



Prédiction et modélisation des propriétés mécaniques des composites dentaires : approche expérimentale, théorique et numérique

Yoan Boussès

► To cite this version:

Yoan Boussès. Prédiction et modélisation des propriétés mécaniques des composites dentaires : approche expérimentale, théorique et numérique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSLM013 . tel-03284189

HAL Id: tel-03284189

<https://pastel.hal.science/tel-03284189>

Submitted on 12 Jul 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

**Prédiction et modélisation des propriétés mécaniques
des composites dentaires – approche expérimentale,
théorique et numérique**

Soutenue par

Yoan BOUSSÈS

Le 05 mai 2021

École doctorale n° 364

**Sciences Fondamentales et
Appliquées**

Spécialité

**Mécanique Numérique et
Matériaux**

Composition du jury :

Pierre COLON Professeur, Université de Paris	<i>Président</i>
Brigitte GROSGOGEAT Professeur, Université Lyon 1	<i>Rapporteur</i>
Daniel RITTEL Professeur, Institut de Technologie d'Israël	<i>Rapporteur</i>
Pierre-Olivier BOUCHARD Professeur, Mines ParisTech	<i>Examineur</i>
Yannick TILLIER Professeur, Mines ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>
Nathalie BRULAT-BOUCHARD Professeur, Université Côte d'Azur	<i>Co-directeur de thèse</i>

Remerciements

Lorsque j'ai démarré cette thèse au CEMEF il y a un peu plus de trois ans, je n'imaginais pas l'aventure professionnelle et humaine qui m'attendait. J'ai traversé des moments de joie et de doutes. La situation sanitaire a fait traverser des moments socialement difficiles, heureusement balancés par toutes les personnes formidables que j'ai pu rencontrer. Sans elles, ce travail n'aurait pas pu être mené à son terme.

Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse, Yannick Tillier, pour sa disponibilité sans faille tout au long de ces trois années. Merci d'avoir à l'origine cru en moi pour réussir ce projet. Merci pour tous les conseils scientifiques et humains que tu as pu me prodiguer. Je garde aussi un très bon souvenir de nos quelques jours à Poitiers pour le congrès de la Société de BioMécanique, au cours duquel tu m'as poussé à mettre en valeur mon travail. J'espère que tu m'auras appris à le faire plus naturellement à l'avenir.

Mes remerciements vont aussi à mon encadrante Nathalie Brulat-Bouchard. Merci de m'avoir initié au monde des matériaux dentaires. Il était mystérieux il y a trois ans, désormais j'ai presque envie de développer ma première carie pour mettre en application tout ce que j'ai appris ! Merci pour ta bienveillance et ta bonne humeur communicative au quotidien, qui donnaient chaque fois envie de se retrousser les manches. Et comment ne pas te dissocier de Pierre-Olivier Bouchard ? Même si tu n'encadrais pas officiellement cette thèse, elle n'aurait pas non plus abouti sans ton implication et ton accompagnement lorsque tu m'as initié au monde terrifiant des simulations numériques. Ton mariage de bienveillance extrême et d'expertise scientifique est une perle rare ; j'ai presque envie de repartir pour trois ans sous ta tutelle ! Presque.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury. Je remercie Monsieur Pierre Colon pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, et Madame Brigitte Grosogeat et Monsieur Daniel Rittel pour en être les rapporteurs.

Une thèse est un marathon, parfois humainement difficile, qui nécessite du soutien. Merci à mes parents d'avoir été à mes côtés dès que j'en avais besoin, et ce depuis 28 ans. Loin des yeux, proche du cœur. Merci pour l'éducation que vous m'avez donnée qui a construit l'homme que je suis aujourd'hui. Que dis-je ? Le docteur ! Merci à ma sœur Maéva pour les contacts parfois très sporadiques mais toujours réconfortants et enrichissants. Je n'oublie pas Loïck pour les quelques parenthèses joyeuses que nous avons partagées. Merci enfin à Bouli pour les quelques séances de ronronthérapie toujours utiles.

Une thèse, ce sont aussi des doctorants qui se serrent les coudes. Notre promotion ne se connaissait pas, certains venaient de régions peu recommandables, d'autres parlaient bizarrement de « chocolatine », mais malgré tout nous avons vite tissé les liens forts pour nous motiver et nous soutenir au quotidien. Je garde un souvenir exceptionnel de nos premières semaines (*ah, l'insouciance de l'époque !*) et du bowling d'intégration.

Je tiens particulièrement à remercier Marie-Anne pour son soutien sans faille et les bons moments partagés. Tu fais partie intégrante de cette thèse et tu m'as fait grandir en tant qu'homme ; je ne l'oublierai jamais.

Merci à mon compère de coinche Corentin et mon compère de stress Sylvain pour toutes les discussions qu'on a pu avoir. Merci à Jules, je me sentais moins seul lorsque j'évoquais d'obscurs biathlètes tchèques et autres cyclistes polonais. Merci à Alexis pour ta bonne humeur. Merci à Émilie

pour ton oreille attentive. Merci à Luc pour tous les débats qui ont animé nos journées. Merci à Clément pour nous avoir toujours motivé à sortir. Merci à Carlos pour les invitations à lâcher des balles de ton balcon. Merci à Benoît même si tu ne nous as pas attendu pour soutenir, je retiens.

Et puisque vous êtes évidemment assimilés, merci à Jean-Baptiste pour toutes tes réponses aux questions qu'on ne s'était même pas posées. Merci à Juliette d'avoir supporté des thésards dépressifs de troisième année comme si on était réellement amis. Merci à la table basse du bureau pour avoir supporté des cartes de tarot les midis.

Généralement, merci à tous ceux que j'ai pu côtoyer de près ou de loin, longtemps ou brièvement, au détour d'une salle d'essai ou d'un café. Ce sont des petits moments comme ça qui donnent envie de venir travailler. Je pense particulièrement à Vincent. Tu m'as fait souffrir dans ta roue mais j'ai apprécié nos sorties et nos échanges. Je n'oublie surtout pas la nuit passée sur ton carrelage, merci. Merci à Pierrick, à Romain, à Feng, j'espère qu'on pourra se recroiser à l'occasion.

Je remercie aussi particulièrement mes collègues de bureau, et j'ai eu l'occasion d'en voir entre tous mes déménagements ! Merci à Émile, Gerry, Pierre et Han. Merci surtout à Manon, Larissa et Laura. L'ambiance n'aurait pas été pareille sans vous, sans nos moments de partage, de rigolade et de médisance sur... Je ne citerai personne ici.

Puisqu'il faut bien s'occuper pendant trois ans, je remercie bien sûr toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser mes essais et mes simulations. Merci à Daniel Pino Muñoz pour ton expertise sur la CimLib. Merci à Sélim Kraria pour tes aides informatiques diverses. Merci à Arnaud Pignolet, Christelle Combeaud et Francis Fournier pour la mise au point de la machine de thermocyclage. Un merci particulier à Francis pour avoir répondu à toutes nos demandes farfelues ; tu avais beau râler, je suis sûr que tu as aimé ! Merci à Christophe Pradille pour tes multiples aides, jusqu'à me prodiguer un superbe toit pour cette année de confinement : il a été bien rentabilisé ! Merci à Gilbert, Erick, Guillaume, Marc. Merci à toutes les personnes qui ont pu me prodiguer un conseil ou aide sur un quelconque sujet.

Merci à toutes les personnes de l'administration qui ont contribué à m'accueillir et faire de cette thèse un beau projet. Un grand merci en particulier à Marie-Françoise et Florence pour leur porte toujours ouverte ; le CEMEF est chanceux de vous avoir !

Merci évidemment à tous mes amis avec lesquels j'ai pu partager tout et n'importe quoi tout au long de ces trois années, y compris à distance. En particulier Myriam pour m'avoir débroussaillé le chemin, et Pierre car il fallait bien que le chercheur qui sommeille en toi ait un jour son nom associé à une thèse « trop stylée » ! Merci enfin à des personnes ô combien importantes pour mon équilibre général (dans tous les sens du terme !). J'ai peut-être vu plus souvent mes kinés et mon ostéopathe que beaucoup de personnes du laboratoire. Ils ont tant bien que mal fait tenir mon corps jusqu'au bout de cette thèse. *Un esprit sain dans un corps sain* : j'espère ne pas avoir perdu les deux désormais !

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIÈRES	4
GLOSSAIRE.....	8
INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	14
I) Les dents face à leur environnement.....	15
<i>I.1) Anatomie d'une dent</i>	15
I.1.1) Fonctionnalisation des dents	15
I.1.2) Présentation générale	16
I.1.3) Les tissus dentaires minéralisés coronaires	16
I.1.4) Propriétés des tissus naturels	17
<i>I.2) Les dents dans leur environnement</i>	18
I.2.1) L'environnement buccal	18
I.2.2) Les pertes de tissus coronaires	19
II) Restauration des pertes de substances dentaires d'origines carieuses.....	19
<i>II.1) Historique</i>	19
<i>II.2) Les composites dentaires</i>	21
II.2.1) Formulation	21
II.2.2) Matrice polymère	22
II.2.3) Charges	23
II.2.4) Interface et interphase.....	24
II.2.5) Adhésion aux tissus dentaires	25
<i>II.3) Mise en œuvre des composites dentaires</i>	25
II.3.1) Polymérisation	25
II.3.2) Obturation de la cavité.....	29
II.3.3) Stockage du composite non-polymérisé	30
II.3.4) Polissage de la restauration	30
II.3.5) Suivi de la restauration.....	30
II.3.6) Problématiques annexes	31
II.3.7) Recommandations et normes sur les questions de manipulation	31
III) Comportement <i>in-vivo</i> d'une restauration par composite	32
<i>III.1) Comportement visé d'une restauration composite</i>	32
<i>III.2) Causes des échecs cliniques</i>	33
III.2.1) Les caries secondaires	33
III.2.2) Fracture du composite ou de la dent	33
III.2.3) Détérioration de l'aspect et autres causes de remplacement	34
III.2.4) Durée de vie des restaurations composites	34
<i>III.3) Mécanismes d'endommagement du composite</i>	34
III.3.1) Contraintes de polymérisation	34
III.3.2) Usure des composites	36

III.3.3) Dégradation chimique de la matrice et des agents de couplage	39
III.3.4) Enjeux sociétaux.....	40
CHAPITRE 2 : ÉLABORATION D'UN PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL FIABLE ET REPRODUCTIBLE	42
I)) Bibliographie.....	43
I.1) <i>Corrélation des propriétés mécaniques avec les échecs cliniques</i>	43
I.2) <i>Tests mécaniques classiquement effectués sur les composites dentaires</i>	45
I.2.1) Tests de flexion	45
I.2.2) Essais de micro- et macro-indentation.....	47
I.3) <i>Exploitation des résultats pour les principaux essais retenus pour l'étude</i>	49
I.3.1) Test de flexion 3 points	49
I.3.2) Dureté	54
II) Protocole de préparation des échantillons	57
II.1) <i>Présentation des matériaux utilisés pendant la thèse</i>	57
II.1.1) Matériaux commerciaux	57
II.1.2) Matériau DMG® expérimental	60
II.2) <i>Recommandations</i>	62
II.2.1) Recommandations des fabricants	62
II.2.2) Norme ISO 4049 et conditions d'application	62
II.3) <i>Présentation du protocole standard</i>	63
II.4) <i>Machines d'essais utilisées</i>	66
III) Campagne expérimentale et numérique pour éprouver les variables du protocole	66
III.1) <i>Précisions sur certaines mesures</i>	66
III.1.1) Méthodologie.....	66
III.1.2) Cas des composites les plus chargés	67
III.2) <i>Temps d'exposition à la lumière</i>	68
III.2.1) Protocole	68
III.2.2) Résultats.....	69
III.2.3) Essais de micro-indentation	71
III.3) <i>Profondeur de polymérisation</i>	72
III.3.1) Protocole	72
III.3.2) Résultats.....	73
III.4) <i>Contraction anisotrope lors de la polymérisation</i>	75
III.4.1) Protocole	75
III.4.2) Résultats.....	75
III.4.3) Conclusion intermédiaire	76
III.5) <i>Influence du polissage</i>	76
III.5.1) Principe et difficultés du polissage des composites.....	76
III.5.2) Impact sur les essais de flexion	77
III.5.3) Estimation de l'impact du polissage sur le comportement grâce à la simulation numérique	78
III.5.4) Micro-dureté	79
III.5.5) Conclusion intermédiaire sur le polissage.....	80
III.6) <i>Sensibilité aux paramètres d'essai</i>	80
III.6.1) Température	80
III.6.2) Vitesse de sollicitation.....	81
III.7) <i>Autres paramètres de préparation des échantillons</i>	82
III.7.1) Temps entre la sortie du réfrigérateur et la polymérisation.....	82
III.7.2) Importance d'un démoulage minimisant les contraintes	84
III.8) <i>Méthode de mesure des déplacements</i>	85

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION ET PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES NON-VIEILLIS..... 90

I) Limite d'élasticité.....	Erreur ! Signet non défini.
I.1) <i>Présentation générale</i>	91
I.2) <i>Modèle de Turcsányi</i>	92
I.2.1) <i>Présentation générale</i>	92
I.2.2) <i>Elaboration du modèle de Turcsányi</i>	92
I.2.3) <i>Limites du modèle</i>	95
I.2.4) <i>Application aux matériaux dentaires</i>	96
I.3) <i>Campagne expérimentale</i>	97
I.3.1) <i>Matériel et méthode</i>	97
I.3.2) <i>Résultats</i>	98
I.3.3) <i>Approche par les modèles prédictifs</i>	99
I.4) <i>Discussion</i>	102
I.4.1) <i>Différences entre les trois lots</i>	102
I.4.2) <i>Correspondance avec la qualité de l'interface</i>	103
I.4.3) <i>Pertinence du modèle</i>	108
II) Autres propriétés des composites DMG non-vieillis	109
II.1) <i>Évolution des propriétés du composite DMG en fonction du taux de charges</i>	109
II.2) <i>Prédiction des propriétés</i>	113
II.2.1) <i>Modèles existant pour prédire le module élastique</i>	113
II.2.2) <i>Contrainte et déformation à rupture</i>	115

CHAPITRE 4 : IMPACT DU VIEILLISSEMENT PAR THERMOCYCLAGE SUR LES COMPOSITES 118

I) Qu'est-ce que le thermocyclage ?	119
I.1) <i>Principe</i>	119
I.2) <i>Effets théoriques du thermocyclage</i>	119
I.3) <i>Le thermocyclage dans les normes ISO dentaires</i>	120
I.4) <i>Diversité des études de thermocyclage</i>	120
I.4.1) <i>Températures des bains</i>	120
I.4.2) <i>Temps de trempe</i>	121
I.4.3) <i>Temps de transfert</i>	122
I.4.4) <i>Nombre de cycles</i>	122
I.4.5) <i>Autres paramètres</i>	123
I.5) <i>Diversité des résultats des études</i>	123
II) Validation des conditions de thermocyclage par la modélisation numérique.....	123
II.1) <i>Données du problème</i>	123
II.2) <i>Évolution de la température au sein d'un échantillon au cours d'un cycle</i>	125
II.3) <i>Répartition des contraintes internes</i>	127
III) Descriptif de la campagne expérimentale	128
III.1) <i>Dispositif expérimental</i>	128
III.2) <i>Essais réalisés</i>	130
III.3) <i>Récapitulatif des paramètres du protocole de thermocyclage</i>	130
IV) Résultats	131
IV.1) <i>Évolution de la limite d'élasticité du composite en fonction du vieillissement</i>	131
IV.1.1) <i>Résultats expérimentaux</i>	131

IV.1.2) Analyse de Pukánszky	133
IV.2) Évolution des autres propriétés du composite	137
IV.2.1) Résultats.....	137
IV.2.2) Discussion	140
IV.3) Caractérisation de la rugosité de surface	141
IV.3.1) Objectif.....	141
IV.3.2) Principe du rugosimètre optique	141
IV.3.3) Observations	144
IV.4) Observation des faciès de rupture	146
IV.5) Hypothèse de scénario de vieillissement du composite.....	147
 CHAPITRE 5 : UTILISATION D'UN MODÈLE NUMÉRIQUE DE PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS DU COMPOSITE.....	150
 I) Présentation de l'environnement logiciel utilisé	151
I.1) Présentation de la CimLib	151
I.2) Simulation du comportement d'un composite dentaire	151
I.2.1) Résolution thermique du problème.....	152
I.2.2) Génération du composite et du maillage.....	153
I.2.3) Comportement mécanique	155
I.2.4) Analyse des résultats.....	157
I.3) Validation du modèle.....	157
I.3.1) Matériau purement élastique	158
I.3.2) Matériau visco-élastique soumis à un essai de traction-relaxation	158
I.3.3) Matériau visco-élastique soumis à un essai de DMA	159
 II) Détermination des paramètres matériaux à partir de tests expérimentaux	161
II.1) Description du problème.....	161
II.2) Cas d'un modèle à une branche viscoélastique (modèle de Zener)	163
II.3) Cas d'un modèle à deux branches viscoélastiques	163
II.4) Résolution pendant la phase de relaxation : détermination du nombre de branches viscoélastiques	164
II.5) Influence de la vitesse de déformation	165
II.6) Approche infinitésimale	166
II.7) Estimation des paramètres du matériau	167
 III) Établissement d'un modèle prédictif du module élastique en fonction des paramètres matériaux	169
III.1) Utilisation des simulations numériques.....	169
III.1.1) Objectif.....	169
III.1.2) Hypothèses et simulations	170
III.2) Prédiction du module élastique	172
III.2.1) Résultats des simulations	172
III.2.2) Approche des résultats par un modèle existant	172
III.2.3) Adaptation du modèle de Paul aux composites dentaires.....	174
III.3) Vérifications de la validité de notre modèle	188
III.3.1) Influence numérique de la surface spécifique	188
III.3.2) Comparaison avec les campagnes de vieillissement expérimentales	190
 CONCLUSION GÉNÉRALE	194
 ANNEXES	199
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	236

Glossaire

Chapitre 1 :

bis-GMA : bisphénol A : 2,2-bis-(4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl)propane

TEGDMA : tri-éthylène glycol di-méthacrylate

Chapitre 2 :

bis-EMA : 2,2-bis(4-(2-Methacryl-oxyethoxy)phenyl)propane

AUDMA : diméthacrylate d'uréthane aromatique

DDMA : dodecanediol diméthacrylate

DEGDMA : di-éthylène glycol diméthacrylate

EBPADMA : éthoxylated bisphénol A diméthacrylate

EGDMA : éthylène glycol diméthacrylate

HDDMA : hexaméthylène diméthacrylate

PEGDMA : polyéthylène glycol diméthacrylate

TMPTMA : triméthylolpropane triméthacrylate

UDMA : uréthane diméthacrylate

σ : signe de la contrainte

ε : signe de la déformation

Chapitre 3 :

E_c : module élastique du composite

E_f : module élastique des charges

E_m : module élastique de la matrice

m : E_c/E_m , rapport des modules des charges et de la matrice

ν_f : coefficient de Poisson des charges

ν_m : coefficient de Poisson de la matrice

G_f : module de cisaillement des charges

G_m : module de cisaillement de la matrice

σ_{yc} : limite d'élasticité du composite

σ_{y0} : limite d'élasticité d'un échantillon de matrice seule

φ : fraction volumique de charges d'un composite

ψ : fraction surfacique de charges d'une section de composite

B : paramètre numérique du modèle de Trucsányi caractérisant la qualité de l'interface charge-matrice

Chapitre 4 :

l : épaisseur de l'interphase charge-matrice

A_f : surface spécifique des charges

Q_f : masse volumique des charges

R_a : indicateur de rugosité d'une surface

R_{ms} : indicateur de rugosité d'une surface

Chapitre 5 :

K : module d'élasticité isostatique

p : pression

s : partie déviatorique du tenseur des contraintes

η : coefficient de viscosité

τ : temps de relaxation caractéristique

ω : pulsation d'une sollicitation sinusoïdale

α : paramètre numérique du modèle de prédiction du module du composite construit au chapitre 5

β : paramètre numérique du modèle de prédiction du module du composite construit au chapitre 5

Introduction générale

Qui ne s'est jamais dit, gêné par un point douloureux en bouche, « *Tiens, il faudrait que j'aille chez le dentiste, j'ai peut-être une carie.* » ? La maladie carieuse est en effet l'une des pathologies les plus répandues dans le monde. Elle touche toutes les populations, toutes les catégories d'âges et toutes les catégories socio-professionnelles. Plus d'une personne sur deux a déjà subi une lésion carieuse, et ce chiffre augmente encore dans les pays les plus développés. La prévention et la restauration des pertes de substance d'origine carieuse est donc un problème de santé public mondiale dont l'importance est grandissante.

Depuis l'antiquité, les progrès de la médecine ne cessent de s'accélérer. Depuis les poudres animales utilisées par les romains, les arrachements pratiqués par la civilisation chinoise, ou les plombages en or utilisés par les égyptiens, les techniques de restauration des lésions carieuses se sont perfectionnées. On utilise aujourd'hui majoritairement des matériaux composites. Fruits d'un mélange entre une matrice et des charges, ils tirent les avantages de leurs deux constituants. La matrice permet la tenue du matériau et un remplissage parfait de la cavité dentaire, tandis que les charges confèrent les propriétés mécaniques. Ces matériaux ont pour but de remplacer les tissus dentaires éliminés par le praticien lors de l'éviction d'une lésion carieuse et de restaurer la fonction et l'esthétique de l'organe dentaire. Il ne faut en revanche pas les assimiler aux implants, qui servent à remplacer une dent dans son ensemble.

Les résines composites dentaires ne cessent de se renouveler également, grâce aux perspectives offertes par des progrès technologiques. Les formulations chimiques des matrices se perfectionnent tandis que les nouvelles techniques de production permettent de créer des charges de plus en plus spécifiques (nanoscopiques, mésoporeuses...) aux fonctionnalisations de plus en plus optimales. Les composites doivent aussi évoluer pour respecter des nouvelles recommandations sanitaires. La découverte des dangers de certains composants susceptibles de nuire à la santé des patients et des praticiens ne peuvent pas être ignorés.

Malgré les nombreux progrès réalisés par les fabricants ces dernières années, le composite idéal n'a pas encore été créé. L'un des soucis principaux des résines photopolymérisables est la rétraction du composite au cours de sa polymérisation. Celle-ci est à l'origine de contraintes internes qui fragilisent le matériau, entraînant parfois une rupture précoce de ce dernier. Aujourd'hui, on considère que la moitié des opérations des praticiens sur des caries dentaires sont des reprises de restaurations déjà posées. Cela engendre des coûts conséquents tant pour les patients que pour les organismes de santé et les fabricants.

Le projet ANR TOOTHBOX¹ a été lancé en 2016 dans le but de développer des outils, tant expérimentaux que numériques, visant à mieux comprendre comment se comportent mécaniquement les composites dentaires, et surtout de permettre de développer des composites toujours plus performants et durables. Le consortium réunit trois laboratoires de recherche : le CEMEF de MINES ParisTech (*Centre de Mise en Forme des matériaux, Sophia Antipolis*), le LMI de l'Université Claude Bernard Lyon1 (*Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Lyon*) et MATEIS de l'INSA Lyon (*Matériaux : Ingénierie et Science, Lyon*). Ce consortium est pluridisciplinaire par nature : le CEMEF

¹Projet ANR-16-CE08-0024 : « Boîte à outils expérimentale et numérique pour le développement de composites dentaires plus durables »

apporte ses compétences dans le domaine des matériaux et de la modélisation numérique, le LMI travaille sur les biomatériaux dentaires, et MATEIS possède une expertise sur la tomographie et la physicochimie. Ce projet vise à aider les entreprises à améliorer la qualité de leurs produits tout en diminuant leurs coûts de développement. Il vise en particulier les Petites et Moyennes Entreprises (PME) pour qui les phases de recherche peuvent être très coûteuses, ou incomplètes, en raison de leurs moyens limités.

Actuellement, le développement de nouveaux matériaux se fait principalement par un processus d'essais-erreurs. Il est en effet difficile de prédire les propriétés mécaniques qu'auront des composites avant de les avoir produits. De nombreuses formulations sont donc proposées, produites et testées, pour finalement n'en conserver que quelques-unes qui feront l'objet d'essais cliniques, puis potentiellement d'une mise sur le marché si elles satisfont l'ensemble des recommandations édictées par les instituts normatifs. L'approche du projet TOOTHBOX est notamment de recourir à la modélisation numérique afin d'accélérer ce processus de développement. L'idée est de proposer un modèle simulant le comportement d'une restauration dans une cavité dentaire en fonction des paramètres du matériau tels que son taux de charges et les propriétés mécaniques de ses constituants. Cet outil permettrait d'accélérer la recherche d'une formulation optimale, tout en limitant le coût de production de nombreux « composites-tests ». La logique de cette approche est présentée dans la Figure 0.1.1.

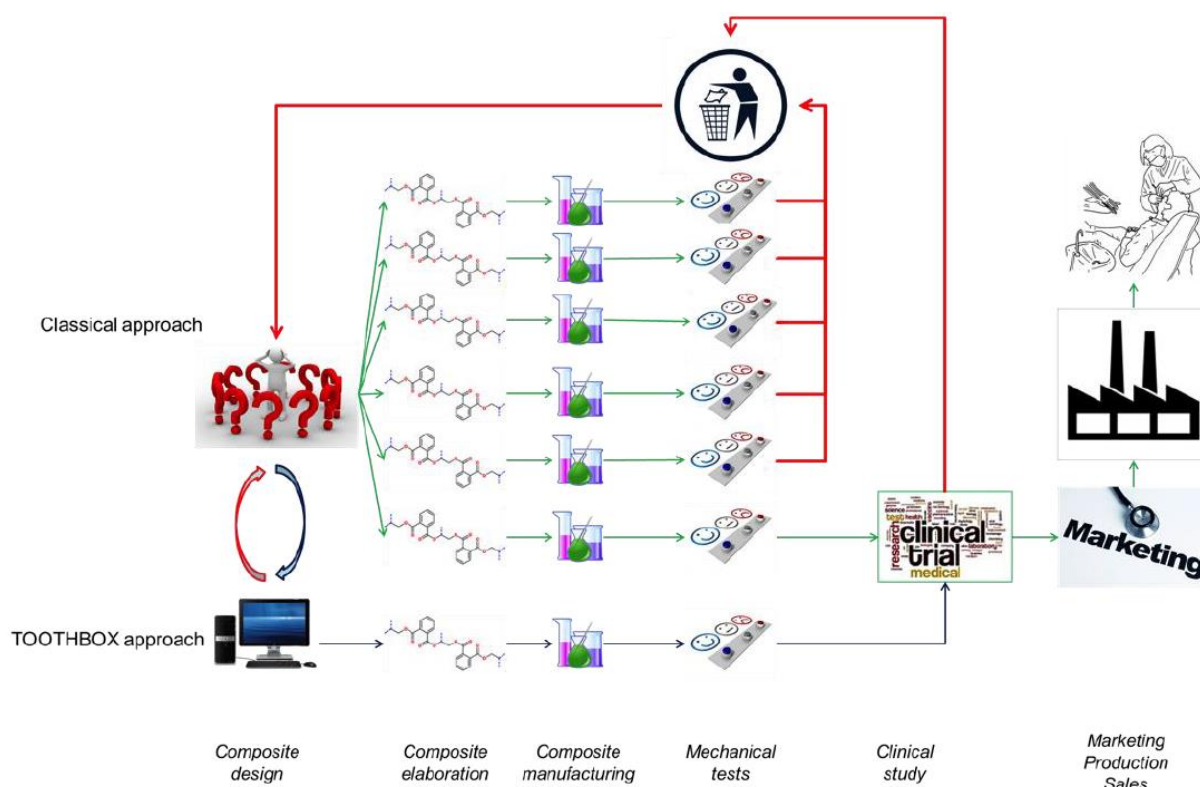


Figure 0.1.1 : Flux de travaux du développement de nouveaux composites dentaires de leur élaboration au patient : comparaison entre l'approche classique et celle proposée dans le cadre du projet TOOTHBOX [Too16]

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse. Il a été mené au CEMEF dans la continuité des travaux de Gerry Agbobada [Agb18], qui visait à développer un modèle numérique de simulation du comportement d'un composite dentaire, de sa polymérisation à sa sollicitation mécanique. Une petite partie de mon travail a consisté à prendre en main et perfectionner ce modèle numérique, ainsi qu'à fournir un ensemble de données expérimentales relatives aux composites dentaires afin de le valider sur des cas réels. Mais la majeure partie des travaux relatés dans ce mémoire porte sur l'amélioration

des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour caractériser le comportement mécanique de ces composites, dont une des spécificités est un taux très élevé de charges. Un effort particulier a également été réalisé pour valider l'utilisation de modèles de la littérature dans le but de prédire certaines propriétés mécaniques des composites dentaires, pour peu que l'on connaisse certaines propriétés de leurs constituants, voire de proposer de nouveaux modèles lorsque ces derniers n'étaient pas disponibles. Une part importante du travail a également consisté à comprendre comment les composites dentaires évoluent avec le temps dans le but d'assurer une durée de vie satisfaisante aux restaurations dentaires.

Afin d'atteindre nos objectifs, nous avons d'abord réalisé un état de l'art sur les matériaux dentaires (chapitre 1) et les conséquences que pouvaient avoir des mises en forme imparfaites sur des restaurations. Dans une seconde partie, nous avons cherché à établir, sur la base de publications et d'essais mécaniques réalisés sur des composites dentaires commerciaux, un protocole reproductible de polymérisation et de test d'échantillons de composites. Ce protocole a ensuite été suivi tout au long de la thèse et appliqué notamment, dans le cadre du chapitre 3, à un composite expérimental développé par l'entreprise DMG®, sur la base d'un cahier des charges que nous avons établi avec l'ensemble des partenaires du projet TOOTHBOX. Son comportement mécanique a été étudié, et l'utilisation d'un modèle prédictif de la limite d'élasticité a notamment été vérifiée. Dans une quatrième partie, des études similaires ont été effectuées sur des composites vieillis par un protocole de thermocyclage mûrement réfléchi. Enfin, une dernière partie se focalise sur l'utilisation qui a été faite du modèle numérique, notamment dans le but de construire un modèle prédictif du module élastique des composites dentaires.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

I) Les dents face à leur environnement

I.1) Anatomie d'une dent

I.1.1) Fonctionnalisation des dents

Une denture définitive normale possède 32 dents réparties en deux mâchoires symétriques (Figure 1.1). Les dents diffèrent dans leur fonction, et donc dans leur forme. On distingue quatre types de dents :

- Les **incisives** (8 au total), au centre de la mâchoire, servent à découper la nourriture. Ce sont les dents les plus tranchantes. Elles sont plus fines et élancées.
- Les **canines** (4) sont des dents pointues et puissantes. Leur rôle est de déchiqueter la nourriture. Elles sont donc particulièrement importantes chez les carnivores. C'est cette dent qui subit les plus fortes contraintes mécaniques lors de la mastication. Elles jouent aussi un rôle de proprioception pour l'alignement des maxillaires supérieur et inférieur.
- Les **prémolaires** (8) et les **molaires** (12) ont globalement le même rôle de broyage lors de la mastication. Elles ont donc une forme large pour permettre un écrasement plus aisé des aliments. Leur fonction leur procure également une forme plus complexe. En particulier, la face supérieure de la couronne possède des sillons anfractueux dans lesquels la nourriture peut se loger, et qui dessine des sortes de cratères irréguliers. Ces dents doivent donc particulièrement bien supporter des efforts de compression. Elles sont de fait soutenues par deux racines pour certaines prémolaires et jusqu'à trois racines pour les molaires supérieures.

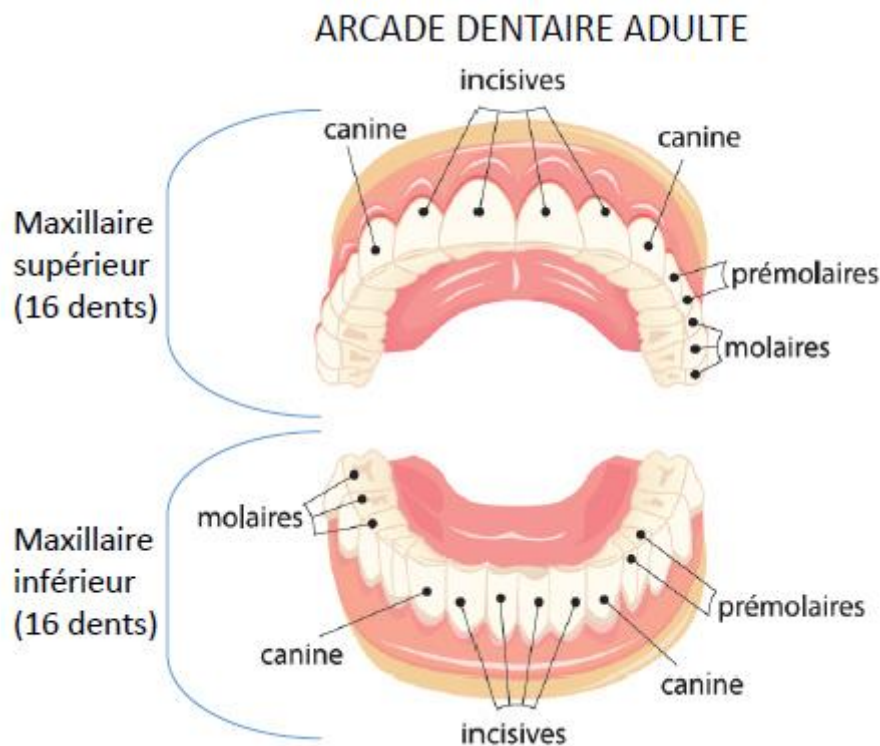


Figure 1.1 : Arcade dentaire adulte issue de [ufs20]

1.1.2) Présentation générale

Une dent, ou organe dentaire, se compose de trois parties principales : la couronne, le collet et la racine. La couronne constitue sa partie visible. Le principal tissu constituant la dent est la dentine. Elle est recouverte dans la partie coronaire par l'émail et dans sa partie radiculaire par le cément. L'émail blanchâtre voire translucide est au contact de l'environnement buccal et entoure la dentine, qui lui sert de soutien. Enfin la pulpe se situe au centre de la couronne. Ce tissu conjonctif plus mou assure notamment la vascularisation et l'innervation de la dent.

La zone de jonction entre la partie coronaire et la partie radiculaire est appelée le collet anatomique. L'émail s'arrête à cet endroit et laisse place au cément qui recouvre la dentine radiculaire. Il la protège et assure une bonne liaison avec la gencive.

Les racines de la dent servent d'ancrage dans l'os alvéolaire (Figure 1.2). Ces deux tissus durs sont séparés par une petite épaisseur de tissu conjonctif appelé ligament alvéo-dentaire, ou desmodonte. Ce ligament s'ancre d'un côté dans l'os alvéolaire et de l'autre dans le cément. La partie centrale de la dent est occupée par un tissu conjonctif : la pulpe dentaire. Au centre de la couronne, on retrouve la partie camérale de la pulpe. La pulpe canalaire se trouve quant à elle dans les racines. Les vaisseaux sanguins et les nerfs passent dans ce canal depuis une ouverture à l'extrémité de la racine, l'apex.

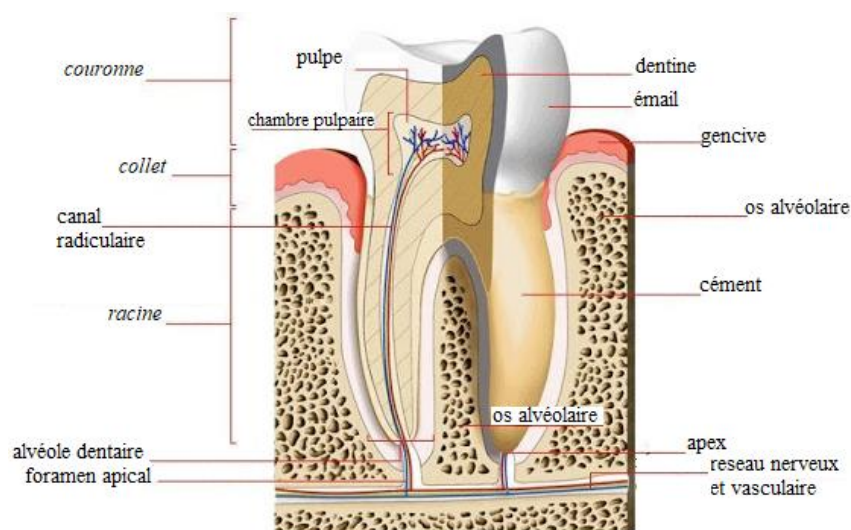


Figure 1.2 : Image en coupe et en relief de la structure d'une dent, complétée à partir de [NDV20]

1.1.3) Les tissus dentaires minéralisés coronaires

L'émail et la dentine sont les deux tissus minéralisés qui constituent la partie coronaire de l'organe dentaire. L'émail est composé à plus de 95% de substances minérales, en particulier par des cristaux d'hydroxyapatite. Les 5% restants sont de l'eau et des résidus de matière organique qui ont aidé à la formation de l'émail pendant la croissance de la dent. L'émail possède la particularité d'être acellulaire, c'est-à-dire qu'il est produit par le corps mais ne se régénère pas au cours de la vie. Bien que l'émail soit capable de se reminéraliser en surface (grâce aux interactions avec la salive), il ne pourra globalement plus se régénérer car l'organe de l'émail disparaît lors de l'éruption de la dent dans la cavité buccale. L'émail peut atteindre près de 3 mm d'épaisseur localement au sommet des cuspidés des plus grosses molaires [Str98].

La dentine n'est quant à elle minéralisée par de l'hydroxyapatite qu'à 70% environ. Cette fraction minérale est tout de même plus importante que dans les os, pour comparaison. La dentine abrite des fibres de collagène, qui représentent 20% de la phase organique. De l'eau compose aussi la dentine, à

hauteur d'environ 10%. Sa structure est plus poreuse que l'émail car elle est constituée des canalicules du collagène de forme cylindrique dont le nombre et le diamètre augmentent à proximité de la pulpe. La dentine est un tissu avascularisé, mais légèrement innervé.

1.1.4) Propriétés des tissus naturels

L'émail et la dentine sont les parties de la dent qui subissent les plus fortes contraintes mécaniques, notamment en raison des efforts de mastication réalisés à plusieurs reprises dans la journée. Le Tableau 1.1 recense différentes propriétés mécaniques de ces deux matériaux.

- La contrainte à rupture σ_{rupt} est la contrainte normale maximale que peut supporter un matériau avant de casser. Lors d'un essai de traction sur un barreau homogène par exemple, la contrainte dans une section transversale se calcule comme le rapport de la force sur la surface de cette section. Les matériaux ont des contraintes à rupture différentes selon le type de sollicitation. En l'occurrence, l'émail et la dentine résistent beaucoup mieux en compression qu'en traction. Les tissus sont en effet adaptés à leur fonction de mastication qui comprime plutôt les dents, bien que des efforts de traction soient localement possibles.
- Le module d'Young caractérise la rigidité d'un matériau. Il correspond à la déformation élastique réversible d'un matériau soumis à un chargement. Un module d'Young est associé à un matériau rigide qui se déformera peu. La contrainte σ , la déformation ε et le module d'Young E sont liés par la loi de Hooke : $\sigma = E * \varepsilon$.
- La résistance au cisaillement τ_{rupt} est là aussi la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de casser. La différence ici est que la sollicitation est tangentielle à la surface du matériau. C'est donc une propriété utile pour prévoir les ruptures proches des interfaces, par exemple entre la dentine et l'émail, ou entre les tissus naturels et les composites utilisés dans la restauration des lésions carieuses.
- La dureté est la capacité à résister à une déformation imposée. Lors d'un essai de dureté, plus un matériau est dur, plus l'effort sera important pour enfoncer une pointe à la surface du matériau d'une profondeur donnée. C'est une propriété de surface. Il existe plusieurs types de duretés selon le type d'indenteur utilisé (Vickers, Knoop, Berkovich...), dont les valeurs ne sont pas comparables entre elles mais donnent la même information sur la dureté du matériau.

	Module d'Young	$\sigma_{rupt}^{traction}$	$\sigma_{rupt}^{compression}$	τ_{rupt}	Dureté Knoop
Unité	GPa	MPa	MPa	MPa	GPa
Dentine	18	98,7	297	138	60
Email	84	10,3	384	90	340

Tableau 1.1 : Propriétés mécaniques principales de l'émail et de la dentine [bio13]

Par ailleurs, l'émail doit aussi résister à l'usure. Les pertes ne sont pas dues à la mastication des aliments mais au contact entre les dents des mâchoires supérieures et inférieures. Des parafunctions manducatrices comme le bruxisme (serrage/grincement instinctif des dents) augmentent l'érosion de l'émail. Enfin, ces matériaux doivent avoir une bonne ténacité. Celle-ci correspond à la capacité dudit matériau à s'opposer à la propagation d'une fissure en son sein. Comme la résistance à l'usure, ces deux propriétés sont plus difficiles à mesurer. Comparativement, l'émail est plus friable et plus cassant que la dentine. Ces deux matériaux se complètent donc l'un l'autre.

I.2) Les dents dans leur environnement

I.2.1) *L'environnement buccal*

La bouche constitue un environnement agressif envers les dents et les matériaux de restauration dentaire. La cause la plus intuitive est la nourriture que nous ingérons, et en particulier le sucre [Tou03]. En effet, de nombreuses bactéries présentes naturellement dans la bouche interagissent avec les molécules de glucose, de saccharose, etc. et leurs composés. Les bactéries les utilisent d'une part pour se lier entre elles et à l'émail, formant des structures complexes à la surface des dents [Lem06, Mik96]. Ce phénomène est connu à l'échelle macroscopique sous le nom de plaque dentaire. Mais ces bactéries transforment ces molécules de sucre en acide lactique, ce qui rend l'environnement acide. Lorsque le pH passe sous le seuil de 5,5 pour l'émail et 6,2 pour la dentine, un déséquilibre se crée entre les ions calcium Ca^{2+} et les ions phosphates PO_4^{3-} qui composent les cristaux d'hydroxyapatite [Hei07]. Ces cristaux sont alors dissous, ce qui revient à dire que l'émail se déminéralise. Ce phénomène peut s'auto-entretenir car les bactéries peuvent alors se loger dans les interstices ainsi créés et continuer la production d'acide lactique dès qu'elles capteront du sucre [Pac18]. Un environnement buccal au pH faible peut aussi être engendré par l'ingestion d'aliments acides, bien que le phénomène soit moins important ainsi [Pac18]. Enfin, d'autres habitudes comme le tabagisme ou la prise de médicaments peuvent aussi modifier la plaque bactérienne à la surface des dents, et une déminéralisation de l'émail à terme [Gri19].

Comme mentionné dans les paragraphes I.1.a) et I.1.d), certaines dents possèdent des sillons anfractueux complexes, et des zones proximales de contact dentaire difficile d'accès. Des résidus de nourriture peuvent donc se loger dans ces zones pendant de plus longues périodes, ce qui augmente la fréquence du phénomène décrit au-dessus. Les zones proximales sont aussi des points de départ privilégiés pour les phénomènes d'acidification. Sans un brossage des dents complet et régulier, la production d'acide lactique en bouche sera donc plus importante et prolongée.

La salive est importante car elle joue un rôle de protecteur contre les attaques extérieures. Composée à 99% d'eau, elle comporte aussi des ions (notamment chlorure Cl^- , sodium Na^+ , potassium K^+ et bicarbonate HCO_3^-) qui aident à maintenir un pH neutre dans la bouche [Hum01]. Elle possède aussi de nombreuses protéines qui luttent contre les dépôts dentaires et les infections. Cependant, la composition exacte de la salive varie selon les individus ; elle peut-être plus ou moins efficace. Sa composition peut aussi changer en cas de maladie ou d'hyperglycémies chez les diabétiques, par exemple [Ben88]. Par ailleurs, si elle est adaptée pour interagir positivement avec son environnement naturel, les ions et protéines peuvent au contraire attaquer les biomatériaux de restauration utilisés en bouche.

Enfin, la température dans la cavité buccale est maintenue autour de 36,8 °C, soit la température corporelle. Cependant, localement et en particulier vers les incisives, celle-ci peut être plus basse, jusqu'à 33 °C [Moo99]. Par ailleurs, des variations importantes et brusques peuvent survenir, notamment lors des repas. Des boissons chaudes comme le café peuvent être ingérées, difficilement autour de 60 °C et confortablement jusqu'à 55 °C [Pla74]. Cette dernière température est d'ailleurs considérée comme le seuil de tolérance de la douleur chez l'être humain. La température des dents augmente dans des proportions légèrement plus faibles que la température buccale. On peut donc supposer que les dents peuvent atteindre localement et brièvement des températures pouvant aller jusqu'à 55 °C. Dans l'autre extrême, manger des aliments froids comme des glaces peut faire descendre la température des dents jusqu'à 5 °C. D'autres phénomènes peuvent aussi avoir lieu. En faisant du sport dans un environnement frais à des vitesses relativement importantes (par exemple du

ski ou du vélo en hiver), la bouche s'assèche et les dents se refroidissent rapidement par convection [Boe72]. Ces brusques variations de températures ont des effets de chocs thermiques sur les matériaux dentaires, qui n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique que les tissus dentaires. Enfin, augmenter la température buccale permet aussi d'apporter l'énergie nécessaire pour activer certaines réactions bactériologiques néfastes pour la santé dentaire [bio13].

