure à T_g, les microfissures se propagent accompagnées d'une dé-cohésion le long des fibres en partant de l'extrémité, formant des fibrilles qui pontent la fissure ductile.

Dans sa thèse, Klimkeit (2009) étudie la fatigue sur du PA66GF35 et du PBT+PET GF30. Il en conclut que le scénario de rupture en fatigue est composé de deux principaux mécanismes d'endommagement, en accord avec ceux exposés plus haut. Des microcraquelures, amorcées par la décohésion présente en bout de fibres, se développent en couronne autour de l'extrémité de fibres longitudinales du fait de la direction perpendiculaire à la contrainte principale et de la présence du champ de contrainte hydrostatique. Un endommagement se forme également le long des fibres longitudinales, du fait de la présence d'une composante de cisaillement, formant des bandes de glissement.

Plus récemment, Arif et al. (2014) ont étudié l'endommagement en fatigue du PA66GF30 à l'aide d'observations par microtomographie 3D. Leur analyse conclut à un endommagement principalement développé le long des fibres, sous la forme d'une décohésion à l'interface fibre/matrice. La Figure 1.26 illustre ce constat.

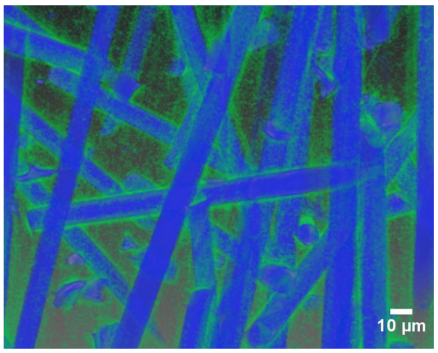


Figure 1.26: *Image d'analyse microtomographique mettant en lumière la forte décohésion des fibres dans un échantillon logitudinal de PA66GF30 fatigué jusqu'à la rupture. Les couleurs bleu et vert représentent respectivement les fibres de verre et les zones d'endommagement (Arif et al., 2014).*

Pour autant, l'endommagement de la matrice n'est pas inexistant.

1.5.2.2 Scénario d'endommagement matriciel

Dans sa thèse, Mourglia (2009) étudie la fatigue du PA66 non renforcé et du PA66GF30. Les observations de composantes mécaniques telles que l'évolution du module dynamique au cours d'un essai de fatigue montrent une chute dès les premiers cycles. Selon Mourglia (2009), cela ne peut être expliqué par la formation des microcraquelures observées dans les derniers cycles amenant à la rupture. De plus, l'auteur constate que l'évolution des composantes mécaniques macroscopiques est la même dans le cas du composite et de la matrice seule. Les mécanismes qui gouvernent la durée de vie en fatigue sont similaires dans les deux matériaux, et l'endommagement dans le composite est matriciel.

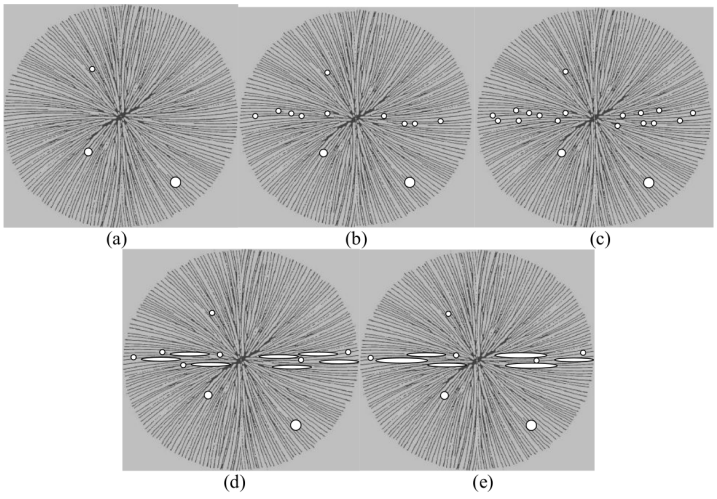


Figure 1.27: *Scénario d'endommagement en fatigue de la matrice polyamide par croissance des cavités submicroniques dans la phase amorphe entre les lamelles orientées transversalement à la contrainte appliquée (Mourglia-Seignobos et al., 2014).*

Des caractérisations par diffusion des rayons-X aux très petits angles ont permis à Mourglia (2009) de montrer l'évolution de l'endommagement à l'échelle nanométrique dans le polyamide

non renforcé. La Figure 1.27 présente une schématisation du scénario d'endommagement matriciel. L'endommagement en fatigue est alors amorcé par la nucléation de cavités nanométriques issues de la cavitation de la phase amorphe interlamellaire localisée à l'équateur des sphérolites, et qui se propagent perpendiculairement à la direction de sollicitation.

1.5.3 Critères de durée de vie en fatigue

Afin de pouvoir dimensionner en fatigue des pièces en polyamide renforcé de fibres de verre courtes, il est nécessaire d'identifier un critère pertinent de tenue en fatigue. Nous présentons ici une partie des critères déjà présents dans la littérature.

1.5.3.1 Normalisation des courbes de Wöhler

L'idée est ici de construire un paramètre (contrainte normalisée) qui pourrait permettre de tracer une courbe de Wöhler "maitresse", quelle que soit la condition de chargement.

Par la contrainte à rupture en statique:

Certains auteurs, tel que Bernasconi et al. (2007), ont proposé de normaliser les courbes de Wöhler par la contrainte à rupture mesurée lors des essais de traction monotone (voir Figure 1.28). Ce critère semble tenir compte assez bien de l'effet de l'orientation des fibres sur la tenue en fatigue. Cependant, cette approche est limitée aux cas de sollicitations uni-axiales, pour une température et une fréquence données.

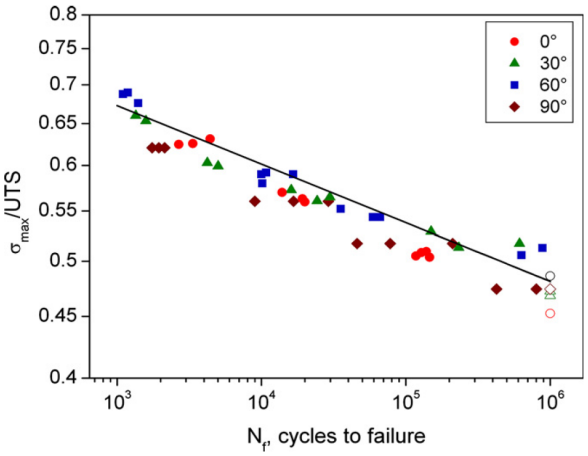


Figure 1.28: *Courbes de Wöhler du PA6GF30 normalisées par la contrainte à rupture en statique pour des échantillons prélevés à différents angles par rapport à la direction d'injection. (Bernasconi et al., 2007).*

Par le module élastique à la température d'auto-échauffement:

Dans sa thèse, Mourglia (2009) observe que ses échantillons s'auto-échauffent lors de la sollicitation en fatigue uniaxiale. Elle propose de normaliser les courbes de Wöhler par le module d'Young mesuré à la température d'auto-échauffement du matériau. Cette grandeur étant la

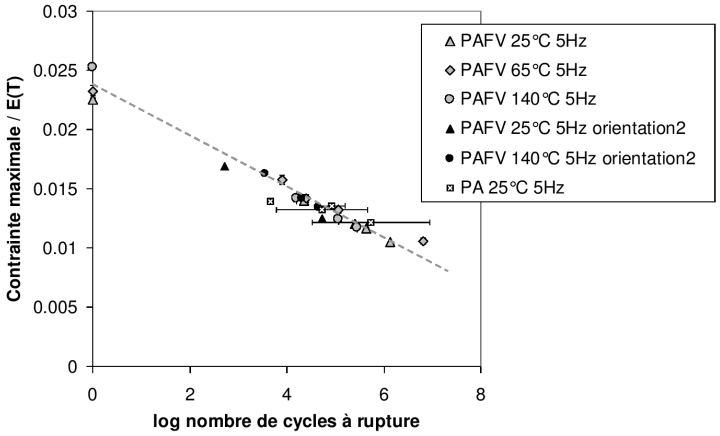


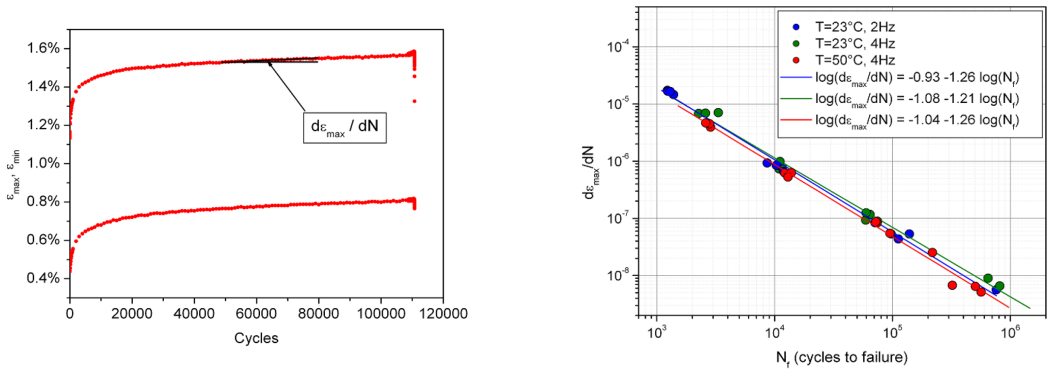
Figure 1.29: *Courbes de Wöhler du PA66GF30 normalisées par le module d'Young à la température de stabilisation en fatigue (Mourglia, 2009).*

contrainte maximale en fatigue rapportée au module élastique du matériau, le critère de rupture est maintenant basé sur la déformation. La courbe maîtresse obtenue est présentée Figure 1.29.

Ce critère permet de rendre compte de l'effet de la fréquence et de la température avec une précision plutôt correcte. L'effet de l'orientation des fibres semble également être pris en compte. Une chose intéressante est que les résultats de test sur la matrice polyamide seule se place également sur cette courbe maitresse. Ce critère n'est appliqué qu'au cas de chargement uniaxial pour une microstructure donnée.

1.5.3.2 Critère en vitesse de fluage cyclique

Dans le cas de la fatigue en traction-traction présentant une contrainte moyenne positive, Horst and Spoormaker (1996) puis Bernasconi and Kulin (2009) reportent la présence d'un phénomène de fluage combiné à la fatigue. Selon les auteurs, la durée de vie est pilotée par la vitesse de fluage, constante dans la zone de fluage secondaire (voir Figure 1.30a).



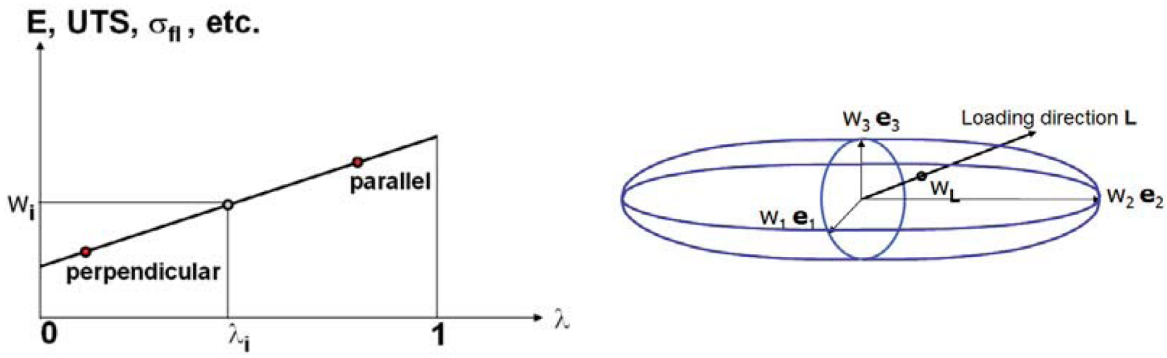
(a) *(b)*

Figure 1.30: *(a) Evolution de la déformation maximum et minimum au cours du temps lors d'un essai de fatigue avec une contrainte moyenne positive, et définition de la vitesse de fluage cyclique. (b) Vitesse de fluage cyclique en fonction du nombre de cycles à rupture pour des éprouvettes de PA6GF30 conditionnées, testées sur une plage de fréquence de 2 à 4 Hz et une plage de température de 23°C à 50°C (Bernasconi and Kulin, 2009).*

Cette grandeur permet une bonne prédiction de la durée de vie pour différentes fréquences de sollicitation et températures d'environnement. Cependant, comme le montrent Horst and Spoormaker (1996) les effets de la microstructure (orientation des fibres...) ne sont pas pris en compte. De plus, cela ne s'applique qu'à un type de chargement.

1.5.3.3 Critère en plan critique

Dans leurs travaux, Gaier et al. (2010) mettent en place une démarche de prédiction de durée de vie basée sur un critère en plan critique afin de tenir compte de l'orthotropie des thermoplastiques renforcés de fibres courtes.



(a) *(b)*

Figure 1.31: *(a) Interpolation linéaire des propriétés mécaniques de fatigue en fonction de l'orientation principale des fibres dans un thermoplastique renforcé. (b) Limite de fatigue en fonction de la direction du chargement. (Gaier et al., 2010)*

A partir d'un calcul Eléments Finis (EF) avec une loi élastique linéaire anisotrope, les contraintes locales sont calculées. En parallèle, à l'aide d'une interpolation linéaire des limites de fatigue W_i à partir des mesures de durée de vie pour deux orientations principales de fibres (0° et 90°) (voir Figure 1.31a), la limite de fatigue W_L dans la direction de chargement est déterminée. La contrainte normale au plan critique, défini comme la direction la plus défavorable localement, est ensuite comparée à la durée de vie W_L dans cette même direction. La Figure 1.31b illustre cette démarche.
Celle-ci s'appuie sur un calcul élastique linéaire pour le comportement du composite, ainsi que sur l'hypoyhèse forte d'une interpolaton linéaire de la tenue en fatigue entre des essais réalisés sur des éprouvettes à 0° et 90° par rapport à la direction d'injection. De plus, les auterus postulent que la durée de vie en fatigue serait pilotée par la contrainte normale au plan critique.

1.5.3.4 Critères énergétiques

Plus récemment, l'intérêt porté aux critères de type énergétique a grandi. En effet, le caractère physique intrinsèque de ces critères permet la prédiction de la durée de vie en tenant compte des paramètres de chargement, et des paramètres microstructuraux et environnementaux à la fois.

Lorsque soumis à une sollicitation, le matériau développe une densité d'énergie de déformation ΔW. Cette densité d'énergie est généralement divisée en deux parties: l'une élastique qui n'est autre que la densité d'énergie élastique ΔW_e, l'autre anélastique composée de la dissipation intrinsèque ΔW_{diss} et de la densité d'énergie stockée ΔW_s (Chrysochoos, 1985). L'Equation 1.8 résume ce bilan énergétique.

$$\Delta W = \Delta W_e + \Delta W_{diss} + \Delta W_s \tag{1.8}$$

Densité d'énergie de déformation:

Dans sa thèse, Klimkeit (2009) utilise la densité d'énergie de déformation comme critère de durée de vie pour son composite thermoplastique. En faisant l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire sur le domaine de sollicitation de ses éprouvettes, il approxime la densité d'énergie de déformation par la densité d'énergie élastique ΔW_e, et la relie au nombre de cycles à rupture N par la relation suivante:

$$\Delta W = f.\Delta W_e = f.\frac{\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}}{2} = f.(kN^{\alpha}) \tag{1.9}$$

avec k et α des constantes matériau identifiées sur les points expérimentaux, et f une fonction de pondération pour prendre en compte l'effet de la contrainte moyenne. La densité d'énergie élastique est alors calculée à partir des conditions de chargement en termes de contraintes et de déformations.

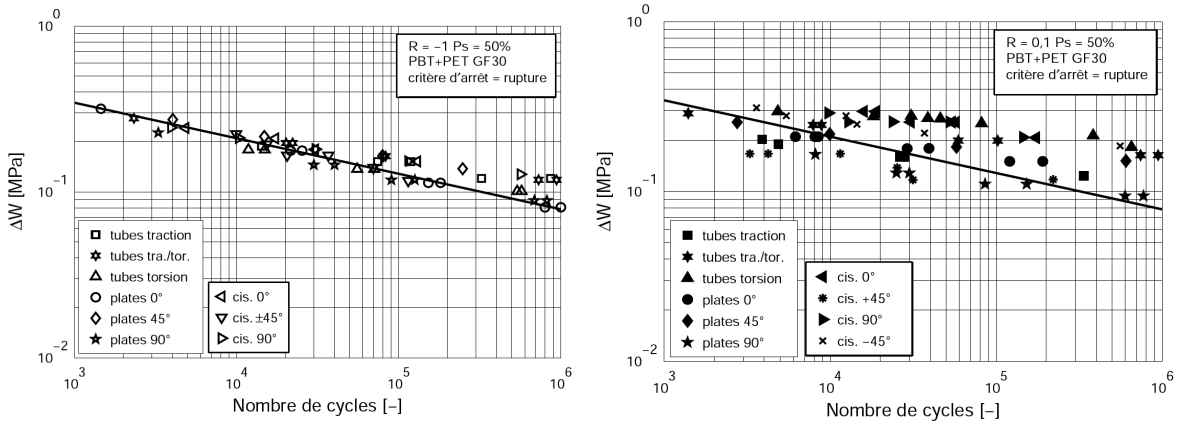


Figure 1.32: *Densité d'énergie de déformation comme critère de durée de vie pour un PBT+PET GF30 sous différents types de sollicitation et pour différentes orientations de fibres, dans le cas d'essais en fatigue à rapport de charge (a) $R = -1$ et (b) $R = 0.1$. (Klimkeit, 2009)*

La Figure 1.32 présente les résultats obtenus dans le cas d'un PBT+PET GF30 pour deux différents rapports de charge. On peut constater que la corrélation entre la durée de vie et le critère est plutôt bonne, surtout dans le cas d'un rapport de charge $R = -1$. Cependant, ce critère est basé sur une hypothèse forte concernant le comportement du matériau, défini comme

linéaire élastique.

Densité d'énergie dissipée:

Dans sa thèse, Jegou (2012) introduit la notion de régime stabilisé à partir d'un cycle de référence en observant l'évolution de composantes mécaniques au cours de l'essai de fatigue. Il relie le nombre de cycles à rupture N à la dissipation intrinsèque ΔW_{diss} du cycle de référence $N = 2000$ par la relation suivante:

$$\Delta W_{diss}.N^b = C \tag{1.10}$$

avec b et C des constantes matériau identifiées sur la courbe maîtresse.

La dissipation intrinsèque est calculée, sous l'hypothèse que toute l'énergie est dissipée sous forme de chaleur, à l'aide d'une analyse du champ thermique par une expression simplifiée de l'équation de la chaleur. Il établit également que la boucle d'hystérèse du cycle de référence est le seul résultat du processus de dissipation, et que donc la dissipation intrinsèque peut aussi être déterminée à partir de l'aire de la boucle d'hystérèse. La figure Figure 1.33 présente la courbe maîtresse obtenue pour des échantillons en PA66GF50.

La dissipation intrinsèque du cycle de référence $N = 2000$ semble donc, aux hypothèses près, être un bon indicateur de la durée de vie du PA66GF50, intégrant les effets de la microstructure du composite, de l'orientation des fibres, de la température et de l'humidité.

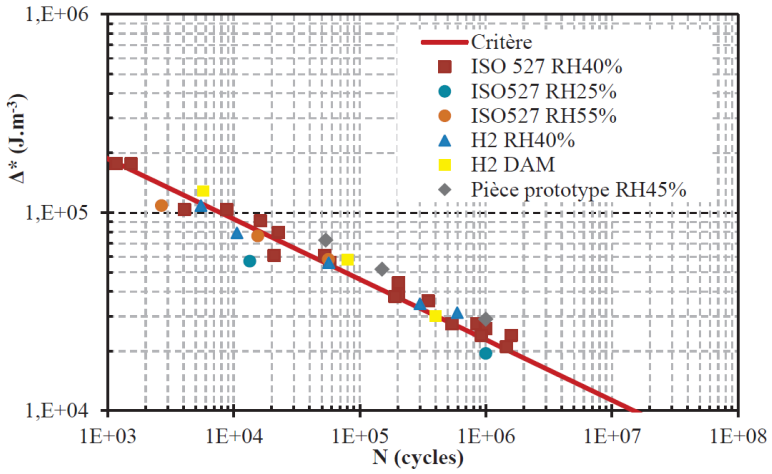


Figure 1.33: *Densité d'énergie dissipée du cycle stabilisé $N = 2000$ comme critère de durée de vie pour un PA66GF50 testé dans différentes conditions de géométries et de conditionnements (Jegou, 2012).*

1.6 Bilan du Chapitre 1

Le polyamide renforcé de fibres de verre courte est un matériau complexe, avec une microstructure multi-échelle. Sa matrice semi-cristalline affiche deux phases, amorphe et cristalline, organisées sous la forme de sphérolites. La mise en forme par injection définie l'organisation spatiale des renforts fibreux dans la matrice thermoplastique, produisant une structure coeur-peau caractéristique de cette classe de matériau.

Cette microstructure fortement anisotrope a un impact direct sur le comportement non-linéaire du polyamide chargé. Les conditions environnementales, en termes de température et d'humidité, influencent également la réponse mécanique en statique. Ces effets néfastes se retrouvent alors sur la tenue en fatigue uniaxiale.

L'endommagement en fatigue du polyamide renforcé de fibres courtes est difficile à étudier. Les faciès de rupture ont été observés, mais ils ne donnent accès qu'à une image 2D des derniers instants de la vie du matériau. Des études récentes mettent en avant la puissance d'observation non destructive de la microtomographie des rayons-X pour détecter les mécanismes d'endommagement.

De nombreux critères macroscopiques de fatigue ont été proposés pour la prédiction de durée de vie du polyamide renforcé. Plus récemment, les critères énergétiques ont montré une certaine efficacité pour prédire le nombre de cycles à rupture, en fonction de plusieurs paramètres influents comme l'orientation des fibres, ou encore le taux d'humidité relative de l'environnement.

Chapitre 2

Matériau, éprouvettes et caractérisations

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons les matériaux étudiés, leurs mises en forme ainsi que leurs caractéristiques microstructurales. Après avoir détaillé les géométries d'éprouvettes utilisées dans le cadre de cette thèse et leur protocole de conditionnement, les résultats de caractérisation du comportement statique en traction uniaxiale du composite et de sa matrice seront développés. Enfin, une loi d'endommagement et d'un modèle de comportement mécanique développés antérieurement au Centre des Matériaux des MINES Paristech, seront validés sur le cas de la matrice thermoplastique de notre composite.

Table des matières

2.1 Eprouvettes: géometries et structure initiale 38
2.1.1 Mise en forme du matériau et analyse de la microstructure initiale . . . 38
2.1.2 Eprouvettes pour test uniaxial 47
2.2 Conditionnement des échantillons 49
2.2.1 Séchage des éprouvettes 49
2.2.2 Courbes de reprise en eau 50
2.3 Caractérisation du comportement uniaxial du PA66GF30 53
2.3.1 Dispositif expérimental 53
2.3.2 Mesure des déformations 54
2.3.3 Réponses mécaniques sous chargements complexes 58
2.3.4 Influence de l'orientation des fibres 63
2.3.5 Influence de la température et de la teneur en eau 65
2.4 Modélisation du comportement uniaxial de la matrice PA66 68
2.4.1 Comportement uniaxial de la matrice PA66 68
2.4.2 Présentation d'une loi de comportement pour polymères semi-cristallins (Detrez et al., 2010) 70
2.4.3 Identification de la loi d'endommagement du PA66 74
2.4.4 Identification des paramètres de la loi de comportement appliquée au PA66 77
2.5 Bilan du Chapitre 2 79

2.1 Eprouvettes: géometries et structure initiale

Le matériau de notre étude est un polyamide 6,6 renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes (PA66GF30), fournit sous forme de granulés par Solvay-Rhodia™, sous le nom commercial de Technyl® A218 V30 naturel. Nous avons également été amené à caractériser le comportement de la matrice polyamide 6,6 (PA66), commercialisée par le même fournisseur sous le nom Technyl® A218 naturel.

2.1.1 Mise en forme du matériau et analyse de la microstructure initiale

Dans le cadre de notre étude, un moule spécifique a été développé avec la société Natta™ pour la production des plaques injectées. La Figure 2.1 présente la géométrie de l'empreinte du moule. Il permet d'injecter en nappe des plaques de 360mm de long sur 100mm de large, pour une épaisseur modulable de 2, 3, 4 ou 5mm.
Les conditions standards d'injection ont été inchangées durant toute l'étude afin de minimiser les dispersions dues au procédé de mise en forme:

- Température d'injection matière: 280°C
- Température moule: 80°C
- Pression de compactage: 80MPa
- Temps de compactage: 10s
- Temps d'injection: 1.5s

Les lots de plaques des deux matériaux ont été injectés chez Natta™ sur presse industrielle ENGEL VC2050 400T.

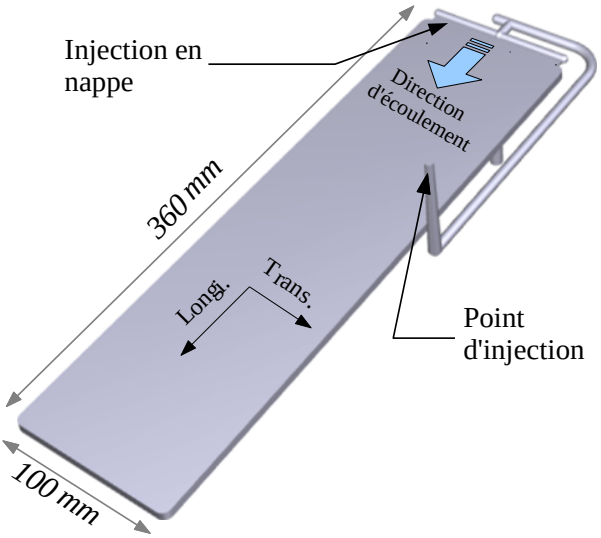


Figure 2.1: *Vue CAO en perpective de l'empreinte du moule utilisé pour injecter les plaques en PA66GF30 et PA66.*

L'objectif de cette mise en oeuvre est la production d'un matériau composite se rapprochant au maximum d'un matériau modèle. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que les fibres courtes de verre s'organisent dans la matrice thermoplastique suite aux différents phénomènes rhéologiques mis en jeu, formant une structure coeur-peau spécifique à cette classe de matériau. Ainsi, dans un objectif de caractérisation du comportement mécanique et de l'endommagement, il est nécessaire de singulariser au maximum la contribution de l'orientation des fibres par rapport à la direction de sollicitation. Dans ce sens, les choix de la géométrie de la plaque et des conditions d'injection ont pour objectif de maximiser l'orientation des fibres suivant la direction de l'écoulement de la matière dans le moule, et de minimiser l'épaisseur de la couche de coeur. Les résultats présentés dans la section suivante apportent des éléments de validation de ces objectifs.
Dans la suite du manuscrit, la direction longitudinale (notée *Longi.*) désignera la direction parallèle à l'écoulement de la matière lors de l'injection, et la direction transversale (notée *Trans.*) traduira la direction perpendiculaire à la direction d'injection (voir Figure 2.1).

2.1.1.1 Orientation des fibres

L'orientation des fibres de notre composite a été étudiée à l'aide de deux outils:

1. la simulation numérique du remplissage par injection de la plaque de PA66GF30 de 2 mm d'épaisseur à l'aide du logiciel commercial MoldFlow.
2. les observations par microtomographie des rayons X de la microstructure réelle des plaques injectées.

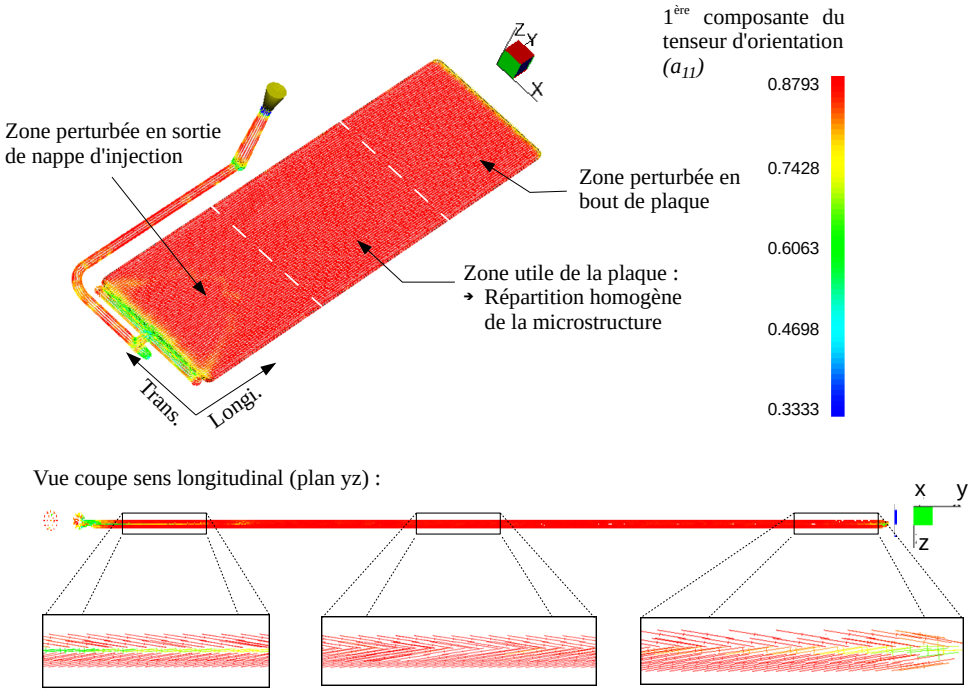


Figure 2.2: *Résultats de simulation de remplissage d'une plaque de 2mm d'épaisseur en PA66GF30, à l'aide du logiciel MoldFlow®. Les fibres sont très orientées dans le sens Longi. avec une valeur élevée de la première composante du tenseur d'orientation principale.*

La cartographie des orientations principales des fibres de verre dans le produit final est présentée sur la Figure 2.2.

La coloration rouge sur la majorité de la plaque indique une forte orientation des fibres dans la direction principale d'écoulement lors du remplissage (sens *Longi.*). En effet, sur l'échelle de couleur, le rouge correspond à une valeur élevée de la première composante du tenseur d'orientation, de l'ordre de 0.88. Cependant, des zones où les orientations de fibres sont particulièrement perturbées, ont pu être identifiées à la sortie du seuil d'injection, ainsi qu'à l'extrémité de la plaque. La vue en coupe de l'épaisseur de la plaque présentée sur la Figure 2.2 confirme ces conclusions. Un coeur désorienté non négligeable est identifié par une coloration verte et jaune en sortie de nappe d'injection et en fin de plaque. Entre les deux, on observe un effet de coeur très limité, en tout cas, à ce niveau de définition.

Ces résultats de calculs de remplissage ont amené à l'identification d'une zone utile située au 2ème tiers de la plaque, dans laquelle on considère une microstructure homogène où les fibres sont principalement orientées dans le sens *Longi.*. Ainsi, en prélevant nos éprouvettes dans cette région à des positions fixes, nous nous assurons, *a priori*, une certaine constance dans la microstructure, n'augmentant pas la dispersion des résultats.

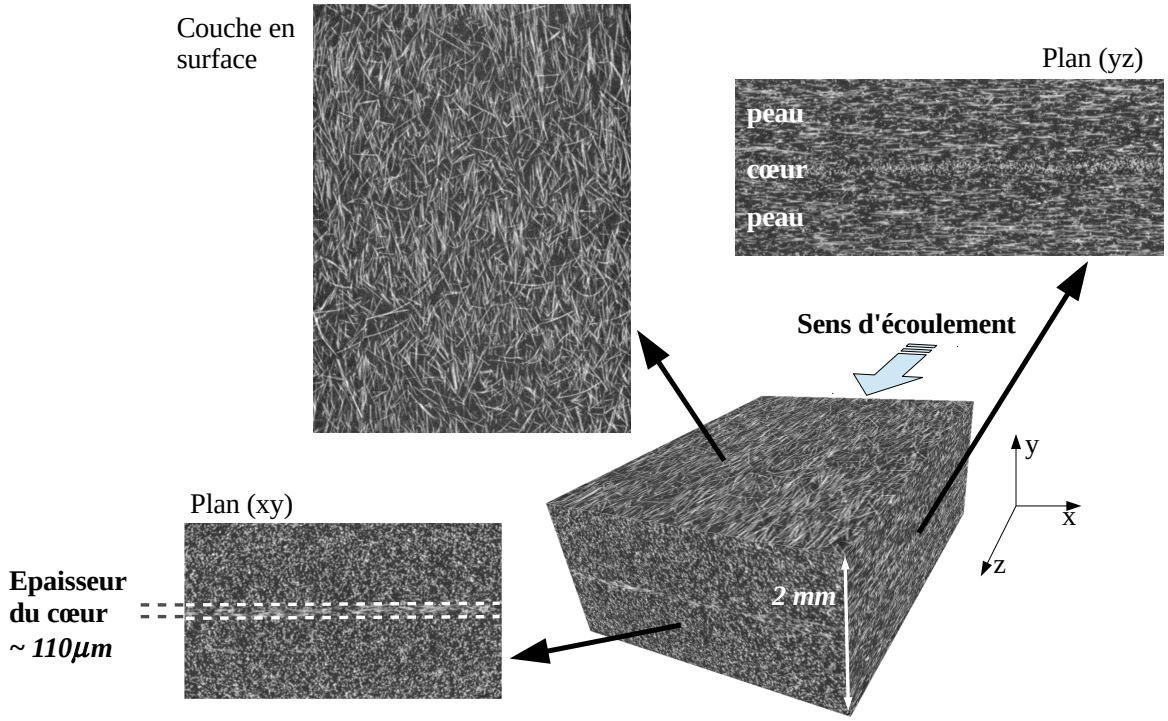


Figure 2.3: *Mise en évidence de la structure coeur-peau d'une plaque injectée de 2mm d'épaisseur en PA66GF30 par microtomographie-X (résolution: 3.25 µm/px).*

La microtomographie des rayons X a également été utilisée pour analyser la microstructure d'échantillons prélevés dans la partie utile de la plaque de 2mm en PA66GF30. Concernant la technique d'observation par microtomographie des rayons X, nous invitons le lecteur à se

reporter au Chapitre 5 pour plus de détails sur cette méthode.

La Figure 2.3 présente une visualisation 3D, d'un échantillon de toute l'épaisseur de la plaque de 2mm, reconstruite par microtomographie-X avec le logiciel commercial Avizo®. Les fibres courtes de verre sont visibles en blanc, noyées dans la matrice en gris foncé. L'intérêt de cette méthode d'observation non-destructive est de pouvoir parcourir la section de l'échantillon dans toutes les directions de l'espace. Ainsi, les coupes réalisées dans les sens parallèle et perpendiculaire à la direction d'écoulement mettent en lumière la structure coeur-peau propre à cette classe de matériaux. Dans notre cas, l'épaisseur de coeur mesurée est de 110μm, soit seulement 5.5% de l'épaisseur de la plaque de 2mm. Cette observation vient conforter notre objectif de minimiser la couche de coeur. Concernant la couche de surface, où les fibres présentent des orientations aléatoires, elle n'excède pas 15μm.

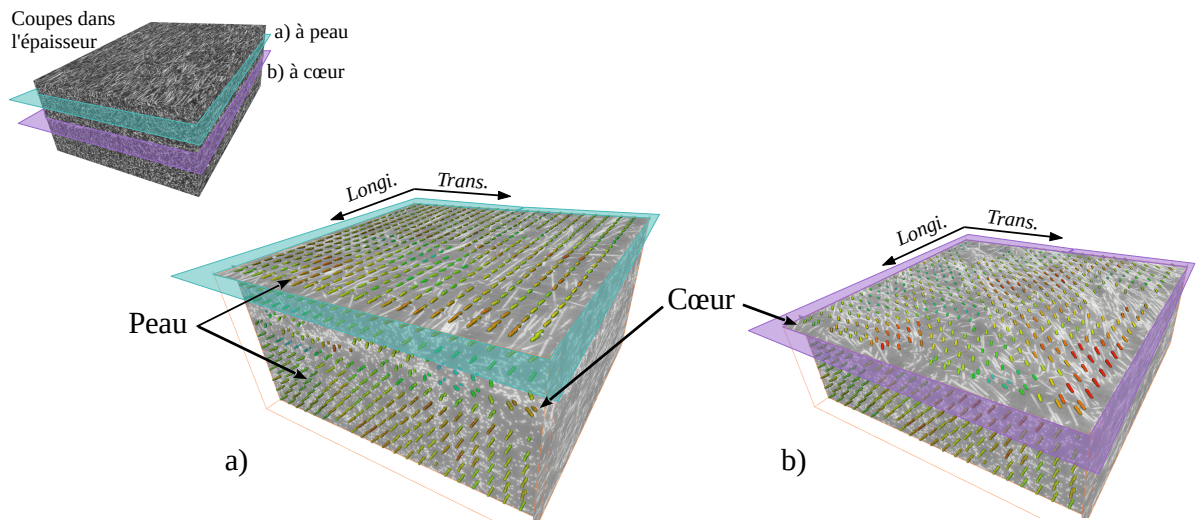


Figure 2.4: *Analyse des orientations principales locales de fibres dans une plaque de 2mm d'épaisseur de PA66GF30, par traitement d'images sous Avizo® sur un volume reconstruit par microtomographie-X (résolution: 1.24 µm/px). Mise en évidence (a) de la forte orientation des fibres dans le sens Longi. et (b) du changement d'orientation dans la couche de coeur.*

Avec le logiciel Avizo®, il nous a été possible d'analyser les orientations locales des fibres par traitement d'images. Dans un premier temps, le volume est divisé en cubes élémentaires dont les dimensions sont des puissances de 2. Ensuite, le module de la transformée 3D de Fourier de chaque cube, est extrait, et sa matrice d'inertie est calculée. L'orientation principale des fibres est alors donnée par le vecteur propre associé à la valeur propre la plus basse de la matrice d'inertie.
Pour notre étude, nous avons défini un cube élémentaire de taille d'arête de 128 pixels, soit environ 127µm à notre résolution. Un pas d'analyse de 65 pixels a été fixé, ainsi les cubes se chevauchent pour une analyse plus fine. La Figure 2.4 présente les résultats obtenus. L'orientation moyenne des fibres dans le cube élémentaire est représentée par un cylindre orienté. L'échelle de couleurs des cylindres représente l'indice de confiance dans l'estimation: plus la couleur tend vers le rouge, plus il est probable que les fibres soient orientées dans cette direction. Les cartogra-

phies présentées sur la Figure 2.4 affichent des hétérogénéités de couleurs, et le rouge n'est pas la couleur dominante. Ces observations confirment la présence d'une distribution d'orientations des fibres, même à cette échelle, et que les résultats obtenus sont des orientations moyennes. Sur la Figure 2.4a, les fibres dans les couches de peau sont très orientées dans la direction Longi., à savoir la direction de remplissage. Ceci confirme que notre mise en forme maximise l'anisotropie de notre matériau en orientant la majorité des fibres dans la même direction. Et comme attendu, dans la zone de coeur, les fibres opèrent un changement d'orientation vers la direction Trans. (voir Figure 2.4b).

L'analyse des orientations des fibres sur les données de microtomographie est en accord avec la cartographie des tenseurs d'orientation obtenue avec MoldFlow® , validant ainsi notre simulation d'injection. L'état local d'orientation des fibres, soit issu de la simulation d'injection, soit issu de l'analyse des microtomographies, devra être une variable d'entrée dans le modèle multi-échelle du composite.

2.1.1.2 Distribution de longueurs des fibres

Le procédé de mise en oeuvre (mélange mécanique et injection) créé une distribution de longueurs de fibres dans le composite, suite aux multiples casses présentes tout le long de la chaîne de production. Ces données matériaux ne sont pas fournies par le fabricant, et ne peuvent encore moins être prédites numériquement. Pourtant, c'est un élément important de la microstructure du PA66GF30, et devrait à terme être un paramètre d'entrée dans un modèle multi-échelles du composite.

Pour estimer la distribution de longueurs de fibres, une pyrolise à 750°C pendant 4h a été réalisée sur un échantillon de PA66GF30. Les fibres ainsi récupérées sont disposées sur une lamelle de verre et dispersées à l'aide d'une solution d'acétone. Après évaporation du solvant, les renforts sont observés par Microscope Electronique à Balayage et des clichés de la lamelle sont pris suivant un quadrillage (voir Figure 2.5).

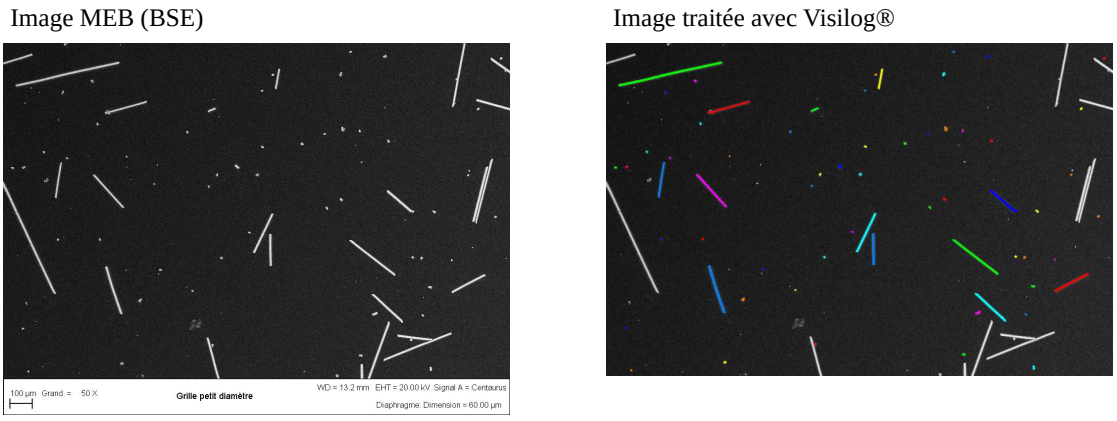


Figure 2.5: *Exemple de cliché MEB des fibres de verres d'un échantillon de PA66GF30 obtenues après pyrolise et évaporation d'une suspension à l'acétone. Les fibres sont ensuite individualisées par traitement d'images sous Visilog®, mesurées et comptabilisées.*

Les images ont ensuite été traitées et analysées à l'aide du logiciel Visilog®. Par segmentation,

les fibres sont individualisées, puis mesurées. Les objets en contact avec un bord de l'image ne sont pas pris en compte. La Figure 2.6 (gauche) présente l'histogramme de répartition par classes de longueurs de fibres. Les longueurs moyennes en nombre L_n et en poids L_w ont été calculées à partir des expressions suivantes, et les valeurs sont reportées dans la Table 2.1:

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i.x_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i} \qquad et \qquad L_w = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i.x_i^2}{\sum_{i=1}^{N} n_i.x_i} \tag{2.1}$$

où N est le nombre de classes et n_i le nombre de fibres ayant la longueur x_i. Les fibres de longueur inférieure à 30μm sont ici négligées pour éviter de tenir compte des débris liés à la découpe de l'échantillon. Les mesures de diamètres $\varnothing$ des fibres ont confirmé la valeur de 10μm donnée par le fournisseur.

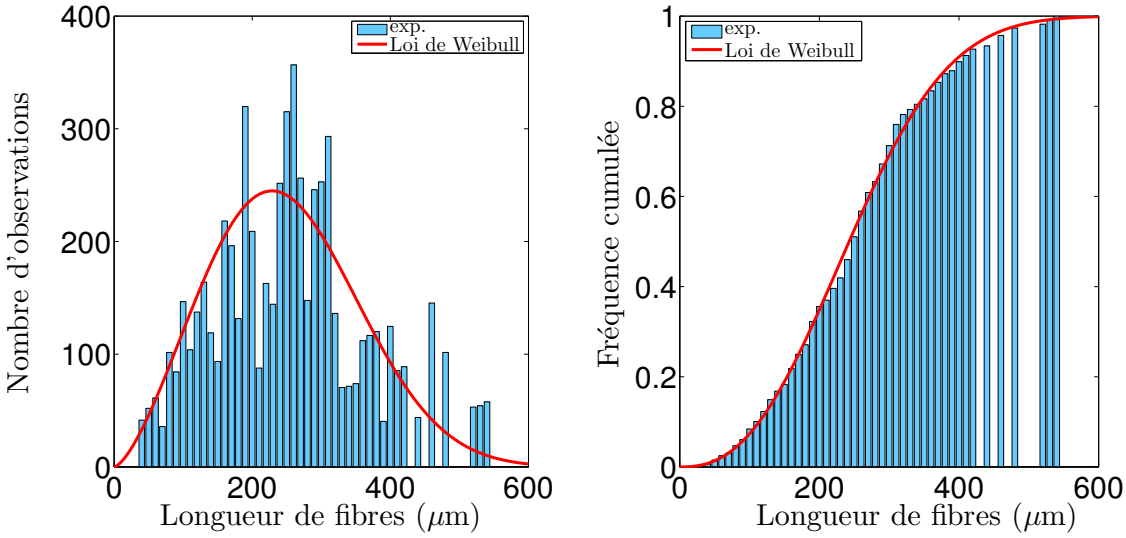


Figure 2.6: *Identification de la loi de Weibull traduisant la distribution de longueurs de fibres dans des échantillons de PA66GF30.*

Cette distribution de longueur est assez bien représentée par une loi de Weibull Figure 2.6(gauche), dont la densité de probabilité est donnée par l'expression suivante:

$$f(x;k,\lambda) = \frac{k}{\lambda}\left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-(x/\lambda)^k} \tag{2.2}$$

avec $x > 0$ la grandeur observée, $k > 0$ le paramètre de forme et $\lambda > 0$ le paramètre d'échelle de la distribution. Dans le cas d'une série où les observations sont regroupées en classes, on définit la fréquence cumulée d'une classe comme étant la somme des fréquences de cette classe et des classes qui la précèdent, s'il y en a. Le diagramme en fréquences cumulées est visible sur la Figure 2.6 à droite. Les paramètres de la loi de Weibull ont été identifiés sur le diagramme en fréquences cumulées, à partir de sa fonction de répartition qui prend alors la forme suivante:

$$F(x;k,\lambda) = 1 - e^{-(x/\lambda)^k} \tag{2.3}$$

Les valeurs identifiées de k et λ sont reportées dans la Table 2.1. La distribution de longueur

de fibres suivant la loi de Weibull identifiée est tracée en rouge sur la Figure 2.6 (gauche) et elle est en accord avec la distribution expérimentale.

				Paramètres Distribution de Weibull	
	$\varnothing$	L_n	L_w	k	λ
PA66GF30	10μm	250μm	302μm	2,5	281,2

Table 2.1: *Récapitulatif des données statistiques sur la distribution de longueurs de fibres du PA66GF30 de notre étude.*

La longueur moyenne en poids L_w est généralement utilisée dans les modèles micromécaniques pour tenir compte du rapport de forme des charges. Cependant, il est clairement montré ici l'existence d'une large distribution de longueurs de fibres, reflétée par la valeur 2,5 du paramètre de forme k de la loi de Weibull identifiée. Quant à la valeur plus faible de la longueur moyenne en nombre L_n, elle est le reflet de la casse des fibres lié au procédé de mise en forme. La loi de Weibull ainsi identifiée est riche de ces informations, et dans l'avenir, elle devrait être une donnée d'entrée dans notre modélisation, afin de rendre compte de la microstructure réelle de notre composite.

2.1.1.3 Microstructure de la matrice PA66

La microstructure du composite vient d'être décrite à l'échelle matrice+renforts. Cependant, comme présenté au Chapitre 1, une microstructure à une échelle inférieure peut également être décrite du fait de la nature semi-cristalline de la matrice polyamide. Dans cette section, une présentation succincte de la structure sphérolitique de la matrice des plaques injectées de 2mm en PA66GF30 est faite, suivie d'une analyse du taux de cristallinité par calorimétrie différentielle à balayage.

Structure sphérolitique:

Des lames minces d'environ 2μm d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un microtome à couteau de tungstène sur des échantillons comportant l'ensemble de l'épaisseur de la plaque de 2mm de PA66GF30. Les coupes ont ensuite été observées sur un microscope optique ZEISS Axio Scope.A1 entre polariseurs croisés. Ainsi les sphérolites peuvent être indentifiés par la formation des croix de malte. La Figure 2.7 présente un exemple de cliché pris par la caméra montée sur le microscope.

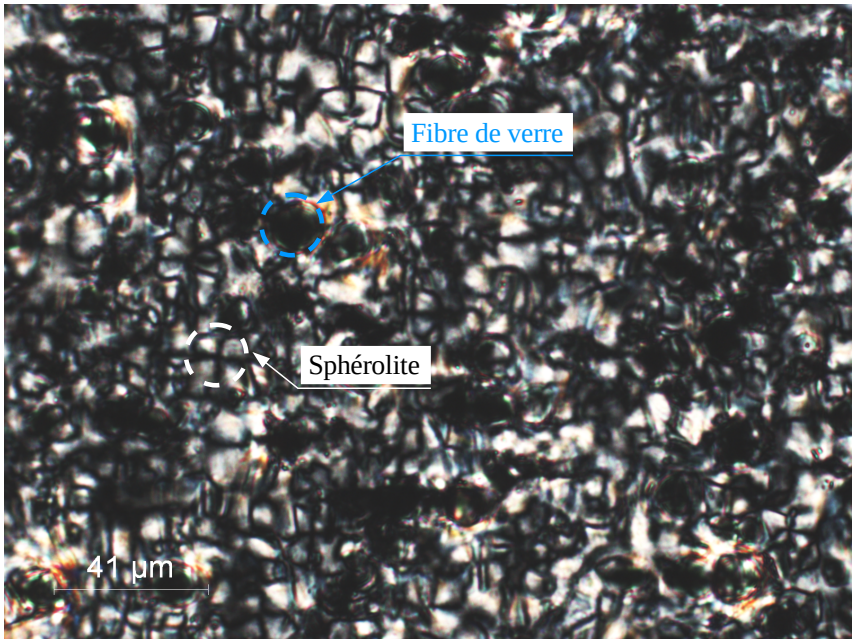


Figure 2.7: *Observation de la structure sphérolitique dans le polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes par microscopie optique entre polariseurs croisés.*

Nous avons observé une légère variation de la taille des sphérolites dans l'épaisseur, passant de 10μm proche du bord du moule à un peu moins de 20μm au coeur. A cette échelle d'observation, aucune transcristallinité (croissance de cristaux dans la direction normale à la surface des fibres (Folkes, 1982)) n'a été constatée. Ces résultats sont en accord avec les travaux présentés dans la thèse de Mourglia (2009). Les sphérolites amorcent leur croissance dans la matrice PA66 et s'arrêtent au contact d'une fibre ou du sphérolite voisin. Dans la suite du manuscrit, nous considèrerons donc une structure cristalline isotrope.

Taux de cristallinité:

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (pour Differential Scanning Calorimetry) a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité de la matrice polyamide 6,6. Le principe de cette technique d'analyse repose sur l'application d'une rampe de température sur deux capsules, l'une contenant le polymère testé, l'autre étant vide et servant de référence. La différence d'énergies nécessaires pour maintenir à la même température la capsule de référence et celle contenant le polymère est enregistrée. Cette différence de flux de chaleur, notée "Heat Flow", et sa variation en fonction de la température nous renseignent sur les transformations du matériau.

Les essais ont été réalisés sur un appareil TA Instruments DSC Q2000. Les échantillons, de 5 à 10mg, sont placés dans des capsules en aluminium, fermées avec un couvercle serti. Une première rampe de température de -60°C à 300°C à 10°C/min, et suivie d'un isotherme à 300°C pendant 2 minutes permet de fondre le matériau. Par la suite, l'échantillon est refroidi jusqu'à 0°C à -10°C/min.

Des échantillons de PA66GF30, ainsi que de PA66, prélevés à peau et à coeur des plaques in-

jectées, ont été analysés. Un exemple de thermogramme obtenu sur du PA66GF30 prélevé à la surface d'une plaque est présenté sur la Figure 2.8.

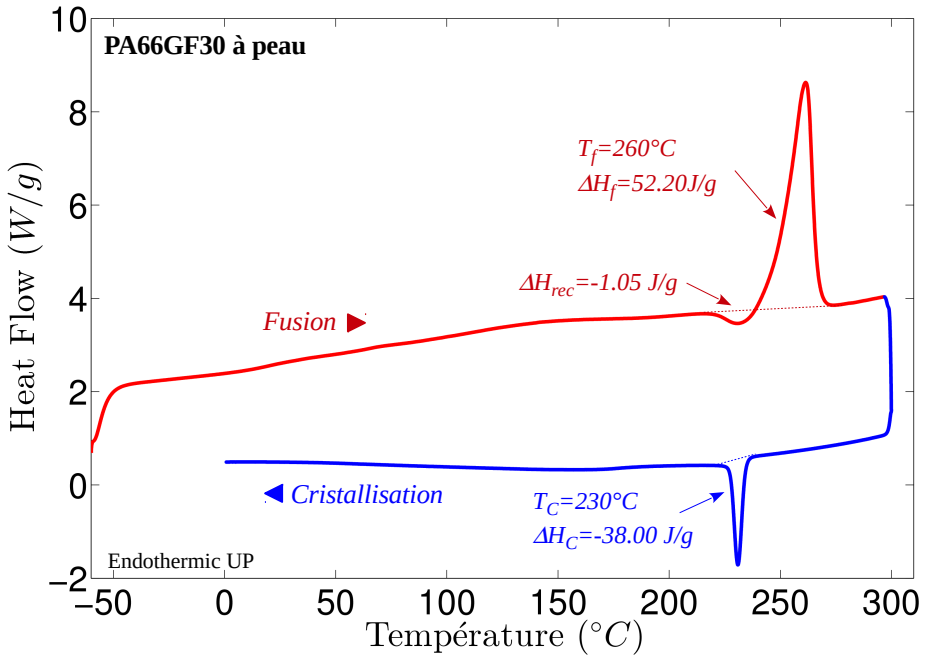


Figure 2.8: *Thermogramme obtenu par DSC d'un échantillon de PA66GF30 prélevé à la surface d'une plaque injectée, montrant les pics d'enthalpie de post-cristallisation (ΔH_{rec}), fusion (ΔH_f) et cristallisation (ΔH_c).*

Les enthalpies sont calculées en intégrant les aires sous les pics caractéristiques. Afin que notre mesure du taux de cristallinité rende compte de la microstructure héritée de la mise en forme par injection, le calcul est effectué à partir de l'enthalpie de fusion de la première montée en température, corrigée par l'enthalpie de post-cristallisation. Ainsi, le taux de cristallinité X_c est déterminé à partir de l'Equation 2.4:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f - \Delta H_{rec}}{\Delta H_f^0 \, (1 - W_f)} \right) * 100 \tag{2.4}$$

avec ΔH_f l'enthalpie de fusion de l'échantillon, ΔH_{rec} l'enthalpie de post-cristallisation avant la première fusion, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin et W_f la fraction massique de renforts dans le composite. Dans le cas d'un polyamide 6,6 100% cristallin, $\Delta H_f^0 = 195.9 J/g$ d'après Magnet (1993).

La Table 2.2 résume les différents taux de cristallinité calculés à partir des thermogrammes DSC. Les taux de cristallinité varient un peu entre la peau et le coeur des plaques. La peau parait plus cristalline ce qui pourrait résulter d'une cristallisation sous écoulement. Le gradient de cristallinité semble faible pour le composite. Toutefois, tenant compte de la précision de cette mesure et surtout de l'existence d'un phénomène endotherme visible sur les thermogrammes, il

		Taux de cristallinité X_c ($\pm 0.5\%$)
PA66GF30	à peau	37.3%
	à coeur	34.6%
PA66	à peau	38.6%
	à coeur	35.4%

Table 2.2: *Récapitulatif des taux de cristallinité X_c mesurés à peau et à coeur sur les plaques de 2mm en PA66GF30 et PA66.*

est difficile de conclure à une réelle différence de taux de cristallinité.

2.1.2 Eprouvettes pour test uniaxial

Dans le cadre de ce travail, les éprouvettes testées ont été usinées à partir des plaques injectées de 2mm d'épaisseur décrites précédemment, et comportent l'ensemble de leur épaisseur. Pour cela, elles ont été extraites par découpe au jet d'eau suivant les géométries présentées Figure 2.9 et Figure 2.10.

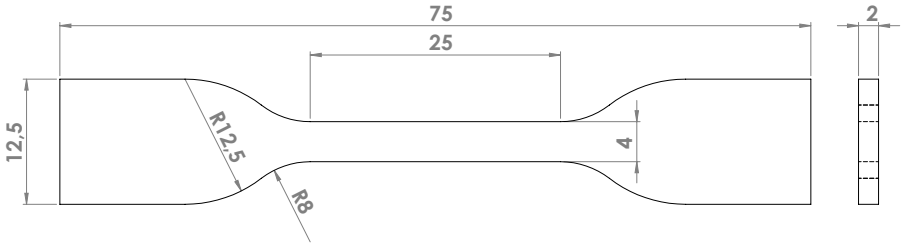


Figure 2.9: *Géométrie de l'éprouvette haltère type H2 d'après les normes NF ISO 37 et NF ISO 6239 pour les essais de traction uniaxiale (Dimensions en mm).*

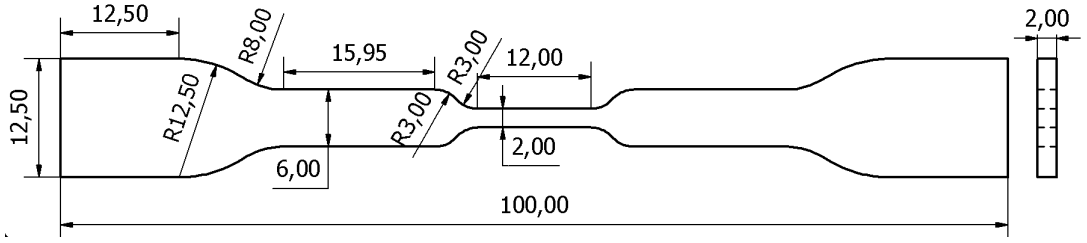
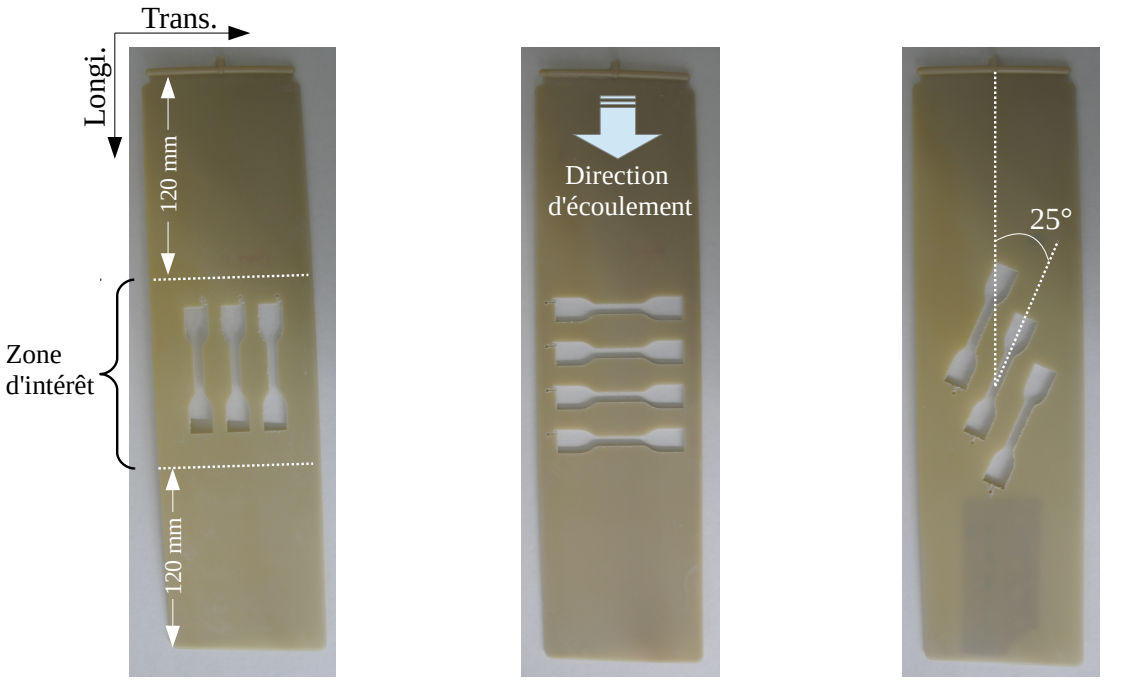


Figure 2.10: *Géométrie de l'éprouvette hybride H2H4 développée pour les mesures in-situ sous faisceau synchrotron. Elle est la combinaison d'une éprouvette haltère H2 et d'une éprouvette haltère H4 issues des normes NF ISO 37 et NF ISO 6239 (Dimensions en mm).*

Les éprouvettes haltères H2 (Figure 2.9) ont été utilisées pour les essais de caractérisation quasi-statique uniaxiale, ainsi que pour les essais de fatigue uniaxiale à grands nombres de cycles. Nous avons ensuite développé une géométrie hybride qui consiste à dessiner une éprouvette haltère type H4 dans la partie utile d'une éprouvette haltère H2 légèrement modifiée (voir Figure 2.10),

que nous appellerons éprouvette H2H4. Ce design a pour objectif de pouvoir pré-fatiguer une éprouvette de plus faible section sans avoir à modifier les montages créés pour les H2. Ensuite, l'éprouvette H4 peut être extraite pour réaliser des essais *in-situ* en tomographie-X sous faisceau synchrotron (voir Chapitre 5), et ainsi satisfaire les contraintes d'encombrement et de taille de volume de matériau scanné pour atteindre la résolution minimale.