1.2.2) Les pertes de tissus coronaires

Les lésions carieuses sont une conséquence des phénomènes de déminéralisation de l'émail provoqués indirectement par le sucre. Le réseau de bactéries à l'origine de ce phénomène s'ancre dans la dent (on parle de biofilm). Dans cet environnement favorable, les bactéries auto-entretiennent la déminéralisation de la dent et l'infection peut se propager. Quatre stades peuvent être identifiés selon la classification de Baume [Bau80].

En tant que tissu de surface, l'émail est attaqué en premier. Tant que l'infection est contenue dans cette zone, la carie est indolore et difficilement visible. C'est le stade 1 de la classification de Baume. En l'absence de traitement, l'infection se propage ensuite à la dentine. C'est le stade 2. Le patient peut alors ressentir des douleurs brèves et localisées lors de variations brusques de température ou d'excès de sucre. Puis, en l'absence de traitement, la pulpe est atteinte. À ce stade 3, la douleur est plus intense et permanente. Enfin, une fois la pulpe atteinte (stade 4), l'infection peut se propager plus rapidement dans les racines de la dent. Si elle atteint la gencive, l'os ou encore les ligaments, on parle d'abcès dentaire. L'infection peut alors se propager à l'ensemble de l'organisme avec des conséquences plus graves jusqu'à la septicémie.

Le traitement d'une lésion carieuse dépend de son stade d'infection. Lorsque la pulpe est enflammée de manière irréversible, la dent doit souvent être dépulpée [Sma18]. Si l'infection s'est propagée au-delà des racines, une extraction de la dent cariée peut être nécessaire. La dent pourra alors être remplacée par un implant. Ces deux soins ne seront pas abordés dans cette thèse. Nous nous focaliserons sur les atteintes de l'émail et de la dentine seulement, pour lesquelles le chirurgien-dentiste utilise un matériau de restauration pour remplacer le tissu infecté. Autrement dit, celui-ci va être retiré et la cavité ainsi formée sera obturée à l'aide d'un biomatériau. Nous ne nous intéressons également qu'aux composites destinés à une technique directe, c'est-à-dire où le composite est placé et polymérisé directement dans la bouche du patient.

D'autres traumatismes nécessitent le dépôt d'un biomatériau. Sans origine bactériologique, des dents peuvent être abîmées après un choc ou une usure excessive liée à du bruxisme par exemple ou à un mauvais alignement des mâchoires [Gui19]. Ces cas peuvent entraîner l'utilisation de matériau de restauration, généralement dans des proportions moindres que pour la restauration des pertes de substance dues à une lésion carieuse.

II) Restauration des pertes de substances dentaires d'origines carieuses

II.1) Historique

Les premières mentions de soins dentaires remontent à l'Antiquité. Des hiéroglyphes retrouvés dans le tombeau du médecin d'un pharaon vers 2300 avant J.C. indiquaient que trois types de médecins existaient à cette époque : pour le corps, pour les dents et pour les yeux. Hérodote, un historien grec ayant vécu au cinquième siècle avant J.C., évoquait aussi des médecins égyptiens contemporains « spécialisés pour les dents » [Pau93]. Il semblerait que ce peuple maîtrisait déjà une technique de prothèse dentaire. De l'or était utilisé pour boucher les cavités formées par des caries

[Cab28]. À la même époque, la civilisation chinoise pratiquait déjà l'« arrachement dentaire » (selon leurs termes), ou avulsion, ainsi que la pointe de feu pour insensibiliser des dents douloureuses. Les romains, eux, avaient inventé une sorte d'appareil dentaire pour maintenir des dents mobiles avec des fils d'or. Ils ne connaissaient en revanche pas l'obturation métallique, puisqu'il est mentionné au premier siècle après J.C. des simples poudres animales recouvertes de cire pour boucher les cavités dentaires.

Au Moyen-Âge, les médecins arabes conseillaient déjà de ne pas manger « *le trop chaud et le trop froid, surtout l'un immédiatement après l'autre* » [Cab28]. Des progrès furent faits dans la compréhension des dents et les techniques de traitement de la douleur, d'anesthésie et d'avulsion ou extraction des dents. « L'attaque acide » des dents par le sucre est aussi évoquée dès 1700. Le plombage sommaire se démocratisa aussi. Il faut cependant attendre la deuxième moitié du 19^e siècle pour voir une réelle avancée des techniques d'obturation, notamment par la maîtrise de l'aluminium qu'il était possible de faire fondre directement dans la bouche du patient. À cette époque, on privilégie la technique « d'extension par prévention » [Wol07]. La cavité est en fait étendue autour de la zone contaminée, dans la mesure du possible pour lui donner une forme de contre dépouille pyramidale dont la grande base est en profondeur et la petite base est en surface. La double-idée est d'éliminer par excès les tissus dentaires qui pourraient abriter des bactéries cariogènes, puis de bloquer mécaniquement la restauration à l'intérieur de la dent, même en cas de faible adhésion avec les tissus dentaires. Enfin au 20^e siècle, le concept de dentisterie restauratrice *a minima* a piloté beaucoup d'évolutions. Cette approche présente notamment les avantages de laisser au maximum les tissus dentaires sains en place, et donc de minimiser les corps étrangers qu'on ajoute.

Les premières restaurations furent faites avec de l'or, mais rapidement le plomb a remplacé le métal doré pour les moins fortunés. Encore plus abordables mais en contrepartie moins durables, des résines à base de plantes furent aussi utilisées. Pour améliorer les propriétés trop faibles du plomb, des amalgames furent pour la première fois utilisés au 16^e siècle en Allemagne (bien que des sources indiquent que la civilisation chinoise les utilisait déjà un millénaire plus tôt), puis se démocratisa au 19^e siècle. Au début, l'amalgame est composé majoritairement de mercure, complété par de la poudre d'argent. Dès lors, des débats sont apparus sur les potentiels dangers pour la santé du patient et des praticiens qui le manipulent, qui perdurent toujours aujourd'hui.

Si le mercure reste le métal majoritaire à près de 50% des amalgames en raison de ses propriétés mécaniques, d'autres métaux se sont ajoutés. On peut ainsi distinguer deux familles d'amalgames, à faible (<10%) ou haute (>25%) teneur en cuivre. L'argent est toujours très utilisé, souvent dans des proportions complémentaires au cuivre, mais on peut trouver des traces d'autres métaux tels que l'étain, le zinc, le béryllium, le palladium, de l'indium ou du platine [Mou02].

Les amalgames présentent cependant plusieurs inconvénients. Leur toxicité en est une, que ce soit par des rejets directs ou résultant d'une corrosion des métaux. Ce sont des matériaux non-adhésifs qui nécessitent des principes architecturaux rétentifs et mutilants. Ils sont aussi assez sensibles aux changements de température, ce qui peut entraîner des fractures de la dent. Enfin, leur couleur ne se confond pas avec celle de la dent, ce qui gêne esthétiquement. Pour toutes ces raisons, des alternatives ont été développées en parallèle des amalgames au XX^e siècle.

Pour des considérations esthétiques, les ciments silicatés furent d'abord étudiés, mais rapidement abandonnés en raison de leur mauvaise tenue mécanique et chimique. Dès 1930, des résines polymères, notamment acryliques, furent testées. Si ces résines étaient faciles à manipuler par le dentiste et avaient un avantage esthétique, les inconvénients étaient encore nombreux. Vers 1950, des charges furent ajoutées aux résines polymères : c'est la naissance des composites dentaires. Ces

composites ont permis de conserver la facilité de mise en œuvre tout en garantissant de meilleures propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Depuis, des progrès ont été effectués sur les techniques de polymérisation, d'adhésion aux tissus dentaires et la taille des charges, pour aboutir aux composites utilisés aujourd'hui (Figure 1.3). Le XXI^e siècle a notamment vu le développement des nano-charges et des charges mésoporeuses. Ces éléments seront présentés dans les paragraphes qui suivent.



Figure 1.3 : Photos des différentes étapes du traitement d'une lésion carieuse dentaire, de son état initial au remplacement par un composite, en passant par la préparation de la cavité. [Zon20]

II.2) Les composites dentaires

II.2.1) Formulation

Les composites dentaires sont manipulés sous forme de pâte visqueuse par le chirurgien-dentiste. Ils sont généralement composés d'une matrice polymère et de charges céramiques. La fraction de charges peut varier entre 60% et 80% en masse, ce qui correspond à une fraction volumique comprise entre 50% et 70%. Cette prédominance de la phase minérale par rapport à la phase matricielle est l'une des caractéristiques remarquables des composites dentaires. En effet, la plupart des composites utilisés pour les autres applications industrielles ont un taux de charges beaucoup plus faible. D'autres éléments sont ajoutés dans de faibles proportions pour permettre à la résine de polymériser. Des photo-sensibilisateurs comme la camphoroquinone sont souvent utilisés, associés à des photo-amorceurs comme le DMAEMA [San13]. Leur rôle sera d'amorcer la réaction de polymérisation qui va figer le composite dans la dent du patient. Ces agents de polymérisations sont complétés par des inhibiteurs de prise, qui empêchent les polymères de polymériser spontanément avant leur utilisation par le chirurgien-dentiste. Enfin, des pigments peuvent être utilisés pour donner une couleur esthétique aux composites.

Les proportions de tous ces composants varient selon le fabricant et l'utilisation des composites. Cela joue notamment sur la viscosité et les propriétés mécaniques dudit composite. Pour simplifier, plus la cavité à obturer est de forme complexe (par exemple une anfractuosité dans le volume de la dent), plus la résine doit être fluide pour obturer entièrement la cavité. Sur un éclat en surface d'une

dent, on privilégiera un composite plus pâteux. Les propriétés mécaniques recherchées varient aussi selon le type de dent (incisive, molaire...) [IDA15].

II.2.2) Matrice polymère

La matrice résineuse seule ne possède pas les propriétés mécaniques suffisantes pour une restauration dentaire. Cependant, elle joue le rôle de liant entre les charges minérales. Elle permet aussi d'optimiser l'obturation des cavités et d'améliorer l'adhésion des composites aux tissus dentaires. Plusieurs polymères sont mélangés au sein d'une même matrice organique, dont les proportions varient selon le fabricant et l'utilisation du composite.

Les monomères utilisés sont très souvent des dérivés de diméthacrylates, et parfois de siloranes (cas du *Filtek Silorane®* (3M ESPE) notamment). Cela permet leur bon mélange et une bonne affinité avec les adhésifs utilisés pour améliorer l'adhésion entre le composite et les tissus dentaires. Parmi eux, le bis-GMA est le monomère le plus utilisé. Son nom complet est le 2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl)propane [bio13]. C'est une molécule symétrique dont les deux cycles aromatiques (Figure 1.4) rigidifient la structure. Les deux radicaux hydroxyles (OH) se lient facilement à d'autres molécules, augmentant encore la viscosité du monomère. Comme pour les autres dérivés, les monomères se lient entre eux par les groupements méthacrylates à leurs extrémités. Des dérivés du bis-GMA se sont développés (bis-EMA, bis-MA, bis-PMA, EBPADMA) pour avoir des molécules encore plus hydrophobes. Des polyuréthanes comme l'UDMA peuvent aussi être utilisés en complément ou en remplacement du bis-GMA.

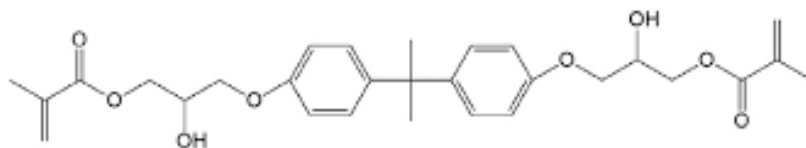


Figure 1.4 : Formulation chimique du monomère de bis-GMA

Le bis-GMA et l'UDMA sont donc des molécules plutôt rigides, qui conduisent à des pâtes très visqueuses [bio13]. Pour ces raisons, une matrice organique dentaire ne peut être composée uniquement de ces monomères. Il faut leur ajouter des diluants, appelés aussi plastifiants. Ce sont des molécules à faible masse moléculaire. Le TEGDMA (tri-éthylène glycol di-méthacrylate, Figure 1.5) est le plus connu d'entre eux. Des dérivés comme l'EGDMA, le DEGDM ou l'HDDMA sont aussi utilisés [bio13]. Ces monomères sont très mobiles, ce qui permet de diminuer la viscosité de la résine. Cette capacité à se déplacer et à réagir avec les monomères principaux permet aussi d'augmenter le taux de conversion des monomères lors de la polymérisation. En revanche, les diluants sont aussi plus hydrophiles. Une matrice contenant du TEGDMA sera donc plus facilement imprégnée par l'eau et la salive. Cela augmente donc le risque de relargage de monomères dans le corps, augmentant ainsi la toxicité du composite. Par ailleurs, l'agencement stérique de longues chaînes de polymères comme celles du TEGDMA laisse des porosités entre celles-ci [bio13]. Couplé à son caractère hydrophile, de l'eau peut donc d'autant plus s'infiltrer dans le composite, diminuant ses propriétés mécaniques et accélérant son vieillissement.

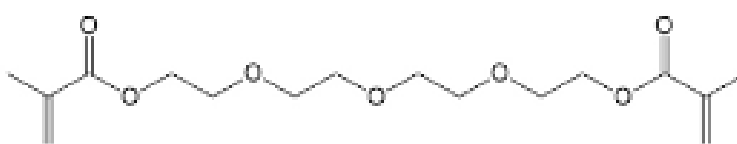


Figure 1.5 : Formulation chimique du monomère de TEGDMA

II.2.3) Charges

II.2.3.a) Fonction et morphologie

Dans le domaine dentaire, les renforts des composites sont appelés des charges. Elles ont des propriétés complémentaires à celles de la matrice. Elles ont globalement de meilleures propriétés mécaniques, notamment en ce qui concerne le module élastique, la résistance aux chargements (traction, compression, flexion), la limite d'élasticité ou la résistance à l'usure. Elles limitent aussi les inconvénients constatés lors de l'utilisation de résines polymères seules. En particulier, les charges restent inertes lors de la polymérisation de la matrice, limitant le retrait du composite (cf II.3.1). Elles sont aussi beaucoup moins sensibles aux variations thermiques. Enfin, si l'interface entre les charges et la matrice est bien préparée, leur ajout limite l'absorption hydrique du composite. En contrepartie, elles augmentent aussi la viscosité du matériau, le rendant plus difficile à polir proprement. Les charges augmentent enfin l'opacité du composite, dont le contraste ainsi apporté par rapport aux tissus naturels est nécessaire pour le suivi radiologique des restaurations.

Les charges prennent le plus souvent la forme de particules polygonales dont les trois dimensions sont de tailles similaires. Des particules sphériques sont aussi utilisées, voire plus rarement des micro-fibres ou des charges elliptiques [Val18]. La taille de ces charges peut aller de quelques nanomètres à une centaine de microns. Cette taille dépend du type de charges utilisées. Plus le rapport entre la surface extérieure et le volume d'une charge, appelée surface spécifique, est importante, plus la viscosité du composite augmente pour un même taux de charge [Beu09]. Pour arriver à un compromis entre homogénéité du composite et bonne viscosité, les nano-charges et les micro-charges sont souvent combinées dans des composites appelés hybrides.

II.2.3.b) Particules minérales

Il existe deux grands types de charges minérales. D'une part, des billes de dioxyde de silice pyrogénées se présentent souvent sous forme de billes de quelques dizaines de nanomètres au maximum. D'autre part, du quartz ou des verres de métaux lourds sont incorporés. Les métaux peuvent être du baryum, du zirconium, du strontium, de l'ytterbium, entre autres. Ces charges sont obtenues par broyage de grosses particules. Leur forme est donc plus irrégulière et leur taille plus grosse que la silice pyrogénée. Si, par le passé, elles pouvaient atteindre quelques microns, leur taille tend à diminuer pour n'être au maximum que de quelques centaines de nanomètres aujourd'hui. Lorsque les tailles sont nanométriques, des arrangements en clusters peuvent être réalisés en complément ou en remplacement des micro-particules.

II.2.3.c) Particules organiques

D'autres charges peuvent être utilisées, à base de polymères, notamment dans les composites du fabricant Ivoclar. Elles résultent en fait de l'insertion de charges minérales dans une résine qu'on va polymériser. Ce premier composite est ensuite broyé jusqu'à former des particules plus petites que quelques microns. Ces charges sont enfin utilisées comme « charges pré-polymérisées » dans les composites dentaires finaux. Avec ce processus, les charges minérales sont recouvertes d'une couche matricielle, ce qui limite l'augmentation de viscosité induite par les charges purement minérales.

II.2.3.d) Particules mésoporeuses

Dans un composite, les efforts sont transférés de la matrice aux charges via leur interface commune [Cox52, Kel64]. Plus celle-ci est importante, meilleure sera la transmission des efforts. Ces dernières

années ont ainsi vu le développement de particules mésoporeuses. Il s'agit de particules minérales possédant des pores ouvertes, c'est-à-dire que leur surface présente des renforcements plus ou moins importants et complexes. Dans le cas de composites dentaires, les charges sont généralement faites de silice et les pores ont une taille allant de 2 nm à 50 nm. La surface spécifique correspondante peut atteindre 1000 m²/g, soit un volume poreux de 1,5 cm³/g [Hal15]. Ces morphologies particulières permettent non seulement une augmentation de la zone d'échange avec la matrice, mais également un meilleur ancrage mécanique des charges dans la matrice.

Les pores ne sont pas aléatoires. Elles sont obtenues par des mécanismes de synthèse contrôlés qui permettent une croissance organisée des pores [Cha19]. Des réactions successives d'hydrolyse et de condensation permettent de faire croître la silice autour d'agents tensioactifs, formant des molécules amphiphiles [Hal15]. Naturellement, celles-ci se lient pour créer des micelles, qui elles-mêmes s'organisent pour former des structures géométriques régulières. La nature des tensioactifs et des précurseurs utilisés permet d'obtenir les structures souhaitées. Enfin, les molécules organiques (tensioactifs, etc) sont dissoutes, laissant des cavités dans la silice : les charges mésoporeuses sont prêtes à être utilisées [Hal15].

II.2.3.e) Traitement de surface

Sans traitement de surface, les charges minérales et la résine matricielle ne possèdent pas d'affinité chimique. Les particules se comporteraient alors comme des défauts, créant des sur-contraintes locales et des interstices dans lesquels l'eau pourrait pénétrer, diminuant de fait les propriétés mécaniques du composite. Pour que les particules jouent effectivement leur rôle de renfort, il faut traiter leur surface préalablement au mélange avec les polymères.

Un traitement de silanisation est communément appliqué à partir d'agents couplants que sont les organosilanes. Ces molécules sont l'équivalent des molécules amphiphiles mais pour la matrice et les charges : elles possèdent un groupe chimiquement réactif avec la matrice polymère, et un autre avec les charges minérales. Il existe une grande variété d'organosilanes. Les molécules utilisées sont choisies en fonction du degré d'hydrophobicité souhaité, d'une épaisseur d'interphase ciblée, de la force de la liaison charge-matrice, ou encore de la toxicité autorisée ou non dans leur application [Kim17].

Les réactions suivent cependant toujours le même modèle. La surface des particules est activée, par exemple avec un traitement plasma, afin de créer des groupements silanols en surface. Ces groupements sont plus réactifs que la surface inerte, mais sont de fait instables. Les particules doivent donc rapidement (quelques heures) être mises en contact des organosilanes pour que la réaction de liaison se fasse efficacement et que l'ensimage soit bon [Ant05]. À l'autre extrémité des molécules, un groupement méthacrylate se lie au polymère par une liaison covalente. Le résultat d'un traitement de silanisation est schématisé sur la Figure 1.6 :



Figure 1.6 : Réaction chimique de couplage entre la matrice et les charges par un organosilane (traitement de silanisation)

II.2.4) Interface et interphase

Dans la description d'un composite, un composant est souvent passé sous silence, bien que son rôle soit primordial. Les charges et la matrice sont en effet liées par une interface, ou interphase, de quelques microns, voire dizaines de microns (la définition de ses limites comporte une part d'arbitraire), qui découle du traitement de surface des charges décrit ci-dessus. Il s'agit d'une zone où les silanols et les organosilanes se mélangent à la matrice. La proportion des dérivés du silane par

rapport au polymère décroissent à mesure qu'on s'éloigne des charges. Chimiquement, son rôle est de lier les deux autres composants pour que le composite se tienne bien. Mécaniquement, elle permet de transmettre des efforts de la matrice aux charges. Ses propriétés mécaniques et chimiques sont intermédiaires à celles de la matrice et des charges. Cette zone présente en fait un gradient de propriétés sur son épaisseur [Ili09bis].

Dans la littérature, les mots « interface » et « interphases » se retrouvent sans que la distinction entre les deux soit clairement définie d'une étude sur l'autre. Ces deux termes désignent la même zone mais dans des contextes différents. Dans la suite de ce manuscrit et par convention avec une majorité des études, nous utiliserons le mot interphase uniquement lorsque nous nous intéresserons à ses propriétés chimiques. Dans les autres cas, et notamment dans un contexte mécanique, le terme d'interface sera utilisé. Par exemple, des efforts sont transmis par l'interface, mais l'hydrolyse dégrade l'interphase du matériau. On peut aussi désigner par « interface » la surface des charges (par opposition au volume de l'interphase). C'est par exemple le cas dans certaines simulations numériques qui ne représentent pas de troisième corps : on parle alors d'interface charge-matrice.

II.2.5) Adhésion aux tissus dentaires

Après polymérisation, les composites doivent adhérer parfaitement aux tissus dentaires, pour améliorer la durabilité de la restauration. La dentine et l'émail sont cependant des matériaux plutôt inertes. Comme les charges, la surface des tissus doit donc être traitée avant de déposer le composite dans la cavité. Le but final est de déposer une résine d'adhésion sur les tissus pour faire le lien avec le composite.

Le traitement de l'émail est le plus facile. Naturellement, sa surface est relativement lisse. Sa rugosité est augmentée par la technique du mordantage [Gue18]. Celle-ci consiste à appliquer un acide (phosphorique, par exemple) pendant une trentaine de secondes. Le but est de déminéraliser l'émail sur 5 à 10 microns. Des micro-porosités sont ainsi créées, augmentant considérablement la surface de contact et son énergie de surface. La résine d'adhésion peut alors facilement imprégner cette zone déminéralisée, créant un ancrage mécanique solide (micro-clavetage). Le composite peut alors se lier chimiquement à l'adhésif.

La dentine étant moins résistante, son traitement est plus délicat. Lors de la préparation de la cavité, le polissage produit inévitablement des débris qui se déposent sur une couche de quelques micromètres, appelée boue dentinaire. Cette couche est composée d'un mélange d'hydroxyapatite, de protéines et de bactéries. Pour l'éliminer, la même technique de mordantage que pour l'émail est utilisée, mais de façon à provoquer une attaque moins agressive. Les premiers microns de tissu sains sous la boue dentinaire sont aussi déminéralisés, laissant apparentes les extrémités des fibres de collagène. Celles-ci doivent être protégées au risque de se fragiliser. Pour cela, un primaire d'adhésion est déposé via une solution organique dans laquelle il est dilué. Ce primaire est une résine hydrophile qui va donc imprégner la surface des tissus. Lorsque le solvant se sera évaporé, le primaire aura rigidifié les fibres de collagène. Enfin, la résine adhésive est déposée. Celle-ci possède une forte affinité avec le primaire ; elle peut donc remplir les tubules dentinaires et se lier au primaire et permettre le dépôt du composite dans la cavité.

II.3) Mise en œuvre des composites dentaires

II.3.1) Polymérisation

La polymérisation est le fait pour un monomère de réagir avec des molécules identiques avec lesquelles il forme des liaisons chimiques covalentes, aboutissant à des polymères de masse

moléculaire beaucoup plus élevée. Ces macromolécules perdent en mobilité, ce qui a pour conséquence de figer la résine.

Le degré de conversion, ou degré de polymérisation, est défini comme le rapport du nombre de liaisons $C - C$ formées divisé par le nombre total de liaisons doubles $C = C$ avant le début de la polymérisation [Gal13]. Pour la plupart des polymères et y compris les composites dentaires, ce degré de conversion ne peut pas dépasser les 80% pour les techniques directes, notamment en raison de la mobilité réduite des monomères à mesure que la polymérisation progresse [Wik20]. Cette valeur maximale nécessite cependant des conditions de polymérisation optimales qui ne sont pas applicables lors des manipulations des résines par les chirurgiens-dentistes.

Au cours de la polymérisation, les liaisons de Van der Waals entre les monomères se transforment en liaisons covalentes, plus courtes. Par conséquent, la polymérisation de la matrice s'accompagne d'un phénomène de rétraction du composite, appelé retrait de polymérisation. Celui-ci peut aller jusqu'à 3% et dépend de la composition de la matrice et du taux de charges notamment. Le retrait du composite étant exclusivement dû à la matrice polymère, plus le taux de charges est élevé, moins le retrait est important. Ce retrait provoque des contraintes internes résiduelles de polymérisation, notamment aux interfaces entre les charges et la matrice, et entre le composite et les tissus dentaires ou l'adhésif.

Il existe trois façons d'amorcer la phase de polymérisation des composites dentaires (Figure 1.7). Selon le type d'énergie apportée à la résine, les composites dentaires sont divisés en deux « types » et trois « classes » que nous ne détaillerons pas ici.

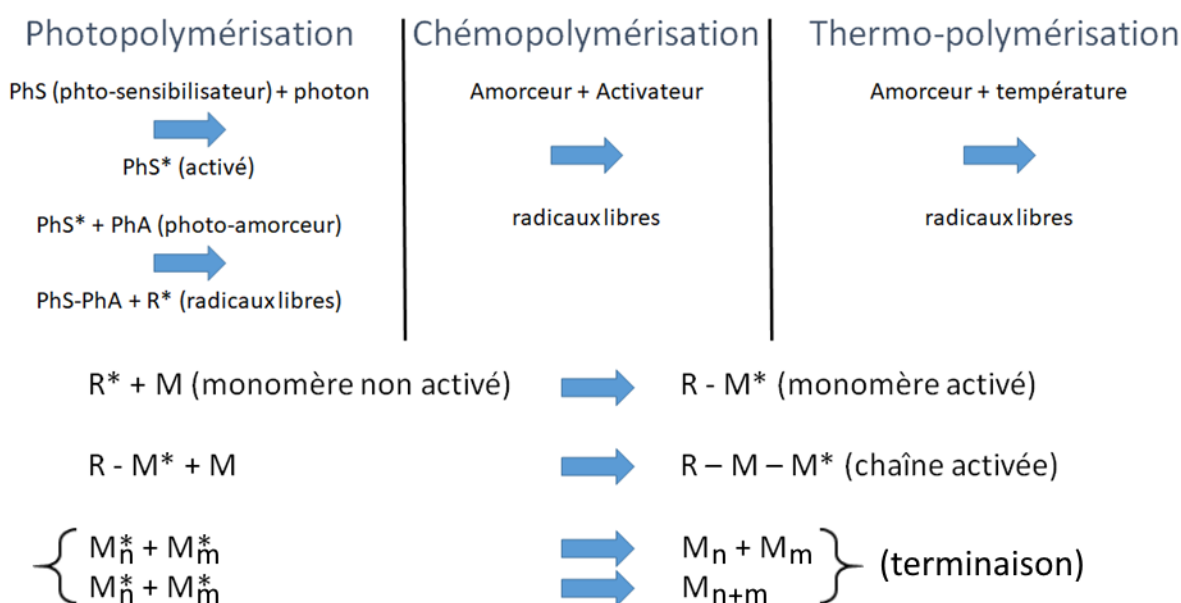


Figure 1.7 : Bilan des différents mécanismes de polymérisation de la matrice polymère

II.3.1.a) Photopolymérisation

Comme son nom l'indique, la photopolymérisation est activée par des photons. Ceux-ci sont apportés par de la lumière. Concrètement, le chirurgien-dentiste éclaire la résine non-polymérisée à l'aide d'une lampe à photopolymériser (éclairage par une gamme de longueurs d'onde spécifique) pour déclencher la polymérisation. Cette réaction se déroule en quatre étapes selon la réaction décrite par Stansbury [Sta07].

Un photo-sensibilisateur est une molécule capable d'absorber l'énergie d'un photon. Elle passe alors en état triplet, c'est-à-dire qu'un de ses électrons change d'état quantique. La molécule possède alors une grande énergie susceptible de la faire réagir avec d'autres composants de la matrice. Le photo-sensibilisateur le plus couramment utilisé dans les composites dentaires est la camphoroquinone. C'est une molécule organique qui possède un pic d'absorption à 468 nm. Celle-ci correspond à une longueur d'onde bleue dans le visible, d'où l'appellation de lumière bleue associée aux lampes utilisées par les chirurgiens-dentistes. En pratique, ces lampes n'émettent pas cette longueur d'onde uniquement mais un spectre propre à la lampe utilisée.

Lors de l'étape d'amorçage, le photo-sensibilisateur excité réagit avec un photo-amorceur pour former un radical libre. Il s'agit d'une espèce chimique qui possède un électron manquant sur sa couche électronique externe, rendant l'espèce instable et réactive. Le radical se lie alors à un monomère, ce qui libère un site actif en bout de chaîne. L'étape de propagation consiste en la réaction de ce système radical-monomère actif avec un autre monomère. Les deux molécules créent une liaison covalente entre elles, et un nouveau site actif apparaît sur le monomère rattaché. Ce processus s'auto-entretient donc.

Par ailleurs, la camphoroquinone possède une absorption élevée même à de faibles concentrations. La lumière ne pénètre donc que sur une faible épaisseur dans la résine ; quelques millimètres au maximum, selon la nature du composite. On ne peut donc pas polymériser une grande quantité de composite en une fois au risque d'avoir une polymérisation inhomogène. Enfin, le dioxygène est connu comme un inhibiteur de la réaction car il désactive les radicaux libres. En surface du composite, à l'endroit où la résine est en interaction avec l'air, il se forme donc une couche, appelée OIL (*Oxygen Inhibited Layer*) [Don15], de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Le taux de polymérisation y est moins élevé que dans le cœur du matériau [Byo04]. Cette couche possède donc une composition chimique différente du cœur du matériau, et des propriétés mécaniques inférieures.

Par ailleurs, les monomères peuvent eux-mêmes être des inhibiteurs de réaction s'ils absorbent l'énergie du photo-sensibilisateur sans que celui-ci ait réagi avec un photo-amorceur. Ce phénomène est toutefois plus marginal.

II.3.1.b) Chémopolymérisation

La chémopolymérisation repose sur le même principe d'activation-propagation de la réaction. La différence est la façon de créer des radicaux libres. Ici, ils sont le produit d'une réaction acido-basique entre un amorceur acide (tel que du peroxyde de benzoïde) et un initiateur basique (souvent une amine tertiaire). Ces éléments sont ajoutés sous forme de poudre et de liquide ou de pâte au composite, et sont mélangés à la spatule pour déclencher une réaction homogène [Cha12]. La phase de propagation est identique à celle de la photopolymérisation : les radicaux libres réagissent avec des monomères, qui réagissent avec d'autres monomères, et ainsi de suite.

II.3.1.c) Thermo-polymérisation

La thermo-polymérisation vise aussi à produire des radicaux libres. Elle utilise aussi un acide comme le peroxyde de benzoïde, mais pas de base. L'activation de l'amorceur est réalisée par une augmentation de la température [Cha12]. Un travail sous haute pression permet de limiter l'apport de chaleur nécessaire, mais on atteint tout de même des températures proches de la centaine de degrés au minimum. La propagation de la réaction se déroule comme pour la photopolymérisation et la chémopolymérisation.

II.3.1.d) Comparaison des techniques

La thermo-polymérisation est la technique donnant le résultat le plus homogène car la même quantité de radicaux libres est homogène dans le volume du matériau. Cependant, c'est aussi la méthode la plus intrusive pour le patient. Une augmentation de la température dans ces proportions dépasse largement le seuil de douleur, et peut en plus provoquer des dommages irréversibles sur des tissus initialement sains. Cette méthode n'est donc pas utilisée par les chirurgiens-dentistes à notre connaissance pour des restaurations directes (polymérisation dans la bouche du patient). Elle peut en revanche être utilisée dans des techniques indirectes, où des blocs de composite sont prépolymérisés et usinés avant d'être mis dans une cavité préparée, et en laboratoire.

La photopolymérisation et la chémozopolymérisation sont des réactions exothermiques, mais l'élévation de température reste contrôlée. Elle peut donc être utilisée sans risque pour le patient. Les deux techniques atteignent un degré de conversion similaire, entre 60% et 70%. Comme mentionné plus haut, la chémozopolymérisation nécessite un mélange manuel de la résine à l'aide d'une spatule. Même maîtrisée, cette action entraîne la présence de micro-bulles d'air au sein du composite, qui sont autant de sites susceptibles de fragiliser la future restauration. Cette porosité induit aussi une rugosité de surface plus élevée moins esthétique. De plus, l'activateur n'est jamais réparti de façon totalement homogène dans le composite.

À l'inverse, les photo-sensibilisateurs et photo-amorceurs sont insérés dans la résine pendant la préparation du composite photo-polymérisable, ce qui rend la matrice homogène. Pendant la polymérisation, le chirurgien-dentiste ne manipule pas la résine ; la porosité induite par cette technique est donc aussi moindre. En revanche, la présence trop importante de charges, de pigments, ou une lampe mal réglée peuvent limiter l'efficacité de la polymérisation. Lorsque les cavités à obturer ont des formes trop complexes, il est également possible que les rayons lumineux n'atteignent pas certaines zones du composite.

D'un point de vue pratique, la photopolymérisation donne une plus grande liberté au praticien et un plus grand confort au patient. Dans l'optique d'une meilleure pose de la restauration, le chirurgien-dentiste peut notamment manipuler la résine longtemps avant de démarrer la polymérisation. Les lampes utilisées sont désormais bien maîtrisées, s'échauffant peu et n'émettant pas d'ultraviolets. Le patient évite quant à lui d'être en contact avec les espèces chimiques ajoutées lors de la chémozopolymérisation. Dans certains cas, la chémozopolymérisation n'est pas utilisable car les acides ajoutés s'attaquent directement à l'adhésif utilisé entre le composite et la dent, en particulier s'ils sont dosés en excès [Cha12]. Il en résulte une moins bonne adhésion aux tissus dentaires, et un degré de conversion moindre car l'acide est alors en défaut par rapport à la base et aux monomères. Pour toutes ces raisons, la photopolymérisation est donc la technique la plus souvent utilisée en pratique. Elle est parfois combinée à la chémozopolymérisation dans des matériaux appelés composites à matrice duale.

II.3.1.e) Post-polymérisation

La polymérisation se termine lorsque les monomères ne se trouvent plus à proximité les uns des autres pour réagir. Ainsi, la viscosité du composite a un impact sur la vitesse de polymérisation. Plus une résine est fluide (plus de diluant comme le TEGDMA, moins de charges...), plus les monomères sont mobiles et plus la polymérisation se fera rapidement. Une pâte plus visqueuse atteint donc un taux de conversion immédiate moins important juste après la même durée d'exposition à la lumière. Wikant l'a mesuré à environ 50%, mais celui-ci continue de progresser dans les 24 heures qui suivent [Wik20]. La réaction possède en effet une inertie qui entraîne une poursuite de la polymérisation après l'exposition du composite à la lumière. Il a été observé que les taux de conversion finaux après cette

post-polymérisation dépendent peu de la viscosité du composite et de son environnement (air ou eau) [Tar99, Kil94]. Une résine visqueuse ayant moins réagi qu'une résine plus fluide pendant la phase d'éclairage, restera donc plus active ensuite. Au final, les taux de conversion sont assez proches pour l'une comme pour l'autre.

Lors des expériences in-vitro, il est recommandé de stocker les échantillons dans de l'eau distillée à 37 °C pendant les 24 heures qui suivent la polymérisation [ISO4049]. Cette configuration est censée représenter l'environnement buccal après le dépôt de la restauration.

II.3.2) Obturation de la cavité

Comme expliqué dans la section précédente, la profondeur de pénétration de la lumière bleue dans le composite est limitée. Pour la plupart des composites, afin d'assurer une bonne polymérisation de la matrice, il est recommandé de déposer le composite de façon incrémentale, par couches de 2 mm au plus. Chaque couche est polymérisée par la lumière bleue avant que la suivante soit déposée, jusqu'à remplir la cavité. Cette technique présente également l'avantage de diminuer les contraintes résiduelles internes dues au retrait de polymérisation car le retrait est fonction du volume de composite déposé [Bic13]. L'espacement résultant de la contraction d'une couche peut aussi être comblé par la couche suivante. Les contraintes aux interfaces avec les tissus dentaires sont également diminuées. Avant le dépôt de la première couche de composite, il est en outre possible d'ajouter une étape de « tapissage » de la cavité par une résine beaucoup moins chargée, de module d'Young par conséquent plus faible. Ceci lui permet de mieux absorber les contraintes de rétraction aux interfaces avec les tissus dentaires, faisant office de joint. Les contraintes internes dans le composite sont ainsi réduites.

Par ailleurs, la couche d'OIL qui se forme à chaque étape disparaît lors du dépôt de la suivante. La polymérisation de la résine nouvellement déposée permet en effet de réactiver la réaction pour atteindre le même degré de polymérisation qu'ailleurs dans le matériau [Don15]. La polymérisation est donc homogène, exceptée en surface de la dernière couche.

Le principal inconvénient de cette technique est donc le temps nécessaire pour déposer et de polymériser les couches successives et les praticiens peuvent être tentés d'augmenter l'épaisseur des couches pour limiter le temps passé par le patient dans le fauteuil du dentiste.

Depuis 2005, de nouveaux matériaux, les « *bulk composites* », sont apparus pour permettre un dépôt plus rapide. Le but est de pouvoir déposer des couches de 4-5 mm d'un coup au lieu des 2 mm classiques. Pour y parvenir, les fabricants ont modifié la matrice et les charges (taille nanométrique, forme, nature...) pour faire correspondre au mieux leurs indices de réfraction [Por19]. La lumière peut ainsi pénétrer plus profondément. Des photo-sensibilisateurs autres que la camphoroquinone sont aussi utilisés, dont le pic d'absorption est à une longueur d'onde plus faible [Men15]. Dans ce cas, les ondes lumineuses ont une énergie plus élevée et peuvent donc mieux pénétrer à cœur du matériau. Il existe deux familles de *bulk composites*, caractérisées par leur viscosité. Les *bulk composites* fluides sont généralement utilisés pour les fonds de cavité et sont complétés par un autre composite. Les *bulk composites* condensables se suffisent à eux-mêmes pour obturer la cavité en une ou deux couches.

Cependant, cette possibilité de déposer des couches épaisses ne doit pas engendrer des contraintes résiduelles de polymérisation plus importantes. Pour les limiter, il est possible d'ajouter au composite des éléments modulateur des contraintes [Ili09bis]. Il s'agit de particules de matériaux dont le module élastique est plus faible que celui des charges. Ils peuvent donc mieux absorber les déformations dues au retrait de polymérisation et faire baisser drastiquement les contraintes internes.

Les *bulk composites* sont de plus en plus utilisés par les chirurgiens-dentistes et devraient à terme remplacer les composites traditionnels. Aujourd'hui cependant, leur translucidité peut les rendre inesthétiques. Ils sont aussi plus adaptés au remplissage de grosses cavités. Les *bulks composites* sont donc plus souvent utilisés pour les molaires et prémolaires que les incisives et les canines [Arb20].

II.3.3) Stockage du composite non-polymérisé

La description des phénomènes précédents permet de réaliser que l'état de la matrice non-polymérisée a un impact sur les propriétés finales du composite. Il faut notamment éviter qu'une polymérisation involontaire ait lieu avant que le composite soit déposé dans la bouche du patient. Pour cela, le matériau est stocké dans des capsules hermétiques parfaitement opaques. Par ailleurs, les éléments chimiques pouvant se dégrader plus facilement avec une température plus élevée, il est recommandé de maintenir les doses autour de 5°C.

L'effet collatéral du maintien au froid est une augmentation de la viscosité du composite [Ste16]. Or, celui-ci doit être suffisamment fluide pour pénétrer tous les interstices de la cavité dentaire et mouiller les tissus. Les molécules de la matrice doivent aussi être suffisamment mobiles pour que le degré de conversion atteigne la cible des 60%. Avant le dépôt, le composite doit être placé à température ambiante pour être suffisamment fluide et facile à manipuler. Il est ensuite déposé au pistolet et/ou à la spatule.

II.3.4) Polissage de la restauration

Un polissage est nécessaire à la fin du procédé pour des raisons biologiques, esthétiques et mécaniques. D'un côté, une surface rugueuse favorise l'accumulation des bactéries, l'apparition de la plaque dentaire, etc. Elle est responsable de l'apparition de caries secondaires ou de colorations peu esthétiques [Lim09]. Une surface rugueuse augmente aussi l'usure de la dent en vis-à-vis sur la mâchoire antagoniste, par contact direct. D'autre part, une surface rugueuse n'a pas le même indice de réfraction de la lumière qu'une surface lisse. La restauration est donc moins esthétique en l'absence de finition de la surface extérieure [Wit20]. Enfin, le polissage permet de réduire l'épaisseur de la couche d'OIL qui possède de moins bonnes propriétés mécaniques. La dureté de surface est ainsi augmentée [Ven06]. Les micro-fissures sont aussi éliminées, ce qui permet d'éviter des concentrations de contraintes qui peuvent entraîner une rupture précoce de la restauration. En enlevant ces micro-fissures, le polissage crée enfin une surface plus étanche qui retarde la pénétration de l'eau dans le composite [Ven06]. Le polissage s'effectue par fraisages successifs de plus en plus fins, jusqu'à atteindre une rugosité de moins de 200 nm.

II.3.5) Suivi de la restauration

La réalisation d'une restauration dentaire directe s'effectue généralement en un seul rendez-vous chez le dentiste. Il est recommandé de ne pas appliquer d'efforts trop importants dessus dans les heures qui suivent. Il est recommandé également d'éviter de manger trop chaud ou trop froid pour limiter les effets de cyclages thermiques, et de ne pas imposer de contrainte mécanique avec des aliments trop durs, le temps que la post-polymérisation et les phénomènes de retrait se fassent entièrement. Ensuite, notamment les six premiers mois, il faut vérifier qu'aucune inflammation n'apparaisse autour de la zone soignée (gonflement ou rougeur de la gencive, sensibilité au sucre, à la température...). Mais la restauration ne nécessite pas de soin particulier par rapport aux dents saines. Des radios de contrôle sont aussi effectuées pour vérifier la bonne tenue de la restauration. La présence des particules de verres lourds dans le composite est ici cruciale pour permettre au

composite d'être visible à la radio (les charges apparaissent sombres sur les radios, alors que la matrice est claire).

II.3.6) Problématiques annexes

En tant que biomatériaux, les composites dentaires doivent répondre à d'autres critères que des considérations purement techniques. Une restauration doit notamment être la moins invasive possible pour le patient. Limiter le volume de la cavité à remplir est donc important pour réduire le temps d'opération et préserver au maximum les tissus naturels sains. Le coût de l'opération est par conséquent réduit aussi.

La mise en place doit être la plus indolore possible. La photopolymérisation a été développée dans ce but car elle est rapide, s'effectue sans contact direct avec la résine, sans ajout d'amorceurs chimiques, et les températures atteintes lors de la réaction restent raisonnables. La durée de l'opération doit aussi être relativement courte pour limiter le temps pendant lequel le patient doit maintenir la bouche ouverte, position peu agréable. C'est aussi dans cette optique que les *bulk materials* ont été développés. Si la profondeur de polymérisation est multipliée par deux, les couches déposées sont deux fois plus épaisses et le temps de polymérisation total est divisé par deux.

Il y a cependant un compromis à trouver pour le praticien entre la durée de l'opération et son efficacité. Une polymérisation insuffisante aboutit à une restauration moins stable chimiquement, plus fragile et plus susceptible de voir apparaître des caries secondaires. Or les ré-interventions sont à limiter. Les fabricants de composites visent actuellement une durée de vie de 10 ans. Les composites qui présentent une longévité moindre sont ainsi retirés du marché pour ne pas multiplier les opérations de reprise [Too16].