Compte tenu du procédé d'élaboration adopté, les caractéristiques des éprouvettes obtenues à partir des plaques dépendent de la direction de prélèvement, car les fibres de verre sont principalement orientées dans la direction d'écoulement. Ainsi, afin d'étudier l'influence de l'orientation des fibres par rapport à la direction de sollicitation, les éprouvettes ont été prélevées selon trois angles différents par rapport à la direction de remplissage des plaques: 0° i.e longitudinal, 90° i.e transversal, et 25°. Sur la Figure 2.11, les trois différentes découpes de plaques permettant d'obtenir les éprouvettes Longi., Trans., et 25°sont illustrées.



(a) Éprouvettes Longi. (b) Éprouvettes Trans. (c) Éprouvettes 25°

Figure 2.11: *Localisation des éprouvettes extraites par découpe au jet d'eau avec trois différents angles de prélèvement par rapport à la direction d'injection des plaques.*

2.2 Conditionnement des échantillons

Comme présenté au Chapitre 1, le comportement mécanique du PA66GF30 est très sensible à la reprise en eau de sa matrice PA66. Il a alors été mis en place une procédure rigoureuse de conditionnement des échantillons, ayant pour objectifs:

1. de s'assurer de la reprise en eau jusqu'à l'état d'équilibre en fonction des conditions d'humidité relative de l'environnement, et attester de sa stabilité au cours des essais de fatigue.

2. d'étudier les effets de la teneur en eau de la matrice PA66 sur la tenue en fatigue du PA66GF30.

2.2.1 Séchage des éprouvettes

La première étape a consisté en une remise à zéro de l'historique d'absorption d'humidité des éprouvettes. Pour cela, les échantillons ont été séchés à 110°C pendant 4h (d'après les fiches techniques fournisseurs) en présence de gel de silice dans un four SalvisLab Vacucenter VC50 (voir Figure 2.12), sous vide moyen de 0,1mbar généré par une pompe à vide. D'après le fournisseur de matière, le matériau est considéré comme sec dès lors que sa teneur en eau est inférieure à 0.1% de sa masse. Nous avons donc vérifié l'éfficacité de notre procédure en mesurant, par titrage Karl Fischer, le pourcentage d'eau contenu dans des échantillons après séchage.

Figure 2.12: *Etuve sous vide SalvisLab Vacucenter VC50 équipée d'une pompe à vide.*

Figure 2.13: *Chambre climatique MMM Group ClimaCell (10°C-90°C, 10%-90% HR).*

Le titrage Karl Fischer est basé sur la neutralisation de l'eau par l'iode en milieu alcoolique et en présence d'imidazole et de dioxyde de souffre, selon la réaction:

$$ROH + SO_2 + RN + I_2 + H_2O \longrightarrow (RNH)^{\bullet}SO_4R + 2\,(RNH)I$$

Dans le cas d'un Karl Ficher coulométrique, l'iode nécessaire au titrage est générée par une oxydation électrochimique dans une cellule, nommée génératrice d'iode:

$$2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$$

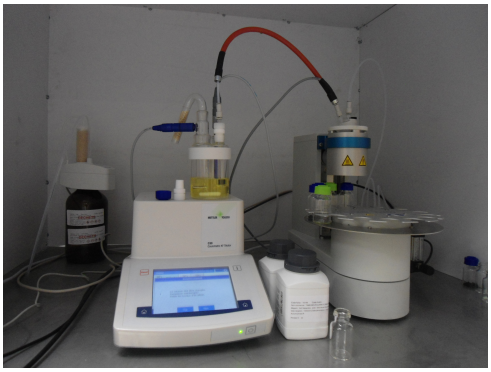


Figure 2.14: *Mettler Toledo C30 Coulometrie Karl Fischer titrateur avec son four (à droite) permettant la chauffe de l'échantillon.*

Cette génératrice est composée de deux parties, l'anolyte et le catolyte, séparées par un diaphragme. Une électrode de mesure (composée de 2 branches de platine) va permettre de mesurer la différence de potentiel au sein de l'anolyte. Lors de l'incorporation d'eau dans le système, le potentiel de la solution augmente, la génératrice produit alors de l'iode pour consommer l'eau et le potentiel diminue. Dans notre cas lorsqu'une mole d'iode est consommée, cela correspond à la présence d'une mole d'eau dans l'échantillon.

L'appareil Karl Fischer utilisé pour les titrations est un Mettler Toledo C30 Coulometrie Karl Fischer équipé d'un four (voir Figure 2.14). Un balayage d'azote permet de transporter le gaz chargé d'eau du four vers le vase de titration.

Les résultats de nos analyses Karl Fischer ont montré que les teneurs en eau finales dans nos échantillons secs sont inférieures à 0.1% (voir Table 2.3). Cette technique de titration de l'eau permet une mesure précise de la teneur en eau d'un matériau. Cependant, elle présente le défaut d'être destructive, et ne peut donc pas être utilisée de manière systématique pour le suivi de reprise en eau de nos éprouvettes conditionnées. Pour cela, nous avons opté pour un suivi par gravimétrie classique.

2.2.2 Courbes de reprise en eau

Après séchage, nos éprouvettes ont été pesées à l'aide d'une balance OHAUS Pioneer de précision 0.1mg et, est noté m_0 la masse initiale du matériau sec. Les échantillons ont ensuite été disposés dans deux chambres climatiques MMM Group ClimaCell (voir Figure 2.13), l'une réglée pour une atmosphère à 50% d'humidité relative et une température de 70°C, l'autre à HR70% et toujours à 70°C. Le choix de 70°C comme température de conditionnement a été un compromis entre une température suffisamment élevée pour atteindre rapidemment le niveau de saturation en eau et une température assez basse pour éviter tout vieillissement hygrothermique (Adamczak, 1995; El-Mazry, 2013). A intervalles de temps réguliers, les éprouvettes sont extraites des enceintes climatiques et immédiatement pesées. On détermine ainsi la reprise en

masse d'eau W_c de l'échantillon par:

$$W_c = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \tag{2.5}$$

avec m_t la masse de l'échantillon au temps t, et m_0 la masse initiale du matériau sec.

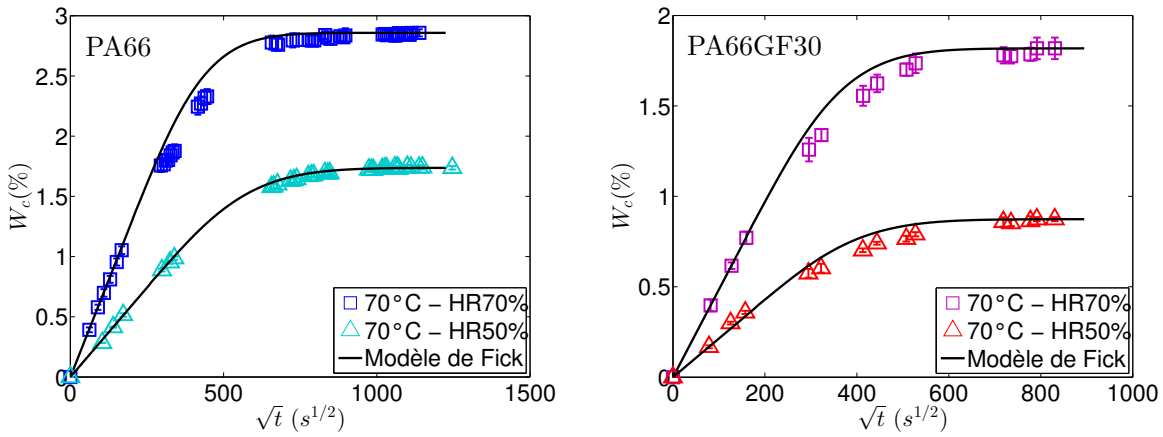


Figure 2.15: *Courbes de reprise en eau du PA66 et PA66GF30 à 70°C pour des valeurs d'humidité relative de 50% et 70%. Les cinétiques sont modélisées (courbes continues noires) à l'aide du modèle de Fick avec les paramètres présentés Table 2.3.*

La Figure 2.15 présente les courbes de sorption du PA66GF30 et du PA66 obtenues pour différents taux d'humidité relative, à la température de 70°C. A température constante, le matériau absorbe d'autant plus d'eau que l'humidité relative imposée est importante. En accord avec la littérature (Adamczak, 1995), la modèle de Fick semble bien adapté à la forme des courbes de sorption. Selon Crank (1975), une courbe d'absorption fickienne peut se décrire à l'aide de deux équations:

- Si $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} < 0.2$, i.e aux temps courts, pour la partie linéaire en début d'absorption:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \tag{2.6}$$

- Si $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} > 0.2$, pour la partie proche de la saturation:

$$\frac{M\,t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times e^{-\frac{Dt\pi^2}{h^2}} \tag{2.7}$$

avec M_t la masse totale d'eau absorbée au temps t, M_∞ la masse absorbée après un temps infini, h l'épaisseur de l'éprouvette et D le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau.

Afin de modéliser nos courbes expérimentales de sorption par le modèle de Fick, le coefficient de diffusion ainsi que la prise de masse à saturation doivent être identifiés. M_∞ est déterminé graphiquement à partir de la valeur sur le plateau de saturation. Le coefficient de diffusion D

est calculé à partir de la pente à l'origine des courbes de sorption et de l'Equation 2.6. Il vient:

$$D = \frac{h^2 \pi \ pente^2}{16} \tag{2.8}$$

Les paramètres de diffusion de l'eau dans le PA66GF30 et PA66 sont reportés dans la Table 2.3. $W_{c\infty}$ est la quantité d'eau absorbée à saturation par le matériau. $W_{c\infty}^{100\%}$ est le pourcentage d'eau absorbé ramené à 100% de matrice dans le cas du composite.

Conditions		PA66		PA66GF30		
$\%HR$	℃	D (m^2/s)	$W_{c\infty}$ (%)	D (m^2/s)	$W_{c\infty}$ (%)	$W_{c\infty}^{100\%}$ (%)
0	4h/110	/	<0.1	/	<0.1	<0.1
50	70	$2{,}3.10^{-12}$	1,74	$4{,}7.10^{-12}$	0,88	1,25
70	70	$4{,}0.10^{-12}$	2,80	$5{,}6.10^{-12}$	1,82	2,60

Table 2.3: *Récapitulatif des teneurs en eau $W_{c\infty}$ atteintes à l'équilibre du PA66 et PA66GF30 pour les différents conditionnements. La première ligne correspond aux données après séchage des échantillons pendant 4h à 110℃. Les coefficients de diffusion D du modèle de Fick sont également reportés.*

Pour un conditionnement équivalent, la matrice PA66 du composite à fibres de verre courtes absorbe moins d'eau que le PA66 pur (voir Table 2.3). Dans sa thèse, Adamczak (1995) explique cette disparité par une différence de gonflement entre le polymère et le composite. En effet, les évolutions du gonflement à saturation montre que le composite gonfle nettement moins que le polymère, même si celui-ci est ramené à 100% de matrice. La présence des fibres empêche la matrice du composite de gonfler et par conséquent la matrice peut accueillir moins d'eau que le polymère pur.

Après avoir atteint le plateau de saturation dans les chambres climatiques, les éprouvettes ont été placées dans des atmosphères confinées à respectivement 23℃ - HR50% et 23℃ - HR70%, afin de garantir la stabilité de la reprise en eau tout en évitant le vieillissement hygrothermique.

2.3 Caractérisation du comportement uniaxial du PA66GF30

Des essais de caractérisation uniaxiale ont deux vocations. Dans un premier temps, ils nous informent sur les gammes de contraintes applicables pour nos essais de fatigue, en fonction des différents paramètres (orientation, température et teneur en eau). Ensuite, ces courbes de réponses mécaniques serviront de base de données pour ajuster les paramètres matériau du futur modèle numérique du composite PA66GF30. Dans cette thèse, notre démarche s'inscrit dans un objectif de modélisation multi-échelles par élément fini du comportement du PA66GF30. Par conséquent, il est nécessaire de modéliser le comportement mécanique des deux constituants du composite: fibres de verre et matrice PA66. La fibre de verre étant linéaire élastique, aucun problème de modélisation n'est notable à ce niveau. En revanche, la modélisation des polymères semi-cristallin fait encore l'objet d'études avancées, tant leur comportement est complexe. Différentes lois de comportement existent dans la littérature, chacunes avec ses points forts et ses points faibles.

2.3.1 Dispositif expérimental

Les essais ont été menés sur une machine de traction électromécanique INSTRON 5866, équipée d'un capteur de force de capacité ±10kN. Des mors spécifiques pour les éprouvettes haltères type H2 ont été développés en interne au Centre des Matériaux. Les empreintes des têtes d'éprouvettes usinées dans les mors permettent d'assurer un bon alignement des échantillons suivant la direction de sollicitation. Le dispositif expérimental disponible au Centre des Matériaux est présenté sur la Figure 2.16.

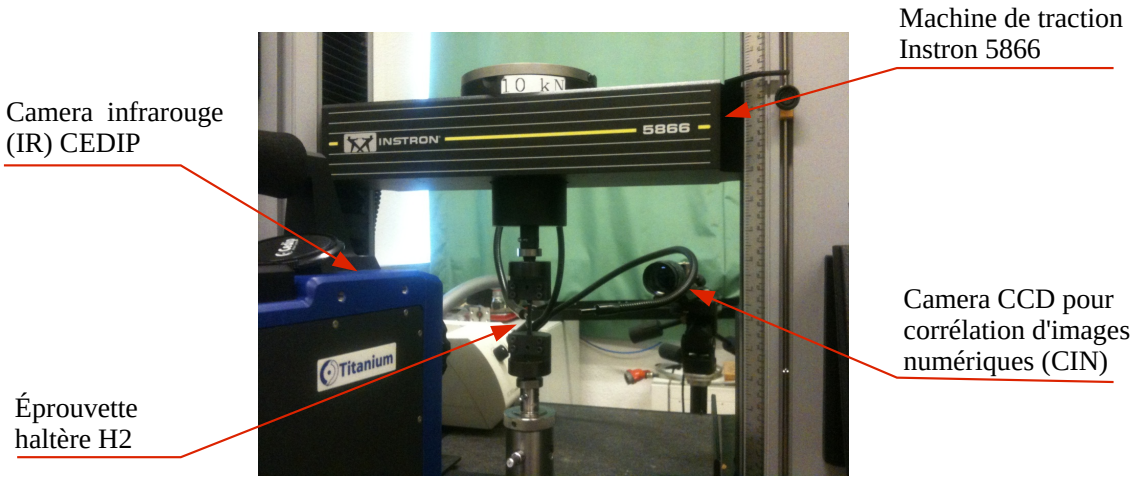


Figure 2.16: *Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation en traction uniaxiale.*

Les variations de température sur une face de l'éprouvette et le champ de déplacement sur l'autre, sont mesurables respectivement à l'aide d'une caméra infrarouge haute résolution FLIR Titanium® et d'une camera CCD visible ALLIED Pike® F-100 B. Les cameras sont disposées en face de la zone utile de l'éprouvette et leurs axes optiques sont maintenues perpendiculaires

à la surface de mesure. La sortie trigger de la machine Instron est utilisée pour déclancher de manière synchrone l'acquisition de la caméra CCD avec le démarage de l'essai de traction.

Compte tenu des cinétiques lentes de sorption et désorption de nos matériaux, il n'a pas été jugé nécessaire de développer une chambre climatique spécifique pour ce banc d'essais de caractérisation quasi-statique, où les tests réalisés sont relativement courts (maximum 2h). Un contrôle par pesée, avant et après essai, nous a tout de même permis de vérifier la stabilité en teneur en eau de nos échantillons au cours des essais. Enfin, une enceinte thermique INSTRON est également installée sur cette machine, permettant d'effectuer des essais dans un environnement allant d'une température de -100°C à +350°C.

2.3.2 Mesure des déformations

Deux catégories d'extensométrie existent pour suivre l'évolution des déformations lors d'un essai: avec contact (jauge de déformation résistive, extensomètre à couteaux...) ou sans contact (suivi de marqueurs points, suivi de grille, Corrélation d'Images Numériques (CIN), Moiré...).

2.3.2.1 Corrélation d'Images Numériques (CIN)

Parmi les techniques de mesure de déplacements ou de déformations actuelles, celles basées sur la corrélation d'images numériques font partie des plus intéressantes. A partir d'une caméra CCD reliée à un ordinateur afin de pouvoir acquérir et traiter les prises de vues réalisées, elle permet de visualiser les champs de déplacement, et donc, par extrapolation, les champs de déformation à la surface du matériau sollicité.

La surface de l'éprouvette observée par la caméra CCD est discrétisée en pixels. La caméra effectue des prises de vue, la première considérée comme image de référence, les suivantes considérées comme images déformées. La détermination du champ de déplacement est alors effectuée en trois étapes (Hild, 2004):

1. Définir la zone d'étude, qui n'est pas nécessairement toute l'image acquise,
2. Découper la zone d'étude en zones d'intérêt plus petites,
3. Corréler les zones d'intérêt.

Pour la troisième étape, la méthode de corrélation consiste à retrouver la position du motif qui ressemble le plus à chaque zone d'intérêt de référence, sur l'image déformée, et ainsi identifier son déplacement. La Figure 2.17 illustre le mécanisme de corrélation. A l'issue de cette étape, on obtient un champ de déplacement 2D en surface de l'éprouvette. Chaque vecteur de déplacement correspond au résultat de corrélation d'une zone d'intérêt. Pour obtenir de bons résultats, il faut que la surface soit la moins uniforme possible, et que les déplacements restent petits.

La Figure 2.17 présente un exemple de texture non uniforme de la surface de l'éprouvette. Cette texture est à la base du fonctionnement de la méthode de corrélation d'image. En effet, ces motifs sont essentiels pour pouvoir précisément reconnaître les différentes zones d'intérêt, sous

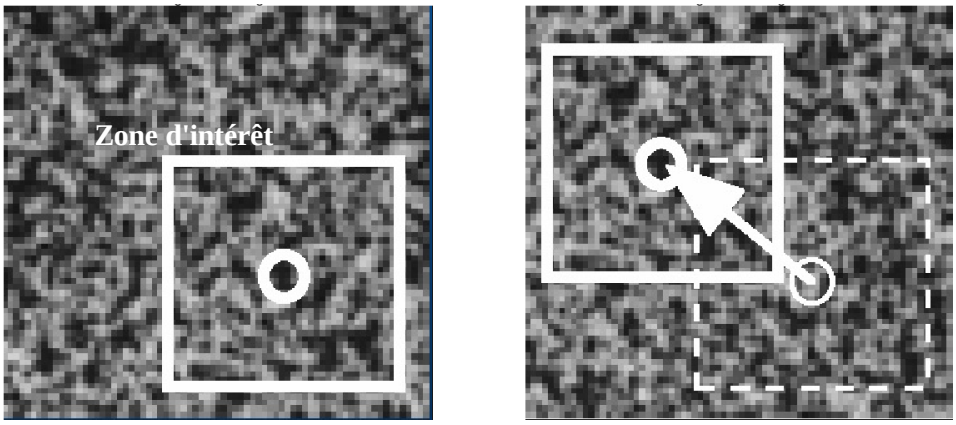


Figure 2.17: *Illustration du mécanisme de corrélation d'images numériques: une zone d'intérêt et son centre sont définis sur l'image de référence. Cette même zone est retrouvée sur l'image déformée et le vecteur déplacement de son centre est déterminé (Hild, 2004).*

réserve que les domaines d'observation comportent des «"marqueurs"» qui suivent passivement le mouvement. Ces marqueurs doivent alors:

- être présents sur l'ensemble du champ d'analyse,
- être bien visibles,
- être les plus fins possibles pour pouvoir traiter de domaines élémentaires les plus petits possibles et donc atteindre une bonne résolution spatiale du champ de déplacement,
- et surtout être les plus caractéristiques possibles pour éviter de confondre deux motifs qui pourraient se ressembler.

En régle générale, un marquage aléatoire de la surface est réalisé en appliquant un mouchetis de peinture sur la surface de l'échantillon testé, comme sur la Figure 2.17.

Dans le cadre de notre étude, le mouchetis a été produit à l'aide de bombes de peinture aérosol commerciales, de couleurs blanches mats et noires mats. De faibles pulvérisations de peinture noire sur la zone utile des éprouvettes ont été appliquées en alternance avec celles de peinture blanche, jusqu'à recouvrement de la surface. La superposition de ces couches minces et disparates de peintures produit un mouchetis finement résolu. Le résultat final peut être apprécié sur la première image à gauche de la Figure 2.18.

Le logiciel de corrélation d'images numériques CORRELI^{Q4}® , développé au LMT Cachan par F. Hild et ses collaborateurs, a été utilisé en post-traitement des essais mécaniques pour mesurer le champ de déplacement et en déduire les champs de déformation. Ce logiciel est basé sur une détermination multi-échelles par corrélation d'images d'un champ de déplacement de type "élément fini". Le champ de déplacement est d'abord déterminé sur une image de résolution grossière et des détails plus fins sont rajoutés au fur et à mesure que les évaluations sont obtenues de manière plus robuste et sure. Pour plus de précisions sur la méthode, nous invitons

le lecteur à se référer à Hild and Roux (2008). Les calculs de corrélation ont été faits pour une taille de zones d'intêret de 16x16 pixels. Compte tenu de la résolution de notre camera CCD, qui est de 1000x1000 pixels, l'incertitude sur nos calculs de déformations est estimée à 10^{-4}.

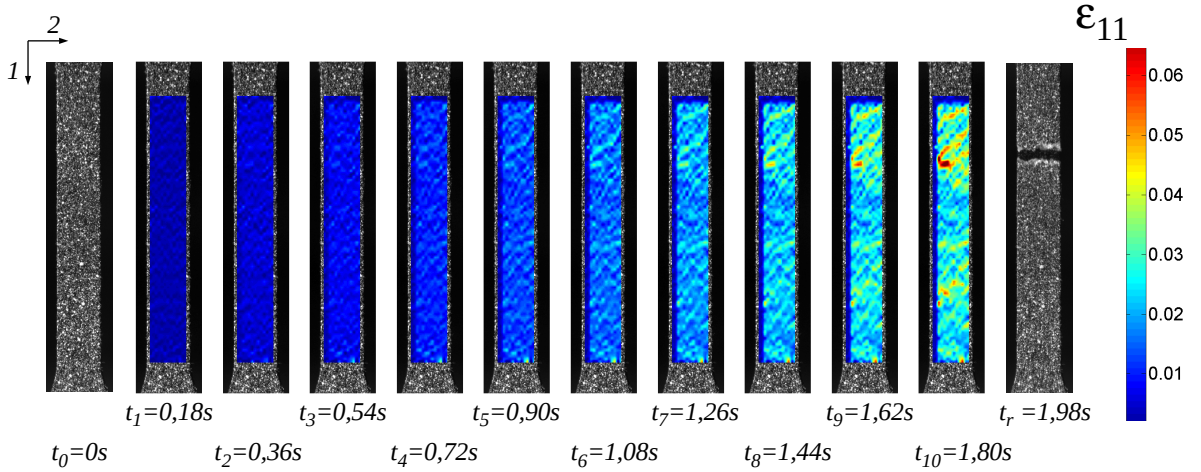


Figure 2.18: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - $3.10^{-2}s^{-1}$: Evolution du champ de déformation ε_{11} au cours d'un essai de traction à rupture, obtenu par correlation d'images numériques avec CORRELI^{Q4}®*

La Figure 2.18 présente un résultat de corrélation d'images numériques d'une éprouvette Longi. de PA66GF30, contenant 1,25% d'eau, soumise à une traction à $3.10^{-2}s^{-1}$ et 23°C. Le champ de déformation ε_{11} y est représenté, superposé sur les images de la zone utile de l'éprouvette, prises à différents instants au cours de l'essai.

Dès les premiers instants, le champ de déformation ε_{11} est hétérogène. En effet, sur l'image à l'instant t_3 (voir Figure 2.18), le champ présente un aspect "marbré", avec des zones plus claires, synonyme d'un plus haut taux de déformation, et des régions plus sombres. Ces fluctuations étant de plus grande amplitude que la précision, et réparties de manière uniforme sont le résultat de la nature hétérogène du matériau sollicité, qui est un composite thermoplastique à fibres courtes. Ce champ hétérogène de déformation va alors évoluer de manière homogène sur toute la surface de l'éprouvette au cours de l'essai, jusqu'à l'apparition de points de localisation. On les devine en jaune sur l'image à l'instant t_8 (voir Figure 2.18). Un de ces points est, d'ailleurs le lieu d'amorçage de la rupture (Instant t_{10} sur la Figure 2.18).
Cette technique de mesure nous renseigne donc sur les niveaux de déformations à une échelle locale, mettant en lumière l'hétérogénéité de celles-ci sur la surface sollicitée. Notre zone d'intêret de 16x16 pixels correspond à une surface de 350x350 μm^2, qui est de l'ordre de grandeur de la longueur moyenne des fibres. A long terme, ces résultats pourraient servir de base de données expérimentales pour l'identification des paramètres d'une loi constitutive à partir d'un modèle éléments finis de l'éprouvette de traction, et ainsi reproduire ces hétérogénéités. Cependant, ce post-traitement par CIN est coûteux en temps et il n'est pas nécessaire pour caractériser le com-

portement de notre matériau à l'échelle de l'éprouvette. Une mesure directe de la déformation à une échelle plus grande, par suivi de marqueurs par exemple, semble dans un premier temps plus appropriée à la caractérisation du comportement en traction du PA66GF30.

2.3.2.2 Vidéo extensométrie par suivi de marqueurs

Le principe de la mesure de déformation par suivi de marqueurs consiste à suivre les barycentres numériques de marqueurs optiques (tâches au feutre indélibile) placés sur la zone utile de l'éprouvette testée. La procédure permet d'obtenir les positions des taches à chaque configuration de l'éprouvette. Par différence des positions entre deux configurations, on peut calculer le déplacement de chaque tâche et déterminer soit la cinématique de l'éprouvette, si celle-ci subit un mouvement de corps rigide, soit la déformation entre deux tâches (Brémand et al., 2011).

Le programme ARIANE V3.6, développé en interne au Centre des Matériaux par J.C. Teissedre, a été utilisé en post-traitement des essais de caractérisation. Un marquage en croix de 7 tâches a été appliqué au centre de la zone utile des éprouvettes, comme illustré sur la Figure 2.19. La zone ainsi "marquée" représente 3 mm par 10 mm.

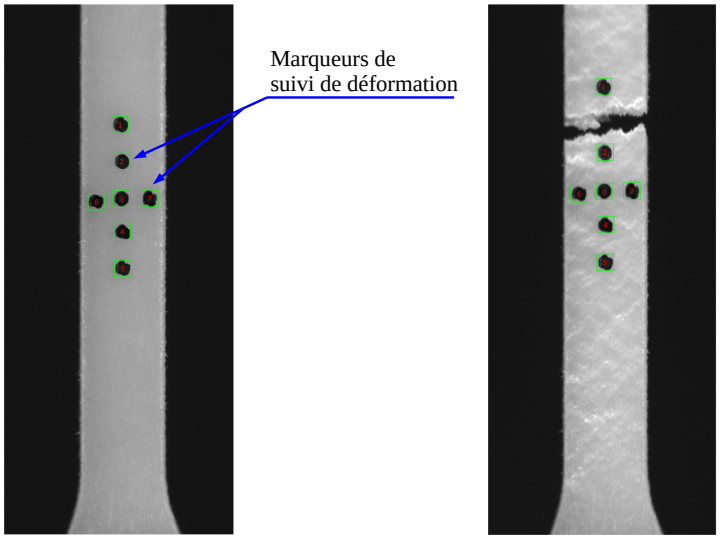


Figure 2.19: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - $3.10^{-2}s^{-1}$: Vidéo extensométrie par suivi de marqueurs. (a) Eprouvette de traction avec marquage 7 tâches initial. (b) Evolution du marquage en fin d'essai.*

Ce type de marquage permet *a posteriori* de choisir les marqueurs les mieux disposés par rapport à l'amorçage de la rupture, et de calculer la déformation vraie longitudinale ε_{11} et la déformation vrai transverse ε_{22} suivant l'Equation 2.9:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{2.9}$$

avec l_0 la distance initiale entre les deux marqueurs suivis, et l la distance mesurée à l'état déformé.

Les résultats des mesures de déformations obtenues par vidéo extensométrie ont été comparés à ceux issus de la corrélation d'images présentés précédemment. Cette comparaison effectuée sur deux essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, est illustrée sur la Figure 2.20.

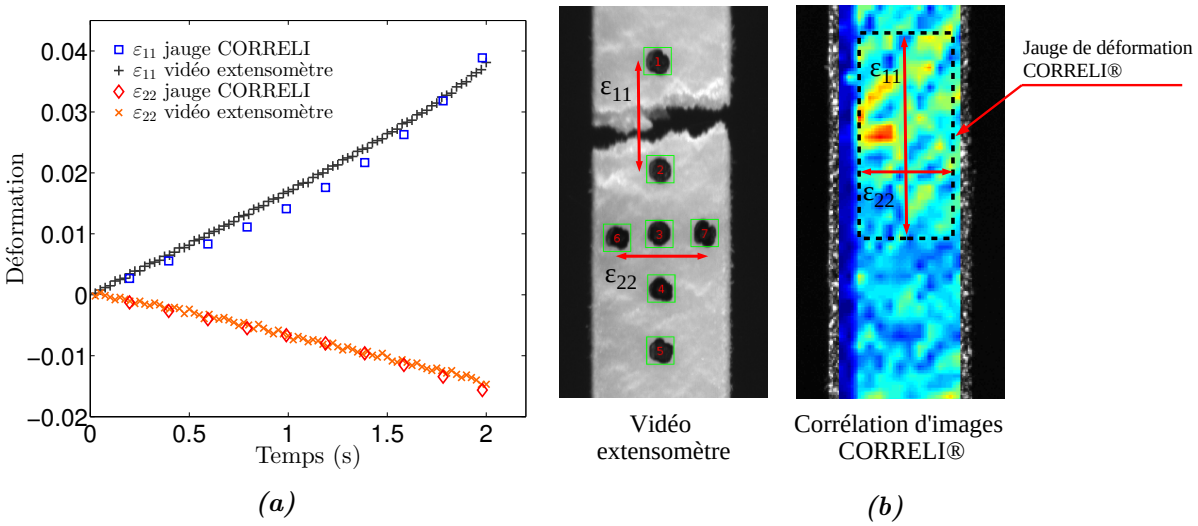


Figure 2.20: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - $3.10^{-2}s^{-1}$: (b) Définitions et (a) évolutions des déformations longitudinales et transverses obtenu par CIN et Vidéo extensométrie.*

Afin d'avoir des données comparables, une jauge virtuelle de déformation a été appliquée sur les résultats de CORRELI® (voir Figure 2.20b). Les déformations ε_{11} et ε_{22} sont obtenues en moyennant les valeurs des champs de déformations longitudinales et transverses sur une zone équivalente à l'espacement des marqueurs du vidéo extensomètre. Sur la Figure 2.20a, les déformations déterminées par les deux méthodes sont alors équivalentes.

Dans la suite de ce chapitre, les déformations exprimées seront issues des mesures par suivi de marqueurs, étant donné la facile mise en oeuvre de la vidéo extensométrie. Les mesures étant faites en post-traitement, les essais ont été pilotés en vitesses constantes de déplacement de traverse. Les vitesses de déformation ont été calculées *a posteriori*.

2.3.3 Réponses mécaniques sous chargements complexes

L'expression générale de la contrainte vraie, donnée par l'analyse des déformations principales dans les trois directions, est de la forme :

$$\sigma = \frac{F}{S_0 \exp\left(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}\right)} \tag{2.10}$$

avec S_0 la section initiale de l'éprouvette, et F la force appliquée. Cependant, notre montage expérimental ne nous donne pas accés à la mesure de la déformation principale dans la troisième direction ε_{33}. De ce fait, une hypothèse d'isotropie transverse a été faite, soit $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$.

L'expression de la contrainte devient alors:

$$\sigma = \frac{F}{S_0 \exp(2.\varepsilon_{22})} \tag{2.11}$$

Dans notre cas, l'hypothèse d'isotropie transverse est forte, compte tenu de la nature anisotrope de notre matériau composite. En effet, si on prend le cas d'une éprouvette Trans., la majorité des fibres sont orientées dans la direction transversale à la direction de traction. Ceci va alors limiter la déformation transverse ε_{22}, par rapport à la déformation dans le sens de l'épaisseur de l'éprouvette ε_{33}. A l'avenir, ce point expérimental pourrait être amélioré en utilisant un dispositif composé de deux caméras, ou d'un mirroir, afin de pouvoir mesurer la déformation ε_{33} à partir de l'acquisition des images de la tranche de l'éprouvette.

2.3.3.1 Tractions à rupture

Des essais de traction à vitesse de déplacement de traverse constante jusqu'à rupture de l'éprouvette ont été conduits. La Figure 2.21 présente le comportement mécanique d'éprouvettes Longi. de PA66GF30, contenant 1,25% d'eau, soumises à des tractions uniaxiales à différentes vitesses de déformation, à la température de 23°C.

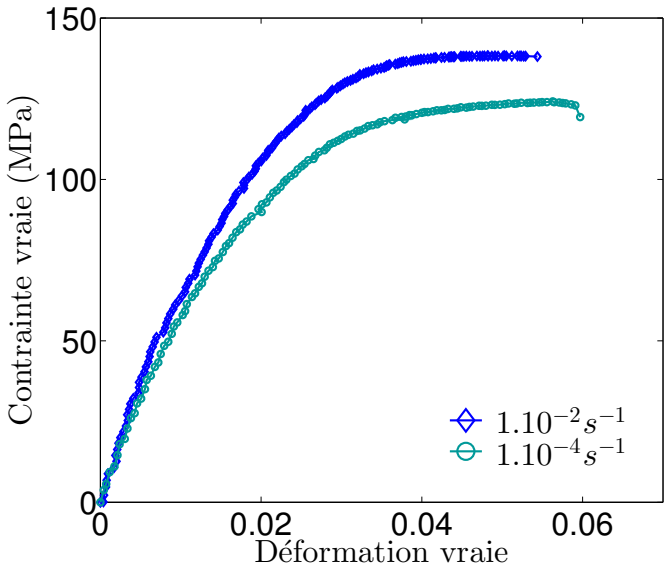


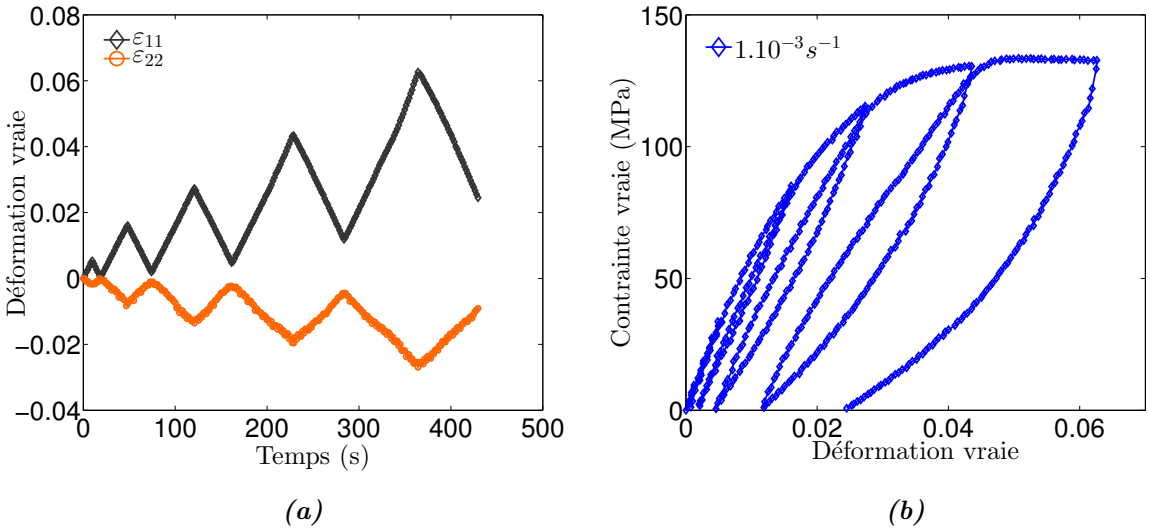
Figure 2.21: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C: Courbes Contraintes-Déformations du PA66GF30, illustrant le comportement non-linéaire et faiblement dépendant à la vitesse de sollicitation en traction.*

Le polyamide 6,6 renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes affiche une réponse mécanique particulièrement non-linéaire, dès les faibles déformations. De plus, une faible mais significative dépendance à la vitesse de déformation est visible sur la Figure 2.21. Notons ici que cette dépendance en vitesse peut dépendre des conditions de sollicitation et singulièrement de la vitesse, de la température et de l'hygrométrie, car la température de transition vitreuse dépendra de ces trois paramètres (voir Chapitre 3). Les conditions de la Figure 2.21 plongent

la matrice proche de son comportement visco élastique (i.e. transition α).

2.3.3.2 Charges-Décharges

Pour étudier la réponse de notre matériau à des sollicitations plus complexes, des essais cycliques ont été réalisés. Pour cela, des charges-décharges successives jusqu'à des déformations de 0.5%, 1.6%, 2.7%, 4.3% et 6.3% ont été appliquées. Les échantillons ont été déchargés à la même vitesse, entre chaques charges, jusqu'à force nulle. Le chargement cyclique est visible sur la Figure 2.22a.



(a) *(b)*

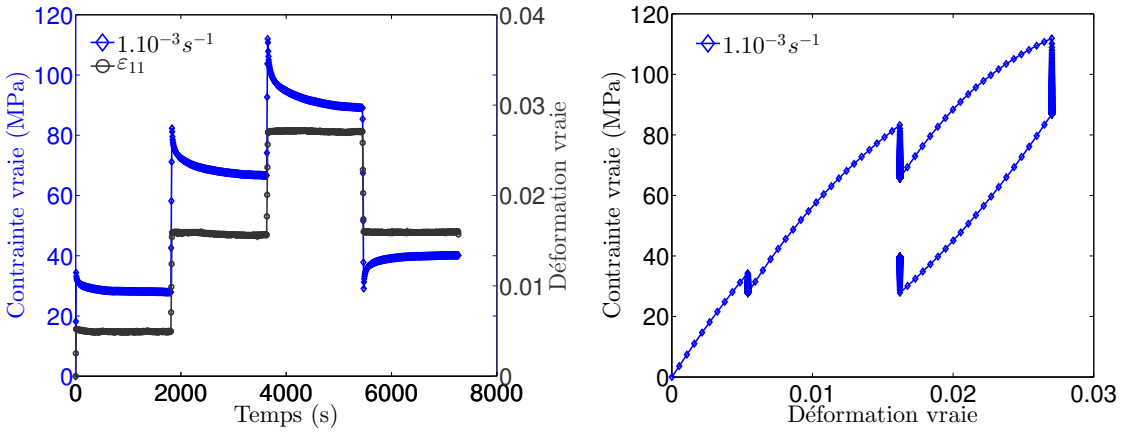
Figure 2.22: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: (a) Chargement cyclique appliqué à l'éprouvette et (b) réponse mécanique du PA66GF30 à l'essai de charges-décharges.*

Le comportement fortement anélastique, avec la formation de boucles d'hystérésis dès les faibles niveaux de déformation, est mis en évidence.

2.3.3.3 Charge-Décharge avec des relaxations intermédiaires

La dépendance en temps du comportement de notre matériau peut également être étudiée à l'aide du chargement décrit sur la Figure 2.23a (courbe noire), où une charge-décharge est intérrompue par des relaxations intermédiaires (de 30 minutes) aux niveaux de déformations de 0.5%, 1.6% et 2.7%.

Les résultats sur la Figure 2.23 dans le cas d'une éprouvette Longi. de PA66GF30, contenant 1,25% d'eau, à la température de 23°C, montrent que pendant les relaxations, la contrainte décroît lors de la phase de charge et augmente dans la phase de décharge. L'évolution de la contrainte durant les relaxations est tracée en bleu sur la Figure 2.23a. Notre matériau est le siège de processus viscoélastique dont les temps représentatifs peuvent dépasser les 30 minutes. L'évolution de la forme de la décroissance de la contrainte en fonction du temps suggère que le caractère visco élastique est dépendant du niveau de déformation.



(a) *(b)*

Figure 2.23: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - 1.10$^{-3}s^{-1}$: Essai de Charge-Décharge interrompu par des relaxations de 1800 s. (a) Chargement appliqué en déformation (courbe noire) et évolution de la contrainte au cours du temps (courbe bleue). (b) Courbe Contrainte-Déformation de réponse mécanique du PA66GF30 au chargement appliqué.*

Bien que la déformation ait été maintenue constante 30 minutes, nous ne pouvons identifier un état d'équilibre unique sur la Figure 2.23b. L'existence d'une hystérèse limite, renseigne sur la possible existance de processus viscoplastique en plus de la visco élasticité.

2.3.3.4 Auto-échauffement sous sollicitations

La caméra infrarouge de notre dispositif expérimental nous a permis d'effectuer des mesures de champ de température à la surface de nos éprouvettes au cours d'un essai de traction.

Le principe de la mesure par thermographie infrarouge repose sur l'évaluation du flux infrarouge rayonnant depuis un corps chaud à l'aide d'une caméra possédant un capteur sensible à cette bande spectrale. Ce flux est la somme de trois contributions:

- une fraction ρ de flux réfléchi par le matériau,
- une fraction τ de flux transmis à travers le matériau,
- une fraction ϵ de flux émis par le matériau.

La part de flux émis permet la mesure de la température du matériau. Selon la loi de conservation de lénergie, on a:

$$\rho + \tau + \epsilon = 1 \tag{2.12}$$

Les contributions dues à la réflection et la transmission doivent donc être réduites afin que l'émissivité ϵ soit la plus grande possible. Pour cela, la surface de mesure de notre éprouvette a été peinte avec une bombe de peinture noire mat afin d'augmenter l'émissivité jusqu'à la valeur de 0,94.

La courbe d'étalonnage fournie par le fabricant de la caméra a été utilisée pour la conversion des valeurs numériques brutes en températures, après correction des non-uniformités (NUC) du détecteur à l'aide d'une NUC 2 points. La précision de mesure selon le fabricant est de 20mK, avec une erreur de mesure de 2%.

La Figure 2.24 présente les résultats du suivi de la température à la surface de la zone utile d'une éprouvette Longi. de PA66GF30, contenant 1,25% d'eau, lors d'un essai de traction à la vitesse de $3.10^{-4}s^{-1}$ et la température de 23°C.

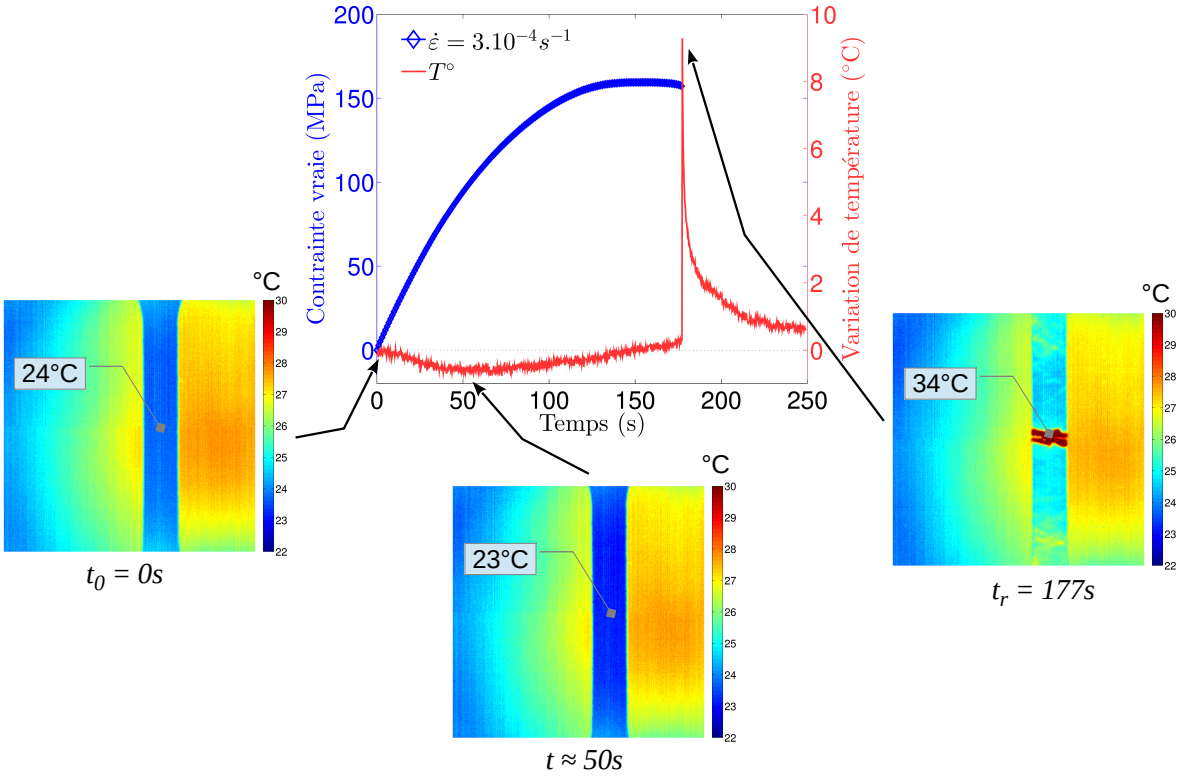


Figure 2.24: *PA66GF30 Longi - 1,25%eau - 23°C - $3.10^{-4}s^{-1}$: Evolution de la variation de température en un point de la surface de mesure au cours d'un essai de traction.*

Les cartographies infrarouges montrent une évolution homogène de la température sur toute la surface de la zone utile de l'éprouvette, jusqu'au moment de la rupture où l'on observe alors une zone chaude au niveau de la fracture. La courbe rouge sur la Figure 2.24 présente l'évolution de la variation de température du point repéré sur les images IR. Après une phase de refroidissement de l'ordre de 1°C associée à la thermo-élasticité, la température augmente avec l'apparition de phénomènes dissipatifs. Les températures étant mesurées en surface, elles sont certainement plus élevées au coeur de l'éprouvette. En effet, lors de la rupture, nous avons sur un instant très court accès à la température sur les surfaces libres crées par la fracture (image de droite sur la Figure 2.24). On constate à cet endroit une élévation de la température de l'ordre de 10°C.

Ces observations soulèvent la question de la température réelle à laquelle est caractérisé le matériau. En effet, vue la nature thermoplastique de la matrice polyamide, une évolution de la température au cours de l'essai peut faire évoluer son comportement de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique selon la proximité de sa température de transition α. La prise en compte de ce couplage thermomécanique sera un élément important dans la création d'un modèle numérique du comportement du PA66GF30.

Les influences de l'orientation des fibres, de la température et de la teneur en eau sur le comportement du PA66GF30 soumis aux chargements présentés ci-dessus ont ensuite été étudiées.

2.3.4 Influence de l'orientation des fibres

La Figure 2.25 présente le comportement à 23°C du PA66GF30 contenant 0,10% d'eau, lorsque soumis à une traction uniaxiale à la vitesse de déformation initiale de $1.10^{-2}s^{-1}$ pour les trois orientations de prélèvement des éprouvettes par rapport à la direction d'injection. Comme attendu, le matériau a un comportement non-linéaire fortement anisotropique. A iso-déformation, l'éprouvette Longi., extraite dans la direction parallèle au sens d'injection de la plaque, développe le plus haut niveau de contrainte. Ce constat est en accord avec la distribution des orientations de fibres dans le composite, où la majorité des fibres dans l'épaisseur de la plaque sont orientées suivant la direction de l'écoulement d'injection. A l'inverse, dans le cas de l'éprouvette Trans., le composite offre un comportement plus déformable, pouvant atteindre des déformations de l'ordre de 10% (voir Figure 2.25).

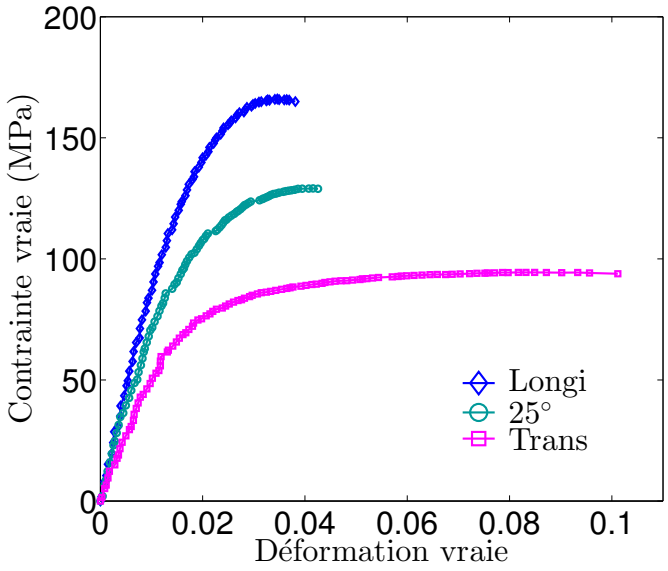


Figure 2.25: *PA66GF30 - 0.1%eau - 23°C - $1.10^{-2}s^{-1}$: Tractions uniaxiales illustrant le comportement anisotropique.*

L'influence de l'orientation des fibres sur la réponse mécanique lors des essais de Charges-Décharges est visible sur la Figure 2.26. Les tests ont été réalisés sur des éprouvettes sèches, à 23°C et à une vitesse de $1.10^{-3}s^{-1}$. On observe que les ouvertures des boucles respectives sont sensiblement équivalentes d'une éprouvette à l'autre. En revanche, leurs inclinaisons diffèrent, avec des boucles de plus en plus inclinées de l'éprouvette Longi. vers l'éprouvette Trans., conséquence des différences de raideur dues à l'orientation des fibres. Les déformations rémanentes lors des décharges jusqu'à charge nulle ne sont pas influencées par l'orientation des fibres, les différentes courbes se superposent en ces points.

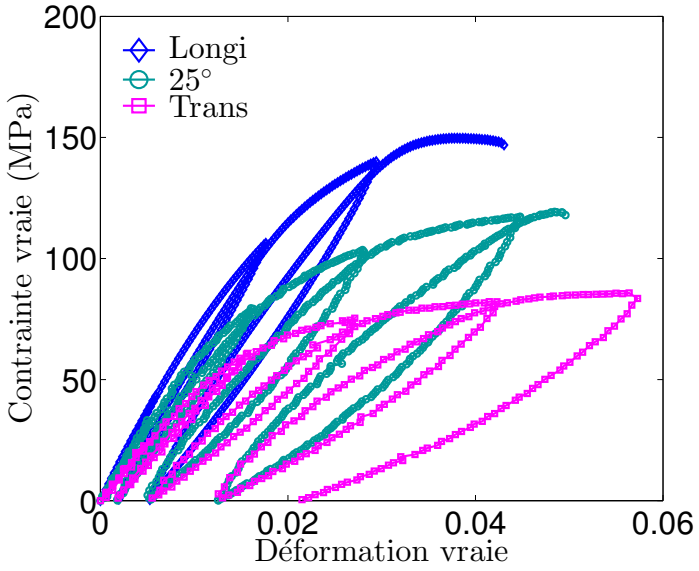


Figure 2.26: *PA66GF30 - 0.1%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: Effet de l'orientation des fibres sur la réponse cyclique.*

Les évolutions des contraintes de relaxation en fonction du temps pour les trois orientations de fibres sont présentées sur la Figure 2.27. Pour cela, des essais de Charge-Décharge avec des relaxations intermédiaires ont à nouveau été réalisés sur des éprouvettes contenant 0.1%eau, à 23°C et $1.10^{-3}s^{-1}$. La modification de l'orientation des fibres par rapport à la direction de chargement ne semble pas modifier les processus dépendants du temps. En effet, à chaque palier de relaxation, la forme de la courbe de décroissance des contraintes au cours du temps est la même quelle que soit l'orientation de l'éprouvette.

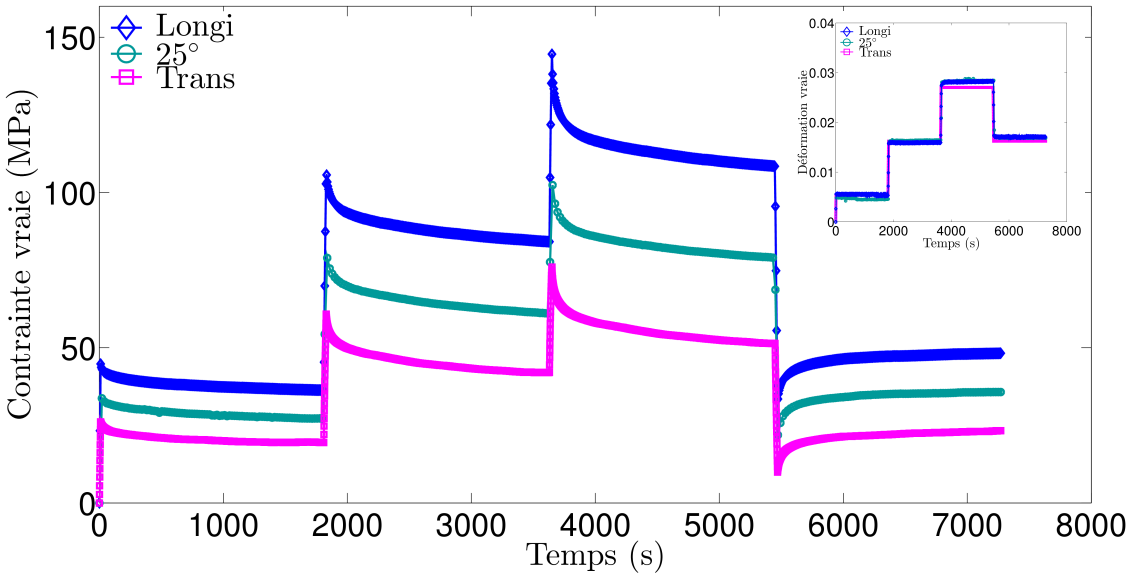


Figure 2.27: *PA66GF30 - 0.1%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: Effet de l'orientation des fibres sur les processus de relaxation du PA66GF30.*

De ces observations nous pouvons conclure que le comportement anélastique (visco élastique et viscoplastique) semble être lié à la matrice. L'orientation des fibres semble, quant à elle, modifier essentiellement le "module" apparent du matériau.

2.3.5 Influence de la température et de la teneur en eau

La température est connue pour être un facteur très influent sur la tenue mécanique du PA66GF30. Un exemple de résultats de tractions uniaxiales réalisées à 23°C et 100°C sur des éprouvettes Longi. de PA66GF30 est présenté sur la Figure 2.28. Les essais ont été réalisés à la vitesse de $2,5.10^{-2}s^{-1}$, sur des échantillons contenant 1.25%eau.

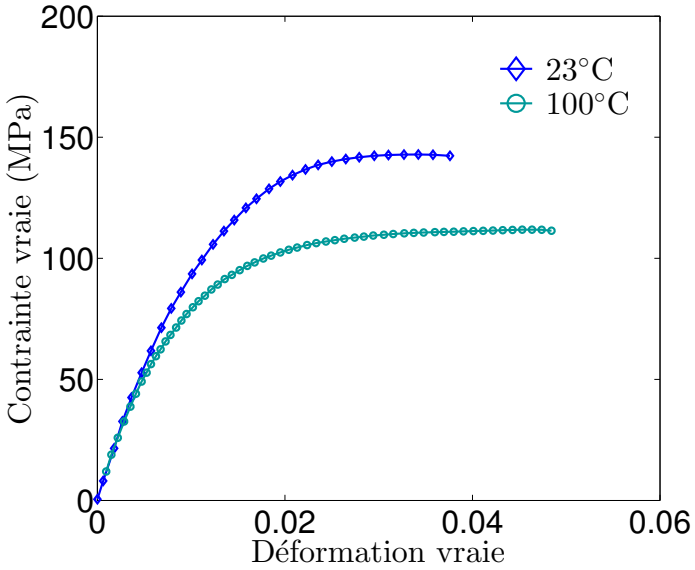


Figure 2.28: *PA66GF30 Longi - 1.25%eau - $2,5.10^{-2}s^{-1}$: Effet de la température sur la réponse en traction uniaxiale du PA66GF30.*

La modification de la température va introduire une modification du comportement de la matrice PA66. En effet, l'augmentation de la température induit le passage d'un comportement vitreux à un comportement caoutchoutique du polyamide 6,6. Cette transition se traduit sur la Figure 2.28 par un adoucissement de la réponse mécanique, avec une augmentation de l'allongement à rupture de l'éprouvette.

Un autre paramètre affectant particulièrement la tenue mécanique de cette classe de matériau, est la reprise en eau de la matrice polyamide. L'influence des différents conditionnements des éprouvettes sur le comportement mécanique, a donc été étudié au travers des essais de caractérisation, et les résultats sont présentés ici.

Les courbes de réponses mécaniques à des essais de traction rupture, sur des éprouvettes de PA66GF30 Longi.présentant trois teneurs en eau différentes, sont visibles sur la Figure 2.29. Les essais ont été conduits à 23°C et à la vitesse initiale de $1.10^{-4}s^{-1}$. La dépendance à la teneur en eau est mise en évidence. La reprise en eau a pour conséquence une diminution de la tenue mécanique du PA66GF30, accompagnée d'une augmentation de l'allongement à rupture.

Les effets de l'eau sont très proches de ceux de la température. Dans ce cas, on parle d'effet plastifiant de l'eau sur le comportement de la matrice PA66. Le lecteur est invité à se référer au Chapitre 3 pour des précisions sur ces aspects.

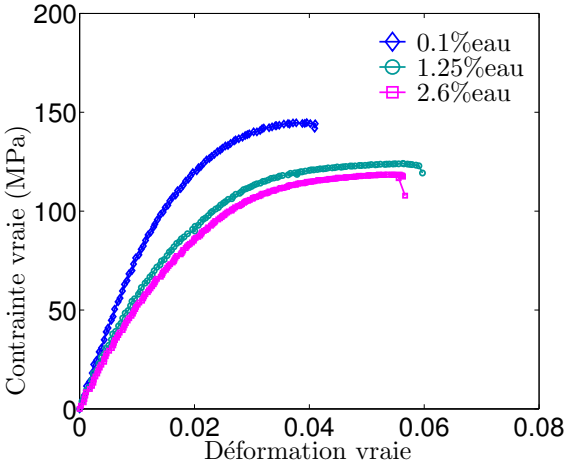


Figure 2.29: *PA66GF30 Longi - 23°C - $1.10^{-4}s^{-1}$: Effet de la teneur en eau de la matrice PA66.*

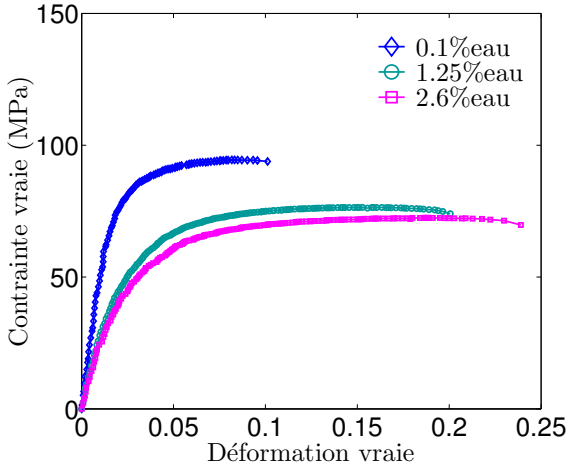


Figure 2.30: *PA66GF30 Trans - 23°C - $1.10^{-2}s^{-1}$: Effet de la teneur en eau de la matrice PA66.*

Les courbes sur la Figure 2.29 indiquent que la contrainte diminue non-linéairement avec l'augmentation de la reprise en eau. En effet, l'écart entre une éprouvette sèche (0,1%eau) et des éprouvettes contenant 1,25%eau ou 2,6%eau est important, tandis qu'entre les courbes pour 1,25%eau et 2,6%eau la différence est faible mais significative. Les résultats concernant des éprouvettes Trans. présentés sur la Figure 2.30 mènent aux mêmes conclusions.