Enfin, des questions se posent sur la toxicité des matériaux utilisés. Les amalgames relarguaient des métaux toxiques pour l'organisme, notamment ceux contenant du zinc [Lob03]. Le mercure, composant majoritaire des amalgames, est connu comme pouvant être à l'origine de nombreux troubles dans le cadre de maladies diverses (Alzheimer, sclérose en plaques, Parkinson...). Ils sont donc évités au profit des composites dentaires, bien que le bis-GMA soit également un produit controversé. En environnement humide, des éléments du composite vont naturellement être relargués et ingérés par l'organisme (des monomères, des produits de polymérisation...), parmi lesquels le bisphénol-A (BPA), qui est toxique pour l'organisme. C'est un perturbateur endocrinien puissant. Cependant, ce composé est relativement bien protégé dans une molécule de bis-GMA, qui ne se décompose que rarement en BPA [Sch99]. Sa présence dans l'organisme provient plutôt des adhésifs. En revanche, les diluants sont également toxiques et sont plus facilement ingérés par l'organisme, car plus hydrophiles. Le TEGDMA est notamment pointé du doigt (allergies, cytotoxicité) [Mey10]. Depuis une dizaine d'années, le remplacement du TEGDMA par des mono-acrylates est étudié. Ces matériaux expérimentaux, testés cliniquement, atteignent les mêmes propriétés mécaniques que les composites classiques et seraient moins toxiques [Mey10, Rüt10].

II.3.7) Recommandations et normes sur les questions de manipulation

La norme ISO 4049 pour les matériaux de restauration dentaire à base de polymères précise quantitativement certaines précautions et propriétés à respecter [ISO4049].

Tout d'abord, le stockage des résines non-polymérisées est préconisé dans des contenants opaques, étanche et inerte vis-à-vis du polymère. L'objectif est double. D'une part, il s'agit de ne pas altérer la résine avant que celle-ci ne soit utilisée. D'autre part, il est important qu'il n'y ait pas de fuite de produit non-polymérisé qui aurait potentiellement un impact sur la santé des opérateurs et

praticiens. Le stockage est effectué dans des capsules de moins de 0,5 mL pour des doses individuelles. Les contenants multi-doses peuvent aller jusqu'à quelques grammes. Par ailleurs, la norme demande de suivre les recommandations des fabricants pour le stockage des produits. Celles-ci ne sont pas précisées ici, mais les résines non-polymérisées doivent généralement être stockées au réfrigérateur à une température proche de 5 °C.

Pour ce qui est des propriétés des composites, un test de solubilité est détaillé. Des disques de diamètre 15 mm et d'épaisseur 1 mm sont maintenus à 37 °C pendant plusieurs semaines et pesés régulièrement selon certaines conditions pour mesurer la sorption d'eau et la solubilité des matériaux. La sorption correspond au total de la quantité d'eau adsorbée (en surface) et absorbée (dans le volume). Elle doit être inférieure à 40 µg/mm³ et la solubilité inférieure à 7,5 µg/mm³.

Si les fabricants mentionnent une couleur stable après irradiation et sorption d'eau, celle-ci est mesurée selon les standards de la norme ISO 7491. La radio-opacité doit quant à elle être au minimum égale à celle de l'aluminium.

Pour des composites photo-polymérisables, la profondeur de polymérisation doit être d'au minimum 1 mm pour des composites « opaques » et de 1,5 mm pour les autres types de composites. Pour des composites chémo-polymérisables, le temps de travail doit être d'au minimum 90 secondes. Il s'agit du temps à partir duquel la réaction de polymérisation, exothermique, a lieu. Le chirurgien-dentiste dispose donc d'au minimum 90 secondes pour manipuler le composite dans la bouche du patient avant que le matériau ne commence à durcir. Le temps de prise doit quant à lui être inférieur à 5 minutes pour des raisons de commodité pour le patient.

III) Comportement *in-vivo* d'une restauration par composite

III.1) Comportement visé d'une restauration composite

Outre les propriétés physico-chimiques, la norme ISO 4049 impose des propriétés mécaniques minimales à satisfaire pour un composite. Lors de la polymérisation puis de la mastication au quotidien, la restauration subit en effet des efforts de traction, de compression et de cisaillement. Le composite doit pouvoir soutenir ces efforts sans être endommagé.

La contrainte de flexion correspond à la contrainte locale maximale que peut supporter un échantillon de résine composite lorsqu'il est soumis à un test de flexion. Pour les composites dentaires, le test de référence fixé par la norme est un test de flexion 3 points sur des barrettes parallélépipédiques de 25x2x2 mm³ qui sera détaillé dans le chapitre 2. La contrainte de flexion minimale pour un composite dentaire classique est de 80 MPa [Bio13]. Cette valeur peut varier pour d'autres types de composites dentaires qui ne seront pas utilisés dans cette thèse.

Les autres propriétés mécaniques ne sont pas imposées. Cependant, il est nécessaire que le comportement du biomatériau soit relativement proche de ceux de l'émail et de la dentine [Bio13]. Les modules élastiques, contraintes à rupture et dureté de ces matériaux sont précisés dans le paragraphe I.1.3. On peut faire exception de la contrainte à rupture en compression car, comme cela a déjà été mentionné, les composites et les tissus dentaires résistent beaucoup mieux en compression qu'aux autres sollicitations. Ce sont donc les contraintes de traction ou de cisaillement qui vont piloter une éventuelle rupture précoce de ces matériaux.

Le module élastique et la dureté de l'émail n'ont pas encore été atteints à ce jour avec les composites. Les fabricants essayent de se rapprocher des propriétés de la dentine, sans non plus

parvenir à les atteindre pour l'instant. Les fabricants ne garantissent par exemple un module élastique qu'entre 10 et 12 GPa dans leurs conditions de tests.

III.2) Causes des échecs cliniques

De nombreux événements peuvent entraîner un échec clinique de la restauration, nécessitant une opération de reprise avant le terme de sa durée de vie espérée. Plusieurs études [Mjö97, Mjö00, Ber07, Bru03, DaR11, Sun09] ont relevé les causes de ces échecs sur diverses populations à travers le monde. Nous avons comparé les proportions indiquées dans chaque étude et recensé dans le Tableau 1.2 les valeurs extrêmes trouvées pour chaque cause. Les résultats sont discutés ci-après.

Causes de l'échec clinique	Fréquence d'apparition
Caries secondaires	38 – 47 %
Fracture du composite	20 – 24 %
Fracture de la dent	4 – 13 %
Décoloration	12 – 15 %
Perte de forme	2 – 9 %
Autres	6 – 8 %

Tableau 1.2 : Répartition des causes des échecs cliniques tirées de plusieurs études menées entre 1997 et 2011. Les chiffres sont tirés des études mentionnées ci-dessus.

III.2.1) Les caries secondaires

Les caries secondaires sont les principales complications qui peuvent survenir. Elles sont responsables de 38 à 47% des opérations de reprises.

Il s'agit de nouvelles lésions carieuses qui se développent selon le processus classique explicité au paragraphe I.2.2. Mais elles apparaissent cette fois dans l'interphase entre le composite et la dent. Cette zone est en effet la plus susceptible de se détériorer avec le temps (collage imparfait du composite, adhésif sensible à l'eau, dilatation thermique différentielle...), ce qui peut provoquer l'apparition de micro-fissures. Celles-ci sont peu, voire pas, accessibles lors du brossage des dents ; les bactéries peuvent donc y proliférer plus facilement.

L'apparition d'une nouvelle lésion carieuse secondaire nécessite parfois de retirer la restauration même si la résine composite a bien tenu, agrandir la cavité et refaire une restauration lorsque la dent n'est pas encore trop délabrée. Une remargination de la restauration peut aussi être effectuée. Pour limiter les risques de récives, des produits antibactériens ou reminéralisants sont ajoutés au composite et à l'adhésif [Xue20]. Les monomères antibactériens possèdent une double-action. Ils permettent d'une part de combattre le processus carieux en détruisant les bactéries. Ces dernières, plutôt chargées négativement, sont attirées par le monomère chargé positivement. À son contact, l'équilibre électrique de leur membrane cellulaire est perdu, cette couche de protection est détruite et la bactérie meurt. D'autre part, les monomères, couplés à l'ajout d'HPA notamment, permettent aussi d'induire une re-minéralisation en profondeur des tissus dentaires.

III.2.2) Fracture du composite ou de la dent

Les fractures du composite sont l'autre cause principale de l'échec d'une restauration. Cela concerne près d'un quart des échecs cliniques. Il s'agit de la propagation soudaine d'une fissure dans le composite. Elle survient généralement suite à un choc sur la mâchoire ou lors de la mastication d'un aliment dur. Plus rarement, la fissuration est lente et fait suite à des phénomènes de fatigue. Si le cœur du matériau est endommagé, ses propriétés mécaniques ne sont plus assurées. Si la fissure reste en

surface, la restauration est tout de même fragilisée, tant mécaniquement que biologiquement. Dans les deux cas, la restauration doit être remplacée.

Parfois, le composite ne se fracture pas mais les contraintes qu'il engendre à sa périphérie provoquent une fracturation des prismes d'émail ou de la dent autour de lui. Cela survient entre 4% et 13% des cas, selon les études [Mjö97, Mjö00, Ber07, Bru03, DaR11, Sun09]. Là aussi, un élargissement de la cavité et un remplacement de la restauration est nécessaire quand la dent n'est pas trop délabrée. Dans le cas contraire, il faudra plutôt utiliser une restauration plus étendue pour remplacer la dent dans son ensemble.

III.2.3) Détérioration de l'aspect et autres causes de remplacement

Dans 12 à 15% des cas, les contraintes environnementales provoquent une décoloration du composite [Mjö97, Mjö00, Ber07, Bru03, DaR11, Sun09]. Bien que la restauration conserve dans ce cas ses propriétés mécaniques, elle peut être remplacée pour des raisons esthétiques. La dernière raison importante est une usure excessive du composite entraînant une perte de structure de la restauration. Dans le pire des cas, cette déformation peut entraîner des décollements aux interfaces entre la dent et le composite, qui sont des portes d'entrée pour le développement de caries secondaires. Sinon, l'aspect de la restauration ne permet plus toujours une mastication ou un brossage des dents efficaces.

Des phénomènes plus marginaux liés principalement à une pratique clinique imparfaite lors du traitement de la lésion carieuse primaire peuvent aussi nécessiter une intervention de reprise. Des caries récidivantes, ou la persistance de douleur dans la dent soignée, peuvent aussi nécessiter le retrait de la première restauration.

III.2.4) Durée de vie des restaurations composites

La durée de vie d'une restauration varie de quelques jours dans les cas les plus extrêmes à plus d'une dizaine d'années. Dans l'étude la plus ancienne (1997) [Mjö97], l'âge médian d'une restauration par composite était de 6 ans. Avec les progrès réalisés au 21^e siècle, cette durée de vie a nettement augmenté. L'étude suédoise de 2009 [Sun09] a relevé des durées de vie médianes entre 6 et 14 ans selon la source de polymérisation du composite. Mais après 3 ans, un quart des restaurations avaient déjà échoué. Dans l'étude de Bernardo en revanche, le taux de survie après 7 ans était de 85% [Ber07]. Pour Da Rosa Rodolpho [DaR11], le taux de survie après 10 ans était compris entre 80% et 70% selon le composite. Il avait de plus observé que le taux d'échec par an n'augmentait pas avec les années, signe d'une bonne tenue des restaurations. Dans sa revue bibliographique, Brunthaler a de son côté observé que le taux d'apparition des événements changeait avec le temps [Bru03]. Dans les cinq premières années, la cause principale des échecs cliniques serait en fait une fracture du composite. Plus les années passent, plus les caries secondaires deviennent la raison principale. Ces observations confirment qu'un mauvais dépôt du composite entraîne une rupture précoce d'origine mécanique. En revanche, l'origine bactériologique des caries secondaires est plus difficilement évitable.

III.3) Mécanismes d'endommagement du composite

III.3.1) Contraintes de polymérisation

Les phénomènes visibles d'endommagement des restaurations, en particulier les fracturations, sont souvent des conséquences du comportement mécanique local du composite. Celui-ci subit des chargements variés pouvant entraîner des sur-contraintes locales qui fragilisent le matériau. Le retrait de polymérisation est l'une des causes de cette répartition particulière des contraintes. D'après la revue de Ferracane [Fer16], un lien direct entre les contraintes de polymérisation et un échec clinique

précoce n'a pas pu être réellement prouvé par des études *in-vivo*. Cependant, de nombreuses études menées *in vitro* montrent les conséquences négatives des contraintes de polymérisation sur la qualité du composite et de la restauration, et donc un lien indirect avec les échecs cliniques.

Comme évoqué dans le paragraphe II.3.1), la polymérisation de la matrice s'accompagne de la transformation de liaisons de Van der Waals entre les chaînes de polymères en liaisons covalentes. Des liaisons faibles sont donc transformées en liaisons fortes de plus faible longueur de liaison. Le composite se rétracte donc naturellement pendant la polymérisation. Cependant, lorsqu'il est utilisé pour une restauration, le composite doit obturer l'intégralité de la cavité après le durcissement de la résine. L'adhésion du composite aux parois empêche donc sa rétraction vers son état d'équilibre naturel, ce qui provoque des surcontraintes dans le matériau. Les composites utilisés par les chirurgiens-dentistes ont un taux de retrait volumique entre 1,5% et 3%, voire au-delà pour certains matériaux spécifiques [Ver14, Vre05]. Il a par ailleurs été trouvé qu'un retrait linéaire de 1% d'une résine dentaire entraîne un retrait volumique de 2,7% [Aus17]. La variation volumique par mole de groupes diméthacrylates a été mesurée à $22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Wat09].

Plusieurs auteurs ont étudié les liens entre retrait de polymérisation, contraintes de polymérisation, et répartition des contraintes. Il y a logiquement une corrélation directe entre l'ampleur du retrait et les contraintes induites [Bra05, Han16]. Cependant, c'est loin d'être le seul facteur qui entre en jeu. Plus le volume de matériau est important, plus le retrait et les contraintes induites sont importants. Pour un volume donné, le facteur de configuration cavitaire correspond au rapport entre les surfaces libres de la restauration et les surfaces collées à d'autres surfaces. Un facteur cavitaire important (surfaces libres importantes) réduit les contraintes de polymérisation car le matériau a plus de liberté de mouvement. Les formes de cavité complexes induisent aussi des contraintes plus importantes.

Les propriétés des matériaux sont également importantes. Pour un même retrait, un matériau plus rigide entraînera des contraintes internes plus importantes. Un compromis doit ici être trouvé car ajouter des charges inorganiques au composite permet à la fois de limiter le retrait global du matériau, mais augmente du même coup sa rigidité [Gon10, Gon11]. Les charges augmentent aussi la viscosité de la résine pendant sa phase de polymérisation. Cela limite le mouvement des chaînes de polymères et augmente les contraintes résiduelles. Cependant, si les propriétés viscoélastiques sont importantes, leur impact sur les contraintes résiduelles reste plus modéré que celles provoquées par le retrait de polymérisation [Bra04].

Tous les paramètres évoqués ci-dessus étant égaux par ailleurs, la rigidité des matériaux entourant la restauration joue aussi son rôle. En effet, plus les parois de la cavité sont rigides, moins elles sont déformées et plus les conditions limites de non-déplacement imposées aux surfaces de la restauration sont importantes. Une étude de Ferracane [Fer03] a montré qu'une faible capacité d'adaptation de la restauration aux abords des interfaces génère des surcontraintes locales. La couche d'adhésif déposée pour améliorer l'adhésion entre le composite et les tissus dentaires a donc un module élastique relativement faible. L'adhésif joue le rôle de joint absorbant une partie des contraintes de polymérisation, entre autres.

Par ailleurs, les contraintes ne sont pas réparties de façon homogène dans le composite. Ausiello a simulé le retrait de polymérisation pour différents types de cavités et matériaux, en considérant une réponse élastique du composite pendant toute sa polymérisation [Aus17]. Le composite, assimilé à un matériau homogène aux propriétés intermédiaires entre les charges et la matrice, réagit aux variations de température par son coefficient de dilatation thermique. Un adhésif d'épaisseur variable selon les simulations permet aux efforts de se transmettre entièrement du composite aux matériaux dentaires naturels. Ces simulations ont été effectuées sur HyperWork 14.0 et OptiStruct 14.0. D'après ses

résultats, des concentrations de contraintes apparaissent proches des interfaces, du côté du composite comme du côté des tissus dentaires. Les contraintes sont par ailleurs plus importantes dans les tissus dentaires que dans le composite, en raison des modules élastiques plus élevés pour les tissus naturels. Il s'agit de contraintes principalement en traction qui peuvent entraîner une fracturation de la dent, ou une fracturation du composite depuis l'interface. En faisant varier le module du composite, on s'aperçoit aussi qu'un module plus faible entrainera un gradient de contrainte moins important et des surcontraintes locales plus faibles (Figure 1.8). D'autres études ont montré que le plancher de la cavité est aussi particulièrement touché par ces surcontraintes. Des décollements du composite sont susceptibles d'apparaître dans cette zone également [Fer16].

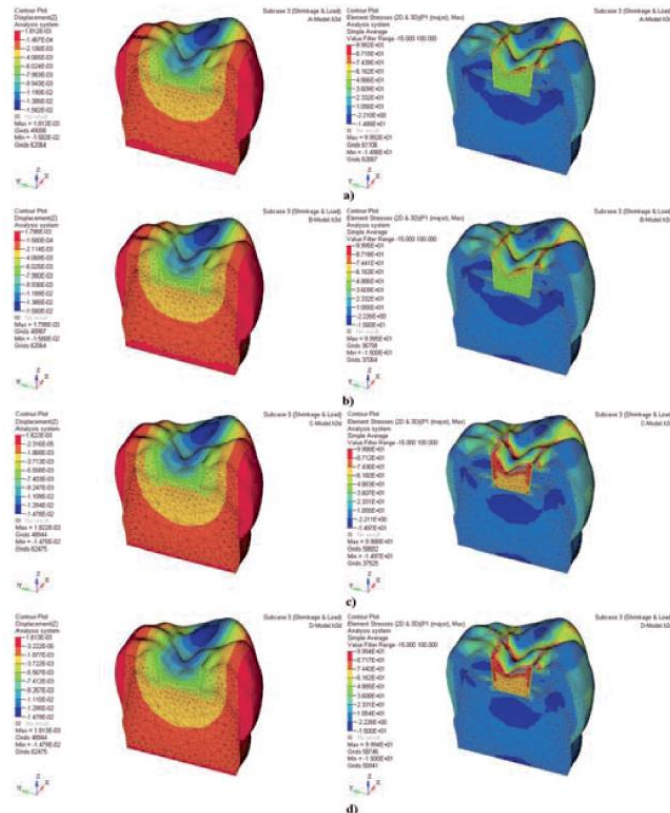


Figure 1.8 : Déplacements (g.) et contrainte principale (d.) au centre d'une dent, simulé par Ausiello [Aus17]. Les composites des configurations a et b ont un module plus faible que les configurations c et d.

III.3.2) Usure des composites

Résister à l'usure constitue également un enjeu pour les composites dentaires. Il s'agit d'un phénomène progressif d'endommagement des surfaces de la restauration, ou de dégradation de ses propriétés macroscopiques. Un composite doit résister à ces sollicitations. Les attaques peuvent prendre plusieurs formes : par contact direct, thermique ou chimique (Figure 1.9).

III.3.2.a) Usure par contact

L'usure par contact consiste en l'endommagement des surfaces de la restauration par contact direct avec un corps extérieur au composite. On peut distinguer l'usure à deux et trois corps, chaque cas pouvant entraîner une usure adhésive ou abrasive [Tsu18].

L'usure adhésive survient lorsque deux corps sont pressés l'un contre l'autre suffisamment fort pour créer une soudure locale entre les deux matériaux (Figure 1.9.a). Lorsque la mâchoire s'ouvre, la séparation entre les deux corps peut ne pas se produire aux frontières initiales. Cela provoque

l'apparition d'un troisième corps qui peut d'ailleurs ensuite contribuer à une usure abrasive. Cependant, l'ampleur de ce phénomène reste limitée en bouche du fait de l'action lubrifiante de la salive. Elle peut cependant survenir localement [Tsu18].

L'usure abrasive survient lorsque deux corps sont frottés l'un contre l'autre (Figure 1.9.b). Elle est particulièrement marquée lorsque l'un des deux est plus dur que l'autre, comme de l'émail vis-à-vis du composite, ou que des protubérances sur au moins l'une des surfaces ne permettent pas un contact glissant. Cela crée des pertes sous forme de particules, qui peuvent à leur tour entrer dans le mécanisme d'une usure à trois corps. Ce type d'usure est plus complexe ; il correspond à une usure provoquée par des corps de petite taille bloqués entre deux surfaces mobiles. Mais les effets sont globalement les mêmes qu'une usure à deux corps pour la surface impactée. L'usure par abrasion a notamment lieu lorsque les mâchoires supérieure et inférieure entrent en contact. Cela survient régulièrement de façon anodine au cours d'une journée, ou devenir pathologique dans les cas de bruxisme par exemple. L'usure à trois corps peut aussi survenir lors de la mastication, en particulier d'aliments durs, ou lors d'un brossage des dents inadapté.

L'usure d'un composite dentaire est particulière car il possède généralement autant de charges que de matrice en volume. La forme, la taille et la distribution des renforts impacte le taux d'usure, comme la composition de la matrice et la qualité de l'interface entre charges et matrice [Oli12]. Concrètement, l'usure abrasive est réduite lorsque le réseau de particules est plus compact [Bay92]. En effet, la matrice est ainsi moins accessible par le corps qui provoque l'usure. Plus le taux de conversion des monomères est important, plus la matrice est dure et son usure limitée [Tur05]. Enfin, une meilleure interface entre les charges et la matrice réduit aussi l'usure du composite [Nih08]. Ce dernier point est important car une bonne interface empêche les charges d'être facilement arrachées lors du contact. Or un arrachement de particules s'accompagne d'une part d'un nouveau relief (trou), et d'autre part de l'apparition de micro-fissures en périphérie de ce relief. Celles-ci sont des éléments fragilisateurs de la restauration, à la fois chimiquement (infiltration d'eau, d'enzymes et de bactéries) et mécaniquement (concentrations de contraintes en pointe de fissure qui peuvent finir par se propager brutalement). Enfin, les particules sont plus dures que la matrice et peuvent donc jouer le rôle de troisième corps dans un mécanisme d'usure à trois corps. Leur arrachement doit donc être évité.

III.3.2.b) Fatigue thermo-mécanique

Dépasser la contrainte maximale que peut supporter un matériau, mesurée par un essai *in-vitro*, n'est pas la seule façon de l'endommager. Des cycles de sollicitations répétées en-deçà de ce seuil de contrainte peuvent aussi aboutir à la création puis à la propagation de fissures : c'est le phénomène de fatigue (Figure 1.9.c). Dans la bouche, le phénomène de fatigue peut être d'origine mécanique ou thermique.

D'un point de vue mécanique, les impacts des dents les unes contre les autres lors de la mastication ou de la déglutition sont autant de sollicitations sur la restauration. Les frottements latéraux de dents sont aussi à prendre en compte. Söderholm a montré que le glissement de deux surfaces l'une contre l'autre entraîne une sollicitation en compression à l'amont du contact, et une zone de traction à l'arrière [Söd98]. D'un point de vue thermique, les matériaux réagissent à un changement de température par un changement de volume piloté par leur coefficient de dilatation thermique. La matrice et les charges ayant des coefficients différents, à la fois entre eux mais aussi de ceux des tissus naturels environnants, il se crée aussi des contraintes locales en réponse à des variations de température dans la bouche du patient. Quelle que soit la sollicitation, une restauration composite subit donc des cycles de traction-compression auxquels elle doit résister.

Ces cycles peuvent engendrer des micro-fissures sous la surface ou au cœur du matériau. Celles-ci fragilisent la restauration, qui est ensuite susceptible de s'user plus rapidement en surface, ou d'être traversée par une fissure macroscopique.

III.3.2.c) Usure corrosive

L'usure corrosive correspond à une attaque chimique de la surface du composite (Figure 1.9.d). Comme évoqué précédemment, l'environnement buccal est agressif : présence d'eau, de nourriture, de bactéries, etc. La surface de la restauration peut réagir avec ces éléments. La première conséquence principale est là encore la création de micro-fissures qui sont des portes d'entrée à l'absorption d'eau dans la matrice. La deuxième conséquence est la dégradation des propriétés de surface du composite. La surface devient en particulier moins dure et plus friable, donc plus susceptible d'être déformée ou abîmée par contact direct ensuite.

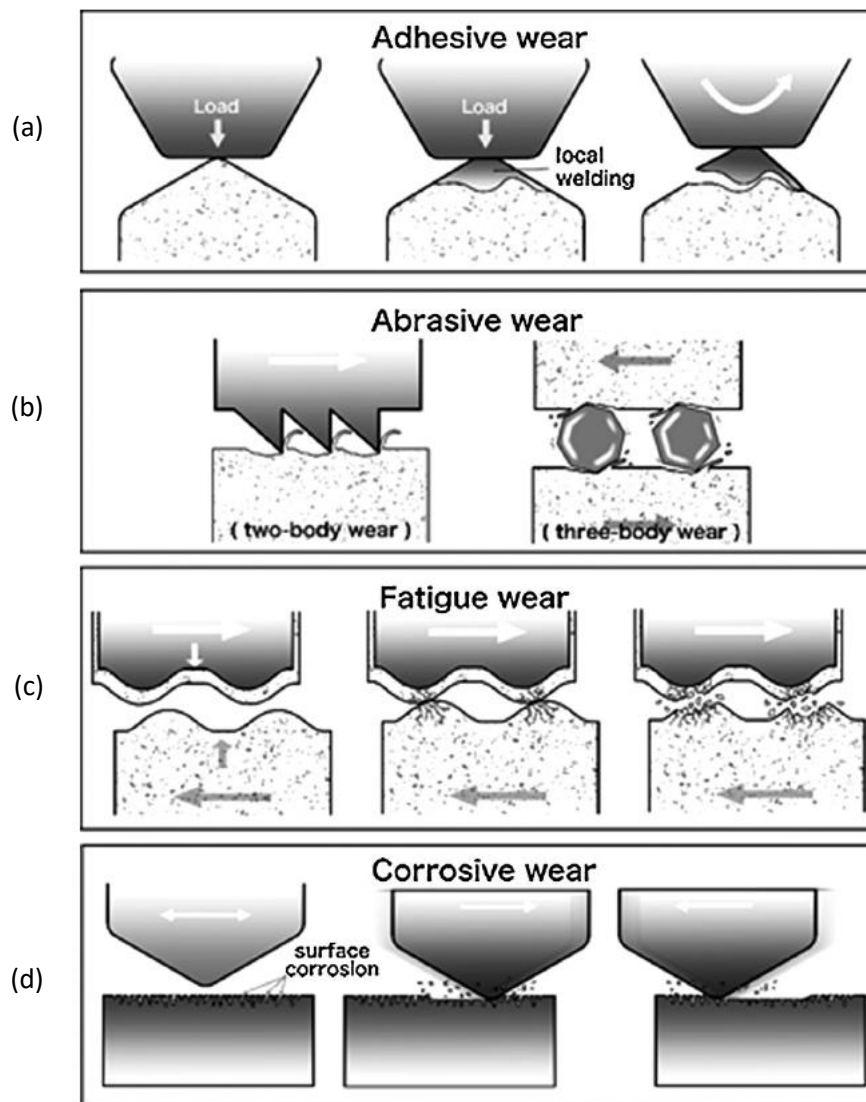


Figure 1.9 : Schéma des différents types d'usure que peut subir une restauration dentaire [Tsu18]

III.3.3) Dégradation chimique de la matrice et des agents de couplage

Dans la bouche ou lors d'expériences en laboratoire, les composites sont placés dans un environnement aqueux. Celui-ci agit sur les polymères et les interfaces par divers mécanismes : absorption d'éléments chimiques, gonflement, plastification du matériau, oxydation ou hydrolyse.

III.3.3.a) Absorption d'eau et d'enzymes

Un composite dentaire est un matériau poreux. Il existe des micro-porosités inhérentes à la manipulation de la résine fluide par le praticien et sa rétraction lors de la polymérisation. Des espaces intermoléculaires ne peuvent pas non plus être évités. Cette porosité permet aux molécules d'eau et aux protéines de s'infiltrer dans la matrice [Fer05]. Cette absorption est proportionnelle au caractère hydrophile de la matrice, qui dépend positivement de la proportion de diluants utilisés, comme le TEGDMA par exemple. L'ampleur de l'absorption et sa vitesse dépendent de la densité du réseau polymère et de l'existence de sites (comme les groupes éther du TEGDMA) capables d'accueillir les molécules d'eau. Il est important de polymériser suffisamment la matrice pour rendre le réseau suffisamment dense et lié, pour limiter l'absorption. Utiliser un agent réticulant hydrophobe est aussi important car la densité du réseau est directement liée à la concentration d'agents réticulants [Ari96]. Par ailleurs, un réseau poreux facilite non seulement l'absorption d'eau, mais aussi les mouvements de fluides dans le composite qui peuvent transporter d'autres éléments [Pac80].

Le taux de charges dans le composite est inversement proportionnel à la quantité d'eau qui peut être absorbée au total [Fer97]. Augmenter la quantité de charges est donc aussi intéressant dans cette optique. Cependant, il est important d'avoir une bonne qualité d'interface entre les charges et la matrice pour ne pas multiplier des chemins hydrophiles et hydrosensibles qui dégraderaient plus rapidement le matériau.

L'absorption aqueuse des composites commerciaux se chiffre entre 1 et 1,6% de leur masse totale [Fer97], ce qui correspond à entre 1 et 3,5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$. Selon la vitesse d'absorption, la saturation en eau est atteinte en une semaine à deux mois. Par ailleurs, augmenter le taux de charge ne modifie pas la vitesse d'absorption [Fer97].

III.3.3.b) Impacts de l'absorption

L'effet le plus instinctif de l'absorption d'eau est un gonflement de la matrice. Cependant, il n'est pas si marqué dans les faits [McC04]. Puisque l'eau peut s'insérer dans des porosités déjà existantes ou provoquer la dilution d'autres espèces chimiques, les variations de volume dues à l'absorption sont en réalité difficiles à prédire. Toute modification du volume va cependant entraîner une modification des contraintes internes au matériau. Si cela peut soulager certaines surcontraintes locales dues au retrait de polymérisation, d'autres peuvent au contraire se créer dans des zones qui se retrouveraient comprimées.

Une autre conséquence de l'absorption d'eau est une plastification de la matrice. L'eau s'attaque aux liaisons les plus faibles entre les chaînes de polymères. Celles-ci ne sont alors plus liées entre elles et peuvent bouger les unes par rapport aux autres. Il en résulte un ramollissement irréversible de la matrice.

Enfin, la présence d'eau et d'enzymes retenues au cœur du composite entraînent surtout des réactions chimiques avec les polymères [Fer05]. L'hydrolyse est une réaction par laquelle une liaison covalente est rompue par l'action d'une molécule d'eau. Les réactions enzymatiques ont quant à elles une origine biologique. Ces deux réactions sont favorisées par la température relativement élevée du

corps humain. Les groupes fonctionnels sont particulièrement attaqués, mais aussi les chaînes des squelettes des molécules qui peuvent être rompues. Les produits de ces réactions sont des molécules comme des acides ou des alcools. Les diluants, hydrophiles, sont particulièrement sujets à l'hydrolyse [Mun90]. Les silanes utilisés pour améliorer l'adhésion entre les charges et la matrice le sont aussi.

Cette apparition de molécules plus petites fragilise d'une part le réseau polymère, et d'autre part entraîne une dilution de certaines d'entre elles qui sont libérées dans l'organisme. La conséquence indirecte est une augmentation de la porosité du matériau qui entraîne aussi le relargage de monomères qui n'ont pas initialement réagi lors de la polymérisation. Plusieurs études ont mesuré que jusqu'à 10% de ces monomères pouvaient être libérés dans l'organisme [Ino82, Fer94, Tan91]. Des monomères comme le bisphénol-A sont ainsi relargués dans l'organisme, ce qui menace aussi la biocompatibilité du matériau.

D'un point de vue mécanique, la dégradation du matériau et l'augmentation de la porosité induite le rendent moins résistant. Ferracane a aussi montré qu'augmenter la perméabilité d'un composite entraînait une augmentation de ses contraintes internes [Fer16]. Les propriétés mécaniques globales diminuent et la restauration est plus sensible aux phénomènes d'usure. Il en résulte un matériau qui peut plus facilement casser ou bouger face aux sollicitations que subit une restauration dentaire.

III.3.4) Enjeux sociétaux

L'apparition fréquente des lésions carieuses et les complications qui peuvent survenir sur les restaurations font de ce soin un enjeu sociétal majeur. Cette pathologie est la plus universelle. Dans le monde, plus d'une personne sur deux a eu au moins une lésion carieuse dans sa vie [Bag09, gbd17]. Ces chiffres explosent dans les pays les plus développés où les produits trop sucrés sont plus présents dans l'alimentation. Ainsi, en France, plus de neuf personnes sur dix auraient eu une lésion carieuse selon les chiffres IPSOS de 2013.

L'éviction du tissu carieux et sa restauration est donc l'intervention la plus répandue à travers le monde [gbd17]. Dans les pays les plus développés, on considère que 5% des dépenses totales de santé concernent le traitement des lésions carieuses [OMS18]. Aux États-Unis, les chirurgiens-dentistes font plus de 122 millions de restaurations par des composites par an [Bag09]. Les composites dentaires représentent là-bas un marché de plus de 50 M\$.

Ces chiffres sont d'autant plus importants que les restaurations ont un taux d'échec annuel d'environ 2%. Plus concrètement, les chirurgiens-dentistes passent donc presque autant de temps à ré-intervenir sur des restaurations anciennes (antérieures) qu'à soigner des caries primaires. Toujours aux États-Unis, l'Institut National de la Santé a annoncé que les reprises d'anciennes restaurations coûtaient à elles seules 5 milliards de dollars par an, ce chiffre datant de 2001 [Jok01]. Par ailleurs, les lésions carieuses étant de plus en plus répandues, les interventions se multiplient chez les chirurgiens-dentistes. Il n'est pas toujours possible d'avoir un dépôt ou un temps de polymérisation optimisé. Cela entraîne parfois des restaurations plus fragiles, plus susceptibles de provoquer des échecs cliniques, et donc des interventions de reprises qui entretiennent ce cercle vicieux [Zor15].

Par ailleurs, plus les interventions se multiplient sur une même dent, plus les chirurgies sont lourdes, intrusives et coûteuses. Cela peut d'une part contribuer à une défiance vis-à-vis des dentistes. Du point de vue du budget, 35% des français ont déjà renoncé à des soins dentaires en raison de leur coût [IFOP13]. Améliorer la qualité du soin des lésions carieuses revient donc à améliorer la relation patient-praticien et limiter les coûts pour toutes les parties.

Enfin, d'un point de vue industriel, il est aussi intéressant de limiter les coûts de développement et de mise sur le marché. Les grandes compagnies tendent à commercialiser beaucoup de nouveaux produits pour rester toujours à la pointe des développements. Cependant les phases de tests ne sont pas toujours poussées comme elles le devraient, et cela peut aboutir à des retraits rapides des produits du marché. Par exemple, le composite Ariston® produit par Ivoclar Vivadent, a été commercialisé en masse mais retiré moins de deux ans après car de nombreux événements indésirables étaient survenus [Too16]. Ces situations affectent à la fois le budget et l'image des fabricants, mais sont toutefois de plus en plus rares car les nouvelles Autorisations de Mise sur le Marche (AMM) sont de plus en plus réglementées. De leur côté, les plus petites entreprises doivent se limiter en nombre de produits mis sur le marché et doivent donc porter une attention toute particulière à leur qualité pour gagner des parts de marché. Ces exigences nécessitent des phases de recherche et développement très coûteuses qui peuvent devenir problématiques pour ces petites entreprises. Dans les chapitres à venir, nous allons apporter notre pierre à l'édifice, en présentant un certain nombre d'outils, tant expérimentaux que numériques, qui visent à mieux comprendre le comportement et le vieillissement des composites afin de faciliter la mise au point de nouveaux composites dentaires toujours plus performants et durables.

Chapitre 2 : Élaboration d'un protocole expérimental fiable et reproductible

Introduction

Pendant cette thèse, les essais menés sur les matériaux composites ont été réalisés exclusivement en laboratoire. Aucune implantation, utilisation ou restauration des pertes de substances dentaires *in-vivo* n'a été effectuée. Les recherches bibliographiques effectuées tout au long de ces trois années ont mis en évidence que les techniques d'essai sur les composites dentaires pouvaient être très différentes d'une étude à l'autre. Parfois les mêmes conditions expérimentales apparentes donnent des résultats différents d'une étude à l'autre. L'existence de nombreuses variables dans le protocole de préparation des échantillons et de plusieurs types de tests rend obligatoire une bonne maîtrise des procédés utilisés. Le but de ce deuxième chapitre est d'étudier l'influence des sources potentielles de variation des essais mécaniques réalisés sur des composites dentaires, afin de proposer un protocole reproductible pour les campagnes expérimentales suivantes.

I)) Bibliographie

I.1) Corrélation des propriétés mécaniques avec les échecs cliniques

Les matériaux sont caractérisés par de nombreuses propriétés mécaniques. Cependant, toutes ne sont pas toujours pertinentes à mesurer. Nous avons vu dans le chapitre 1 que les causes des interventions de reprise d'une restauration en raison d'une faiblesse mécanique du matériau étaient principalement une fracture ou une usure du composite. Les propriétés mécaniques sur lesquelles se concentrer lors des campagnes expérimentales doivent donc avoir un lien direct avec ces deux modes d'endommagement. Ferracane [Fer13] a évalué l'importance de certaines propriétés *in-vitro* vis-à-vis de la durabilité des restaurations *in-vivo*, mêlant ses propres recherches bibliographiques et son expérience de praticien.

- La contrainte à rupture est la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de céder. Elle varie selon le mode de sollicitation du composite (compression, flexion ou traction, pour les plus courants). Bien qu'intuitivement on puisse s'attendre à ce que la contrainte en compression joue un rôle important du fait de la mastication qui tend à comprimer les dents, elle semble en réalité peu liée aux échecs cliniques. Les composites sont en effet plus fragiles lorsqu'ils sont sollicités en traction, tout comme le sont d'ailleurs l'émail et la dentine. Du fait principalement de la géométrie des dents, une restauration peut localement subir des efforts plus complexes incluant des contraintes de traction et de flexion. Il ressort alors qu'une bonne tenue en service est fortement corrélée à une contrainte maximale en flexion élevée du composite. La contrainte à rupture en traction est importante également mais apparaît moins corrélée aux échecs cliniques [Fer13].
- La ténacité est la capacité qu'a un matériau à s'opposer à la propagation d'une fissure en son sein. Cette propriété est fortement corrélée avec une bonne tenue en service de la restauration [Fer13].
- Les tests d'usure et de résistance à la fatigue sont très importants pour évaluer la résistance du composite aux contraintes répétées *in-vivo*. Cependant, ces propriétés sont difficiles à mesurer expérimentalement [Fer13].
- Enfin, si la dureté et la rigidité du composite semblent intuitivement importants pour maintenir la forme de la restauration, en pratique, ces propriétés sont elles aussi peu corrélées avec les échecs cliniques [Fer13].

Puisque les tests de résistance à l'usure sont difficiles à mettre en place, Ferracane a aussi évalué la corrélation (à travers l'estimation du coefficient de Pearson) entre certaines propriétés *in-vitro* et

l'usure après un an de 13 composites hybrides (combinaison de micro- et nano-charges) (Figure 2.1) [Fer13]. Ille a quant à elle mesuré des propriétés macroscopiques en flexion (contrainte à rupture en flexion, module élastique), microscopiques en micro-indentation (dureté, micro-module et fluage) et nanoscopiques par AFM (module complexe, facteur de perte) sur un même composite pour différents protocoles de vieillissement (Figure 2.2) [Ili09]. Ces corrélations sont basées uniquement sur des résultats expérimentaux sans qu'aucune théorie n'ait été proposée pour justifier les relations.

Coefficient de Pearson	Ténacité	Module élastique	Contrainte max flexion	Dureté Knoop	Usure
Degré de Conversion	0,20	0,08	0,07	0,23	0,07
Ténacité		0,47	0,78	0,66	0,90
Module élastique			0,69	0,91	0,40
contrainte max flexion				0,62	0,74
Dureté Knoop					0,56

Figure 2.1 : Corrélation entre différentes propriétés macroscopiques à partir des données de Ferracane [Fer13]. Une échelle de couleur indique si les propriétés sont bien corrélées (en vert) ou décorrélées (en rouge).

		Macro	Micro		Nano		
<i>Coefficient de Pearson</i>		Macro-E	Dureté	Micro-E	Fluage	Module complexe	Facteur de perte
Macro	Contrainte max flexion	0,73	0,74	0,78	0,76	0,30	0,34
	Macro-E		0,39	0,56	0,58	0,05	0,34
Micro	Dureté			0,90	0,68	0,53	0,45
	Micro-E				0,55	0,32	0,37
	Fluage					0,36	0,45
Nano	Module complexe						0,53

Figure 2.2 : Corrélation entre certaines propriétés macro-, micro- et nano-scopiques des composites dentaires à partir des données d'Ilie [Ili09]. Une échelle de couleur indique si les propriétés sont bien corrélées (en vert) ou décorrélées (en rouge).

De l'étude de Ferracane, il ressort que la ténacité et la contrainte de flexion sont les deux propriétés les mieux corrélées à la résistance à l'usure du matériau. On retrouve ici les trois propriétés mentionnées précédemment comme les plus importantes pour la tenue en service d'une restauration. D'après l'étude d'Ilie, la contrainte de flexion est aussi bien corrélée aux propriétés macroscopiques et microscopiques, prises séparément. Enfin, des deux études, il ressort une excellente corrélation entre le module élastique et la dureté. Ces propriétés ne sont toutefois pas un bon indicateur de la résistance à l'usure. Enfin, les propriétés nanoscopiques mesurées à l'AFM et le degré de conversion de la matrice apparaissent au contraire très peu liées aux autres propriétés mécaniques, et en particulier à l'usure et au module de flexion.

De ces études, il apparait donc pertinent, si l'on souhaite corréler des mesures expérimentales aux échecs cliniques, de mesurer au moins l'une des propriétés suivantes : la contrainte de flexion, la ténacité ou la résistance à l'usure des composites. Le test de flexion est le plus facile à mettre en place.

1.2) Tests mécaniques classiquement effectués sur les composites dentaires

Plusieurs tests mécaniques sont couramment appliqués aux matériaux dentaires. Ils sont décrits dans cette section.

1.2.1) Tests de flexion

Tout d'abord, la norme ISO 4049 relative aux matériaux de restauration à base polymère en dentisterie ne détaille que le test de flexion 3 points pour remonter aux propriétés mécaniques du matériau [ISO49]. Il s'agit en effet du test le plus répandu dans les études dentaires, notamment car les propriétés en flexion sont effectivement une bonne indication de la performance d'un composite. Cependant, la contrainte à rupture en flexion n'est pas une propriété intrinsèque du matériau ; elle dépend de la configuration du test. Trois tests de flexion sont régulièrement utilisés, que ce soit dans le domaine dentaire ou les autres. Il s'agit du test de flexion 3 points, 4 points ou biaxial. Chacun présente des avantages et des inconvénients.

Pour un test de flexion 3 points (Figure 2.3.a), un échantillon parallélépipédique repose sur deux supports cylindriques. Un troisième cylindre vient appuyer au centre de cet échantillon sur la face opposée. Ce faisant, il crée un effort de compression au-dessus de la fibre neutre et de traction en-dessous. L'essai s'arrête quand une fissure s'amorce au niveau de la face sollicitée en traction et se propage dans l'épaisseur. La barrette de flexion doit notamment respecter un ratio longueur sur hauteur suffisamment élevé (souvent supérieur à 10) pour éviter d'engendrer des efforts de cisaillement dans l'échantillon [Cou80].

L'échantillon de flexion 4 points (Figure 2.3.b) est identique à celui de flexion 3 points et repose sur les mêmes supports. La différence est que l'effort est appliqué par deux rouleaux dans une configuration symétrique. La distance entre les rouleaux en mouvements doit être comprise entre la moitié et le quart de la distance inter-supports [Sae16]

Enfin, le test biaxial nécessite des échantillons cylindriques aplatis (Figure 2.3.c). L'échantillon repose sur un anneau ou sur trois boules équiréparties sur cet anneau. L'effort est appliqué depuis la face opposée par un autre anneau plus petit, ou une autre boule si un contact ponctuel est souhaité.

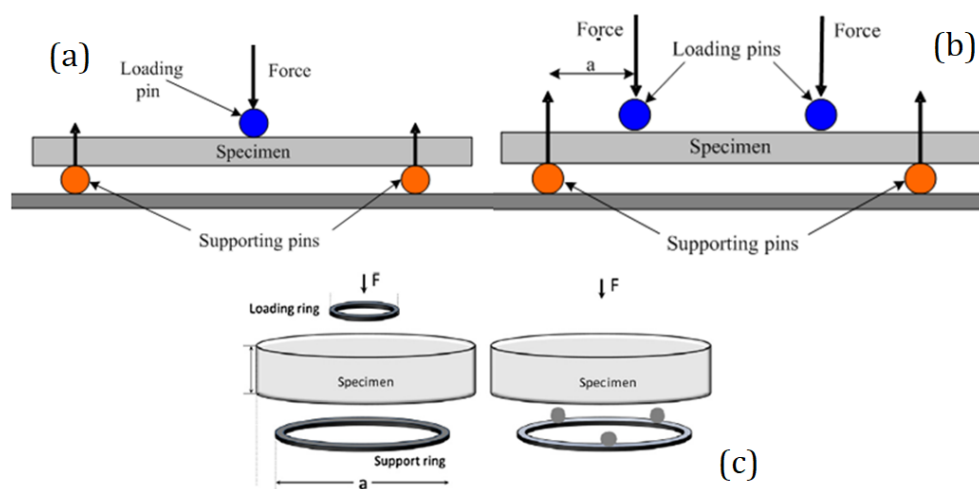


Figure 2.3 : Configuration schématisée des tests de flexion 3 points (a), 4 points (b) et biaxial (c)

Le test biaxial présente l'avantage de fournir des résultats moins dispersés que ses homologues [Pal05]. De par la distribution relativement uniforme et localisée des contraintes, l'essai est quasiment indépendant de la qualité de surface du composite. À l'inverse, les tests uniaxiaux sont sensibles à la

présence de micro-fissures sur leur face sollicitée en traction, qui peuvent engendrer une rupture précoce de l'échantillon [Ili17]. L'inconvénient principal du test biaxial est la difficulté pour mesurer précisément les déformations dans le matériau. Dans le cas de supports et de chargement sous forme d'anneaux, les contacts avec le composite doivent être parfaits pour ne pas engendrer de cisaillement dans l'échantillon.

Les matériaux composites présentent l'avantage de pouvoir facilement être polymérisés sous la forme de barrettes de flexion 3 ou 4 points. Entre les deux, le test de flexion 4 points engendre des contraintes plus uniformément réparties entre les deux cylindres mobiles. La fissuration se produisant dans cette zone centrale, les contraintes à rupture relevées sont a priori plus précises car elles sont peu dépendantes du point exact de l'initiation de la fissure. Pour le test 3 points en revanche, les contraintes sont très localisées sous la panne centrale et diminuent vite en s'éloignant (Figure 2.4) [Sae16]. Or bien que la rupture se propage dans la zone centrale, elle peut ne pas s'amorcer exactement à la verticale de la panne centrale (en cas de défaut décalé légèrement décalé par exemple). Dans ce cas et contrairement au test 4 points, la contrainte locale à l'origine de l'amorçage de la fissure est inférieure à celle calculée au milieu de l'échantillon [Ili17]. Il pourrait donc apparaître un biais dans les données.

Les simulations et l'expérience révèlent que les échantillons de flexion 4 points atteignent les niveaux de contraintes les moins élevés [Sae16]. Expérimentalement, les échantillons ont donc tendance à casser plus tôt, ce qui ne permet pas d'observer le comportement des composites pour des contraintes élevées qu'elles sont susceptibles de devoir supporter en bouche. Par ailleurs, les résultats sont parfois décorrélés de ceux en flexion 3 points et biaxiale, qui montrent quant à eux des tendances similaires [Ili17].

Le Tableau 2.1 regroupe les avantages et inconvénients des trois essais de flexion les plus utilisés. Pour sa facilité de mise en œuvre, le test de flexion 3 points est le seul iso-normé [ISO4049]. Il est de fait le plus utilisé dans le domaine des matériaux dentaires, et offre le plus de possibilités de comparaison de résultats expérimentaux avec des études déjà existantes.

	3 points	4 points	biaxial
Avantages	ISO-normé (4049) Facilité de mise en pratique	Contrainte homogène Pas de cisaillement	Indépendance vs qualité de surface
Inconvénients	Contrainte localisée	Rupture précoce des échantillons	Mesure des déformations

Tableau 2.1 : Résumé des avantages et des inconvénients des trois configurations classiques du test de flexion

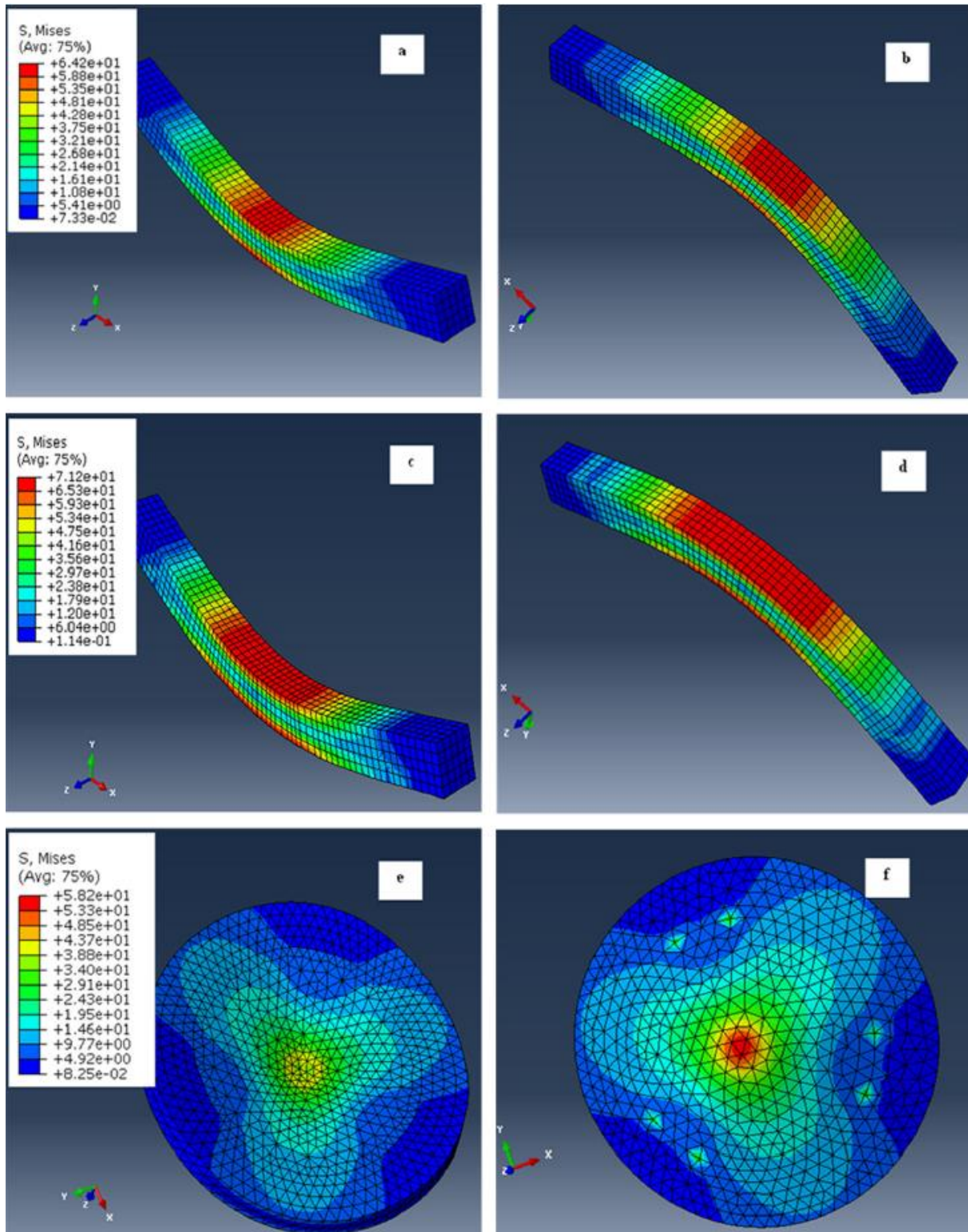


Figure 2.4 : Répartition des contraintes dans les échantillons de flexion 3 points (a,b), 4 points (c,d) et biaxiaux (e,f) estimées par simulation numérique [Sae16]

1.2.2) Essais de micro- et macro-indentation

Contrairement au test de flexion, l'essai d'indentation permet de mesurer la dureté d'un échantillon, qui est une propriété de surface. Un test d'indentation consiste à enfoncer une pointe dure, souvent en diamant, dans un matériau, puis de mesurer la force appliquée ou la taille de

l'empreinte laissée afin de calculer sa dureté. Ce test est couramment utilisé mais il en existe de nombreuses variantes, à l'échelle macroscopique comme microscopique.

Le type de dureté diffère selon la géométrie de la pointe d'indentation. Les duretés Berkovich (pointe pyramidale à base triangulaire, Figure 2.5), Vickers (pointe pyramidale à base carrée), Knoop (base losange avec rapport 7 :1 des diagonales) et Barcol (cône tronqué) sont régulièrement utilisées. De par sa construction (seulement trois faces convergentes contre quatre pour Vickers et Knoop), les pointes Berkovich sont moins susceptibles de présenter un défaut de pointe [N'J15]. Les pointes Vickers ou Knoop peuvent au contraire avoir une ligne plutôt qu'une pointe au sommet, ce qui modifie les calculs des propriétés. Pour ces raisons, la pointe Berkovich est souvent privilégiée pour de la micro-indentation, et en particulier dans les tests dentaires.

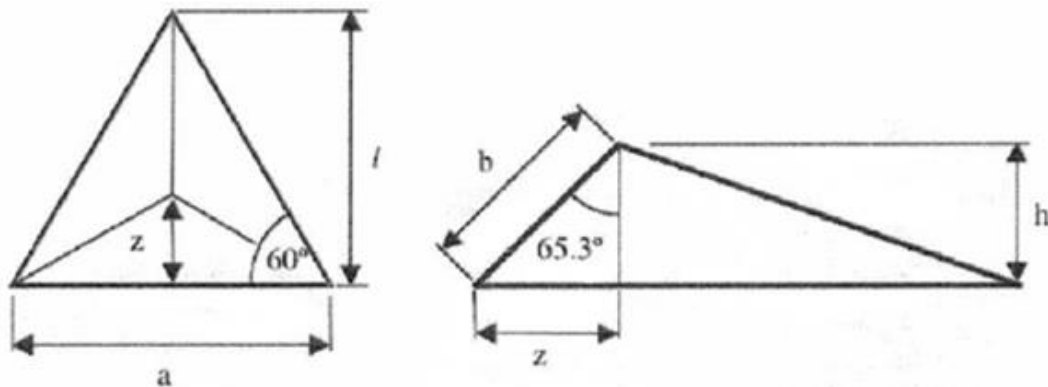
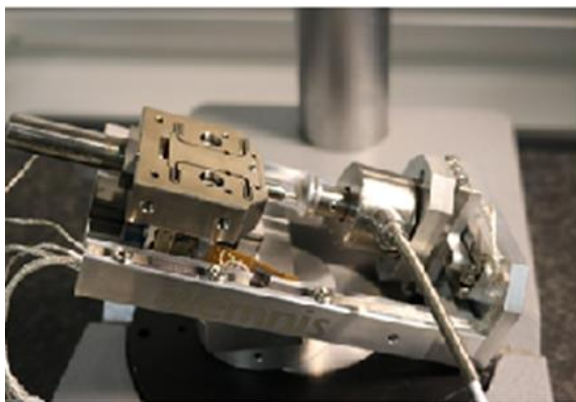
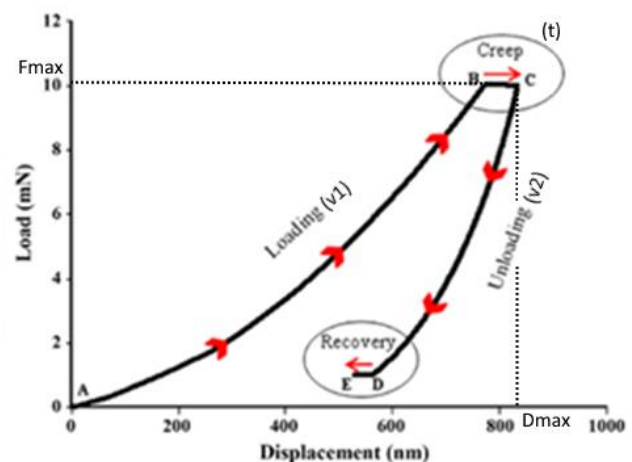


Figure 2.5 : Géométrie d'une pointe Berkovich utilisée pour des tests d'indentation [Gui12]

Pour des raisons pratiques, le contrôle en force est le plus souvent privilégié par rapport au contrôle en déplacement. Quatre phases peuvent être distinguées durant l'essai (Figure 2.6) [El-12]. La première phase, de « chargement », consiste à enfoncer la pointe dans la matière avec une vitesse de chargement constante. Une phase de « maintien » à la force maximale est ensuite nécessaire pour éliminer les effets de fluage [Reg09]. La phase de « retrait » consiste à retirer la pointe du matériau, là aussi à vitesse constante. Si l'on s'intéresse aux propriétés viscoélastiques, une quatrième phase peut s'ajouter, qui correspond à un « maintien à force constante mais faible » avant de retirer définitivement la pointe du matériau. Il est à noter que les deux paliers s'effectuent à force constante mais pas à contrainte constante, car la surface de contact avec la pointe peut varier significativement durant ces phases.



(a)



(b)

Figure 2.6 : (a) Dispositif de micro-indentation et (b) évolution typique d'une courbe Force/Déplacement d'un essai d'indentation

Chaque configuration d'indentation (Berkovich, Vickers, Knoop, Barcol...) donne des résultats de dureté différents [Yov06, Bro17]. Cependant, avec les précautions adaptées à chaque pointe, aucune méthode n'est meilleure qu'une autre. Il n'a par ailleurs pas été trouvé de formule universelle de corrélation entre les résultats donnés par chaque type d'indentation ; celles-ci sont plutôt empiriques et propres à chaque matériau [Bro17]. Une vérité se retrouve cependant systématiquement pour tous les types de matériaux et de pointes : moins la profondeur de pénétration est importante, plus la dureté est élevée.

Ce phénomène est contraire à la théorie qui prévoit une dureté indépendante du niveau d'effort ou de pénétration. Les explications sont nombreuses sans pour autant qu'un consensus se dégage [Bro17]. Certains auteurs avancent un artefact dû à une mauvaise précision dans le cas de mesures optiques, ou une mauvaise préparation de surface [Van12]. D'autres mentionnent des propriétés intrinsèques du matériau [Hua06]. À plus petite échelle et force appliquée, les mouvements des chaînes polymères (ou des dislocations dans le cas de métaux par exemple) sont restreints, ce qui entraîne une réponse élastique plus forte. Aussi, solliciter un volume de matière plus important augmente la probabilité d'appuyer sur des défauts qui fragilisent le matériau.

Par ailleurs, pour un matériau composite, une macro-indentation renverra les propriétés du composite global alors qu'on pourra obtenir une dispersion des résultats plus importante à plus faible échelle. En effet, le taux de charges local est d'autant plus aléatoire lorsque la zone considérée est petite. Moins une nano-indentation pénètre dans la matière, plus elle en sollicite un petit volume, d'où la nécessité de réaliser plus d'essais en nano-indentation pour obtenir les propriétés moyennes du composite.

1.3) Exploitation des résultats pour les principaux essais retenus pour l'étude

1.3.1) *Test de flexion 3 points*

1.3.1.a) Calcul de la déformée de la poutre

En raison de sa facilité de mise en œuvre et d'analyse complète, ainsi que des nombreuses comparaisons possibles avec la littérature, nous avons choisi de privilégier l'usage du test de flexion 3 points durant cette thèse. Pour exploiter cet essai, nous nous sommes basés sur le travail de Courbon [Cou80], auquel le lecteur pourra se référer pour obtenir de plus amples informations.

Le système peut être assimilé à une poutre de longueur L et de hauteur h , qui repose sur deux appuis A et B distants d'une longueur L . Une force F est appliquée linéairement en son milieu. En deux dimensions, la Figure 2.7 schématise la situation.

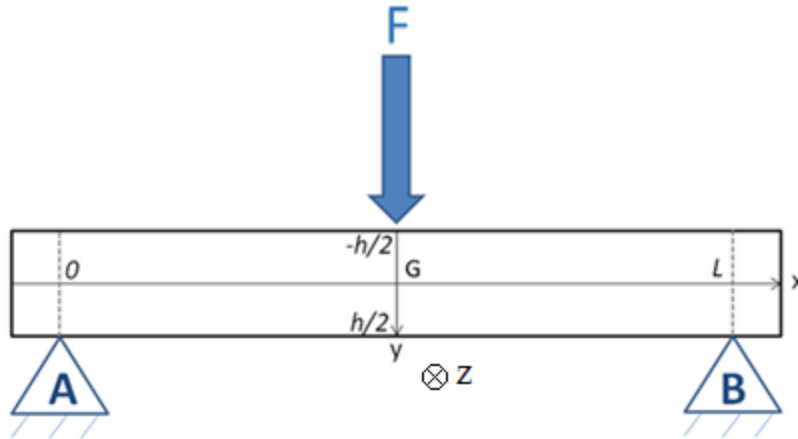


Figure 2.7 : Schématisation 2D de l'essai de flexion 3 points

Le déplacement de la panne centrale se fait à une vitesse constante, suffisamment faible pour considérer un système statique à tout instant. Dans ces conditions, la force de réaction verticale des supports vaut :

$$R_A = R_B = \frac{F}{2} \quad (2.1)$$

Toute section de poutre est en équilibre à tout instant. Au sein de la moitié gauche de la poutre, l'équilibre des contraintes sur une section d'abscisse x ($\in [0 ; L/2]$) donne :

$$\sigma_{xx}(y) = -\frac{M_{fz}}{I_{Gz}} y \quad (2.2)$$

où :

- σ_{xx} est la contrainte normale à la section choisie.
- M_{fz} est le moment fléchissant de la poutre. Il vaut $(Fx/2)$ à gauche de la panne centrale.
- I_{Gz} est le moment quadratique d'axe (Gz) , G étant le centre de gravité de l'échantillon. Pour une poutre rectangulaire, il vaut $bh^3/12$.

La flèche est le déplacement vertical d'un point de la surface externe de la poutre (Figure 2.8). Cette valeur dépend de l'abscisse où l'on se place. Elle est notée f à tout instant. L'équation (2.2) peut se réécrire grâce à la loi de Hooke et à l'expression de la déformation :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = -\frac{M_{fz}}{EI_{Gz}} \quad (2.3)$$

Lorsque $x = 0$, la flèche est nulle car la poutre repose sur les supports. Lorsque $x = L/2$, la flèche est maximale et sa dérivée est nulle car on est au centre de la poutre. En utilisant ces conditions aux limites et en effectuant une double intégration, l'équation de la flèche est obtenue :

$$f = \frac{F}{4 * EI_{Gz}} x * \left(-\frac{x^2}{3} + \frac{L^2}{4} \right) \quad (2.4)$$

Au centre de l'échantillon, la flèche est maximale et correspond au déplacement de la panne centrale :

$$f_{max} = \frac{FL^3}{48 * EI_{Gz}} \quad (2.5)$$

L'équation (2.4) peut donc se réécrire en fonction de f_{max} (2.6). L'allure de la poutre pour une valeur arbitraire du déplacement est donnée par la Figure 2.8.

$$f(x) = f_{max} * \left(-4 * \frac{x^3}{L^3} + 3 * \frac{x}{L}\right) \quad (2.6)$$

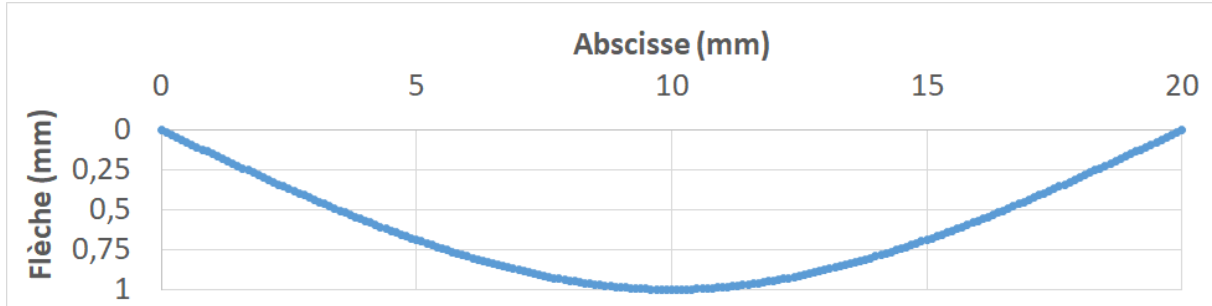


Figure 2.8 : Allure de la déformée de la poutre sur sa longueur pour une valeur arbitraire du déplacement de la panne centrale.

I.3.1.b) Expression du module élastique

Le module élastique caractérise la rigidité d'un matériau dans son domaine élastique. Pour une même contrainte imposée, un matériau dont le module est plus élevé se déformera moins. On dit qu'il est plus rigide. C'est une propriété intrinsèque du matériau. Dans le cas d'un essai de flexion 3 points, le module E se calcule à partir de la force et du déplacement mesurés au cours de l'essai [Sch10] (Figure 2.9).

$$E = \frac{L^3 * \left(\frac{dF}{df_{max}}\right)_{él}}{4bh^3} \quad (2.7)$$

Comme dans la section précédente :

- L est la distance inter-appuis
- b est la largeur de la barrette
- h est l'épaisseur de la barrette
- $\left(\frac{dF}{df_{max}}\right)_{él}$ est la dérivée de la force par rapport au déplacement tant que le comportement du matériau est élastique

I.3.1.c) Calcul de la contrainte et de la déformation maximale de la barrette

En remplaçant M_{fz} et I_{Gz} par leurs expressions dans l'équation (2.2), la contrainte dans une section de la moitié gauche de la poutre s'exprime par :

$$\sigma_{xx}(x, y) = \frac{6F}{bh^3} * xy \quad (2.8)$$

Cette valeur est maximale lorsque x et y sont maximaux, soit en $L/2$ et $h/2$. Ce point est situé à la verticale de la panne centrale, sur la surface sollicitée en traction. La contrainte maximale d'un essai de flexion 3 points s'exprime donc en fonction des paramètres d'essais par :

$$\sigma_{3p}^{max} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.9)$$

D'après la loi de Hooke et en remplaçant le module élastique par son expression (2.7), on peut remonter à la valeur de la déformation en fonction de la pente de la courbe Force-Déplacement dans le domaine élastique. En écartant les biais d'essai, cette relation est linéaire tant que le comportement est élastique linéaire, soit égal à F/f_{max} . Il vient :

$$\varepsilon_{3p}^{max} = \frac{\sigma_{3p}^{max}}{E} = \frac{6h}{L^2} \frac{F}{\left(\frac{dF}{df_{max}}\right)_{el}} = \frac{6hf_{max}}{L^2} \quad (2.10)$$

On peut noter que la déformation s'exprime aussi par $\varepsilon(x, y) = y \frac{d\theta}{dx}$, où $\theta(x)$ est l'angle entre le vecteur normal à la face externe de la poutre et l'axe vertical. Par des considérations géométriques, il est possible de retrouver les formules (2.9) et (2.10). La démonstration est proposée dans l'annexe 2.1.

1.3.1.d) Contrainte et déformation à rupture

Les courbes contrainte-déformation d'un essai de flexion sont tracées en fonction des formules (2.9) et (2.10). La contrainte à rupture est la contrainte maximale que peut supporter le matériau avant de céder, c'est-à-dire d'être traversé par une fissure. Cette rupture se remarque par une chute brutale de la contrainte sans progression de la déformation. La grande majorité des composites dentaires ayant un comportement d'apparence fragile, l'échantillon casse entièrement sans reprise de contrainte ensuite. La contrainte et la déformation à rupture correspondent donc exactement aux valeurs maximales atteintes par l'échantillon lorsqu'il casse.

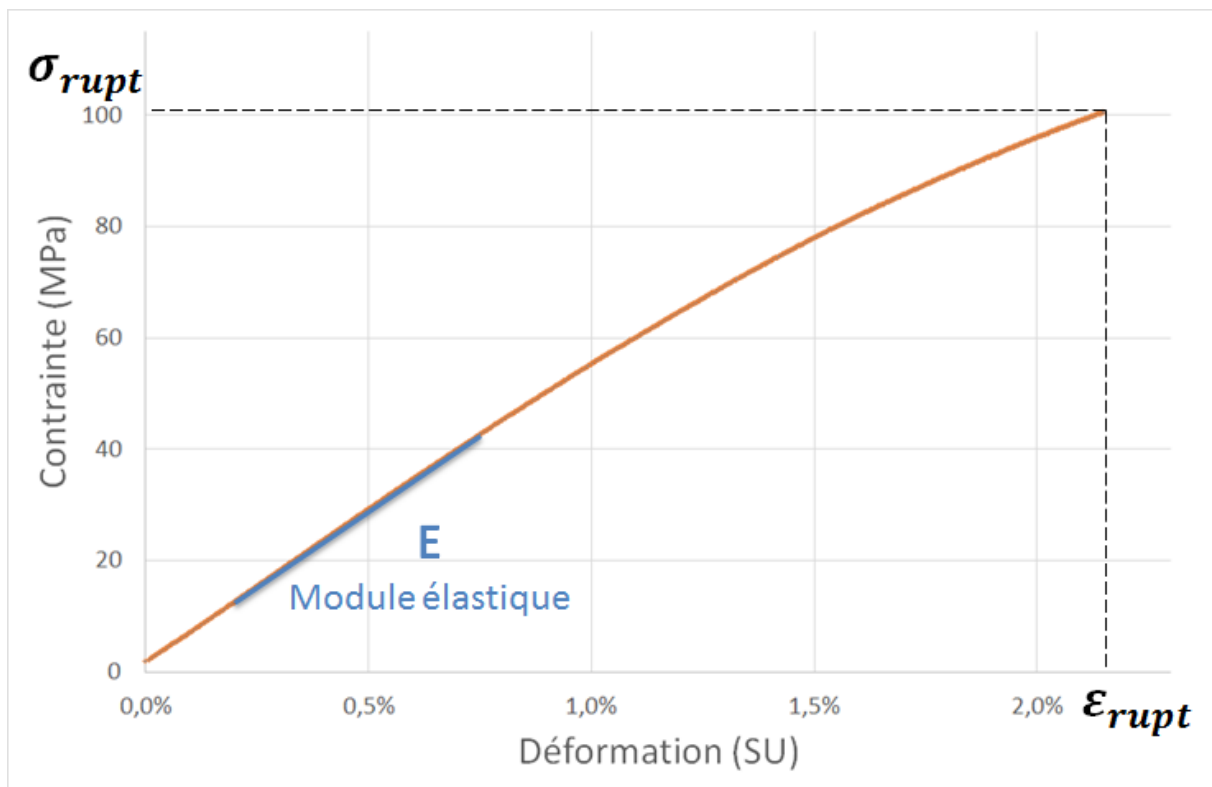


Figure 2.9 : Identification des propriétés mécaniques principales à partir de la courbe contrainte-déformation d'un essai de flexion

Le module élastique est une conséquence macroscopique de la force des liaisons atomiques de la matière. Des liaisons plus fortes nécessiteront plus d'énergie pour que leur longueur d'équilibre soit modifiée, entraînant un module élastique plus élevé. Dans un composite, la qualité de la liaison entre

la matrice et les renforts, entre autres, impacte aussi le module. La contrainte à rupture est quant à elle dépendante des propriétés microscopiques, mais aussi de la qualité de surface de l'échantillon. En effet, un micro-défaut sur la face sollicitée en traction engendre une concentration de contrainte locale. Celle-ci est particulièrement forte en pointe de fissure. Ces défauts correspondent à des zones de faiblesse à partir desquelles une fissure macroscopique peut plus facilement se propager.

I.3.1.e) Limites de la théorie

Les calculs présentés ci-avant sont basés sur la théorie des poutres. En particulier, il est supposé qu'aucun effort de cisaillement n'apparaît dans la barrette au cours de l'essai de flexion. Ce type d'effort est possible lorsque la configuration de l'essai ne concorde pas avec la géométrie théorique par exemple (par exemple, non-respect de la perpendicularité de la panne centrale et de sa direction d'avance par rapport à l'échantillon...) ou que les contacts entre l'échantillon et les rouleaux ne sont pas parfaitement glissants. Ces conditions ne peuvent pas être parfaitement respectées dans la réalité. Or le cisaillement doit être évité pour des calculs corrects. C'est pour cette raison qu'il est recommandé de fabriquer des éprouvettes dont l'épaisseur est au moins dix fois inférieure à la longueur inter-appuis. C'est le cas pour la norme ISO 4049 qui impose une épaisseur de 2 mm et une distance inter-appuis de 20 mm.

On appelle section droite l'intersection entre la poutre et un plan perpendiculaire à l'axe de cette poutre au repos. Pendant l'essai, l'hypothèse de Bernoulli doit être respectée : les sections droites restent planes et perpendiculaires à l'axe de la poutre, même déformée. La théorie se base aussi sur l'hypothèse des petites déformations. Celle-ci implique que le rayon de courbure de la poutre doit rester grand par rapport à la longueur de la poutre. Dans le cas d'essais de flexion sur des composites dentaires peu chargés, cela n'est pas forcément le cas quand le déplacement vertical dépasse le millimètre.

L'inconvénient des grandes déformations est également les grandes contraintes qu'elles provoquent dans le matériau. Celles-ci créent de la plastification locale irréversible. Or la théorie des poutres est basée sur des principes d'élasticité linéaire et isotrope des matériaux.

Enfin, un autre biais est le volume des rouleaux (de diamètre 1 mm) qui servent de support. Les calculs supposent que les appuis restent ponctuels et verticaux au cours de l'essai. Ce n'est pas le cas lorsque la poutre se courbe. Une composante latérale dans la réaction du support prend de l'importance au cours de l'essai. Empiriquement, nous avons constaté que, pour des grandes déformations, la courbure est plus importante qu'en théorie proche de la panne centrale, et plus faible lorsqu'on se rapproche des supports (en forme de « V » aplati en quelque sorte).

Ces remarques impliquent que la courbe contrainte-déformation d'un essai de flexion perd en précision à mesure que la contrainte augmente, sans que l'on puisse prédire son impact réel sur les valeurs numériques de la contrainte et de la déformation à rupture. Les comparaisons relatives entre les séries expérimentales sont en revanche toujours valides. Le module élastique est quant à lui mesuré dans la première partie de la courbe, lorsque les déformations sont encore faibles. Cette partie-là n'est a priori pas concernée par les limites de la théorie des poutres. On peut considérer que la relation apparente entre contrainte et déformation reste exacte jusqu'à la limite d'élasticité du matériau. Cette dernière est décrite ci-dessous.

I.3.1.f) Estimation de la limite d'élasticité par le critère à 0,2%

La limite d'élasticité correspond à la contrainte au-delà de laquelle le matériau n'a plus un comportement élastique linéaire en réponse à une sollicitation. Elle peut donc être estimée à partir des courbes contraintes-déformations issues d'un essai de flexion. On utilise les formules (2.9) et (2.10) de façon à tracer l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la déformation maximale.

Cependant, il est difficile d'estimer précisément l'endroit exact à partir duquel on dépasse la limite d'élasticité. Graphiquement, la courbe, linéaire pour des contraintes faibles, s'infléchit progressivement (Figure 2.10). C'est particulièrement vrai dans le cas d'un matériau à base polymère. Pour cette raison, il est courant que la limite d'élasticité soit identifiée par le critère classique à 0,2% de déformation.

Concrètement, le module d'Young est calculé sur la partie linéaire de la courbe expérimentale. Une droite de pente égale à ce module est tracée sur le graphique, qui coupe l'axe des abscisses à 0,2% de déformation. L'ordonnée de l'intersection de cette ligne de construction et de la courbe expérimentale définit la limite d'élasticité du matériau (Figure 2.10).

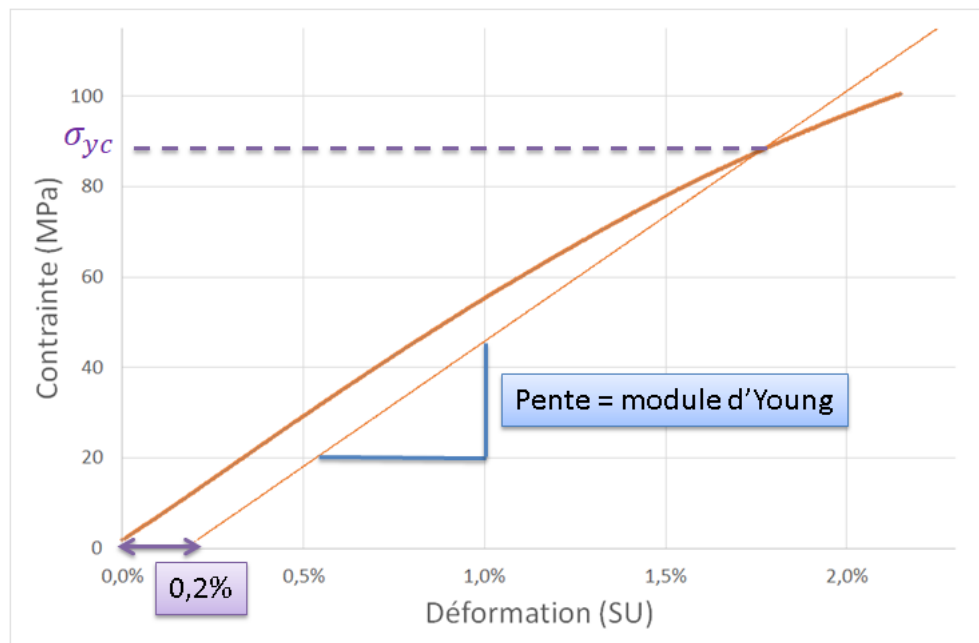


Figure 2.10 : Méthode d'estimation de la limite d'élasticité (à 0,2%) du composite à partir d'une courbe expérimentale

I.3.2) Dureté

I.3.2.a) Principe

Afin de s'affranchir des mesures optiques et des biais qu'elles peuvent apporter (fluage de matière, retour élastique lors de la décharge, bourrelets...), nous avons choisi d'utiliser un micro-indenteur directement relié à des capteurs de force et de déplacement. Ces deux indicateurs sont donc mesurés en temps réel pour pouvoir calculer la dureté et le module élastique apparent des composites. Cette technique est appelée « indentation instrumentée ». Puisque nous ne pénétrons qu'à des échelles micro- voire nanométriques, notre choix s'est porté sur une pointe Berkovich qui, comme cela a été rappelé précédemment, présente un risque moindre de défaut.

La dureté se calcule à partir de la profondeur de pénétration grâce à la relation ci-dessous [Ang06]. Malgré son unité en N.m^{-2} , il ne s'agit pas d'une pression car la contrainte n'est pas homogène sous la pointe.

$$H = \frac{F}{k_1 h_p^2} \quad (2.11)$$

- H est la dureté
- F est la force
- h_p est la profondeur de pénétration de la pointe
- k_1 est une constante qui représente la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich, elle vaut $\sqrt{3 \tan^2(65.3^\circ)} = 24.5$

Les différents paramètres de la pointe correspondent à ceux reportés sur la Figure 2.5. Le module élastique est calculé à partir de la pente au début de la décharge. Oliver et Pharr [Oli04] introduisent le concept de module réduit E^* :

$$E^* = \frac{1}{2A} \left[\frac{dP}{dh} \right]_{P_{max}} \quad (2.12)$$

- A est l'aire de contact entre la pointe et le matériau
- $\left[\frac{dP}{dh} \right]_{P_{max}}$ est la pente de la courbe force-déplacement en début de décharge
- P_{max} est la force maximale atteinte, qui se situe au début de la décharge

En fonction des propriétés de l'indenteur données par le logiciel (E_i et ν_i), on remonte ensuite au module d'Young E_m du matériau, connaissant son coefficient de Poisson.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.13)$$

L'aire de contact peut être estimée par :

$$A = \pi \tan^2(\theta) h_c^2 \quad (2.14)$$

- θ est le demi-angle au sommet de la pointe. Pour une pointe Berkovich, l'angle équivalent équivaut à $70,32^\circ$
- h_c est la hauteur de contact entre la pointe et la matière

Selon l'hypothèse de la Figure 2.11, h_c est légèrement plus faible que la profondeur de pénétration h_p . La grandeur h_s , différence entre la profondeur de pénétration et la hauteur de contact, se calcule en fonction de la charge maximale, de la raideur de contact et d'un coefficient ϵ propre à chaque pointe (2.15) [Oli04]. La validité de ce calcul peut être remise en question dans le cas où un bourrelet se forme en bordure de la pointe, plutôt qu'un creux. Mais ce cas est moins fréquent, surtout pour un matériau dur comme les résines dentaires.

$$h_c = h_p - h_s = h_p - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.15)$$

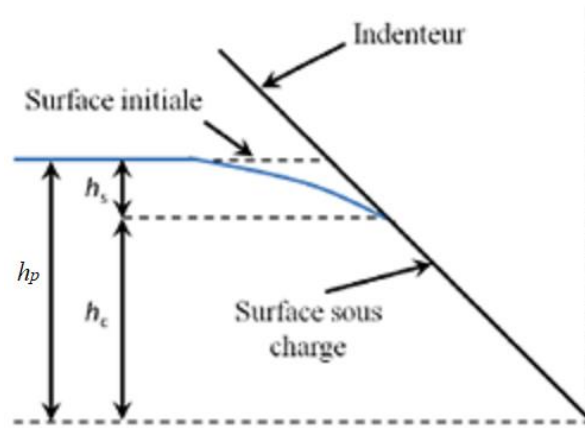


Figure 2.11 : Modèle de pénétration d'un indenteur d'après l'approche d'Oliver et Pharr [Oli04]

1.3.2.b) Sources d'erreur

Le fluage et la dérive du capteur de déplacement, appelée dérive thermique, peuvent impacter le calcul de la dureté et du module élastique [Fen02]. La dérive thermique est notamment due à l'énergie libérée par la déformation de la surface qui se transmet à la pointe. Le fluage peut quant à lui intervenir pendant la phase de décharge si le maintien à F_{max} n'est pas suffisant. En effet, pendant cette phase et pour les matériaux viscoélastiques, la matière opère un retour visqueux qui permet à la pointe de continuer à s'enfoncer à force constante. Si ce phénomène a toujours lieu au début de la décharge, la raideur S n'est plus la même que la raideur apparente S_u . Cela peut même entraîner un module élastique apparent négatif dans les cas extrêmes. Le calcul de la raideur doit alors être corrigé :

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_u} + \frac{\dot{h}_h}{|\dot{P}|} \quad (2.16)$$

- $\dot{h}_h$ est la vitesse de déplacement de l'indenteur mesuré à la fin du maintien à la charge maximale (on considère qu'il sera le même en début de décharge)
- $|\dot{P}|$ est la vitesse de décharge au début de la décharge

Pour minimiser $\dot{h}_h$, un long palier de maintien à la charge maximale serait nécessaire. Le fluage à charge maximale est aussi moins important lorsque la montée en charge est lente [Fen02] [car les phénomènes visqueux ont moins d'importance](#). De plus, dans le cas d'un composite, une profondeur de pénétration « importante » est aussi nécessaire pour ne pas indenter seulement une charge ou de la matrice. Or ces précautions rallongent considérablement la durée d'un essai.

Dans le même temps, la dérive thermique accumule les erreurs. Elle a tendance à minimiser le déplacement ; le module élastique et la dureté sont alors sous-estimés. Il faut donc trouver un compromis entre une montée en charge suffisamment lente et un temps d'essai suffisamment court. Feng [Fen02] calcule que, pour minimiser l'effet du bruit thermique, il faut approcher la relation (2.17). Il ne donne toutefois pas de précision sur la tolérance.

$$t_h \approx \frac{S}{|\dot{P}|} h_p \quad (2.17)$$

t_h est le temps écoulé entre le début de l'expérience et le début de la décharge (c'est-à-dire entre les points A et C de la Figure 2.6.b). Cette durée dépend de la distance à la surface au départ de l'essai, de la vitesse d'approche et du temps de maintien. Dans la pratique, il est compliqué de respecter l'égalité sans augmenter significativement l'impact du fluage car celui-ci est aussi augmenté par une

décharge trop lente. Dans la théorie, un palier infiniment long et une décharge infiniment rapide permettent d'avoir un comportement purement élastique idéal pour estimer le module d'Young. L'influence de tous ces paramètres a été vérifiée pour les composites dentaires ; les études sont présentées dans l'annexe 2.2.

II) Protocole de préparation des échantillons

II.1) Présentation des matériaux utilisés pendant la thèse

Plusieurs résines composites commerciales ont été utilisées durant cette thèse. Couvrant un panel de types de résines différentes (viscosité, taux de charges, profondeur de polymérisation, etc.), elles ont servi à réaliser des tests préliminaires pour la mise au point des protocoles expérimentaux. Des campagnes d'essais ont ensuite été menées avec des matériaux expérimentaux non-commercialisés fournis par DMG®, conçus pour répondre à un cahier des charges que nous avons préalablement défini.

II.1.1) *Matériaux commerciaux*

II.1.1.a) Filtek™ Bulk Fill

Le composite Filtek™ Bulk Fill est produit par 3M™. C'est un matériau initialement développé pour les dents postérieures [Fil20].

Ce composite est nano-chargé. Les charges sont des particules de zircone (4-11 nm) et de silice (20 nm). Des clusters agglomérés de ces deux types de particules sont utilisés comme des renforts plus gros, de même que des agglomérats de fluorure d'ytterbium d'environ 100 nm. Le taux de charge est de 76,5% en masse, soit 58,4% en volume.

La matrice est composée d'AUDMA, d'UDMA et de 1,12-dodecane-DMA. Ces monomères ont été choisis pour trois raisons principales. Ils possèdent d'une part un retrait de polymérisation peu important qui limite les contraintes résiduelles internes. De plus, leur résistance à l'usure est particulièrement bonne. Enfin, la lumière pénètre bien dans ce composite, censé assurer une profondeur de polymérisation de 5 mm.

Les propriétés mécaniques de ce composite ont été mesurées par le fabricant, suivant les recommandations de la norme ISO 4049 (lorsque cela était indiqué). La dureté Knoop en surface est d'environ 60 Mpa. Le module de flexion est de 10 ou 9 Gpa selon le mode de dépôt du composite (incrémental ou non). Les contraintes à rupture sont de 150 Mpa en flexion et 300 Mpa en compression. Aucune information sur la dureté n'est renseignée.

II.1.1.b) Filtek™ Supreme XTE

Le Filtek™ Supreme XTE est aussi produit par 3M™. La matrice est plus classique dans sa composition, à base de bis-GMA, de TEGDMA et d'UDMA [Fil20]. Un autre diluant, du PEGDMA, a aussi été utilisé en remplacement d'une partie du TEGDMA pour diminuer le retrait de polymérisation. Les charges sont les mêmes que pour le Filtek™ Bulk Fill, à savoir des particules de zircone (4-11 nm) et de silice (20 nm), mais sans fluorure d'ytterbium. Les particules peuvent être agglomérées en clusters de taille variant entre 600 nm et 20 microns. La teneur en charge est aussi quasiment identique : 78,5% en masse, ce qui correspond à 55,6% en volume. Le retrait de polymérisation induit a été mesuré par le fabricant à 2%.

Selon les mêmes recommandations de la norme ISO 4049, le module de flexion a été mesuré par le fabricant à 11 Gpa. Les contraintes à rupture sont de 365 Mpa en compression, 160 Mpa en flexion et 85 Mpa en traction diamétrale. Aucune information sur la dureté n'est renseignée.

II.1.1.c) QuiXfil micro-hybride

La résine QuiXfil est produite par Dentsply™. Elle a été développée pour réduire le retrait de polymérisation et améliorer la résistance à l'usure du composite. La résine est un mélange de bis-EMA, d'UDMA, de TEGDMA et de TMPTMA [Qui20]. Du TCB est aussi utilisé en petite quantité pour améliorer la cohésion de la résine. Le QuiXfil micro-hybride se démarque par son taux de charge élevé. Il atteint en effet 86% en masse, soit 66% en volume. Deux types de particules de verre sont utilisées, d'où sa dénomination « micro-hybride ». Une première population varie de 200 nm à 2 µm, avec une taille moyenne proche de 1 µm. La deuxième population de particules se situe entre 3 et 30 µm, avec une taille moyenne un peu au-delà des 10 µm. Cette distribution particulière permet d'atteindre un taux de charges élevé.