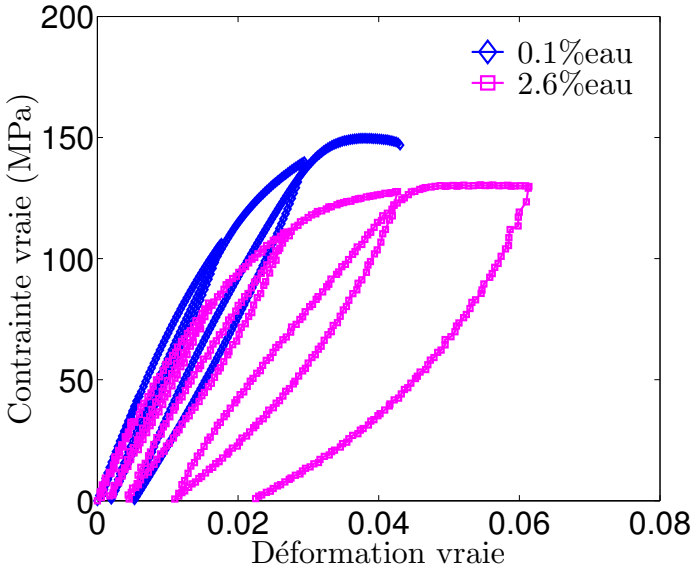


Figure 2.31: *PA66GF30 Longi - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: Effet de la teneur en eau sur la réponse mécanique à un essai de Charges-Décharges.*

L'effet de l'eau sur le comportement cyclique du PA66GF30 est visible sur la Figure 2.31. L'adoucissement de la réponse mécanique de l'éprouvette contenant 2,6%eau se traduit par l'augmentation de l'inclinaison des boucles d'hystérésis. Un élément important observé est la variation de la déformation rémanente, lors des décharges, d'une teneur en eau à l'autre. En effet, la déformation à charge nulle après la décharge est plus faible dans le cas d'une teneur en eau de 2,6%eau, bien que les décharges aient été réalisées à la même vitesse. La Figure 2.32 nous renseigne sur l'effet de l'eau sur les processus dépendant du temps mis en jeu dans la déformation du PA66GF30.

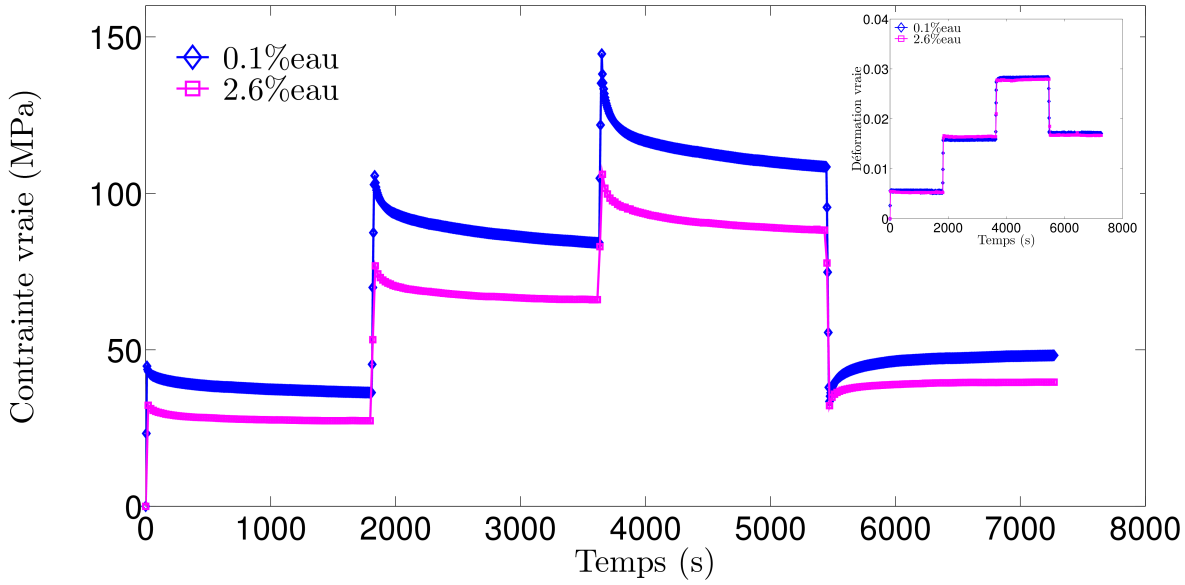


Figure 2.32: *PA66GF30 Longi - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: Effet de la teneur en eau sur la relaxation de contrainte du PA66GF30.*

On remarque immédiatement que les courbes de relaxation sur la Figure 2.32 ne sont pas équivalentes d'une teneur en eau à l'autre. Evidemment, les niveaux de contrainte atteints aux paliers de déformations ne sont pas égaux, mais en plus la forme de la décroissance de contrainte de relaxation n'est pas la même. Cette modification de la composante visqueuse du comportement mécanique du PA66GF30 peut expliquer l'évolution de la déformation rémanente observée lors des essais de Charges-Décharges. En effet, dans le cas de l'éprouvette contenant 2,6%eau, la composante viscoélastique semble moins forte, puisque la contrainte évolue plus rapidement vers un état d'équilibre. Ainsi, lors de la décharge, la contribution visqueuse dans la déformation rémanente sera moins importante, expliquant pourquoi la valeur observée est plus grande dans le cas de l'éprouvette à 0,1%eau.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes donc proposés d'appliquer un modèle déjà existant au Centre des Matériaux, afin de reproduire le comportement de notre matrice PA66, dont nous venons de voir qu'elle marque fortement le comportement du composite. Les paramètres matériau de la loi de comportement ont été identifés sur des courbes de caractérisation, obtenues avec les mêmes types d'essais réalisés sur le PA66GF30.

2.4 Modélisation du comportement uniaxial de la matrice PA66

2.4.1 Comportement uniaxial de la matrice PA66

Le dispositif expérimental mis en place pour l'étude du PA66GF30 a été utilisé afin de caractériser la matrice PA66. Pour cela, les essais présentés précédemment (Traction, Charges-Décharges et Charge-Décharge interrompue par des relaxations intermédiaires) ont été réalisés à 23°C sur des éprouvettes de polyamide 6,6 contenant 1,74%eau.

Le résultat des tractions uniaxiales à deux différentes vitesses de sollicitation est présenté sur la Figure 2.33. Les essais ont été interrompus avant l'apparition de la localisation de la déformation.

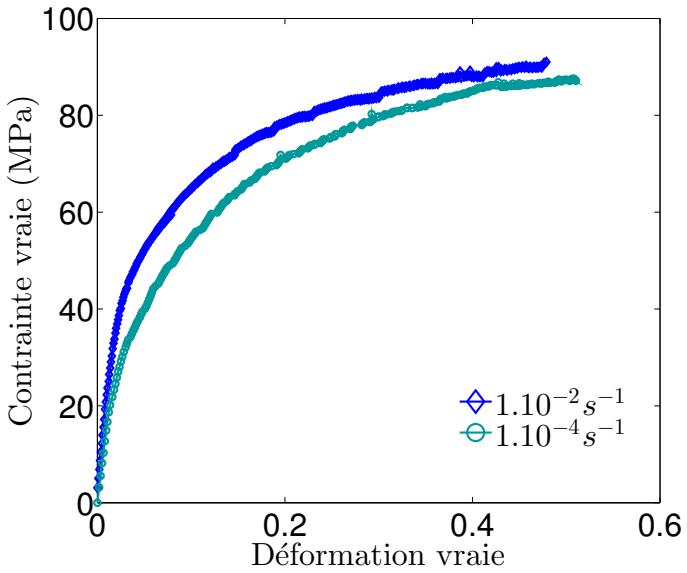
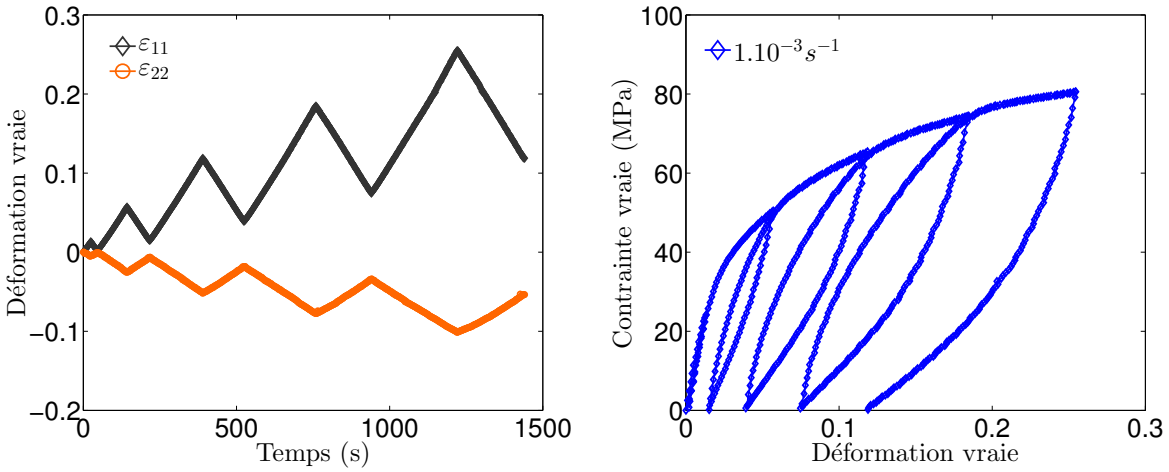


Figure 2.33: *PA66 - 1,74%eau - 23°C: Courbes Contraintes-Déformations du PA66, illustrant le comportement non-linéaire et dépendant de la vitesse de sollicitation.*

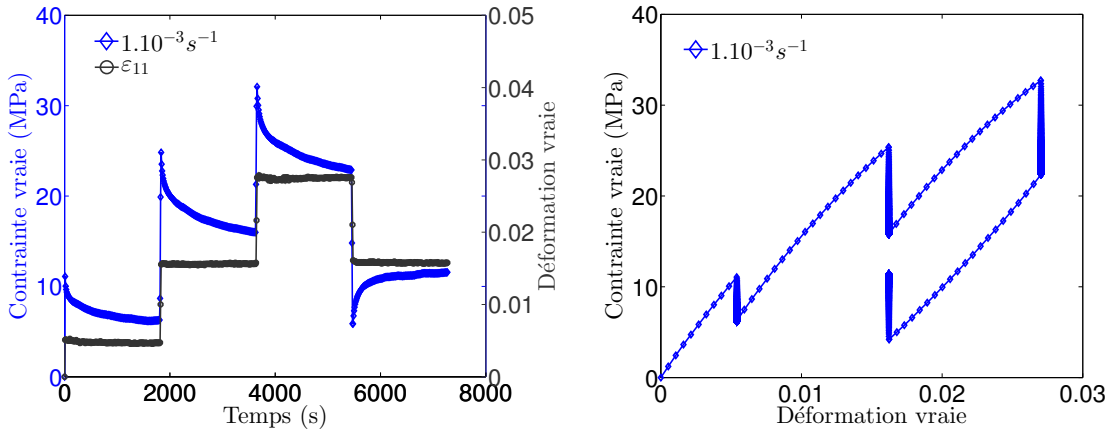
Le polyamide 6,6 a donc un comportement mécanique particulièrement non-linéaire dès les faibles niveaux de déformations, et dépendant de la vitesse. Les déformations atteintes sont bien plus importantes dans le cas du PA66 que du PA66GF30. Ainsi, pour les essais de Charges-Décharges, nous avons adapté les valeurs de déformations à partir desquelles les décharges ont été réalisées (1.3%, 5.7%, 12.0%, 18.5% et 25.5%). Le chargement cyclique appliqué est visible sur la Figure 2.34a.



(a) *(b)*

Figure 2.34: *PA66 - 1,74%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: (a) Chargement cyclique appliqué à l'éprouvette et (b) réponse mécanique du PA66 à l'essai de charges-décharges.*

La Figure 2.34b montre la réponse mécanique du PA66 lors d'un chargement cyclique. De larges boucles d'hystérèses sont observables. Sur la Figure 2.35 sont présentés les résultats de l'essai de multi relaxations. Les niveaux de déformations appliqués pour les relaxations sont de 0.5%, 1.6% et 2.7%, et la durée des paliers est de 1800 s (voir courbe noire Figure 2.35a). Un comportement fortement dépendant du temps est mis en évidence, tout comme pour le PA66GF30.



(a) *(b)*

Figure 2.35: *PA66 - 1,74%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: Essai de Charge-Décharge interrompu par des relaxations de 1800 s. (a) Chargement appliqué en déformation (courbe noire) et évolution de la contrainte au cours du temps (courbe bleue). (b) Courbe Contrainte-Déformation de réponse mécanique du PA66 au chargement appliqué.*

Avec un peu de recul, le comportement mécanique du PA66GF30 en réponse aux sollicitations de traction, est de la même forme que celui de sa matrice PA66. Bien évidemment, les différences se trouvent au niveau des gammes de contraintes et de déformations développées au cours des essais. Les niveaux d'efforts générés par le composite sont bien plus élevés que dans le cas du PA66 seul, qui lui, en revanche, atteint des déformations plus importantes.

2.4.2 Présentation d'une loi de comportement pour polymères semi-cristallins (Detrez et al., 2010)

Dans sa thèse, Detrez (2008) a étudié les mécanismes de déformation de trois polymères semi-cristallins à morphologie sphérolitique (le polybutène (PB), le polycaprolactone (PCL) et le polyamide 6 (PA6)). Ses travaux ont débouché sur l'identification d'une loi d'endommagement unique pour les trois matériaux, et sur la création d'une loi de comportement.

Nous nous proposons ici de présenter de manière succinte son modèle et quelques résultats obtenus. Le lecteur pourra trouver plus de détails dans la thèse de Detrez (2008), ainsi que dans les deux articles qui en sont issus: Detrez et al. (2010) et Detrez et al. (2011).

2.4.2.1 La fragmentation cristalline à l'origine d'un couplage endommagement / plasticité dans les polymères semi-cristallins

Ses observations *in situ* par Microscopie à Force Atomique (AFM) des mécanismes de déformation ont mis en évidence des processus de micro-craquelures et de fragmentations lamellaires au coeur des sphérolites. Ces mécanismes conduisent tous deux à la texture fibrillaire. Detrez (2008) propose une illustration sur la Figure 2.36 de la chronologie de ces mécanismes lors d'un essai de traction.

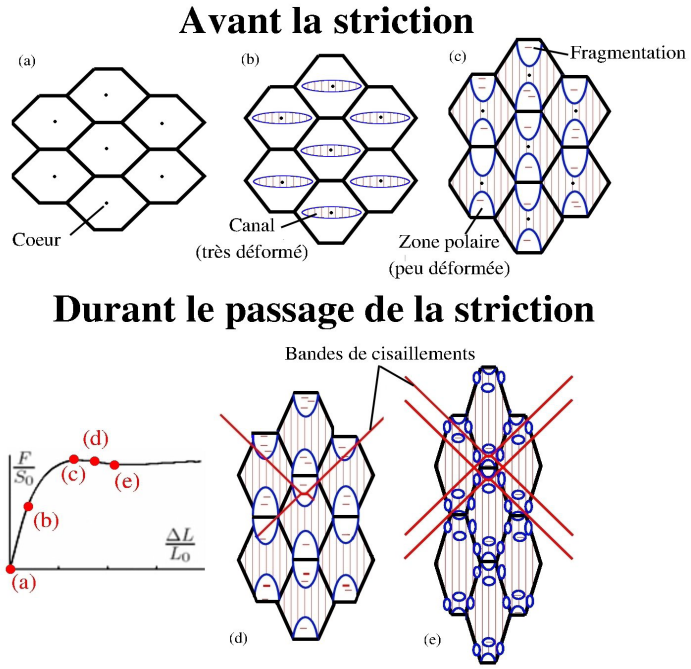


Figure 2.36: *Chronologie des mécanismes de déformations: (a) groupe de sphérolites non déformés; (b) début de la plasticité au coeur des sphérolites par ouverture des canaux (c) sommet du crochet de traction, propagation des canaux de coeur en coeur; (d) émergence des bandes de cisaillement; (e) destruction des zones polaires; d'après Detrez (2008).*

Ces mécanismes sont à l'origine d'une dégradation des propriétés mécaniques et d'une déformation permanente dans le cas des trois matériaux. Il est alors conclu que la fragmentation cristalline est à l'origine d'un couplage endommagement/plasticité dans les polymères semi-

cristallins à structure sphérolitique.

Une méthode est proposée pour quantifier cet endommagement à partir d'essais unidirectionnels. Elle se base sur des essais de Charges/Décharges pour mesurer l'évolution au cours du chargement de la perte de module et de la déformation plastique associée, comme pour l'étude des métaux. Le module élastique effectif, E, est évalué à partir de la pente des cycles charges/décharges, alors que la déformation plastique ε_p est déterminée à partir de la déformation résiduelle après les décharges. L'endommagement mécanique D, d'un matériau ayant un module élastique initial E_0, est défini comme:

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \tag{2.13}$$

Cependant, une limite réside dans l'évaluation de cet endommagement à cause de la nature visco élastique du matériaux qui rend les mesures du module d'Young et de la déformation plastique délicates et dépendentes de la vitesse.

Pour y remédier, Detrez (2008) propose de travailler en contrainte relaxée, i.e. corrigée d'une contribution visqueuse. Cette dernière σ_v est estimée par un modèle de Maxwell généralisé et est soustraite à la contrainte expérimentale σ. La Figure 2.37b présente l'évolution de la contrainte dite relaxée $\widetilde{\sigma} = \sigma - \sigma_v$ après soustraction de la contribution visqueuse σ_v de la courbe de Charges/Décharges de la Figure 2.37a. Les boucles d'hystérèse résiduelle sont quasiment "refermées". La déformation plastique ε_p et le module sont alors l'abscisse initiale et la pente de la droite moyenne décrite par cette boucle. Dès lors, la perte de module D est accessible.

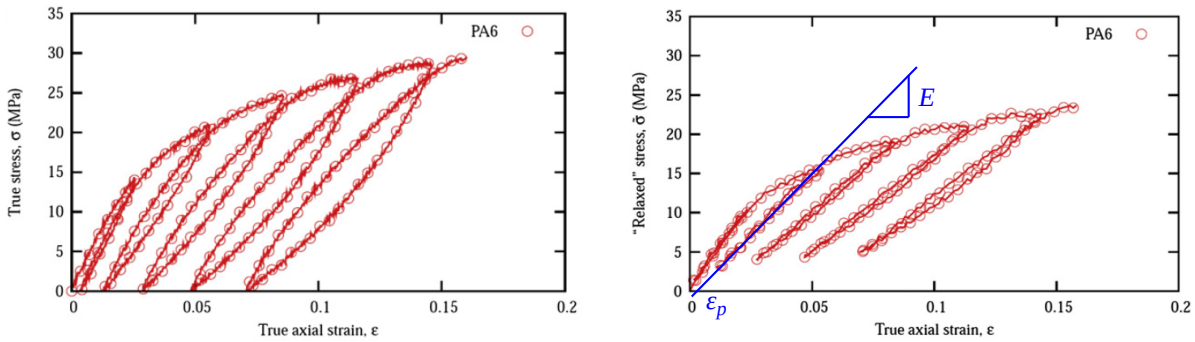


Figure 2.37: *(a) Courbe contrainte-déformation du PA6 sous chargement cyclique et (b) évolution de la contrainte relaxée correspondante après soustraction de la contribution visqueuse, d'après Detrez et al. (2011).*

La Figure 2.38 montre que les évolutions de la variable d'endommagement D en fonction du niveau de déformation plastique ε_p pour les trois matériaux envisagés par Détrez, suivent une même tendance. On observe une forte augmentation aux faibles déformations plastiques suivi d'un plateau de saturation. Le paramètre D est alors interpolé par une loi phénoménologique $D(\varepsilon_p)$ pour traduire cette évolution:

$$D = \alpha \left(1 - \exp\left(-\beta.\varepsilon_p\right)\right) \tag{2.14}$$

Ce modèle d'endommagement présentant une bonne efficacité nous avons décidé de l'utiliser dans notre cas couplé à un modèle visco-élasto-plastique schématisé Figure 2.40.

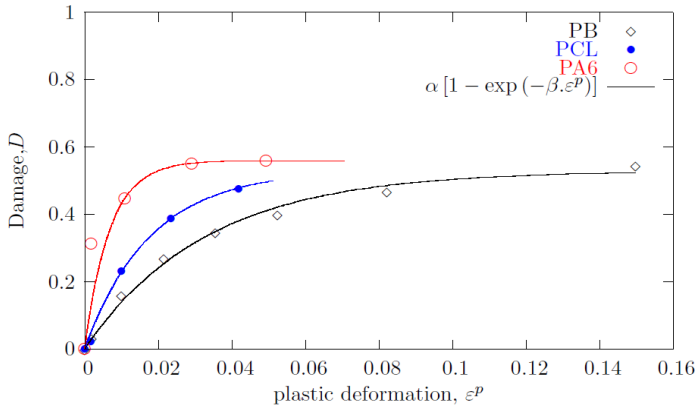


Figure 2.38: *Modélisation de l'évolution de l'endommagement D en fonction de la déformation plastique ε_p dans le cas de trois polymères semi-cristallins d'après Detrez et al. (2010).*

2.4.2.2 Un modèle visco-élasto-plastique endommageable formulé en grande transformation

A l'état fondu, les chaînes macromoléculaires d'un polymère semi-cristallin forment un réseau enchevêtré. Le schéma structurel proposé par Fischer (1985) (Figure 2.39) suppose que la croissance sphérolitique des lamelles mono-cristallines lors de la solidification conduit à un bridage des chaînes enchevêtrées n'y participant pas. Etabli à partir d'observations par diffusion des neutrons aux petits angles, le modèle de Fischer met en évidence la présence de macromolécules qui participent à plusieurs lamelles cristallines à la fois. Des segments de chaîne sont alors liés aux lamelles adjacentes. Localement, le réseau cristallin génère des points d'attache du réseau macromoléculaire, renforçant l'idée d'un réseau enchevêtré bridé.

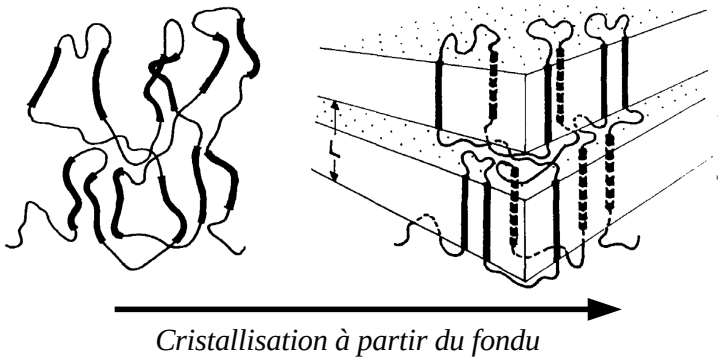


Figure 2.39: *Schéma structurel de la cristallisation des chaînes macromoléculaires dans un polymère semi-cristallin, d'après Fischer (1985).*

A l'échelle du sphérolite, la déformation globale est la somme de la contribution du réseau macromoléculaire et de la contribution des forces cohésives du cristal. Le modèle rhéologique 1D

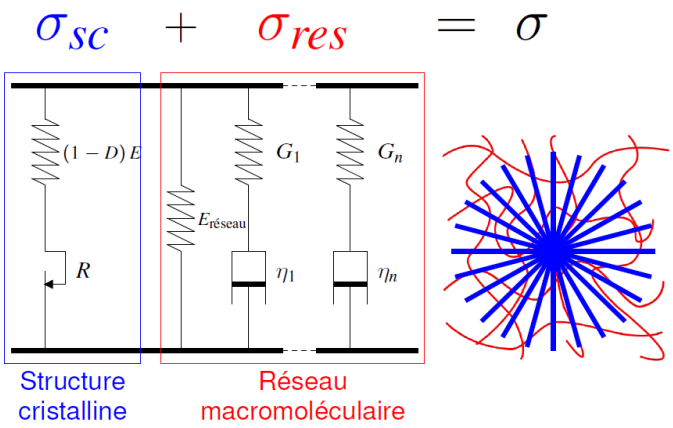


Figure 2.40: *Schéma structural d'un polymère semi-cristallin vu comme un réseau macromoléculaire bridé par la structure cristalline et modèle rhéologique associé, d'après Detrez et al. (2010).*

proposé par Detrez (2008) (Figure 2.40) est ainsi la combinaison d'une branche représentant la structure cristalline, en parallèle avec une branche pour le réseau macromoléculaire. Le processus de fragmentation cristalline a pour conséquence un diminution de la contribution des forces cohésives. Cet effet est retranscrit au travers de la variable d'endommagement D sur la branche cristalline élasto-plastique, tandis qu'il est établi que la contribution visqueuse est portée par les branches du réseau macromoléculaire.

Ce modèle mis en oeuvre par Détrez comporte 12 paramètres matériaux à identifier. Ces paramètres sont les éléments caractéristiques des phénomènes élastiques, visqueux, plastiques et d'endommagement mis en jeux. Les paramètres visqueux sont identifiés sur un essai de relaxation. Les paramètres d'écrouissage, d'endommagement, d'élasticité du réseau et de la structure cristalline, sont identifiés conjointement sur les essais cycliques et les essais monotones. Enfin, les paramètres sont tous réajustés en même temps sur tous les essais, *via* un algorithme d'optimisation du type Levenberg-Marquardt. Les résultats de son identification sur des échantillons de PA6 sont présentés sur la Figure 2.41. On constate que son modèle reproduit assez fidèlement le comportement du PA6 en réponse aux essais cycliques et de relaxations.

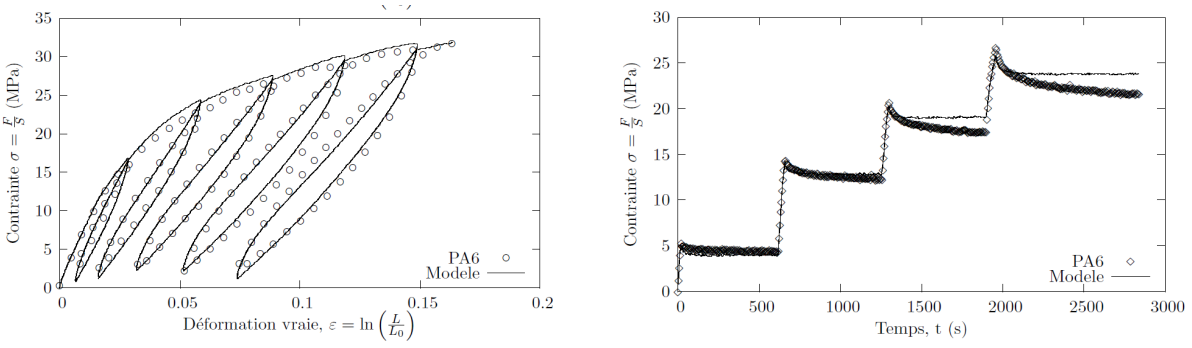


Figure 2.41: *Résultats de simulation obtenu par Detrez (2008) dans le cadre de sa thèse sur des essais de Charges/Décharges et multi-relaxations pour des échantillons de PA6.*

2.4.3 Identification de la loi d'endommagement du PA66

Etant données les fortes similitudes entre le comportement du PA6 et celui de notre matrice PA66, nous avons décider d'appliquer la démarche de Detrez (2008) à notre cas.

La première étape consiste à identifier les paramètres de la loi d'évolution de l'endommagement D du PA66. Il faut alors retrancher la partie visqueuse du comportement mécanique.

2.4.3.1 Calcul de la contribution visqueuse

L'identification des paramètres τ_i et E_i du modèle de Maxwell généralisé s'appuie sur les données de la première relaxation de notre essai de multi-relaxations (Figure 2.43). Une stratégie couramment employée consiste à fixer arbitrairement des temps de relaxation τ_i régulièrement répartis (par exemple, ...0.01s, 0.1s, 1s, 10s, 100s...) sur le spectre de relaxation et d'identifier sur la courbe de relaxation les valeurs de modules E_i respectivement associés à ces temps. Dans notre cas, nous avons opté pour une identification des temps de relaxations mis en jeu dans le processus de déformation de notre matrice PA66, afin d'obtenir une combinaison optimale de τ_i et E_i décrivant la courbe de relaxation avec le minimum de paramètres nécessaires.

Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur une méthode développée par Kontogiorgos et al. (2009) pour calculer le spectre de relaxation du matériau à partir des données de l'essai de relaxation des contraintes. Le spectre discret $\mathbf{x}$ de relaxation est obtenu après résolution du problème mal posé $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ par régularisation Tikhonov, où $\mathbf{b}$ correspond au signal mesuré de la relaxation de contrainte, et A est la représentation discrète de la fonction $\exp(-t/s)$. Nous invitons le lecteur à ce référer à l'article de Kontogiorgos et al. (2009) pour plus de précisions sur la méthode.

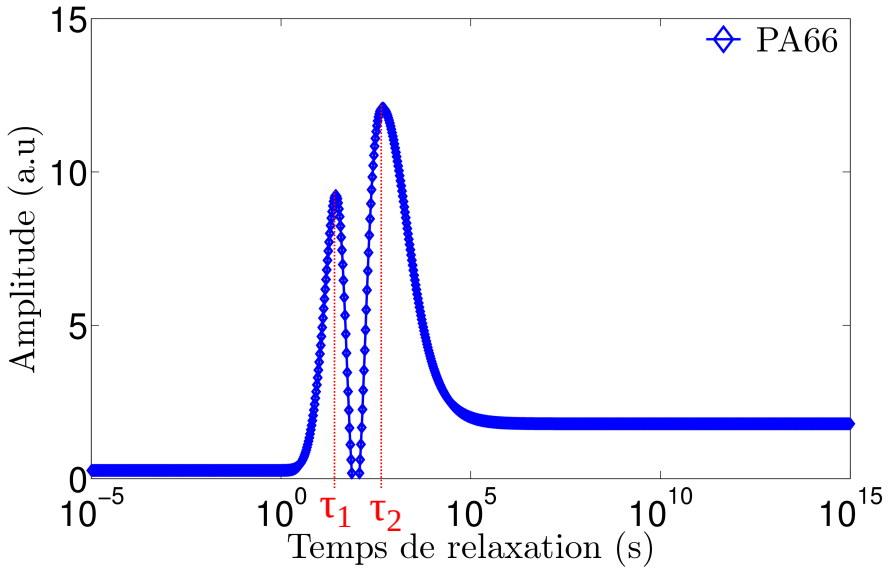


Figure 2.42: *Spectre de relaxation, calculé à partir de la courbe de relaxation du PA66 présentée sur la Figure 2.43 .*

La Figure 2.42 présente le spectre de relaxation du PA66 calculé à partir de sa courbe de relaxation de contrainte Figure 2.43. Nous identifions deux temps de relaxation aux maximums

des deux pics présents sur le spectre. Leurs valeurs respectives sont reportées dans la Table 2.4.

$\tau_i(s)$		26.5	484.0
$E_i(MPa)$	PA66	688	590

Table 2.4: *Récapitulatif des paramètres du modèle de Maxwell généralisé identifiés sur les courbes des Figure 2.42 et Figure 2.43.*

Les valeurs de modules E_i du modèle de Maxwell généralisé associés aux temps de relaxations τ_i de la Table 2.4, sont ensuite identifiés sur les points expérimentaux de l'essai de relaxation. La courbe rouge sur la Figure 2.43 est le résultat du modèle de Maxwell avec les paramètres de la Table 2.4. Il reproduit assez fidèlement la décroissance de la contrainte de relaxation.

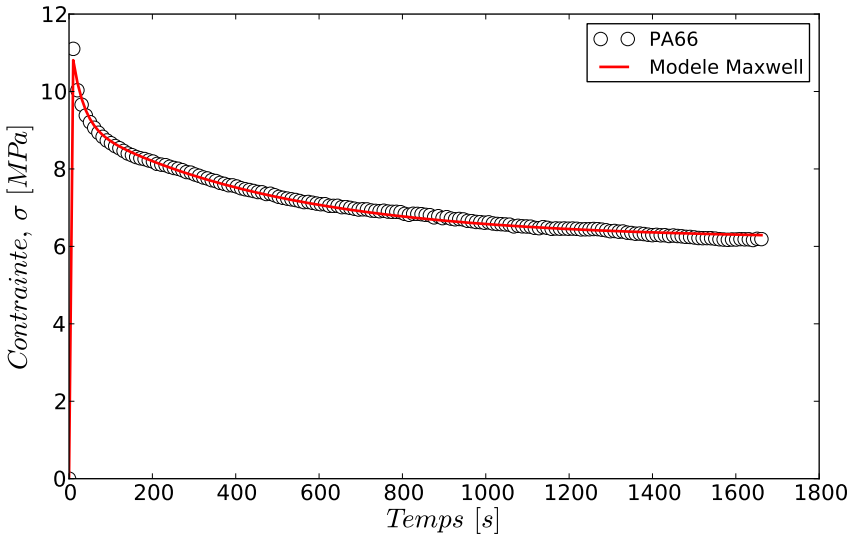
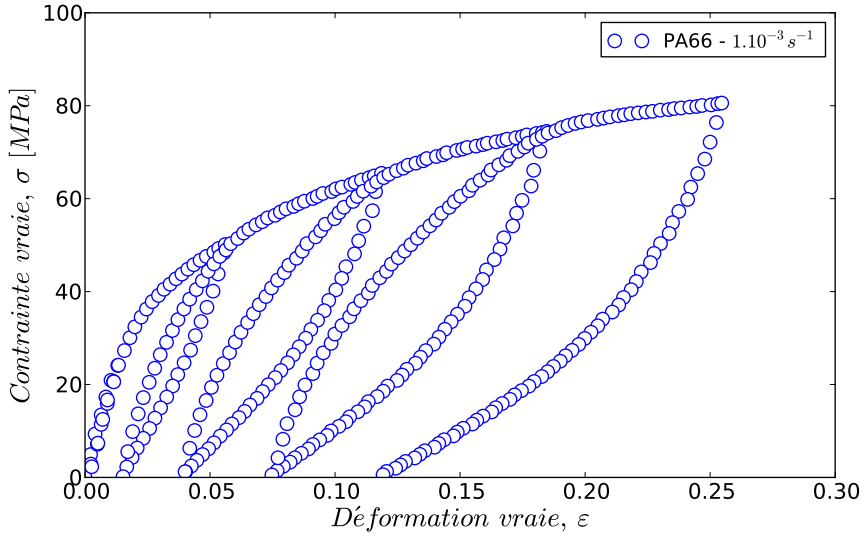


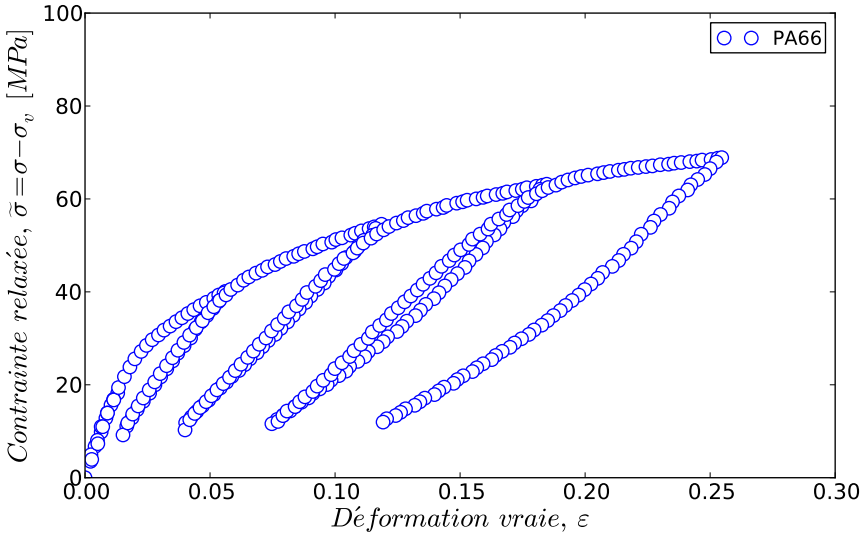
Figure 2.43: *Evolution de la contrainte en fonction du temps lors de la première relaxation de l'essai de multi relaxations sur le PA66 présenté sur la Figure 2.35a. La courbe rouge est le résultat d'un modèle de Maxwell généralisé calculé avec les τ_i et E_i présentés Table 2.4.*

2.4.3.2 Fermeture des boucles d'hystérèse

Afin d'accéder à la mesure de l'endommagement D et de la déformation plastique ε_p sur la courbe de charge-décharge du PA66 (voir Figure 2.44a), il faut procéder à la soustraction de la contribution visqueuse σ_v de la contrainte. Celle-ci est calculée à l'aide du modèle de Maxwell identifié sur l'essai précédent de relaxation, auquel on y applique le chargement de l'essai de charge-décharge. L'évolution de la contrainte relaxée $\tilde{\sigma}$ ainsi obtenue après soustraction de la contrainte visqueuse σ_v à la contrainte σ, est présentée sur la Figure 2.44b. Les boucles d'hystérèse résiduelle se referment.



(a)



(b)

Figure 2.44: *PA66 - 1,74%eau - 23°C - $1.10^{-3}s^{-1}$: (a) Courbe Contrainte/Déformation lors de l'essai de Charge/Décharge et (b) courbe Contrainte relaxée/Déformation obtenu après soustraction de la contribution visqueuse de la réponse mécanique à l'essai de Charge/Décharge.*

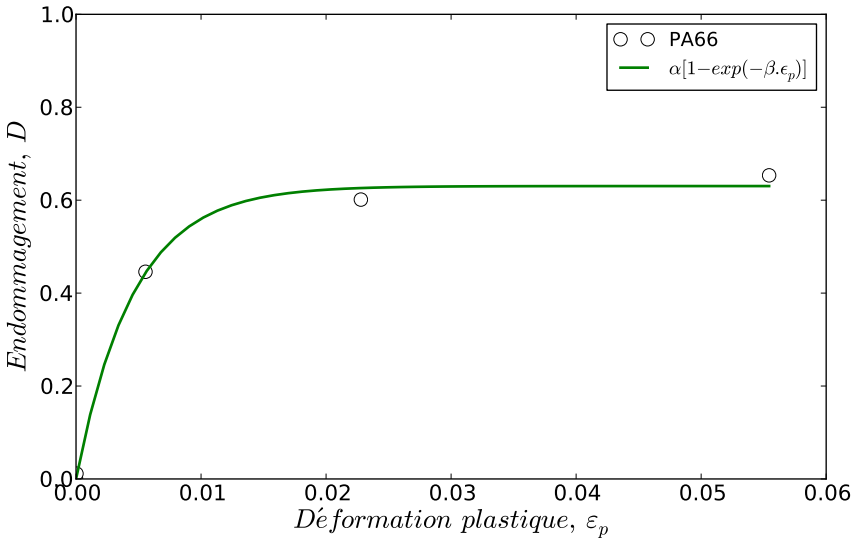


Figure 2.45: *Evolution de l'endommagement D du PA66 en fonction de la déformation plastique ε_p. Cette évolution est modélisée par la loi d'endommagement (voir Equation 2.14) avec les paramètres de la Table 2.5.*

L'évolution de l'endommagement D en fonction de la déformation plastique ε_p mesurés sur la courbe de contrainte relaxée du PA66, est affichée sur la Figure 2.45. On constate que D suit la même évolution non-linéaire que dans le cas du PA6, du PCL et du PB reporté par Detrez (2008) (Figure 2.38). Ceci vient conforter l'applicabilité de cette approche à notre matériau. Les paramètres α et β de la loi d'endommagement de Détrez ont été identifiés sur les points de la Figure 2.45, et sont résumés dans la Table 2.5.

	PA66
α	0.63
β	220

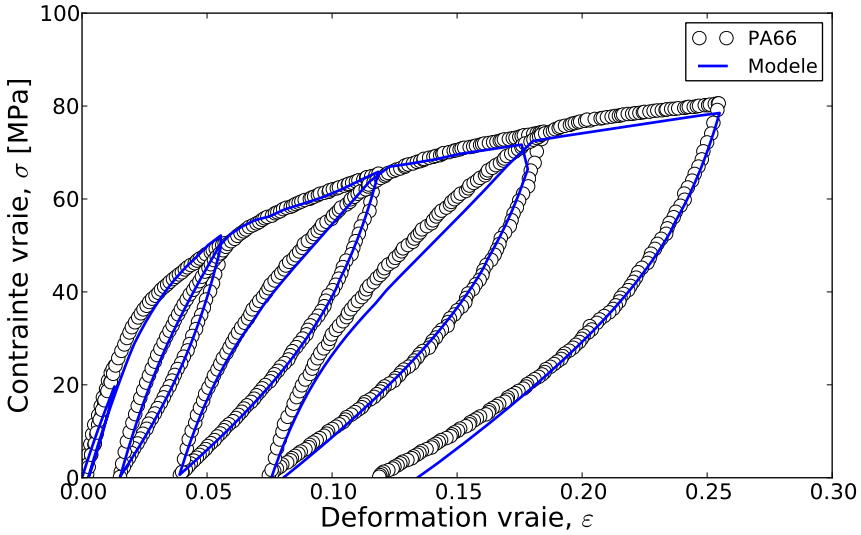
Table 2.5: *Récapitulatif des paramètres de la loi d'endommagement du PA66 identifiés sur les points expérimentaux de la Figure 2.45.*

2.4.4 Identification des paramètres de la loi de comportement appliquée au PA66

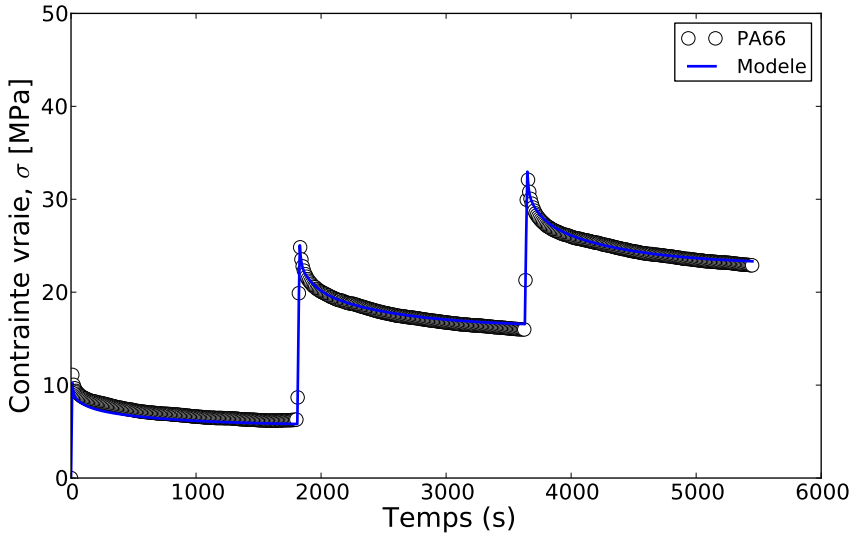
La loi de comportement proposé par Détrez comporte plusieurs paramètres matériaux qu'il faut identifier. La Table 2.6 donne leurs valeurs dans le cas de notre matrice PA66. On y retrouve les valeurs de α et β de la loi d'endommagement, ainsi que les valeurs de E_1 et E_2 identifiés sur la courbe de relaxation pour les deux temps caractéristiques $\tau_1 = 26.5s$ et $\tau_2 = 484s$. Les paramètres d'écrouissage et d'élasticité de la branche cristalline du modèle, et d'élasticité du réseau macromoléculaire ont ensuite été identifiés conjointement sur les essais cycliques et monotones. Pour finir, les paramètres sont tous réajustés en même temps sur l'ensemble des essais de caractérisation.

PA66														
Elasticité			Ecrouissage			Endommagement			Elasticité			Viscosité		
E	1270	MPa	R_0	19	MPa	α	0.63		μ	23	MPa	E_1	688	MPa
ν	0.41		Q	88	MPa	β	220		N	26		E_2	590	MPa
			b	94	MPa									

Table 2.6: *Paramètres matériaux du modèle de Detrez (2008) identifiés sur notre matrice PA66.*



(a)



(b)

Figure 2.46: *Comparaison des résultats obtenus avec le modèle de Détrez (a) sur la courbe de charge-décharge et (b) sur la courbe de multi-relaxations, avec le jeu de paramètres matériaux de la Table 2.6 ($\dot{\varepsilon} = 1.10^{-3} s^{-1}$, $T = 23$°C).*

La Figure 2.46a présente la simulation de la réponse en contrainte/déformation associée au chargement cyclique du PA66. Le modèle est capable de reproduire convenablement le comportement lors d'un essai de charges-décharges. On notera quand même quelques écarts significatifs pour des déformations au-delà de 10%. L'essai de relaxations multiples est également simuler, avec le même jeu de paramètres, et le résultat est en adéquation avec la courbe expérimentale (voir Figure 2.46b).

2.5 Bilan du Chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons décrit la microstructure des nos éprouvettes extraites des plaques injectées de polyamide 6,6 renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes. La structure coeur-peau si caractéristique de ces matériaux a été mise en évidence.

Un soin tout particulier a été apporté à la préparation de nos éprouvettes. Elles ont toutes été prélevées au même endroit sur les plaques, dans le but de réduire au maximum les éventuelles dispersions de résultats qui seraient dû à une variation de microstructure. Du fait de la nature hydrophile de la matrice polyamide, nous avons conditionnés nos échantillons pour différentes hygrométries jusqu'à stabilité de la reprise en eau.

Le comportement en traction uniaxiale du PA66GF30 est particulièrement non-linéaire, mettant en jeux des processus visco-elasto-plastiques, avec un fort couplage thermo-mécanique. L'orientation de prélèvement des éprouvettes, et donc l'orientation principale des fibres de verre, influence fortement la réponse mécanique. La vitesse de sollicitation, la température, ou encore la teneur en eau modifient également le comportement du composite. L'origine de cette triple dépendance est la nature polyamide de sa matrice, pour qui son comportement va évolué autour de sa transition α en fonction de ces facteurs. Tous ces essais de caractérisation nous informent sur les gammes de contraintes applicables pour nos essais de fatigue, en fonction des différents paramètres (orientation, température et teneur en eau).

Par ailleurs, des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes de polyamide 6,6 pur (PA66), et montrent que son comportement marque fortement celui du PA66GF30. L'allure des courbes de réponses mécaniques obtenues sur le PA66GF30 et le PA66, sont particulièrement similaires. Dans l'objectif d'une modélisation multi-échelles type EF^2 du comportement du PA66GF30, nous avons appliqué et validé un modèle existant de comportement de polymère semi-cristallin (Detrez, 2008), sur le cas de notre matrice PA66.

Nous venons de voir que les influences de la vitesse, la température et le teneur en eau sont portées par le comportement de la matrice polyamide du composite. Ainsi, un modèle thermo-hygro-dépendant du comportement du PA66 permettrait de rendre compte de la triple sensibilité du P66GF30.

Chapitre 3

Time-Temperature-Water content equivalence on dynamic mechanical response of polyamide 6,6

(soumis dans Polymer)

Cet article est dédié à l'étude des effets de la fréquence, de la température et de la teneur en eau sur le comportement mécanique de la matrice polyamide 6,6 afin de proposer un outil pour capter cette triple sensibilité. Basée sur une approche de type Williams-Landel-Ferry (WLF), la triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau des modules de conservation E' et de perte E'' a été montrée. Une nouvelle expression de la vitesse équivalente à une température et une teneur en eau de référence a été proposée et validée aux plus larges déformations avec des essais de charge-décharge en traction.

Table des matières

3.1 Mécanismes d'interaction du PA66 avec l'eau 82
3.1.1 Absorption de l'eau dans le PA66 82
3.1.2 Effet de l'eau sur la mobilité moléculaire 83
3.1.3 Modèles de plastification des mélanges polymère-plastifiant 85
3.1.4 Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques 86
3.2 Abstract 88
3.3 Introduction 88
3.4 Experimental 90
3.4.1 Material and specimens 90
3.4.2 Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of conditionned PA66 91
3.4.3 Load-Unload tensile test 91
3.5 Results and Discussions 91
3.5.1 Effect of water on main α relaxation temperature 91
3.5.2 Temperature gap $(T - T_g(H))$ approach 92
3.5.3 New master curve: Time-Water content equivalence 94
3.5.4 Water content effect on Time-Temperature master curves 95
3.5.5 Equivalent strain-rate at temperature and water content reference . . . 98
3.5.6 Extrapolation of equivalence to large strains 99
3.6 Conclusions 100
3.7 Acknowledgements 102

Dans la partie précédente, le comportement mécanique du composite à fibres de verre courtes ainsi que celui de sa matrice polyamide 6,6 ont été caractérisés. Nous avons montré que la réponse mécanique du thermoplastique renforcé avait la même forme que celle de sa matrice, et suggérons donc que son comportement soit piloté par celui du PA66. De plus, la sensibilité à la température et à la reprise en eau du matériau composite est la conséquence directe de la nature polyamide de la matrice. Par conséquent, dans le cadre d'une modélisation multi-échelles du comportement du PA66GF30, une solution pour rendre compte de la sensibilité à la température et à l'humidité du composite serait d'utiliser une loi de comportement thermo-hygro-dépendante pour la modélisation de la matrice PA66.

Dans ce sens, cet article est dédié à l'étude des effets de la fréquence, de la température et de la teneur en eau sur le comportement mécanique de la matrice polyamide 6,6 afin de proposer un outil pour capter cette triple sensibilité. Pour cela, les évolutions des propriétés viscoélastiques ont été suivies par analyse mécanique dynamique (DMA). Les différentes teneurs en eau ont été obtenues après conditionnement des échantillons dans différentes atmosphères en terme de pourcentage d'humidité relative (%HR). Basée sur une approche de type Williams-Landel-Ferry (WLF), la triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau des modules de conservation E' et de perte E'' a été montrée avec la construction de courbes maîtresses obtenues après deux décalages horizontaux. Une nouvelle expression de la vitesse équivalente à une température et une teneur en eau de référence a été proposée et validée aux plus larges déformations avec des essais de charge-décharge en traction.

Mais dans un premier temps, il nous paraît judicieux de présenter quelques éléments de la littérature sur les intéractions eau-polyamide et ses conséquences afin de faciliter la lecture de l'article.

3.1 Mécanismes d'interaction du PA66 avec l'eau

3.1.1 Absorption de l'eau dans le PA66

Lorsque le polyamide 6,6, très hydrophile, est mis en contact avec une atmosphère humide à une température donnée, l'eau diffuse à travers le polymère, et le taux d'humidité du polymère augmente jusqu'à atteindre un équilibre d'absorption. La Figure 3.1 illustre ce processus.

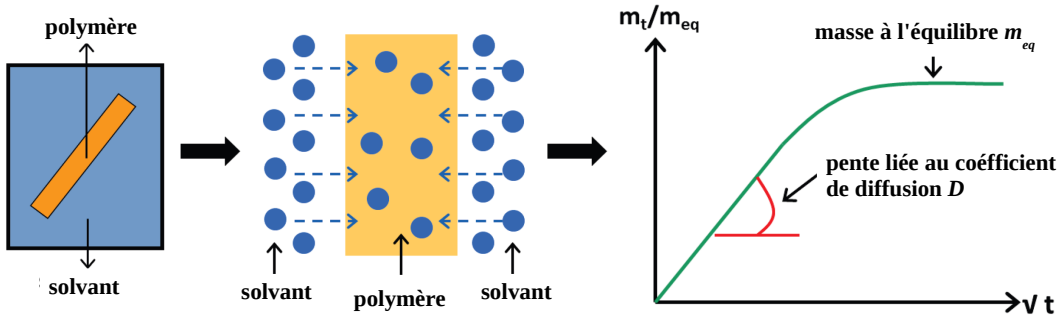


Figure 3.1: *Représentation schématique du processus d'absorption d'un solvant dans un polymère suivant un régime de diffusion de Fick (Rios de Anda, 2012).*

D'une manière générale la quantité de solvent absorbée par un matériau dépend de l'activité chimique de celui-ci et de son intéraction avec le polymère. Sachant que le polyamide est un polymère semi-cristallin, on peut se poser aussi la question de l'influence de la phase cristalline sur la solubilité de l'eau. En fait, il est établi que les cristallites ne permettent pas la diffusion (Boukal, 1967; Murthy et al., 1989; Rozanski and Galeski, 2012). Par conséquent, si le taux de cristallinité du polyamide augmente, la teneur en eau finale dans le matériau diminue.
l'eau pénétrant le matériau par sa surface, elle doit diffuser pour atteindre le coeur du polymère. Cette diffusion est généralement Fickéenne. La cinétique de reprise en eau obeit donc généralement à une loi dépendant de la racine carré du temps, comme illustré sur la Figure 3.1. Si l'absorption d'eau à un instant donné m_t est normalisée par la masse d'eau reprise à l'équilibre m_{eq}, alors la pente de la courbe obtenue est directement liée au coefficient de diffusion du solvant dans le polymère.

L'absorption d'eau par le PA66 est un phénomène réversible (El-Mazry, 2013) (voir Figure 3.2).

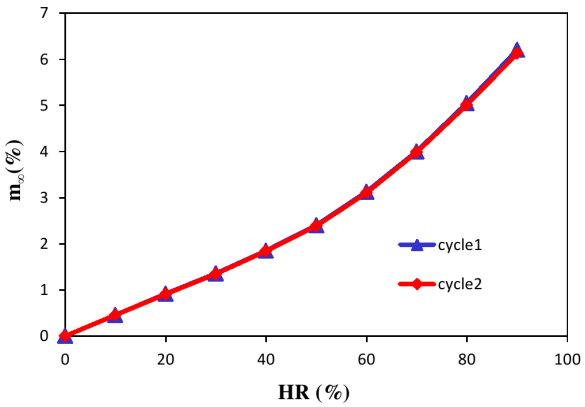


Figure 3.2: *Isothermes de sorption à 50°C pour deux cycles de sorption-désorption successifs d'échantillon en PA66 (El-Mazry, 2013).*

Il convient de différencier la notion de reprise en eau du PA66 suite à un conditionnement, et la notion de vieillissement hygrothermique mettant en jeu le mécanisme d'hydrolyse du polyamide. En effet, la réaction chimique d'hydrolyse entre la fonction amide et la molécule d'eau (voir Figure 1.2 du Chapitre 1) a pour résultat une modification de la structure chimique du polymère, dont les conséquences sur les propriétés sont irréversibles. Cette notion ne fait pas l'objet d'une étude dans le cadre de cette thèse car l'hydrolyse n'est effective qu'au-dela de 100°C.

3.1.2 Effet de l'eau sur la mobilité moléculaire

Puffr and Sebenda (1967) propose une description des mécanismes d'interaction des molécules d'eau avec les groupements amines du polyamide. La Figure 3.3 schématise ces liaisons.
Trois types de liaisons eau-polyamide sont considérés dans ce mécanisme, indiqués par les chiffres de 1 à 3 sur la Figure 3.3. Une molécule d'eau crée une interaction forte avec deux différentes fonctions carboxyles *via* la formation de deux liaisons hydrogènes. Une liaison plus faible se met en place lorsque l'eau se lie avec d'un côté un amine et de l'autre un carboxyle. Enfin, une

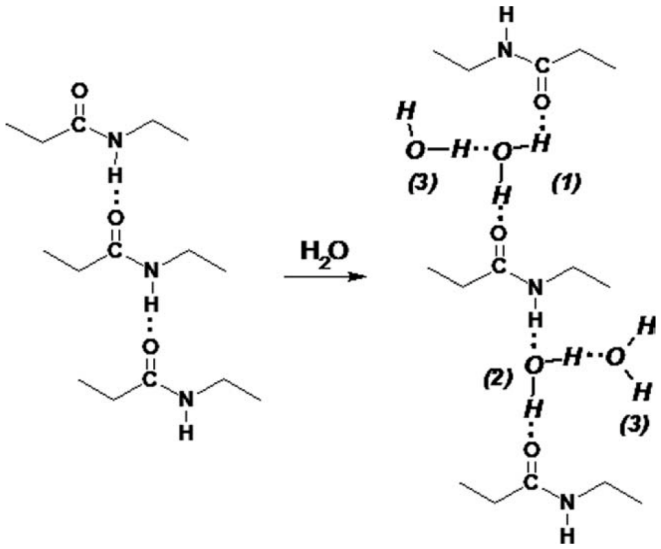
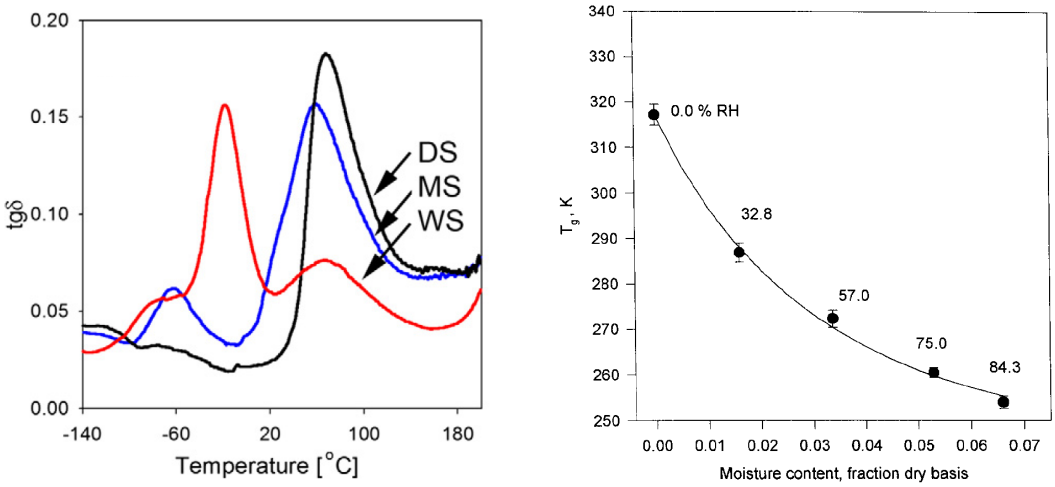


Figure 3.3: *Mécanisme de sorption de l'eau dans le polyamide 6,6 proposé par Puffr and Sebenda (1967): (1) molécules d'eau en interaction forte, (2) molécules d'eau faiblement liées, (3) sites de condensation de l'eau.*

molécule d'eau peut se lier à une autre déjà unie au polymère, formant des sites de condensation.

Ces molécules, qui s'intercalent entre les macromolécules de polyamide, sont à l'origine de la destruction des liaisons secondaires présentes entre les chaînes et de la diminution de l'énergie cohésive du matériau. Ceci a pour conséquence d'augmenter la mobilité moléculaire du polyamide. On parle alors du phénomène de plastification de la matrice thermoplastique.



(a) *(b)*

Figure 3.4: *(a) Relation entre tanδ et la température pour des échantillons de polyamide 6 à différentes teneurs en eau testés sur DMA: DS - 1,1% d'eau; MS - 2,95% d'eau; WS - 9,45% d'eau (Rozanski and Galeski, 2012). (b) Evolution de la température de transition vitreuse du polyamide 6,6 en fonction de la teneur en eau (Lim et al., 1999).*

De nombreux auteurs (Reimschuessel, 1978; Lim et al., 1999; Rozanski and Galeski, 2012) ont mis en évidence ce phénomène de plastification en étudiant l'évolution de la température de

relaxation principale α ou de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la reprise en eau du polymère. La Figure 3.4a montre le décalage en température de la relaxation principale α du polyamide 6 pour trois différentes teneurs en eau, et la Figure 3.4b présente la diminution de la température de transition vitreuse d'échantillons en PA66 en fonction de la teneur en eau.

3.1.3 Modèles de plastification des mélanges polymère-plastifiant

Plusieurs modèles pour prédire l'évolution de la T_g, température de transition vitreuse, de mélanges polymère-plastifiant, en fonction de la teneur en plastifiant, existent dans la littérature.

L'équation de Fox (Fox and Flory, 1950; Fox and Loshaek, 1955; Fox, 1956) est le modèle le plus simple pour prédire la T_g d'un mélange:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \tag{3.1}$$

avec T_{g1}, T_{g2}, W_1 et W_2 respectivement les températures de transition vitreuse et les fractions massiques des constituants 1 et 2 du mélange.