Le module de flexion annoncé de ce composite est d'environ 10 Gpa. Les contraintes à rupture sont de 140 Mpa en flexion et 280 Mpa en compression. La dureté Vickers a été mesurée à 88 (HV5).

II.1.1.d) SDR Flowable bulk fill

Le matériau SDR développé par Dentsply™ se différencie des trois précédents par sa teneur relativement faible en charges. En effet, celle-ci est de 68% en masse, soit 44% en volume [SDR20]. Les charges sont des verres alumino-fluoro-silicatés de baryum et de strontium qui confèrent au composite une bonne radio-opacité malgré une quantité de charges moindre. La matrice n'utilise pas de bis-GMA mais de l'EBPADMA, qui possède un retrait de polymérisation moins important. Du TEGDMA et un autre diméthacrylate d'uréthane modifié sont utilisés comme diluants.

Cette résine a été développée pour remplir le fond de cavités dentaires complexes et profondes. En effet, sa teneur réduite en renfort rend ce composite très fluide. Cela permet aussi à la lumière de pénétrer la résine sur 5 mm (d'où le terme « bulk » employé pour ce type de matériau). En contrepartie, les propriétés mécaniques du composite sont plus faibles que celles des composites présentés ci-dessus. Le module de flexion n'est que de 6 Gpa. Les contraintes à rupture sont 110 Mpa en flexion, 50 Mpa en traction diamétrale et 250 Mpa en compression. La ténacité est en revanche meilleure.

II.1.1.e) Tableaux bilan

Les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des composites industriels utilisés sont résumées dans le Tableau 2.2 et le Tableau 2.3. Des images MEB de ces matériaux ont été réalisées (Figure 2.12).

	Filtek Bulk Fill	Filtek Supreme XTE	QuiXfil micro-hybride	SDR Flowable
Fabricant	Filtek™	Filtek™	Dentsply	Dentsply
Matrice	DDMA AUDMA UDMA	TEGDMA UDMA PEGDMA bis-EMA	bis-GMA UDMA TEGDMA TMPTMA	EBADMA TEGDMA UDM modifié
Charges	zircone silice clusters Zr/Si Ytterbium fluoré	zircone silice clusters Zr/Si	particules de verres	verres de Ba-Al-F-B-Si- et St-Al-F-Si-
Taux de charges (masse)	76,5 %	78,5 %	86 %	68 %
Taux de charges (volume)	58,4 %	55,6 %	66 %	44%

Tableau 2.2 : Résumé des principaux constituants des quatres composites commerciaux utilisés

	Filtek Bulk Fill	Filtek Supreme XTE	QuiXfil micro-hybride	SDR Flowable
Module de flexion (Gpa)	9	11	10	6
Contrainte de traction (Mpa)	-	85	-	50
Contrainte de flexion (Mpa)	150	160	140	110
Contrainte de compression (Mpa)	300	365	280	250

Tableau 2.3 : Principales propriétés mécaniques des composites commerciaux fournies par les fabricants

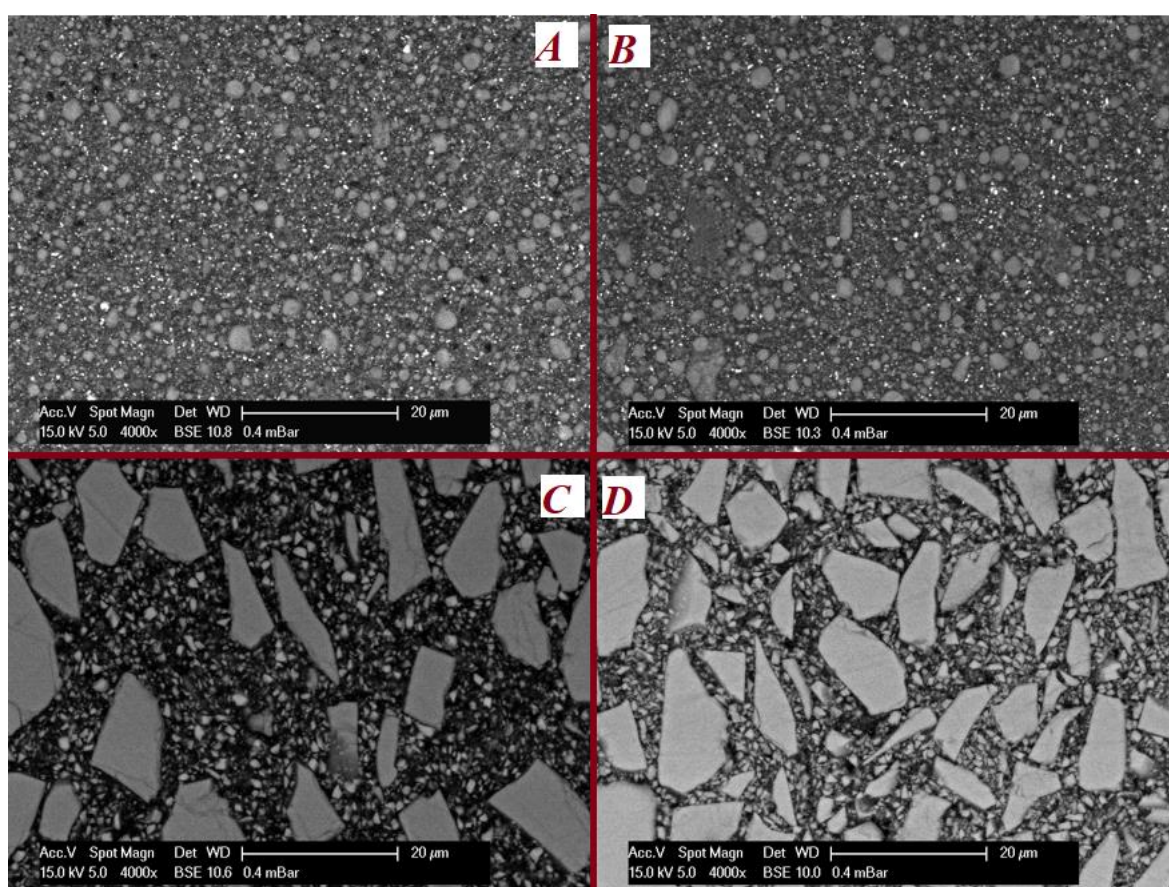


Figure 2.12 : Images MEB d'échantillons de Filtek Supreme XTE (A), Filtek Bulk Fill (B), SDR Flowable (C) et Quixfil (D). La différence de taille des charges d'un composite à l'autre apparaît nettement sur ces photographies.

II.1.2) Matériau DMG® expérimental

II.1.2.a) Motivations pour la production d'un matériau expérimental

Dans l'optique de réaliser des campagnes d'essais complètes par les différents acteurs du projet TOOTHBOX, il a aussi été demandé un composite spécifique dont les caractéristiques diffèrent de ceux commercialisés. Nous avons besoin d'un matériau sur lequel nous pouvions modifier certains paramètres comme le taux de charges, qui pouvait être fourni en quantité suffisante et identique pour les laboratoires du CEMEF, du LMI et de MATEIS. L'entreprise DMG® (Hambourg, Allemagne) a été le fournisseur de ce composite expérimental.

II.1.2.b) Composition

La matrice est un mélange de quatre polymères (Figure 2.13). Le bis-GMA est le constituant principal, à hauteur de 40% de la masse matricielle. 20% d'UDMA s'ajoutent pour assurer les propriétés mécaniques de la résine. 40% de diluants sont ajoutés, répartis également entre du TEGDMA (20%) et de l'EBPADMA (20%).

Les activateurs de polymérisation utilisés sont la camphoroquinone et de l'oxyde de 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine. Classiquement, des stabilisateurs ont aussi été intégrés pour pouvoir conserver la matrice non-polymérisée.

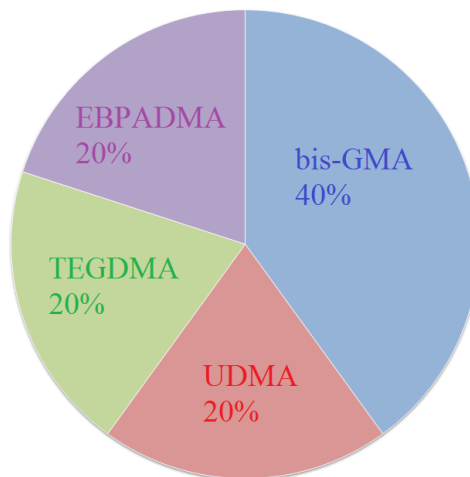


Figure 2.13 : Composition de la matrice du composite DMG

Deux types de charges sont incorporées au matériau :

- 1,4% d'entre elles sont des sphères de silice pyrogénée. Le diamètre moyen de ces particules est de 40 nm.
- La grande majorité (88,6% en masse) des renforts sont des particules de verre de baryum. Ces particules ont des formes convexes aléatoires (Figure 2.14) présentant des bords anguleux. Leur taille moyenne est de 7 microns. Cependant, la distribution est large et il est possible d'observer des particules plus grosses que 30 μm . À l'autre extrémité, il existe des particules de quelques centaines de nanomètres seulement, mais qu'il est difficile d'observer.

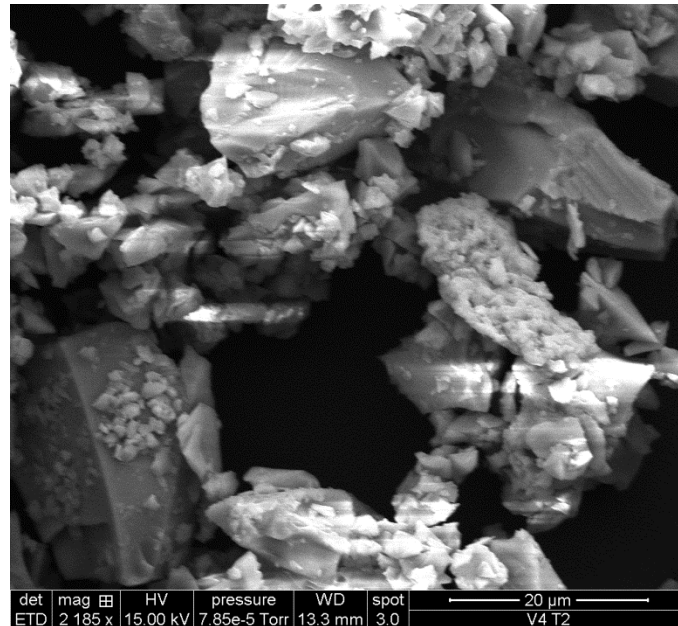


Figure 2.14 : Observation au MEB des particules de verre de baryum utilisées pour le composite DMG. Image acquise par le laboratoire LMI de Lyon

Huit déclinaisons différentes d'un même matériau ont été réalisées à partir de cette matrice et de ces charges, qui ne diffèrent que par leur taux de charges. En gardant le même ratio de silice pyrogénée par rapport au verre de baryum, les huit composites ont une teneur massique en charges globale de respectivement 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% et 0%. Le dernier ratio correspond à de la matrice seule, non-chargée. Ces valeurs correspondent respectivement à 61,2%, 48,0%, 37,2%, 28,3%, 20,8%, 14,5%, 9,0% et 0% en volume. Par la suite, ces matériaux seront nommés DMG80, DMG70, DMG60, DMG50, DMG40, DMG30, DMG20 et DMG0, respectivement. Les mélanges ont été directement réalisés par l'entreprise DMG.

II.1.2.c) Traitement des charges et stockage

Pour améliorer l'adhésion entre les charges et la matrice, les charges ont subi un traitement de silanisation classique préalablement à leur incorporation dans la matrice. Comme détaillé dans le chapitre 1, le but est d'entourer les particules d'organosilanes capables de se lier à la fois aux charges minérales et à la matrice polymère. Plusieurs lots de résines non-polymérisées ont été fournis au cours de la thèse. Avant leur utilisation, ils ont été stockés dans des pots opaques entre 4 et 6°C.

II.1.2.d) Propriétés annoncées par le fabricant

Sans plus de précision sur les conditions d'essais, DMG a donné quelques indications concernant le composite qu'il nous a fourni. Le composite chargé à 80% est notamment supposé polymériser sur une profondeur de 5 mm lorsqu'il est exposé pendant 10 secondes à de la lumière bleue. Ces caractéristiques correspondent à celles d'un *bulk composite*.

Des propriétés mécaniques en flexion ont aussi été mesurées par le fabricant. Le module de flexion est de 11,5 Gpa et la contrainte à rupture de 115 Mpa. La valeur du module correspond à celles des matériaux Filtek, qui ont des taux de charges similaires, pour une contrainte à rupture légèrement plus faible. Il est enfin renseigné une dureté Barcol de 80.

II.1.2.e) Spécificités

Ce matériau se différencie des composites commerciaux classiques sur deux points principaux. Tout d'abord, la taille des charges, microscopique, est plus importante que les composites classiques qui tendent à être nano-chargés. Cela peut avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques du composite et sa cohésion. Cependant, cette spécificité a été demandée de façon à permettre le suivi éventuel du mouvement des charges pendant la polymérisation de la matrice. Avoir des particules suffisamment grosses était nécessaire pour pouvoir les suivre par micro-tomographie expérimentalement, et pouvoir réaliser un seuillage numérique efficace ensuite. Ces deux activités du projet TOOTHBOX n'ont pas été réalisées dans le cadre de cette thèse et ne seront donc pas abordées dans ce mémoire.

Par ailleurs, les matériaux de DMG0 à DMG60 se démarquent des composites classiques par une fraction massique de charges plus faible. En effet, ils demeurent en-deçà des 70% généralement atteints par les autres composites commerciaux. Les composites avec un petit taux de charges ne sont donc pas utilisables tels quels pour une restauration *in vivo*. Ils présentent cependant un intérêt pour étudier l'évolution de certaines propriétés en fonction du taux de charges.

II.2) Recommandations

II.2.1) Recommandations des fabricants

Pour les quatre composites commerciaux utilisés, les fabricants indiquent qu'une exposition de 20 secondes à une lampe relativement puissante ($>1000 \text{ mW/cm}^2$) est suffisante pour faire polymériser la résine sur 2 à 4 millimètres de profondeur pour les composites *bulk* [SDR20, Fil20, Qui20]. Certains avancent même jusqu'à 5 mm, ou une exposition de seulement 10 secondes. Ils ne précisent en revanche pas les conditions suivies pour élaborer les échantillons qu'ils ont soumis à des essais de flexion.

II.2.2) Norme ISO 4049 et conditions d'application

La norme ISO 4049 détaille les conditions de fabrication des barrettes de flexion. Les échantillons réalisés doivent être de dimensions $25 \pm 2 \times 2 \pm 0,1 \times 2 \pm 0,1 \text{ mm}^3$. Les conditions de polymérisation ne sont en revanche pas précisées. Il est demandé de suivre les recommandations des fabricants.

Les conditions de fabrication des échantillons provoquent pourtant des variations importantes dans les propriétés mécaniques des composites. Pour vérifier ce point, Calabrese et Özcan ont effectué des tests en faisant varier certains paramètres du protocole [Cal15, Özcan20].

Özcan a comparé diverses techniques et temps d'exposition à la lumière bleue. Selon la séquence de polymérisation, le module de flexion peut passer de 6 Gpa à 11 Gpa pour les matériaux les moins polymérisés. En augmentant le temps d'exposition, le module peut aussi augmenter au-delà des 10 Gpa. L'auteur a relié ces variations aux degrés de conversion des échantillons, dont les tendances correspondent bien aux variations des propriétés mécaniques, entre 35 et 60% de conversion [Özcan20].

De son côté, Calabrese a fait varier les dimensions des échantillons en longueur et en hauteur, le mode de dépôt (monocouche, bi- ou tricouche), et l'espace inter-appuis du test de flexion. Là encore, les variations sont significatives [Cal15]. Elles sont plus marquées lorsque le test est réalisé avec un espacement normal (augmentation de 100% de la contrainte maximale entre une monocouche de 1 mm et un composite tri-couche de 3 mm). Les échantillons plus petits proposent moins de variations très importantes mais en contrepartie la répartition des efforts est différente (présence combinée de

compression, traction et cisaillement notamment) [Cal15]. Ils ne respectent d'ailleurs plus les conditions de la théorie des poutres. Les propriétés mesurées avec les petits échantillons sont plus grandes ; l'auteur explique cela par une polymérisation inhomogène de ses échantillons les plus grands par recouvrement des zones d'exposition.

Enfin, certains paramètres ne sont quasiment jamais évoqués malgré leur importance sur l'état de polymérisation de la matière. Par exemple, Gallo [Gal19] a montré que la distance entre la lampe de polymérisation et l'échantillon joue un rôle majeur. En effet, une source à distance de la lame de verre entraîne une polymérisation de l'échantillon plus homogène que lorsque la lampe est plaquée directement contre la lame de verre. Dans ce deuxième cas, la polymérisation de l'échantillon est meilleure en surface. Mais cette polymérisation importante et rapide de la couche de surface peut empêcher la bonne diffusion de la lumière dans la profondeur de l'échantillon. Le cœur du matériau est dans ce cas moins bien polymérisé que lorsque la lampe est placée à distance.

Bien que la plupart des auteurs annoncent respecter un même protocole basé sur la norme ISO 4049, les résultats entre les études divergent parfois, sans raison explicite a priori. Certaines conditions de préparation sont donc potentiellement négligées. Par ailleurs, les conditions de polymérisation établies par la norme sont elles aussi critiquables. Elles sont applicables en laboratoire mais elles ne correspondent pas aux conditions réelles d'utilisation. L'état de la matière dans les barrettes de flexion et en bouche n'est donc pas le même.

La norme ISO 4049 ne préconise donc pas les conditions de préparation pour avoir la meilleure polymérisation possible, où des conditions représentatives d'une restauration dentaire réelle. Le but est de donner un cadre reproductible pour limiter les écarts de protocoles d'une étude à l'autre. Elle laisse cependant une certaine flexibilité aux chercheurs. L'objectif de la suite de ce chapitre est d'affiner notre propre protocole d'étude pour le rendre le plus reproductible possible pour la suite de la thèse. Nous avons pour cela joué sur un certain nombre de variables susceptibles d'être modifiées au cours des différentes étapes de préparation.

II.3) Présentation du protocole standard

Pour des raisons de conservation, les résines non-polymérisées sont stockées dans des pots opaques pour les composites DMG, dans des contenant individuels industriels pour les résines commerciales, entre 4 et 6 °C. Une heure avant d'être manipulée, la résine est mise à température ambiante à 23 ± 1 °C, toujours sans être exposée à la lumière. En effet, Steinhaus [Ste16] a montré que la température de la résine non-polymérisée jouait directement sur sa viscosité, une résine plus froide étant moins fluide. Par conséquent, la mobilité des monomères est réduite et le taux de polymérisation d'une résine froide est inférieur à celui d'une résine portée à température ambiante.

Les barrettes sont fabriquées dans un moule imaginé et réalisé dans notre laboratoire. L'objectif de cette réalisation est de pouvoir fabriquer des barrettes en limitant la perte de matière et les contraintes dans l'éprouvette lors de son démoulage, le risque dans le cas contraire étant de solliciter les échantillons avant de pouvoir les tester. Pour cela du téflon a été utilisé. L'avantage de ce matériau est de posséder une faible affinité chimique avec les polymères, qui accrochent donc moins au moule. Il est présenté ci-dessous l'image CAO dudit moule (Figure 2.15) et sa réalisation matérielle (Figure 2.16).

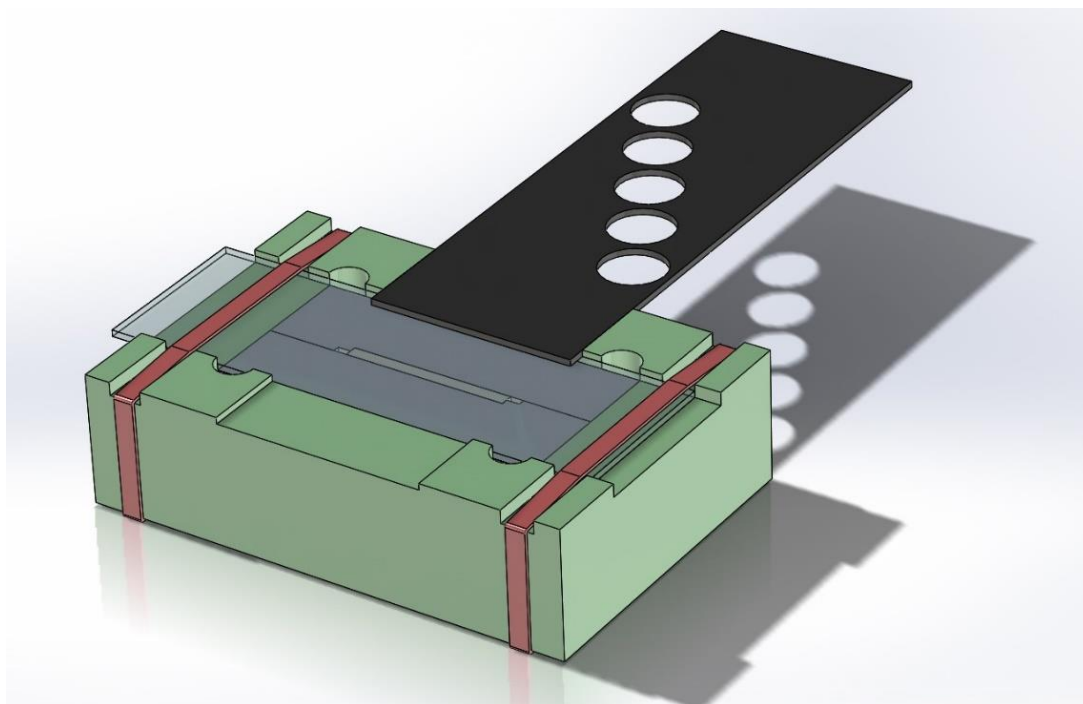


Figure 2.15 : Image CAO du moule réalisé pour la production des barrettes de flexion

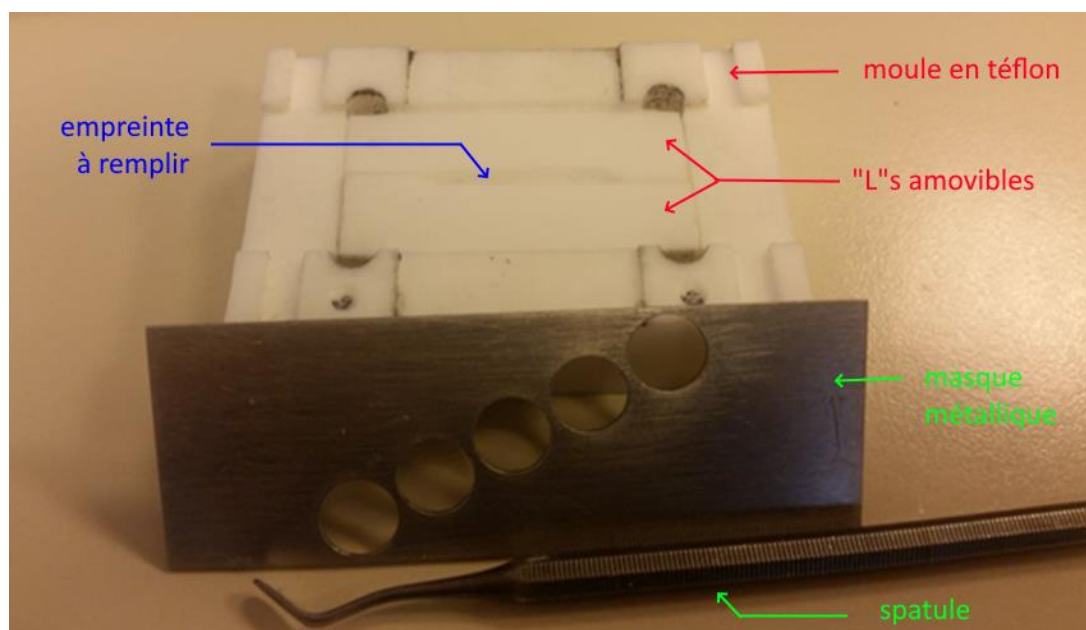


Figure 2.16 : Photographie du moule en téflon et du matériel utilisés pour la fabrication des barrettes de flexion

Le dispositif retenu est en fait un assemblage de plusieurs pièces amovibles, ce qui facilite le démoulage. La forme en « L » des 2 pièces formant l’empreinte à remplir leur permet de s’appuyer l’une contre l’autre et de se bloquer mutuellement. Cette approche permet aussi un nettoyage de l’empreinte plus aisé sans abîmer les différentes pièces (le téflon est peu résistant à l’usure). De plus, le moule devait permettre une manipulation aisée et reproductible d’un échantillon à l’autre. Il était notamment important d’éviter la présence de bulles d’air dans les échantillons. Pour cela l’illumination par la lampe de polymérisation devait pouvoir se faire tout en maintenant une pression constante sur la résine non-polymérisée. Enfin, les dimensions parallélépipédiques de $25 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ préconisées par la norme ISO4049 devaient évidemment être respectées.

Contrairement à l'image CAO originale, le maintien des pièces amovibles en forme de « L » a été assuré par deux taquets métalliques insérés dans les trous prévus à cet effet.

La préparation des échantillons, de leur polymérisation jusqu'au test mécanique, est réalisée selon la séquence décrite ci-dessous.

1. Le dépôt est effectué par un pistolet à capsules classique pour les composites commerciaux, ou une spatule pour les matériaux DMG (stockés dans des pots).
2. Une spatule est utilisée pour assurer le remplissage complet de l'empreinte.
3. Une feuille de papier Mylar est scotchée à une lame de verre pour éviter un contact direct avec la résine. Il s'agit d'un film transparent utilisé pour améliorer la qualité de surface du composite polymérisé [Erd12]. Il modifie aussi les propriétés mécaniques de la surface, probablement en limitant l'importance et la profondeur de l'OIL.
4. L'empreinte remplie est recouverte par la lame de verre protégée par le papier Mylar. Celle-ci fait toujours 1 mm d'épaisseur.
5. La polymérisation est effectuée dans une chambre noire éclairée par de la lumière inactinique orange. On évite ainsi que la résine puisse polymériser pendant sa manipulation. La température est contrôlée à 23 ± 1 °C. L'humidité relative est mesurée mais pas contrôlée.
6. La polymérisation de la résine est activée par une lampe de polymérisation à lumière bleue (DeepCureParadigmMC, 3M ESPE, Saint-Paul, USA). Celle-ci émet une lumière de longueur d'onde comprise entre 430 et 480 nm. Le pic d'émission est mesuré à 1470 mW/cm^2 entre 444 et 452 nm.
 - a. L'exposition est réalisée à travers une plaque métallique qui dispose de 5 trous identiques de diamètre 1 mm. Ces trous se recouvrent de 5 mm chacun, comme présenté sur la Figure 2.16.
 - b. La résine est exposée 20 secondes à travers chaque trou, la lampe étant plaquée contre la lame de verre.
 - c. Le masque est coulissé perpendiculairement à la barrette grâce aux rails dessinés dans le moule (Figure 2.15). Chaque partie de l'échantillon est ainsi exposée à la lumière pendant un total de 40 secondes. Cette durée est supérieure à celle préconisée par les fabricants.
7. Après polymérisation, la barrette est démoulée et inspectée à l'œil. Sa forme régulière et l'éventuelle présence de bulles d'air emprisonnées dans la résine sont notées et seront prises en compte dans l'analyse des résultats. Les barrettes pourront être retirées si les défauts se traduisent par une chute singulière des propriétés mécaniques de cette barrette.
8. Moins d'une minute après leur exposition à la lumière bleue et pendant la phase de post-polymérisation, les barrettes sont immergées dans de l'eau distillée. Elles sont placées dans une étuve à 37 °C pendant 24 ± 1 h.

N.B. Une légère différence existe ici d'une barrette à l'autre car toutes ne peuvent pas être polymérisées simultanément (le temps total de production d'une barrette étant d'environ 10 minutes). Les dernières barrettes polymérisées pendant la session restent au total moins longtemps dans l'eau. De leur côté, les premières barrettes polymérisées peuvent rester dans de l'eau à 23 °C (température ambiante) jusqu'à 1h30 avant d'être mises dans l'étuve à 37°C. Lorsqu'elles seront soumises à un test mécanique, les barrettes seront testées dans leur ordre de polymérisation afin de limiter ces différences dans cette phase de post-polymérisation. Les écarts restent toutefois à la marge du protocole. Il n'y a par ailleurs

jamais été noté une quelconque tendance qui montrerait l'influence d'un repos de 23 h ou 25 h dans les résultats des essais mécaniques menés durant cette thèse.

9. Les essais étant réalisés dans l'air à température ambiante, les barrettes sont retirées de l'étuve chauffée, 45 minutes avant le début du premier essai. Elles sont laissées dans leur contenant rempli d'eau à côté de la machine, dans une pièce dont la température est contrôlée à 23 ± 2 °C.
10. Pendant l'étape 9, les échantillons sont momentanément sortis de l'eau afin de mesurer leurs dimensions exactes en amont de l'essai. Il a été vérifié que la température de l'échantillon à moins de 10 °C près ne modifiait pas les dimensions de l'échantillon. Ainsi l'essai peut suivre immédiatement la sortie de l'eau (quelques dizaines de secondes au maximum). Tous les échantillons de composite sont donc saturés en eau de la même façon lorsqu'ils sont testés.

II.4) Machines d'essais utilisées

Les essais de flexion sont réalisés sur une machine ZwickRoell-ProLinestatic (BZ 2,5/TH1Sn Ulm, Allemagne). Celle-ci possède un axe vertical mobile qu'il est possible de contrôler en force ou en déplacement. Les valeurs de force et de déplacement peuvent être relevées par des capteurs intégrés à la machine. Pour des essais sur des composites dentaires sur lesquels les forces appliquées sont faibles, un capteur de 100 N est utilisé, permettant une précision de l'ordre de 0,01 N. Les valeurs des capteurs sont relevées à une fréquence de 25 Hz. Elles sont inscrites dans un fichier .tra qui est exploité sur Excel ensuite.

Les essais d'indentation sont réalisés avec un micro-indenteur « Alemnis Standard Assembly » (Alemnis, GmbH, Thoune, Suisse) (Figure 2.6.a). Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur piézo-électrique avec une résolution inférieure au nanomètre. Un capteur de force de 0,5 N est utilisé, qui possède une précision d'environ 4 µN. L'exploitation des essais est réalisée directement avec le logiciel fourni par la société (Alemnis Materials Mechanics Data Analyzer).

III) Campagne expérimentale et numérique pour éprouver les variables du protocole

III.1) Précisions sur certaines mesures

Le but des essais présentés dans les paragraphes qui suivent est de comprendre l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et de mise en forme afin de proposer le protocole d'essai le plus reproductible possible.

III.1.1) Méthodologie

Sauf mention contraire, dans toute cette section, le nombre d'échantillons par série (une série est définie par des échantillons produits et testés dans des conditions identiques) est compris entre 4 et 5. La raison principale est le stock relativement limité de matière disponible pour réaliser ces essais. Par ailleurs, certaines rares barrettes présentant des défauts visibles à l'œil nu ont conduit à des propriétés mécaniques significativement basses. Il a été admis que la corrélation était directe entre ces défauts et les propriétés mécaniques particulièrement faibles, non-représentatives a priori du comportement normal du matériau. Pour ne pas biaiser les analyses, ces échantillons ont été retirés des résultats. Le reste des résultats est apparu suffisamment reproductible pour identifier facilement ces échantillons anormaux d'une part, et permettre des comparaisons inter-séries sur un faible nombre d'échantillons d'autre part.

III.1.2) Cas des composites les plus chargés

Dans le cas des composites les plus chargés, les barrettes cassent régulièrement avant d'avoir atteint leur limite d'élasticité (pas d'intersection entre la courbe expérimentale et la droite de construction de la Figure 2.10). Dans la littérature, la limite d'élasticité est alors souvent assimilée à la contrainte à rupture. Cependant, pour évaluer correctement les modèles théoriques que nous voulons corréler avec les essais expérimentaux, il est important d'avoir des valeurs de limite d'élasticité non-biaisées par les ruptures précoces des échantillons. La limite d'élasticité des composites les plus chargés a donc été extrapolée.

Des extrapolations polynomiales de plusieurs degrés ont été réalisées pour trouver la meilleure méthode d'estimation. Ces modèles ont été construits à partir d'échantillons qui ont cassé tardivement, et donc pour lesquels la limite d'élasticité réelle était parfaitement connue. Les polynômes ont été extrapolés à partir de la portion de courbe comprise entre 15 Mpa et 65 Mpa. Il s'agit d'une part d'éviter les biais de début d'essai qui rendent le début de courbe convexe, et d'autre part de vérifier qu'il est possible de bien estimer la fin de courbe dans le cas d'une barrette qui casse très tôt.

La Figure 2.17 donne un exemple des différentes extrapolations polynomiales réalisées pour une seule barrette, comparées avec les valeurs expérimentales. Cinq extrapolations sont toujours réalisées :

- polynôme d'ordre 2
- polynôme d'ordre 3
- polynôme d'ordre 4
- polynôme d'ordre 5
- moyenne des polynômes d'ordre 2 et 3. Cette dernière extrapolation a été proposée grâce à une approche phénoménologique visant à approcher au mieux la courbe expérimentale.

Les extrapolations ont été réalisées sur plusieurs barrettes de DMG60 et DMG70. Les limites élastiques sont calculées à chaque fois. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.4. Il apparaît que l'extrapolation la plus juste est la moyenne des polynômes de degrés 2 et 3, qui présente le plus petit écart relatif moyen et la plus faible dispersion. Par cette méthode, la limite d'élasticité est estimée à moins de 2% près en moyenne, ce qui correspond à 3 Mpa d'erreur dans le pire des cas, et souvent moins de 1 Mpa. Cette précision est satisfaisante car elle est nettement inférieure aux écarts-types des mesures des limites élastiques des taux de charges les plus élevés (entre 5 et 10 Mpa). Les polynômes simples peuvent tomber justes mais aussi nettement diverger. Par la suite, les limites élastiques des barrettes qui casseront trop tôt seront donc extrapolées en faisant la moyenne des polynômes de degrés 2 et 3 qui modélisent la courbe contrainte-déformation de l'essai.

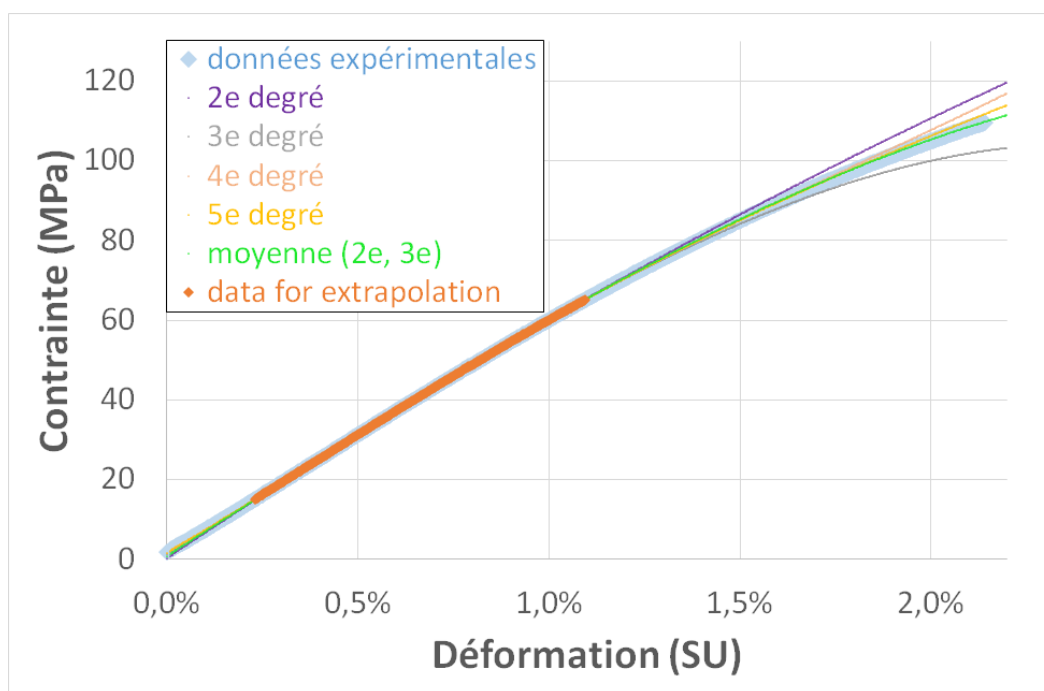


Figure 2.17 : Extrapolation d'une courbe expérimentale (bleue pâle en fond) par plusieurs polynômes de degrés 2 à 5.

Limites élastiques, valeurs absolues (Mpa)						
barrette	EXP	2 ^e degré	3 ^e degré	4 ^e degré	5 ^e degré	moy(2 ^e ,3 ^e)
n°1	88,9	89,94	88,56	89,55	89,80	89,37
n°2	98,46	104,72	96,21	98,11	111,46	99,76
n°3	96,68	104,43	96,89	98,90	91,75	99,94
n°4	92,47	95,91	91,77	97,67	100,87	93,56
n°5	87,67	93,32	86,10	88,43	85,44	89,13
n°6	97,85	115,21	91,98	102,86	99,97	99,41
Ecart relatif par rapport à la valeur théorique						
n°1		1,18%	-0,38%	0,74%	1,01%	0,53%
n°2		6,35%	-2,28%	-0,36%	13,20%	1,32%
n°3		8,01%	0,21%	2,29%	-5,10%	3,37%
n°4		3,72%	-0,75%	5,62%	9,09%	1,18%
n°5		6,45%	-1,80%	0,86%	-2,54%	1,66%
n°6		17,75%	-5,99%	5,13%	2,17%	1,60%
Statistiques						
Moyenne		7,24%	-1,83%	2,38%	2,97%	1,61%
Ecart type		5,68%	2,24%	2,47%	6,96%	0,95%
Ecart max		17,75%	-5,99%	5,62%	13,20%	3,37%

Tableau 2.4 : Comparaison de la précision des méthodes d'estimation de la limite d'élasticité par des extrapolations polynomiales

III.2) Temps d'exposition à la lumière

III.2.1) Protocole

Le but ici est de vérifier si les 20 secondes d'exposition à la lumière préconisées par les fabricants pour la polymérisation des échantillons est suffisante. Des variantes de protocoles ont été appliquées

aux matériaux QuiXfil et DMG80. Pour se placer dans des conditions d'irradiation proches de celles appliquées en bouche, l'illumination par la lampe de polymérisation n'a été réalisée que depuis la face supérieure. Pour le matériau QuiXfil, deux protocoles de préparation ont été comparés :

- 10 s d'exposition à la lumière bleue à travers chaque trou du masque (notée Q1)
- 20 s d'exposition à la lumière bleue à travers chaque trou du masque (Q2)

Puisque les trous se recouvrent de 5 mm chacun (Figure 2.15), chaque zone d'intérêt de la barrette est exposée à deux reprises à la lumière bleue directe. Les durées d'expositions totales correspondent donc respectivement à 20 s et 40 s, soit la durée recommandée par le fabricant et son double.

Pour le matériau DMG80 et compte tenu des résultats des séries précédentes, deux protocoles de préparation ont aussi été comparés avec des durées d'exposition plus longues :

- 20 s d'exposition à la lumière bleue à travers chaque trou du masque (D1)
- 30 s d'exposition à la lumière bleue à travers chaque trou du masque (D2)

Pour les mêmes raisons de recouvrement, les séries D1 et D2 correspondent respectivement à 40 s et 60 s d'exposition de la matière.

III.2.2) Résultats

Les résultats en termes de contraintes et déformations à rupture et module élastique sont présentés dans le Tableau 2.5 puis sur la Figure 2.18 et la Figure 2.19. Il apparaît une différence notable sur les contraintes à rupture selon le temps d'exposition. Pour le composite QuiXfil, un doublement du temps d'exposition entraîne une augmentation de 40% de la contrainte à rupture. Pour le DMG80, un passage de 20 à 30 s d'exposition par trou entraîne une augmentation de près de 10% de la contrainte à rupture.

Matériau	Durée exposition (temps x nombre de spots d'illumination)	Contrainte à rupture Mpa	Module élastique Gpa	Déformation à rupture %
QuiXfil	Q1 (10s x5)	86,79 ± 11,93	11,74 ± 0,37	0,75 ± 0,14 %
	Q2 (20s x5)	121,94 ± 7,18	11,84 ± 0,11	1,16 ± 0,06 %
DMG80	D1 (20s x5)	103,6 ± 12,5	10,24 ± 0,48	1,10 ± 0,25 %
	D2 (30s x5)	112,59 ± 3,45	11,21 ± 0,45	0,93 ± 0,03 %

Tableau 2.5 : Propriétés mécaniques en flexion de barrettes QuiXfil et DMG80 pour différents temps d'exposition

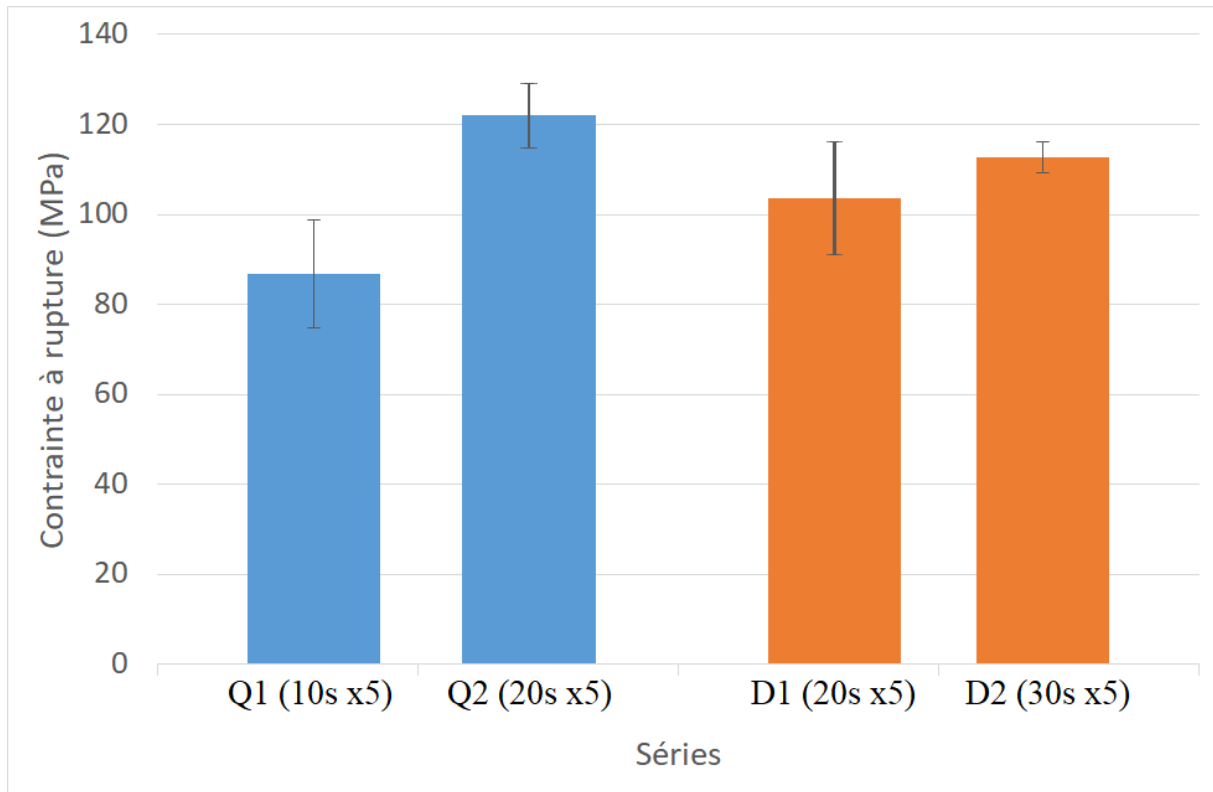


Figure 2.18 : Comparaison des contraintes à rupture des matériaux QuiXfil et DMG80 pour différents temps d'exposition

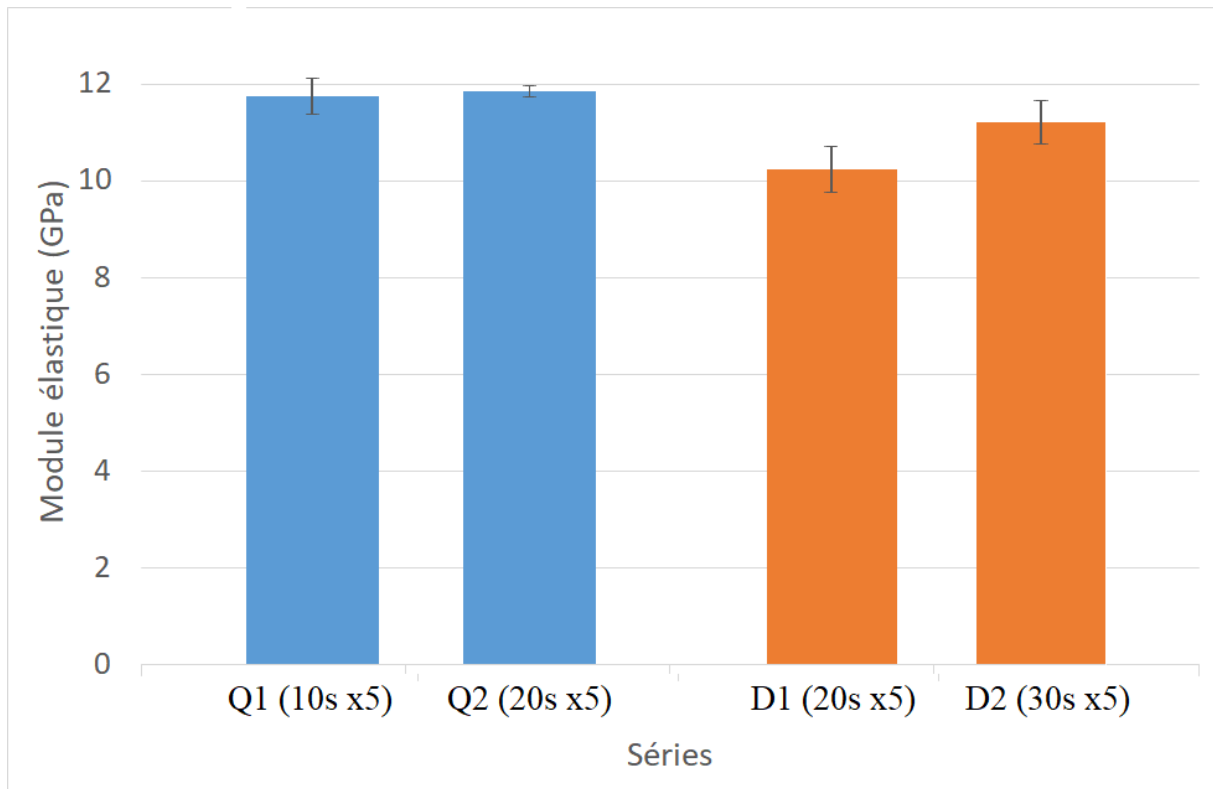


Figure 2.19 : Comparaison des modules élastiques des matériaux QuiXfil et DMG80 pour différents temps d'exposition

Les effets sur le module élastique sont plus légers, notamment pour le matériau QuiXfil. Cependant là aussi, les propriétés mécaniques sont meilleures lorsque le composite est exposé plus longtemps à la lumière bleue. Les recommandations des fabricants ne seraient donc pas suffisantes pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques. Ce constat pourrait s'expliquer par une polymérisation

incomplète de la matrice [Fer85]. Cependant, Fonseca a réalisé des essais similaires avec des mesures de dureté [Fon12]. Il a remarqué que la dureté augmentait entre 20 et 40 secondes de polymérisation sans que le degré de conversion ne soit impacté. Lombardini [Lom12] a quant à lui étudié l'importance du type de charges. Sans faire de lien avec le degré de conversion, il a relevé que les matériaux hybrides étaient plus sensibles à une augmentation du temps de polymérisation, alors que la dureté finale était plus rapidement atteinte pour des matériaux nano-chargés. Les matériaux QuiXfil et DMG présentant aussi des charges de taille micrométrique, ces composites s'opposent plus à la propagation de la lumière que des nano-chargés. Les deux études précitées présentaient toutefois des exceptions à leurs tendances générales. Ces divers résultats confirment que le temps d'exposition et les conditions de mise en œuvre ont une influence sur les propriétés mécaniques des composites. Les barres d'erreur relativement faibles dénotent d'une bonne reproductibilité des essais, en particulier sur le module d'élasticité (5 essais ont été réalisés pour chacune des conditions).

III.2.3) Essais de micro-indentation

Des tests de micro-indentation à l'aide d'une pointe Berkovich ont été réalisés pour vérifier ces résultats. Les essais ont été faits sur les séries D1 et D2 du matériau DMG80. Afin d'avoir un état de matière comparable entre les essais de flexion et ceux d'indentation, les barrettes de flexion préalablement cassées ont été utilisées pour la micro-indentation. Les indentations ont toutefois été effectuées à distance de la zone de rupture, sur la face sollicitée en compression (c'est-à-dire du côté de la panne centrale). Les échantillons ont été fixés au support avec de la glue pour les immobiliser complètement. L'indentation se fait selon les paramètres ci-dessous, qui sont représentés sur le schéma de la Figure 2.6.b.

- Vitesse de charge : 0,4 mN/s
- Charge maximale : 30 mN
- Temps de maintien à $F_{\max}$: 30 s
- Vitesse de décharge : -5 mN/s

Les résultats présentés sur la Figure 2.20 confirment ceux obtenus précédemment en flexion, à savoir que 20 secondes ne semblent pas suffisantes pour polymériser complètement la matrice. Les résultats confirment par ailleurs qu'il existe une bonne corrélation entre la dureté et les modules élastiques mesurés par indentation et flexion.

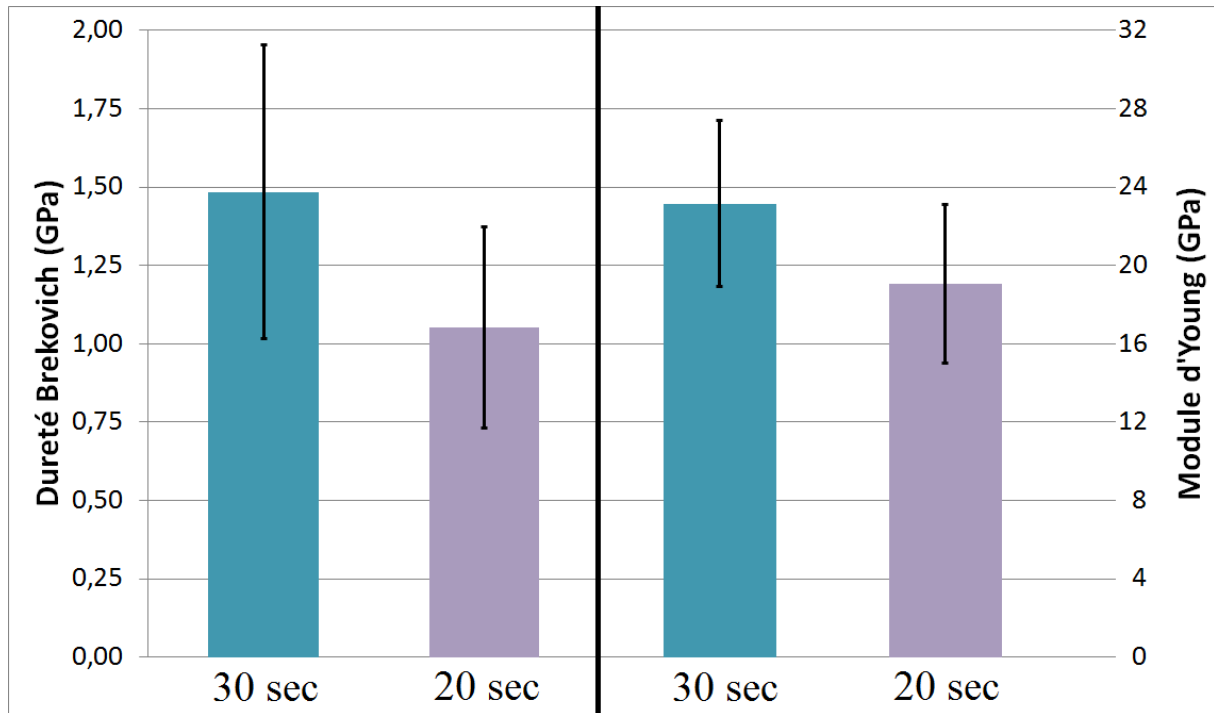


Figure 2.20 : Comparaison des duretés Berkovich et des modules d'Young mesurés par micro-indentation pour le matériau DMG80 exposé 30 secondes ou 20 secondes à la lumière bleue.

Les modules mesurés par micro-indentation sont par ailleurs nettement supérieurs à ceux obtenus en flexion. Cette différence est conforme aux résultats d'autres études dont les modules peuvent varier du simple au double [Ili09, Ike11]. L'explication tient principalement du volume de matière sollicité. Lors d'un test de flexion macroscopique, les défauts sont plus nombreux dans l'éprouvette. Les possibilités de décohésion et autres mécanismes d'endommagement sont plus nombreux. Lors d'une nano- ou micro-indentation en revanche, les propriétés mécaniques sont plus proches de celles d'un matériau parfait, au réseau moléculaire parfaitement organisé. Le reste de l'échantillon n'est pas sollicité ; il agit comme une enceinte indéformable qui maintient en place la zone sous l'indenteur. En corollaire, il faut donc être particulièrement vigilant au mode d'obtention d'un module élastique dans la littérature si la méthode de caractérisation n'est pas précisée.

III.3) Profondeur de polymérisation

III.3.1) Protocole

Les résines composites utilisées peuvent en théorie polymériser sur au moins 4 mm de profondeur. Le but de cette partie est de vérifier si la polymérisation est effectivement homogène sur les deux millimètres d'épaisseur des échantillons de flexion. Pour cela, les barrettes de QuiXfil et SDR ont été réalisées avec le même protocole. L'exposition a été faite pendant 20 secondes à travers chaque trou du masque, depuis une seule face. Lors de l'essai de flexion, la moitié des barrettes a été testée avec la face « supérieure » (celle par laquelle la lumière est arrivée) au contact de la panne centrale. L'autre moitié a été positionnée dans la configuration opposée, avec cette face « supérieure » au contact des deux supports, et la face « inférieure », initialement en contact avec le moule, orientée vers le haut, au contact de la panne centrale. Les séries sont repérées par les sigles Q+, Q-, S+ et S-, selon le matériau et selon l'orientation des barrettes, le « + » correspondant à la face supérieure au contact de la panne et le « - » à la face supérieure au contact des supports (face inférieure au contact de la panne). Les configurations sont explicitées dans la Figure 2.21

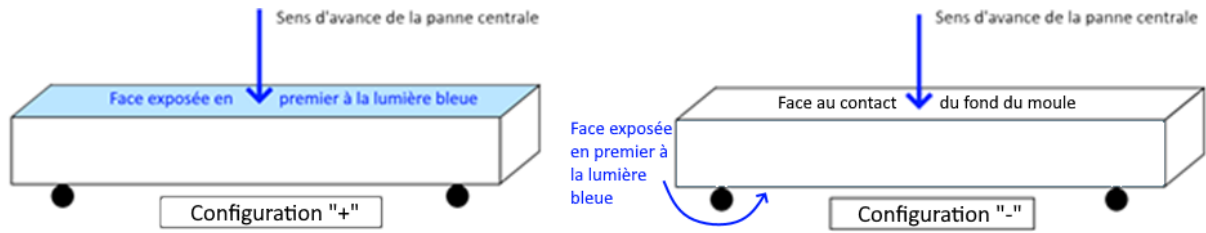


Figure 2.21 : Schéma explicatif des configurations notées « + » et « - » lors d'un test de flexion

III.3.2) Résultats

Les résultats en termes de limites à rupture et de module élastique sont présentés dans le Tableau 2.6 et sur la Figure 2.22 et la Figure 2.23. Cette fois-ci, les conclusions diffèrent selon le matériau. Dans le cas du matériau QuiXfil, on observe une nette différence entre les deux séries, tant au niveau du module élastique que de la contrainte et de la déformation à rupture. Lorsque la face « inférieure » est sollicitée en traction (Q+), le module élastique est environ 5% plus faible mais la contrainte à rupture est 40% plus élevée. Cela signifie que le comportement du composite n'est pas isotrope. Puisque le composite est homogène et n'a pas subi de protocole autre que celui de la polymérisation, on peut donc en conclure que le degré de polymérisation n'est pas homogène dans l'épaisseur de l'éprouvette. Autrement dit, la lumière bleue n'a probablement pas pénétré efficacement sur les 2 mm de profondeur. La face qui a absorbé le plus de lumière est a priori la plus polymérisée ; il s'agit de la face « supérieure ». Un essai de flexion impliquant à la fois des efforts de compression au-dessus de la fibre neutre et de traction en-dessous, il est compliqué d'expliquer les phénomènes entraînant une augmentation du module ou de la contrainte à rupture.

Matériau	Orientation barrette +/- = sup/inf vers le haut	Contrainte à rupture Mpa	Module élastique Gpa	Déformation à rupture %
QuiXfil	Q+	121,94 ± 7,18	11,84 ± 0,11	1,16 ± 0,06 %
	Q-	86,88 ± 7,55	12,48 ± 0,13	0,71 ± 0,09 %
SDR	S+	99,04 ± 16,99	5,50 ± 0,18	2,64 ± 0,96 %
	S-	93,42 ± 10,35	5,39 ± 0,14	2,28 ± 0,46 %

Tableau 2.6 : Propriétés mécaniques en flexion de barrettes QuiXfil et SDR selon leur orientation

Les résultats pour le matériau SDR sont plus homogènes. Compte-tenu des écarts-types, il n'y a pas de différence significative entre les deux configurations. Cette fois, la polymérisation semble donc s'être faite de manière homogène sur l'épaisseur de la barrette.

Ces différences de propriétés font de nouveau écho aux résultats de Lombardini et Fonseca [Lom12, Fon12]. Le composite SDR est moins chargé que le composite QuiXfil (44% en volume contre 66%, cf section II.1)). Or les charges sont autant d'obstacles à la propagation de la lumière. Il est donc cohérent de constater que le composite QuiXfil présente un gradient de polymérisation plus marqué que le matériau SDR, qui est quant à lui plus facilement traversé par la lumière. Nous avons ici la confirmation que le taux de charge influe sur le degré de polymérisation d'un composite pour un même temps d'illumination.

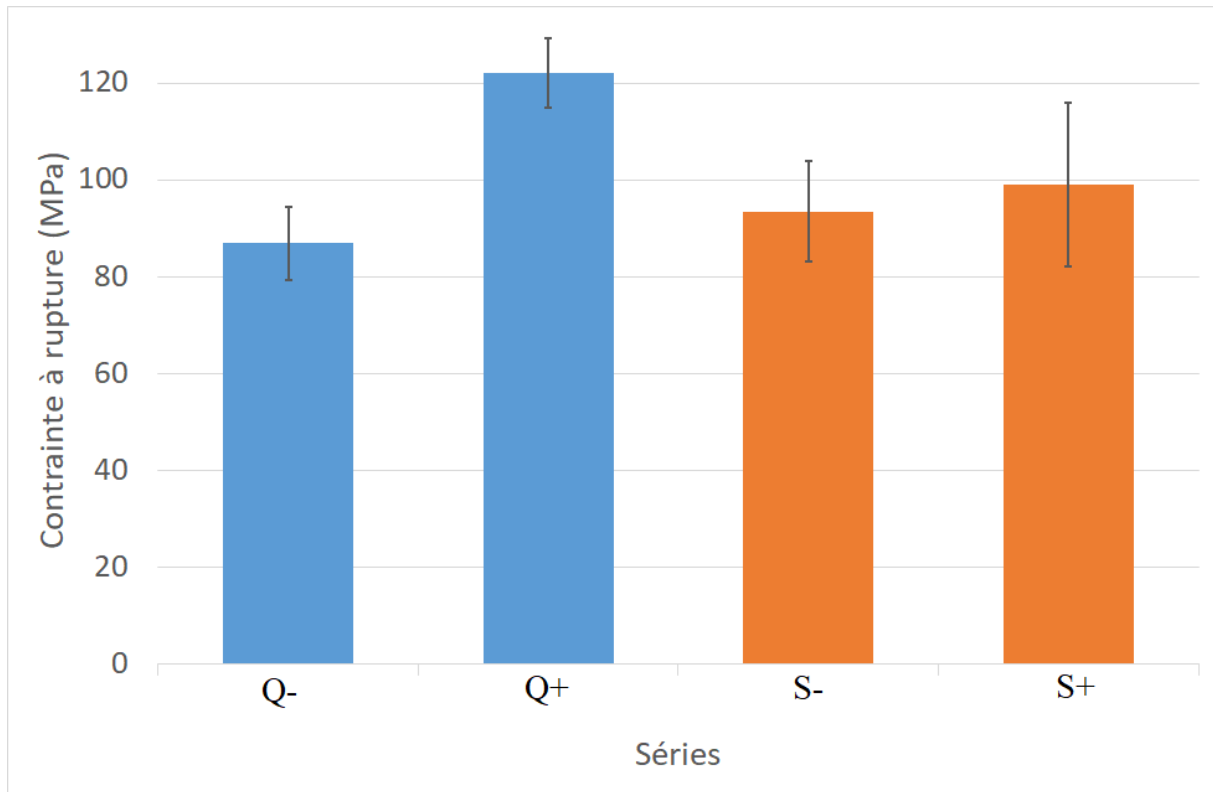


Figure 2.22 : Comparaison des contraintes à rupture des matériaux QuiXfil et SDR selon l'orientation des barrettes

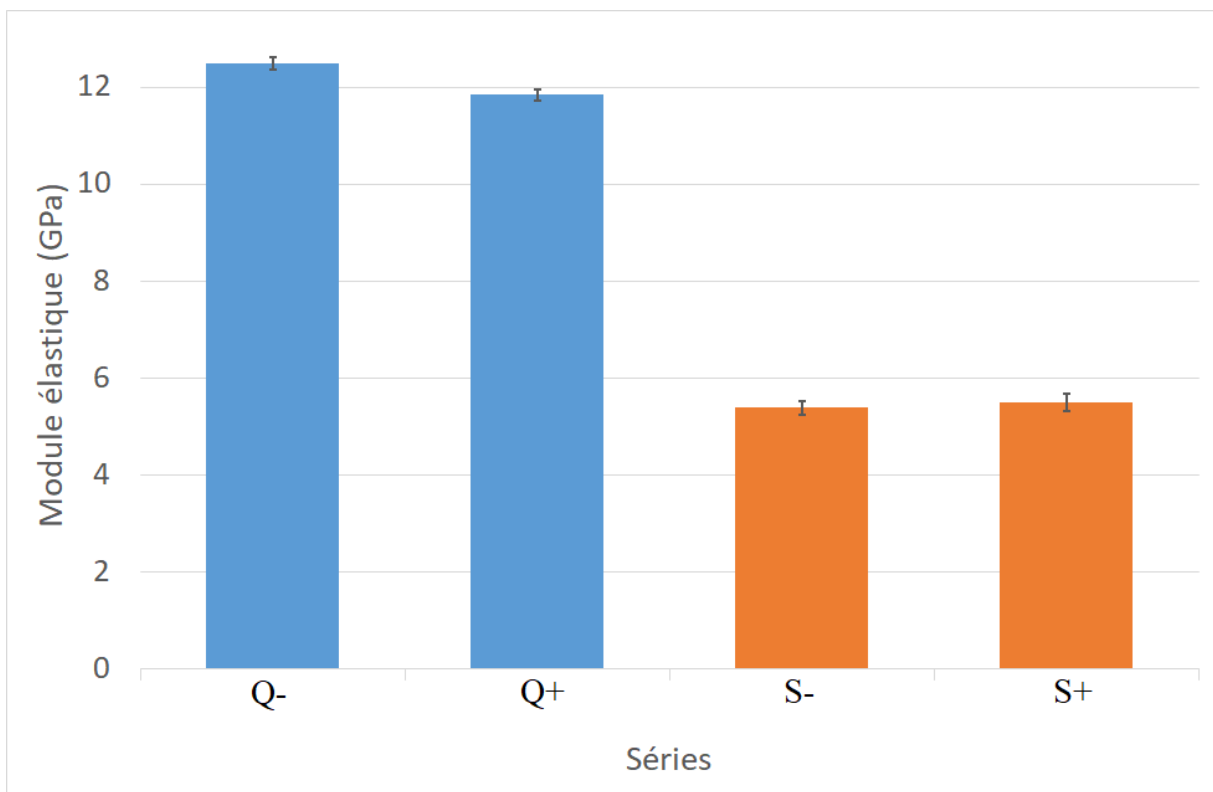


Figure 2.23 : Comparaison des modules élastiques des matériaux QuiXfil et SDR selon l'orientation des barrettes

III.4) Contraction anisotrope lors de la polymérisation

III.4.1) Protocole

Afin de préciser les précautions à prendre lors des essais de flexion, des tests complémentaires ont été réalisés suivant l'orientation des barrettes. Ceux-ci ont été réalisés sur le composite Filtek Bulk Fill. Le protocole de polymérisation de chaque barrette est identique. Compte-tenu des résultats présentés dans la section III.3) précédente, les échantillons ont été sur-polymérisés par rapport aux recommandations du fabricant (20 secondes d'illumination à travers chaque trou). Puis la barrette est retournée, et la même séquence d'illumination (20s x5) est réalisée depuis la face opposée. Le but est d'avoir une éprouvette dont la polymérisation est la plus homogène possible dans l'épaisseur. Deux configurations d'essai sont ensuite comparées (Figure 2.24) :

- Barrette orientée « normalement » : la face au contact de la panne centrale est la première à avoir été illuminée pendant le processus de polymérisation.
- Barrette orientée « de profil » : rotation de 90° autour de son axe long. Les faces par lesquelles le composite a été éclairé sont donc orientées parallèlement au sens de déplacement de la panne centrale.

Pour que les barrettes orientées de profil soient parfaitement positionnées, il a été nécessaire de réaliser un polissage pour éliminer les bavures de surface. Les barrettes orientées normalement ont donc également été polies de façon à respecter le même protocole dans chaque série.

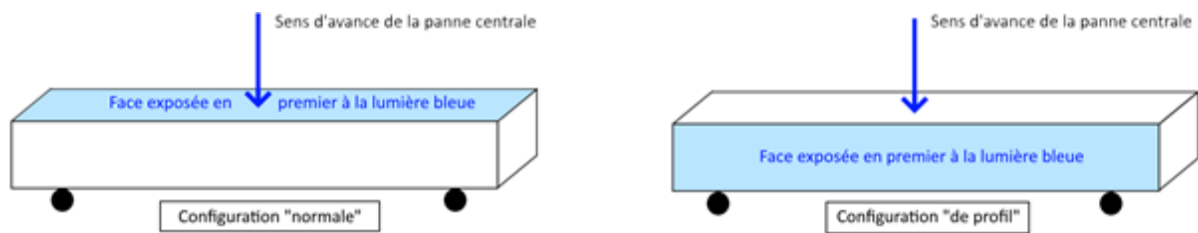


Figure 2.24 : Schéma des configurations « normale » ou « de profil » selon l'orientation de la barrette

III.4.2) Résultats

Les résultats de cette campagne en termes de limites à rupture et de module élastique sont présentés dans le Tableau 2.7. Il apparaît une différence nette entre les deux configurations. Le module élastique présente un gain d'environ 15% lorsque les barrettes sont orientées « de profil ». La contrainte à rupture augmente aussi d'environ 10%, bien que les résultats soient plus dispersés pour cette propriété.

Matériau	Orientation barrette <i>Face / profil</i>	Contrainte à rupture <i>Mpa</i>	Module élastique <i>Gpa</i>	Déformation à rupture <i>%</i>
Filtek Bulk Fill	De face	114,20 ± 12,66	9,79 ± 1,10	1,36 ± 0,11 %
	De profil	128,62 ± 23,67	11,17 ± 0,73	1,37 ± 0,28 %

Tableau 2.7 : Comparaison des propriétés en flexion du composite Filtek Bulk Fill selon l'orientation de la barrette

Ces résultats peuvent être expliqués par les travaux de Gallo [Gal19] réalisés dans le cadre du projet ANR TOOTHBOX. Grâce à un micro-tomographe, les mouvements des charges du composite ont pu être observés pendant la polymérisation. Le retrait de polymérisation a été déterminé dans les trois directions de l'espace (Figure 2.25), la direction (zz) indiquée sur la figure étant la direction de

propagation de la lumière bleue. Il apparaît que le retrait est plus important dans la direction de propagation de la lumière (environ trois fois plus important dans le premier millimètre de matière). Après polymérisation, le réseau de charges est donc plus resserré vu de profil que de face. Une structure plus dense (moins de vide, renforts plus rapprochés) peut expliquer que les propriétés mécaniques soient meilleures lorsque les barrettes de flexion sont sollicitées de profil plutôt que de face.

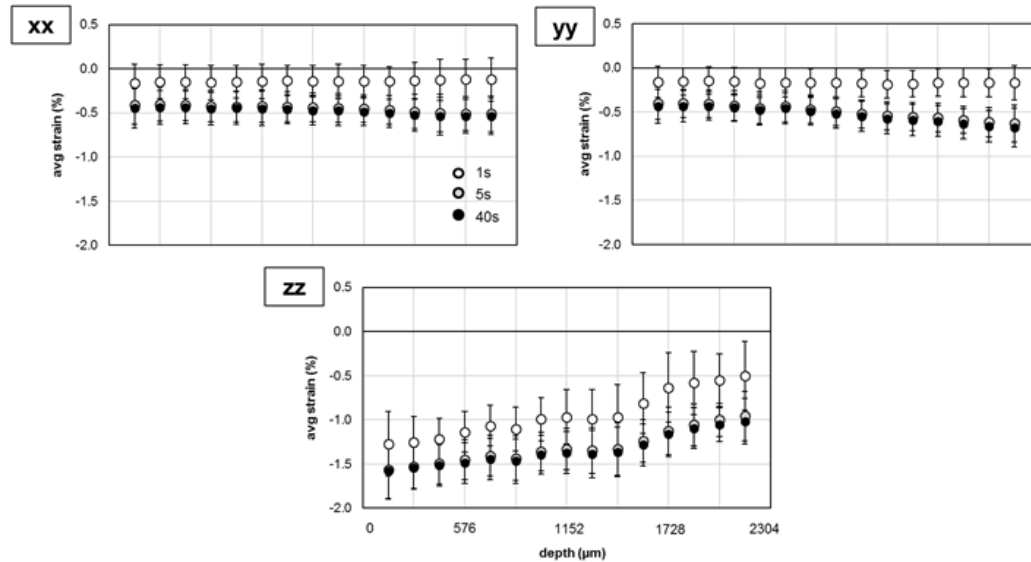


Figure 2.25 : Répartition du retrait de polymérisation (déformation moyenne en fonction de la profondeur) dans l'épaisseur de l'échantillon selon les trois directions principales, pour 3 durées de polymérisation différentes (1, 5 et 40s) [Gal19]

III.4.3) Conclusion intermédiaire

Ces trois premières campagnes avaient pour but de préciser les conditions expérimentales liées à la polymérisation de la matrice. Il en résulte que les recommandations des fabricants ne sont pas suffisantes pour assurer une polymérisation complète et homogène. Afin de limiter la variabilité des résultats expérimentaux, il a été décidé d'aller au-delà des recommandations des fabricants. Les précautions utilisées par la suite sont les suivantes :

- Exposition des barrettes pendant 20 secondes à travers chaque trou du masque, en suivant toujours le même ordre.
- La barrette est ensuite retournée, et la même séquence d'exposition est réalisée depuis la face opposée.
- La face polymérisée en premier est repérée. Elle sera toujours positionnée vers le haut (au contact de la panne centrale) lors de l'essai de flexion.

Ces conditions doivent permettre d'obtenir un état de la matière quasiment identique dans tout le volume des barrettes de flexion. Cela permet de contrôler cette source de variabilité, d'un lot expérimental à l'autre comme au sein d'un même lot.

III.5) Influence du polissage

III.5.1) Principe et difficultés du polissage des composites

La norme ISO 4049 n'oblige pas à polir les échantillons. Il est seulement demandé de retirer les protubérances ou autres défauts qui pourraient apparaître en surface à l'aide d'un papier abrasif. Le but est d'obtenir des surfaces propres [ISO49]. Dans la pratique, de nombreuses études mentionnent

une étape de polissage préalable aux essais expérimentaux. En plus de rendre la surface lisse, le polissage peut permettre de retirer la couche d'OIL en surface qui possède de moins bonnes propriétés mécaniques (cf Chapitre 1, II.3.1.1). Si des micro-fissures sont présentes en surface, un polissage peut enfin permettre de gommer ces défauts en limant quelques microns de matière sur toute la surface.

Il existe deux difficultés au polissage des composites dentaires. Tout d'abord, la matrice polymère et les charges minérales n'offrent pas la même résistance à l'usure. Obtenir une surface parfaitement lisse est donc compliqué car les charges auront tendance à ressortir, ou au contraire à être arrachées si l'interface avec la matrice n'est pas suffisamment forte.

De plus, le polissage doit être reproductible. Pour les matériaux métalliques, des enrobages en résine thermodurcissable sont souvent utilisés pour pouvoir placer les échantillons dans une polisseuse automatique. Cependant, ces résines nécessitent généralement de monter au-delà d'une centaine de degrés pour durcir. Ces températures sont supérieures à la température de transition vitreuse des composites dentaires [Mor11] et sont donc susceptibles de modifier le comportement du matériau. Il existe des résines d'enrobage « à froid » mais celles-ci mettent plusieurs heures à durcir, alors que les composites doivent rester dans l'eau dans la mesure du possible. De plus, les températures auxquelles ces résines montent sont tout de même de l'ordre de 70°C. Or des phénomènes thermiques ont déjà lieu dans les composites à ces températures [Mor11]. Enfin, il faut pouvoir démouler les échantillons sans les abîmer. Ces contraintes rendent un polissage automatique des échantillons irréalisable au laboratoire. Un polissage manuel, sans emprisonnement dans une résine, a donc été tenté.

III.5.2) Impact sur les essais de flexion

Le polissage des barrettes a été effectué après la journée de post-polymérisation dans l'eau, juste avant les essais de flexion. La première étape a consisté à éliminer manuellement les bavures latérales formées lors du remplissage du moule par la résine non-polymérisée. Une polisseuse à rotation automatique est ensuite utilisée. Les échantillons sont bloqués dans des mors en aluminium et pressés manuellement contre des disques de papiers abrasifs à grains de carbure de silicium. Du plus grossier au plus fin, les barrettes sont polies 5 secondes avec un disque P1200 (1200 grains/mm²), 20 secondes avec un disque P2400, et enfin 20 secondes avec un disque P4000. La lubrification est assurée avec de l'eau.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 2.8 et sur la Figure 2.26. La contrainte à rupture des échantillons polis apparaît légèrement plus élevée, alors que le module élastique est plus faible. Cependant, les résultats des échantillons polis se démarquent par une variabilité plus importante. Pour cette configuration particulière, 5 barrettes ne sont pas suffisantes pour estimer correctement les propriétés mécaniques.

Matériau	Orientation barrette <i>Face / profil</i>	contrainte à rupture <i>Mpa</i>	module élastique <i>Gpa</i>	Déformation à rupture <i>%</i>
Filtek Bulk Fill	<i>Poli</i>	114,20 ± 12,66	9,79 ± 1,10	1,36 ± 0,11 %
	<i>Non-poli</i>	103,01 ± 6,49	10,86 ± 0,43	0,92 ± 0,11 %

Tableau 2.8 : Propriétés mécaniques en flexion du composite Filtek Bulk Fill selon que les barrettes aient été polies ou non

L'origine de ces écarts-types importants provient vraisemblablement de la maîtrise incomplète du procédé de polissage. Avec cette technique manuelle, la pression n'est pas identique sur tout l'échantillon et il apparaît des gradients d'épaisseur dans une direction de la barrette visibles à l'œil nu (pouvant aller jusqu'à 0,25 mm). Des facettes sont aussi parfois apparues. Enfin, les quantités de

matière retirées sur chaque échantillon étaient différentes (ce qui a pu être mis en évidence par pesage et mesure des épaisseurs). Les épaisseurs finales des échantillons pouvaient varier entre 1,5 mm et 1,9 mm sur la longueur d'une même éprouvette. Les dimensions géométriques exactes des barrettes étaient cependant prises en compte dans les calculs de la contrainte et de la déformation.

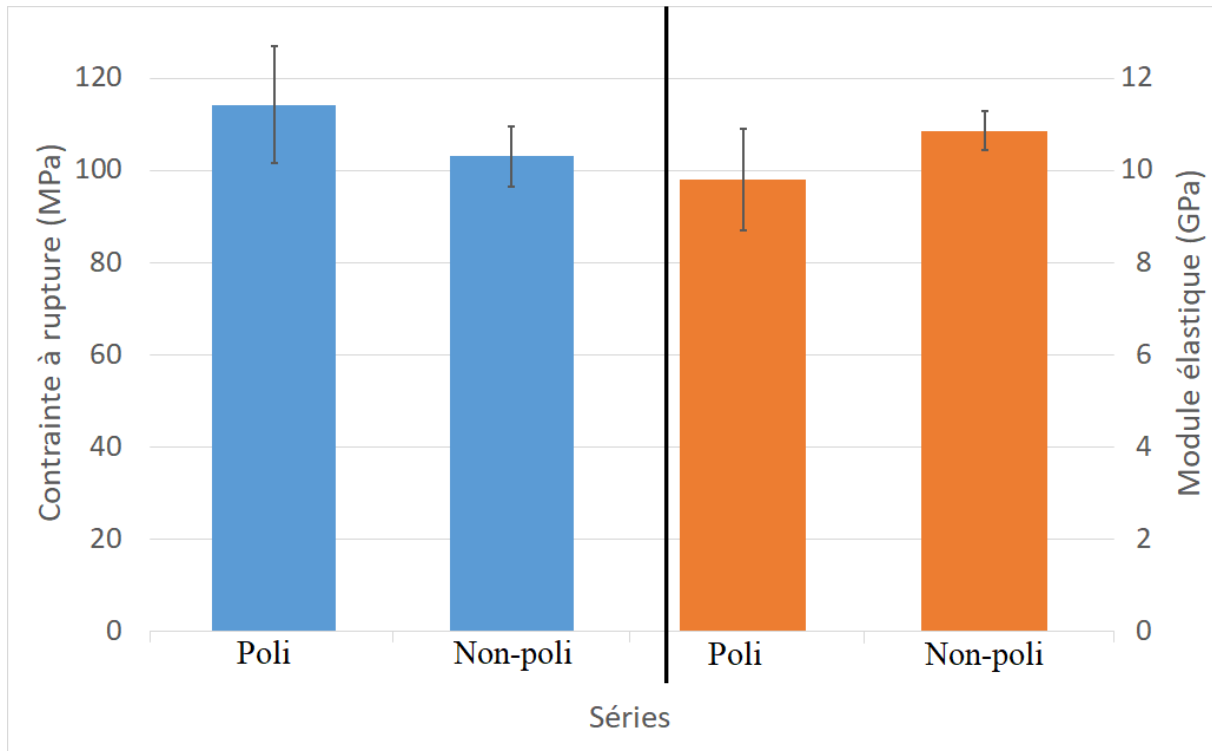


Figure 2.26 : Comparaison de la contrainte à rupture (en bleu) et du module de flexion (en orange) du composite Filtek Bulk Fill selon que les barrettes aient été polies ou non

III.5.3) Estimation de l'impact du polissage sur le comportement grâce à la simulation numérique

Des simulations ont été réalisées sur le logiciel Abaqus CAE (Dassault Systèmes, Abaqus 6.14, Providence, RI, USA) pour estimer l'importance que pouvait avoir le polissage et la géométrie résultante des échantillons sur le comportement mécanique des échantillons. Le maillage d'échantillons de flexion ($25 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) a été réalisé avec des éléments hexaédriques intégrés et linéaires (type C3D8T). Les linéarités non-géométriques ont été activées. Des plans de symétrie ont été utilisés lorsque cela était possible pour empêcher tout mouvement de corps rigide et réduire le temps de calcul. Le matériau a été considéré comme purement élastique, et les contacts avec les rouleaux comme parfaitement glissants, sans interpénétration. Un mouvement de 0,4 mm de la panne centrale a été imposé à 0,75 mm/min. Trois échantillons présentant des gradients d'épaisseur dans chacune des trois directions de l'espace (Figure 2.27.a.b.c) ont été comparés à un échantillon parfaitement symétrique (Figure 2.27.d).

Il apparaît que les contraintes sur la face sollicitée en traction sont similaires dans les quatre cas. En revanche, les irrégularités géométriques provoquent des surcontraintes locales (particulièrement visibles sur la Figure 2.27.a). Celles-ci sont susceptibles d'endommager plus rapidement le matériau, voire de biaiser les résultats des essais expérimentaux.

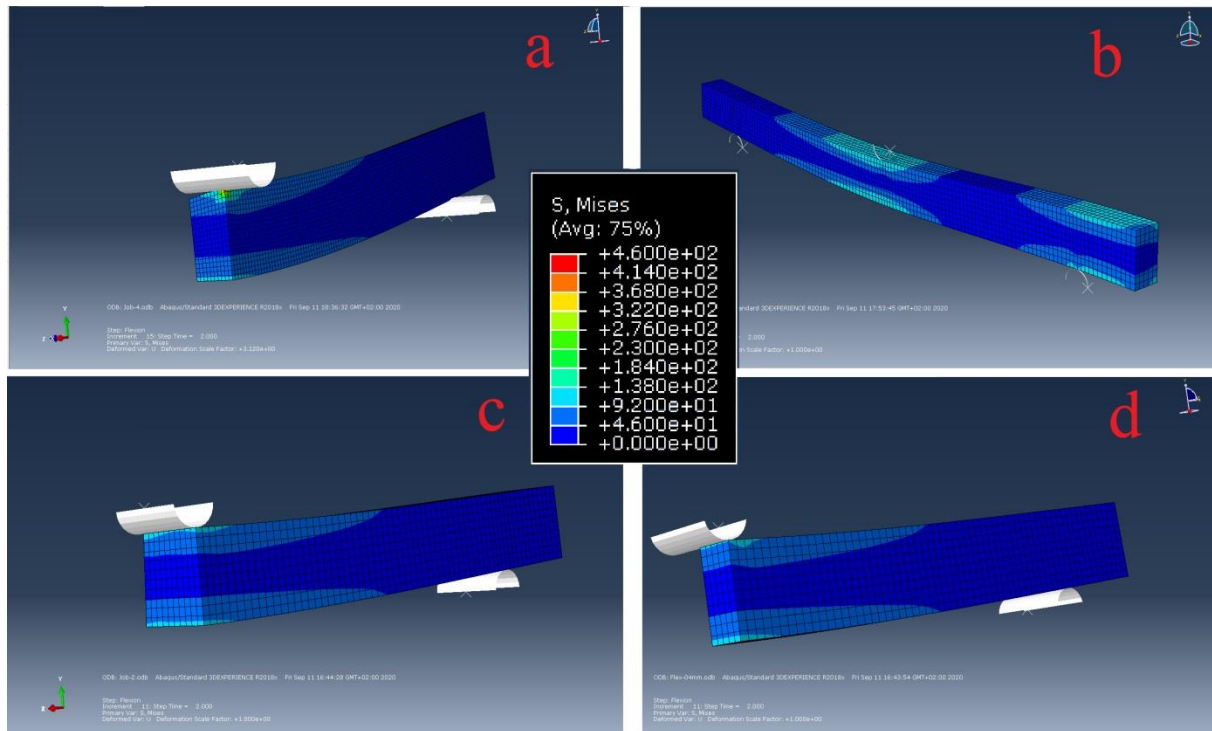


Figure 2.27 : Représentation de la contrainte de von Mises de quatre configurations géométriques de barrettes de flexion après un déplacement de 0,4 mm de la panne centrale

III.5.4) Micro-dureté

L'influence du polissage a aussi été vérifiée par des essais de micro-dureté. Des barrettes de Filtek Bulk Fill cassées en flexion ont été, dans un second temps, testées par micro-indentation, à distance de la zone de rupture de l'échantillon. Puisque les échantillons doivent être collés aux supports pour les tests, il n'est pas possible de tester les propriétés d'une même barrette avant et après polissage. Certains échantillons ont donc été testés sans polissage, tandis que d'autres ont été polis puis indentés.

Comme attendu, le polissage a un effet sur les propriétés de surface (Figure 2.28). La couche d'OIL caractérisée par des propriétés mécaniques moindres est éliminée et l'on teste donc directement les propriétés « à cœur » du matériau. On note aussi que la dispersion des résultats est là encore augmentée par le polissage.

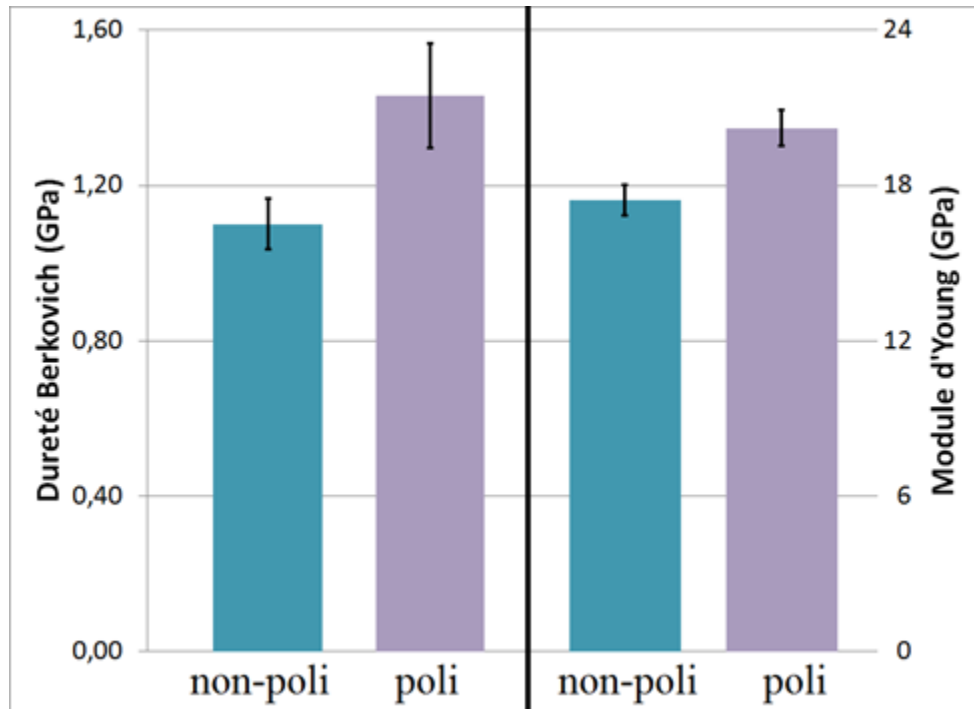


Figure 2.28 : Comparaison des propriétés (dureté à gauche et module élastique à droite) des composites polis et non-polis testés par micro-indentation

III.5.5) Conclusion intermédiaire sur le polissage

Puisque le polissage n'est pas maîtrisé avec les moyens dont nous disposons et que l'intérêt pour les essais de flexion est limité, nous avons fait le choix de ne pas polir les échantillons dans la suite de cette étude.

III.6) Sensibilité aux paramètres d'essai

III.6.1) Température

La norme ISO 4049 préconise de tester les échantillons de flexion à la température de 23°C. La température de la salle dans laquelle sont réalisés nos propres essais est contrôlée à 1,5°C près. Nous avons vérifié l'influence que pouvait avoir la température sur les résultats expérimentaux, et en particulier sur la mesure du module élastique.

Du matériau DMG chargé à 40% (DMG40) a été testé dans les mêmes conditions à deux températures différentes. Un lot d'échantillons a suivi le protocole classique avec un repos de 45 minutes dans de l'eau distillée à température ambiante (23°C) avant l'essai. Pour le deuxième lot la température de l'eau distillée était de 37°C ; les échantillons ont été retirés un à un du liquide immédiatement avant d'être testés. La température réelle des échantillons au moment du test n'a pas pu être mesurée. Une simulation éléments finis sur Abaqus CAE a été réalisée afin d'estimer la vitesse de refroidissement d'un barreau composite initialement à 37°C placé dans un air à 23°C. En 1'30'', la température de l'échantillon baisse au maximum de 4°C. La différence de température entre les échantillons des deux lots est donc d'au moins 10°C.

La Figure 2.29 montre que le composite DMG40 est effectivement sensible à la température. Le module perd ici environ 0,4 GPa entre les deux lots, soit une variation relative de 13%. Toute la gamme de matériau DMG étant produite à partir de la même matrice, nous pouvons supposer que l'ensemble des matériaux DMG est aussi sensible à la température. Ce phénomène a déjà été observé dans

d'autres études sur divers matériaux et peut être expliqué par l'énergie plus importante des chaînes de polymères lorsque la température est plus élevée [Ho01, Mus04]. Celles-ci peuvent plus facilement se réarranger pour relaxer les contraintes dans le matériau, ce qui entraîne un module élastique moins élevé. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la part de diluant dans la matrice est importantes [Mus04]. Par exemple, le TEGDMA ne possède pas de cycle aromatique rigide et peu sensible à la température que possède le bis-GMA. Dans un composite, à matrice et type de charges identiques, la perte relative de module est d'autant plus importante que le taux de charges est important, car ces dernières sont minérales et donc très peu sensibles à un changement de température.