Le modèle de Gordon-Taylor (Gordon et al., 1977; Gordon and Taylor, 1952; Penzel et al., 1997), dérivé de l'équation de Fox, prend en compte les masses volumiques (ρ_1 et ρ_2) et les coefficients de dilatation thermique ($\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$) du polymère et du plastifiant:

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} \tag{3.2}$$

avec k défini comme:

$$k = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\left(\frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1}\right) \tag{3.3}$$

L'équation de Jenckel-Heusch (Jenckel and Heusch, 1953) quant à elle, tient compte du pouvoir de solvatation du plastifiant à travers le paramètre b :

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + W_1 W_2\, b\, (T_{g1} - T_{g2}) \tag{3.4}$$

Dans leur modèle, Kelley and Bueche (1961) proposent, quant à eux, une expression de la température de transition vitreuse proche de l'équation de Gordon-Taylor, cependant les auteurs s'appuient sur les fractions volumiques (ν_1 et ν_2) des deux constituants:

$$T_g = \frac{\nu_1 \Delta\alpha_1 T_{g1} + \nu_2 \Delta\alpha_2 T_{g2}}{\nu_1 \Delta\alpha_1 + \nu_2 \Delta\alpha_2} \tag{3.5}$$

Le modèle de Couchman-Karasz (Couchman and Karasz, 1978; ten Brinke et al., 1983) considère le changement de chaleur spécifique ΔC_p à T_g des constituants dans son expression:

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k_0 W_2 T_{g2}}{W_1 + k_0 W_2} \tag{3.6}$$

avec k_0 défini comme:

$$k_0 = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \tag{3.7}$$

Le modèle de Lu-Weiss (Lu and Weiss, 1992) est le seul à tenir compte des intéractions entre le polymère et le plastifiant en faisant apparaître le terme d'intéraction de Flory-Huggins, à partir de l'expression de Couchman-Karasz:

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k_0 W_2 T_{g2}}{W_1 + k_0 W_2} + A W_1 W_2 (1 + d W_2) \tag{3.8}$$

avec A défini comme:

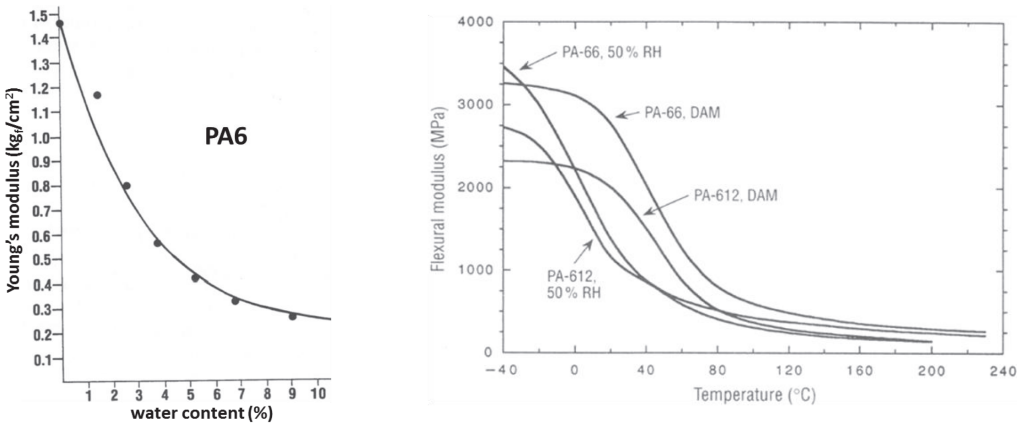
$$A = \frac{-\chi_{12} R (T_{g1} - T_{g2}) c}{M_1 \Delta C_{p1}} \tag{3.9}$$

où χ_{12} est le paramètre d'intéraction de Flory-Huggins, R est la constante des gaz parfaits, M_1 est la mase molaire et $c = \rho_1/\rho_2$,
avec d défini comme:

$$d = (1 - k_0) + (1 - M_2/M_1) + 2(1 - c) \tag{3.10}$$

3.1.4 Effet de l'eau sur les propriétés mécaniques

Les effets de la reprise en eau sur les propriétés mécaniques de polyamides, tel que le module d'Young E, la contrainte seuil σ_y, la déformation à rupture ou encore le module de flexion, ont été aussi largement étudiés, citons Reimschuessel (1978), Kohan (1995) ou encore Miri et al. (2009).



(a) *(b)*

Figure 3.5: *Effet de la reprise en eau (a) sur le module d'Yound à 30°C du PA6 (Reimschuessel, 1978) et (b) sur le module de flexion du PA6,6 et PA6,12 (Kohan, 1995).*

Sur la Figure 3.5a, la forte chute du module d'Young à 30°C (i.e. au dessus de T_α avec l'augmentation de la teneur en eau est observée pour des échantillons de PA6. Cependant, si l'on observe la Figure 3.5b, on constate l'effet inverse sur le module au plateau vitreux pour un PA66 et un PA612. En effet, dans le domaine vitreux (soit aux basses températtures ou hautes fréquences) le module de flexion du PA66 conditionné à 50%HR est supérieur à celui d'une éprouvette séchée (noté DAM pour Dry-As-Mold). Ceci a été attribué aux ponts formés par les molécules d'eau entre les groupements amides du polyamide (Starkweather, 1980),

qui réduiraient la mobilité moléculaire. Ce phénomène est présenté dans la littérature sous le nom d'anti-plastification (Vrentas et al., 1988; Seow et al., 1999). Ainsi, la reprise en eau du polyamide décale sa température de relaxation principale α, T_α, vers les températures plus basses, mais augmente également sa rigidité à l'état vitreux.

3.2 Abstract

This paper is dedicated to the study of frequency, temperature and water content effects on the mechanical behaviour of the polyamide 6,6 matrix, in order to propose a tool to catch this triple sensitivity. Using WLF-like approach, the time-temperature-water content equivalence of store modulus E' and loss modulus E'' had been demonstrated. A new relationship had been established giving the equivalent strain-rate at a temperature reference and water content reference. Finally, time-temperature-water content equivalence of mechanical behaviour of polyamide 6,6 had been validated at large strain on conditioned specimens subjected to uploading-unloading tensile tests.

3.3 Introduction

Reinforced thermoplastics, and especially short glass fibers reinforced polyamides, due to their good stiffness and impact resistance even at average temperature combined to a low density, had been chosen as an alternative solution to some metallic automotive or aeronautic parts. More precisely, those kinds of materials can be used close to the engine. Then, due to their specific mechanical performances they contribute to reduce CO2 gas emission.These "new" materials make it necessary to revisit constitutive modelling to account for specific behaviour of the matrix, in particular the non linear time dependent behaviour they exhibit. Reinforced thermoplastic automotive components are submitted to cyclic mechanical loadings and can experience variable environmental conditions in terms of temperature and humidity. In parallel, both temperature T and water content W_c are known to affect mechanical properties of the polyamide matrix (Valentin et al., 1987; Verdu, 2000) we are interested in. In consequence predicting fatigue life time as well as long term properties of automotive parts, requires the modelling of the mechanical response as a function of T and W_c.

Two effects should be considered to be exhaustive. One is the so called hygrothermal ageing that results in a change in molecular characteristics. The second is the plasifying effect of water and temperature. This paper do not investigate hygrothermal ageing of thermoplastic, as illustrated in Boubakri et al. (2009); Goncalves et al. (2007); Bernstein and Gillen (2010); Bergeret et al. (2001). We only focus on initial effects of water and temperature, namely the plastifying effects.

Indeed, due to hydrophilic character of polyamide 6,6, water molecules present in air, (Puffr and Sebenda, 1967; Iwamoto and Murase, 2003), can be absorbed mainly in the amorphous phase of polyamide. This small molecule develops H-bonds with the amide groups of the chain which results in an increase in chain mobility. The material becomes more deformable, Young modulus decreases. In conclusion water plasticizes the polyamide 6,6 specimen (Merdas et al., 2002). This phenomenon is reversible; since if water desorption is promoted by drying, PA66 behaviour is restored. In other word, mechanical behaviour is driven, at least partly, by the water content.

It is well known that the temperature is of prime importance for the mechanical behaviour of thermoplastic (Bowden and Young, 1974; Lin and Argon, 1994; Galeski, 2003; Khan and Farrokh, 2006; Rozanski and Galeski, 2012). For a given strain-rate, results of increasing temperature on

mechanical behaviour of polymers are a falling-off in strength, as well as an increase of ultimate strain (provided that flow region is not reached). In the amorphous phase evolutions are ruled by discrete transitions the most important of them being principal relaxation related to glass transition. On an average, the higher the temperature the more important the deformability but thermodependance can depend on temperature and on strain rate. In fact the nature of the mechanical processes involved in polymer deformation can vary from visco plasticity, vico elasticity to hyperelasticity depending on temperature and on strain rate. In crystal lamellaes, temperature activates crystal elasticity and plasticity because of lowering of activation energies. As far as mechanical behaviour of PA66 is concerned, one can notice that consequences of temperature increases are very similar to effect of moisture. In fact effects of temperature, moisture and strain-rate are combined as water content may make relaxation temperatures vary. So the real challenge, in modelling behaviour of polymers as a function of temperature (potentially above glass transition) and moisture is the modelling of visco elasticity and visco plasticity of polymers from below to above α transition and the modelling of this transition as a function of moisture. When developing visco elasto, visco plastic constitutive models most of the autors first develop an isothermal model the parameters of which are further expressed as a function temperature (moisture and so on, see Richeton et al. (2005, 2007) in example). However, those kinds of approach result in numerous parameters which are not often easy to identify. Other interesting ways, used by Billon (2011, 2012); Maurel-Pantel et al. (2015), is to take advantage of the time-temperature equivalence principle which link the dependencies upon strain-rate and temperature in a simple, though phenomenological manner. This approach is based on the experimental evidence that, very often, equivalent strain rate at reference temperature (as defined from linear visco elastic analysis, (WLF, (Williams et al., 1955)) can be a relevant parameter for modelling visco elasticity of polymers (either amorphous or semi crystalline ones).

In parallel, time is the most common quantity used for shifting linear viscoelastic properties in a master curve, but other factors such as diluent concentration or blend ratios have been successfully used (Brinson and Brinson, 2008) to draw master curves. “Doubly shifted” master curve, created using multiple shifting variables, have also been reported in the literature. Onogi et al. (1962) investigated the viscoelastic behaviour of semicrystalline poly(vinyl alcohol) (PVA) under relaxation tests after tension, for different temperature and humidity. Time temperature superposition and time moisture superposition was found to be acceptable for a relaxation modulus versus time curves master curves. Emri and Pavsek (1992) demonstrated the applicability of time temperature moisture superposition of poly(vinyl acetate) (PVAc) under torsion, creating doubly shifted hygrothermal master curves. More recently, Patankar et al. (2008) constructed the hygrothermal master curve of Gore-Select® proton exchange membrane

Since temperature effect and moisture effect seem to be very similar regarding deformation mechanisms, the aim of this work is to highlight the interest of strain rate, temperature and water content equivalence principle to model the dynamic mechanical response of polyamide 6,6. The idea is to investigate the possible definition of an equivalent strain rate at a temperature and water content of reference, using WLF-like approach. Thus, it would be possible to relay the triple sensitivity to temperature, strain rate and water content in a constitutive model, like Detrez et al. (2010) one, through one unique parameter.

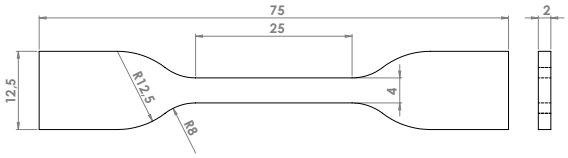


Figure 3.6: *H2 type dogbone tension specimen (dimensions in mm)*

3.4 Experimental

3.4.1 Material and specimens

A semi-cristalline polyamide 6,6 (PA66) provided by Solvay-Rhodia^{TM} under the commercial name Tecknyl® A218 natural was used. Rectangular plates were injection moulded according to the state of the art. H2 type dogbone tensile specimens (see Figure 3.6) were tooled using water jet cutting. Every test specimens were cutted out at the centre of one injected plates, in the same direction, to reduce the dispersion of the measurements and avoid artefact due to difference in local microstructure.

PA66 samples were then dried under dynamic vacuum in the presence of silica gel. Two different final water content had been reached with two different drying conditions: 0.3% water content level after 70°C during 72h, and less than 0.1% water content level after 110°C during 4h. Water content was mesured using Karl Fisher titration. From those dry samples, different water content levels were attained using climatic chambers at different relative humidity. Table 3.1 summerizes the set-up conditions of climatic chambers. The choice of 70°C as conditionning temperature was a compromise between a temperature high enough to get rapidly moisture equilibrium and a temperature not so high to avoid hygrothermal ageing of the samples (Adamczak, 1995; El-Mazry, 2013). Moisture uptake was checked by weighting samples during conditionning, to ensure that water equilibrium was reached. The crystalline phase of our samples was not affected by our conditionning since negligible variation of the degree of crystallinity χ_c, of the long period L_p or even of the crystalline lattice was observed.

The water content, W_c, is expressed in terms of the percentage of the sample's dry weight as follow:

$$W_c = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \tag{3.11}$$

Generally, moisture uptake in polymers are analysed against the square root of exposure time to enable the use of standard diffusion models, like Fickian's model (Bergeret et al., 2001; Thomason et al., 2010). Figure 3.7 presents such a plot of water content percentage increase in our PA66 samples, where error bars represent the 95% confidence interval on the average value. All measurements were performed once the humidity plateau were reached. Sample will be referenced to through ther water content in mass.

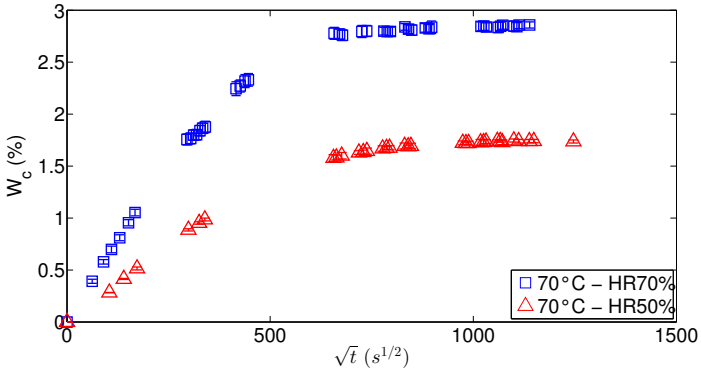


Figure 3.7: *Water uptake of PA66 specimens*

3.4.2 Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of conditionned PA66

Dynamic mechanical analyses were performed in tension on the METRAVIB^{TM} VA4000 viscoanalyser with a chamber. DMA specimens were extracted from the test zone of interest of H2 type dogbone tensile specimens (see Figure 3.6), and were parallelepiped of size about 2x4x25mm. Frequency sweeps from 0.1Hz to 100Hz at stabilized temperature were conducted. In order to create WLF-type master curves, frequency sweeps had been done over a wide temperature range. At each temperature level, the thermal stabilization step was 10 minutes to ensure no thermal gradient in the sample. The time-temperature superposition principle could be applied to all these conditioned materials. However master curves clearly depend on water content.

3.4.3 Load-Unload tensile test

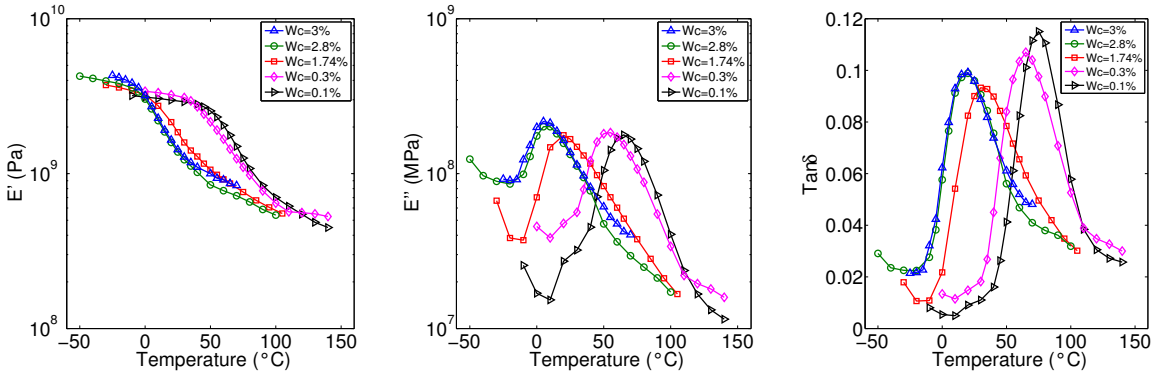
To address non linear behaviour and high strain level, tensile behaviour was explored with uploading-unloading experiments for different sets of conditions in terms of temperatures,strain rates and water content. Local strains were measured using a five dots video extensometer method.

3.5 Results and Discussions

3.5.1 Effect of water on main α relaxation temperature

The main α relaxation temperatures T_α or the glass transition temperatures T_g were estimated at the maximum value of $tan\delta$ for a 1Hz loading (see Figure 3.8c).

As already reported (in example (Reimschuessel, 1978)), increasing the water content results in a steady decrease of the α-transition temperature toward a limiting value (see Figure 3.9). The water plasticizes the polyamide 6,6 matrix in the sense that a transition temperature deacreases as a function of water content together with modulus at the rubbery plateau. However, a close look of Figure 3.5 shows that glassy modulus increases, which remind anti-plastifying effect of water ((Vrentas et al., 1988; Seow et al., 1999)). Litterature propose many models that predict



(a) Storage modulus E' *(b) Loss modulus E"* *(c) Tanδ*

Figure 3.8: *Variation of dynamic mechanical components at 1Hz according to water content and temperature variation in Polyamide 6,6 specimens*

Conditionning	**Water content (%)** (±0.05)	T_α **at 1Hz** (°C)
Dried at 110°C, 4h	0.1	75
Dried at 70°C, 72h	0.3	65
Dried at 110°C, 4h and stabilized at 70°C, HR50%	1.74	30
Dried at 70°C, 72h and stabilized at 70°C, HR70%	2.8	20
Dried at 110°C, 4h and stabilized at 70°C, HR70%	3.0	19

Table 3.1: *Transition alpha temperature as a function of the equilibrium water content for PA66 specimens*

the variation of T_α in polymer-polymer or polymer-plasticizer blends. Among the most known let's quote the Fox (Fox and Flory, 1950; Fox and Loshaek, 1955; Fox, 1956) and the Gordon-Taylor (Gordon et al., 1977; Gordon and Taylor, 1952; Penzel et al., 1997) models, as well as Jenkel-Heusch's (Jenckel and Heusch, 1953), or Kelley-Bueche's (Kelley and Bueche, 1961), Couchman-Karasz (Couchman and Karasz, 1978; ten Brinke et al., 1983), and Lu-Weiss (Lu and Weiss, 1992).

The T_α variation of our PA66 specimens is well reproduced (see plain line on Figure 3.9) with the Fox model whose derived form can be written:

$$\frac{1}{T_\alpha} = \frac{1}{T_\alpha^0} + a.W_c \tag{3.12}$$

where T_α^0 is the α-transition temperature of dry PA66 and a is a constant in theory given by:

$$a = \frac{1}{T_{\alpha_w}} - \frac{1}{T_\alpha^0} \tag{3.13}$$

where T_{α_w} is T_α of water.

In this study (Figure 3.9), T_α^0 and a were 88.5°C and 0.0136°C^{-1}, respectively.

3.5.2 Temperature gap $(T - T_g(H))$ approach

First idea to try to account for humidity was to account for Tg shift. Miri et al. (2009) on neat polyamide 6, Launay et al. (2013) with PA66GF35 suggested that behaviour is mainly controlled

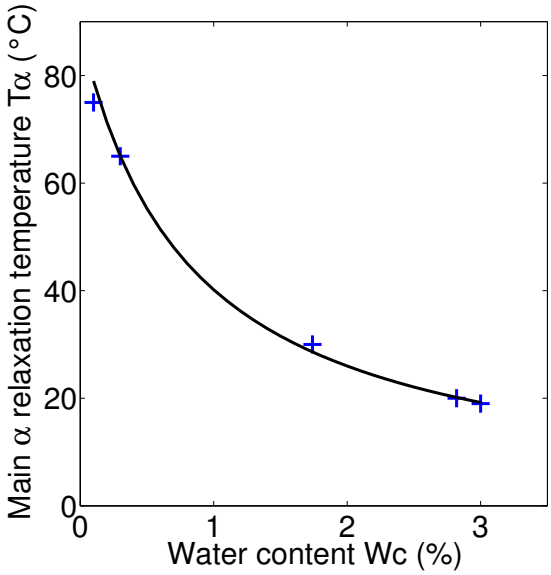


Figure 3.9: *Water content effect on the main α relaxation temperature variation of PA66 specimens. Experimental data were fitted using Equation (3.12) with $T_\alpha^0 = 88.5$°C and $a = 0.0136$.*

by the distance to the glass transition temperature, called temperature gap $T - T_g(H)$. Authors validated the temperature-humidity equivalence on monotonic tensile tests, as well as cyclic creep recovery tests, performed for two different hygrothermal conditions presenting the same temperature gap ($T - T_g \approx 73$°C) to the glass transition temperature. Thus, having knowledge of the evolution of the glass transition temperature in respect with the relative humidity, one could described both the influence of temperature and relative humidity through one parameter, $T - T_g(H)$.

This approach was not enough to reproduce the behaviour of our PA66 specimens over the entire range of experimental conditions. Typical results are depicted on Figure 3.10 during uploading-unloading tensile tests. First sample was tested at $T = 50$°C with a water content level Wc of 1.74%. According to Equation (3.12) and Figure 3.9, this sample exhibits a temperature gap $T - T_g = 20$°C equal to that of the second sample that was tested at $T = 95$°C with a water content 0.1%. Obviously, both tests were performed at the same strain rate $\dot{\varepsilon} = 5.0 \times 10^{-4} s^{-1}$. Figure 3.10 shows that the mechanical response in both hygrothermal conditions are not really similar. In our case, the temperature-humidity equivalence through the temperature gap $T - T_g(H)$ parameter is not validated. A reason why could be the difference of the temperature domain. Indeed, Launay et al. (2013) tested PA66GF35 for $T - T_g \approx 73$°C, which means quite far in the rubber-like state, where properties tend to become both time and temperature independent. In our case, $T - T_g = 20$°C, conditions are much closer to α-transition. Then, time and temperature effects are much more sensitive, and last but not the least important one, are coupled. This coupled effect is probably not the same whether the material is dry or it is getting wet. Thus, one can reasonably imagine that acting on the third parameter, the strain-rate, it would be possible to achieve the equivalence of mechanical responses shown on Figure 3.10. In the following, it was tackeled to higlight a more general equivalence of time, temperature and

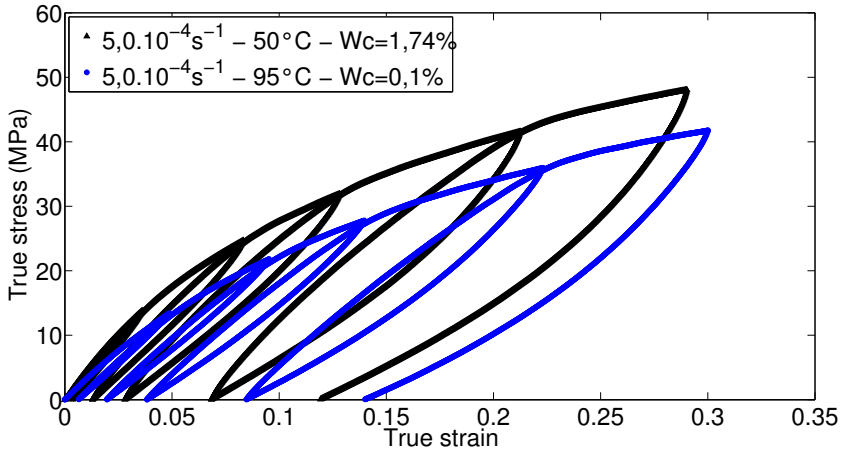


Figure 3.10: *Temperature gap method*

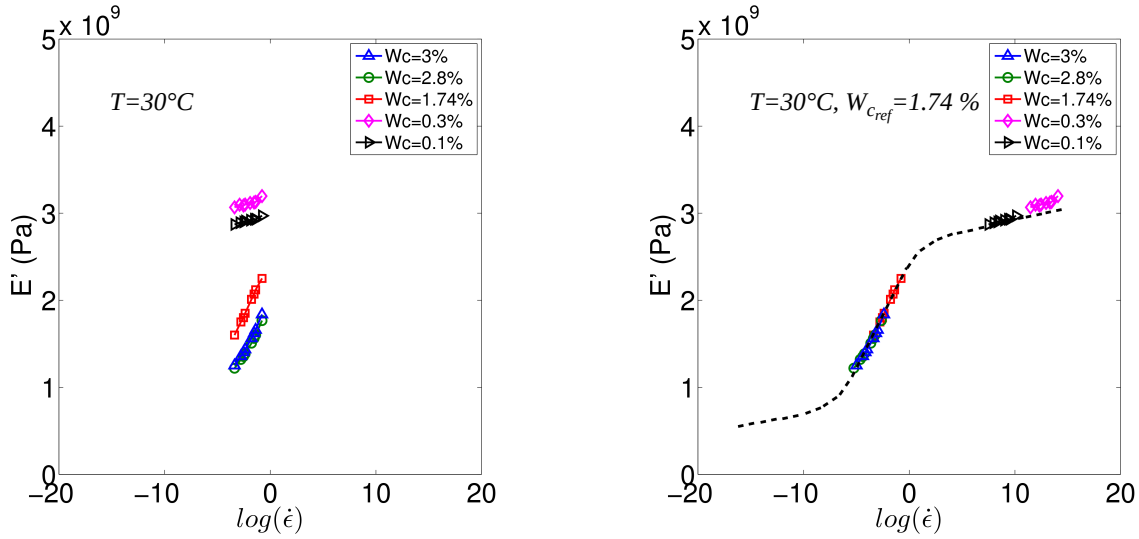
water content effects on mechanical response of PA66

3.5.3 New master curve: Time-Water content equivalence

Tobolsky and Andrews (1945), and later Williams et al. (1955), introduced the equivalence of time and temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers. Authors showed the possible building up of a composite curve for the real (E') and imaginary (E'') components of the complex modulus at an arbitrary reference temperature (T_{ref}) over a wide range of reduced frequency. The values of a_T for reduction to T_{ref} were obtained by trial shifts of plots of E', or E'', against the logarithm of the frequency, for others temperatures T, in order to coincide on plot at T_{ref}, and then conform to single composite curve. a_T can be fitted using the well known as WLF approach. This allows to define master curves of dynamic mechanical components through 3 parameters: the arbitrary reference temperature T_{ref}, C_1 and C_2. This approach implicitly assume that the materials are unchanged, that is conditioned in the same manner from one frequency to another. This meant fixing the third term W_c and studying effects of the two other terms T and $\dot{\varepsilon}$.

From the hypothesis that the plasticizing effect of water uptake is equivalent to the temperature effect regarding deformation mechanisms, in the way of WLF approach, one can imagine that fixing the temperature, and studying the combined effects of strain-rate and moisture should lead to an hygral master curve E' at a reference water content $W_{c_{ref}}$ over a wide range of strain rates, at constant temperature.

In that way, frequency sweep tests over a range of different water content levels at the fixed temperature of 30℃ were conducted. The temperature of 30℃ was chosen to be close to the α-transition temperature relay to $W_{c_{ref}} = 1.74\%$. The evolution of the storage modulus E' as a function of the logarithm of the strain rate $\dot{\varepsilon}$ at each water content levels W_c is shown on Figure 3.11a. The batch of curves presented here is very similar to those whose can be found in the literature concerning time-temperature equivalence (Ferry, 1980). At constant W_c, the storage modulus increases when frequency increases, known as time dependence. The higher the water content level, the lower the storage modulus. This trend is identical to the temperature



(a) *Variation of storage modulus in terms of strain rate and water content at a temperature of 30°C.*

(b) *Hygral master curve of storage modulus E' from data of Figure 3.11a at water content reference of 1.74% and temperature of 30°C*

Figure 3.11: *Construction of hygral master curve of conditionned PA66 at water content reference of 1.74% (The dot-line is an imaginary line to highlight the trend)*

effect, i.e. the higher the temperature, the lower the storage modulus. In Figure 3.11a, the reader can observe that the curve for $W_c = 3.0\%$ (blue upward-pointing triangle markers) can coincide to the curve for $W_{c_{ref}} = 1.74\%$ (red square markers) by horyzontal shift to lower strain-rate. The superposition method is possible, time-water content equivalence seems possible. When each curve in Figure 3.11a is shifted in this manner, the result is shown in Figure 3.11b. Of course, one should have noticed that though the feasibility is shown with the dot-line experimental data base is far to be enough to unambiguously determine the shift factors. However it would had been difficult to control water content in a more systematic manner. Another experimental route was necessary that is described below.

3.5.4 Water content effect on Time-Temperature master curves

In order to overcome the lack of data, time-temperature master curves at every water content was first constructed. To achieve that point, DMA frequency sweeps had been done over temperature ranges depending on the water content of the PA66 specimen, typically from $T_\alpha(W_c) - 50$°C to $T_\alpha(W_c) + 50$°C. Thermal master curves were obtained by shifting frequency sweep curves to the curve at $T_{ref} = T_\alpha(W_c)$. Thus the effect of a change from T to T_{ref} is ruled by one usual shift factor a_T (see Equation 3.15) described by the WLF equation (Williams et al., 1955) and has the following form:

$$\dot{\varepsilon}_{ref} = a_T.\dot{\varepsilon} \tag{3.14}$$

$$\log a_T = \frac{-C_1\,(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \tag{3.15}$$

The two empirical constants C_1 and C_2 were calculated from the slope s and intercept i of

Water content (%)	C_1^α (-)	C_2^α (°C)	$T_{ref} = T_\alpha$ (°C)
0.1	26.9	144.0	75
0.3	17.1	97.0	65
1.74	16.9	85.0	30
2.8	26.5	132.3	20
3.0	19.1	96.2	19

Table 3.2: *Values of WLF parameters to construct thermal master curves. The temperature reference is equal to the main α relaxation temperature*

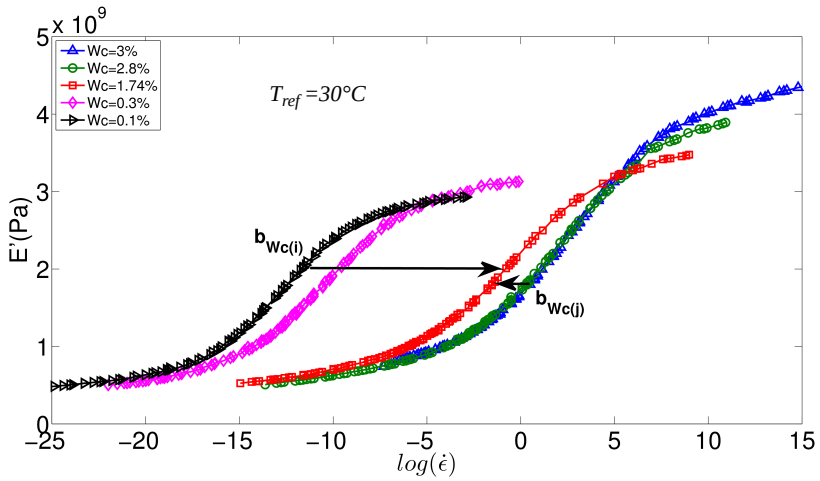


Figure 3.12: *Water content effect on thermal master curves evolution at temperature reference of 30°C of PA66 specimen*

the resulting straight line when $1/\log a_T$ was plotted against $1/(T - T_{ref})$. The WLF constants determined on thermal master curves at each water content level are listed in Table 3.2. The choice of choosing one reference temperature for each water content was only done to make determination of shift factors easy for all experimental conditions. However, this reference temperature T_{ref} is arbitrary, and the Equation 3.15 is independent of this choice. It is then possible to rewritte equation at any new reference T_{ref} by $T'_{ref} = T_{ref} + \delta$, as long as C_1 is recalculated as $C'_1 = C_1 C_2 / (C_2 + \delta)$ and C_2 as $C'_2 = C_2 + \delta$ (Williams et al., 1955). In consequence, one unique reference temperature for all water contents, can be chosen. Let's chose $T_{ref} = 30$°C. The five resulting master curves are presented in Figure 3.12.

The change in α-transition temperature due to moisture leads to an horizontal shift of thermal master curves as a function of the water content level at this reference temperature. Thus, the effect of a change from, for exemple, $W_c = 0.1\%$ to $W_{c_{ref}} = 1.74\%$ is to shift the strain-rate scale, as illustrated by the arrow in Figure 3.12. When each curve in Figure 3.12 is shifted in this manner,defining a second shift factor once one reference water content was chosen (here 1.74 %). The results are shown in Figure 3.13: a doubly shifted hygrothermal master curve is obtained which represents the time dependence over a wide strain-rate range at a single reference temperature and a single reference water content level. The Time-Temperature-Water content equivalence principle is confirmed regarding the linear viscoelastic properties of the polyamide 6,6.

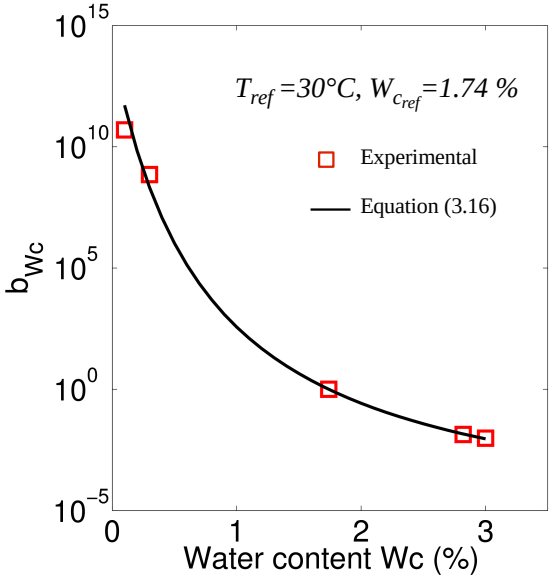


Figure 3.13: *Water content dependence of the shift factor b_{Wc} used in plotting Figure 3.14. Experimental data were fitted using Equation (3.16) with $D_1 = 2.5$ and $D_2 = 6.1\%$.*

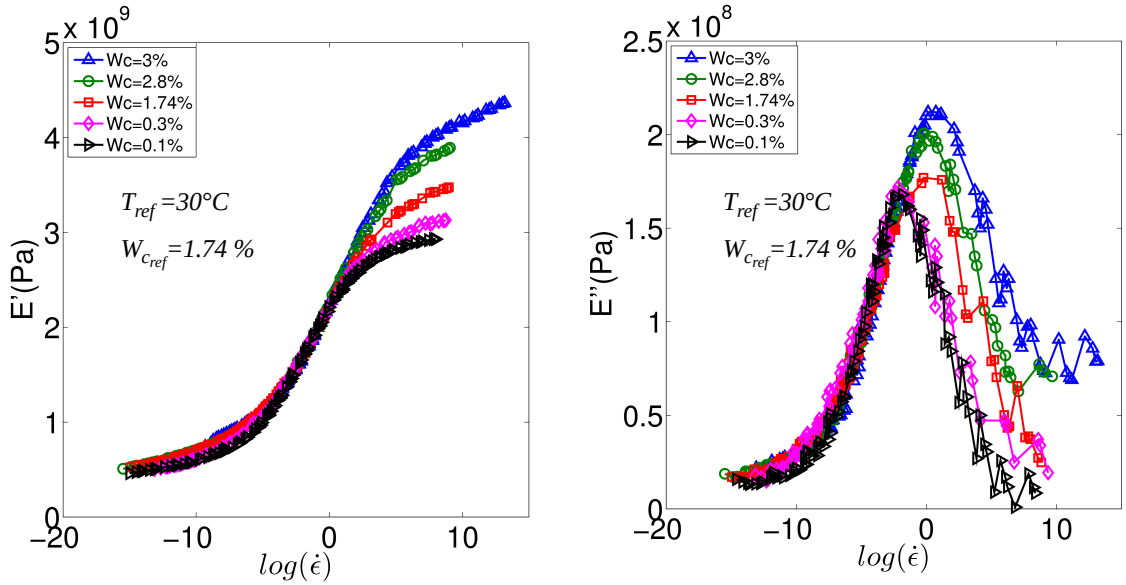
The new defined shift factor is called b_{Wc} (see Figure 3.12). The water content dependence of the shift factor b_{Wc} is presented in Figure 3.13. One can notice the strong similitude between b_{Wc} evolution and the temperature dependence of the WLF shift factor a_T (Ferry, 1980). Therefore, it was proposed to mimic a WLF-like equation to model the water content dependence of the new shift factor b_{Wc}, and has the following form:

$$\log b_{W_c} = \frac{-D_1 \left(W_c - W_{c_{ref}}\right)}{D_2 + \left(W_c - W_{c_{ref}}\right)} \tag{3.16}$$

where W_c is a water content, $W_{c_{ref}}$ is a reference water content, D_1 and D_2 are empirical constant deduced from experimental data.

The good agreement between both experimental points and the model (plain line) illustrated in Figure 3.13, with $D_1 = 2.5$ and $D_2 = 6.1\%$, validates the Equation 3.16. As for the WLF equation, $W_{c_{ref}}$ is an arbitrary choice and can be changed in the same way as modifying T_{ref} in Equation 3.15. The expression of the shift factor on the hygroeffect, $\log b_{W_c}$, proposed here is in accordance with the study made on epoxy and PA6 specimens by Ishisaka and Kawagoe (2004).

The b_{Wc} values were also used to construct the corresponding reduced plot of the imaginary part E'' of the rigidity, which is shown in Figure 3.14b. The criterion that both components be reduced with the same b_{Wc} is satisfied, except at the highest reduced strain-rate. Indeed, it appears that the equivalence is not valid in the glassy state. In fact, it has been observed that in some polymer-plasticizer mixture, at temperatures below T_α, the increase in plasticizer content leads to an increase in viscoelastic modulus despite T_α decrease. This has been recognized as "anti-plasticization" effect (Vrentas et al., 1988; Seow et al., 1999). In case of polyamide, bridges formed between water molecule and amide group restrain the molecular motion at temperatures



(a) Storage modulus E' *(b) Loss modulus E''*

Figure 3.14: *Doubly-shifted hygrothermal master curves of a) storage modulus E' and b) loss modulus E'' of PA66 specimen using same shift factors b_{Wc} as for E'*

below T_α (Starkweather, 1980).

WLF theory is accepted to be applicable between T_α and $T_\alpha + 100$°C (Williams et al., 1955). The domain of validity of our method is then from $T_\alpha(W_c)$ to $T_\alpha(W_c) + 100$°C, with a range of water content from dry material to highest moisture saturation level.

3.5.5 Equivalent strain-rate at temperature and water content reference

In WLF theory, the shift factor a_T links mechanical relaxation times at temperature T to their values at a reference temperature T_{ref}, as describes in Equation 3.14. In our approach, the moisture dependence had been added in the equivalence.

Therefore, a new relationship had been established giving the equivalent strain-rate at a temperature reference and water content reference, and corresponds to:

$$\dot{\varepsilon}_{eq(T_{ref},W_{c_{ref}})} = b_{(W_{c_1}/W_{c_{ref}},T_{ref})} . \dot{\varepsilon}_{(T_{ref},W_{c_1})} \tag{3.17}$$

Moreover, time-temperature superposition principle had been applied at each water content, therefore WLF theory is valid and a change in temperature from T to T_{ref} at constant W_c leads to:

$$\dot{\varepsilon}_{eq(T_{ref},W_{c_{ref}})} = a_{(T_2/T_{ref},W_{c_{ref}})} . \dot{\varepsilon}_{(T_2,W_{c_{ref}})} \tag{3.18}$$

$$\dot{\varepsilon}_{(T_{ref},W_{c_1})} = a_{(T_1/T_{ref},W_{c_1})} . \dot{\varepsilon}_{(T_1,W_{c_1})} \tag{3.19}$$

Consequently, combining these relationships with Equation 3.17 leads to a more general

equation, given by:

$$\dot{\varepsilon}_{\left(T_2,W_{c_{ref}}\right)} = \frac{b_{\left(W_{c_1}/W_{c_{ref}},T_{ref}\right)}.a_{\left(T_1/T_{ref},W_{c_1}\right)}}{a_{\left(T_2/T_{ref},W_{c_{ref}}\right)}}.\dot{\varepsilon}_{\left(T_1,W_{c_1}\right)} \tag{3.20}$$

with

$$\log a_{\left(T_1/T_{ref},W_{c_1}\right)} = \left(\frac{-C_{1_{W_{c_1}}}\left(T_1 - T_{ref}\right)}{C_{2_{W_{c_1}}} + \left(T_1 - T_{ref}\right)}\right) \tag{3.21}$$

$$\log b_{\left(W_{c_1}/W_{c_{ref}},T_{ref}\right)} = \left(\frac{-D_1\left(W_{c_1} - W_{c_{ref}}\right)}{D_2 + \left(W_{c_1} - W_{c_{ref}}\right)}\right) \tag{3.22}$$

$$\log a_{\left(T_2/T_{ref},W_{c_{ref}}\right)} = \left(\frac{-C_{1_{W_{c_{ref}}}}\left(T_2 - T_{ref}\right)}{C_{2_{W_{c_{ref}}}} + \left(T_2 - T_{ref}\right)}\right) \tag{3.23}$$

In Equation 3.21 and Equation 3.23, the temperature T_{ref} has to be equal to the temperature at which the water content dependence relationship of the shift factor b_{Wc} (Equation 3.22) had been established, for example in our case $T_{ref} = 30$°C.

3.5.6 Extrapolation of equivalence to large strains

The time-temperature equivalence principle is generally accepted to be valid in the linear viscoelastic domain, i.e. at low strain. However, experiments show that it can, in a phenomenological manner, be extended to high strains (Billon, 2012; Maurel-Pantel et al., 2015; Baquet, 2011). The extension of time-temperature-water content equivalence of PA66 at large strain will be illustrated in this sub-section.

In the first time, the WLF time-temperature equivalence were verified at large strain on uploading-unloading tensile test, and results are depicted in Figure 3.15. At constant water content $W_c = 0.1\%$, for a specimen tested at $T_1 = 80$°C, the equivalent strain rate $\dot{\varepsilon}_1$ at $\dot{\varepsilon}_2 = 9.8 \times 10^{-5} s^{-1}$ and $T_2 = 70$°C had been calculated using Equation 3.15 and values from Table 3.2, and the result was $\dot{\varepsilon}_1 = 6.8 \times 10^{-3} s^{-1}$.The reader can notice that mechanical responses are equivalent as expected.

Then, Time-Temperature-Water content equivalence principle was investigated at large strain. Tensile uploading-unloading tests was conducted for different set of conditions: Temperature T, water content W_c and strain rate $\dot{\varepsilon}$. With two different sets of conditions $([T_1, W_{c_1}], [T_2, W_{c_{ref}}])$, it was possible to calculate, using Equation 3.20, the equivalent strain-rate $\dot{\varepsilon}_{2eq}$ associated to conditions $([T_2, Wc_{ref}])$ to get the same mechanical response as the test performed at $\dot{\varepsilon}_1$ under conditions $([T_1, W_{c_1}])$. Indeed, in Figure 3.16a, one can note the difference in tensile curves between specimen tested at $(\dot{\varepsilon} = 0.015 s^{-1}, T = 58$°C$, W_c = 0.1\%)$ and an other one at $(\dot{\varepsilon} = 0.0005 s^{-1}, T = 23$°C$, W_c = 1.74\%)$. However, using data of Table 3.2 and Equation 3.20 to Equation 3.23, shift factors from $(T = 58$°C$, W_c = 0.1\%)$ to $(T = 23$°C$, W_c = 1.74\%)$ were found to be $a_{(58°C/30°C,0.1\%)} = 7.95 \times 10^{-10}$, $b_{(0.1\%/1.74\%,30°C)} = 4.83 \times 10^{10}$, and $a_{(23°C/30°C,1.74\%)} = 1.79 \times 10^{2}$, and leads to $\dot{\varepsilon}_{eq(23°C,1.74\%)} = 2.15 \times 10^{-1}.\dot{\varepsilon}_{(58°C,0.1\%)}$. Trials performed in those conditions are presented in Figure 3.16b and one can observe the Time-Temperature-Water content equivalence

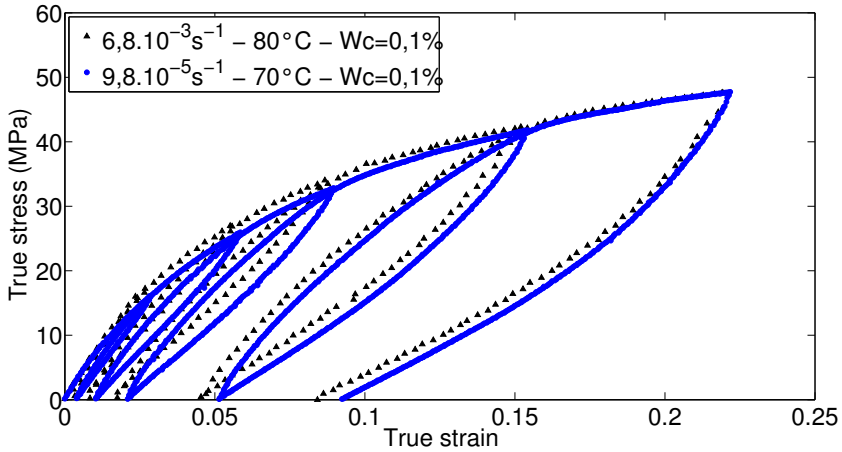


Figure 3.15: *Time-Temperature equivalence extrapolates to large strain*

of both loading-unloading tensile tests.

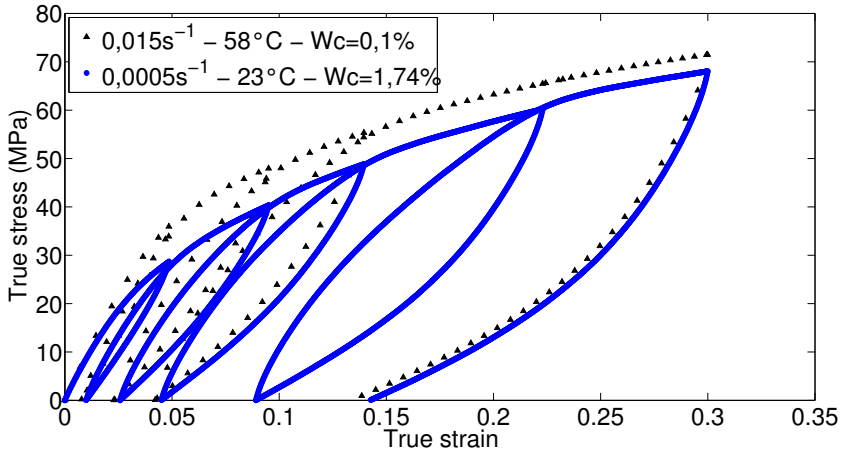
3.6 Conclusions

In this paper, influence of water content on dynamic mechanical data of conditionned polyamide 6,6 specimens, covering a wide range of frequencies and temperatures, had been analysed using a WLF method. At each water content level, the time-temperature superposition principle was validated and thermal master curves were constructed. At identical T_{ref}, effect of moisture uptake results in an horizontal shift of master curves according to water content. It had been shown that storage modulus and loss mudulus thermal master curves can be reduced in a single curve when the strain rate scale is reduced by a new water content-dependent shift factor b_{W_c}. Thus, by mimic usual WLF approach the complex triple dependence to temperature, frequency and water content can be reduced in function of the frequency alone (Figure 3.14), or of the temperature alone which is the WLF equation (Equation 3.15), and of the water content alone (Equation 3.16). The domain of validity of the approach is limited to the α-transition region and rubbery of PA66, since the triple equivalence does not seem to be valid in the glassy state.

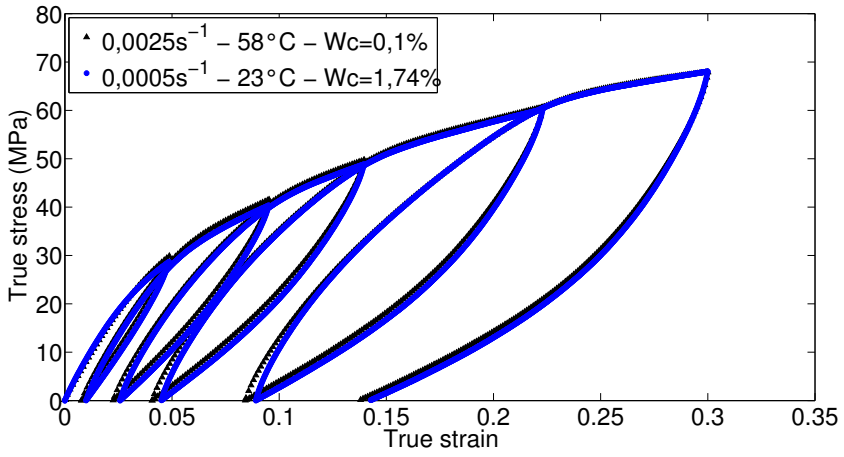
A new relationship (Equation 3.20) had been established to link mechanical relaxation times at temperature T_1 and water content W_{c_1} to their values at a reference temperature T_2 and reference water content $W_{c_{ref}}$.

Time-temperature-water content equivalence of mechanical behaviour of polyamide 6,6 had been validated at large strain on conditioned specimens subjected to uploading-unloading tensile tests. The equivalent strain rates to set up the experiments were calculated using Equation 3.20.

Such results have a great interest concerning constitutive modelling for mechanical behavior of polyamide matrix composites, since it is now possible to relay the triple sensitivity to strain rate, temperature and water content in only one term: the equivalent strain rate at temperature reference and water content reference.



(a)



(b)

Figure 3.16: *Time-Temperature-Water content equivalence on upload-unload tensile behaviour of conditionned PA66 specimens*

3.7 Acknowledgements

Hutchinson SA, a company of TOTAL, is acknowledged for the financial support of the study. This work was also supported by the French Minister of Research (ANRT).

Chapitre 4

Caractérisation de la tenue en fatigue du PA66GF30

Dans ce quatrième chapitre, nous présentons les résultats d'essais de fatigue en traction-traction uniaxiale sur du PA66GF30, pour différentes conditions d'orientations de fibres, de températures et de teneurs en eau. L'analyse des données mécaniques recueillies a permis d'aboutir à l'identification d'un critère énergétique pertinent de durée de vie, tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

Table des matières

4.1 Dispositif expérimental des tests de fatigue . . . 104
4.2 Définition du chargement en fatigue . . . 106
4.3 Courbes d'endurance S-N . . . 108
4.3.1 Influence de l'orientation des fibres . . . 108
4.3.2 Influence de la teneur en eau de la matrice polyamide . . . 109
4.3.3 Influence de la température . . . 110
4.3.4 Influence du taux de fibres . . . 110
4.3.5 Bilan . . . 111
4.4 Comportement en fatigue du PA66GF30 . . . 112
4.5 Energies mises en jeu lors de la déformation . . . 117
4.6 Identification d'un cycle de fatigue de référence . . . 118
4.7 Identification d'un critère intrinsèque de durée de vie en fatigue . . . 119
4.7.1 Adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue . . . 120
4.7.2 Aire $\mathcal{A}_{hyst}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue . . . 121
4.7.3 Energie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue . . . 123
4.7.4 Energie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue . . . 124
4.7.5 $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue, pondérée par la fraction volumique de PA66 . . . 126
4.8 Comparaison avec le critère de Klimkeit (2009) . . . 129
4.9 Bilan du Chapitre 4 . . . 131

4.1 Dispositif expérimental des tests de fatigue

Les essais de fatigue réalisés au Centre des Matériaux, ont été menés sur une machine Electropuls E1000 d'INSTRON . Cette machine électrodynamique a été conçue pour effectuer des essais statiques et de fatigue sur des matériaux pouvant supporter de grandes déformations.
Les caractéristiques principales de fonctionnement annoncées par INSTRON sont les suivantes :

- Amplitude (crête-crête) maximale de déplacement : $\Delta L = 60mm$
- Domaine de fréquence: $\Delta f = 0.01 - 100Hz$
- Charge maximale statique: $\Delta F = \pm 1000N$
- Charge maximale dynamique: $\Delta F = \pm 710N$

Toutefois, le domaine fréquence-déplacement réel est délimité par l'abaque fréquence-déplacement du constructeur . Par exemple, pour une fréquence de 30 Hz on ne peut pas imposer une amplitude de déplacement supérieure à 1 mm.

La cellule de charge utilisée est une cellule Dynacell de 2000 N, spécifique aux essais dynamiques. La machine dispose de deux capteurs de déplacement: un capteur LVDT et un codeur optique, ce dernier ayant une plus grande précision de mesure. Une enceinte thermique est également disponible, ayant une plage de température de -70°C à 250°C.

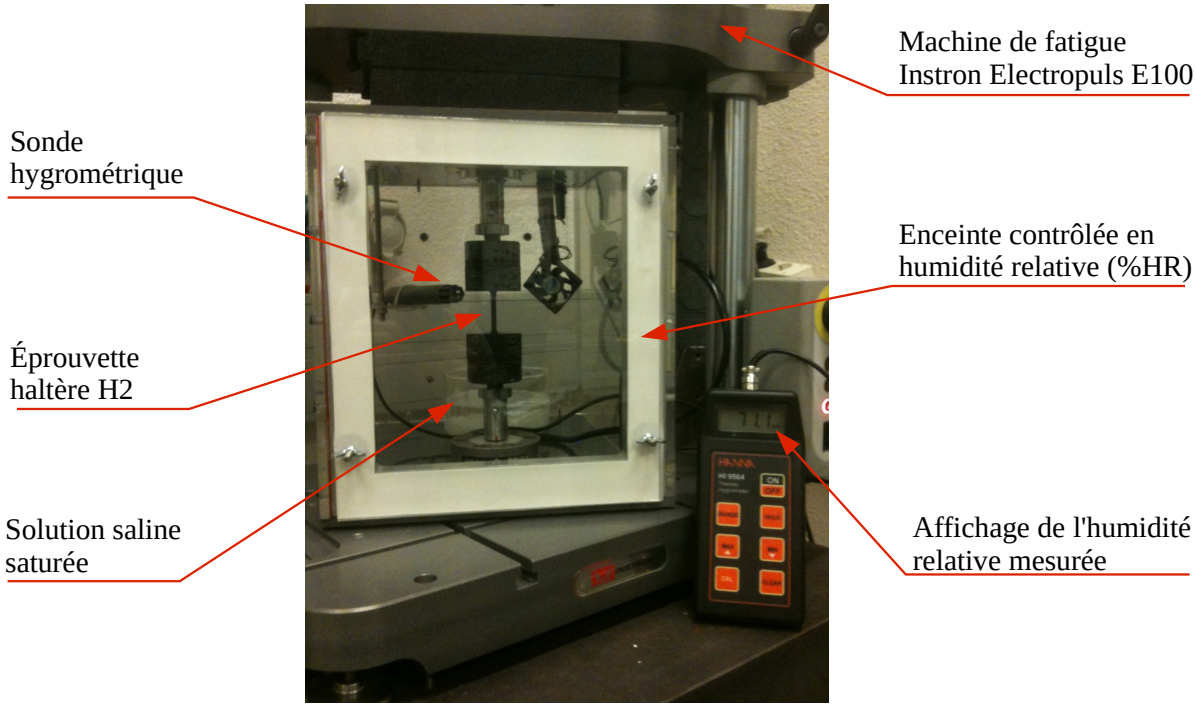


Figure 4.1: *Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation en fatigue uniaxiale, sous des conditions d'humidité relative contrôlées.*

Un grand soin doit être apporté au conditionnement des échantillons, pour garantir leur stabilité, en particulier leurs niveaux d'humidité puisque les essais peuvent durer plusieurs jours.

Il a été nécessaire de contrôler les conditions hygrométriques de l'environnement de test pour éviter une évolution des teneurs en eau, et par conséquent, une évolution des propriétés mécaniques du matériau. Pour cela, une enceinte climatique spécifique pour la machine d'essais a été développée (Figure 4.1). Elle est composée d'un caisson en PMMA avec une porte frontale et percé en haut et en bas pour le passage des axes de sollicitation. L'étanchéité est assurée à l'aide de joints silicone et de mousses.

T (°C)	**Humidité Relative (%)**		
	Absorbant en Gel de Silice	**Saumure de Nitrate de Magnésium**	**Saumure de Chlorure de Sodium**
23	5±1	52±1	69±1

Table 4.1: *Taux d'humidité relative à l'équilibre atteints dans l'enceinte: avec des cristaux de gel de silice, une solution saturée en sel de nitrate de magnésium, ou saturée en sel de chlorure de sodium.*

Afin de maîtriser le taux d'humidité relative (%HR) à l'équilibre de l'atmosphère de test, nous nous sommes appuyés sur des solutions saturées en sels. En effet, d'après Greenspan (1977), l'atmosphère d'une enceinte confinée à 25°C atteindra à l'équilibre une humidité relative de 52.89±0.22 % en présence d'une solution saturée en sel de nitrate de magnésium. De la même manière, une solution saturée en sel de chlorure de sodium donnera un environnement à 75.29±0.12 %HR à l'équilibre et à 25°C. Ces valeurs étant proches de nos paramètres de conditionnements des éprouvettes présentés au Chapitre 2, ces deux saumures ont été sélectionnées pour nos applications. Pour les tests sur les échantillons à l'état sec, des cristaux de gel de silice ont été employés afin d'absorber le plus d'humidité possible dans l'enceinte. La procédure avant de démarrer un test à $T_{amb} = 23$°C, est alors la suivante:

1. Suivant les conditions, un récipient ouvert en pyrex contenant, soit l'absorbant en gel de silice, soit la saumure de nitrate de magnesium, ou encore celle de chlorure de sodium, est placé au fond de l'enceinte (voir Figure 4.1).

2. L'éprouvette du test est montée sur les mors de la machine.

3. Un ventilateur est ensuite mis en route pour homogénéiser l'atmosphère dans l'enceinte, après sa fermeture.

4. En parallèle, le taux d'humidité relative dans l'enceinte est mesuré à l'aide d'une sonde hygrométrique (voir Figure 4.1), et le ventilateur est stoppé lorsque la valeur est stable. Les différents niveaux atteints de %HR à l'équilibre sont résumés dans la Table 4.1.

Non visible sur la Figure 4.1, un pyromètre laser a été utilisé afin de mesurée, au cours de l'essai de fatigue, la température de surface de la zone utile des éprouvettes. Le pyromètre utilisé est du type infrarouge polychromatique RAYTEK MI3 LTH10, dont la bande spectrale est comprise entre 8 et 14 μm. L'étendue de mesure des températures est de -40 à 600 °C, avec une précision de ±1%. Le pyromètre mesure la température moyenne sur un disque de 4 mm de diamètre, au centre de la zone utile de l'éprouvette.

En complément des essais effectués au Centre des Matériaux, des essais de fatigue ont été réalisés au Centre de Recherche d'Hutchinson S.A. La machine de fatigue utilisée est une BOSE ElectroForce, équipée d'un enceinte thermique. Seuls des échantillons conditionnés à 50 %HR, soit une teneur en eau de 1,24%, ont été testés. En effet, la salle qui accueille la machine est régulée en température et en humidité relative pour 23 °C et 50 %HR.

4.2 Définition du chargement en fatigue

Les essais de fatigue de traction-traction uniaxiale ont été réalisés en appliquant une force sinusoïdale à amplitude constante. La Figure 4.2 schématise ce chargement. La fréquence f, ainsi que le rapport de charge R qui définissent le chargement, ont été fixés pour tous les essais présentés ici, et sont définis par:

$$f = 5\ Hz$$

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = 0.1, \text{ soit } \sigma_{moy} > 0$$

Ce chargement est plutôt représentatif des conditions de service des pièces industrielles qui sont la plupart du temps soumises à une contrainte statique σ_{moy} positive, due notamment à la mise en position sous capot moteur. Cette contrainte va ensuite osciller autour de cette valeur à cause des vibrations du moteur, à une fréquence proche de 5 Hz. *In fine*, le seul paramètre variable du chargement mécanique sera la contrainte maximale σ_{max}. Cependant, la fréquence et le rapport de charge sont également des paramètres influençant la durée de vie des thermoplastiques renforcés, et leurs effets devront être étudiés dans l'avenir.

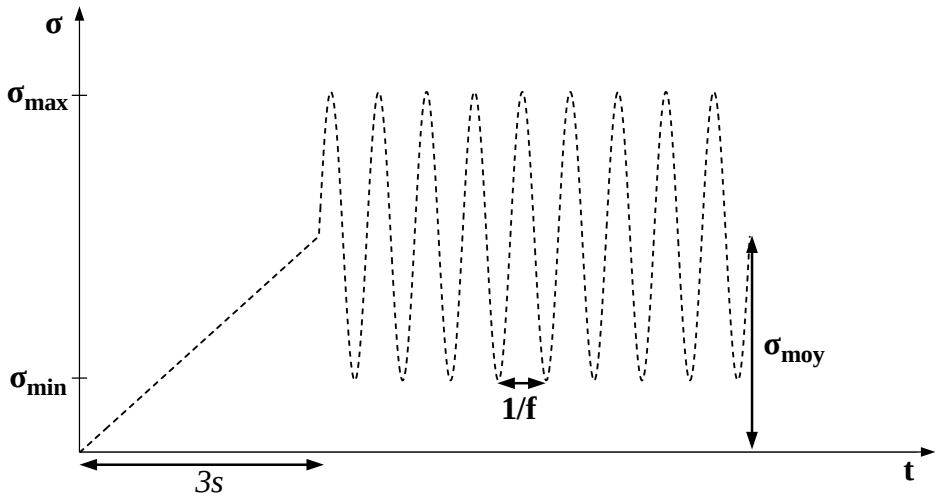


Figure 4.2: *Caractéristiques des chargements de fatigue appliqués.*

Le critère d'arrêt de nos essais de fatigue est le cycle à rupture N_r de l'échantillon; la rupture finale se propageant de manière très rapide, en seulement quelques cycles. L'amorçage et la rupture totale de l'éprouvette sont donc équivalentes en terme de durée de vie.

Le choix d'une représentation en déformation nominale et contrainte nominale a été fait. Ce choix est justifié par les faibles niveaux de déformation ($\varepsilon < 5\%$) développées pendant les essais de fatigue. Le temps t, le déplacement Δl, la force F et la température de surface T sont enregistrés au cours des essais. Par définition, les déformations et contraintes nominales sont calculées de la manière suivante:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \ et \ \sigma = \frac{F}{S_0} \tag{4.1}$$

où l_0 est la longueur utile initiale de l'éprouvette, et S_0 la section initiale.

En accord avec le cahier des charges, nous nous sommes focalisés sur l'étude des effets de l'orientation des fibres ($Longi.$, $25deg.$ et $Trans.$), de la température (23°C et 100°C) et de la teneur en eau (0.1%, 1.24% et 2.6%) sur la tenue en fatigue du PA66GF30. Cependant, avec le concours du Centre de Recherche d'Hutchinson S.A, des données sur le PA66 renforcé de 50% en masse de fibres de verre (PA66GF50) ont pu être ajoutées en fin de thèse, et l'influence du taux de renforts a pu être abordée. Dans la suite du manuscrit, sauf indication spécifique $GF50$, toutes les données présentées concernent l'étude du PA66GF30.