À partir de ces résultats, et en supposant que la variation de module est d'autant plus importante que la proportion de matrice dans le composite est élevée, nous avons estimé une perte relative de rigidité d'entre 15 et 10%, selon le taux de charge du composite DMG et pour une variation de température de 34°C à 23°C. En supposant que la perte soit directement proportionnelle à la température, ces estimations ont pu être utilisées pour réajuster ponctuellement les résultats de séries expérimentales effectuées avec un degré de différence (la température de la salle d'essai pouvant varier entre 22°C et 24°C selon les jours).

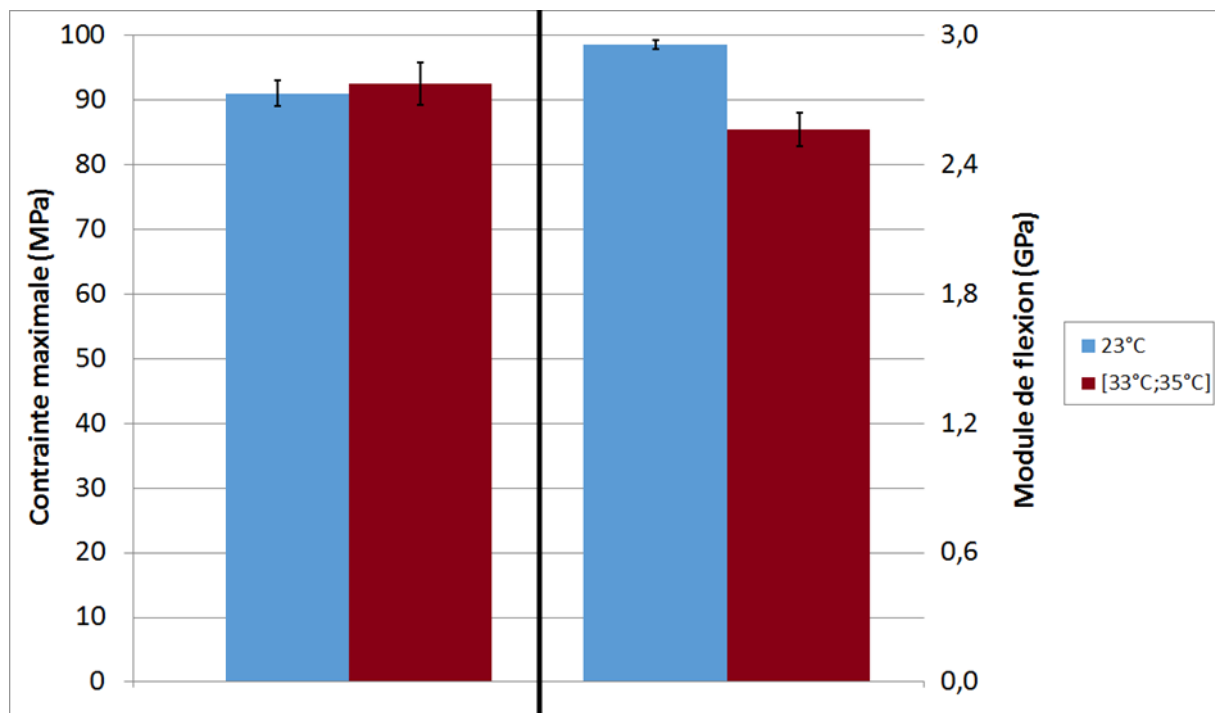


Figure 2.29 : Comparaison de la contrainte à rupture (à gauche) et du module de flexion (à droite) et du composite DMG40 testé à 23°C ou autour de 34°C.

III.6.2) Vitesse de sollicitation

La vitesse d'avance de la panne centrale lors des essais de flexion est fixée à $0,75 \pm 0,25$ mm/min par la norme ISO 4049 [ISO4049]. Les campagnes expérimentales dans la littérature sont généralement effectuées à 0,75 mm/min. Mais il existe une tolérance autour de cette valeur dont nous avons voulu vérifier l'importance.

En effet, la matrice polymère est un matériau viscoélastique sensible à sa vitesse de déformation, comme le montre la Figure 2.30 qui représente l'évolution de la contrainte de deux échantillons dont la vitesse de déformation a été modifiée en cours d'essai. L'échantillon Filtek Bulk Fill a été sollicité à 0,75 mm/min jusqu'à 30 Mpa. L'échantillon SDR, plus visqueux a été sollicité à 0,75 mm/min jusqu'à 15 Mpa. Pour les deux matériaux, une rupture de pente est visible lorsque la vitesse d'avance

augmente : les données expérimentales s'écartent instantanément de la « droite de construction » (qui suit la pente de 0,75 mm/min). Ce phénomène est d'autant plus marqué pour le composite qui possède la plus grande part de matrice visco-élastique (SDR).

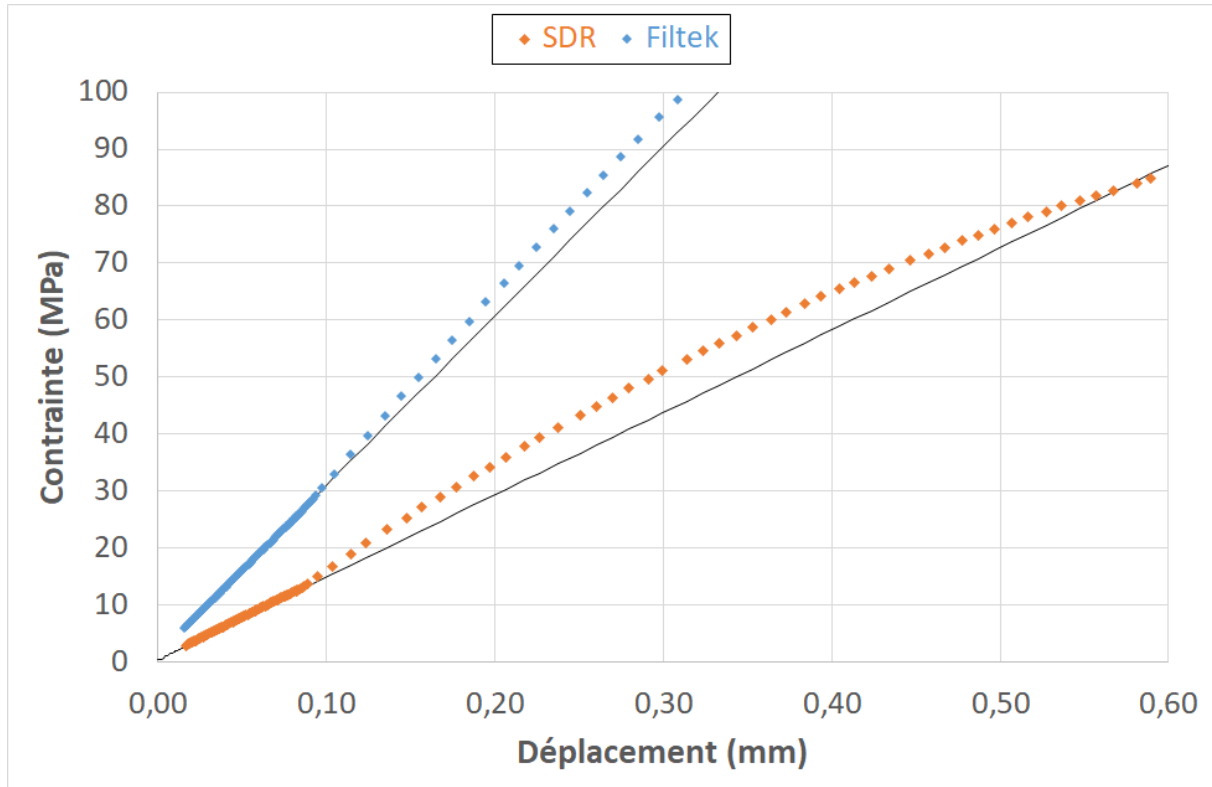


Figure 2.30 : Évolution de la contrainte en fonction du déplacement d'un échantillon sollicité en flexion à 0,75mm/min jusqu'à 30 et 15 Mpa pour des échantillons Filtek Bulk Fill et SDR, puis à 10 mm/min ensuite. Les droites de construction ont une pente égale au module élastique apparent de la première partie de l'essai.

Des essais ont été réalisés à différentes vitesses de déformation sur le matériau DMG80. Les modules élastiques ont été mesurés dans le domaine compris entre 15 et 30 Mpa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.9.

Vitesse d'avance (mm/min)	10	0,75	0,2	0,075	0,02
Vitesse de déformation (min ⁻¹)	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$
E (Gpa)	$11,07 \pm 0,07$	$10,21 \pm 0,10$	$10,15 \pm 0,06$	$9,66 \pm 0,77$	$9,54 \pm 0,17$

Tableau 2.9 : Modules élastique du composite DMG80 mesurés pour différentes vitesses d'avance de la panne centrale.

Une augmentation de la rigidité apparente est confirmée en augmentant la vitesse de sollicitation. L'explication réside vraisemblablement dans le phénomène de relaxation des chaînes polymères qui a moins le temps d'intervenir lorsque la vitesse de déformation est élevée. La dépendance du module du composite DMG80 en fonction de la vitesse n'a pas pu être modélisée par les modèles usuels.

III.7) Autres paramètres de préparation des échantillons

III.7.1) Temps entre la sortie du réfrigérateur et la polymérisation

Il est recommandé de laisser un temps de repos entre la sortie du stockage au frais des composites et leur polymérisation. En effet, la viscosité du composite non-polymérisé est très sensible à sa

température [Ste16]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la proportion de diluant (TEGDMA) dans la matrice est faible. Les différences sont déjà marquées entre la température ambiante (23°C) et la température buccale (36°C) : Steinhäus a mesuré une viscosité du bis-GMA passant de 819 Mpa.s à 58 Mpa.s entre ces deux températures [Ste16]. Or la viscosité impacte l'efficacité du processus de polymérisation de la résine en entravant le mouvement des monomères et des radicaux libres. Il est donc important de démarrer la polymérisation sur une matrice présentant le même état pour chaque série expérimentale.

Afin de confirmer l'influence de la température de polymérisation, une série de 10 échantillons de composite DMG70 a été réalisée (qui possède donc une proportion de matrice proche de ceux des composites commerciaux). Contrairement aux recommandations, la polymérisation des premiers échantillons a démarré dès la sortie du réfrigérateur. Le rythme de production a permis de réaliser un échantillon toutes les 11 minutes environ. Le premier d'entre eux a été polymérisé immédiatement après la sortie du réfrigérateur, tandis que pour les autres, la température de la résine au moment de la polymérisation s'approchait progressivement de la température ambiante. L'échantillon n°5, par exemple, a été polymérisé environ 55 minutes après que la résine a été sortie du réfrigérateur. Le module de flexion, la limite d'élasticité et la contrainte à rupture de ces échantillons en flexion ont été relevés dans des conditions de test normales après les 24h dans l'eau distillée à 37 °C et sont représentées sur la Figure 2.31. L'effet du temps entre la sortie de la résine du réfrigérateur et sa polymérisation est particulièrement visible sur la limite d'élasticité (courbe orange de la Figure 2.31). Dans la première heure, celle-ci augmente à chaque échantillon puis se stabilise. La contrainte à rupture des deux premiers échantillons est aussi très faible. Pour le module élastique, celui-ci semble aussi croître pour les six premiers échantillons, moyennant une dispersion plus importante que pour la limite d'élasticité.

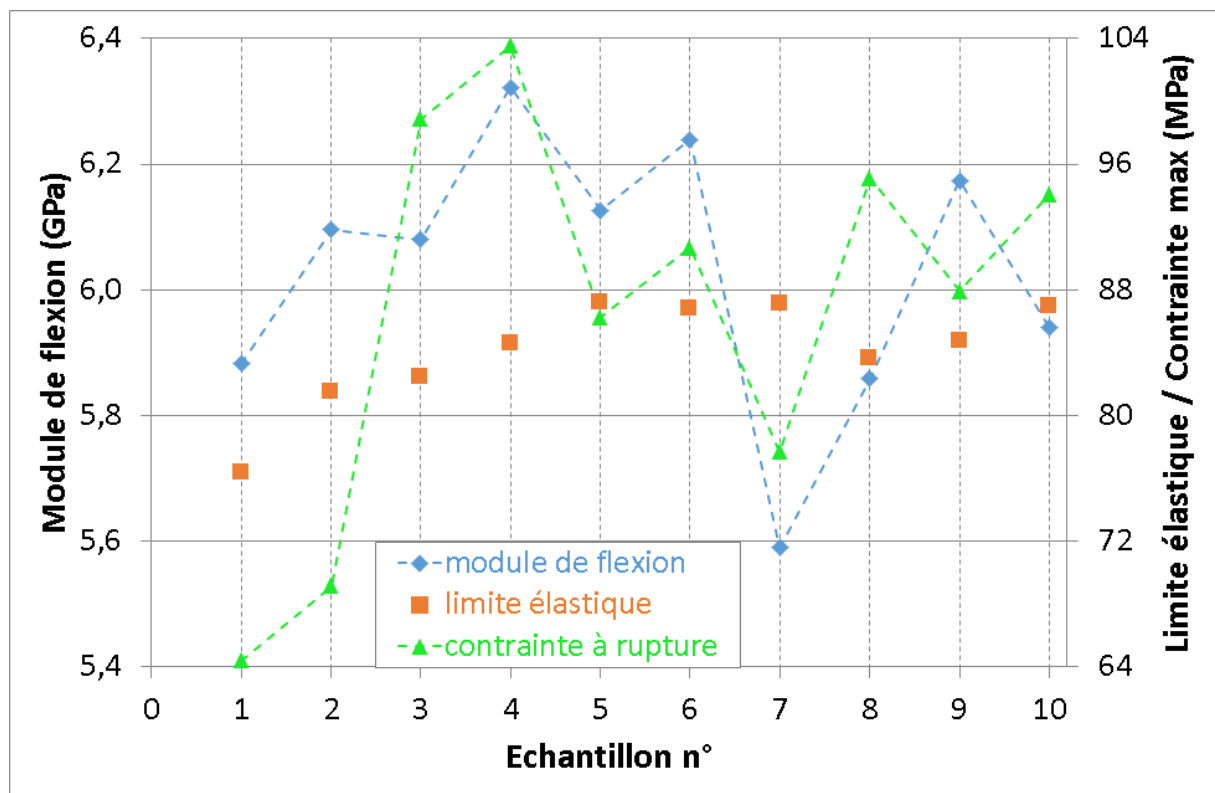


Figure 2.31 : Évolution des propriétés mécaniques des barrettes de flexion en fonction du temps depuis la sortie du réfrigérateur de stockage

Quoi qu'il en soit, afin d'éviter tout écueil lié à cet écart au protocole de préparation qui impacte au moins la limite d'élasticité, il nous semble important, lors de nos campagnes expérimentales, de respecter la préconisation qui est faite de laisser la résine non-polymérisée une heure à température ambiante avant de la polymériser.

III.7.2) Importance d'un démoulage minimisant les contraintes

Le moule dont je disposais pour mes tous premiers essais n'était pas celui décrit dans la section II.3). Il s'agissait d'un moule en une pièce qui avait pour inconvénient de devoir appliquer une force « relativement importante » sur les échantillons pour les démouler. Des barrettes de Filtek Supreme XTE issues des deux moules ont été réalisées puis testées dans les mêmes conditions. La Figure 2.32 montre que la contrainte appliquée sur les échantillons au démoulage tend à accentuer leur rigidité tout en augmentant la dispersion des résultats, notamment ceux relatifs à la contrainte à rupture. Si les contraintes juste après la polymérisation ont un effet sur le module de flexion, la dispersion plus importante s'explique par l'incapacité de contrôler la force appliquée lors du démoulage manuel.

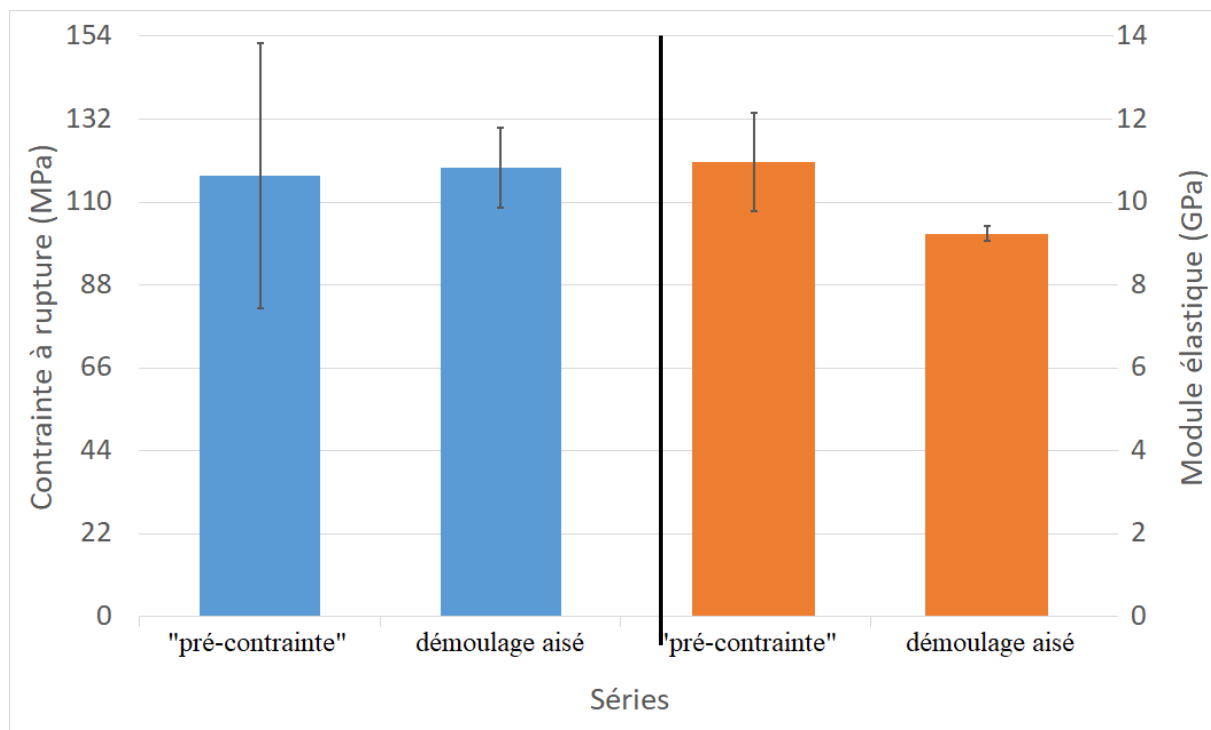


Figure 2.32 : Comparaison de la contrainte à rupture (à gauche) et des modules de flexions (à droite) de barrettes réalisées avec un moule obligeant à contraindre l'échantillon lors du démoulage d'une part, et avec le moule spécifiquement développé pour cette étude d'autre part

Un deuxième test a été réalisé sur quatre barrettes de DMG80 mises en forme avec le nouveau moule (présenté dans la section II.2). Dans le but de reproduire l'effort de démoulage décrit précédemment, des montées en charges successives ont été effectuées. La première a été régulière jusqu'à 5 N, qui correspond à environ 15 Mpa, et a été suivie d'une décharge immédiate. Avec un temps de repos entre chaque charge et avec la même vitesse de chargement, les cycles ont été répétés jusqu'à 10 N, 15 N puis 20 N. L'évolution des modules élastiques à chaque cycle est présentée sur la Figure 2.33. Pour chaque barrette, on remarque que le module mesuré lors du premier chargement est plus faible d'environ 0,35 Gpa par rapport à celui mesuré lors du second chargement. Les valeurs se stabilisent ensuite avec les cycles. À notre connaissance, cet effet n'a pas été mentionné dans la littérature. Cette rigidification du matériau est a priori engendrée par un réarrangement de la microstructure du fait de la précontrainte de flexion imposée. Quoi qu'il en soit, ces deux expériences

nous confortent dans les choix que nous avons effectués lors de l'établissement du cahier des charges qui a conduit à l'élaboration du moule présenté dans la section II.3) . Ils mettent en évidence l'importance de ne pas appliquer de chargement sur les barrettes avant de les tester en flexion. Cela nous rend également d'autant plus vigilants vis-à-vis des données disponibles dans la littérature lorsque cette étape n'y est pas mentionnée.

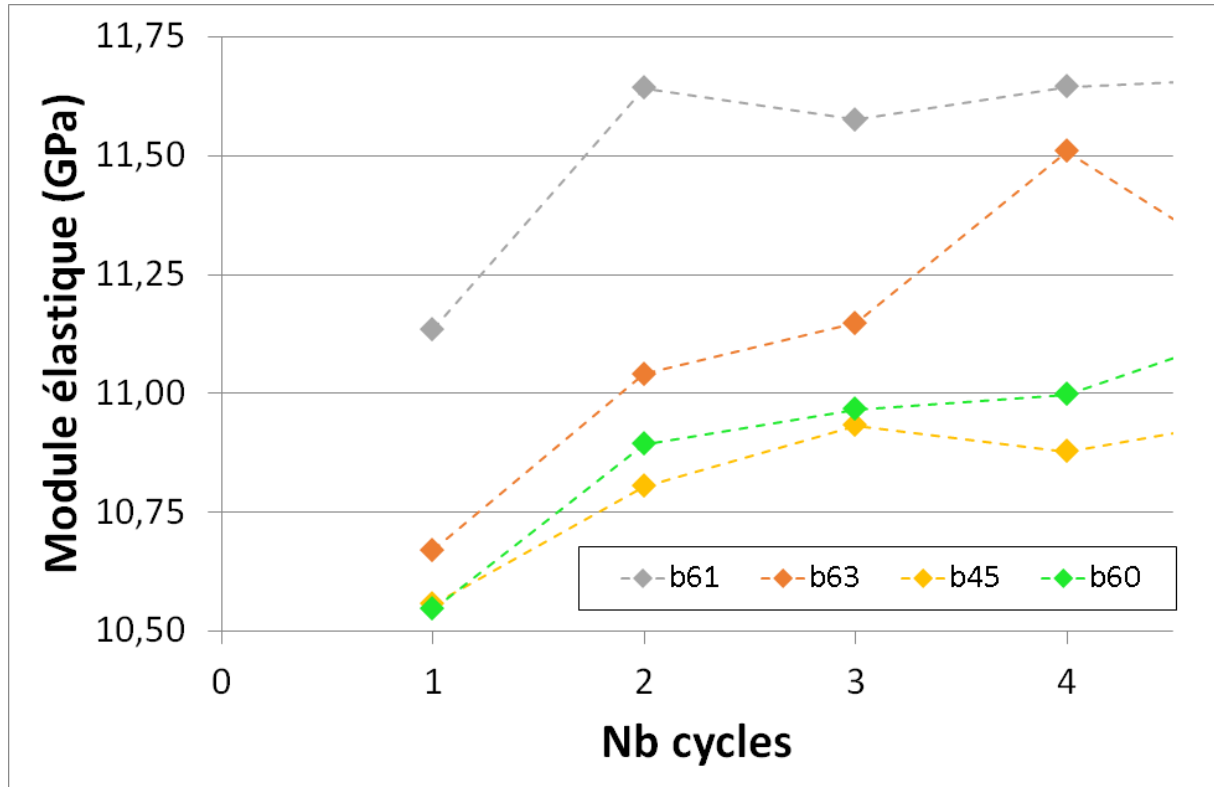


Figure 2.33 : Évolution du module de flexion de quatre barrettes de DMG80 lors d'un cyclage mécanique de chargement progressif.

III.8) Méthode de mesure des déplacements

Lors d'un essai mécanique et en particulier lorsque l'on souhaite déterminer la valeur du module élastique, il est recommandé d'utiliser un dispositif externe de mesure des déplacements (ou des déformations) afin de s'affranchir de la rigidité non-infinie de la machine d'essai (celle-ci agit comme un ressort placé en série avec l'éprouvette). Nous avons testé un tel dispositif (VIC-3D [Vic07]) se basant sur la corrélation d'images. Avec ce système, de la peinture blanche, mouchetée de peinture noire dans un second temps, est déposée à la bombe sur l'échantillon. Deux caméras filment l'expérience de deux points de vue différents. L'effet stéréoscopique permet de s'affranchir des déplacements hors champs. Les mesures issues du capteur de force de la machine sont synchronisées avec les images, ce qui permet de remonter à l'évolution fidèle de la force en fonction du déplacement. De façon assez surprenante au premier abord, les essais réalisés dans ces conditions ont entraîné une augmentation de la variabilité des résultats voire l'obtention de résultats aberrants pour certaines séries d'échantillons. Dans les faits, plusieurs causes, essentiellement relatives au dépôt du mouchetis, peuvent expliquer cela.

- Le dépôt du mouchetis tend à accroître la durée à l'air libre, entre la sortie de l'eau de la barrette et le début de l'essai, que l'on cherche en général à minimiser.
- Il est compliqué de pulvériser de la peinture sur une seule face latérale de la barrette. À cette fin, il peut être nécessaire d'appliquer un scotch sur les faces inférieures et supérieures, que

l'on retire une fois le mouchetis effectué. Cependant cela peut engendrer une modification des propriétés de surface du composite du fait du dépôt d'une fine couche d'adhésif. En particulier, le contact entre l'échantillon et ses supports est modifié. Cela ajoute aussi des étapes de manipulation qui rallongent le temps à l'air libre.

- En l'absence de tout dispositif spécial, les faces supérieures et inférieures reçoivent de la peinture. L'épaisseur de ces couches n'est pas contrôlable d'une barrette à l'autre. Elle modifie les propriétés de surface de la barrette.
- Dans l'optique de maintenir une saturation en eau dans la barrette, on ne peut pas attendre que la peinture sèche complètement après le mouchetis. La couche de peinture est donc légèrement collante. Cela peut modifier les interactions avec les supports et la panne centrale, et donc les propriétés apparentes du matériau.
- Les manipulations de peinture se font à l'extérieur. L'atmosphère et la température n'y sont donc pas contrôlées. Elles vont évoluer avec les conditions météorologiques et le moment de la journée. Cela laisse le temps aux échantillons de subir des variations de températures éloignées des 23°C de la salle d'essais.
- La surface sur laquelle la peinture est projetée est faible (25x2 mm² au maximum). Elle est de plus réduite pendant l'essai par les outils de la machine qui masquent une partie de la barrette. La zone sur laquelle se fait la corrélation d'image peut donc devenir trop faible en cas de déformation trop importante de la barrette.

Par ailleurs, si l'on veut avoir un protocole parfaitement reproductible d'une barrette à l'autre (temps d'attente hors de l'eau), cela implique de peindre les barrettes une à une, puis de les tester pendant que les autres sont toujours dans l'eau.

Pour éviter ces biais, un mouchetis a été réalisé directement sur la panne centrale plutôt que sur la barrette. En supposant qu'il n'y ait pas de jeu entre la panne et l'échantillon, le déplacement vertical de la panne centrale est le même que celui de la barrette. Plusieurs séries d'essais ont été réalisées à différentes dates avec ce dispositif de corrélation d'images, toujours en comparant les résultats aux valeurs directement retournées par la machine. Il est apparu trois choses :

- Les mesures des déplacements mesurées respectivement par VIC et la machine ont été systématiquement identiques. Le montage expérimental semble donc suffisamment rigide et n'entraîner aucune erreur sur la mesure du déplacement machine, en tout cas pour le niveau de force atteint dans le cas des composites dentaires (moins de 50 N).
- Les branchements permettant la synchronisation entre les données machine et le système de corrélation d'images perturbent les mesures fournies par le capteur de force. Les courbes sont davantage bruitées. Celles fournies par le logiciel de la machine sont plus propres et possèdent une fréquence d'échantillonnage plus élevée.
- L'exploitation des résultats vidéo allonge considérablement le processus d'analyse des résultats sans apporter de gain au niveau des résultats.

L'utilisation d'un dispositif externe de mesure des déplacements apportant dans notre cas plus d'inconvénients que d'avantages, nous avons décidé de nous en passer. Nous nous sommes basés uniquement sur les données fournies par les capteurs internes de la machine, qui semblent suffisamment fiables.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'éprouver l'importance des différents paramètres des protocoles de préparation et de test des échantillons sur la mesure des propriétés mécaniques des matériaux dentaires. Le bilan de ces résultats est présenté dans le tableau ci-dessous.

Section	Paramètre / Caractéristique	Test	Résultat
			Signification
III.2)	Temps d'exposition à la lumière bleue	<i>Exposition pendant 10, 20 ou 30 s</i>	Augmentation des propriétés mécaniques jusqu'à 30 s
			Au minimum 30 s sont nécessaires pour une polymérisation complète
III.3)	Profondeur de polymérisation	<i>Tests selon différentes orientations de barrettes</i>	Polymérisation hétérogène sur 2 mm d'épaisseur
			Nécessité d'exposer deux faces opposées pour homogénéiser le degré de conversion
III.4)	Retrait de polymérisation	<i>Tests selon différentes orientations de barrettes</i>	Retrait et propriétés anisotropes
			L'orientation de la barrette pendant le test doit être toujours la même
III.5)	Polissage	<i>Essais de flexion polis ou non</i>	Résultats plus dispersés sans changement des valeurs moyennes
			Le polissage n'a pas pu être optimisé avec les moyens dont nous disposons et a donc été enlevé du protocole
III.6.1)	Température d'essai	<i>Essais réalisés à 23°C ou 34°C</i>	Baisse de la rigidité en augmentant la température ($\approx -10/15\%$)
			Sensibilité de la matrice à la température
III.6.2)	Vitesse de sollicitation	<i>Essais réalisés à différentes vitesses d'avance de la panne centrale</i>	Rigidification du matériau en augmentant la vitesse d'essai
			La matrice est visco-élastique
III.7.1)	Température de polymérisation	<i>Polymérisation d'échantillons après différents temps de repos de la résine</i>	Augmentation des propriétés pendant la première heure de polymérisation
			Nécessité d'attendre que les résines non polymérisées se mettent à 23°C avant de les manipuler
III.7.2)	Pré-contrainte de l'échantillon	<i>Essais cycliques ou en appliquant une pré-contrainte lors du démoulage</i>	Rigidification du matériau après une pré-contrainte de moins de 20 Mpa
			Conception d'un nouveau moule pour la fabrication des échantillons

Le but était de mettre en place la procédure la plus reproductible possible d'une campagne à l'autre. En effet, les tests sur les composites dentaires souffrent d'une variabilité importante lorsque les protocoles ne sont pas maîtrisés. Pour la suite, nous avons mis en place les conditions suivantes :

- Les tests retenus sont la flexion 3 points et la micro-indentation instrumentée.
- Les dimensions des éprouvettes utilisées pour le test de flexion respectent les recommandations de la norme ISO 4049 : 25x2x2 mm³. La distance inter-appuis est de 20 mm. Cette configuration géométrique est compatible avec la théorie des poutres utilisée pour déterminer les contraintes et les déformations.

- Le temps d'exposition à la lumière bleue impacte directement le degré de conversion de la matrice. Nos échantillons de flexion sont illuminés pendant cinq fois 20 secondes à travers 5 trous qui se recouvrent de 5 mm chacun. L'exposition est réalisée depuis deux faces opposées afin de respecter une homogénéité de la polymérisation dans l'épaisseur de la barrette.
- L'exposition est toujours réalisée à travers une lame de verre recouverte d'une bande de film Mylar. La lampe est plaquée contre la lame de verre, ce qui permet de toujours respecter la même distance entre la lampe et le composite. Le film Mylar améliore l'état de surface du composite.
- Avant de démarrer la polymérisation des barrettes, la résine non-polymérisée (stockée au réfrigérateur entre 4°C et 6°C) est mise à température ambiante pendant une heure. La polymérisation est effectuée dans une salle noire.
- Après la photo-polymérisation, les barrettes sont placées 24±1 h dans de l'eau distillée à 37°C pour compléter leur polymérisation et les saturer en eau.
- Les essais sont réalisés à 23±1 °C. L'influence de la température sur les propriétés élastiques des composites a été estimée.
- Pour des raisons pratiques, aucun polissage (augmentation de la dispersion des résultats) n'est réalisé au préalable.
- Les barrettes sont toujours placées sur les supports dans la même configuration (face polymérisée en premier orientée vers le haut). Il a en effet été remarqué que la contraction lors de la polymérisation n'était pas isotrope
- Les essais sont réalisés à une vitesse de déplacement de la panne centrale constante et égale à 0,75 mm/min. Bien que proches d'un comportement purement élastique, les composites commerciaux possèdent une composante visqueuse. Celle-ci est d'autant plus importante que le taux de charge décroît (rôle accentué de la matrice).
- L'acquisition des valeurs de déplacement et de force pendant l'essai est réalisée directement par les capteurs internes de la machine. Une méthode d'acquisition externe n'apporte pas de plus-value dans notre cas et bruite les données.

Chapitre 3 : Caractérisation et prédiction du comportement des composites non-vieillis

Introduction

D'un point de vue industriel, définir le taux de charges idéal d'un composite dentaire est une étape importante du développement d'un produit. Cette proportion a en effet un impact sur les propriétés mécaniques du composite, mais aussi sur toutes ses propriétés physico-chimiques, sa tenue, ou encore son coût. Trouver cet idéal nécessite souvent la production de nombreux composites expérimentaux ensuite soumis à des tests de validation. Dans l'optique de phases de mise au point et de test plus efficaces et plus courtes, il peut être intéressant de recourir à des modèles capables de prédire les propriétés mécaniques qu'auront les composites en fonction de leurs caractéristiques. Si le taux de charges en est une, les propriétés de la matrice, de l'interface, des renforts, leur taille et leur forme ont aussi un impact sur les propriétés du composite.

Le nombre d'études disponibles dans la littérature ainsi que le nombre de modèles théoriques sont variables selon les propriétés étudiées. La plupart d'entre eux ont été développés dans le cas de composites non dentaires et reposent parfois sur la réalisation d'essais mécaniques différents de ceux recommandés pour les matériaux dentaires. L'un des buts de ce chapitre est de confronter ces modèles théoriques aux données expérimentales obtenues pour le matériau DMG (Chapitre 2 :II.1.2) et grâce à l'essai de flexion 3 points (Chapitre 2 :I.3.1) . Il s'agira notamment de déterminer quels paramètres sont importants dans l'établissement de tels modèles et s'ils sont véritablement applicables aux composites dentaires.

Dans une optique de vieillissement des composites, il est également important de caractériser le comportement du matériau non-vieilli. Cette étude est réalisée dans ce chapitre en faisant varier le taux de charges. Le but est de mieux appréhender le comportement du composite DMG qui servira de base pour un vieillissement artificiel. Compte-tenu de l'importance de cet aspect, les phénomènes de vieillissement ne seront toutefois pas abordés dans ce chapitre. Le chapitre 4 lui sera spécialement dédié. Pour caractériser le comportement du composite non-vieilli, nous nous intéressons à quatre propriétés principales. Une première partie sera consacrée à l'étude de la limite d'élasticité, puis le module élastique, la contrainte à rupture et la déformation à rupture seront examinés.

I) Limite d'élasticité

I.1) Présentation générale

La limite d'élasticité est une propriété importante d'un matériau, et d'un composite à base polymère en particulier. Elle correspond à la contrainte au-delà de laquelle le matériau subit une déformation irréversible, même après relâchement de cette contrainte. Tant que le matériau est sollicité par des efforts modérés (lors de la mastication par exemple) et sans phénomène de fatigue, son comportement reste dans un domaine élastique réversible et la restauration dentaire retrouvera sa forme initiale au repos, même après un nombre important de sollicitations. Dans le cas d'un composite à base polymère, plusieurs phénomènes peuvent entraîner une sortie de ce domaine élastique et donner lieu à une déformation plastique associée à une modification permanente du composite. Outre cette plastification, des micro-fissures peuvent aussi apparaître au sein du matériau. Elles surviennent dans la matrice ou à l'interface entre une charge et la matrice. Ces micro-fissures cassent un nombre important de liaisons inter-moléculaires, et font ainsi apparaître des interstices qui ne peuvent pas se combler parfaitement lorsque la sollicitation cesse.

Ces interstices et ce réseau moléculaire abîmé modifient le comportement du matériau. Les efforts sont par exemple moins bien transmis aux charges, ou la rigidité du composite change. Alors qu'un matériau peut subir un cyclage potentiellement infini en-dessous de sa limite d'élasticité, il suffit d'un

excès de charge (lors de la mastication, en cas de choc violent, etc.) pour modifier de façon permanente son comportement. Cela engendre souvent une réduction de la durée de vie de la restauration.

Bien qu'elle soit moins étudiée que le module élastique ou la contrainte à rupture, il nous semble important d'étudier cette limite d'élasticité dans le cas des composites dentaires, puisqu'une limite d'élasticité élevée sera a priori avantageuse pour assurer une stabilité mécanique de la restauration au fil du temps.

1.2) Modèle de Turcsányi

1.2.1) Présentation générale

Le modèle de Turcsányi a été proposé en 1988 [Tur88]. Résultat d'une approche à la fois théorique et expérimentale, ce modèle a pour but de prédire la limite d'élasticité d'un composite en fonction notamment de son taux de charges. Ce modèle a été validé pour des composites non-dentaires sollicités par un test de traction. La formule est la suivante :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{y0}} = \frac{1 - \varphi}{1 + 2,5\varphi} * \exp(B\varphi) \quad (3.1)$$

- σ_{yc} est la limite d'élasticité du composite
- σ_{y0} est la limite d'élasticité d'un échantillon de matrice seule
- φ est la fraction volumique de charges
- B est un paramètre numérique caractérisant la qualité de l'interface charge-matrice

Ce modèle a été validé pour une trentaine de composites expérimentaux. Il est apparu qu'une bonne interface était caractérisée par une valeur de B supérieure à 4. Ce modèle est intéressant car il offre une relation simple entre des paramètres importants d'un composite. Cette relation entre les limites élastiques du composite et de la matrice ne fait pas intervenir explicitement la taille et la forme des charges, leurs caractéristiques mécaniques, et la nature de la matrice et des charges, qui sont normalement des paramètres importants dans la construction d'un matériau composite. Cette formule permet aussi de remonter à une propriété microscopique importante (la qualité de l'interface entre la matrice et les charges) simplement à partir de tests macroscopiques. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons présenter ce qui a amené son auteur à proposer ce modèle et discuter de ses limites.

1.2.2) Elaboration du modèle de Turcsányi

1.2.2.a) Cas d'un échantillon de matrice seule

Lors d'un essai de traction sur un échantillon parallélépipédique, la contrainte apparente dans l'échantillon vaut :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.2)$$

- σ est la contrainte dans l'échantillon
- F est la force appliquée sur (une section de) l'échantillon
- S est l'aire de la section transversale de l'échantillon

De plus, il existe une force F_0 pour laquelle on atteint la limite d'élasticité σ_{yp} de la matrice polymère :

$$\sigma_{yp} = \frac{F_0}{S} \quad (3.3)$$

1.2.2.b) Cas d'une section en l'absence d'interaction entre la matrice et les charges

La théorie de Turcsányi se base sur la transmission des efforts de la matrice aux charges lorsque le matériau est sollicité. On considère un matériau composite ayant un taux de charges φ , et on fait dans un premier temps l'hypothèse forte qu'il n'y a pas d'interaction entre la matrice et les charges. Dans ce cas de figure, les charges coexistent avec la matrice mais ne servent pas de renfort car elles ne sont pas liées. On peut dans ce cas les assimiler à des défauts. Dans ces conditions, il faut distinguer la contrainte apparente dans l'échantillon de celle réelle subie par la matrice. Celle-ci est supposée homogène dans une section transversale donnée, mais varie en fonction du taux de charge de cette section. On a alors :

$$\sigma_{m,S_m} = \frac{F}{S_m} \quad (3.4)$$

- σ_{m,S_m} est la contrainte subie par la matrice dans cette section
- S_m est la surface de matrice dans cette section.

S_m étant inférieure à S (surface totale de la section, matrice et charges comprises), σ_{m,S_m} est supérieure à la contrainte apparente de l'échantillon. Il existe donc une force F_1 inférieure à F_0 pour laquelle la limite d'élasticité du polymère est atteinte. F_1 est exprimée par :

$$\frac{F_1}{S_m} = \frac{F_0}{S} \quad (3.5)$$

On note ψ la fraction surfacique de charge de cette section, et S_f la surface correspondant aux charges dans cette même section :

$$\psi = \frac{S_f}{S} = \frac{S - S_m}{S} = 1 - \frac{S_m}{S} \quad (3.6)$$

Pour la force F_1 , la limite d'élasticité apparente du composite est atteinte. Soit, en utilisant (3.3), (3.5) et (3.6) :

$$\sigma_{yc,S_m} = \frac{F_1}{S} = \frac{F_0}{S} * S_m * \frac{1}{S} = \sigma_{yp} * (1 - \psi) \quad (3.7)$$

1.2.2.c) Extension du raisonnement à l'échelle de l'éprouvette entière de composite

Une éprouvette de composite va atteindre sa limite d'élasticité lorsque la limite d'élasticité de l'une de ses sections est atteinte, ce que l'on peut exprimer sous la forme :

$$\sigma_{yc} = \text{Min}(\sigma_{yc,S_m})_{\{sections\}} \quad (3.8)$$

Plus le taux de charges dans une section est élevé, moins il y a de matrice et donc plus la contrainte réelle subie pour la matrice est élevée. Celle-ci va sortir plus rapidement de son domaine élastique, entraînant du même coup la déviance du comportement macroscopique du composite. D'après les relations (3.7) et (3.8), la limite d'élasticité du composite peut donc être exprimée :

$$\sigma_{yc} = \sigma_{yp} * (1 - \psi_{max}) \quad (3.9)$$

ψ_{max} peut être exprimé en fonction de φ en termes probabilistes. Un modèle couramment utilisé est celui de Nicolais et Narkis [Nic71]. Cependant, il présente des incohérences pour les taux de charges élevés que les composites dentaires atteignent, comme notamment une section minimale de matrice « négative ». Turcsányi lui préfère donc un modèle hyperbolique qui ne présente pas d'incohérence :

$$1 - \psi_{max} = \frac{1 - \varphi}{1 + A\varphi} \quad (3.10)$$

A est un paramètre numérique variable selon la structure du matériau. Il représente l'équivalent de la compacité dans un réseau cristallographique. Par exemple, pour les configurations « cubique faces centrées » et « hexagonal compact », les valeurs de A sont respectivement de 2,427 et 2,318. Ces structures sont parmi les plus compactes. Turcsányi a supposé une valeur de 2,5, sans toutefois justifier son choix, ce qui aboutit à la formule suivante :

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - \varphi}{1 + 2,5\varphi} \sigma_{yp} \quad (3.11)$$

Dans un composite dentaire, les charges ne sont généralement pas sphériques (au contraire des atomes d'un réseau cristallographique) mais de forme aléatoire, ce qui tend à diminuer la compacité. En revanche, la distribution de la taille des charges est étendue, ce qui peut permettre à des plus petites charges de remplir des sites interstitiels et augmenter la compacité. A est donc difficilement estimable pour un composite dentaire mais on peut supposer que la valeur 2,5 proposée par Turcsányi n'est pas dénuée de sens.

On peut également noter que si A est surestimé, $1 - \psi_{max}$, et donc σ_{yc} , seront quant à eux sous-estimés. En se plaçant d'un point de vue industriel, dans une logique de validation de propriétés mécaniques minimales à valider pour qu'un composite puisse être commercialisé, il vaut mieux sous-estimer que surestimer les propriétés réelles du matériau.

1.2.2.d) Cas d'une interface réelle entre la matrice et les renforts

Dans le cas d'un composite réel, la matrice adhère plus ou moins aux charges par le biais d'une interface « réelle ». Une partie des efforts est donc transmise de la matrice aux charges. Cependant, la limite d'élasticité des charges minérales est jusqu'à 1000 fois supérieure à celle des polymères. Peu importe la quantité d'effort transmise aux charges par la matrice, cette dernière quittera toujours son domaine élastique en premier. C'est pour cette raison que les propriétés mécaniques des charges n'interviennent pas explicitement dans la formule (3.1). La prise en compte d'une interface réelle n'implique donc que de modifier la formule (3.11). Il faut remplacer σ_{yp} dans cette formule par une expression dépendante des autres paramètres du composite.

Turcsányi mentionne aussi que dans un composite réel, la limite d'élasticité du polymère dépend du taux de charges, bien que cette dépendance soit souvent négligée. Pour déterminer la relation $\sigma_{yp} = f(\sigma_{y0}, \varphi, \dots)$, il a utilisé 25 lots de données issues de la littérature et de ses propres expériences. Pour tous ces lots, il a tracé l'évolution du ratio des limites élastiques en fonction du taux de charges. Si une relation linéaire est acceptable, il apparaît qu'une loi hyperbolique est la plus adaptée avec une concordance de 98% avec ses résultats expérimentaux :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{y0}} * \frac{1 + 2,5\varphi}{1 - \varphi} = \exp(B * \varphi) \quad (3.12)$$

Les données que Turcsányi possédait faisaient varier la nature des charges, leur forme, la nature de la matrice et de l'interface. Il a estimé le paramètre B pour chaque lot de données et a comparé les conditions qui ont abouti à des valeurs similaires. Il est apparu que le seul point commun entre les composites ayant des B similaires était la nature de l'interface entre les charges et la matrice. Meilleure était l'interface, plus le paramètre B était élevé. À l'inverse, des charges qui n'avaient pas subi de traitement pour améliorer l'adhésion à la matrice conduisaient à une valeur de B faible. Ce paramètre est donc un indicateur direct de la qualité de l'interface. Une valeur autour de 3 correspond à une interface moyenne, pour laquelle la limite d'élasticité du composite est quasiment indépendante du taux de charges (Figure 3.1). Une valeur supérieure à 4 est considérée comme une bonne interface pour laquelle la limite d'élasticité augmente nettement avec le taux de charges. À l'inverse, une interface de mauvaise qualité possède un B inférieur à 3, ce qui correspond à une décroissance de la limite d'élasticité du composite lorsque l'on augmente le taux de charges. Dans ce cas, l'interface ne remplit pas correctement son rôle de transmission des efforts de la matrice aux renforts.

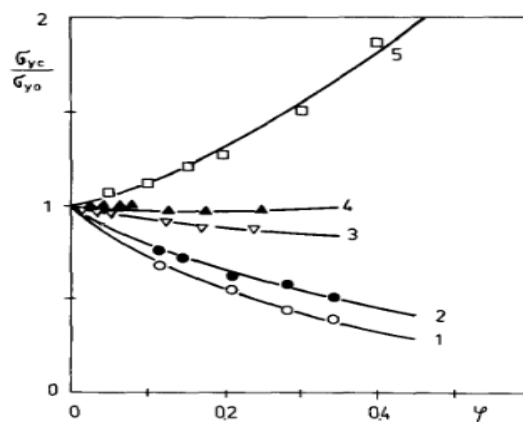


Figure 3.1 : Limite d'élasticité normalisée en fonction de la fraction volumique de charges pour cinq composites de Turcsányi [Tur88] : / (1) billes de verre ($B=0,246$), (2) ABS / billes de verre traitées ($B=1,059$), (3) Polypropylène / wollastonite ($B=2,537$), (4) Polypropylène / talc ($B=3,010$), (5) Polyéthylène basse foudentisté / CaCO_3 ($B=4,512$)

1.2.3) Limites du modèle

1.2.3.a) Application au test en flexion de composites dentaires

Dans l'optique d'une application aux composites dentaires et malgré son apparente universalité, cette théorie possède *a priori* deux limites principales.

Tout d'abord, le modèle a été vérifié pour des composites non-dentaires. Or, la nature de la matrice est différente pour les composites dentaires ; il est donc nécessaire de vérifier que le modèle de Turcsányi est toujours valide pour la famille étendue des diméthacrylates. D'autre part, les taux de charges rencontrés dans les composites dentaires sont particulièrement élevés. Il est rare que les composites autres que dentaires comportent une fraction volumique de charges supérieure à 25%, alors qu'elle dépasse généralement 60% dans les composites dentaires. Cette particularité crée notamment des zones où les charges sont séparées par très peu de matrice. Cela peut engendrer des concentrations de contrainte locales dans la matrice avec le risque que l'hypothèse d'homogénéité de la contrainte dans une section de la barrette ne soit pas respectée. Or un matériau contraint est potentiellement à l'origine d'une faiblesse mécanique, ou d'une modification de son comportement. Cela fait écho à la remarque de Turcsányi qui avance que la limite d'élasticité de la matrice dans un composite dépend de son taux de charges [Tur88].

Le deuxième point à vérifier est la nature du test utilisé pour déterminer les limites d'élasticités sur lesquelles le modèle est construit. En effet, les composites de l'étude ont été sollicités par un test de traction uniaxiale, alors que, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'essai de flexion 3 points demeure le test recommandé pour les composites dentaires. Ce dernier engendre des contraintes de compression dans une moitié de la barrette qui n'existent pas dans un test de traction. La limite d'élasticité peut donc potentiellement dépendre de l'essai mécanique utilisé pour la caractériser, à l'image du module élastique qui diffère entre un test de traction et de flexion [Red20].

1.2.3.b) Autres considérations

Par ailleurs, plusieurs étapes peuvent poser question lors de l'établissement de la formule. C'est tout d'abord le cas pour le facteur 2,5 qui est utilisé pour remplacer le terme de compacité dans la formule (3.10). Il correspond à une approximation réalisée à partir de réseaux cristallographiques. Cependant sa valeur ne peut pas être déterminée avec précision et peut être sensible à la morphologie des charges entrant dans la composition des composites.

Ensuite, Turcsányi considère que la fraction surfacique de charge dans une section est constante. Or ce n'est pas le cas, d'une part car un phénomène de striction intervient lors des essais de traction sur des polymères, et d'autre part car les charges minérales sont quant à elles incompressibles. La part des charges dans une section devrait donc augmenter légèrement au cours de l'essai. Pour un essai de flexion, on peut imaginer des effets d'écrasement ou d'élargissement de la barrette, bien que ces phénomènes soient négligés dans la plupart des études.

De plus, construire une courbe cohérente du plus petit au plus gros taux de charges suppose que la matrice garde les mêmes propriétés quel que soit le taux de charges. Or, dans un composite dentaire photo-polymérisé, les charges s'opposent à la propagation de lumière dans l'échantillon. Pour limiter ce biais et comme cela a été précisé au chapitre 2, le choix a été fait dans ce travail de polymériser toutes les résines composites à notre disposition suivant le même protocole, par excès par rapport aux recommandations des fabricants. Cependant, si la matrice a un taux de polymérisation moindre pour les taux de charges les plus élevés, et donc une limite d'élasticité légèrement plus faible, le dénominateur commun (σ_{y0}) utilisé dans la construction de la courbe de Turcsányi est plus élevé que ce que sa valeur réelle pour les taux de charges élevés. Les points correspondants seraient donc légèrement sous-estimés.

Enfin, dépasser la limite d'élasticité de la matrice seule n'est pas la seule façon de sortir du domaine élastique linéaire du composite. Des micro-fissures sont susceptibles d'apparaître dans le composite, notamment aux interfaces entre les charges et la matrice, modifiant de fait son comportement macroscopique. Ce phénomène peut notamment devenir prédominant lorsque l'interface charges-matrice est de mauvaise qualité.

1.2.4) Application aux matériaux dentaires

Seules deux applications du modèle de Turcsányi aux composites dentaires ont été trouvées dans la littérature, sans que les auteurs ne prouvent qu'une telle extrapolation soit possible. En 2015, Barghamadi [Bar15] utilise le modèle pour comparer les performances de deux composites dont la taille des nanoparticules est différente (12 et 40 nm). Il a cependant appliqué la formule sur la contrainte à rupture en flexion, et non sur la limite d'élasticité. Il trouve par ailleurs une variation du simple au triple entre les deux paramètres B calculés, ce qui semble assez surprenant compte-tenu des grandes similarités entre les deux composites de son étude.

De son côté, Saen [Sae16] applique la formule de Turcsányi (3.1) à un composite expérimental ayant fait l'objet d'essais mécaniques de différentes natures : des tests de flexion 3 points et 4 points et un test de flexion biaxiale. Sans justifier la possibilité ou non d'appliquer ce modèle à d'autres essais que l'essai de traction, il trouve des valeurs respectives de 3,47, 3,50 et 3,35 pour le paramètre B , qu'il utilise pour prouver que la silanisation de ses charges conduit à une bonne adhésion interfaciale.

Ni la transposabilité du modèle de Turcsányi aux composites dentaires sollicités en flexion, ni la pertinence des résultats issus de ces travaux, ne sont discutées par les auteurs. L'étude de Saen semble pourtant indiquer que le paramètre B est dépendant du type de test utilisé, ce qui n'est pas censé être le cas en théorie. La variabilité du paramètre B provient plus vraisemblablement d'une réponse du composite différente selon le type de flexion qu'il subit, qui entraîne des variations sur la limite d'élasticité calculée. Il nous semble quant à nous crucial de vérifier que le test de flexion 3 points peut s'appliquer au modèle de Turcsányi au même titre que l'essai de traction.

I.3) Campagne expérimentale

L'objectif de cette campagne est de vérifier l'applicabilité du modèle de Turcsányi aux composites dentaires.

I.3.1) Matériel et méthode

Pour cela, trois lots du matériau expérimental fourni par DMG© ont été utilisés. Nous les identifions par les lettres C, D et E, respectivement (*par souci de lisibilité et pour ne pas créer de confusion avec les paramètres A et B du modèle*).

Trois taux de charges des résines des lots C et D ont été fabriqués à partir de la matrice et des particules de verre de baryum silanisées et de silice pyrogénée fournies séparément par le fabricant. Les mélanges ont été réalisés au LMI (*Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Lyon*). Respectivement 20%, 40% et 60% en masse de charges ont été ajoutées à leur complémentaire en matrice, l'ensemble étant placé dans une double-centrifugeuse pendant trois minutes. Une fois le mélange fait, les composites sont placés dans des pots hermétiques. Plus délicat à mettre en œuvre, le composite chargé à 80% a été réalisé directement par le fabricant. La matrice seule (0% de charges) a également été conditionnée en pot hermétique. Les deux lots C et D se différencient par leur durée de stockage avant polymérisation : autour de 3 mois pour le lot C et autour de 4 mois pour le lot D. Les résultats pour le composite chargé à 20% du lot C (non présentés ci-après) se sont révélés être incohérents. La source du problème n'a pas été identifiée. C'est ce qui a justifié la réalisation du lot D afin de compléter les résultats du lot C tout en permettant de doubler les mesures pour les autres taux de charge.

Le lot E comprend huit taux de charges différents qui ont tous été réalisés par l'entreprise DMG©. Les résines sont notées E_0 , E_{20} , E_{30} , E_{40} , E_{50} , E_{60} , E_{70} et E_{80} selon qu'elles possèdent 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70 ou 80% de charges en masse, respectivement. Les équivalents en fraction volumique sont indiqués dans le Tableau 3.1.

Fraction massique	0 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %
Fraction volumique	0 %	9,0 %	14,5 %	20,8 %	28,3 %	37,2 %	48,0 %	61,2 %
Lots	C, D, E	D, E	E	C, D, E	E	C, D, E	E	C, D, E

Tableau 3.1 : Equivalence entre les fractions massiques et volumiques des résines DMG©

Cinq échantillons sont réalisés pour chaque taux de charges. Ils sont soumis au test de flexion 3 points selon le protocole établi dans le chapitre 2. Les résultats font l'objet du paragraphe suivant.

1.3.2) Résultats

Les limites élastiques moyennes déterminées pour chaque composite sont présentées dans le Tableau 3.2. Pour chaque lot, la limite d'élasticité augmente avec le taux de charges. Cependant, on peut observer que les propriétés diffèrent d'un lot à l'autre.

Les limites élastiques du lot C varient de 59,70 Mpa pour une résine non-chargée (C_0) à 100,48 Mpa pour une résine chargée à 80% en masse (C_{80}). Cela représente une augmentation relative de 68%. Les limites élastiques de lot D varient de 70,12 Mpa pour la série D_0 à 107,2 Mpa pour la série D_{80} , soit une augmentation relative de 53%. Enfin, les limites élastiques du lot E varient de 47,82 Mpa pour la série E_0 , à 113,54 Mpa pour la série E_{80} . L'augmentation relative est bien plus importante : + 137%. Les écarts-types des séries du lot C sont nettement plus importants que ceux du lot D, excepté pour D_{80} , et globalement plus grands que ceux du lot E également. La seule différence a priori entre les différents lots étant la phase de mélange, il ressort de ces valeurs numériques que la méthode suivie par DMG et les machines utilisées conduisent à des composites plus homogènes en termes de propriétés mécaniques.

Lot	Appellation	Fraction massique de charges	Limite d'élasticité (Mpa)
C	C_0	0 %	$59,70 \pm 2,68$
	C_{40}	40 %	$66,61 \pm 6,45$
	C_{60}	60 %	$96,12 \pm 5,05$
	C_{80}	80 %	$100,48 \pm 8,49$
D	D_0	0 %	$70,12 \pm 1,78$
	D_{20}	20 %	$78,99 \pm 0,80$
	D_{40}	40 %	$85,22 \pm 1,58$
	D_{60}	60 %	$99,16 \pm 3,84$
	D_{80}	80 %	$107,20 \pm 10,23$
E	E_0	0 %	$47,82 \pm 3,45$
	E_{20}	20 %	$53,53 \pm 2,84$
	E_{30}	30 %	$57,46 \pm 4,69$
	E_{40}	40 %	$60,08 \pm 2,59$
	E_{50}	50 %	$69,54 \pm 1,27$
	E_{60}	60 %	$81,24 \pm 4,88$
	E_{70}	70 %	$93,12 \pm 2,28$
	E_{80}	80 %	$113,54 \pm 4,64$

Tableau 3.2 : Limites élastiques des composites DMG mesurées pour chaque taux de charge et chaque lot

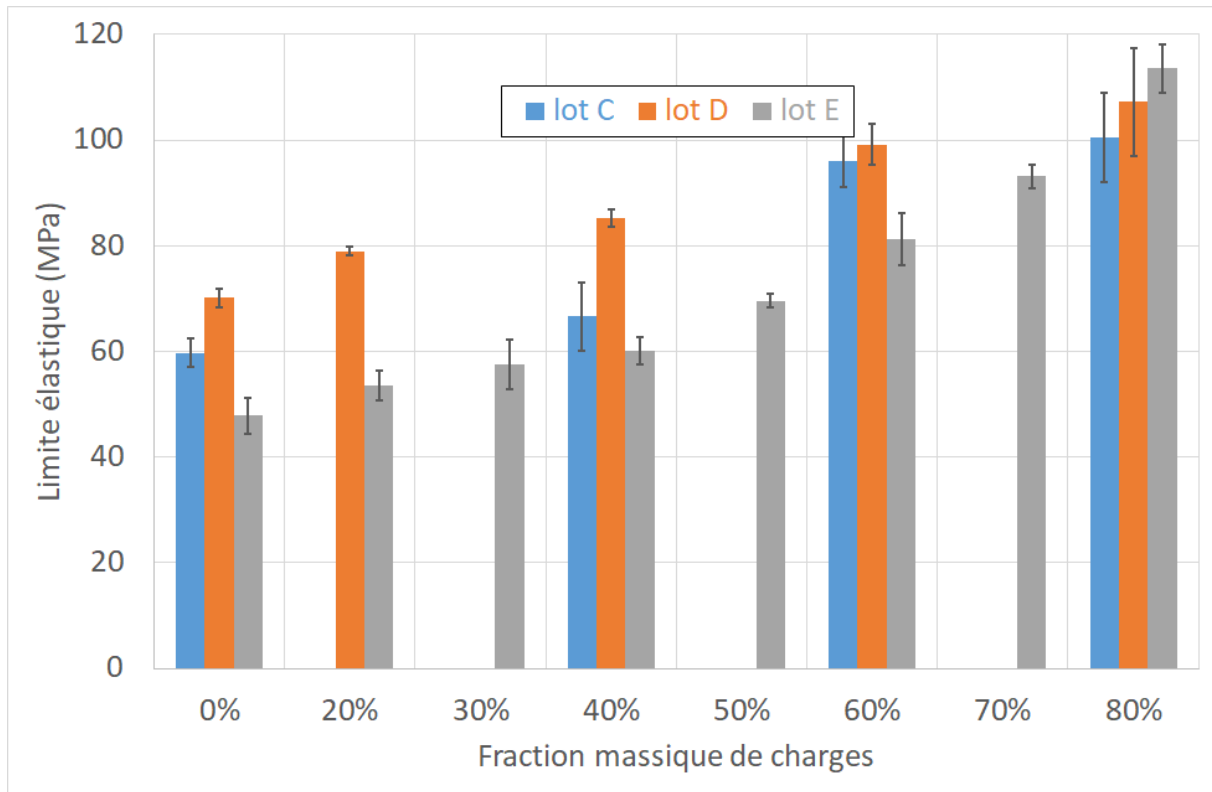


Figure 3.2 : Comparaison des limites élastiques du composite DMG en fonction du taux de charges et du lot de provenance

1.3.3) Approche par les modèles prédictifs

Pour chacun des trois lots, le paramètre B du modèle de Turcsányi a été identifié avec la méthode des moindres carrés. Le but était de vérifier si le modèle s'applique à nos résultats expérimentaux (matériau dentaires et fortement chargés). Afin de tester les limites du modèle, d'autres valeurs du paramètre ont aussi été calculées en excluant les taux de charges les plus élevés. Enfin, ces deux variantes du modèle de Turcsányi ont été comparés à des modèles linéaires. La pertinence de chaque courbe de tendance a été évaluée, d'une part qualitativement, et d'autre part en calculant leur coefficient de détermination avec les données expérimentales. Il s'agit d'un indice variant entre 0 et 1. Plus cette valeur est élevée, plus les séries sont corrélées, et inversement. Le coefficient de détermination entre deux séries X et Y est calculé comme le carré du coefficient de corrélation linéaire de Pearson :

$$R^2 = \left(\frac{COV(X, Y)}{S_X * S_Y} \right)^2 \quad (3.13)$$

Où $COV(X, Y)$ est la covariance des deux séries, et S_X et S_Y leurs écarts-types respectifs. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.3 et sur les Figure 3.3, Figure 3.4 et Figure 3.5.

Coefficients R^2	Gamme complète – Turcsányi	[0 wt% ; 60 wt%] – Turcsányi	Gamme complète – modèle linéaire
Lot C	0,880	0,920	0,867
Lot D	0,950	0,972	0,954
Lot E	0,995	0,990	0,952

Tableau 3.3 : Coefficients de détermination calculés entre chaque série de données et les modèles prédictifs testés

Pour le lot C, on trouve un paramètre de Turcsányi (B) de 3,98 pour la gamme complète (80 wt% compris) avec un coefficient de détermination de 0,880. Les valeurs passent respectivement à 4,20 et 0,920 quand l'étude est restreinte à la gamme [0 wt% ; 60 wt%]. Enfin, le modèle linéaire possède un coefficient de détermination de 0,867.

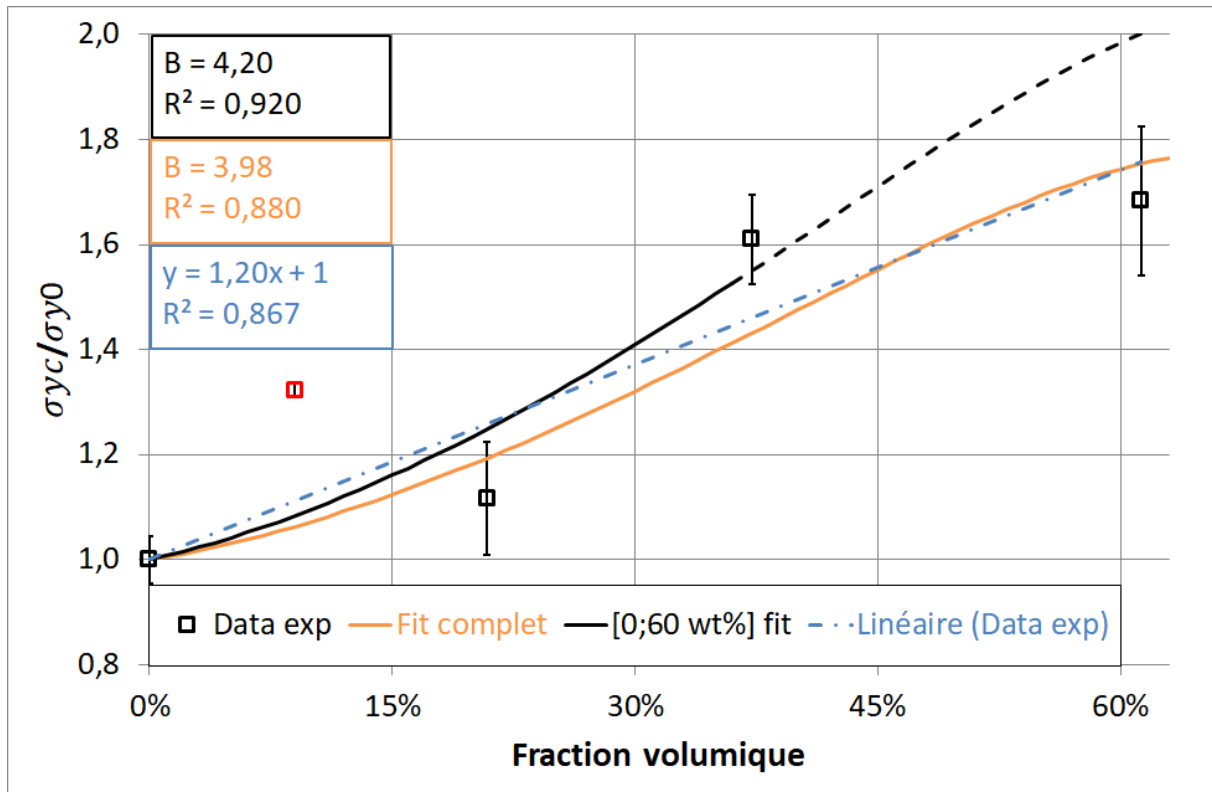


Figure 3.3 : Évolution des limites élastiques du composite DMG du lot C en fonction de la fraction volumique de charges, et comparaison avec les modèles de Turcsányi prenant en compte l'ensemble des données (en orange), ou en excluant le taux de charges à 80% en masse (en noir), ou un modèle linéaire (en bleu). Le point aberrant correspondant à DMG20 a été ajouté en rouge mais n'a pas été pris en compte pour les estimations par les modèles.

Pour le lot D, on trouve un paramètre de Turcsányi de 3,82 pour la gamme complète avec un coefficient de détermination de 0,950. Ils valent respectivement 3,98 et 0,972 quand on se limite à la gamme [0 wt% ; 60 wt%]. Enfin, le modèle linéaire possède un coefficient de détermination de 0,954.

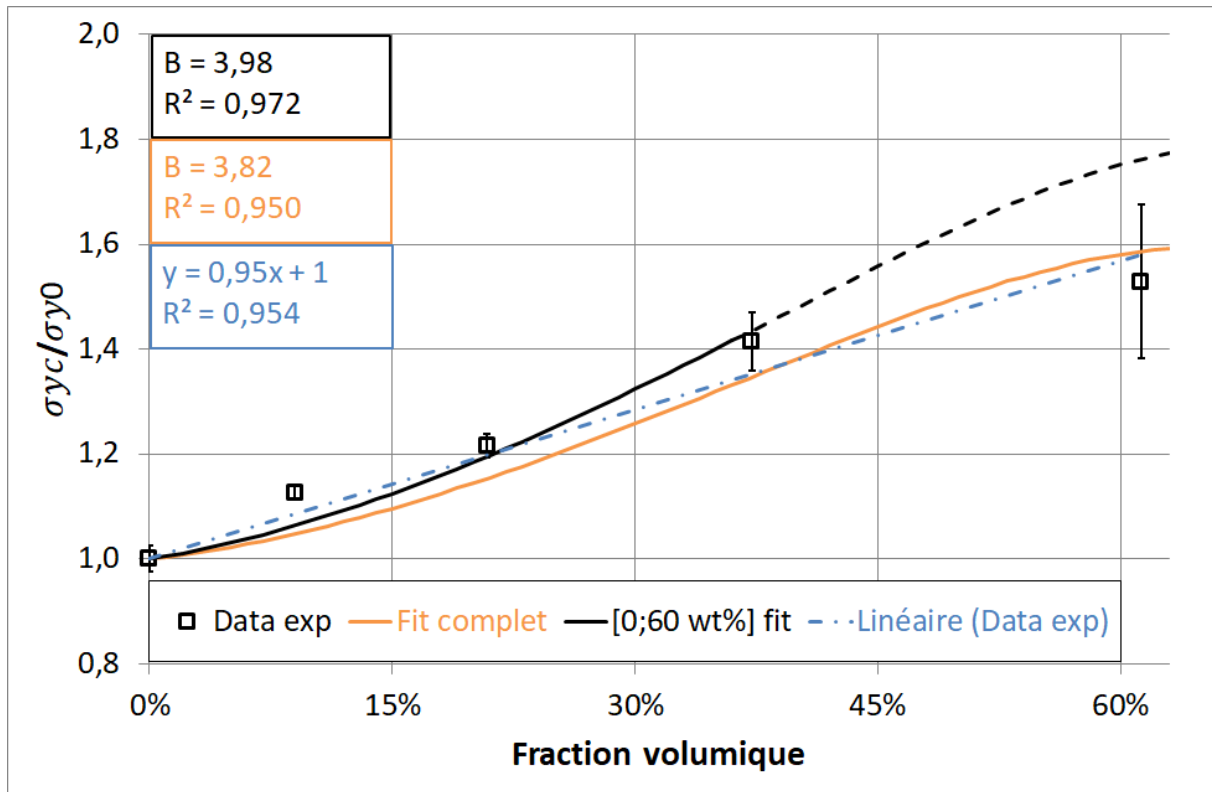


Figure 3.4 : Évolution des limites élastiques du composite DMG du lot D en fonction de la fraction volumique de charges, et comparaison avec les modèles de Turcsányi prenant en compte l'ensemble des données (en orange), ou en excluant le taux de charges à 80% en masse (en noir), ou un modèle linéaire (en bleu)

Enfin, pour le lot E, on trouve un paramètre de Turcsányi de 4,44 pour la gamme complète avec un coefficient de détermination de 0,995. Ils valent respectivement 4,41 et 0,909 quand on se limite à la gamme [0 wt% ; 60 wt%]. Une troisième gamme, supplémentaire, a été prise entre 0 wt% et 70 wt%, avec des paramètres respectivement égaux à 4,40 et 0,995. Enfin, le modèle linéaire possède un coefficient de détermination de 0,952.

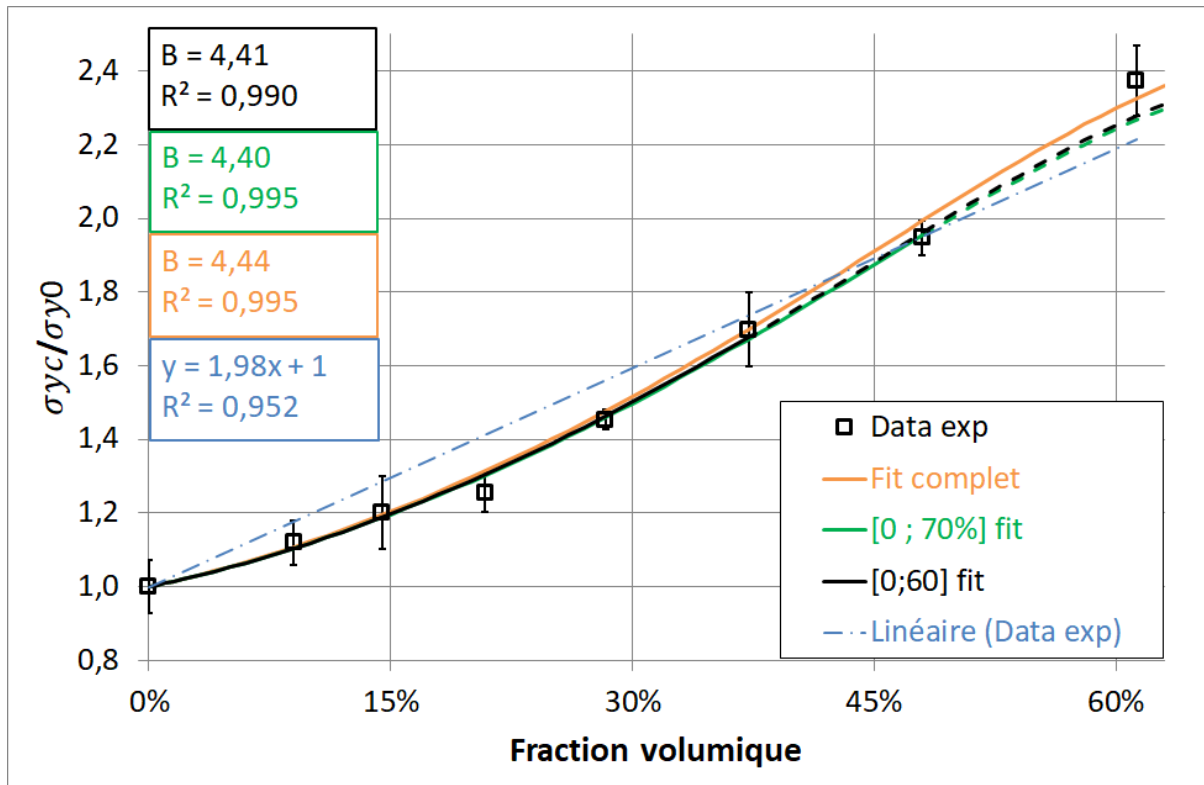


Figure 3.5 : Évolution des limites élastiques du composite DMG du lot E en fonction de la fraction volumique de charges, et comparaison avec les modèles de Turcsányi prenant en compte l'ensemble des données (en orange), en excluant le taux de charges à 80% en masse (en noir), le taux de charges à 70% en masse (en vert), et un modèle linéaire (en bleu)

1.4) Discussion

Globalement, pour les trois lots, il semble y avoir une bonne corrélation entre le modèle de Turcsányi et les résultats expérimentaux. Les données forment une courbe incurvée qui correspond mieux à ce modèle que l'approximation linéaire, comme le prouvent les valeurs des coefficients de détermination. Ceci est particulièrement visible pour le lot E. Les paramètres de Turcsányi renvoient à des interfaces entre charges et matrice de bonnes qualités, ce qui est censé être le cas avec des charges silanisées. Il existe cependant des différences entre les lots et certains résultats méritent d'être discutés.

1.4.1) Différences entre les trois lots

Un premier point étonnant réside dans les différences que l'on retrouve entre les trois lots, pourtant supposés être des matériaux identiques. Pour la gamme complète, les paramètres de Turcsányi valent respectivement 3,98, 3,82 et 4,44. Cependant, les études bibliographiques ont montré que les résultats de campagnes expérimentales *a priori* identiques entre différents laboratoires pouvaient donner des résultats différents, voire contradictoires. Les composites dentaires sont donc vraisemblablement sensibles à plusieurs étapes du protocole expérimental et de préparation qui ne sont pas toutes connues et/ou maîtrisées.

Ici, le lot E se démarque clairement des deux autres. Rappelons que les préparations des résines pour ce lot ont été faites par l'entreprise DMG®, contrairement aux deux autres lots mélangés au LMI. Nous n'avons pas été en mesure de comparer les conditions de fabrication au sein de l'entreprise à celles du laboratoire. Cependant, leur procédé est adapté pour une production à grande échelle de composites commerciaux. On peut donc supposer que la qualité finale du composite a été optimisée lors de la préparation du lot E, ce qui se retrouve dans la valeur plus élevée du paramètre B . On observe

d'ailleurs une dispersion des résultats plus faible pour ce lot. Le matériau issu du lot E peut donc être considéré comme un matériau différent des deux autres, bien qu'on ne puisse pas quantifier cette différence.

Au même titre, le composite DMG80 des deux autres lots (C₈₀ et D₈₀) a également été fabriqué directement par l'entreprise quelques semaines avant la réalisation en laboratoire des autres résines. Il se distingue donc des autres taux de charges. Pour ce composite, on note des limites élastiques globalement plus basses que celles prévues par le modèle de Turcsányi. Il n'est cependant pas possible à ce stade d'attribuer cet écart à une différence de procédé de fabrication ou à une quelconque limite du modèle.

La différence entre les deux premiers lots (C et D) concerne essentiellement la date d'essai, les deux campagnes ayant été réalisées à environ un mois d'écart. Par ailleurs, au sein d'un même lot, du fait des contraintes logistiques, tous les échantillons n'ont pas pu être réalisés ni testés le même jour. Pour le lot C, nous avons observé l'écart des données expérimentales par rapport aux valeurs prévues par le modèle de Turcsányi en fonction de la date de test (Tableau 3.4). Il semble y avoir une tendance à l'augmentation des propriétés mécaniques avec le temps. En particulier, le test sur DMG20 réalisé 21 jours après celui sur DMG40 était irréaliste par rapport à ses voisins. Globalement, il semble y avoir une corrélation directe entre la date d'essai et l'écart de la mesure par rapport à la prédiction de Turcsányi. Si l'on suppose que cette tendance est réelle et que les valeurs de σ_{yc} sont ajustables en fonction de la date d'essai, la concordance entre le lot C et le modèle théorique est d'autant meilleure.

Taux de charge	σ_{yc} (Mpa)	Date d'essai	Prédiction Turcsányi (Mpa)	écart / prédiction
0 %	59,70	J	59,70	0
20 %	76,14	J+14	63,45	+20,0%
40 %	66,61	J-7	71,24	-6,5%
60 %	96,12	J+7	85,43	+12,5%
80 %	100,48	J	104,70	-4,0%

Tableau 3.4 : Ecart entre les données expérimentales et les prédictions du modèle de Turcsányi en fonction de la date d'essai

Enfin, les échantillons du lot D ont été testés deux semaines après le DMG20 du lot C. Au sein du lot, les tests ont été faits dans un laps de temps de 8 jours. On peut supposer que le matériau n'a que peu évolué durant cette période, s'il l'a fait.

Pour résumer, les différences entre les trois lots sont explicables même s'il est difficile d'en prouver l'origine. Finalement, il faut voir ces lots comme autant de matériaux distincts (du fait de leur mise en œuvre, de leur vieillissement au cours des campagnes expérimentales, etc.). Malgré tout, le modèle de Turcsányi semble s'appliquer à chacun d'entre eux. Ils apportent autant de preuves de bonne précision du modèle de Turcsányi avec les données expérimentales, conduisant toutefois à des valeurs différentes du paramètre B_z caractérisant a priori des interfaces de qualités différentes. Enfin, le lot E demeure le lot de référence : l'ensemble des tests ont été réalisés sur une période courte de deux jours et les mélanges ont été réalisés dans des conditions a priori optimales. C'est aussi le lot pour lequel nous disposons du plus de taux de charges différents pour construire une courbe expérimentale précise.

1.4.2) Correspondance avec la qualité de l'interface

Les paramètres obtenus par optimisation du modèle de Turcsányi sur chacun des trois lots prédisent une bonne qualité d'interface ($B > 3$) sans être excellente ($B < 5$). Ces chiffres sont cohérents

avec la bonne adhésion de la matrice avec les particules de verre de baryum qui est attendue après un traitement de silanisation de ces dernières [Mon06] (Chapitre 1 :II.2.3) .

Ces informations ont été vérifiées avec des observations au microscope électronique à balayage (MEB) environnemental. Cette technique consiste à bombarder le matériau à observer avec des électrons, puis à capter l'énergie des signaux émis pour construire une image. Dans cette thèse, nous avons utilisé les électrons secondaires (SE, qui proviennent des couches superficielles) pour construire une image topographique, et les électrons rétro-diffusés (BSE, qui font apparaître des différences de phases) pour distinguer chimiquement les charges de la matrice. Nous avons principalement observé les faciès de rupture des échantillons cassés en flexion, comme illustré sur la Figure 3.6.

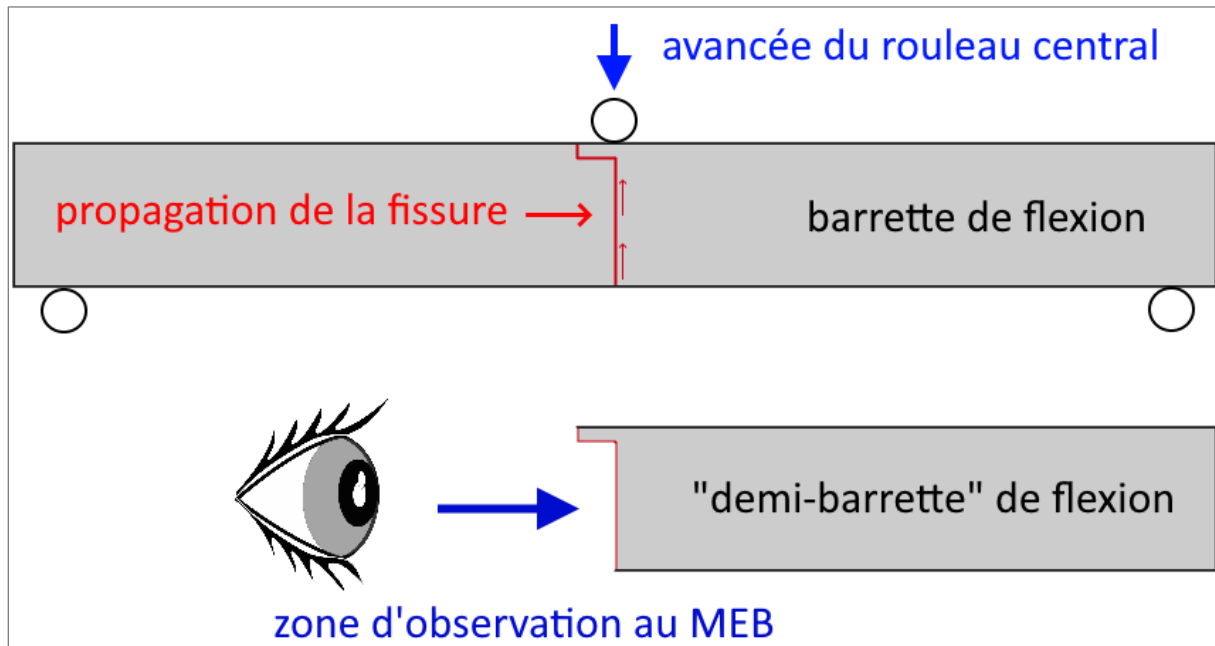


Figure 3.6 : Schéma de la zone des barrettes de flexion observée au MEB

La Figure 3.7 montre l'allure des faciès de ruptures des composites DMG0, DMG20, DMG40, DMG60 et DMG80. La matrice est sombre tandis que les charges apparaissent en clair. Logiquement, le nombre de charges visible augmente avec le taux de charges. Pour un composite chargé à 80% en masse (63% en volume), la matrice est à peine visible entre les charges (Figure 3.7.e). Pour les taux de charges les plus faibles, il est en revanche possible de voir des signes de déformation plastique dans la matrice, notamment des stries qui sont visibles jusqu'à DMG40 (Figure 3.7.a-b-c). Par ailleurs, à partir de ce qu'il est possible d'observer au MEB, il n'a pas été noté de différence entre les faciès des zones sollicitées en traction et en compression à l'instant initial. Cette remarque est a priori expliquée par le mode d'ouverture de la fissure qui reste toujours le même (mode I, ouverture normale par rapport au plan de la fissure). Sous la panne centrale, le matériau subit toujours des contraintes de compression dans sa moitié supérieure et de traction dans sa moitié inférieure. Or à mesure que la fissure se propage, l'épaisseur totale de matière à la verticale de la panne centrale diminue. Des zones initialement sollicitées en compression passent donc à des efforts de traction dans les instants qui précèdent leur rupture. L'absence de différence dans les faciès laisse penser que l'allure du matériau n'est pas modifiée par les contraintes atteintes dans le composite avant la propagation de la fissure.

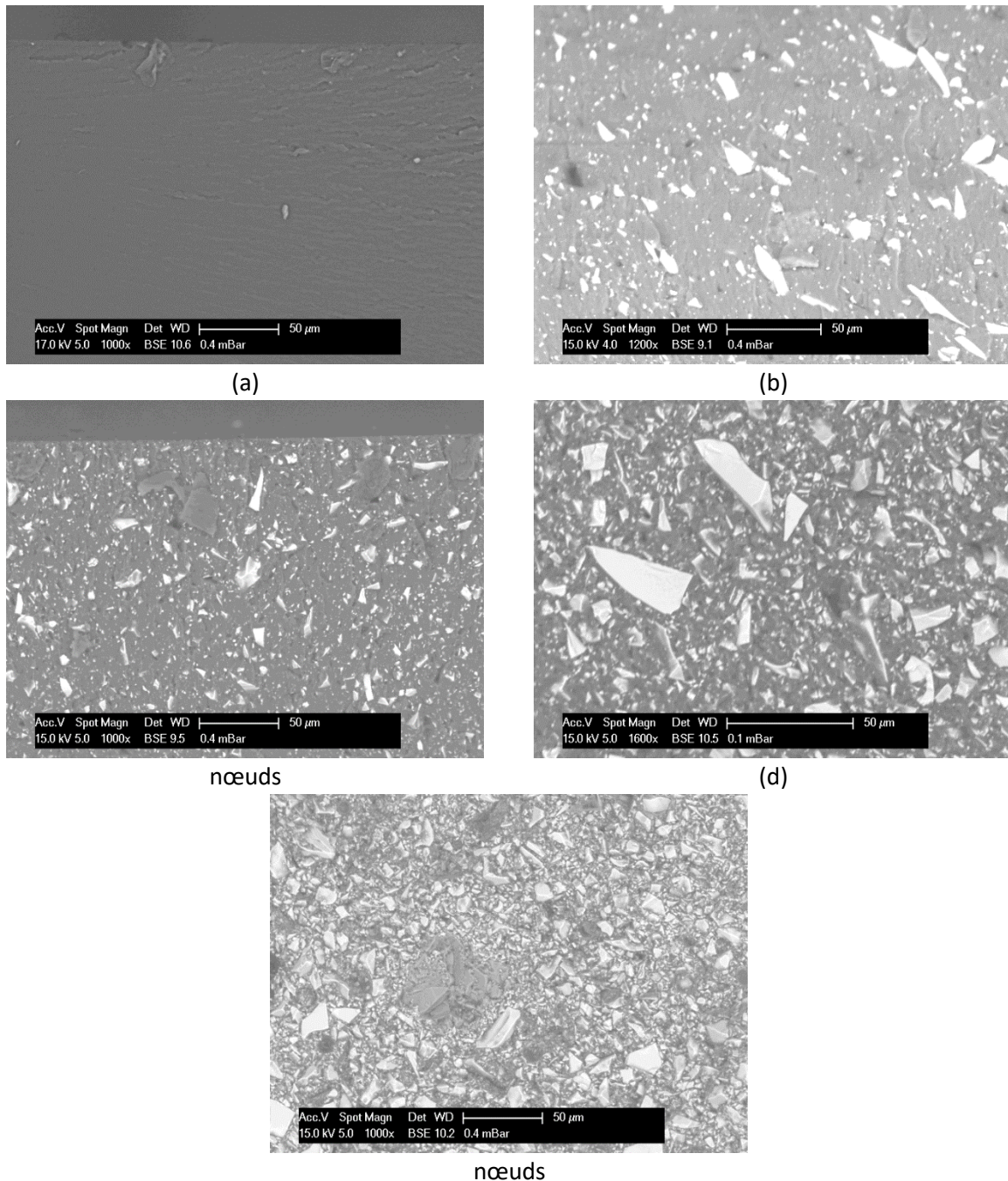


Figure 3.7 : Images MEB des faciès de rupture des composites (a) DMG0, (b) DMG20, (c) DMG40, (d) DMG60 et nœuds DMG80 non-vieillis cassés en flexion

Les deux surfaces créées par la propagation de la fissure au sein d'un échantillon ont également été observées en vis-à-vis. Des exemples sont présentés sur les Figure 3.8, Figure 3.9 et Figure 3.10. Sur la première, correspondant à un échantillon DMG40, on peut voir de nombreuses charges fracturées qui se retrouvent de part et d'autre de la fissure.

Lorsqu'un matériau casse, une fissure parcourt le chemin qui minimise l'énergie à fournir pour se propager, et ainsi créer deux surfaces. Cette énergie dépend entre autres de la longueur du chemin et de la force des liaisons à casser. La fissure peut se propager à travers la matrice, le long de l'interface charge/matrice, ou directement à travers les charges. La qualité de l'interface est notamment perceptible lorsque la pointe de fissure arrive à proximité d'une charge. Si la fissure se propage à

travers la charge, cela signifie que l'interface est suffisamment forte pour qu'il soit plus coûteux, énergétiquement parlant, de casser les liaisons entre la charge et la matrice que de rompre la charge elle-même. Il est alors plus facile de traverser la charge plutôt que de la contourner. Ici, la présence de nombreuses charges fracturées (Figure 3.8) indique que le traitement de silanisation effectué sur les particules de verre de baryum a effectivement abouti à une bonne interface charge-matrice.