4.3 Courbes d'endurance S-N

Les courbes de Wöhler, ou encore courbes S-N pour "Stress vs Number of cycles" sont un moyen de résumer les effets de l'orientation des fibres, de l'humidité et de la température sur la durée de vie du composite.

Sur les graphiques, les résultats sont interprétés avec les régressions linéaires calculées sur les points expérimentaux à partir de l'équation suivante (Bernasconi et al., 2007):

$$\log \sigma_{max} = -A \log N_r + B \tag{4.2}$$

avec A, le coefficient directeur de la droite de régression linéaire, et B l'ordonnée à l'origine.

4.3.1 Influence de l'orientation des fibres

Comme attendu, l'orientation de fibres par rapport à la direction de sollicitation a un fort impact sur la tenue en fatigue du PA66GF30. Sur la Figure 4.3, les résultats d'essais de fatigue uniaxiale menés sur des échantillons avec différentes orientations de fibres par rapport à la direction de traction, sont présentés. Les paramètres de température et de teneur en eau ont été fixés à $Tamb$ et 1.24%eau à titre d'illustration mais les conclusions quant à d'autres conditions sont identiques.

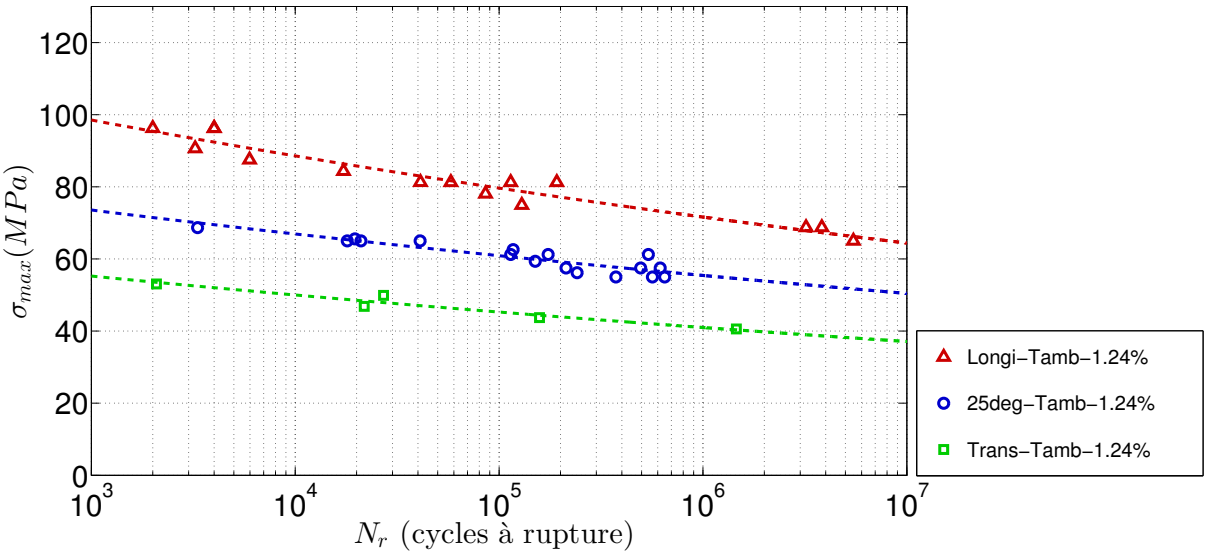


Figure 4.3: *Influence de l'orientation des fibres sur les courbes de Wöhler construites à $Tamb$ avec des éprouvettes contenant* 1.24%eau.

A iso-durée de vie, une éprouvette *Longi.*, dont les fibres sont majoritairement orientées parallèlement à la direction de traction, peut supporter une contrainte bien plus importante qu'une éprouvette $Trans$. Les éprouvettes $25deg$ présentent une tenue intermédiaire. Les écarts sont si importants que, sur la gamme de durée de vie de 10^3 à 10^7, aucuns niveaux de contrainte développés par une éprouvette *Longi.* n'est atteignable par une éprouvette $Trans$. sans rompre en quelques cycles. On relèvera également que le changement d'orientation des fibres modifie

légèrement la pente de la courbe de Wöhler en ce sens que la sensibilité à la contrainte est un peu plus forte pour les éprouvettes longitudinales. Ces observations sont en accord avec les résultats de caractérisations statiques présentés au Chapitre 2.

4.3.2 Influence de la teneur en eau de la matrice polyamide

Des essais de fatigue à *Tamb* ont été réalisés sur des éprouvettes *Longi.* possédant trois différents niveaux de teneur en eau: 0.1%, 1.24% et 2.6%. Les trois courbes S-N obtenues sont affichées sur la Figure 4.4.

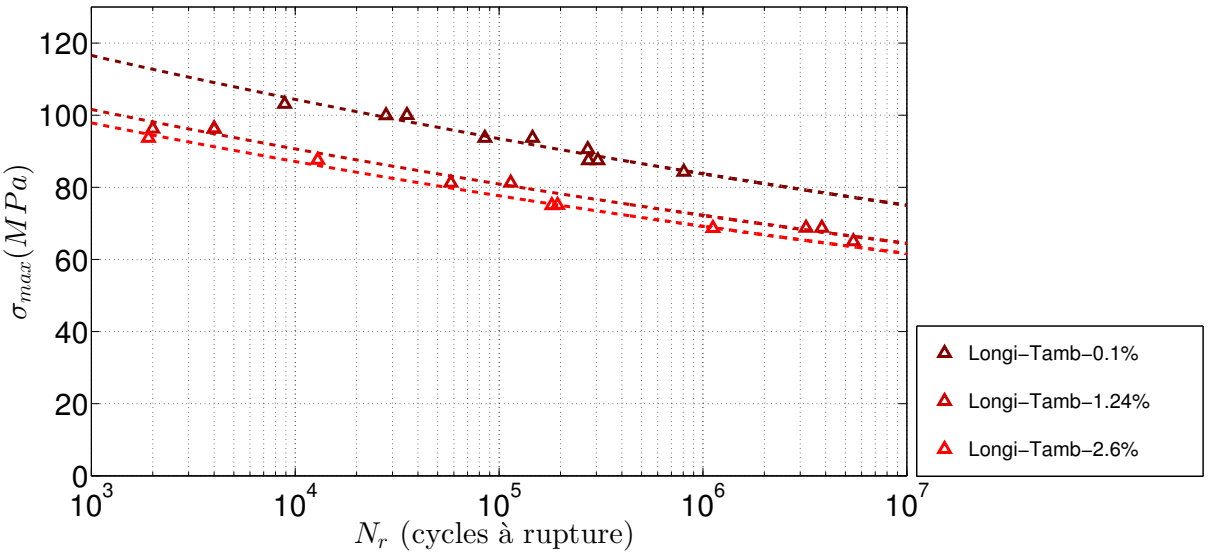


Figure 4.4: *Influence de la teneur en eau de la matrice polyamide2 sur les courbes de Wöhler construites à Tamb avec des éprouvettes Longi.*

La teneur en eau, comme l'orientation des fibres, contrôle pour partie la contrainte développée par le matériau. L'effet "plastifiant" de l'eau a aussi son importance pour le composite. Ainsi, à iso-contrainte, la durée de vie d'une éprouvette sèche (0.1%) est une décade plus importante que celle d'une éprouvette humide (1.24% d'eau). L'humidité a donc pour conséquence une translation verticale de la courbe de Wöhler vers des niveaux de contraintes maximales σ_{max} acceptables bien plus faibles. En fait, dans ces conditions de fréquence et de température, l'éprouvette à 0.1%eau est sollicitée dans le domaine vitreux, tandis que celle ayant repris 1.24% d'eau se trouve dans le domaine de transition vitreuse, et à l'état caoutchoutique dans le cas 2.6%eau.

Cet effet est non linéaire. En effet, l'écart entre 0.1%eau et les deux autres teneurs est important, tandis qu'il n'évolue plus beaucoup entre 1.24%eau et 2.6%eau. Cette observation est à mettre directement en regards avec les résultats présentés au Chapitre 3, sur les effets de l'eau sur la réponse dynamique de la matrice polyamide. L'humidité a pour effet de décaler la température de transition vitreuse T_g du PA66 de 75°C vers 19°C, suivant une évolution en $1/W_c$ (voir Figure 3.9).

4.3.3 Influence de la température

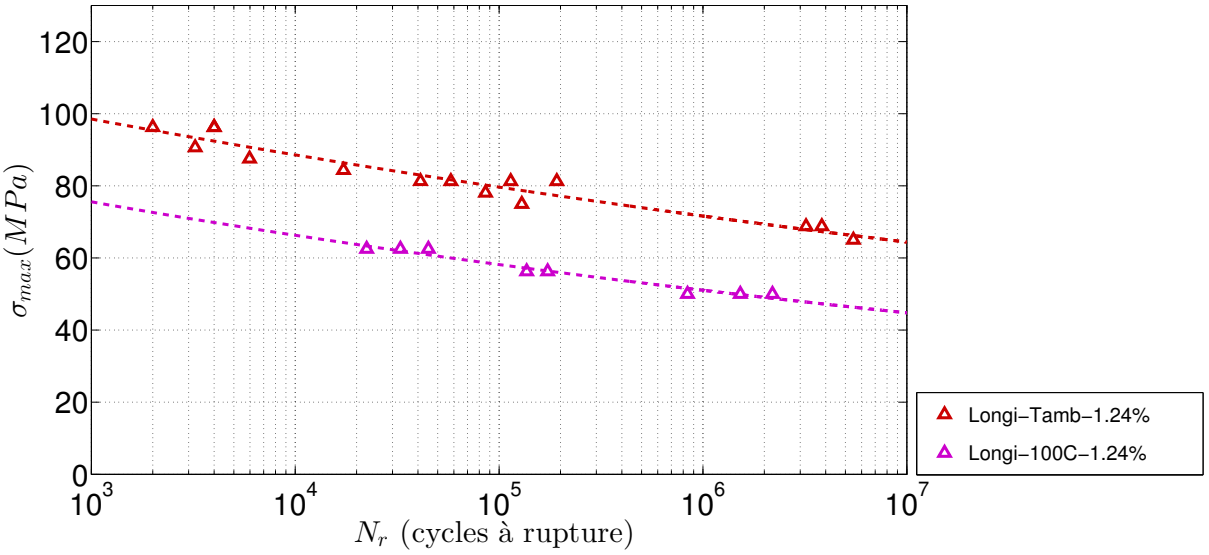


Figure 4.5: *Influence de la température sur les courbes de Wöhler construites avec des éprouvettes Longi., contenant* 1.24% *d'eau.*

L'effet de la température sur la tenue en fatigue du PA66GF30 est très proche de celui de l'humidité, présenté plus haut (Figure 4.5). L'augmentation de la température a pour conséquence une diminution de la durée de vie de l'éprouvette à iso-contrainte, du fait du changement d'état de la matrice polyamide. Ceci se traduit par un décalage vertical de la courbe S-N vers des niveaux de contraintes maximales bien plus faible.

4.3.4 Influence du taux de fibres

Les courbes de Wöhler obtenues sur des éprouvettes de PA66GF30 et PA66GF50, pour les trois angles de prélèvement, sont visibles sur la Figure 4.6.

D'après les données du fournisseur Solvay®, l'augmentation du taux de fibres de 30% à 50% s'accompagne d'une augmentation du module élastique statique sur éprouvettes conditionnées, respectivement de 7500 MPa à 12500 MPa. Sur la Figure 4.6, force est de constater qu'à iso-contrainte, l'écart de durée de vie entre GF30 et GF50 n'est pas aussi important. Cet écart se réduit d'autant plus que l'orientation des fibres est transverse à la direction de sollicitation. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que l'on sollicite majoritairement la matrice polyamide dans cette configuration. A l'inverse, dans la direction Longi., c'est la contribution des fibres de verre qui est mise en avant, surtout sous sollicitations sévères ($< 10^4$ cycles), expliquant la meilleure tenue à la fatigue du PA66GF50. En revanche, pour de grands nombres de cycles, la courbe de Wöhler du PA66GF50 *Longi.* tend vers celle du PA66GF30 *Longi.* Il semblerait donc que la matrice PA66 joue un rôle prédominant dans le scénario d'endommagement en fatigue du composite. Dans la suite du manuscrit, nous tenterons d'apporter des éléments de réponse pour enrichir cette analyse.

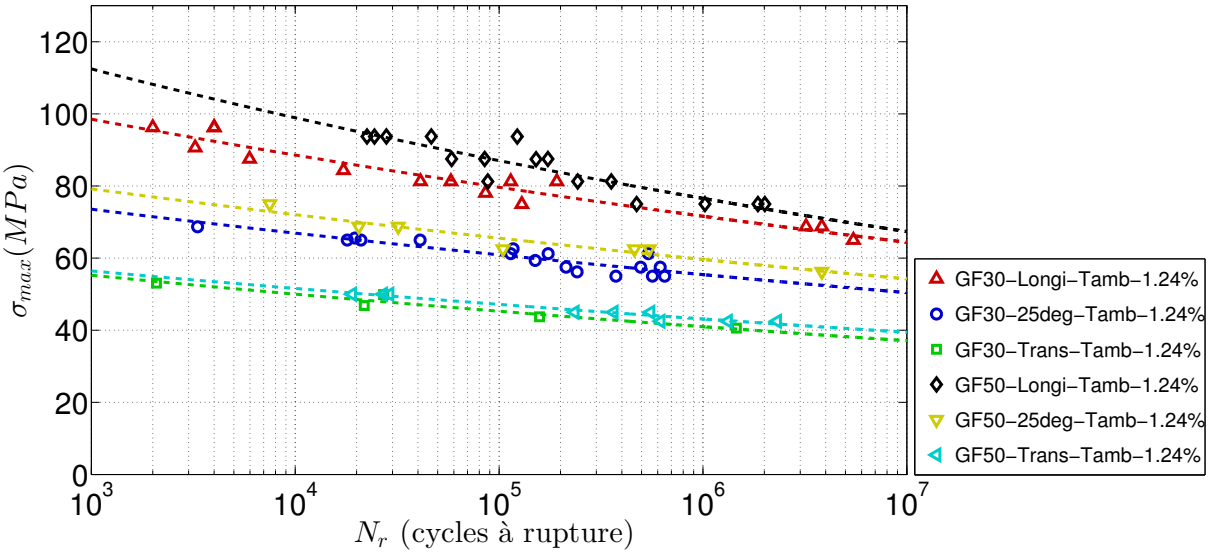


Figure 4.6: *Influence du taux de fibres de verre (GF30 et GF50) sur les courbes de Wöhler construites avec des éprouvettes contenant* 1.24% *d'eau, pour les trois angles de prélèvement (Longi., 25deg et Trans.).*

4.3.5 Bilan

Au bilan, les nombreux essais de fatigue en traction uniaxiale réalisés ici en faisant varier les facteurs suivants:

- 3 orientations principales des fibres par rapport à la direction de traction: *Longi.*, 25*deg* et *Trans.*
- 3 teneurs en eau de la matrice PA66: 0.1%, 1.24% et 2.6%.
- 2 températures d'environnement: 23°C(*Tamb*) et 100°C.
- 2 fractions massiques de renforts: 30% et 50%.

mettent en évidence la variabilité de la tenue en fatigue, l'importance de prendre en compte tous les paramètres dans le dimensionnement et la persistance des caractéristiques propre à la matrice même si les fibres jouent leur rôle de renfort (Figure 4.7).

Ces essais de fatigue, suivant qu'ils aient été plus ou moins instrumentés, ont fait l'objet d'une analyse mécanique plus approfondie qui est développée dans la suite de ce chapitre.

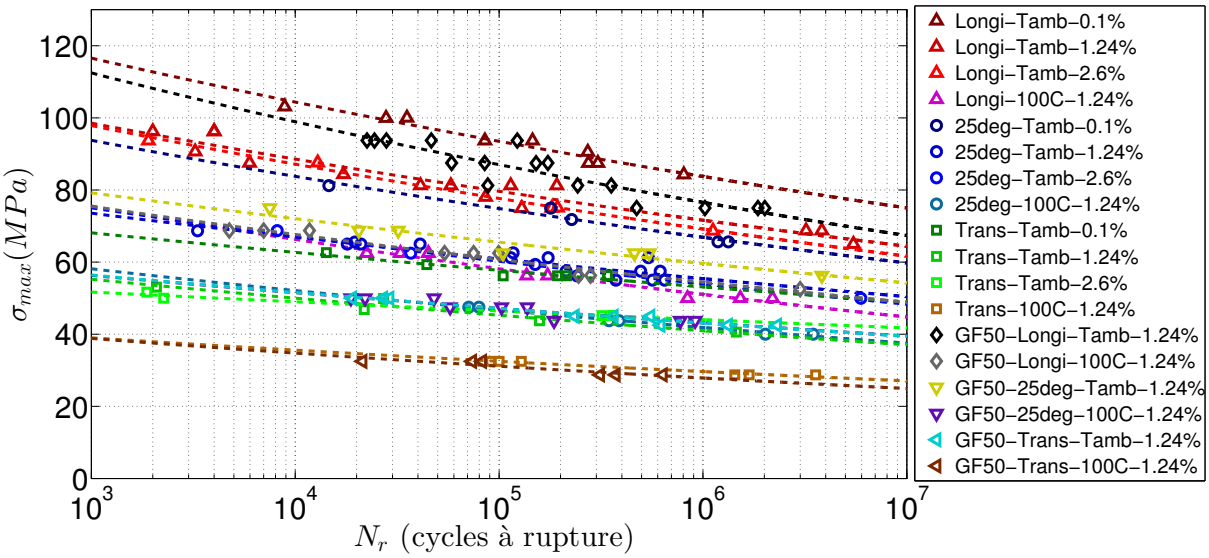


Figure 4.7: *Faisceau de courbes de Wöhler issu de l'ensemble des essais de fatigue uniaxiale réalisés dans le cadre de cette thèse, illustrant la diversité des conditions explorées.*

4.4 Comportement en fatigue du PA66GF30

L'enrichissement de la métrologie permet en effet des analyses plus fines que les courbes de Wöhler.

Le tracé de la contrainte en fonction de la déformation met en évidence l'existence de boucles d'hystérésis lors de chargement cyclique (voir Figure 4.8, piloté en contrainte). Dès les premiers cycles, le trajet contrainte-déformation n'est pas identique lors de la charge et lors de la décharge, produisant une courbe de forme elliptique. Durant l'essai, le PA66GF30 est le siège de processus anélastiques. Cette boucle d'hystérésis évolue au cours de l'essai de fatigue. Son inclinaison augmente avec le nombre de cycles, on parle alors d'adoucissement cyclique. Un indicateur qui rend compte de cette évolution est le module sécant de la boucle de fatigue, noté E_{dyn}, dont une représentation est visible sur la Figure 4.8a.

Des tests de durées de vie similaires, un peu plus de $1,0.10^5$ cycles, ont été choisis de manière à être comparables. On constate que l'évolution des boucles (inclinaison et surface) dépend de l'orientation relative du chargement et des fibres. Le taux d'humidité de la matrice polyamide influence également ces boucles d'hystérésis (Figure 4.8b). La surface de celles-ci décroit lorsque le PA66GF30 est sec, peut être une trace de la réduction du caractère visco-élastique constaté plus haut.

Plusieurs paramètres décrivant ces boucles de fatigue ont été identifiés: le module apparent E_{dyn}, la déformation maximale ε_{max} et la variation de température de surface ΔT de l'échantillon. Leurs évolutions au cours des essais de fatigue sont reportées sur les Figure 4.9 et Figure 4.10. Tout au long de la durée de vie, la raideur apparente des boucles diminue. En

parallèle, la déformation maximale augmente, attribué à du fluage cyclique du fait de la présence d'une contrainte moyenne positive. Ces évolutions s'accompagnent d'un auto-échauffement croissant du matériau sous l'effet de la sollicitation. Ces résultats mettent en évidence la présence de forts couplages thermomécaniques. En effet, dans les derniers instants de la durée de vie de l'éprouvette, on constate une brusque diminution de E_{dyn}, avec une augmentation simultanée de ε_{max} et ΔT. Ce phénomène est d'autant plus accentué que le niveau de sollicitation est important. Ces scénarios sont observables quelles que soient les orientations ou les teneurs en eau.

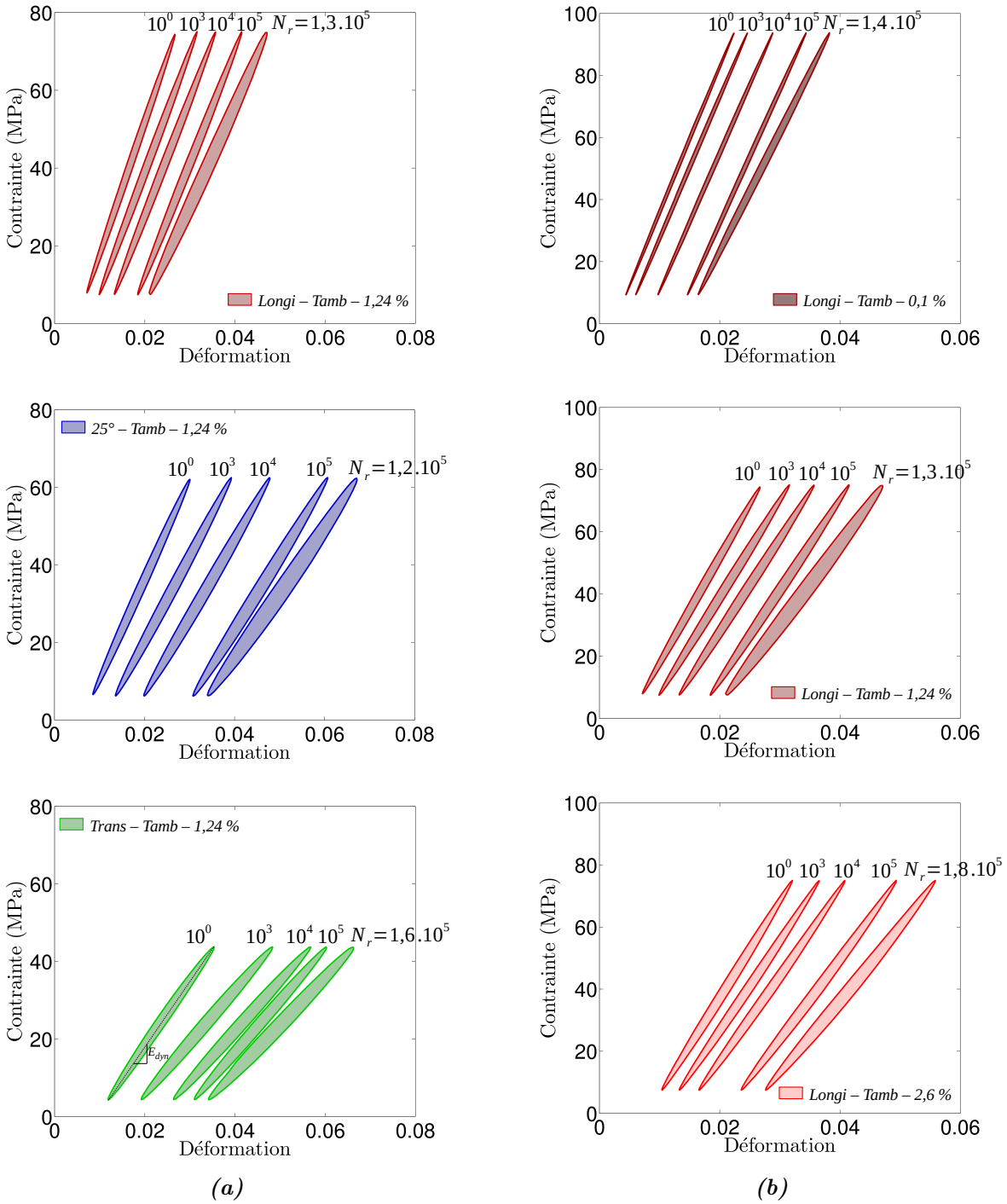
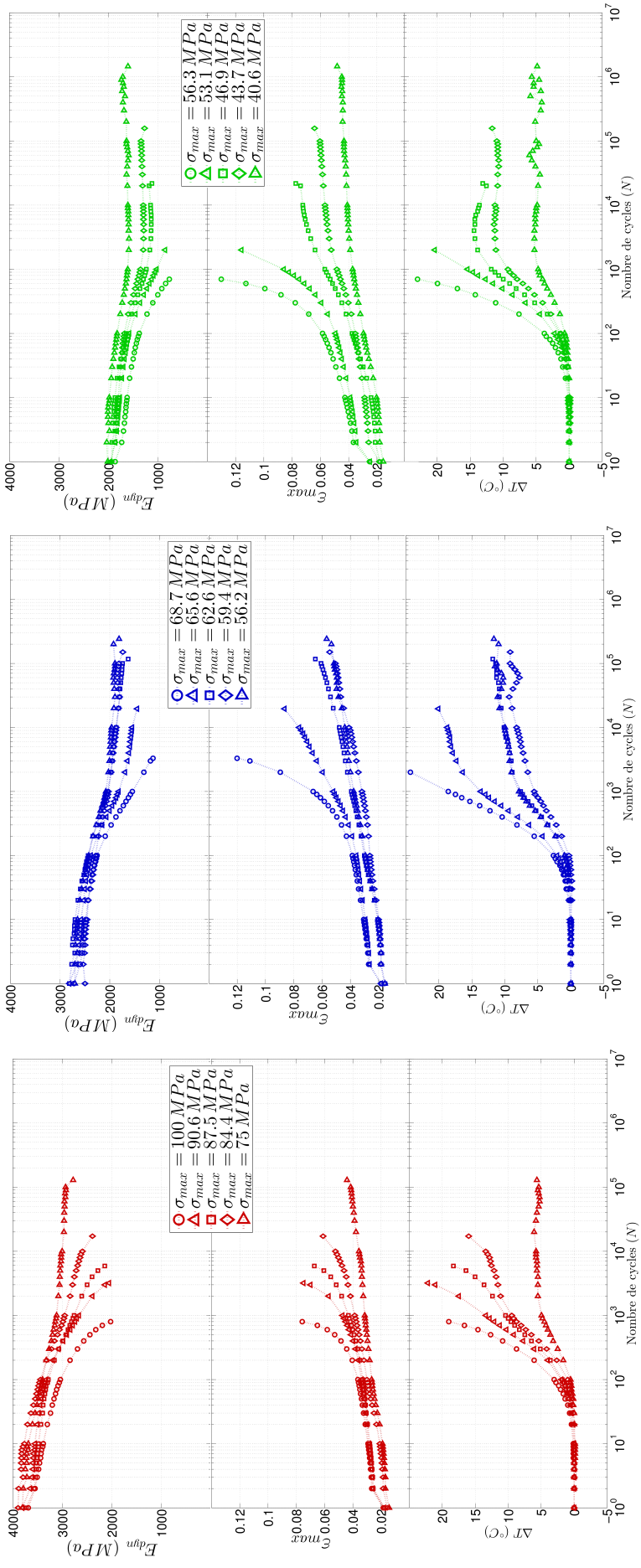
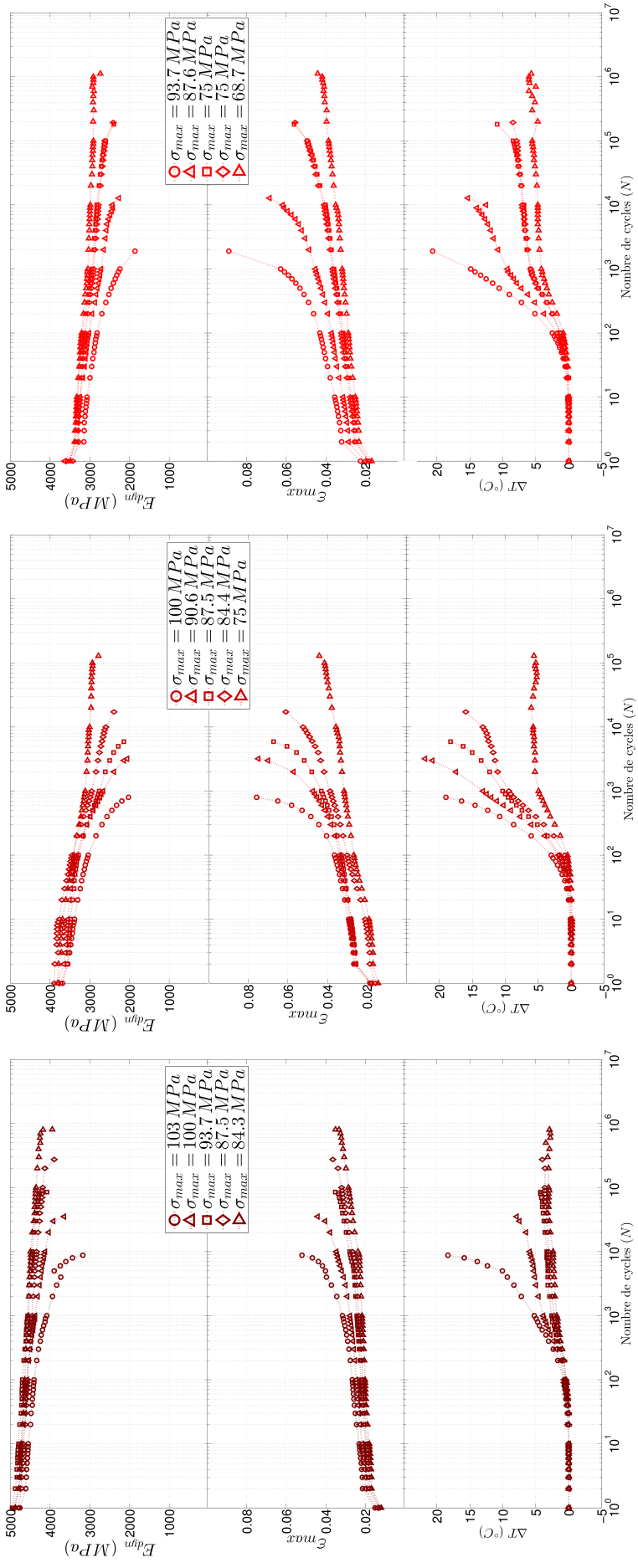


Figure 4.8: *Evolution des boucles d'hystérésis du PA66GF30 pour des essais de fatigue de durée de vie équivalente (a) en fonction de l'orientation principale des fibres de verre et (b) en fonction de la teneur en eau.*



(a) *Longi-Tamb-1,24%eau* ***(b)*** *25°-Tamb-1,24%eau* ***(c)*** *Trans-Tamb-1,24%eau*

Figure 4.9: *Evolution du module dynamique E_{dyn}, de la déformation maximale ε_{max} et de la variation de température de surface ΔT d'éprouvettes (a) Longi., (b) 25deg et (c) Trans. de PA66GF30 contenant 1.24% d'eau, au cours d'essais de fatigue en traction-traction à 23°C, pour différentes valeurs maximales de contrainte appliquée.*



(a) *Longi-Tamb-0,1%eau* ***(b)*** *Longi-Tamb-1,24%eau* ***(c)*** *Longi-Tamb-2,6%eau*

Figure 4.10: *Evolution du module dynamique E_{dyn}, de la déformation maximale ε_{max} et de la variation de température de surface ΔT d'éprouvettes Longi. de PA66GF30 contenant (a) 0.1%, (b) 1.24% et (c) 2.6% d'eau, au cours d'essais de fatigue en traction-traction à 23°C, pour différentes valeurs maximales de contrainte appliquée.*

4.5 Energies mises en jeu lors de la déformation

Lors de sa déformation, l'énergie développée par le PA66GF30 est appelée l'énergie de déformation $\mathcal{W}_{def}$. Dans le cas d'une sollicitation quasi-statique, cette énergie est égale au travail des efforts extérieurs appliqués au volume de matériau pour le déformer. Cette énergie de déformation peut alors s'exprimer entre deux instants t_0 et t_f et par unité de volume, à l'aide des tenseurs de contrainte σ et de déformation ε, suivant l'Equation 4.3:

$$\mathcal{W}_{def} = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \sigma : \mathbf{d}\varepsilon = \int_{t_0}^{t_f} \sigma : \dot{\varepsilon}\mathbf{dt} \tag{4.3}$$

Cette énergie de déformation est généralement décomposée en une énergie élastique $\mathcal{W}_e$, qui n'est autre que la part réversible et donc récupérable à la décharge, et une énergie anélastique $\mathcal{W}_{an}$, représentant la part non récupérable à la décharge. L'Equation 4.4 résume ce bilan:

$$\mathcal{W}_{def} = \mathcal{W}_e + \mathcal{W}_{an} \tag{4.4}$$

Cette énergie anélastique réunit elle-même deux contributions: l'énergie dissipée $\mathcal{W}_d$ et l'énergie stockée $\mathcal{W}_s$ par le matériau. Ainsi, au cours d'une sollicitation cyclique de fatigue, le bilan énergétique obtenu au cycle n considéré est (Chrysochoos, 1985):

$$\mathcal{W}_{def}^{(n)} = \mathcal{W}_e^{(n)} + \mathcal{W}_d^{(n)} + \mathcal{W}_s^{(n)} \tag{4.5}$$

Calculée sur un cycle, le bilan sur l'énergie élastique est nul. Ainsi, l'énergie de déformation et l'énergie anélastique sont égales $\mathcal{W}_{def}^{(n)} = \mathcal{W}_{an}^{(n)}$. Dans le cas d'un test de fatigue uniaxiale, l'énergie de déformation est généralement estimée par calcul de l'aire $\mathcal{A}_{hyst}$ de la boucle d'hystérésis considérée (voir Figure 4.15). Cette estimation n'est valable que dans un cas purement uniaxial. En effet, si l'état de contrainte est, ou venait à devenir, multiaxial, le calcul de l'énergie de déformation doit en tenir compte (Chrysochoos et al., 2009).

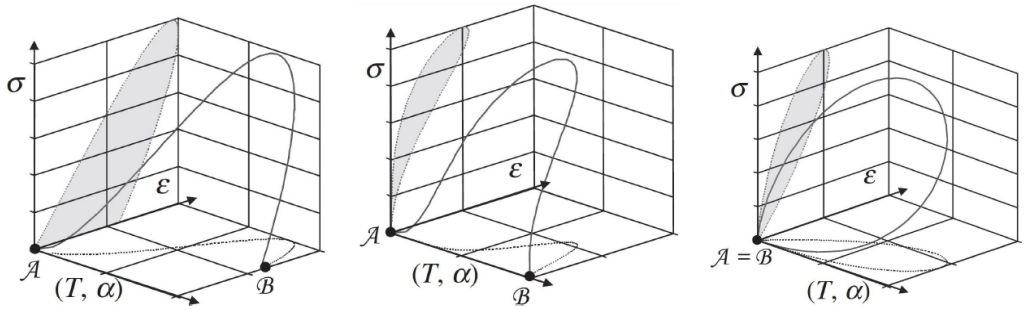


Figure 4.11: *Schématisation des différents diagrammes contraintes-déformations pour un test de charge-décharge; $t_{\mathcal{B}} - t_{\mathcal{A}}$ est la durée du cycle (Chrysochoos et al., 2010).*

Un essai de fatigue peut être résumé comme une succession de cycles de charge-décharge. Dans leur article, (Chrysochoos et al., 2010) ont étudié l'évolution thermomécanique d'un cycle de chargement. Le matériau, défini par ces variables d'état (ici la température absolue T, le

tenseur des déformations ε et le vecteur α groupant d'autres variables internes), varie alors d'un état initial $\mathcal{A} = (T_{\mathcal{A}}, \varepsilon_{\mathcal{A}}, \alpha_{\mathcal{A}})$ à un état final $\mathcal{B} = (T_{\mathcal{B}}, \varepsilon_{\mathcal{B}}, \alpha_{\mathcal{B}})$. Différents trajets thermomécaniques ont alors été mis en évidence, et sont illustrés sur la Figure 4.11.

- $\mathcal{A} \neq \mathcal{B}$ (Figure 4.11a): C'est le cas le plus général. L'énergie de déformation mise en jeu peut être en partie dissipée, entrainer des variations d'énergie interne, ou encore se transformer en chaleur associée aux couplages thermomécaniques. On n'observe pas de boucle d'hystérèsis dans ces conditions.

- $\mathcal{A} \neq \mathcal{B}$ avec $\varepsilon_{\mathcal{A}} = \varepsilon_{\mathcal{B}}$ (Figure 4.11b): On est en présence d'un cycle mécanique. Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale, l'énergie de déformation est égale à l'aire de la boucle d'hystérésis. Si le processus est réversible d'un point de vue mécanique, il ne l'est pas d'un point de vue thermomécanique. Les états initial et final sont les mêmes en terme de déformations, cependant ce n'est pas forcément le cas pour la température ou les autres variables internes. Ce sont ces évolutions à chaque cycle qui, à terme, peuvent être associés à la ruine du matériau.

- $\mathcal{A} = \mathcal{B}$ (Figure 4.11c): L'état du matériau est le même en début et en fin d'essai de charge-décharge, on observe un cycle thermodynamique. Les transformations possibles de l'énergie de déformation sont liées à la dissipation et aux couplages thermomécaniques. Dans ce cas, le matériau ne fatiguera pas.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons également introduire un autre terme énergétique afin de caractériser un peu plus le comportement en fatigue du PA66GF30. L'énergie restituée au n^{ième} cycle $\mathcal{W}_{rest}^{(n)}$ est définie comme étant l'aire sous la boucle d'hystérésis considérée (voir Figure 4.17).

4.6 Identification d'un cycle de fatigue de référence

Dans le domaine de la fatigue des matériaux, une stratégie commune pour établir un critère de fatigue consiste à identifier un indicateur mécanique dont la valeur mesurée sur un cycle de fatigue stabilisé est représentative de la durée de vie. Si nous utilisons ici la notion de cycle stabilisé, il serait nécessaire d'identifier ce cycle.

Pour cela, l'évolution de différents indicateurs, tels que la variation de température de surface ΔT, l'adoucissement D de la boucle d'hystérèse, son aire $\mathcal{A}_{hyst}$, ou encore l'énergie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$, ont été tracés en fonction du nombre de cycles pour les différents niveaux de contraintes maximales appliquées. Ces observations ont été faites pour les différentes conditions d'orientation, de teneur en eau et de température. La Figure 4.12 présente un exemple de résultats obtenus dans le cas d'une éprouvette $Trans.$ contenant 0.1% d'eau et sollicité à $Tamb.$

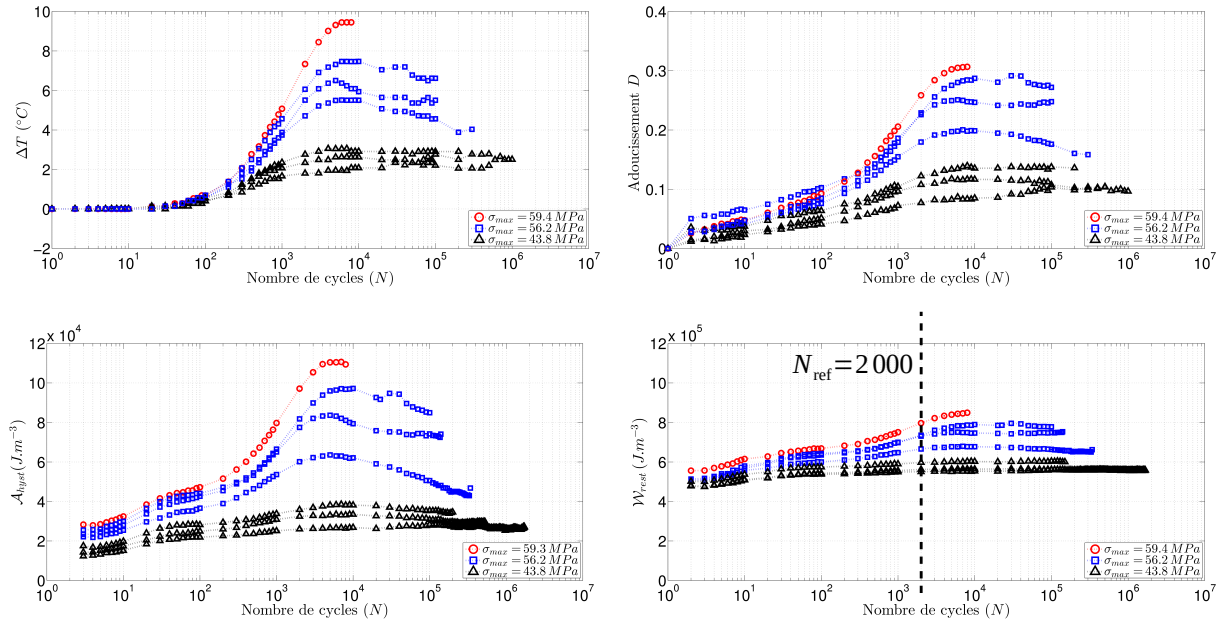


Figure 4.12: *PA66GF30 Trans.-Tamb-0.1%: Identification du cycle de fatigue de référence* $N_{ref} = 2000$ *pour l'établissement d'un critère de durée de vie en fatigue uniaxiale.*

Les tendances sont assez similaires sur les quatre graphiques. On observe une première phase d'évolution quasi-linéaire jusqu'une transition où les valeurs augmentent significativement. Cette transition est d'autant plus marquée que la durée de vie est courte. Au-delà, les indicateurs ne continuent à augmenter que légèrement, voire à diminuer. Nous n'observons pas de cycle de fatigue stabilisé à proprement parlé. Cependant, il apparait que ce phénomène de transition se produit pour le même nombre de cycles, quel que soit les conditions de chargement. Nous préfèrerons donc parler ici de cycle de fatigue de référence N_{ref}, et l'identifions comme étant le 2000$^{\text{ième}}$ cycle.

4.7 Identification d'un critère intrinsèque de durée de vie en fatigue

Dans cette section, nous avons étudié de potentiels critères de durée de vie, calculés sur l'ensemble de nos données expérimentales. Nous rappelons que le choix d'un bon critère de durée de vie doit permettre de former une seule droite de fatigue à partir du faisceau de courbes de Wöhler présenté sur la Figure 4.7. Dans ce sens, une régression linéaire calculée dans un repère log-log est effectuée sur l'ensemble des points expérimentaux pour chaque critère envisagé. Le résultat est représenté par une droite continue noire.

Afin d'évaluer la pertinence du critère de fatigue, nous nous appuyons alors sur la valeur du coefficient de corrélation r de la droite de régression calculée sur les points expérimentaux. Plus sa valeur est proche de 1, plus les données sont corrélées avec la droite identifiée. Pour améliorer la lisibilité des résultats, nous avons fait apparaitre un intervalle de dispersion de plus ou moins

un facteur 5 sur les durées de vie autour de la valeur calculée par la droite de régression linéaire. Cet intervalle est symbolisé par deux droites en pointillés.

4.7.1 Adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue

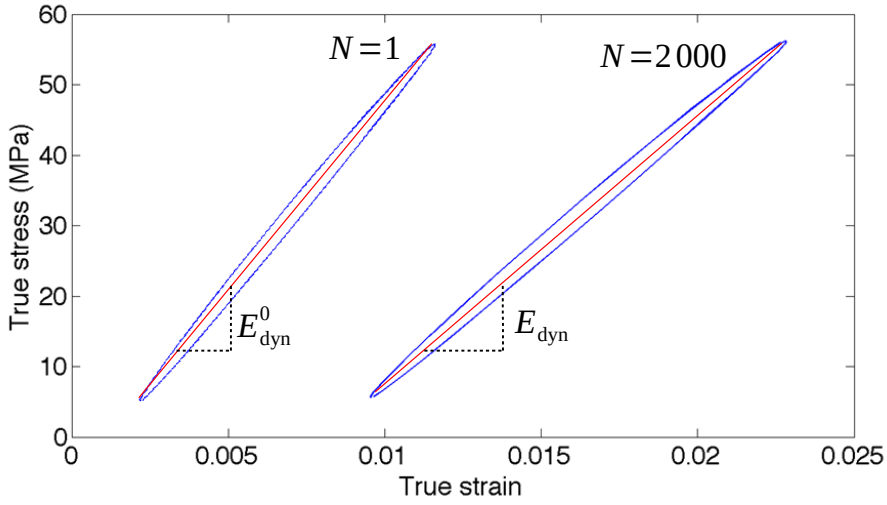


Figure 4.13: *Illustration de l'adoucissement de la 2000^{ième} boucle d'hystérésis au cours d'un essai de fatigue.*

Dans une première approche, l'accumulation de l'endommagement au sein d'un matériau peut être appréciée grâce à l'évolution de son module élastique E, définit sur la partie linéaire de la courbe de traction quasi-statique. Cependant, dans le cas d'un essai de fatigue, la mesure du module d'Young nécessite de décharger régulièrement l'éprouvette, avec tous les inconvénients et précautions que cela entraine. En fatigue, on préfèrera donc étudier l'évolution du module dynamique E_{dyn}, comme définit sur la Figure 4.13. Notons que ce module est différent des modules d'Young obtenus lors des essais de caractérisations quasi-statiques, car la sollicitation est sinusoïdale, la vitesse de déformation est variable et peut être bien plus importante. De plus, le calcul du module n'est pas effectué sur la partie élastique seule du signal.

L'adoucissement D de la boucle de fatigue considérée est définit comme suit:

$$D = \frac{|E_{dyn} - E^0_{dyn}|}{E^0_{dyn}} \tag{4.6}$$

avec E_{dyn} le module dynamique du cycle considéré et E^0_{dyn} le module dynamique évalué sur le premier cycle (voir Figure 4.13). Cet indicateur varie de 0 (le matériau est vierge de toutes sollicitations) à 1 (l'éprouvette sollicitée est rompue).

La Figure 4.14 présente les résultats obtenus si l'adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue est considéré comme critère de durée de vie en fatigue uniaxiale du PA66GF30. Les données pour différentes orientations, températures et teneur en eau y sont compilées.
Le nuage de points observés sur la Figure 4.14 converge difficilement vers une courbe unique

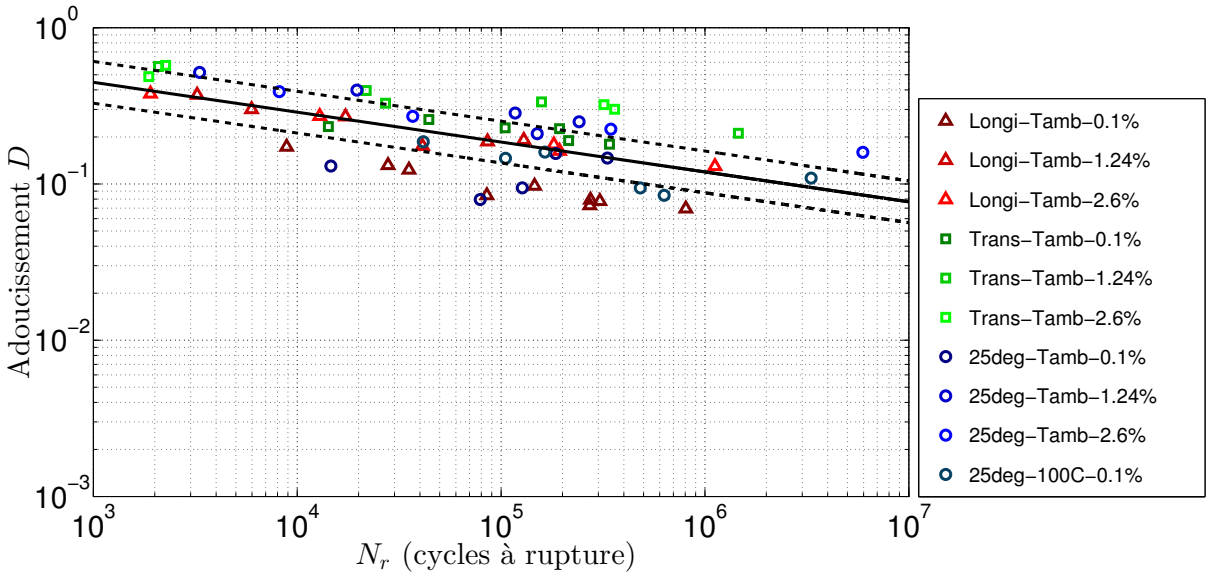


Figure 4.14: *Valeurs de l'adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue pour différentes éprouvettes de PA66GF30 et différentes conditions d'essais, en fonction du nombre de cycles à rupture N_r.*

($c = 1.67$ et $\gamma = 0.19$). Les points se trouvent majoritairement en dehors de notre intervale de dispersion. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est de seulement $r^2 = 0.61$. Par conséquent, l'adoucissement D du 2000$^{\text{ième}}$ cycle ne semble pas être un critère pertinent de durée de vie du PA66GF30 pour nos conditions d'essais.

4.7.2 Aire $\mathcal{A}_{hyst}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue

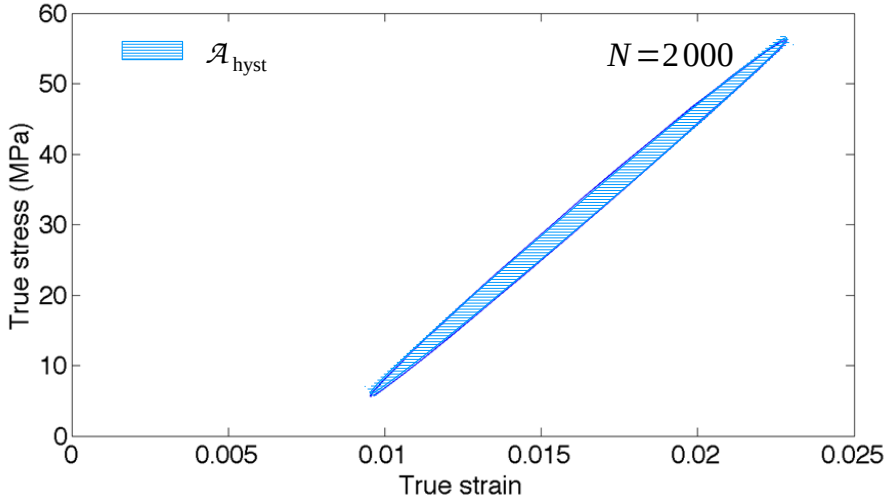


Figure 4.15: *Représentation schématique de l'aire $\mathcal{A}_{hyst}$ de la 2000$^{\text{ième}}$ boucle d'hystérésis.*

Nous considérons ici l'aire $\mathcal{A}_{hyst}$ de la 2000$^{\text{ième}}$ boucle de fatigue, qui n'est autre que l'énergie de déformation $\mathcal{W}_{def}$ du cycle considéré, comme critère de durée de vie. L'aire est calculée

numériquement par méthode des trapèzes (Figure 4.15).

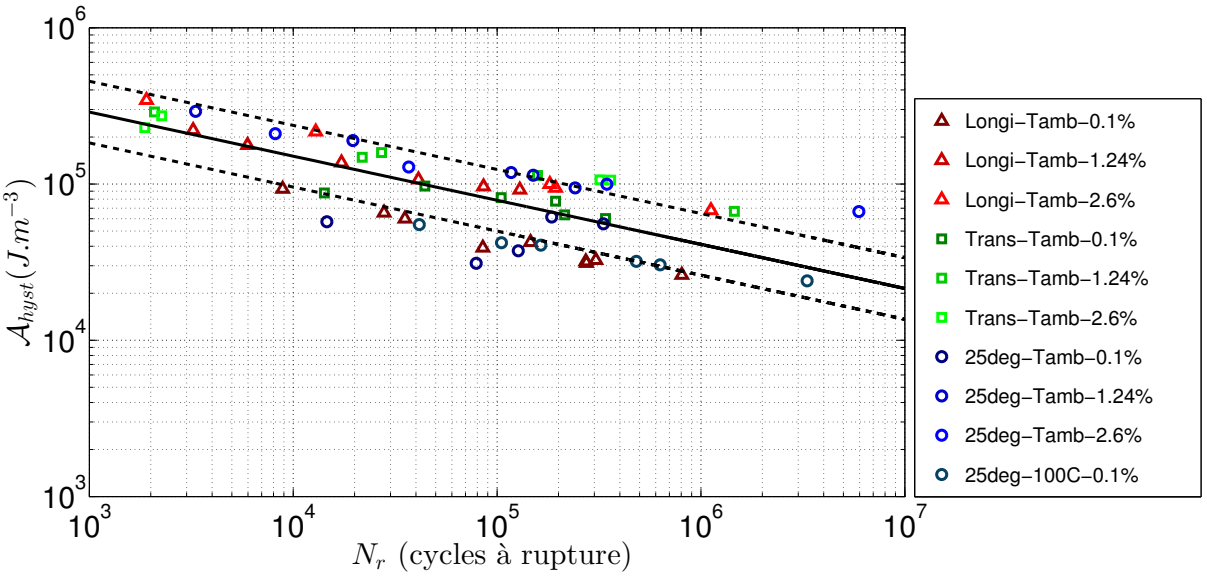


Figure 4.16: *Valeurs de l'aire d'hystérèsis $\mathcal{A}_{hyst}$ du 2000^{ième} cycle de fatigue pour différentes éprouvettes de PA66GF30 et différentes conditions d'essais, en fonction du nombre de cycles à rupture N_r.*

Les résultats présentés sur la Figure 4.16 ne permettent pas la définition d'une droite unique $\mathcal{A}_{hyst}$-N_r. Cependant, si l'on observe en détail, on remarque que pour certaines conditions, par exemple $(Longi - Tamb - 1.24\%)$ et $(25deg - 100C - 0.1\%)$, les données convergent vers la même droite ($c = 2.03 \times 10^{06}$ $J.m^{-3}$ et $\gamma = 0.28$). Ce critère semble fonctionner dans certains cas mais n'est pas généralisable à l'ensemble de nos conditions d'essais. Les valeurs des paramètres de la droite sont du même ordre de grandeur que ceux identifiés dans le cadre de la thèse de Jegou (2012). Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est $r^2 = 0.70$. On observe une amélioration par rapport au précédent critère, mais cette valeur reste encore éloignée de la valeur optimale de 1.

4.7.3 Energie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue

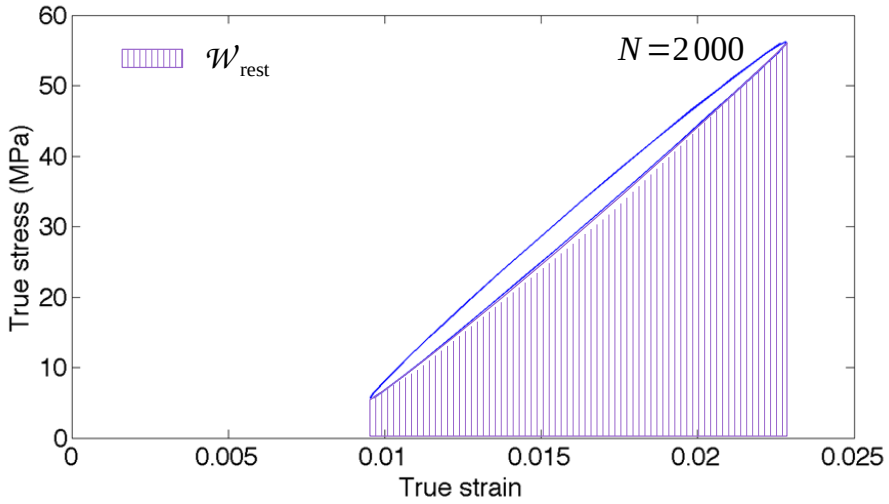


Figure 4.17: *Représentation schématique de l'énergie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ sur un cycle en fatigue uniaxiale.*

Comme introduit à la section 4.5, l'énergie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ correspond à l'aire sous la courbe de décharge de la boucle de fatigue considérée. Une représentation schématique est visible sur la Figure 4.17. Le calcul numérique de l'intégrale de la courbe de décharge a été réalisé au moyen de la méthode des trapèzes. Les valeurs obtenues pour les différents essais de fatigue sont reportées sur la Figure 4.18.

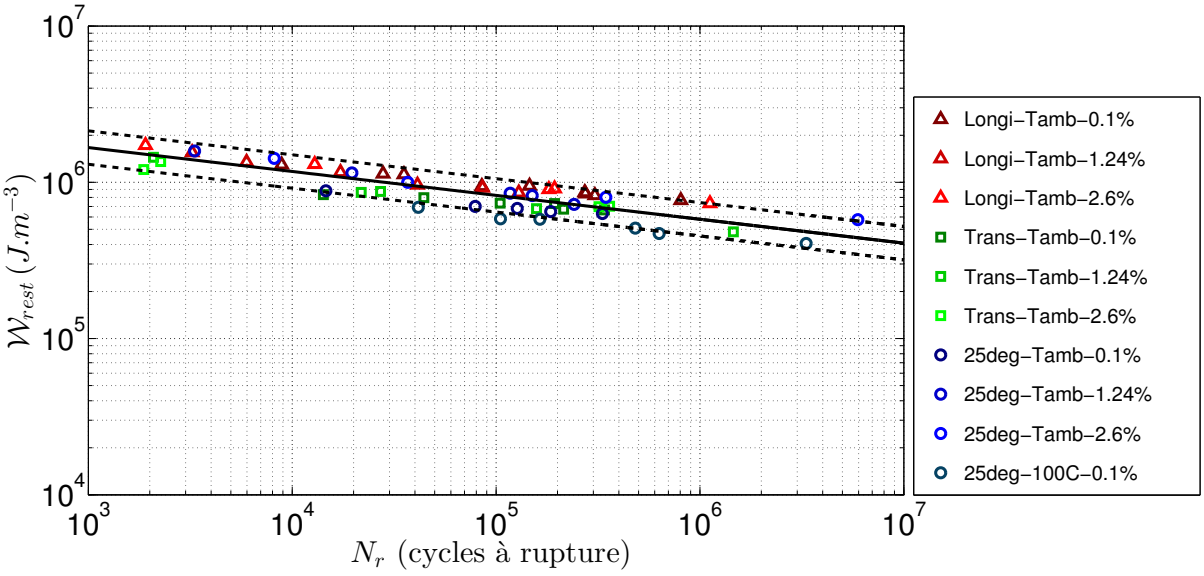


Figure 4.18: *Energie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue utilisée comme critère de durée de vie du PA66GF30.*

Avec le choix de ce critère, on voit se dessiner une droite d'endurance unifiée, qui rend compte

des différentes conditions de test, (Figure 4.18). L'énergie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue est reliée au nombre de cylces à rupture N_r suivant l'équation:

$$\mathcal{W}_{rest} = c.N_r^{-\gamma} \tag{4.7}$$

avec $c = 4.80 \times 10^{06}\ J.m^{-3}$ et $\gamma = 0.15$. Les valeurs des coefficients sont identifiées sur l'ensemble des points expérimentaux. La majorité des points issus des essais d'endurance se positionne dans notre intervalle accepté de dispersion (droites en pointillés) autour de la courbe du critère énergétique (droite continue en noir). Le coefficient de corrélation de la régression linéaire est $r^2 = 0.83$. On observe donc une bonne corrélation entre la courbe de prédiction de durée de vie basée sur ce critère énergétique, et les données expérimentales issus de nos essais de fatigue.

L'énergie de déformation restituée $\mathcal{W}_{rest}$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue apparait donc comme étant un bon critère de durée de vie du PA66GF30 en fatigue uniaxiale, à $R = 0.1$ et $f = 5Hz$, rendant compte des effets de l'orientation des fibres, de la température et de la teneur en eau de la matrice.

Nous pouvons faire le lien avec les bilans énergétiques présentés par Benaarbia (2014) dans sa thèse sur le polyamide renforcé et non-renforcé. Notre critère énergétique semble traduire la balance entre la part d'énergie dissipée et la part d'énergie stockée, à un instant donné au sein de matériau sollicité, et qui est, semble-t-il, un marqueur de sa durée de vie finale.

4.7.4 Energie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue

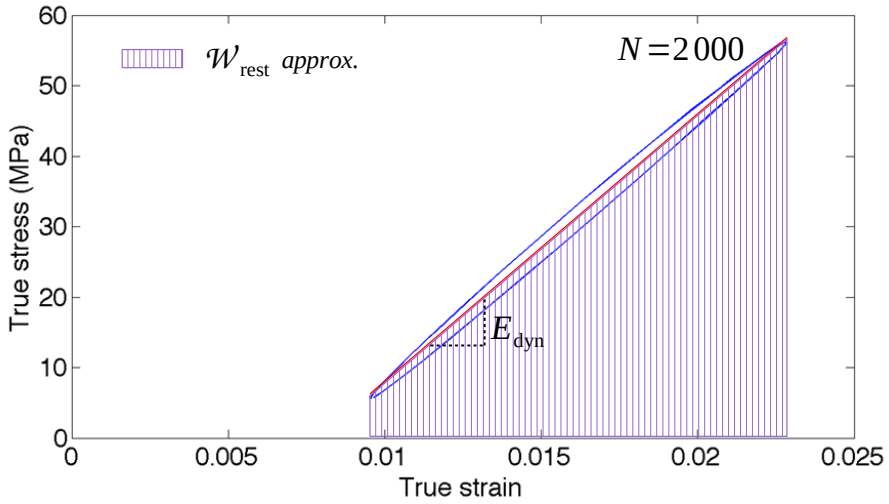


Figure 4.19: *Représentation schématique de l'énergie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx.$ sur un cycle en fatigue uniaxiale.*

Si l'on compare les valeurs de $\mathcal{A}_{hyst}$ et de $\mathcal{W}_{rest}$, on constate que l'aire d'hystérésis est très faible devant l'aire sous la boucle $\mathcal{A}_{hyst} \ll \mathcal{W}_{rest}$. Il est alors envisageable d'approximer $\mathcal{W}_{rest}$ par l'aire du trapèze sous la droite reliant les deux extrémités de la boucle de fatigue, comme présenté sur la Figure 4.19. L'énergie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx.$ de la

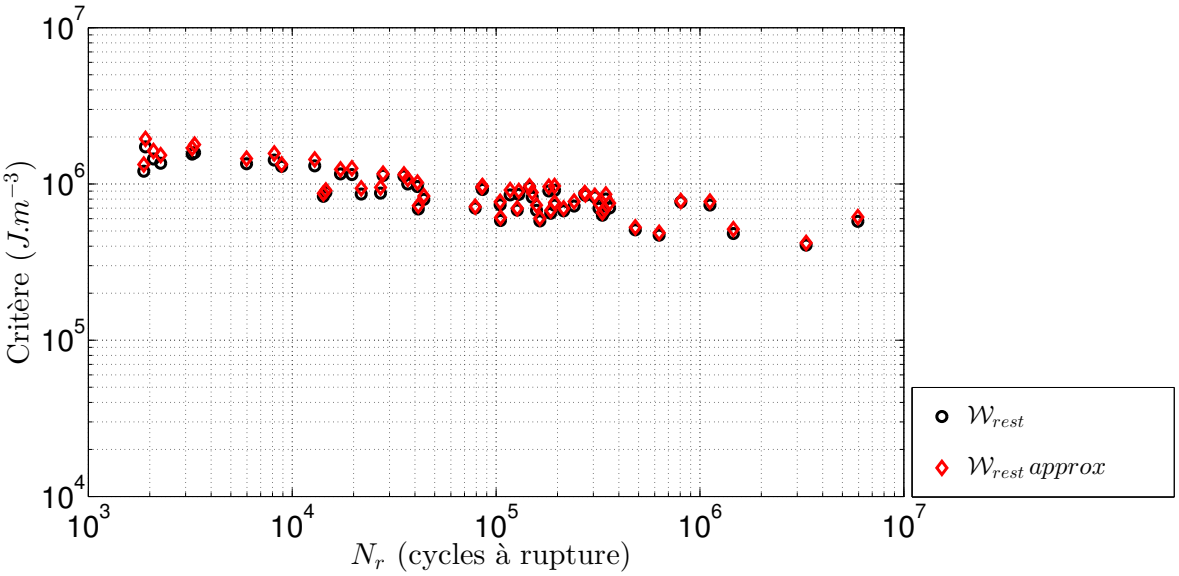


Figure 4.20: *Comparaison entre les valeurs du critère énergétique $\mathcal{W}_{rest}$ du PA66GF30 et les valeurs issues de son approximation $\mathcal{W}_{rest}$ approx. d'après l'Equation 4.8.*

boucle de fatigue est alors définie par l'Equation 4.8:

$$\mathcal{W}_{rest}\, approx. = \frac{1}{2}.\frac{(\sigma_{min} + \sigma_{max})\,.\Delta\sigma}{E_{dyn}} \tag{4.8}$$

Les valeurs approximées ont été reportées en rouge sur la Figure 4.20 pour les comparer aux valeurs de $\mathcal{W}_{rest}$. Comme pressenti, la différence est très faible, et par conséquent, notre approximation est tout à fait acceptable.

L'intérêt de cette approximation proposée ici, est la simplification de l'acquisition des données expérimentales que cela entraîne. En effet, pour évaluer la valeur du critère de fatigue sur nos différents essais de fatigue, il est seulement nécessaire de connaître les valeurs de crêtes du signal de contrainte et de déformation au cycle de fatigue considéré. Ainsi, des essais de fatigue pour lesquels seules les valeurs crêtes des différents canaux d'acquisition ont été enregistrées, ont pu être ajoutés à notre base expérimentale en guise de validation. La courbe du critère $\mathcal{W}_{rest}\, approx.$ est présentée sur la Figure 4.21. Le lecteur aura remarqué l'augmentation du nombre des conditions d'essais reportés sur le graphique. Par exemple, des résultats de fatigue à 100°C fournis par le Centre de Recherche d'Hutchinson SA, ont pu être ajoutés.

$$\mathcal{W}_{rest}\, approx. = c.N_r^{-\gamma} \tag{4.9}$$

avec $c = 4.70 \times 10^{06}\ J.m^{-3}$ et $\gamma = 0.14$.

Les paramètres de l'Equation 4.9 ont été identifiés sur l'ensemble des points présents sur la Figure 4.21. On constate que les valeurs de c et γ sont quasi-identiques à celles identifiées pour le critère $\mathcal{W}_{rest}$. On obtient toujours une bonne corrélation entre le critère prédit et les

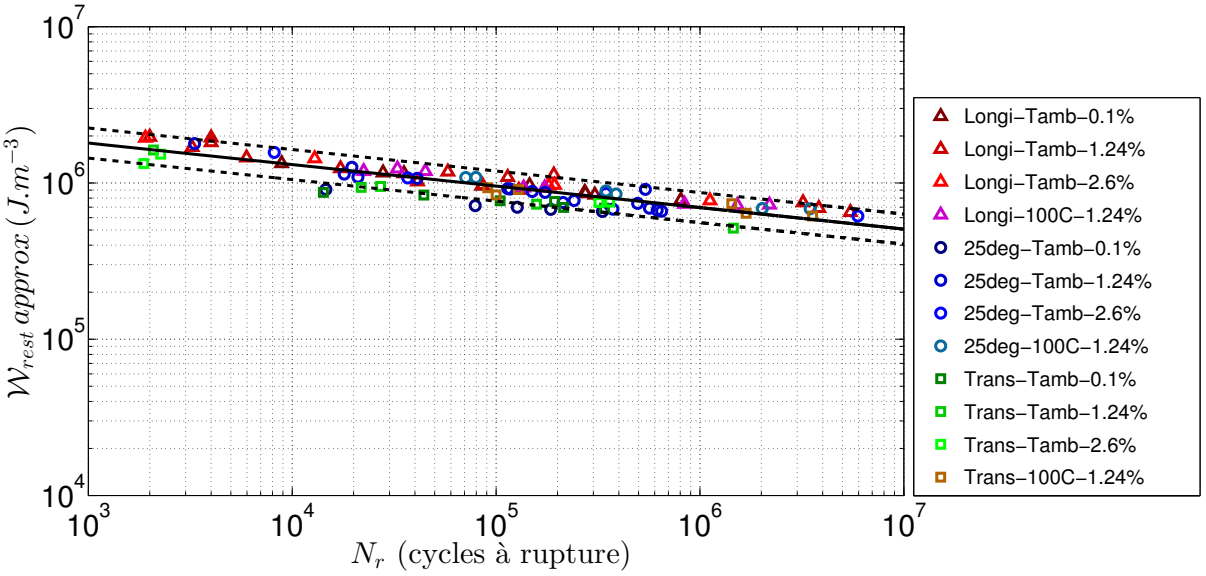


Figure 4.21: *Energie de déformation restituée approximée $\mathcal{W}_{rest}\,approx.$ du 2000^{ième} cycle de fatigue utilisée comme critère de durée de vie du PA66GF30.*

données expérimentales, avec un coefficient de corrélation de la régression linéaire toujours égal à $r^2 = 0.83$.

4.7.5 $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ du 2000^{ième} cycle de fatigue, pondérée par la fraction volumique de PA66

Au cours de la thèse, nous avons eu l'opportunité d'obtenir de la part du Centre de Recherche d'Hutchinson SA, des résultats d'essais de fatigue uniaxiale menés sur un PA66GF50 pour les mêmes conditions de rapport de charge et de fréquence que pour le PA66GF30. Nous avons alors voulu confronter ces données à notre critère de fatigue.

Sur la Figure 4.6, il a été observé que le passage d'un taux de renforts de 30% à 50% n'avait que peu d'influence sur la tenue en fatigue, d'autant plus lorsque les fibres sont orientées perpendiculairement à la direction de traction. Notre critère de fatigue a donc été directement appliqué au PA66GF50 et les résultats obtenus (points rouges) sont comparé à ceux du PA66GF30 sur la Figure 4.22. Dans l'ensemble, les valeurs de $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ pour le PA66GF50 sont inférieures à la courbe du critère. Ainsi, si l'on re-calcule la courbe du critère sur l'ensemble des points expérimentaux, le coefficient de corrélation n'est plus que $r^2 = 0.72$.

Notre critère de fatigue est basé sur l'énergie de déformation restituée par notre éprouvette au 2000^{ième} cycle. Si l'on fait l'hypothèse que les fibres de verre ne participent que très peu à la déformation, étant donné la grande différence de propriétés mécaniques entre la matrice et les renforts, alors l'énergie calculée provient majoritairement de la sollicitation du volume de matrice PA66 mis en jeu. Les éprouvettes testées de PA66GF30 et PA66GF50 sont de mêmes géométries. Par conséquent, les volumes de matrice sollicités de matrice polyamide ne sont pas équivalents, ce qui expliquerait les différences observées sur la Figure 4.22. Nous proposons

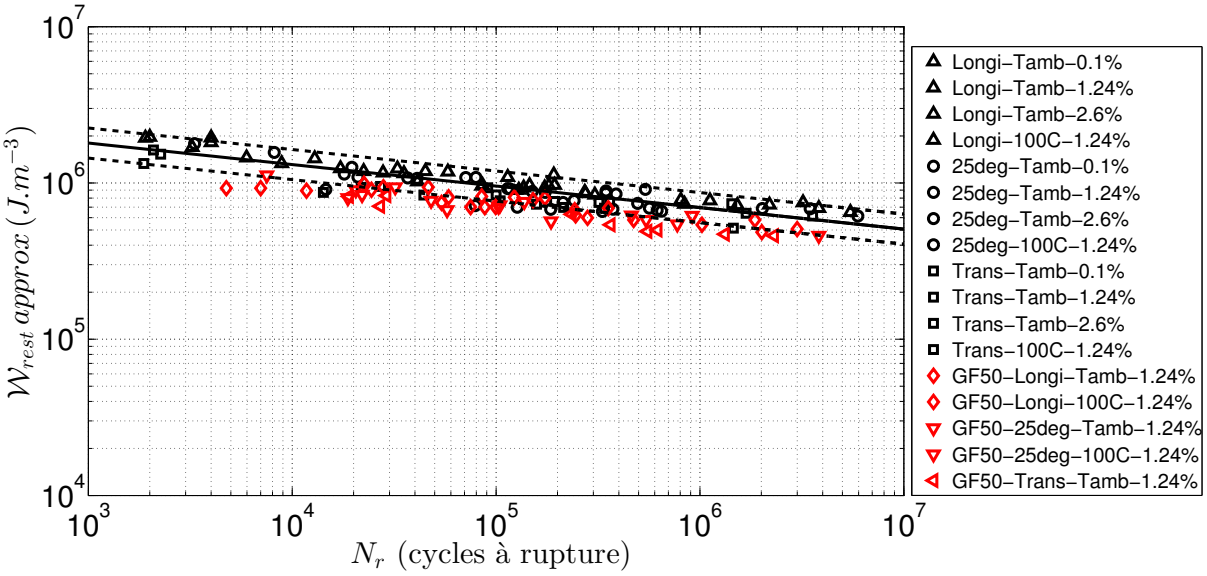


Figure 4.22: *Comparaison entre les valeurs de critère $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ calculé sur des éprouvettes de PA66GF30 et celles obtenues dans le cas d'éprouvettes en PA66GF50.*

alors de pondérer la valeur de $\mathcal{W}_{rest}\,approx$ par la fraction volumique de PA66 dans le composite.

	Fraction massique de PA66	Fraction massique de fibres de verre	Masse volumique du PA66	Masse volumique des fibres de verre
	w_{pa66}	w_{fv}	ρ_{pa66}	ρ_{fv}
PA66GF30	0.7	0.3	1.13 g/cm^3	2.60 g/cm^3
PA66GF50	0.5	0.5		

Table 4.2: *Résumé des caractéristiques des deux composites thermoplastiques.*

A partir des données résumées dans la Table 4.2, nous développons ici les calculs de la fraction volumique de PA66 dans le PA66GF30 et le PA66GF50.

Calcul de la fraction volumique de PA66 dans le PA66GF30:

La masse volumique du PA66GF30 $\rho_{pa66gf30}$ est définie à partir des fractions massiques et des masses volumiques de ses constituants (voir Table 4.2), suivant l'Equation 4.10:

$$\rho_{pa66gf30} = \frac{1}{\frac{w_{fv}}{\rho_{fv}} + \frac{w_{pa66}}{\rho_{pa66}}} = 1.36\ g/cm^3 \tag{4.10}$$

La fraction volumique de PA66 dans le PA66GF30 est alors calculée à l'aide de l'Equation 4.11:

$$V_{pa66/pa66gf30} = w_{pa66} \times \left(\frac{\rho_{pa66gf30}}{\rho_{pa66}}\right) = 0.843 \tag{4.11}$$

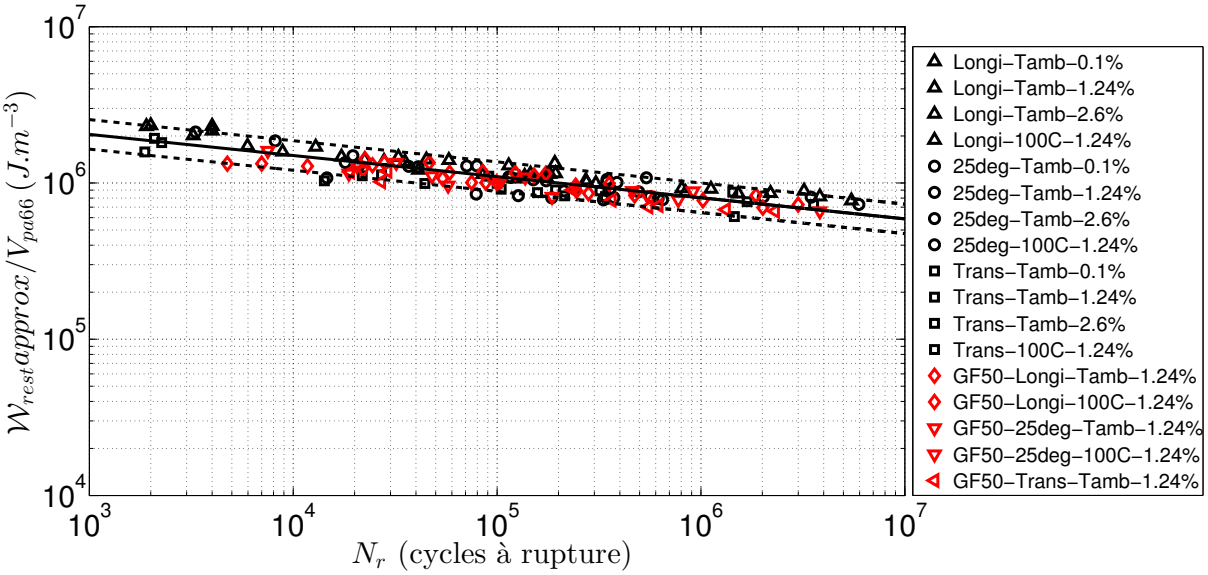


Figure 4.23: *Prise en compte de la fraction massique de renfort en divisant le critère de fatigue par les fractions volumiques respectives de PA66 dans le PA66GF30 et le PA66GF50.*

Calcul de la fraction volumique de PA66 dans le PA66GF50:

De façon analogue au cas du PA66GF30, la masse volumique du PA66GF50 est calculée en fonction des fractions massiques respectives de ses constituants:

$$\rho_{pa66gf50} = \frac{1}{\frac{w_{fv}}{\rho_{fv}} + \frac{w_{pa66}}{\rho_{pa66}}} = 1.58\ g/cm^3 \tag{4.12}$$

La fraction volumique de PA66 dans le PA66GF50 est alors de:

$$V_{pa66/pa66gf50} = w_{pa66} \times \left(\frac{\rho_{pa66gf50}}{\rho_{pa66}}\right) = 0.697 \tag{4.13}$$

La Figure 4.23 présente les résultats obtenus lorsque les valeurs de $\mathcal{W}_{rest}\, approx$ des deux composites sont divisées par leurs fractions volumiques respectives de PA66. Les données du PA66GF50 (points rouges) s'insèrent parfaitement dans l'intervalle de dispersion des données du PA66GF30 (points noirs).

Les paramètres c et γ de la courbe du critère de fatigue modifié (voir Equation 4.14) ont été identifiés sur l'ensemble de points expérimentaux présentés sur la Figure 4.24.

$$\mathcal{W}_{rest}\, approx./V_{pa66} = c.N_r^{-\gamma} \tag{4.14}$$

avec $c = 5.21 \times 10^{06}\ J.m^{-3}$ et $\gamma = 0.14$

On observe une bonne corrélation entre la courbe prédite par le critère (droite continue noire) et les données des essais de fatigue, avec $r^2 = 0.81$. Ce critère nous permet donc de prédire la durée de vie en fatigue du polyamide renforcé de fibres de verre courtes en prenant en compte la fraction massique de renforts, l'orientation des fibres, la température et la teneur en eau de

la matrice polyamide.

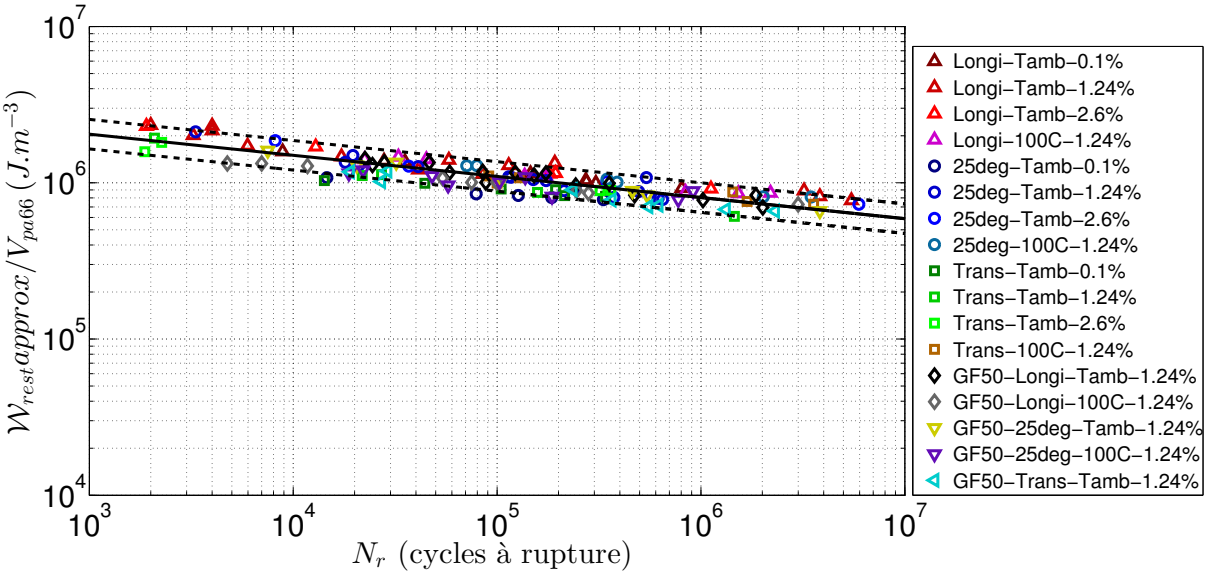


Figure 4.24: *Courbe d'endurance du polyamide renforcé de fibres de verre courtes, unifiée par le critère en énergie de déformation restituée au $2000^{ième}$ cycle pondérée par la fraction volumique de PA66 ($\mathcal{W}_{rest}\, approx./V_{pa66}$), rendant compte des effets de la fraction massique de renforts, de l'orientation des fibres, de la température et de la teneur en eau du PA66.*

4.8 Comparaison avec le critère de Klimkeit (2009)

Comme présenté au Chapitre 1, dans ses travaux de thèse, Klimkeit (2009) a proposé pour le PA66GF35 un critère de fatigue basé sur l'énergie de déformation, calculée sur les amplitudes de déformation et de contrainte dévelopées lors de la mise en charge de la structure. Etant donné l'hypothèse faite d'un comportement linéaire élastique sur le domaine de sollicitation du matériau, l'énergie de déformation est égale à l'énergie élastique $\mathcal{W}_e$, définie par:

$$\mathcal{W}_e = \frac{1}{2}.\frac{(\sigma_{min} + \sigma_{max}).\Delta\sigma}{E^0_{dyn}} \tag{4.15}$$

où E^0_{dyn} est le module élastique apparent du matériau à la première charge. Une représentation schématique de cette énergie est présentée sur la Figure 4.25. Son critère est donc très proche du notre, à la différence près qu'il est établi sur la première mise en charge de son matériau ($N = 1$).

Nous avons voulu comparer nos résultats à ceux obtenus avec le critère de Klimkeit, afin d'évaluer si notre approche au cycle de référence $N = 2000$ est justifiée, ou si, dans une première approche, celle adoptée par Kimkleit est suffisante. Les valeurs de l'énergie élastique à la première charge de nos essais de fatigue sur le PA66GF30 sont reportées sur la Figure 4.26. Les coefficients de la droite du critère de Klimkeit, dont l'expression est définie par l'Equation 4.16, ont été identifiés sur les points expérimentaux.

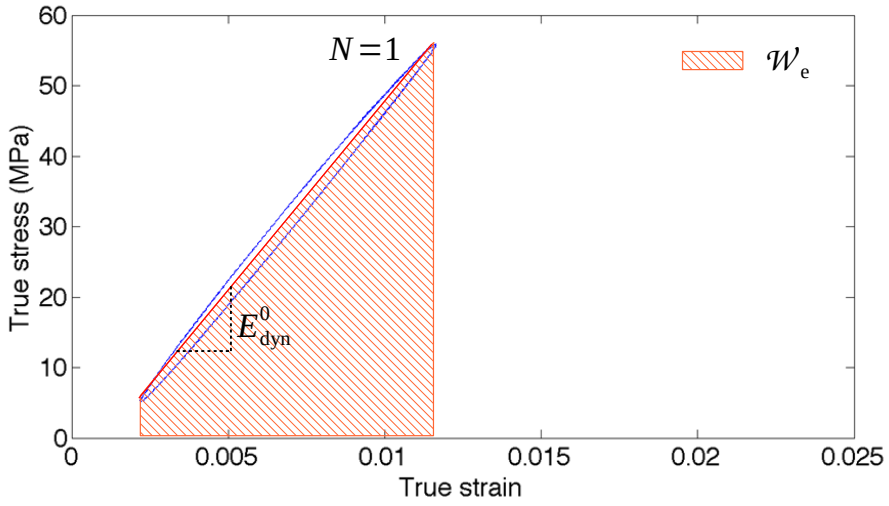


Figure 4.25: *Représentation schématique du critère de fatigue basé sur l'énergie élastique à la première charge, proposé par Klimkeit (2009).*

$$\mathcal{W}_e = c.N_r^{-\gamma} \tag{4.16}$$

avec $c = 1.57 \times 10^{06}\ J.m^{-3}$ et $\gamma = 0.09$.

Le coefficient de corrélation entre la droite du critère et les points issus des essais de fatigue est très faible: $r^2 = 0.42$. L'ensemble des données ne convergent pas vers une droite unifiée. Il semble donc que la prise en compte de l'évolution de l'énergie de déformation restituée au 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue, captée au travers de l'évolution du module élastique dynamique E_{dyn}, soit décisive dans l'efficacité de notre critère.

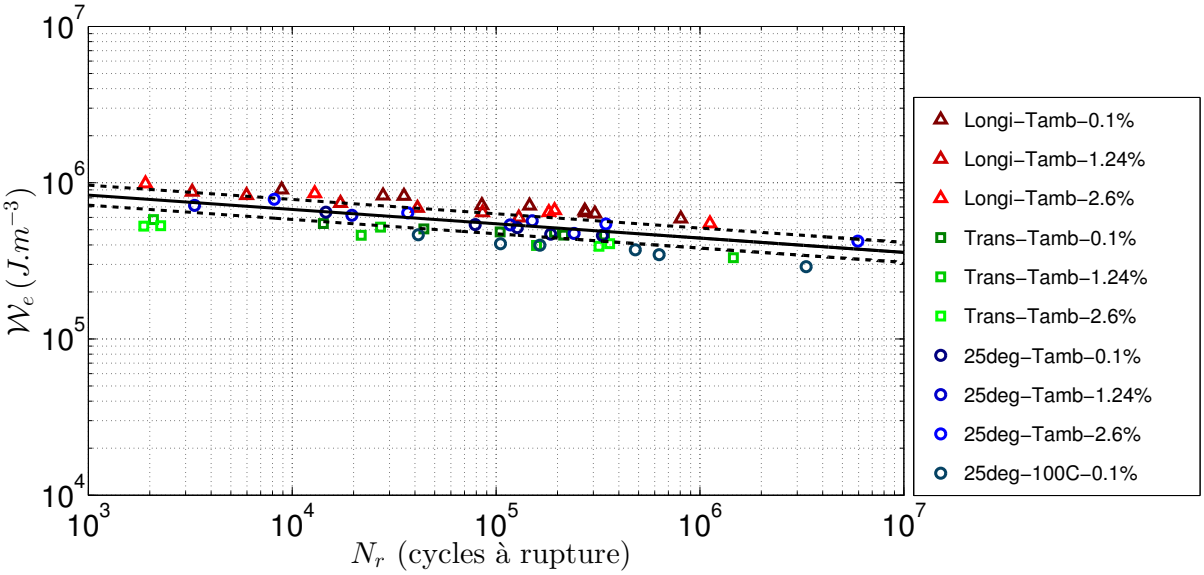


Figure 4.26: *Comparaison de la courbe prédite par le critère de Klimkeit (2009) et les points issus des essais de fatigue sur le PA66GF30.*

4.9 Bilan du Chapitre 4

Dans ce chapitre, les influences de l'orientation des fibres, de la teneur en eau de la matrice polyamide et de la température, sur la tenue en fatigue uniaxiale du PA66GF30, ont été mises en évidence au travers de l'évolution des courbes de Wöhler. Tous les essais ont été réalisés pour un rapport de charge ($R = 0.1$) et une fréquence ($f = 5\ Hz$) uniques. Des essais sur des éprouvette en polyamide renforcé de 50% en masse de fibres de verre courtes (PA66GF50) ont également été réalisés, afin d'étudier l'effet du taux de fibres sur la durée de vie en fatigue. *In fine*, pas moins de 18 courbes de Wöhler ont été construites, balayant les effets de 3 orientations ($Longi.$, $25deg.$ et $Trans.$), de 3 teneurs en eau ($0.1\%eau$, $1.24\%eau$ et $2.6\%eau$), de 2 températures (23°C et 100°C), et de 2 fractions massiques de fibres (30% et 50%).

L'instrumentation de ces essais a permis de caractériser le comportement en fatigue du PA66GF30. La génération de boucles de fatigue, dès les premiers cycles, a été observée. De forts couplages thermomécaniques prennent place, avec une diminution du module des boucles, accompagnée d'un auto-échauffement du matériau.

Différents critères de durée de vie ont été envisagés. L'énergie de déformation restituée au $2000^{\text{ème}}$ cycle, pondérée par la fraction volumique de matrice, apparaît comme un critère pertinent de durée de vie en fatigue du polyamide renforcé de fibres de verre courtes. Une courbe de critère unifiée a été identifiée, et rend compte des effets de l'orientation des fibres, de la teneur en eau de la matrice polyamide, de la température et du taux de renforts. Ce critère de fatigue est fonction des conditions de chargement du matériau (σ_{min},σ_{max}), et de la valeur du module dynamique E_{dyn} de la $2000^{\text{ème}}$ boucle de fatigue. C'est l'évolution de ce dernier qui rend compte des effets des différents facteurs. Une perpespective intéressante de modélisation serait alors de calculer la valeur de ce module dynamique du PA66GF30, à l'aide d'un modèle d'homogénéisation, avec en entrées: l'orientation des fibres et, la valeur du module de la matrice polyamide déterminé à partir de la triple équivalence mise en évidence au Chapitre 3.

Toute cette campagne expérimentale nous a ensuite servi de base de données pour l'étude des mécanismes d'endommagement en fatigue uniaxiale.

Chapitre 5

Etude de l'endommagement en fatigue

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats d'observations des mécanismes d'endommagement en fatigue du PA66GF30. Les faciès de rupture en fatigue de nos éprouvettes ont été étudiées sous microscope électronique à balayage (MEB). Des fissures de fatigue, obtenues en interrompant l'essai de fatigue avant la rupture finale, ont été observées par microtomographie-X sous faisceau synchrotron. L'étude des endommagements en avant de la fissure nous a permis de proposer un scénario d'endommagement. Des essais de traction in situ sur éprouvettes pré-cyclées ou non, ont également pu être réalisés.

Table des matières

5.1 Observations microscopiques de l'endommagement 134
5.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 134
5.1.2 Faciès de rupture en fatigue au MEB 134
5.1.2.1 Eprouvette prélevée à 25° 135
5.2 Etude de l'endommagement sous faisceau synchrotron 138
5.2.1 Microtomographie des rayons X 140
5.2.2 Etude *post mortem* de fissures de fatigue par microtomographie-X . . . 141
5.2.2.1 Eprouvette *Longi.* 142
5.2.2.2 Eprouvette 25*deg.* 146
5.2.2.3 Eprouvette *Trans.* 151
5.2.3 Etude de traction monotone *in situ* par microtomographie-X 154
5.2.3.1 Eprouvette *Longi.* 155
5.2.3.2 Eprouvette *Trans.* 158
5.2.3.3 Eprouvette *Longi.* pré-cyclée à 2000 cycles 160
5.3 Proposition d'un scénario d'endommagement en fatigue 161
5.4 Bilan du Chapitre 5 163

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les mécanismes d'endommagement mis en jeu lors des essais de fatigue présentés au chapitre précédent. Les faciès de rupture ont été observés au microscope électronique à balayage, tandis que des fissures de fatigue ont été scannées par microtomographie-X. Nous présentons dans la suite une partie des principaux résultats obtenus.

5.1 Observations microscopiques de l'endommagement

5.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'observation basée sur le principe d'intéractions entre des électrons incidents et la matière étudiée.

Le MEB utilisé a été un FEI Nova NanoSEM 450 (Figure 5.1). La topographie de la surface de nos échantillons a été obtenue en utilisant le détecteur à électrons secondaires (Figure 5.2). L'observation d'échantillons au MEB implique d'avoir une surface conductrice. Pour notre application, nous avons donc dû métalliser nos échantillons par dépot nanométrique d'or. La tension d'accélération du faisceau d'électrons a été réglé à 5kV afin d'obtenir un bon contraste, tout en évitant de brûler notre matrice polyamide.

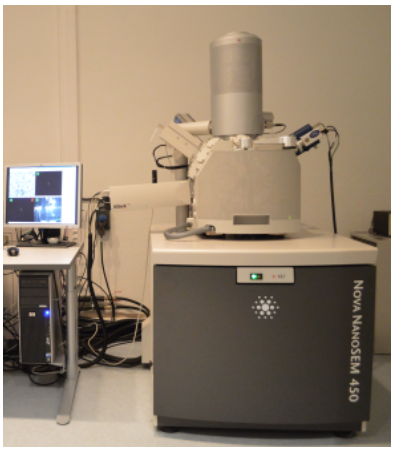


Figure 5.1: *MEB FEI Nova NanoSEM 450 présent au Centre des Matériaux.*

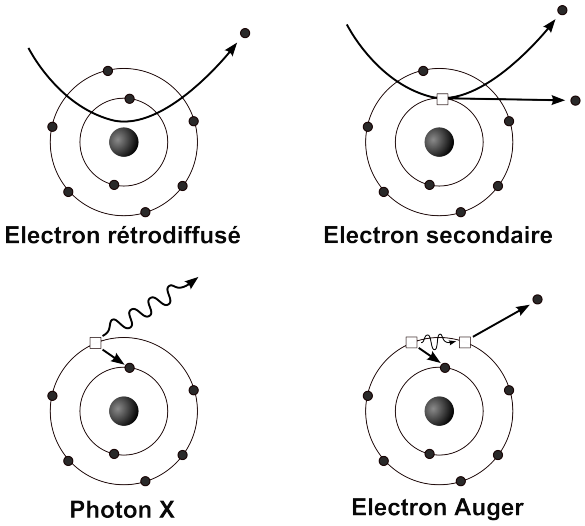


Figure 5.2: *Interaction électrons/matière : rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons dans une microscope électronique à balayage.*

5.1.2 Faciès de rupture en fatigue au MEB

Sur la Figure 5.3, nous pouvons voir les images d'éprouvettes en PA66GF30 rompues en fatigue uniaxiale. L'orientation principale des fibres modifie la forme de la fracture. Nous avons observés au MEB les faciès *post-mortem* de ces éprouvettes afin d'identifier les mécanismes d'endommagement mis en jeu lors de la fatigue.

(a) Longi. (b) 25deg. (c) Trans.

Figure 5.3: *Effet de l'orientation des fibres sur la rupture en fatigue d'éprouvette de PA66GF30 (a) Longi., (b) 25deg. et (c) Trans.*

5.1.2.1 Eprouvette prélevée à 25°

L'assemblage de plusieurs clichés de MEB a permis de reconstruire le faciès de rupture complet d'une éprouvette $25deg.$ de PA66GF30 contenant 1.24%eau, sollicitée à 23°C pendant 310 000 cycles ($\sigma_{max} = 50MPa$) (voir Figure 5.4).

Ce faciès est caractéristique de la rupture en fatigue à grand nombre de cycles du polyamide renforcé de fibres courtes. On distingue au centre de l'image une large bande traversant toute l'épaisseur de l'éprouvette où l'aspect de la matrice polyamide indique une rupture en mode ductile. Sur l'image de zoom présentée sur la Figure 5.5a, des filaments de matrice très étirée sont visibles autour des fibres. De part et d'autre de cette zone ductile, le faciès est caractéristique d'une rupture fragile. La Figure 5.5b montre une vue zoomée de cette région. La matrice polyamide est très peu déformée lors de la rupture, produisant une surface avec des "strates".

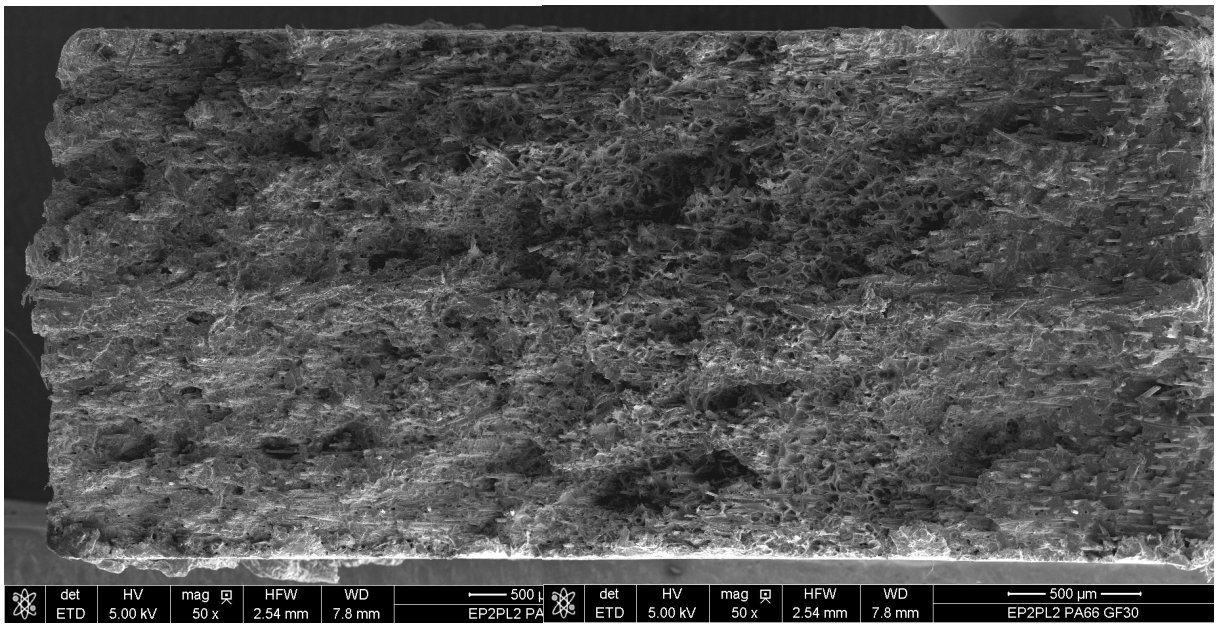
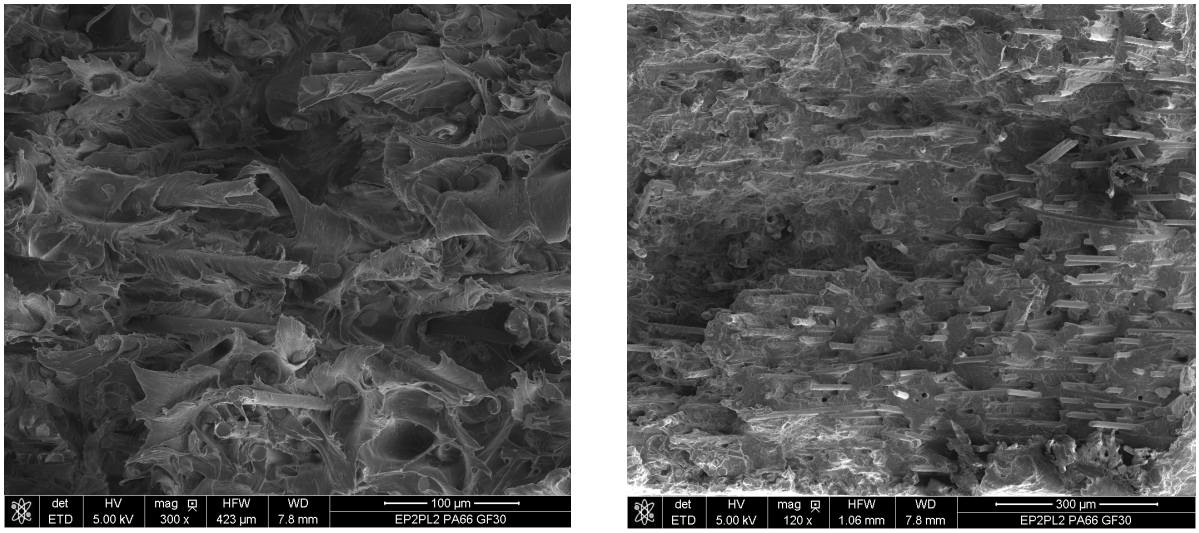


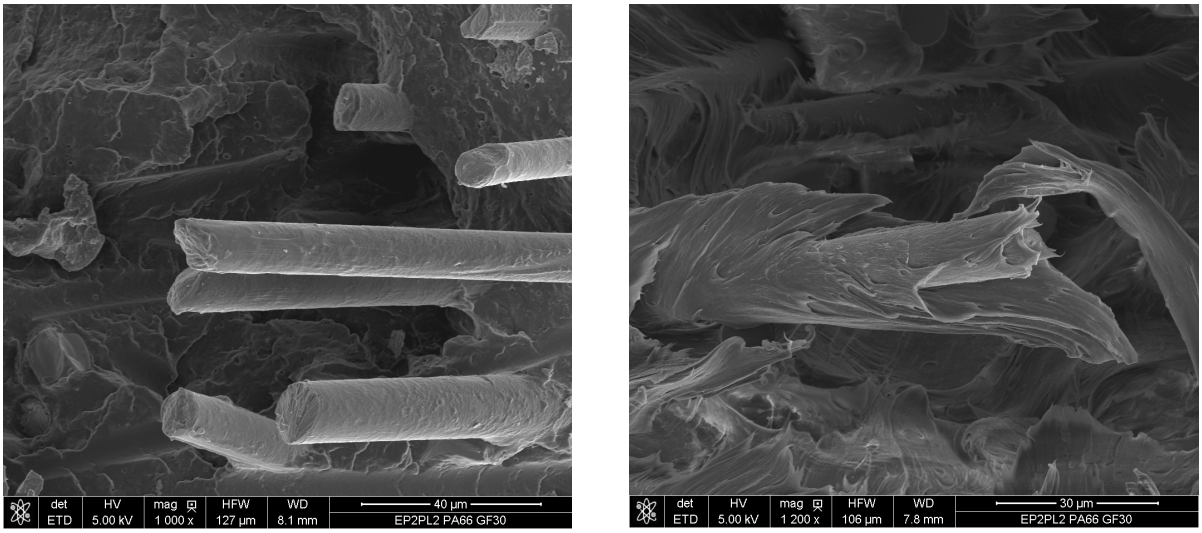
Figure 5.4: *Cliché MEB du faciès complet de rupture en fatigue d'une éprouvette 25deg. de PA66GF30 contenant 1.24% d'eau, testée à l'ambiante.*



(a) *(b)*

Figure 5.5: *Zooms sur des zones du faciès Figure 5.4 où la rupture est (a) ductile, et (b) fragile.*

La rupture ductile est un processus lent, demandant beaucoup d'énergie pour se produire. C'est donc dans cette région que la fissure de fatigue s'initie. En effet, il est possible à une rupture ductile d'évoluer vers un mode fragile, en revanche la réciproque n'est pas vrai. Lorsque la fissure atteint une taille critique, sa progression devient plus rapide et instable. On observe alors une rupture fragile. La présence de ces deux modes de rupture a été constatée sur chacun des faciès étudiés.



(a) *(b)*

Figure 5.6: *Mécanisme de (a) décohésion à l'interface fibre-matrice et, (b) de déchaussement de bouts de fibres.*

Des extrémités de fibres sont visibles sur les faciès de rupture (Figure 5.6). Dans les régions de rupture ductile, les fibres sont déchaussées de la matrice thermoplastique, formant un cône de filaments de polyamide étiré (Figure 5.6b). Sur la Figure 5.6a, la rupture a eu lieu dans

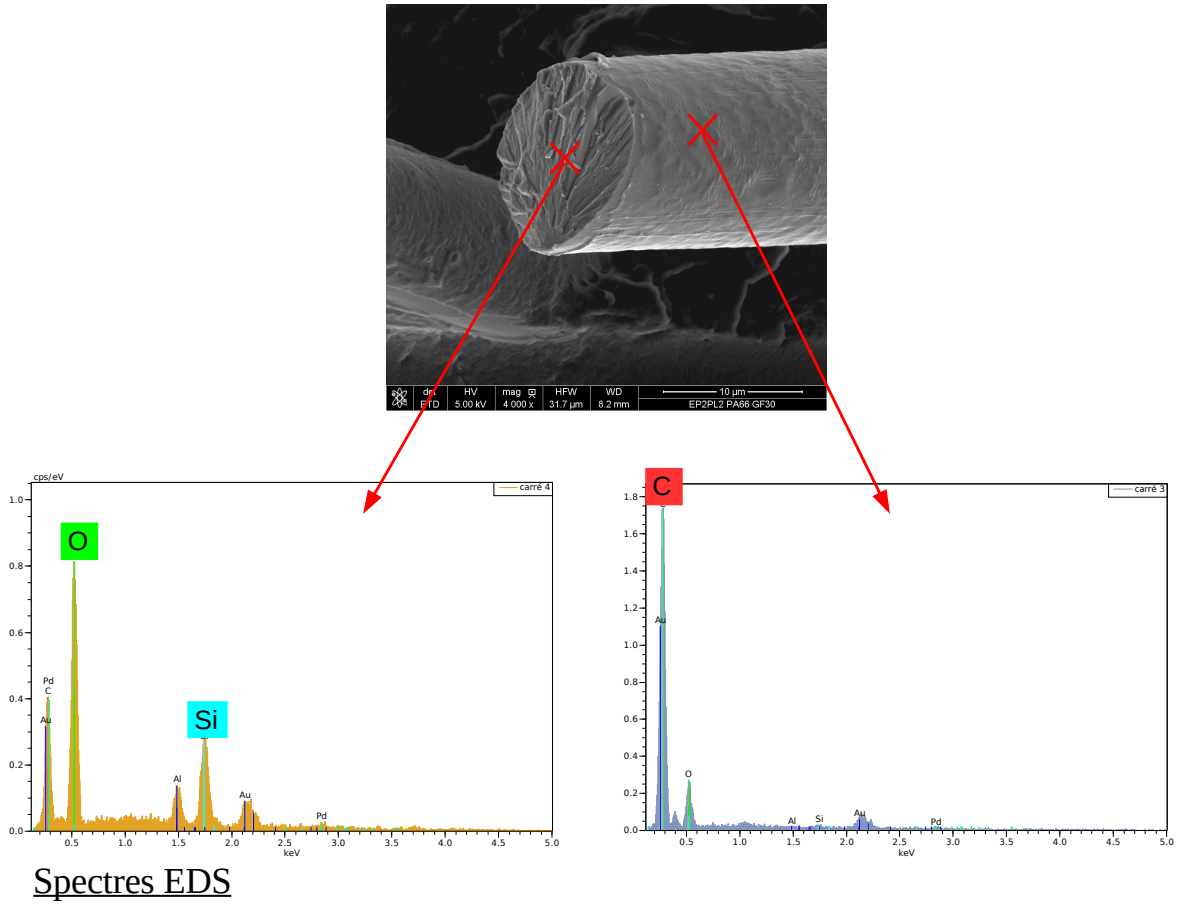


Figure 5.7: *Mise en évidence par mesure EDS de la présence d'une fine couche de matrice restante sur les fibres après la rupture en fatigue.*

la matrice, très proche de l'interface entre la fibre et la matrice; On parle de décohésion fibre-matrice. Des mesures de compositions chimiques par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS) ont été réalisées à deux endroits sur les fibres: sur la section en bout de fibre, et sur son corps cylindrique (voir Figure 5.7). Le spectre obtenu sur la section de la fibre met en évidence la présence des éléments de la silice (SiO_2), entrant dans la composition du verre. Alors que, sur le corps cylindrique de la fibre, l'analyse EDS révèle la présence majoritaire de l'élément carbone C. De la matrice thermoplastique adhère toujours à la fibre. La rupture n'est pas dû à un décollement du polyamide, mais c'est bien la matrice qui rompt à proximité de l'interface fibre-matrice.

La Figure 5.8 présente un exemple d'endommagement matriciel visible dans la zone fragile du faciès de rupture. Des micro-craquelures dans la matrice polyamide ont été observées. De même, des cavités de tailles variant de 0.1μm à 1μm, ont pu être mesurées. Ces mécanismes sont également présents dans la zone ductile, mais les forts allongements de la matrice rendent leurs observations plus difficiles.

Ces mécanismes d'endommagement ont également été observés dans le cas d'éprouvettes *Longi.* et *Trans.* Les effets de la température et de la reprise en humidité sur les faciès de rupture

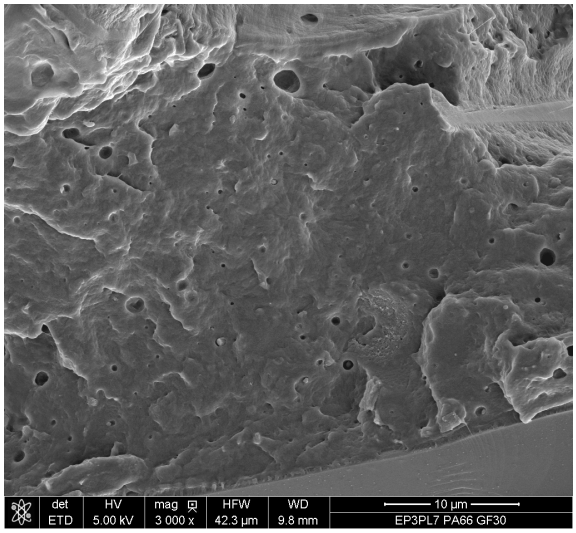


Figure 5.8: *Mécanisme d'endommagement matriciel, avec la présence de micro-craquelures et de la cavitation.*

se sont manifestés par une variation du rapport entre la surface rompue en mode ductile et celle en mode fragile. En effet, le mode de rupture fragile prédominera dans le cas d'échantillons secs, à basse température, tandis qu'un faciès ductile sera observé sur presque toute la surface de rupture d'un échantillon humide, sollicité à haute température. Cette évolution a pour origine le changement d'état de la matrice polyamide, passant du vitreux au caoutchoutique. En revanche, quels que soient les conditions d'essai, les mécanismes d'endommagement présentés dans cette section ont pu, à chaque fois, être observés. Nos résultats sur les faciès de rupture en fatigue rejoignent les observations présentes dans la littérature (Sato et al., 1991; Horst, 1997; Mourglia, 2009; Arif, 2014).

L'étude de la topologie des faciès de rupture est riche d'informations. Cependant, elle reste limitée à une observation 2D *post mortem* des traces laissées par la rupture finale de l'éprouvette. Il est difficile, au vu de l'aspect assez chaotique du faciès, d'établir un ordre chronologique dans l'apparition des différents mécanismes d'endommagement. Pour cela, nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'une technique d'observation 3D non destructive, la microtomographie des rayons-X, pour étudier des essais interrompus.

5.2 Etude de l'endommagement sous faisceau synchrotron

Le synchrotron est un instrument pulsé permettant l'accélération à haute énergie d'électrons pour produire le rayonnement synchrotron (voir Figure 5.9). Un paquet d'électrons est d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire, appelé Linac, jusqu'à une vitesse très proche de celle de la lumière (Figure 5.9 (1)). Puis le faisceau d'électrons passe dans un accélérateur circulaire, appelé booster, afin d'augmenter l'énergie des électrons jusqu'à atteindre environ 2 GeV (Figure 5.9 (2)). Lorsque le niveau d'énergie voulu est atteint, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage. Il est bien plus grand que l'anneau d'accélération, atteignant plusieurs centaines de mètres de circonférence (Figure 5.9 (3)). L'anneau de stockage n'est pas parfaitement cir-

culaire. Des aimants de courbure permettent la jonction de segments rectilignes. Au niveau de ces aimants de courbure, les électrons subissent une accélération, génèrant un rayonnement polychromatique de photons, on parle alors du faisceau synchrotron (Figure 5.9 (4)). Ce rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons. À cause d'effets relativistes, l'ouverture angulaire du faisceau est extrêmement faible (de l'ordre du milliradian). Le faisceau de photons, qui se sépare du faisceau d'électrons, est alors envoyé dans les lignes de lumière (Figure 5.9 (5)). Chaque faisceau lumineux rencontre ensuite des lentilles, miroirs ou monochromateurs afin de sélectionner la gamme de longueurs d'ondes (par exemple les rayons X) et de modifier les caractéristiques du faisceau (taille, divergence) qui sera utilisé pour l'expérience.

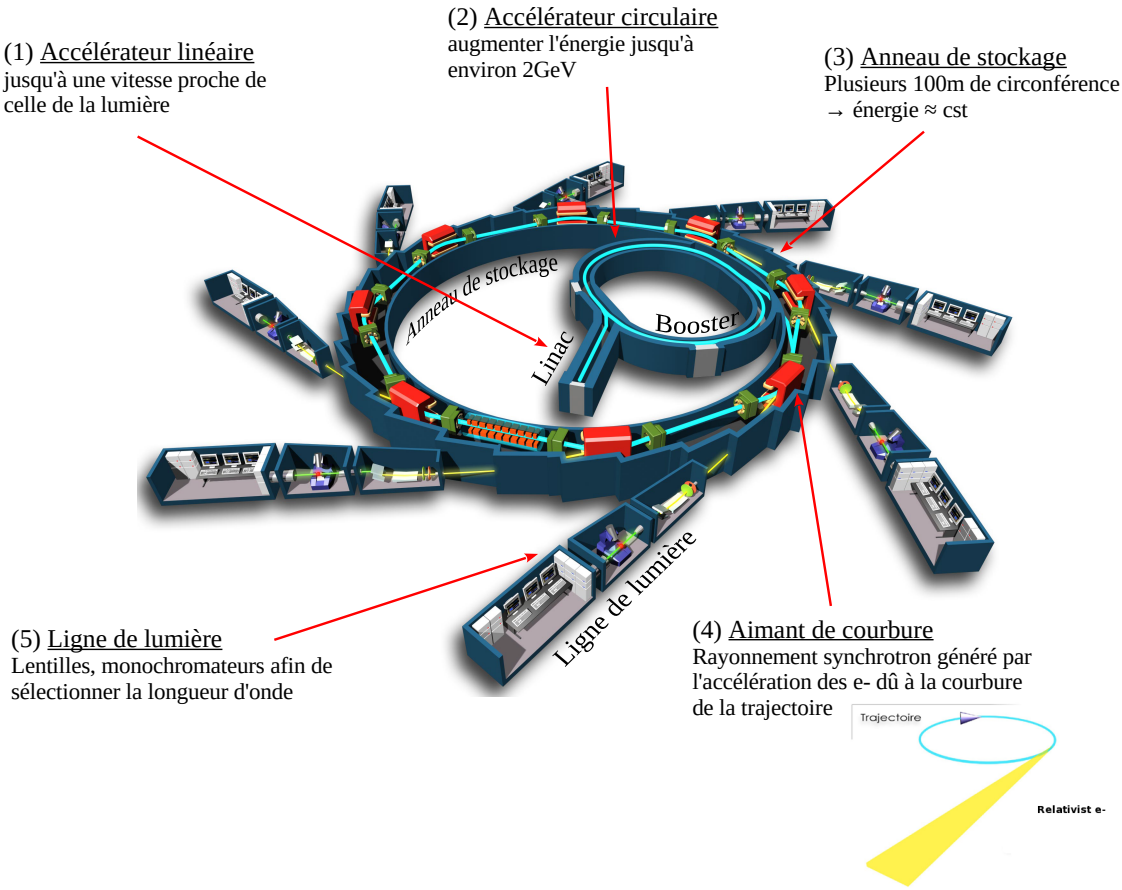


Figure 5.9: *Schéma de principe du synchrotron.*

La lumière synchrotron possède des caractéristiques très intéressantes pour nos applications, comparée aux sources de lumière classiques disponibles en laboratoire:

- Une brillance très élevée, marqeur de la qualité optique du faisceau de photons.
- Le rayonnement est très stable.
- Le faisceau est parallèle, comparable à un laser.
- Possibilité de travailler en source monochromatique.
- le rayonnement présente une forte cohérence spatiale et temporelle.

Ces caractéristiques très particulières vont avoir un impact sur la technique d'observation par microtomographie des rayons X, et justifiera l'utilisation du faisceau synchrotron pour l'étude de l'endommagement en fatigue du PA66GF30.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons eu l'opportunité de mener des expériences au sein du synchrotron européen ESRF de Grenoble, sur la ligne de lumière ID19. Nous présentons ici des résultats obtenus lors de nos campagnes d'essais de microtomographie des rayons X.

5.2.1 Microtomographie des rayons X

La microtomographie des rayons X (μTOMO) est une technique d'observation non-destructive permettant de visualiser en 3D la microstructure d'un échantillon. Elle a largement été utilisée pour l'étude des matériaux (Maire et al., 2001; Laiarinandrasana et al., 2010). Dans le domaine des matériaux composites, la μTOMO s'est révélée particulièrement intéressante pour étudier leur microstructure hétérogène (Monte et al., 2010; Cosmi and Bernasconi, 2013; Arif et al., 2014).

Cette technique d'observation comprend une source de rayons-X, un plateau tournant et un détecteur de rayons-X (voir Figure 5.10). L'échantillon étudié est placé entre le faisceau de rayons-X et le détecteur. Le principe de la μTOMO repose sur la loi de Beer-Lambert (Equation 5.1), qui établie une dépendance logarithmique entre l'intensité du rayonnement incident I_0 et l'intensité du rayonnement transmis I, après avoir parcouru la distance x.

$$I = I_0.e^{-\mu x} \tag{5.1}$$

Le coefficient d'absorption μ décrit la fraction de rayons-X absorbés ou diffractés par unité d'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau hétérogène, la présence de différents μ implique différentes intensités de rayonnements transmis. Une radiographie est donc le résultat de la projection des atténuations du rayonnement, rencontrées tout au long de son parcours. Pour visualiser le matériau en 3D, la μTOMO combine les informations provenant d'un large nombre de radiographies, chacune étant réalisée pour un angle différent de l'échantillon par rapport au rayonnement-X, le détecteur étant fixe. A partir de l'ensemble de ces radiographies, les images 2D des sections de l'échantillon sont reproduites à l'aide d'un algorithme de reconstruction. Le volume de matériau peut alors être reconstruit coupe par coupe.

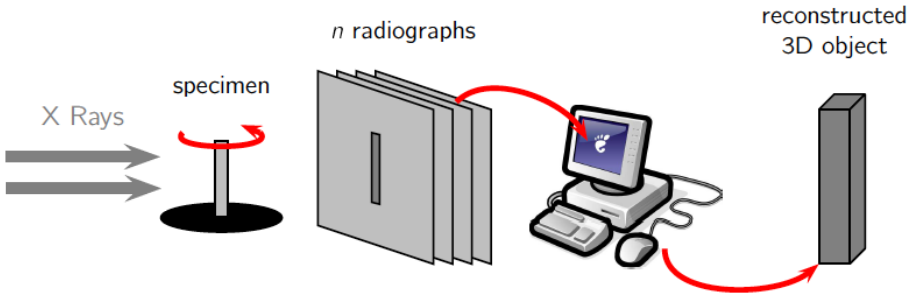


Figure 5.10: *Schéma de principe de l'observation par microtomographie des rayons X.*

Dans notre cas, la source de rayonnement-X provient d'un faisceau synchrotron. Il a la particularité d'être un faisceau monochromatique cohérent. Cette caractéristique fait apparaitre le phénomène de contraste de phase (voir Figure 5.11). Une différence d'indices de réfraction entre les constituants crée un déphasage entre les ondes lumineuses, se traduisant par un fort contraste aux interfaces entre les différents objets sur la radiographie.

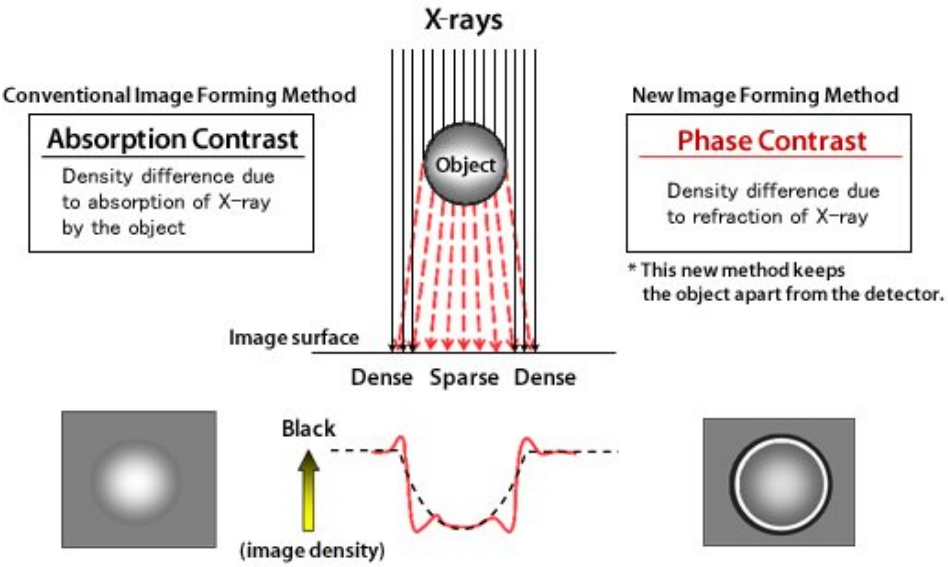


Figure 5.11: *Schéma de principe du contraste de phase observable par microtomographie des rayons X (Source: KONICA MINOLTA).*

Des algorithmes de reconstruction ont été developpés afin de tenir compte de ces contrastes de phase pour reconstruire les objets scannés (Paganin and Nugent, 1998). Ces méthodes ont l'avantage d'augmenter la sensibilité de détection lorsque le contraste d'absorption des rayons-X est trop faible. Dans notre cas, cela est très intéressant pour dissocier les fibres de verre, de la matrice polyamide et d'une éventuelle fissure. Dans la suite de ce manuscrit, les résultats de μTOMO présentés sont issus de reconstructions en contrastes de phase, à l'aide d'un algorithme nommé PAGANIN présent à l'ESRF.

5.2.2 Etude *post mortem* de fissures de fatigue par microtomographie-X

En mécanique de matériaux, il est communément établi qu'observer ce qu'il se passe devant la pointe d'une fissure, c'est comme regarder dans le passé. Les mécanismes d'endommagement présents sont les mêmes que ceux qui, un peu plus tôt, ont amené à la création de la fissure.

Un protocole d'essai interrompu a été mis en place afin d'obtenir des éprouvettes possédant une amorce de fissure de fatigue. Toute la difficulté aura été d'arriver à détecter le début de la fissuration avant la rupture complète de l'échantillon, sachant que la rupture en fatigue est très rapide, se produisant sur les seuls 50 derniers cycles. Des fissures de fatigue ont été obtenues sur des éprouvettes de PA66GF30 contenant 1.24% d'eau, sollicitées à 23°C. Pour les trois orientations de fibres, les essais réalisés sont de durées de vie similaires, environs 300 000 cycles.

Les scans de μTOMO effectués à l'ESRF ont permis de reconstruire un volume contenant la fissure, de 4x4x2 mm^3, où 2mm est l'épaisseur de la section utile de nos éprouvettes. L'énergie du faisceau incident a été fixé à 27 keV, et la résolution de pixel atteinte est de 1.24 μm.

5.2.2.1 Eprouvette *Longi.*

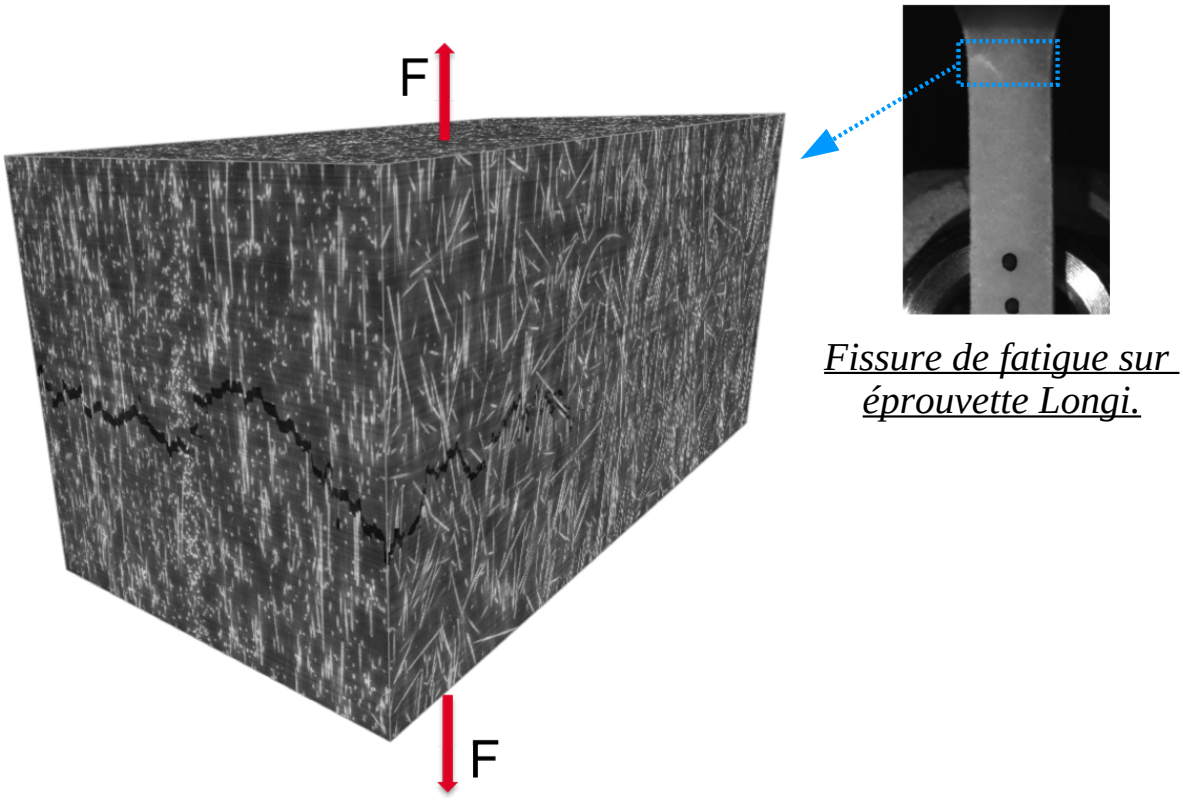


Figure 5.12: *Volume 3D reconstruit par μTOMO de la fissure de fatigue d'une éprouvette Longi (1.24%eau, 23°C, $\sigma_{max} = 90.6\ MPa$, $N_r = 270\ 000$ cycles). Résolution du pixel: 1.24 μm.*

Le volume reconstruit par μTOMO de la section contenant la fissure de fatigue de l'éprouvette *Longi.* est présenté sur la Figure 5.12. Les fibres de verre sont représentées en blanc, noyées dans la matrice polyamide grise. La fissure de fatigue est identifiable en noir. La fissuration a lieu perpendiculairement à la direction de traction, et par conséquent perpendiculairement à la majeure partie des fibres de verre, dans le cas d'une éprouvette *Longi.*.

Les résultats de rendus 3D après avoir segmenter les fibres et la fissure (Figure 5.13) montrent toute la complexité de l'analyse en trois dimensions de l'endommagement. Le fort taux de renforts, ainsi que l'apparente tortuosité de la fissure rendent difficile l'exploitation des vues 3D. Dans la suite, nous présentons les résultats issus d'observation de coupes orthogonales.

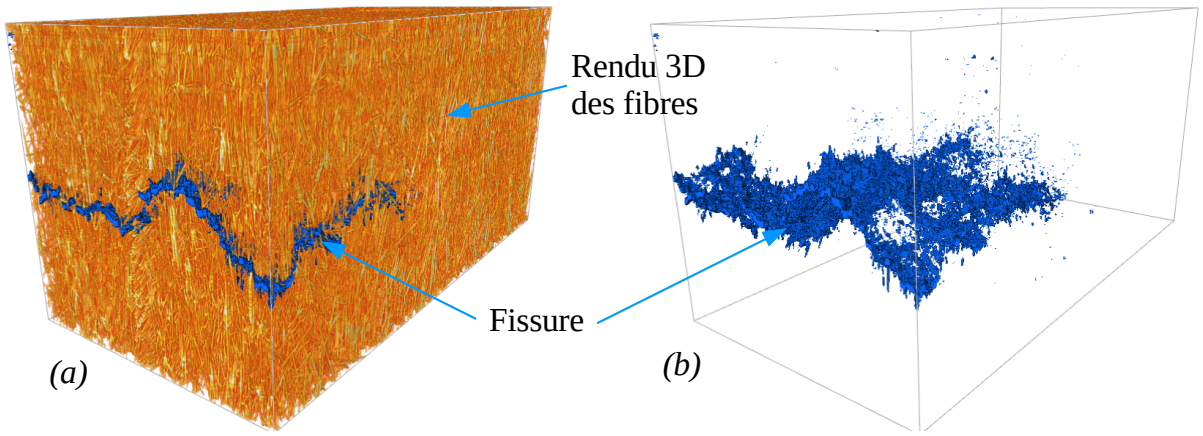


Figure 5.13: *Rendu 3D après segmentation des fibres de verre et de la fissure de fatigue dans le cas de l'éprouvette Longi.*

La Figure 5.14 affiche des coupes virtuelles parallèles au plan XZ du volume reconstruit. Un petit schéma est présent en haut à droite afin de se repérer. Sur la première coupe (Figure 5.14a), à l'avant de la fissure, on distingue de la matrice endommagée. Ceci se manifeste sur l'image par des petites tâches noires ($\approx 2.5\mu m$) présentes dans la matrice polyamide (en gris). Sur le trajet de la fissure, des fibres de verre sont cassées. Cependant, ces observations ne sont pas nombreuses, la plupart du temps on constate que la fissure de fatigue contourne les fibres orientées perpendiculairement à sa direction de progression (Figure 5.14b). Dans la couche de coeur, c'est différent (Figure 5.14c). Les fibres sont inclinées par rapport à la direction de sollicitation. On observe alors que la fissure longe les fibres. Elle se propage dans la matrice à l'interface fibre/matrice.

Des coupes virtuelles perpendiculaires à la direction d'ouverture de la fissure (plan YZ) sont présentées sur la Figure 5.15. La première image est positionnée à l'arrière de la pointe de fissure. On peut y voir comment la fissure contourne les fibres parallèles à la direction de traction, qui sont rencontrées sur son chemin. L'image sur la Figure 5.15b se situe, cette fois, devant la pointe de fissure. Outre l'ouverture des cavités en pointes de fibres dû à l'absence d'ensimage, on peut clairement y distinguer des zones où la matrice polyamide est endommagée.

La Figure 5.16 met en évidence la formation de l'endommagement matriciel à proximité de cluster de fibres de verre. Le gradient local de microstructure génère des gradients de contraintes locales. Ces concentrations de contraintes à leur proximitée favorisent l'endommagement du polyamide.

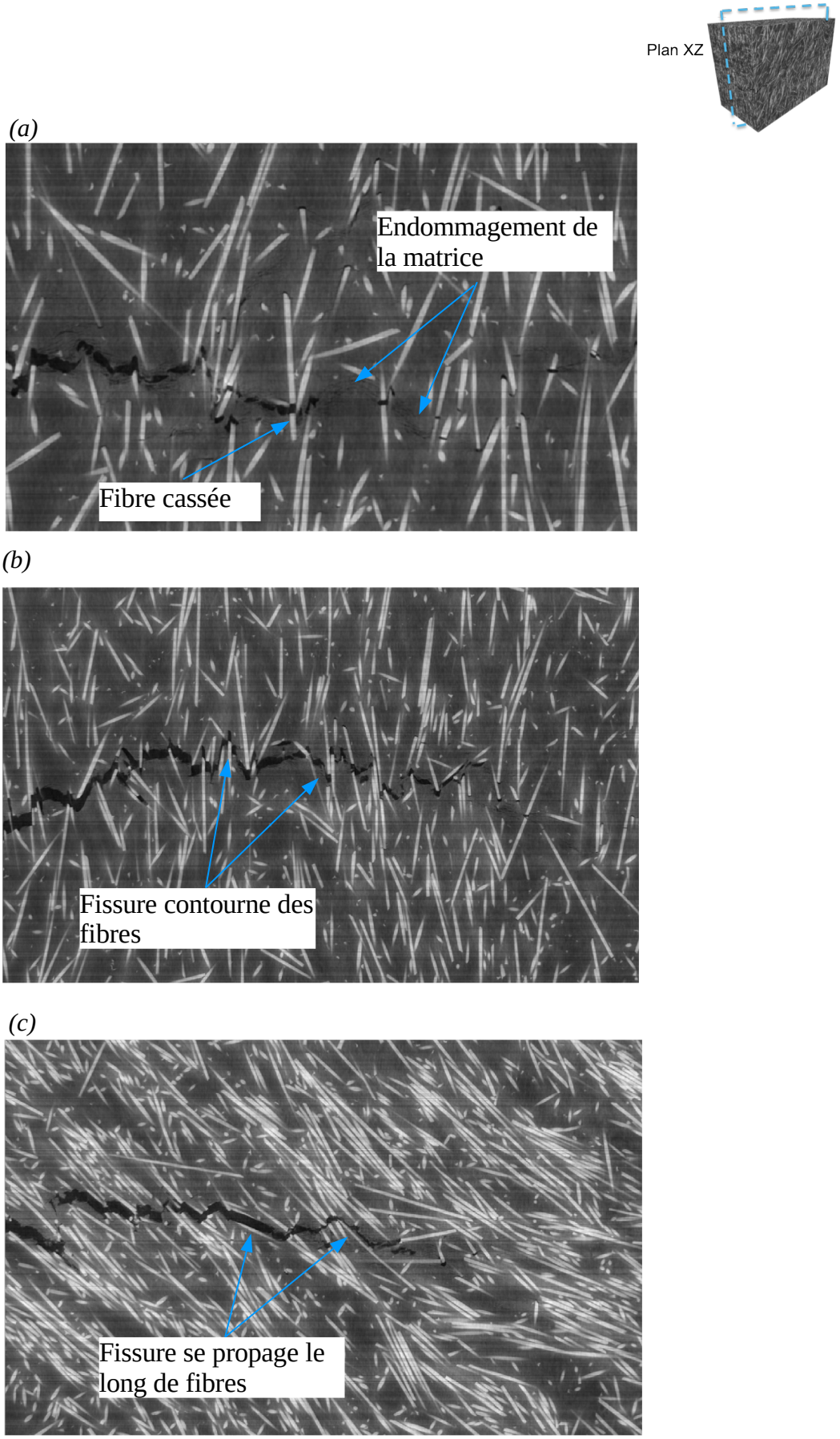


Figure 5.14: *Coupes virtuelles dans le plan XZ de la fissure de l'éprouvette Longi. (a,b) dans la couche de peau, et (c) dans la zone de coeur.*

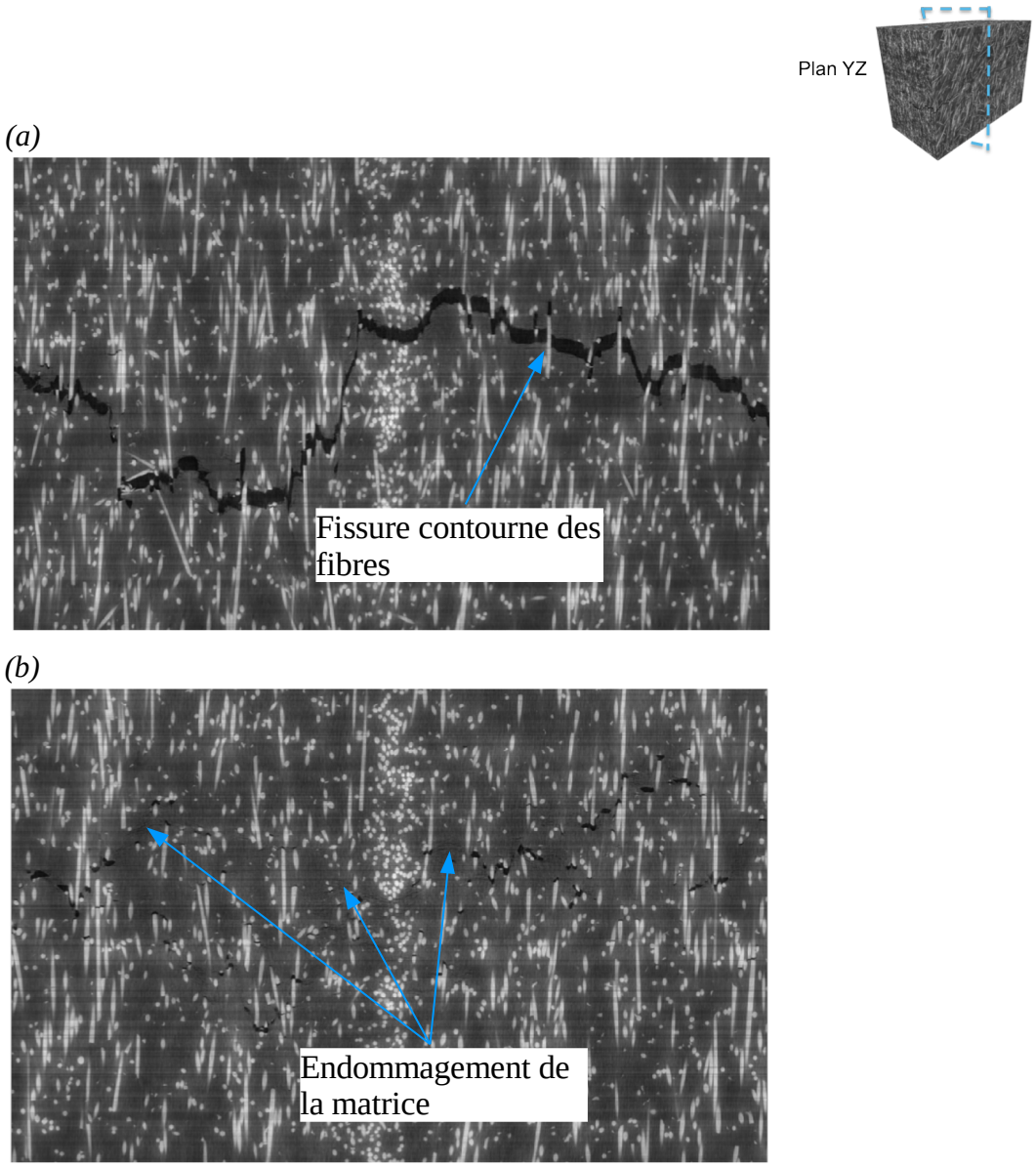


Figure 5.15: *Coupes virtuelles dans le plan YZ de la fissure de l'éprouvette Longi., (a) avant le fond de la fissure, et (b) devant la pointe de la fissure.*

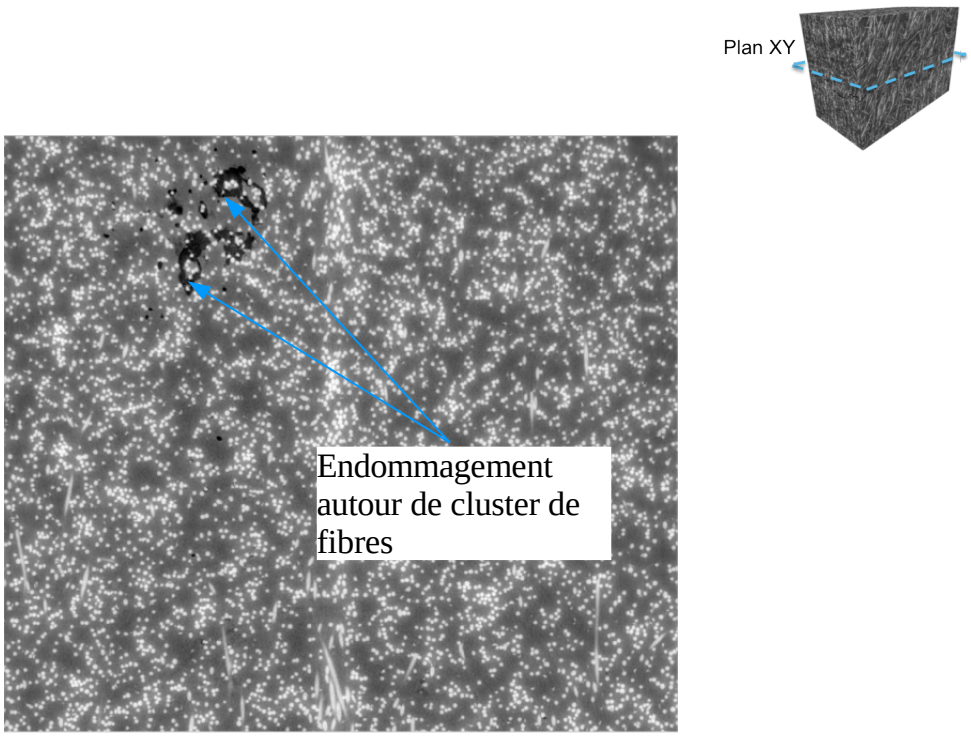


Figure 5.16: *Coupe virtuelle dans le plan XY de la fissure de l'éprouvette Longi..*

5.2.2.2 Eprouvette $25deg.$

Le volume reconstruit par μTOMO de la section contenant la fissure de fatigue de l'éprouvette $25deg.$ est présenté sur la Figure 5.17. On constate que l'orientation de la fissure est influencée par l'orientation principale des fibres par rapport à la direction de sollicitation. Une représentation 3D du profil de la fissure peut être appréciée sur la Figure 5.18. On notera que l'angle que fait la fissure avec la direction de traction est plus grand que 25°.

Les résultats de coupes virtuelles dans le plan XZ sont présentés sur la Figure 5.19. On peut y voir un segment discontinu de la fissure, avec la présence d'endommagement de la matrice polyamide dans la zone de discontinuité. La propagation, dès que possible, de la fissure de fatigue aux interfaces fibre/matrice explique son orientation.

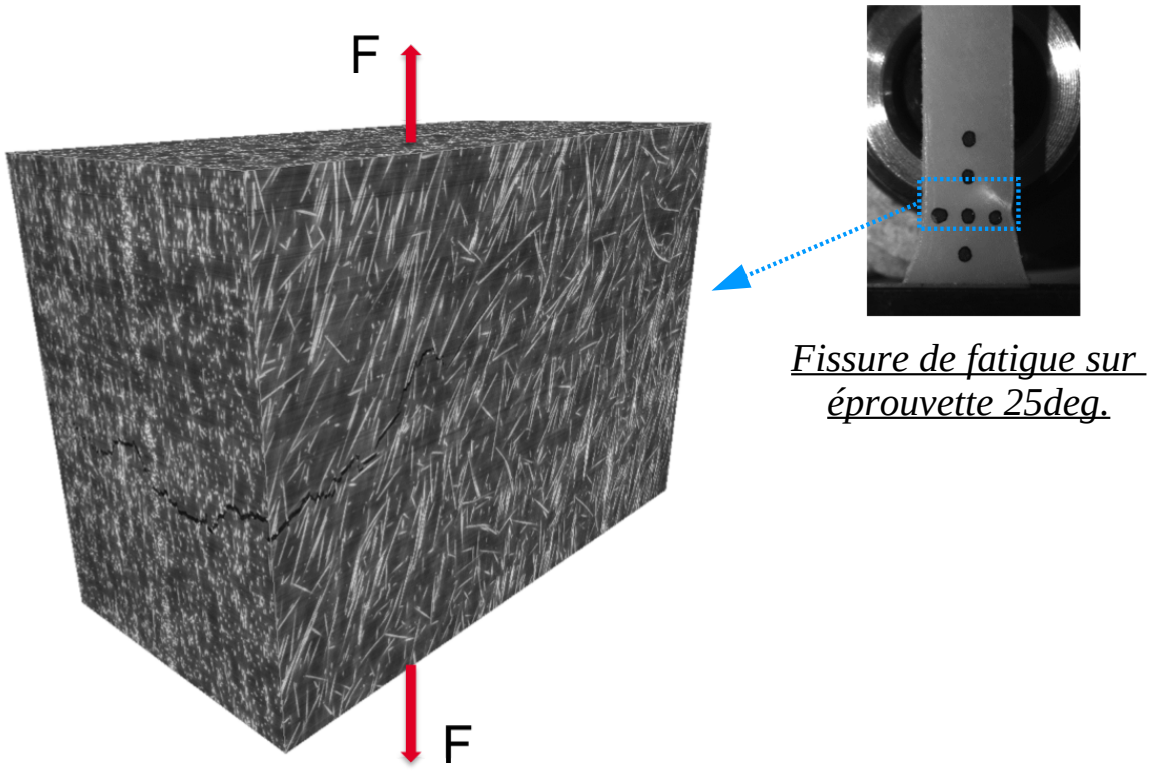


Figure 5.17: *Volume 3D reconstruit par μTOMO de la fissure de fatigue d'une éprouvette 25deg. (1.24%eau, 23°C, σ_{max} = 65.6 MPa, N_r = 333 000 cycles). Résolution du pixel: 1.24 μm.*

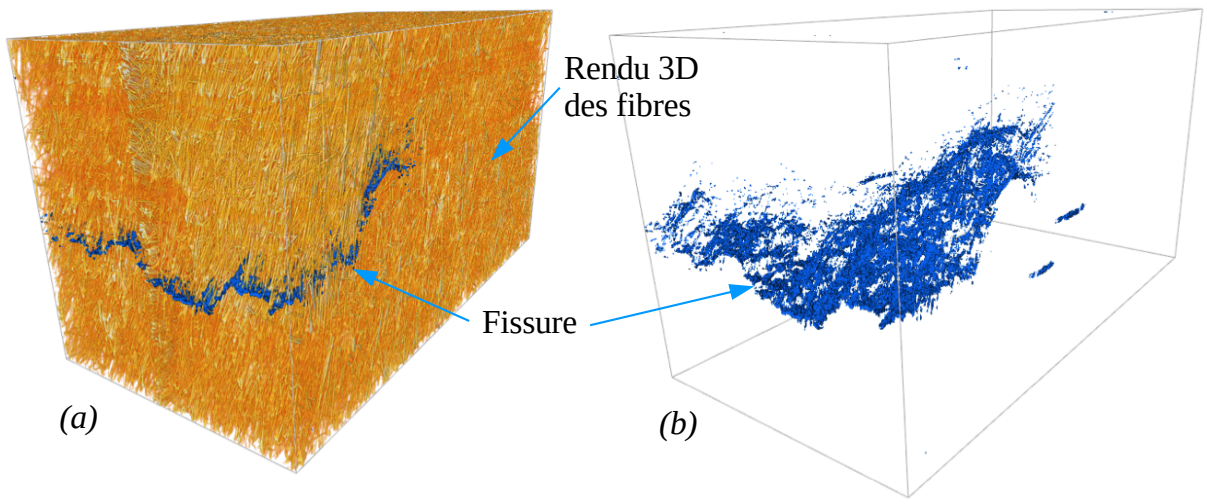


Figure 5.18: *Rendu 3D après segmentation des fibres de verre et de la fissure de fatigue dans le cas de l'éprouvette 25deg..*

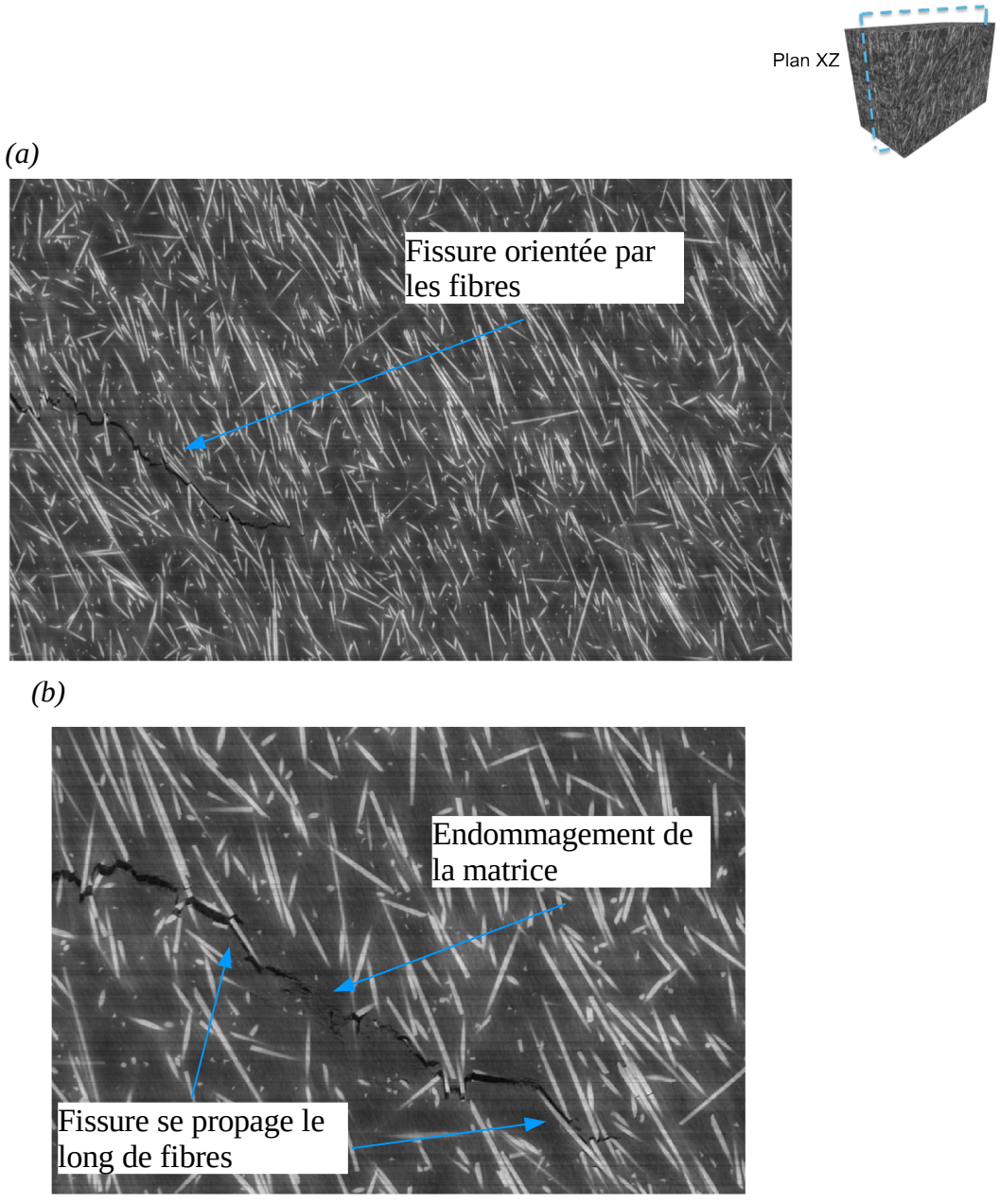


Figure 5.19: *Coupes virtuelles dans le plan XZ de la fissure de l'éprouvette* 25*deg*..

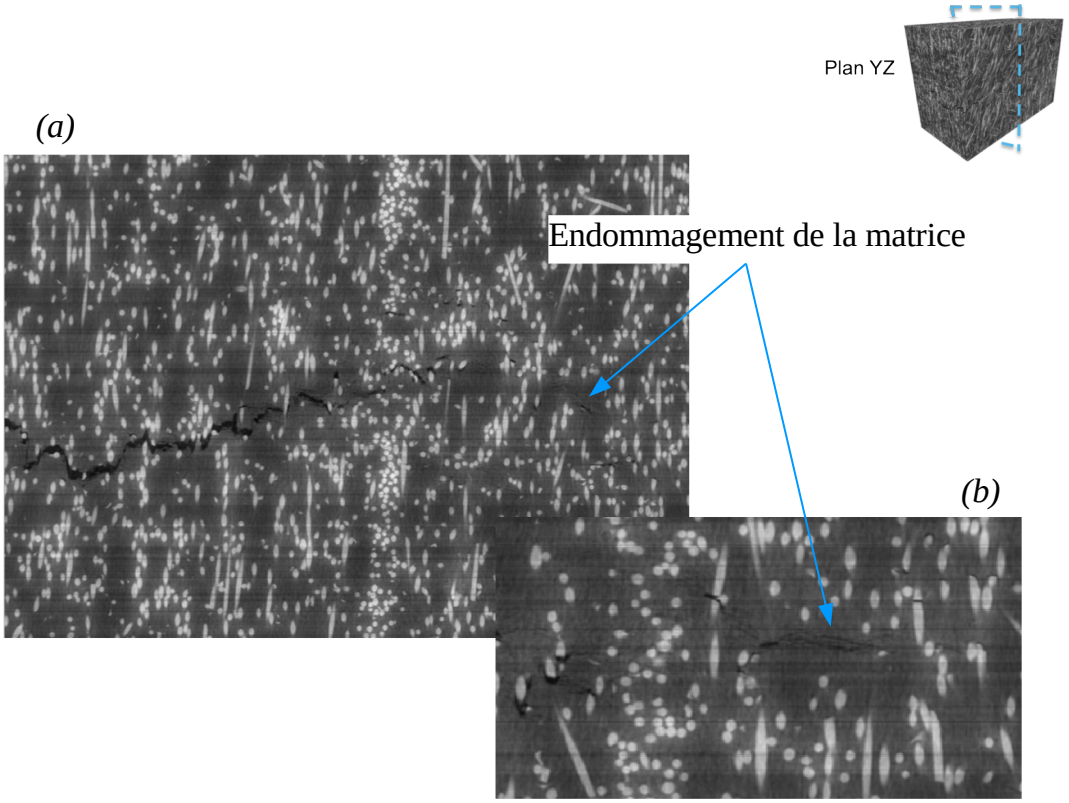


Figure 5.20: *Coupes virtuelles dans le plan YZ de la fissure de l'éprouvette* 25*deg., (a) avant le fond de la fissure, et (b) devant la pointe de la fissure.*

Des zones d'endommagement de la matrice sont mises en évidence par des coupes réalisées dans le plan perpendiculaire à la direction d'ouverture de la fissure (Figure 5.20). L'image de la Figure 5.20b montre clairement des micro-craquelures dans la matrice située devant le front de la fissure. La déformation plastique résultant de cet endommagement, a pour conséquence de maintenir ouvertes les cavités dû à l'absence d'ensimage en bouts de fibres.

Comme pour l'éprouvette *Longi.*, les gradients de microstructure, comme la formation de cluster de fibres, ou la couche de coeur, semblent favoriser de développement de la fissure de fatigue. Sur la Figure 5.21b, on observe la fissure qui court le long de l'interface avec la couche de coeur.

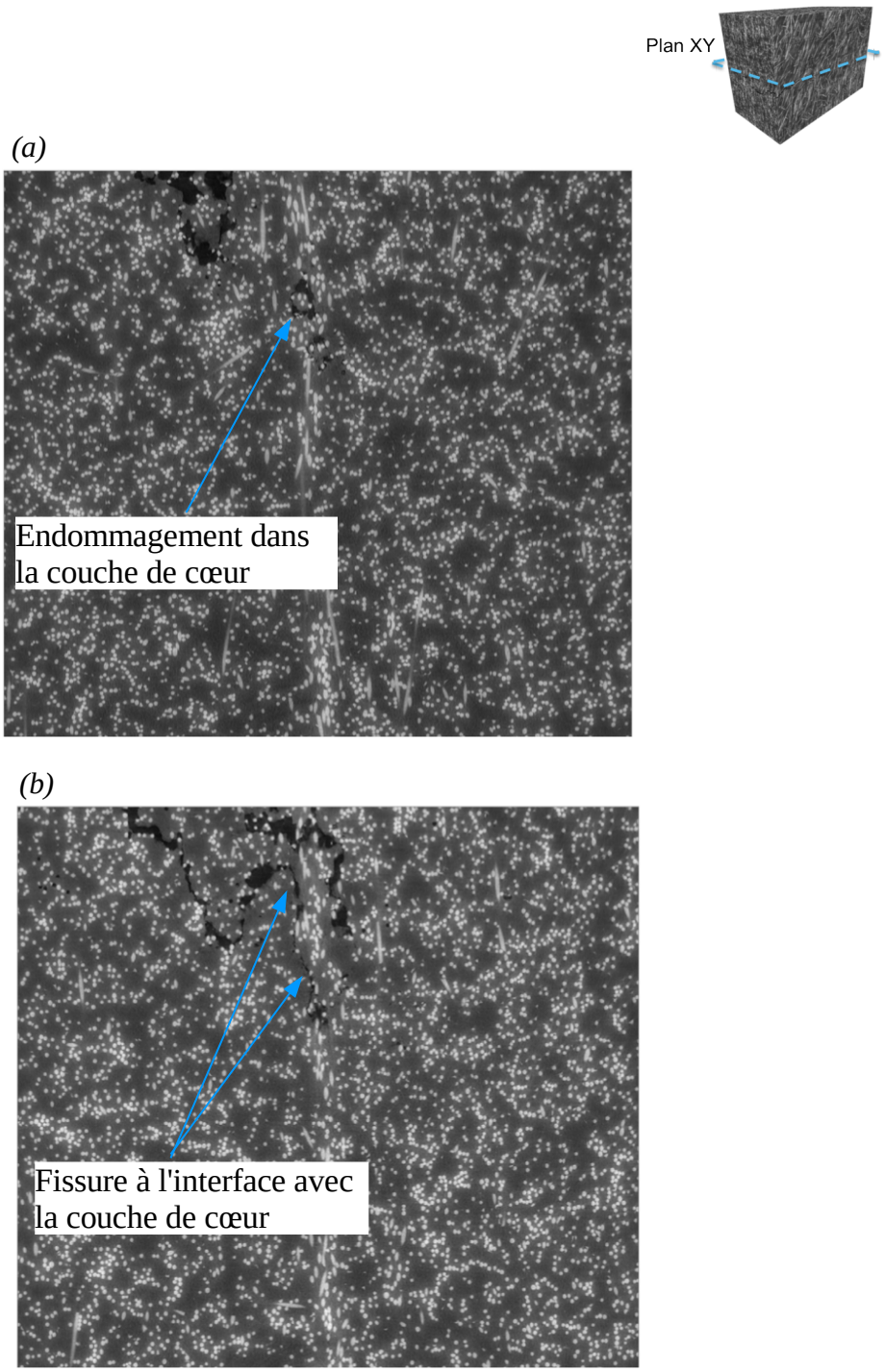


Figure 5.21: *Coupes virtuelles dans le plan XY de la fissure de l'éprouvette* 25*deg*..

5.2.2.3 Eprouvette *Trans.*

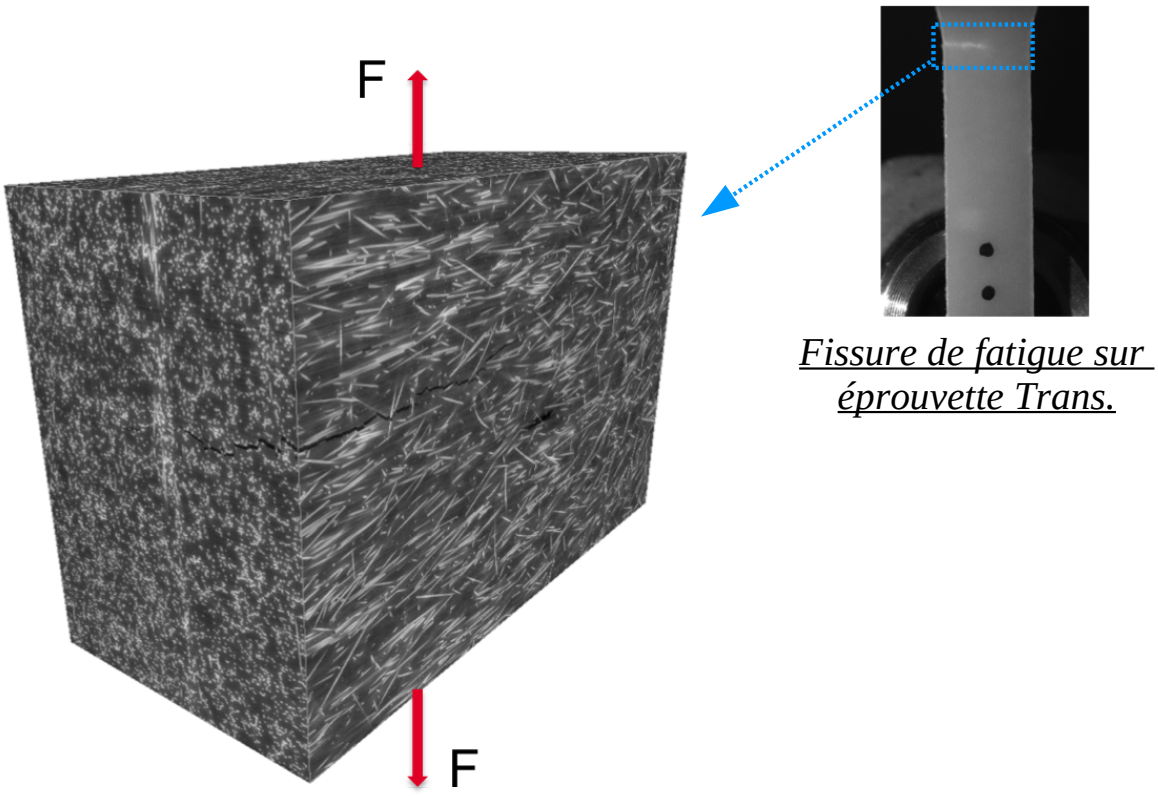


Figure 5.22: *Volume 3D reconstruit par μTOMO de la fissure de fatigue d'une éprouvette Trans. (1.24%eau, 23°C, σ_{max} = 56.3 MPa, N_r = 215 000 cycles). Résolution du pixel: 1.24 μm.*

Le volume reconstruit par μTOMO de la section contenant la fissure de fatigue de l'éprouvette *Trans.* est présenté sur la Figure 5.22. Cette fois, la fissure est perpendiculaire à la direction de traction, du fait de la majeure partie de fibres orientées à 90°. Une représentation 3D du profil de la fissure peut être appréciée sur la Figure 5.23.

La coupe réalisée dans le plan XZ (Figure 5.24) montre la propagation de la fissure le long des interfaces fibre/matrice, avec des zones de matrice endommagée à l'avant du front de fissure. On retrouve ces observations sur l'image d'une coupe dans le plan YZ (Figure 5.25). La Figure 5.26 met également en évidence la présence de l'endommagement à l'interface avec la couche de coeur. Ces mécansimes sont les mêmes que ceux observés dans le cas des éprouvettes *Longi.* et 25*deg*.

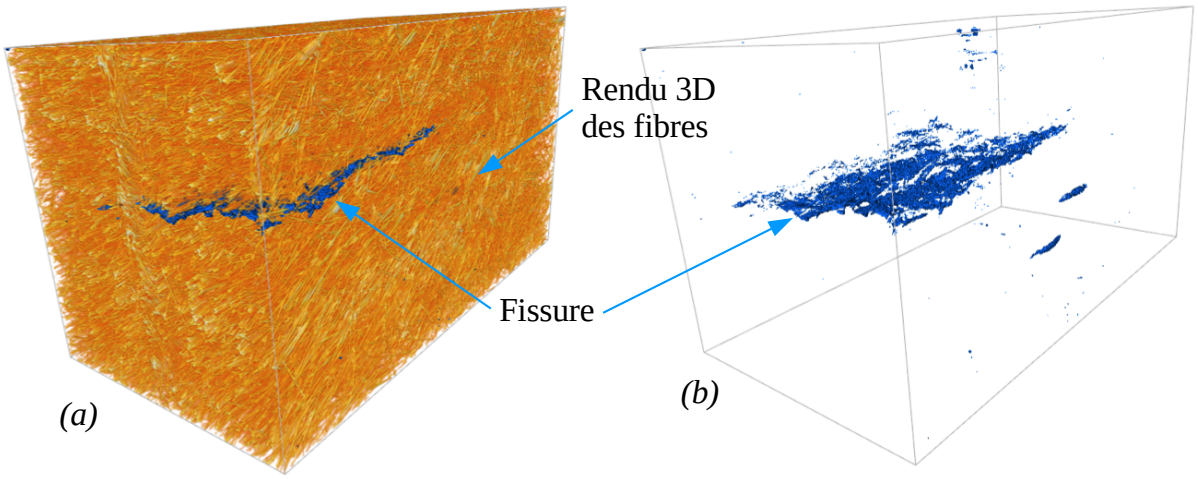


Figure 5.23: *Rendu 3D après segmentation des fibres de verre et de la fissure de fatigue dans le cas de l'éprouvette Trans..*

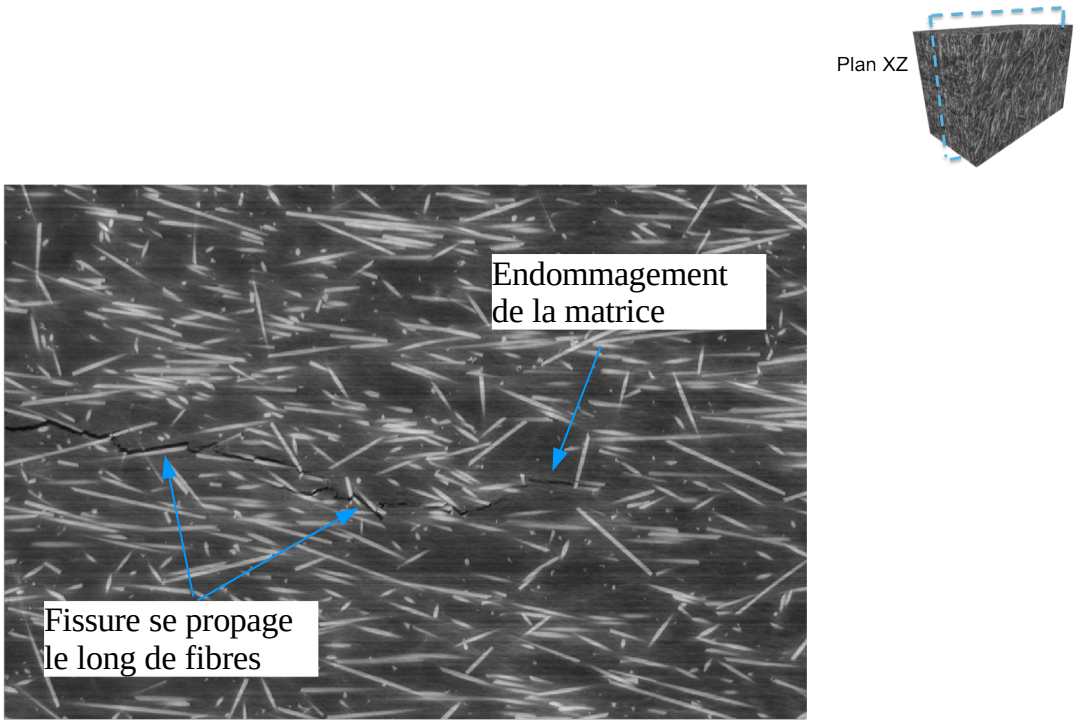


Figure 5.24: *Coupe virtuelle dans le plan XZ de la fissure de l'éprouvette Trans..*

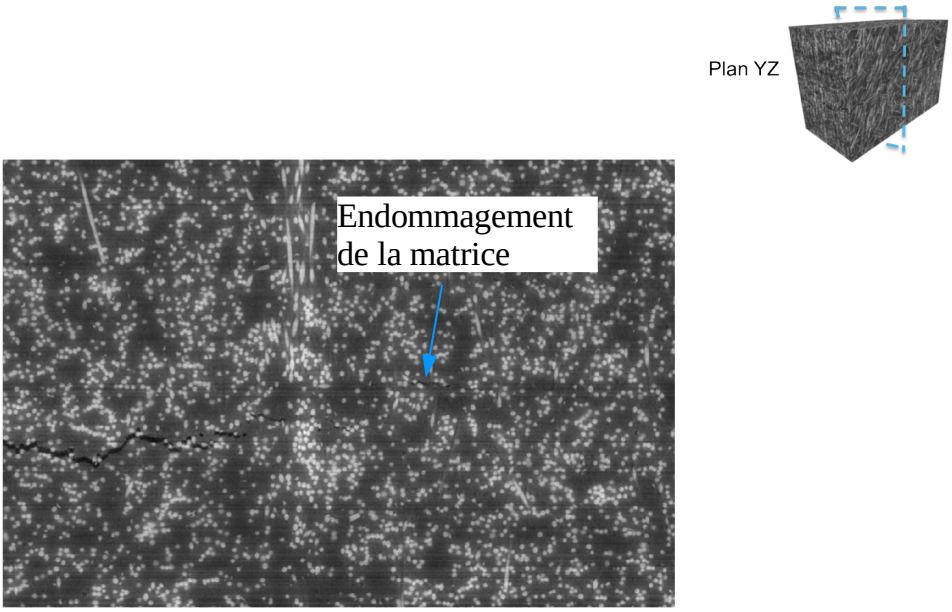


Figure 5.25: *Coupe virtuelle dans le plan YZ de la fissure de l'éprouvette Trans..*

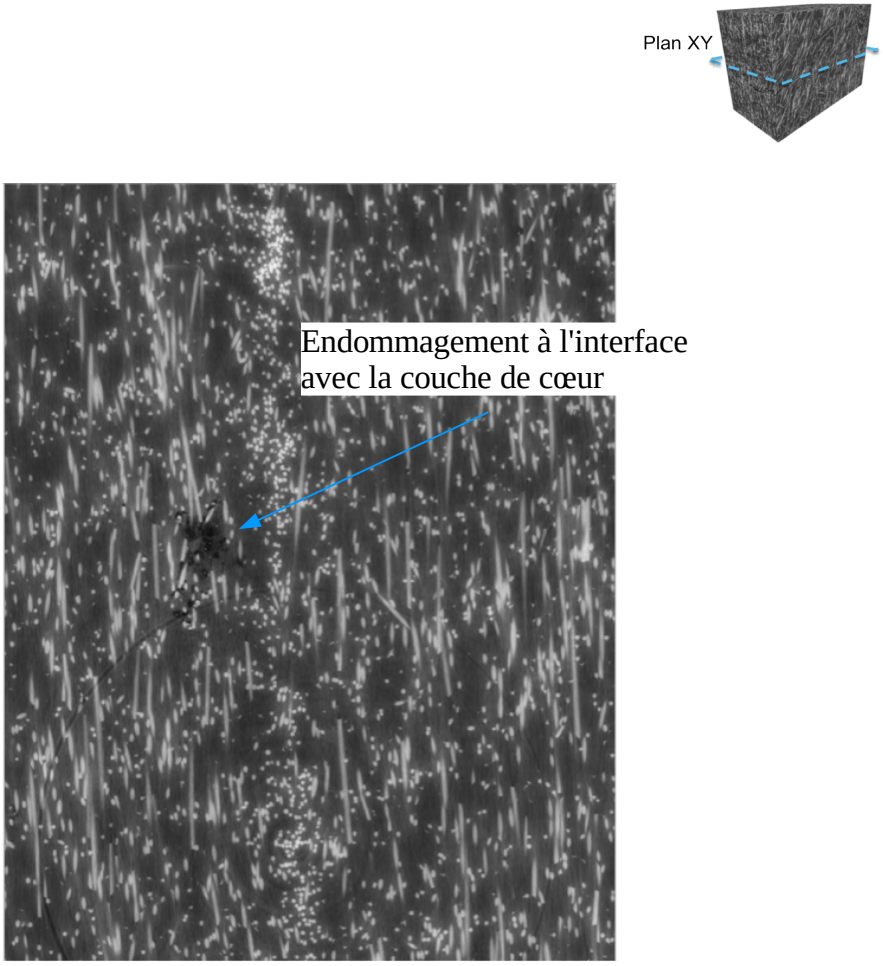


Figure 5.26: *Coupe virtuelle dans le plan XY de la fissure de l'éprouvette Trans..*

5.2.3 Etude de traction monotone *in situ* par microtomographie-X

L'étude précendente a été menée sur des échantillons *post-mortem*. Pour étudier la chronologie de l'endommagement du PA66GF30, une approche très intéressante est la réalisation d'essais mécaniques *in-situ* sous faisceau synchrotron. Pour cela, les chargements appliqués à l'éprouvette doivent être assurés par la machine *in-situ*. Une machine classique d'essai de traction est composée de 2 colonnes supportant le montage expérimental. Cette configuration n'est pas compatible avec la technique d'observation par microtomographie des rayons-X. En effet, l'acquisition des données nécessite la rotation de l'échantillon sur 360°. La présence des colonnes n'est pas envisageable puisqu'elles se retrouveraient dans le champs d'analyse et rendraient plusieurs radiographies inutilisables. Une solution pour contourner ce problème a été proposée par Buffiere et al. (2010) (voir Figure 5.27). Le principe de cette machine de traction *in-situ* repose sur l'utilisation d'un tube axisymétrique en PMMA. Il a pour fonction de reprendre les efforts appliqués à l'échantillons *via* un moteur pas-à-pas. Ce tube en PMMA est considéré comme invisible au rayonnement du fait de sa faible absorption aux rayons-X, et surtout, de son épaisseur uniforme. Ainsi, son influence sur l'atténuation du rayonnement le traversant, est la même quelque soit l'angle de rotation du montage.

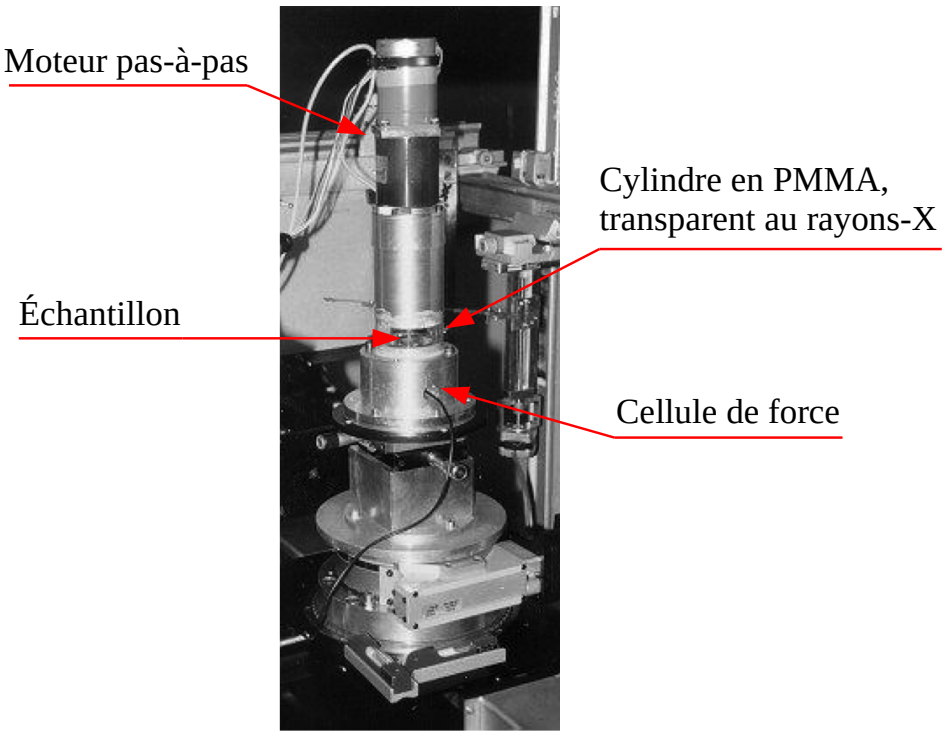


Figure 5.27: *Machine de traction in situ de l'INSA Lyon, dimensionnée pour la ligne de lumière ID19 de l'ESRF (Buffiere et al., 2010).*

Nous nous intéressons aux mécanismes d'endommagement en fatigue du PA66GF30. Cependant, pour des raisons techniques et économiques, il n'a pas été possible de réaliser des essais de fatigue *in-situ* dans les mêmes conditions qu'en laboratoire. Des essais de traction monotone *in-situ* ont donc été menés à l'aide de la machine développée à l'INSA Lyon (Figure 5.27). L'hypothèse derrière cette démarche est que les mécansimes d'endommagement mis en jeux dans

la traction monotone sont les mêmes que pour la fatigue en traction-traction, et que seules leurs cinétiques d'apparition sont différentes.

5.2.3.1 Eprouvette *Longi.*

Pour les essais de traction in-situ, nous avons utilisé les éprouvettes de géométrie H4, extraites des éprouvettes H2H4 présentée sur la Figure 2.10. Les faibles dimensions de la section utile nous ont permis d'atteindre une résolution de 620 nm par pixel, pour une énergie du faisceau de 19 keV. Le volume de matériau scanné est un cube de 1.2 mm d'arête, centré sur la zone de coeur (voir Figure 5.28). Cette fois-ci, une inversion des couleurs a été faite pour faciliter la détection de l'endommagement. Les fibres de verre apparaissent en noir, la matrice en gris et l'endommagement en blanc.

Un essai de traction monotone à 23°C sur une éprouvette *Longi.* contenant 1.24%eau, à la vitesse de déplacement de 1.10^{-3} $mm.s^{-1}$, a été réalisé au prélable en laboratoire pour référence (courbe noire sur le graphique de la Figure 5.28). L'essai de traction *in-situ* est conduit à la même vitesse de déplacement de 1.10^{-3} $mm.s^{-1}$, interrompu par les scans de μTOMO à différents niveaux de contrainte (courbe verte sur le graphique de la Figure 5.28). Un temps de relaxation a été observé à chaque palier afin d'éviter que l'échantillon ne bouge lors des radiographies. La superposition des deux courbes de traction nous assure que les radiographies successives n'ont pas endommagé notre matériau, et donc que les mécanismes observés par la suite n'en sont pas les conséquences.

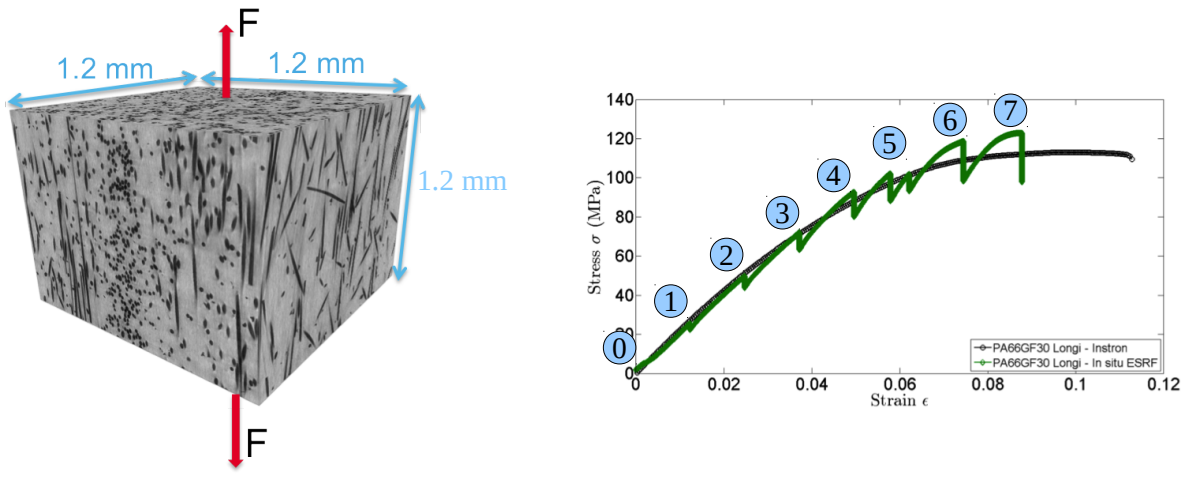
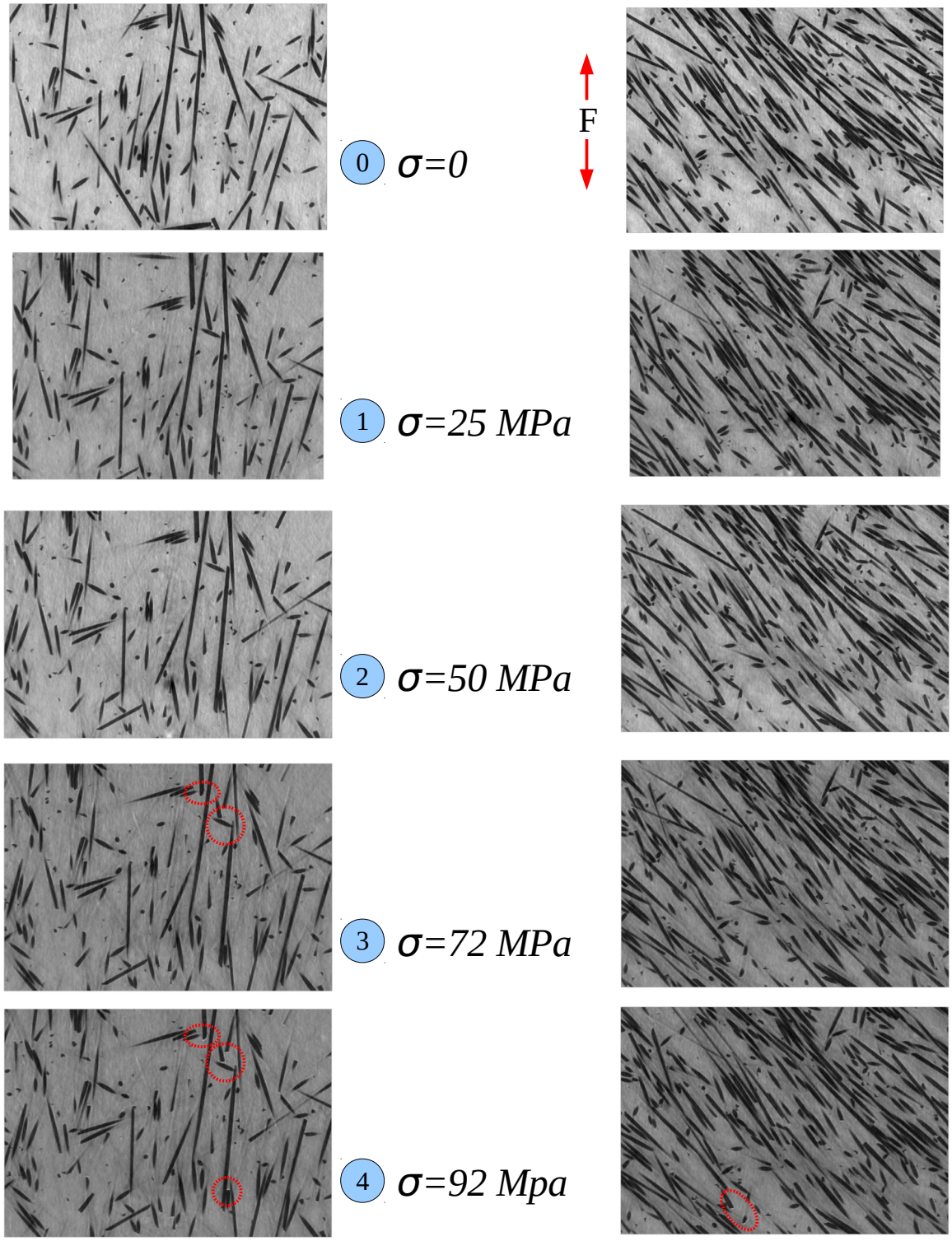


Figure 5.28: *Essai de traction in situ à 23°C interrompu par des μTOMO à differents niveaux de contrainte, pour du PA66GF30 Longi. contenant 1.24% d'eau. Volume 3D reconstruit de la section de l'éprouvette Longi.. Résolution du pixel: 620 nm.*

La Figure 5.29 présente les évolutions d'une coupe à peau et d'une coupe à coeur de l'éprouvette au cours de l'essai. On constate, à notre échelle d'observation, que les images des étapes (1) et (2) sont identiques aux images du matériau vierge (Etape (0)). A partir du troisième palier ($\sigma = 72MPa$), on observe des marques blanches à l'extrémité de fibres orientées dans le sens de sollicitation, sur la coupe dans la zone de peau (voir cercles rouges sur la figure).

Des cavités commencent à s'ouvrir à l'extrémité des fibres, à cause du manque d'ensimage à cet endroit. Dans les couches du coeur, les fibres sont légèrement inclinées par rapport à la direction de traction; On n'observe pas de cavités en bout de fibres. C'est en augmentant la contrainte appliquée ($\sigma = 92MPa$) que l'on voit apparaître des cavités dans la couche de coeur, au bout des fibres les plus orientées selon l'axe de sollicitation. Les cavités présentes grandissent et



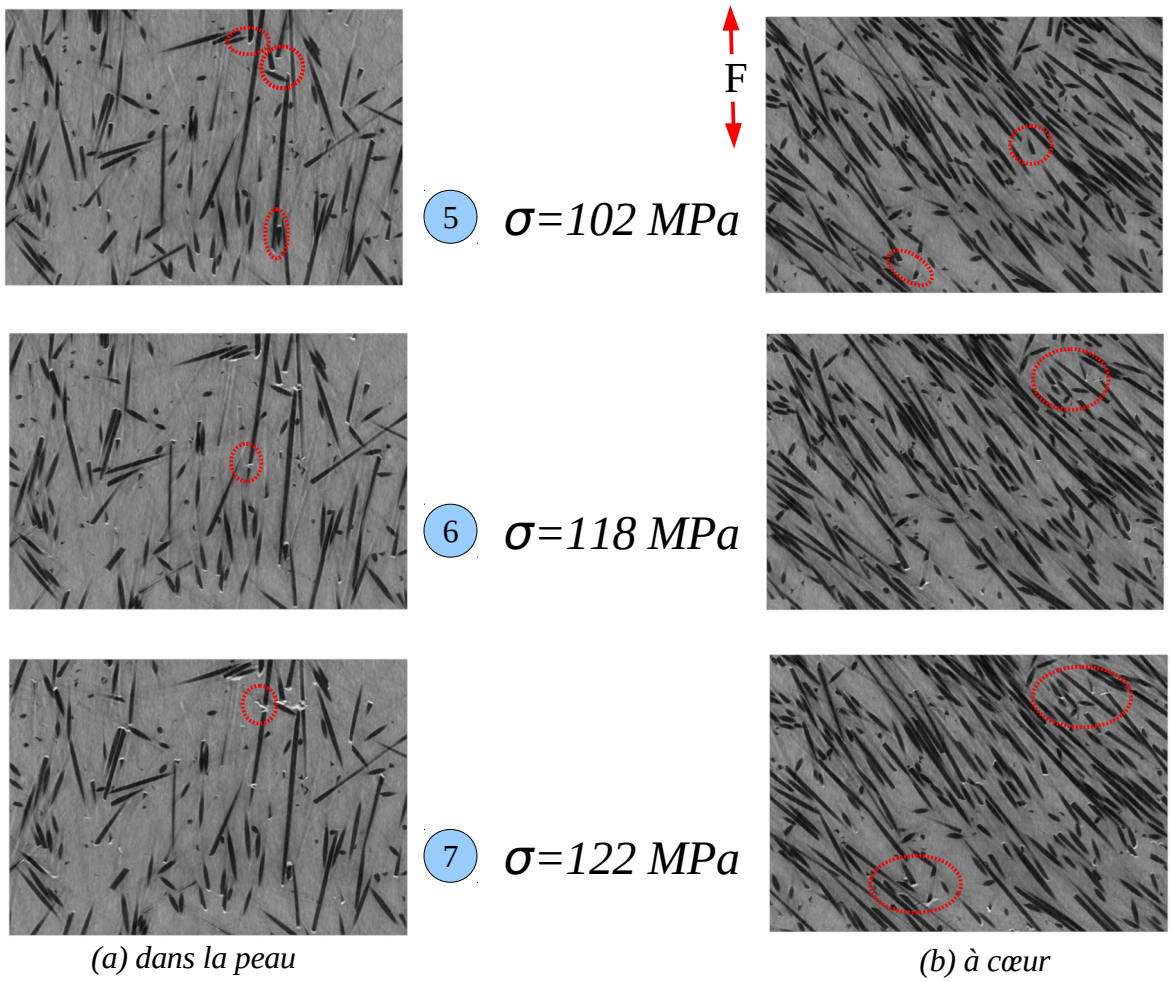


Figure 5.29: *Evolution d'une coupe (a) à peau et (b) à coeur de μTOMO, prises aux différents paliers de l'essai de traction à 23°C du PA66GF30 Longi. contenant 1.24%eau. La direction de traction est verticale. Résolution du pixel: 620 nm.*

d'autres apparaissent jusqu'à l'étape (6). On peut y distinguer la casse d'une fibre. A $\sigma = 122MPa$ dans la couche de peau, une fibre casse à nouveau, à proximité d'une zone très endommagée.

Nous pouvons faire le lien entre les niveaux de contraintes aux quels les scans de μTOMO ont été effectués, et les niveaux de contrainte sur la courbe de Wöhler (chapitre 4) à 23°C du PA66GF30 *Longi.*, contenant 1.24%eau. Une contrainte maximale de 60 MPa correspond à une durée de vie de l'ordre du milliard de cycles. A la résolution de 620 nm, nous n'avons pas détecté de trace d'endommagement sur les images de μTOMO pour ce niveau de chargement. Les cavités en bout de fibres observées pour des contraintes supérieures ne semblent pas, à elles seules, exliquer l'endommagement en fatigue.

5.2.3.2 Eprouvette *Trans.*

La même expérience a été réalisée sur une éprouvette *Trans.* de PA66GF30. La Figure 5.30 présente la courbe de traction en laboratoire (courbe noire) et la courbe de traction *in-situ* (courbe bleue) obtenues, avec la position des scans de μTOMO.

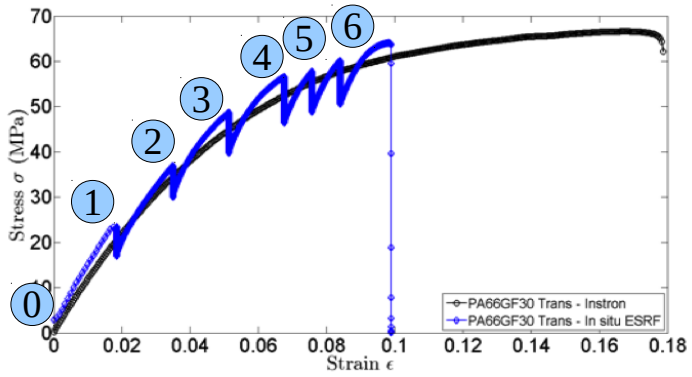
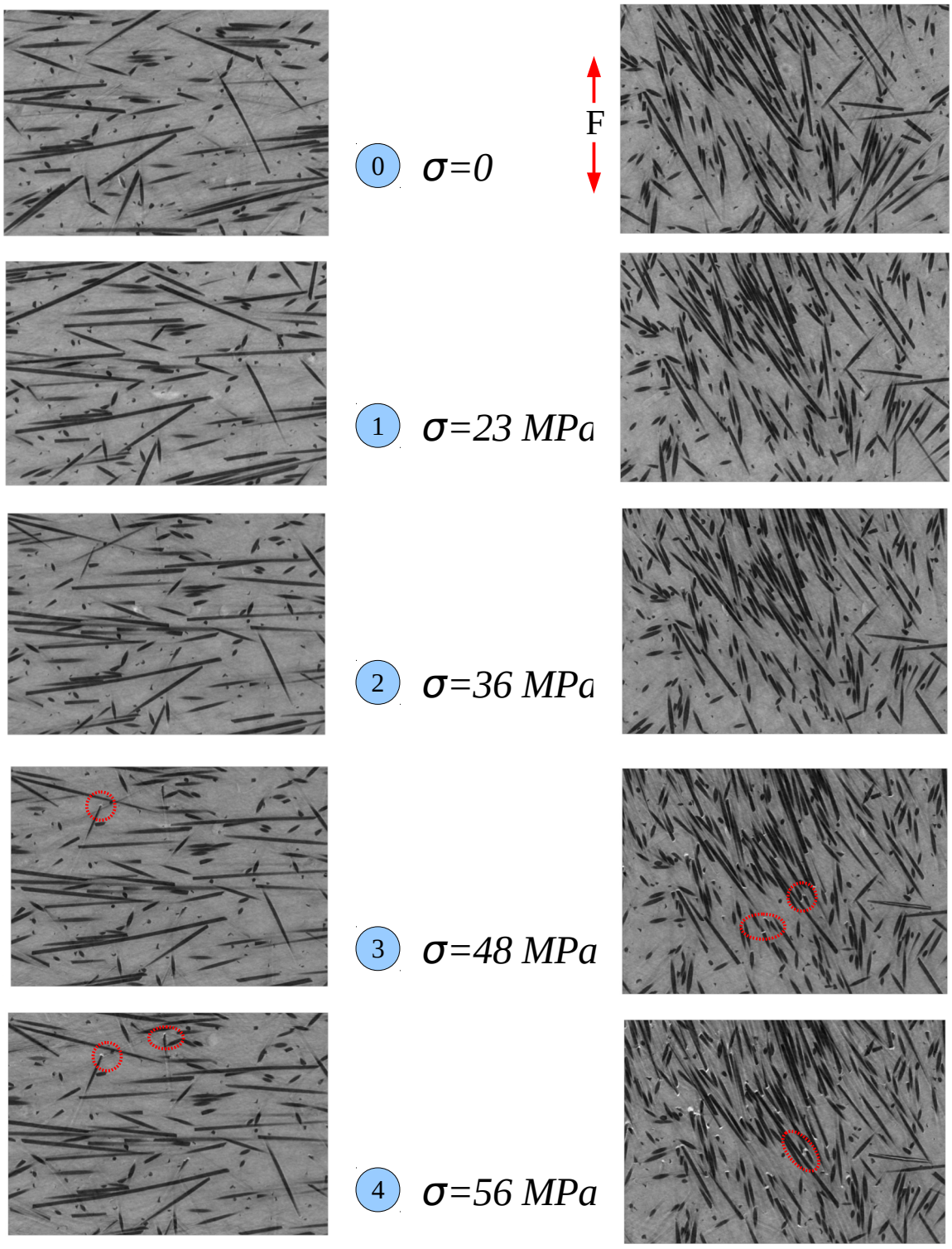
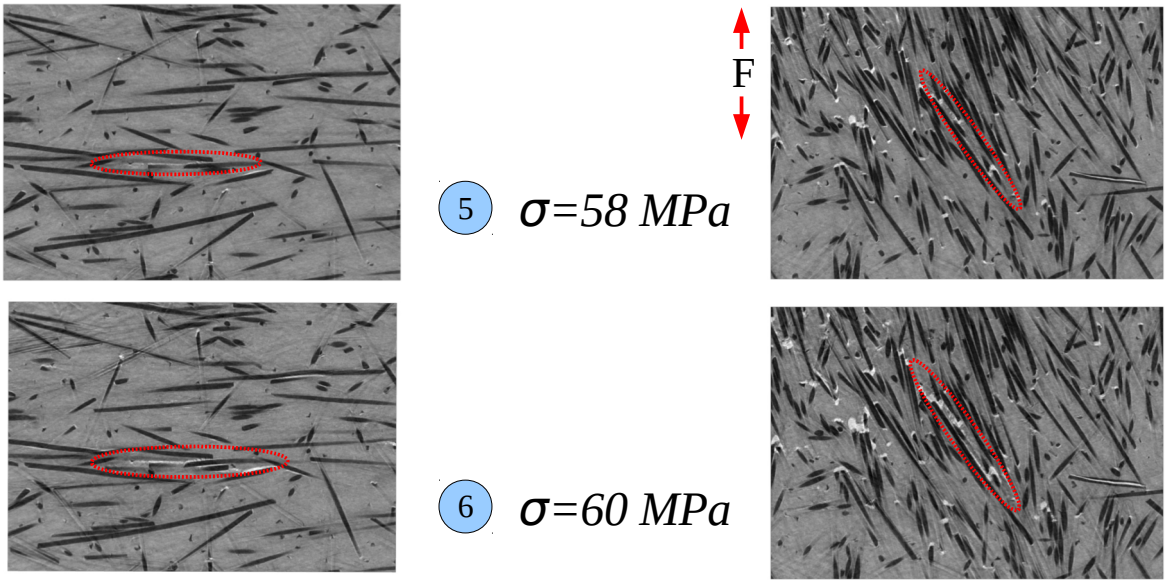


Figure 5.30: *Essai de traction in situ à 23°C interrompu par des μTOMO à differents niveaux de contrainte, pour du PA66GF30 Trans. contenant 1.24% d'eau.*

La Figure 5.31 présente les évolutions de la coupe à peau et de la coupe à coeur de l'éprouvette *Trans.* au cours de l'essai. Jusqu'au scan à $\sigma = 36MPa$, aucune trace d'endommagement n'est visible, du moins pour notre résolution de 620 nm par pixel. A l'étape (3) ($\sigma = 48MPa$), on constate des zones blanches à l'extrémité de fibres dans la couche de coeur. On l'observe également dans la couche de peau pour une fibre orientée dans la direction de traction. C'est le même constat que pour l'éprouvette *Longi.*, le chargement a pour effet, en premier lieu, d'ouvrir les cavités aux bouts des fibres parallèles avec la direction de sollicition. Dans le cas de l'éprouvette *Trans.*, elles se situent principalement dans la couche de coeur. L'endommagement grossit dans la couche de coeur avec la poursuite de l'essai de traction, et ne semble pas beaucoup évoluer dans la couche de peau. Sur les deux dernières images ($\sigma = 58MPa$ et $\sigma = 60MPa$), on voit se développer dans la couche de peau, une micro-fissure perpendiculaire à la direction de traction et qui longe des fibres de verre. Dans la couche de coeur, les endommagements ont coalescé pour former une micro-fissure.

Sur la courbe de Wöhler à 23°C du PA66GF30 Trans., contenant 1.24% d'eau, un niveau de contrainte maximale égale à 40 MPa correspond à une durée de vie de l'ordre du milliard de cycles. Comme pour l'éprouvette *Longi*, nous ne détectons pas de traces d'endommagement pour ce niveau de chargement en traction monotone.


F
0
σ=0
1
σ=23 MPa
2
σ=36 MPa
3
σ=48 MPa
4
σ=56 MPa

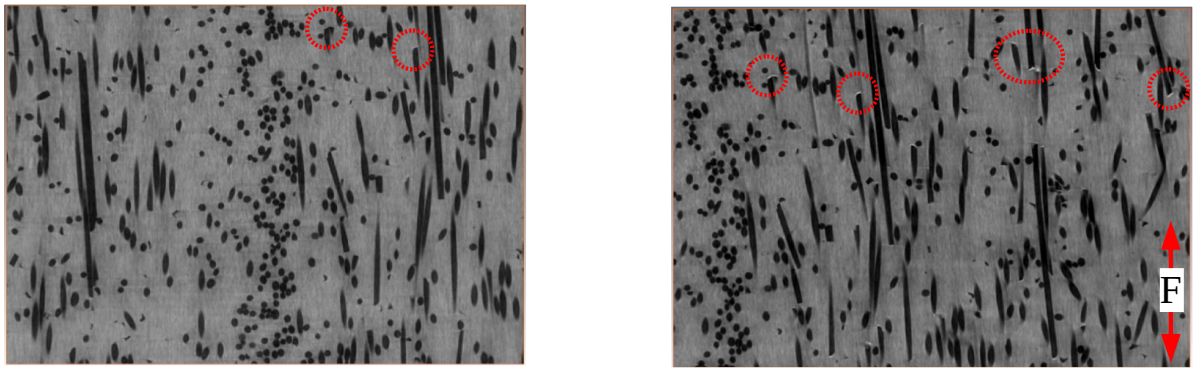


(a) dans la peau (b) à cœur

Figure 5.31: *Evolution d'une coupe (a) à peau et (b) à coeur de µTOMO, prises aux différents paliers de l'essai de traction à 23°C du PA66GF30 Trans. contenant 1.24%eau. La direction de traction est verticale. Résolution du pixel: 620 nm.*

5.2.3.3 Eprouvette *Longi.* pré-cyclée à 2000 cycles

Il a été établi au Chapitre 4 que le 2000$^{\text{ième}}$ cycle de fatigue était un cycle de référence pour la prédiction de durée de vie. Nous avons voulu voir avec le montage *in-situ* si un endommagement était présent après 2000 cycles, et que c'était lui qui allait ensuite évoluer tout au long de l'essai de fatigue. Pour cela, une éprouvette H2H4 de PA66GF30 *Longi.* contenant 1.24% d'eau, a été fatiguée 2000 cycles à 23°C, pour une contrainte maximale σ_{max} de 87.5 MPa.



(a) Libre de tout chargement (b) Chargé à σ_{max}=87.5 MPa

Figure 5.32: *Images de microtomographie-X d'une éprouvette Longi. de PA66GF30, fatiguée 2000 cycles à $\sigma_{max} = 87.5MPa$: (a) sans appliquer de chargement, (b) en la re-chargeant à σ_{max}. Résolution du pixel: 620 nm.*

Le montage expérimental utilisé pour les essais de traction *in-situ* présentés ci-dessus, a été utilisé pour scanner la zone utile de notre éprouvette pré-cyclée. Une première mesure a été effectuée sur l'éprouvette libre de tout chargement. Ensuite, elle a subit une traction jusqu'à la valeur de contrainte maximale appliquée lors de l'essai de fatigue, avant d'être scannée à nouveau. La Figure 5.32 présente les images de la même coupe de μTOMO, avant et après la mise sous chargement. Sur l'image de la Figure 5.32a, aucune trace d'endommagement n'est observable pour cette résolution d'image. Nous avons repéré deux zones par des cercles rouges afin que le lecteur puisse les retrouver sur la deuxième image. Lorsque l'éprouvette est chargée à 87.5 MPa (Figure 5.32b), de faibles cavités au bouts de certaines fibres orientées dans la direction de traction, sont visibles. Ce mécanisme d'ouverture des cavités en bouts de fibre semble donc être réversible en l'absence de chargement, et ne peut donc pas à lui seul expliquer l'endommagement du PA66GF30 menant à sa rupture en fatigue.

5.3 Proposition d'un scénario d'endommagement en fatigue

A partir de l'ensemble des observations faites aux Chapitre 4 et Chapitre 5, nous proposons ici un scénario d'endommagement du PA66GF30 lors d'une sollicitation en fatigue uniaxiale, à une fréquence de 5Hz et pour un rapport de charge de 0.1. Ce scénario reste à confirmer, par exemple, avec des analyses de fatigue *in-situ*.

- **Etape 1:** Cette première étape s'étale sur la majeure partie de la durée de vie du matériau. Les sollicitations répétées en traction-traction du PA66GF30 créent des zones de déformation plastique du PA66, du fait des amplifications de déformation locale, préférentiellement dans les zones à gradient de microstructure (cluster de fibres, variation de l'orientation des fibres). Les bouts de fibres n'étant pas ensimées, lors du chargement les cavités sont ouvertes à l'extrémité de celles qui sont orientées dans la direction de sollicitation. Cependant, à cette étape de la durée de vie, ce mécanisme est réversible puisque les cavités sont refermées en l'absence de sollicitations. Elles n'apparaisent donc pas sur le schéma.

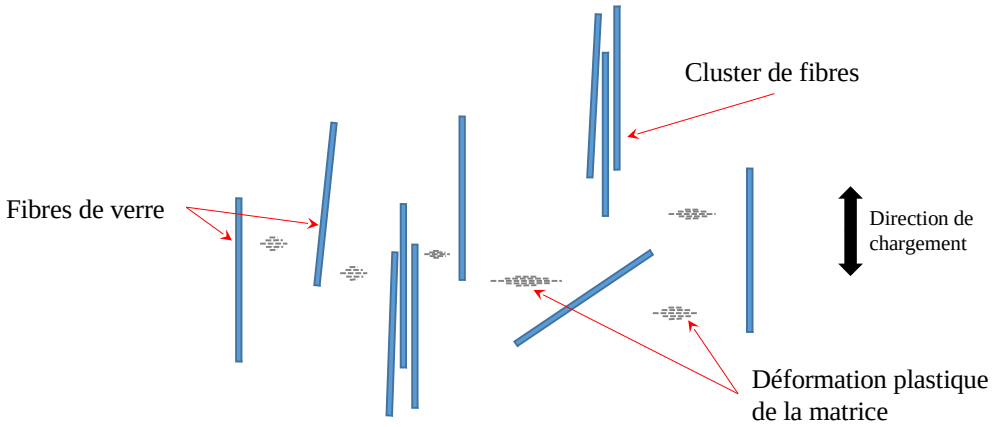


Figure 5.33: *Etape 1 du scénario d'endommagement en fatigue du PA66GF30*

Ces zones déformées plastiquement vont évoluer au fur et à mesure de la répétition des cycles de fatigue. Notre critère basé sur l'énergie de déformation restituée au 2000ème cycle comme indicateur de la durée de vie, et cette proposition se recoupent.

- **Etape 2:** Les zones où la matrice polyamide s'est déformée plastiquement grandissent. Les niveaux atteints ont maintenant pour conséquence de maintenir ouvertes les cavités aux bouts des fibres situées à proximité.

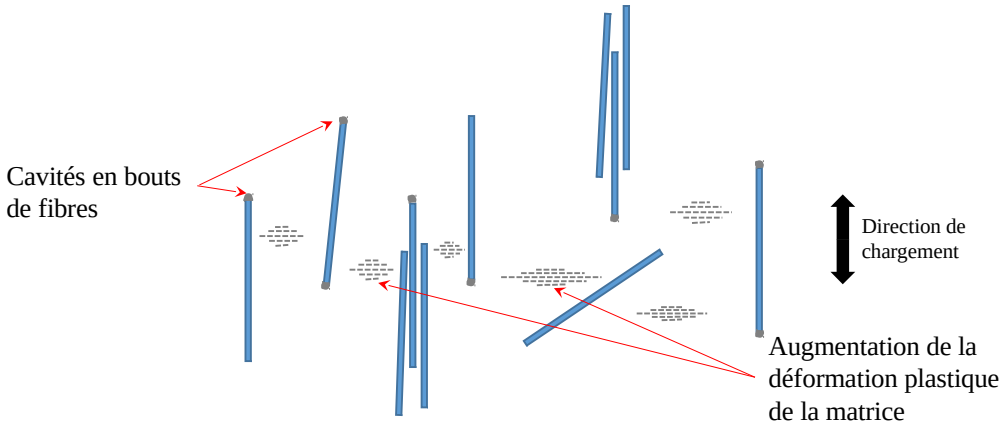


Figure 5.34: *Etape 2 du scénario d'endommagement en fatigue du PA66GF30*

- **Etape 3:** De la cavitation et des micro-craquelures finissent par apparaître dans les zones de la matrice déformées plastiquement. Ceci a pour conséquence une redistribution des contraintes dans les régions concernées. Les interfaces fibre/matrice se voient plus sollicitées, et de l'endommagement se forme.

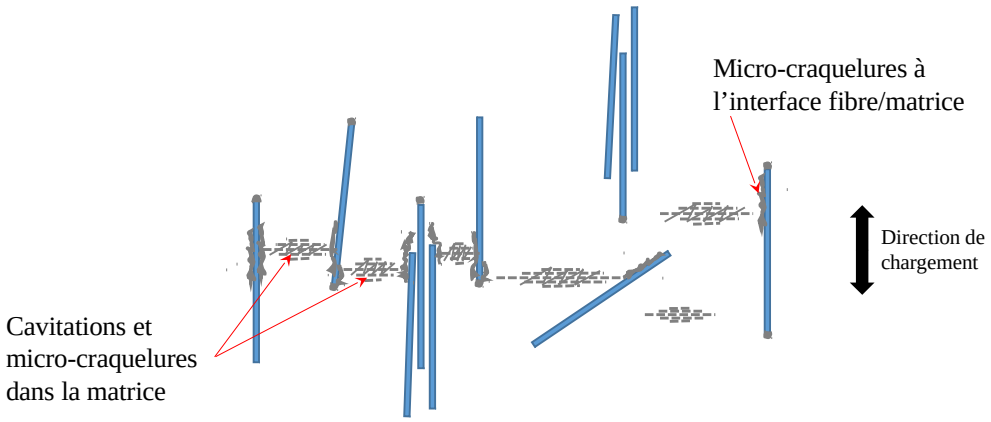


Figure 5.35: *Etape 3 du scénario d'endommagement en fatigue du PA66GF30*

- **Etape 4:** Cette dernière étape se produit sur les derniers cycles de fatigue, menant à la rupture de la pièce. Les micro-craquelures coalescent entre elles pour former une fissure. Sa propagation se fait préférentiellement le long des fibres désorientées par rapport à la direction de traction, mais également au travers des cavités de bouts de fibres. Il peut arriver que des fibres soient cassées, permettant à la fissure de passer entre.

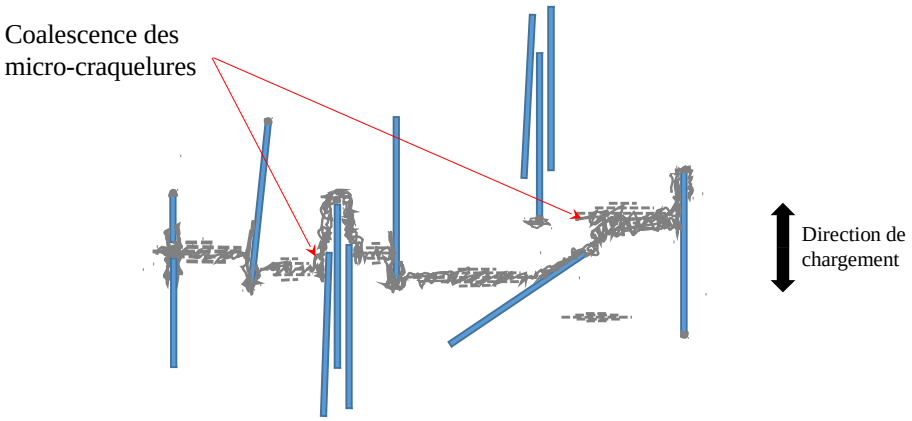


Figure 5.36: *Etape 4 du scénario d'endommagement en fatigue du PA66GF30*

5.4 Bilan du Chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'endommagement en fatigue du PA66GF30, à partir d'observations réalisées sur les éprouvettes ayant servi à la construction des courbes de Wöhler présentées au Chapitre 4. Différentes techniques d'observations ont été employées.

Les faciès de rupture en fatigue des éprouvettes H2 de PA66GF30 ont été étudiés à l'aide de clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB). Ils ont mis en évidence les mécanismes de décohésion à l'interface fibre/matrice, de déchaussement des bouts de fibres et de cavitation dans la matrice polyamide. Cependant, cette technique a montré ses limites dans l'établissement d'une chronologie de l'endommagement en fatigue. Pour y pallier, nous nous sommes tournés vers une technique non-destructrice d'observation: la microtomographie des rayons-X.

Des mesures ont été effectuées sur des grandes lignes de lumière synchrotron, tel que l'ESRF. Un protocole d'essai intérrompu a permis de venir observer en 3D l'initiation de fissures de fatigue sur des échantillons de différentes orientations de fibres. L'étude des coupes virtuelles dans le volume de matière reconstruit par μTOMO a permis d'identifier des zones d'endommagement matriciel en avant de la fissure de fatigue. Ces zones semblent corrélés avec la présence de gradients locaux de microstructure, tel que des clusters de fibres ou encore le changement local d'orientation des fibres.

Les modes d'endommagement observés lors des essais *in-situ* de traction monotone sur les éprouvettes longitudinale et transversale ne semblent pas, à eux seul, expliquer l'endommmagement en fatigue. L'ouverture des cavités en bouts de fibres constatée lors de la mise en charge d'une

éprouvette pré-fatiguée, est réversible.

L'ensemble de ces observations nous a amené à proposer un scénario d'endommagement en fatigue du polyamide renforcé de fibres de verre courtes, qui devra être confirmée par des analyses complémentaires, comme des observations sur de la fatigue *in-situ*.

Conclusions

Afin de mieux comprendre l'endommagement en fatigue du polyamide 6,6 renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes (PA66GF30) pour différentes conditions d'orientation de fibres, de température et de teneur en eau, nous avons, dans un premier temps, caractérisé la microstructure de nos échantillons, ainsi que leurs comportements mécaniques sous sollicitations monotones.

Le PA66GF30 présente un comportement mécanique fortement anisotrope du fait de la formation d'une microstructure coeur-peau dans son épaisseur. De plus, la vitesse de déformation, la température et la teneur en eau influencent fortement ses propriétés mécaniques. Des essais de traction réalisés sur des éprouvettes de polyamide 6,6 pur (PA66) montrent que son comportement marque fortement celui du PA66GF30. La sensibilité à la température et à la reprise en eau du matériau composite est la conséquence directe de la nature polyamide de sa matrice. Par conséquent, dans le cadre d'une modélisation multi-échelles du comportement du PA66GF30, une solution pour rendre compte de la sensibilité à la température et à l'humidité du composite serait d'utiliser une loi de comportement thermo-hygro-dépendante pour la modélisation de la matrice PA66. Un modèle existant de comportement de polymère semi-cristallin ((Detrez, 2008)) a été appliqué et validé à notre matrice, pour un jeu de conditions de vitesse de sollicitation, de température et de teneur en eau.

Les effets de la fréquence, de la température et de la teneur en eau sur le comportement mécanique de la matrice polyamide 6,6 ont ensuite fait l'objet d'une étude, afin de proposer un outil pour capter cette triple sensibilité. Basée sur une approche de type Williams-Landel-Ferry (WLF), la triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau des modules de conservation E' et de perte E'' a été montrée avec la construction de courbes maîtresses obtenues après deux décalages horizontaux. Une nouvelle expression de la vitesse équivalente à une température et une teneur en eau de référence a été établie et validée aux plus larges déformations avec des essais de charge-décharge en traction. Ainsi, dans un modèle de comportement tel que celui appliqué à notre matrice polyamide, la seule action sur la vitesse de sollicitation permettrait de rendre compte des effets de la température et de la teneur en eau.

Les effets de 3 orientations ($Longi.$, $25deg.$ et $Trans.$), de 3 teneurs en eau ($0.1\%eau$, $1.24\%eau$ et $2.6\%eau$), de 2 températures (23°C et 100°C), et de 2 fractions massiques de fibres (30% et 50%) sur la tenue en fatigue uniaxiale, pour un rapport de charge R de 0.1 et une fréquence f de 5 Hz, ont été mis en évidence au travers de l'évolution des courbes de Wöh-

ler. L'instrumentation de ces essais a permis de caractériser le comportement en fatigue du PA66GF30. La génération de boucles de fatigue, dès les premiers cycles, a été observée. De forts couplages thermomécaniques prennent place, avec une diminution du module des boucles, accompagnée d'un auto-échauffement du matériau. Différents critères de durée de vie ont été envisagés. L'énergie de déformation restituée au 2000$^{\text{ème}}$ cycle, pondérée par la fraction volumique de matrice, apparaît comme un critère pertinent de durée de vie en fatigue du polyamide renforcé de fibres de verre courtes. Une courbe de critère unifiée a été identifiée, et rend compte des effets de l'orientation des fibres, de la teneur en eau de la matrice polyamide, de la température et du taux de renforts. Ce critère de fatigue est fonction des conditions de chargement du matériau (σ_{min},σ_{max}), et de la valeur du module dynamique E_{dyn} de la 2000$^{\text{ème}}$ boucle de fatigue.

Les essais de fatigue réalisés dans le cadre de cette thèse, ont généré une large base expérimentale d'échantillons endommagés. Les faciès de rupture en fatigue des éprouvettes H2 de PA66GF30 ont été étudiés à l'aide de clichés pris au microscope électronique à balayage (MEB). Ils ont mis en évidence le caractère ductile de l'amorçage de la rupture, et la transition vers un mode fragile lors de sa propagation. L'augmentation de la température et de l'humidité réduit la portion de rupture en mode fragile, jusqu'à la faire entièrement disparaître pour les conditions extrèmes. Les mécanismes de décohésion à l'interface fibre/matrice, de déchaussement des bouts de fibres et de cavitation dans la matrice polyamide ont été observés, quelles que soient les conditions d'essai. Cependant, cette technique a montré ses limites dans l'établissement d'une chronologie de l'endommagement en fatigue. Pour y pallier, nous nous sommes tournés vers une technique non-destructrice d'observation: la microtomographie des rayons-X. Un protocole d'essai interrompus a été mis en place pour générer des fissures de fatigue. Leurs reconstructions 3D par μTOMO ont été étudiées pour trois différentes orientations de fibres. Des essais de traction monotone *in-situ* ont également pu être réalisés à l'aide d'une machine de l'INSA-Lyon. Les mécanismes d'endommagement observés en statique ne peuvent pas expliquer à eux seul l'endommagement en fatigue. Tiré de l'ensemble de nos observations, nous proposons un scénario d'endommagement en fatigue du PA66GF30 basé sur l'endommagement de la matrice PA66 dans les zones à fort gradient de microstructure, entrainant de la décohésion à l'interface fibre/matrice du fait de la redistribution des contraintes locales. Toutefois, ce scénario reste à confirmer, avec par exemple, des observations sur un essai *in-situ* de fatigue.

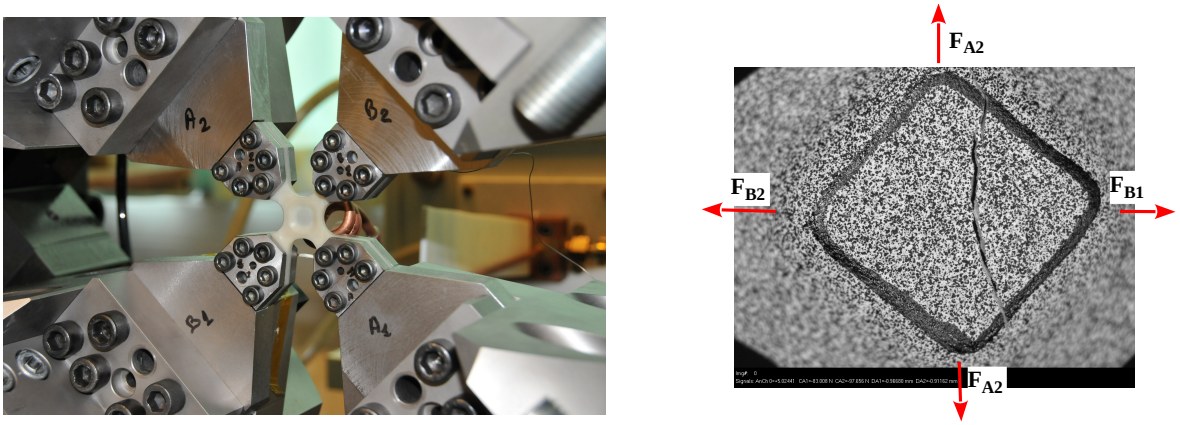
Perspectives

Perspectives expérimentales

Ce travail ouvre un certain nombre de perspectives. Tout d'abord, il serait judicieux d'étudier l'influence des paramètres de chargement sur la tenue en fatigue. En effet, dans ce travail de thèse, nous avons fait le choix de fixer les paramètres de fréquence et de rapport de charge, pour nous concentrer sur les effets de l'orientation des fibres et des conditions hygrothermiques d'essais. Notre critère et nos conclucions seraient-ils encore valables si l'on modifiait le rapport de charge, ou la fréquence de la sollicitation?

La fatigue en traction uniaxiale a fait l'objet de cette thèse. Cependant, dans les applications industrielles, les pièces peuvent être amenées à travailler en flexion. La démarche mise en place dans cette étude pourrait être transposée à l'étude de la fatigue en flexion du PA66GF30.

Dans les conditions de service, les pièces en PA66GF30 sont soumises à des sollicitations multi-axiales. Nous avons commencé à mettre en place un protocole d'essai de fatigue en traction biaxiale sur éprouvette cruciforme en polyamide renforcé (Figure 5.37a). Une géométrie d'éprouvette cruciforme a été développée, et des premiers essais ont montré la possibilité d'initier des fissures de fatigue en traction biaxiale dans la zone utile de l'éprouvette (Figure 5.37b). A l'avenir, l'efficacité de notre critère de fatigue devra être confronté aux résultats biaxiaux, et les mécanismes d'endommagement devront être étudiés.



(a) *(b)*

Figure 5.37: *(a) Eprouvette cruciforme de fatigue en traction biaxiale en PA66GF30, mise en place sur la machine biaxe du Centre des Matériaux. (b) Fissure dans la zone utile de l'éprouvette cruciforme en PA66GF30, suite à un essai de fatigue en traction biaxiale.*

Les moyens d'essais et les niveaux atteignables de résolution sur les ligne de lumières des synchrotrons, tel que l'ESRF, sont en constante amélioration. Les premiers instants d'endommagement en fatigue du PA66GF30 pourraient être étudiés par microtomographie-X sur des essais *in-situ* de fatigue. Ces résultats devraient apporter des précisions, et confirmer, ou pas, notre proposition de scénario d'endommagement en fatigue uniaxiale.

Perspectives de modélisation

Nous avons mis en évidence l'existence d'une triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau sur le comportment mécanique de la matrice polyamide 6,6. Ainsi, il est possible de rendre compte de cette triple sensibilité au travers de la vitesse équivalente à une température de référence et une teneur en eau de référence. Dans l'avenir, cette triple équivalence devrait être intégrée dans notre modèle de comportement mécanique du PA66.

Des efforts de recherche doivent maintenant principalement se tourner vers la modélisation du composite. Il faut distinguer deux modélisations qui peuvent être indépendantes:

- Modélisation du comportement statique sous chargement des pièces en PA66GF30.
- Modélisation du cycle de fatigue de référence pour la prédiction de durée de vie de la pièce en conditions de service.

Dans les deux cas, il apparait nécessaire de partir des résultats de simulation d'injection (Moldflow) afin de s'appuyer sur sa prédiction d'orientation des fibres. Ainsi le tenseur d'orientation d'ordre 2 serait une donnée d'entrée. Notre apport à la modélisation viendrait ensuite s'insérer. Ce nouveau maillon de la chaîne nous permettrait d'avoir un contrôle sur la méthode d'homogénéisation appliquée, ainsi que sur les lois de comportement et les critères utilisés.

Concernant la modélisation du comportement statique, nous avons fait le choix de nous orienter vers l'utilisation d'une homogénéisation multi-échelle stochastique (type FE^2) sur des VERs éléments finis tenant compte de l'orientation des fibres, avec la loi de comportement de la matrice PA66 présentée dans ce manuscrit. Cette méthode devrait être comparée à une méthode analytique déjà existante de type Mori-Tanaka.

L'autre aspect concerne la modélisation du cycle de fatigue de référence et la prédiction de durée de vie. Notre critère s'appuyant sur une analyse énergétique du $2000^{\text{ème}}$ cycle de fatigue, nous avons besoin de cette information. La stratégie serait de modéliser uniquement ce $2000^{\text{ème}}$ cycle et de ne pas apporter d'importance au chemin emprunté pour y parvenir, car il est difficilement concevable de vouloir simuler les 2000 cycles de fatigue.

Des outils numériques ont commencé à être développés et mis en place. Cependant, par manque de temps, cet aspect numérique du projet de thèse n'a pas encore donné lieu à des résultats pouvant être présentés ici. Ce travail devra donc être poursuivi.

Références

Adamczak, L. (1995). *Etude du vieillissement hygrothermique de 3 thermoplastiques à l'état massique et renforcés de fibres de verre continues*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Advani, S. G. and Tucker, C. L. (1987). The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. *Journal of Rheology*, 31(8):751–784.

Altan, M. C., Subbiah, S., Güçeri, S. I., and Pipes, R. B. (1990). Numerical prediction of three-dimensional fiber orientation in hele-shaw flows. *Polymer Engineering & Science*, 30(14):848–859.

Andriyana, A., Billon, N., and Silva, L. (2010). Mechanical response of a short fiber-reinforced thermoplastic: Experimental investigation and continuum mechanical modeling. *European Journal of Mechanics ASolids*, 29(6):1065–1077.

Arif, M., Saintier, N., Meraghni, F., Fitoussi, J., Chemisky, Y., and Robert, G. (2014). Multiscale fatigue damage characterization in short glass fiber reinforced polyamide-66. *Composites Part B: Engineering*, 61(0):55 – 65.

Arif, M. F. (2014). *Damage mechanisms in short glass fiber reinforced polyamide-66 under monotic and fatigue loading : Effect of relative humidity and injection molding induced microstructure*. Theses, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM.

Baquet, E. (2011). *Modélisation thermomécanique visco-hyperélastique du comportement d'un polymère semi-cristallin : application au cas d'une matrice polyamide 6.6.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Sciences Fondamentales et Appliquées.

Barbouchi, S., Bellenger, V., Tcharkhtchi, A., Castaing, P., and Jollivet, T. (2007). Effect of water on the fatigue behaviour of a pa66/glass fibers composite material. *Journal of Materials Science*, 42(6):2181–2188.

Bay, R. S. and Tucker, C. L. (1992). Fiber orientation in simple injection moldings. part i: Theory and numerical methods. *Polymer Composites*, 13(4):317–331.

Bellenger, V., Tcharkhtchi, A., and Castaing, P. (2006). Thermal and mechanical fatigue of a pa66/glass fibers composite material. *International Journal of Fatigue*, 28(10):1348 – 1352.

Benaarbia, A. (2014). *Analyse énergétique du comportement thermomécanique du PA6.6 renforcé de fibres de verre*. PhD thesis, Université Montpellier 2.

Bergeret, A., Pires, I., Foulc, M., Abadie, B., Ferry, L., and Crespy, A. (2001). The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime. *Polymer Testing*, 20(7):753 – 763.

Bernasconi, A., Davoli, P., Basile, A., and Filippi, A. (2007). Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6. *International Journal of Fatigue*, 29(2):199 – 208.

Bernasconi, A. and Kulin, R. M. (2009). Effect of frequency upon fatigue strength of a short glass fiber reinforced polyamide 6: A superposition method based on cyclic creep parameters. *Polymer Composites*, 30(2):154–161.

Bernstein, R. and Gillen, K. (2010). Nylon 6.6 accelerating aging studies: Ii. long-term thermal-oxidative and hydrolysis results. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9):1471 – 1479.

Billon, N. (2011). Approche visco hyperélastique basée sur une théorie de réseau; application au pmma. In *20ème Congrès Français de Mécanique, CFM 2011, Besançon : France (2011)*.

Billon, N. (2012). New constitutive modeling for time-dependent mechanical behavior of polymers close to glass transition: Fundamentals and experimental validation. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(6):4390–4401.

Bonfield-Cahuzac, S. (1994). *Influence de l'interphase fibre-matrice sur le comportement des matériaux composites à matrice thermoplastique*. PhD thesis, MINES ParisTech - École nationale supérieure des mines de Paris.

Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., and Ayedi, H. (2009). Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material. *Materials & Design*, 30(10):3958 – 3965.

Boukal, I. (1967). Effect of water on the mechanism of deformation of nylon 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 11(8):1483–1494.

Bowden, P. and Young, R. (1974). Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*, 9(12):2034–2051.

Brandrup, J. and Immergut, E. (1989). *Polymer Handbook Third Edition*. John Wiley & Sons.

Brémand, F., Cottron, M., Doumalin, P., Dupré, J.-C., Germaneau, A., and Valle, V. (2011). Mesures en mécanique par méthodes optiques. *Techniques de l'ingénieur Grandeurs mécaniques*, R1850v2(ref. article : r1850):1 – 22. fre.

Brinson, H. F. and Brinson, L. C. (2008). *Polymer engineering science and viscoelasticity : an introduction*. New York: Springer.

Buffiere, J.-Y., Maire, E., Adrien, J., Masse, J.-P., and Boller, E. (2010). In situ experiments xith x ray tomography: an attractive tool for experiment mechanics. *Experimental Mechanics*, 50(3):289–305.

Callister, W. D. (2003). *Science et génie des matériaux*. Dunod.

Chrysochoos, A. (1985). Energy balance for large-strain elastoplasticity. *Journal de mecanique theorique et appliquee*, 4:589–614.

Chrysochoos, A., Huon, V., Jourdan, F., Muracciole, J.-M., Peyroux, R., and Wattrisse, B. (2010). Use of full-field digital image correlation and infrared thermography measurements for the thermomechanical analysis of material behaviour. *Strain*, 46(1):117–130.

Chrysochoos, A., Wattrisse, B., Muracciole, J. M., and El Kaim, Y. (2009). Fields of stored energy associated with localized necking of steel. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 4(2):245–262.

Cosmi, F. and Bernasconi, A. (2013). Micro-ct investigation on fatigue damage evolution in short fibre reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 79(0):70 – 76.

Couchman, P. R. and Karasz, F. E. (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, 11(1):117–119.

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press.

Detrez, F. (2008). *Nanomecanismes de deformation des polymeres semicristallins*. PhD thesis, Universite des Sciences et Technologies de Lille.

Detrez, F., Cantournet, S., and Seguela, R. (2011). Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: Micromechanisms and damage law identification. *Polymer*, 52(9):1998 – 2008.

Detrez, F., Cantournet, S., and Séguéla, R. (2010). A constitutive model for semi-crystalline polymer deformation involving lamellar fragmentation. *Comptes Rendus Mécanique*, 338(12):681 – 687.

Dray Bensahkoun, D. (2006). *Prédiction des propriétés thermo-élastiques d'un composite injecté et chargé de fibres courtes*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech.

El-Mazry, C. (2013). *Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech.

Emri, I. and Pavsek, V. (1992). On the influence of moisture on the mechanical properties of polymers. *Materials forum*, 16(2):123–131.

Esmaeillou, B. (2011). *Approche cinétique du comportement en fatigue du Polyamide 66 renforcé par 30% de fibres de verre*. PhD thesis, Arts et Métiers Paris Tech.

Ferreno, D., Carrascal, I., Ruiz, E., and Casado, J. (2011). Characterisation by means of a finite element model of the influence of moisture content on the mechanical and fracture properties of the polyamide 6 reinforced with short glass fibre. *Polymer Testing*, 30(4):420 – 428.

Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd. John Wiley & Sons.

Fischer, E. W. (1985). Neutron scattering studies on the crystallization of polymers. *Polym J*, 17(1):307–320.

Folgar, F. and Tucker, C. L. (1984). Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 3(2):98–119.

Folkes, J. (1982). *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. Polymer engineering research studies series. Research Studies Press.

Fox, T. G. (1956). Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull of the American Phys Soc*, 1:123.

Fox, T. G. and Flory, P. J. (1950). Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6):581–591.

Fox, T. G. and Loshaek, S. (1955). Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 15(80):371–390.

Fu, S., Lauke, B., Zhang, Y., and Mai, Y.-W. (2005). On the post-mortem fracture surface morphology of short fiber reinforced thermoplastics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(7):987 – 994.

Gaier, C., Unger, B., and Dannbauer, H. (2010). Multiaxial fatigue analysis of orthotropic materials. *Revue de Métallurgie*, 107:369–375.

Galeski, A. (2003). Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Progress in Polymer Science*, 28(12):1643–1699.

Goncalves, E. S., Poulsen, L., and Ogilby, P. R. (2007). Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11):1977 – 1985.

Gordon, J. M., Rouse, G. B., Gibbs, J. H., and Risen, W. M. (1977). The composition dependence of glass transition properties. *The Journal of Chemical Physics*, 66(11):4971–4976.

Gordon, M. and Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2(9):493–500.

Gourgues-Lorenzon, A. F. and Haudin, J. M. (2006). *Matériaux pour l'ingénieur*. ENSMP.

Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81A:89–96.

Hand, G. L. (1962). A theory of anisotropic fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 13:pp 33–46.

Handa, K., Kato, A., and Narisawa, I. (1999). Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(13):1783–1793.

Havriliak, S. and Negami, S. (1967). A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8(0):161 – 210.

Hild, F. (2004). Principe de la corrélation d'images numériques. Technical report, ENS Cachan (LMT Cachan, France).

Hild, F. and Roux, S. (2008). Correli q4: A software for "finite-element" displacement field measurements by digital image correlation. Technical report, Internal report n°269, ENS Cachan (LMT Cachan, France).

Horst, J. (1997). *Influence of fibre orientation on fatigue of short glassfibre reinforced Polyamide*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft (Netherland).

Horst, J. and Spoormaker, J. (1997). Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6. *Journal of Materials Science*, 32(14):3641–3651.

Horst, J. J. and Spoormaker, J. L. (1996). Mechanisms of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 6. *Polymer Engineering & Science*, 36(22):2718–2726.

Ishisaka, A. and Kawagoe, M. (2004). Examination of the time-water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(2):560–567.

Iwamoto, R. and Murase, H. (2003). Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(14):1722–1729.

Jeffery, G. B. (1922). The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 102(715):161–179.

Jegou, L. (2012). *Caractérisation rapide des propriétés en fatigue d'un polymère renforcé par des fibres courtes, pour une application automobile*. PhD thesis, Université de Bretagne occidentale - Brest.

Jenckel, E. and Heusch, R. (1953). Die ernidrigung der einfriertemperatur organischer glaser durch losungsmittel. *Kolloid Z.*, 130:89.

Kelley, F. N. and Bueche, F. (1961). Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(154):549–556.

Khan, A. S. and Farrokh, B. (2006). Thermo-mechanical response of nylon 101 under uniaxial and multi-axial loadings: Part i, experimental results over wide ranges of temperatures and strain rates. *International Journal of Plasticity*, 22(8):1506 – 1529. Special issue in honour of Dr. Kirk Valanis Valanis Issue.

Klimkeit, B. (2009). *Etude expérimentale et modélisation du comportement en fatigue multiaxiale d'un polymère renforcé pour application automobile*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique - Poitiers.

Kohan, M. I. (1995). *Nylon Plastics Handbook*. Hanser/Gardner Publications.

Kontogiorgos, V., Jiang, B., and Kasapis, S. (2009). Numerical computation of relaxation spectra from mechanical measurements in biopolymers. *Food Research International*, 42(1):130 – 136.

Laiarinandrasana, L., Morgeneyer, T. F., Proudhon, H., and Regrain, C. (2010). Damage of semicrystalline polyamide 6 assessed by 3d x-ray tomography: From microstructural evolution to constitutive modeling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(13):1516–1525.

Launay, A., Marco, Y., Maitournam, M., and Raoult, I. (2013). Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide. *Mechanics of Materials*, 56(0):1 – 10.

Le Boiteux, H. (1973). *La fatigue dans les matériaux*. Ediscience.

Lim, L.-T., Britt, I. J., and Tung, M. A. (1999). Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(2):197–206.

Lin, L. and Argon, A. (1994). Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 29(2):294–323.

Lu, X. and Weiss, R. A. (1992). Relationship between the glass transition temperature and the interaction parameter of miscible binary polymer blends. *Macromolecules*, 25(12):3242–3246.

Lucas, P. and Zanella, G. (2007). Mise en oeuvre des composite tp - compounds à fibres courtes et longues. *Techniques de l'ingénieur*, AM 5 235:1 – 8.

Magnet, C. (1993). *Cristallisation du polyamide 66 utilisé en fluage textile. Influence d'un écoulement*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Maire, E., Buffière, J. Y., Salvo, L., Blandin, J. J., Ludwig, W., and Létang, J. M. (2001). On the application of x-ray microtomography in the field of materials science. *Advanced Engineering Materials*, 3(8):539–546.

Maurel-Pantel, A., Baquet, E., Bikard, J., Bouvard, J.-L., and Billon, N. (2015). A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: Application to a semi-crystalline polyamide 66. *International Journal of Plasticity*, 67:102–126.

Megally, A. (2005). *Étude et modélisation de l'orientation de fibres dans des thermoplastiques renforcés*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Merdas, I., Thominette, F., Tcharkhtchi, A., and Verdu, J. (2002). Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology*, 62(4):487 – 492.

Miri, V., Persyn, O., Lefebvre, J.-M., and Seguela, R. (2009). Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6. *European Polymer Journal*, 45(3):757 – 762.

Monte, M. D., Moosbrugger, E., and Quaresimin, M. (2010). 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*, 41(7):859 – 871.

Mourglia, E. (2009). *Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de fibres de verre*. PhD thesis, Institut national des sciences appliquées (Lyon).

Mourglia-Seignobos, E., Long, D. R., Odoni, L., Vanel, L., Sotta, P., and Rochas, C. (2014). Physical mechanisms of fatigue in neat polyamide 6,6. *Macromolecules*, 47(12):3880–3894.

Murthy, N. S., Stamm, M., Sibilia, J. P., and Krimm, S. (1989). Structural changes accompanying hydration in nylon 6. *Macromolecules*, 22(3):1261–1267.

Noda, K., Takahara, A., and Kajiyama, T. (2001). Fatigue failure mechanisms of short glass-fiber reinforced nylon 66 based on nonlinear dynamic viscoelastic measurement. *Polymer*, 42(13):5803 – 5811.

Nouri, H. (2009). *Modélisation et identification de lois de comportement avec endommagement en fatigue polycyclique de matériaux composite a matrice thermoplastique*. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech.

Onogi, S., Sasaguri, K., Adachi, T., and Ogihara, S. (1962). Time-humidity superposition in some crystalline polymers. *Journal of Polymer Science*, 58(166):1–17.

Paganin, D. and Nugent, K. A. (1998). Non-interferometric phase imaging with partially coherent light. *Physical review letters*, 80(12):2586.

Patankar, K., Dillard, D., Case, S., Ellis, M., Lai, Y.-H., Budinski, M., and Gittleman, C. (2008). Hygrothermal characterization of the viscoelastic properties of gore-select 57 proton exchange membrane. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 12(3):221–236.

Penzel, E., Rieger, J., and Schneider, H. (1997). The glass transition temperature of random copolymers: 1. experimental data and the gordon-taylor equation. *Polymer*, 38(2):325 – 337.

Puffr, R. and Sebenda, J. (1967). On the structure and properties of polyamides. xxvii. the mechanism of water sorption in polyamides. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 16(1):79–93.

Redjeb, A. (2007). *Simulation numérique de l'orientation de fibres en injection de thermoplastique renforcé*. PhD thesis, MINES ParisTech - École nationale supérieure des mines de Paris.

Reimschuessel, H. (1978). Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6. *Journal of polymer science Part A: Polymer Chemistry*, 16:1229–1236.

Richeton, J., Ahzi, S., Daridon, L., and Rémond, Y. (2005). A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. *Polymer*, 46(16):6035 – 6043.

Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K., Jiang, F., and Makradi, A. (2007). Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates. *International Journal of Solids and Structures*, 44(24):7938 – 7954.

Rios de Anda, A. (2012). *Influence of the solvent sorption, additivation, and chemical modification on the molecular mobility dynamics of Polyamide 6,6 amorphous phase and its consequences on the tensile and impact strength properties of this polymer*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I.

Rotter, G. and Ishida, H. (1992). Dynamic mechanical analysis of the glass transition: curve resolving applied to polymers. *Macromolecules*, 25(8):2170–2176.

Rozanski, A. and Galeski, A. (2012). Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase. *International Journal of Plasticity*, -(0):–.

Sato, N., Kurauchi, T., Sato, S., and Kamigaito, O. (1991). Microfailure behaviour of randomly dispersed short fibre reinforced thermoplastic composites obtained by direct sem observation. *Journal of Materials Science*, 26(14):3891–3898.

Seow, C., Cheah, P., and Chang, Y. (1999). Antiplasticization by water in reduced-moisture food systems. *Journal of Food Science*, 64(4):576–581.

Starkweather, Jr., H. W. (1980). *Water in Nylon*, chapter 26, pages 433–440. American Chemical Society.

ten Brinke, G., Karasz, F. E., and Ellis, T. S. (1983). Depression of glass transition temperatures of polymer networks by diluents. *Macromolecules*, 16(2):244–249.

Thanki, P., Ramesh, C., and Singh, R. (2001). Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66. *Polymer*, 42(2):535 – 538.

Thomason, J., Ali, J., and Anderson, J. (2010). The thermo-mechanical performance of glass-fibre reinforced polyamide 66 during glycol-water hydrolysis conditioning. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7):820 – 826.

Tobolsky, A. V. and Andrews, R. D. (1945). Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 13(1):3–27.

Trotignon, J., Dobraczynski, A., and Verdu, J. (1996). *Matières plastiques: structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. Collection Précis. AFNOR.

Tucker III, C. L. (1991). Flow regimes for fiber suspensions in narrow gaps. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 39(3):239–268. eng.

Valentin, D., Paray, F., and Guetta, B. (1987). The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced pa66 composites: A study of the effect of water absorption on their mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 22:46–56.

Verdu, J. (2000). Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques*, am3165:1–9.

Vincent, M. and Agassant, J. F. (1986). Experimental study and calculations of short glass fiber orientation in a center gated molded disc. *Polymer Composites*, 7(2):76–83.

Vincent, M., Germain, Y., and Agassant, J. (1988). Numerical and experimental study of the fiber motion in reinforced thermoplastic flows. In Giesekus, H. and Hibberd, M., editors, *Progress and Trends in Rheology II*, pages 144–146. Steinkopff.

Vrentas, J. S., Duda, J. L., and Ling, H. C. (1988). Antiplasticization and volumetric behavior in glassy polymers. *Macromolecules*, 21(5):1470–1475.

Williams, M. L., Landel, R. F., and Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14):3701–3707.

Wunderlich, B. (2003). Reversible crystallization and the rigid amorphous phase in semicrystalline macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 28(3):383 – 450.

Etude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes
- cas du polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes -

Résumé : Le travail abordé dans le cadre de cette thèse constitue une contribution à la compréhension des mécanismes d'endommagement et à l'identification d'un critère de durée de vie du polyamide 6,6 renforcé à 30% en masse de fibres de verre courtes (PA66GF30), obtenu par moulage par injection, en prenant en compte les effets de la température, de la teneur en eau et des orientations de fibres induites par le procédé de fabrication.

Ainsi, dans un premier temps, une campagne d'essais de caractérisation du comportement mécanique du PA66GF30, pour différentes orientations de fibres, températures, teneurs en eau et vitesses de sollicitation, a été menée. Ceux-ci ont mis en évidence le rôle de la matrice polyamide 6,6 (PA66) dans la dépendance à la température, à la teneur en eau et à la vitesse de sollicitation du comportement du PA66GF30.

Dans ce sens, une triple équivalence Temps-Température-Teneur en eau du comportement du PA66 a été démontrée à l'aide de courbes maîtresses obtenues par DMA. Une nouvelle expression de la vitesse équivalente à une température et une teneur en eau de référence en a alors été déduite, dans l'objectif de pouvoir rendre compte de cette triple sensibilité dans un futur modèle de comportement.

Ensuite, une campagne d'essais de fatigue dans des conditions environnementales contrôlées, a permis d'étudier les effets de l'orientation des fibres, de la température et de la teneur en eau, sur la tenue en fatigue d'éprouvettes en PA66GF30. L'analyse mécanique de ces essais a abouti à l'identification d'un critère de durée de vie, tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

Enfin, la microtomographie des rayons X sous faisceau synchrotron a été utilisée pour étudier les mécanismes d'endommagement en fatigue présents dans le PA66GF30, suite à des analyses *post-mortem* et des expériences *in-situ*. Le dépouillement de ces observations a permis de faire la lumière sur les mécanismes d'endommagement, et de proposer un nouveau scénario d'endomagement en fatigue.

Mots clés : Composite thermoplastique, Critère de fatigue, Mécanismes d'endommagement, Equivalence temps-température-humidité, Microtomographie X

Characterization of fatigue damage mechanisms of short fiber-reinforced thermoplastic composite material
- case of short glass-fibre reinforced polyamide 6,6 -

Abstract: The work discussed in this thesis is a contribution to the understanding of damage mechanisms and identifying a fatigue criterion of polyamide 6,6 reinforced with 30 wt% of short glass-fibres (PA66GF30), obtained by injection molding, taking into account the effects of temperature, water content and fiber orientations induced by the process.

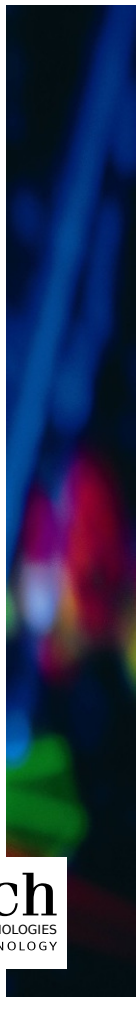
Thus, in a first step, the characterization of the mechanical behavior of PA66GF30 for different fiber orientations, temperatures, moisture contents and strain rates, was conducted. They have highlighted the role of the polyamide matrix (PA66) in the temperature, water content and strain rate behavior dependence of PA66GF30.

In this sense, Time-Temperature-Water content equivalence of mechanical behaviour of PA66 was demonstrated using master curves obtained by DMA. A new expression of the equivalent strain rate at temperature reference and a water content reference was then deduced, and it is now possible to relay the triple sensitivity to strain rate, temperature and water content in only one term.

Then, a fatigue test campaign in controlled environmental conditions, allowed to study the effects of fiber orientation, temperature and water content on the fatigue behaviour of PA66GF30 specimens. The mechanical analysis of these tests has led to the identification of a fatigue life criterion, taking into account all the influencing factors.

Finally, the X-ray microtomography under synchrotron beam was used to study the mechanisms in fatigue damage present in the PA66GF30, following *post-mortem* analysis and *in-situ* experiments. The analysis of these observations has shed light on the mechanisms damage and, it has been proposed a new fatigue damage scenario.

Keywords: Reinforced thermoplastic composite, Fatigue criterion, Fatigue damage mechanisms, Time-temperature-humidity equivalence, X-ray microtomography



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY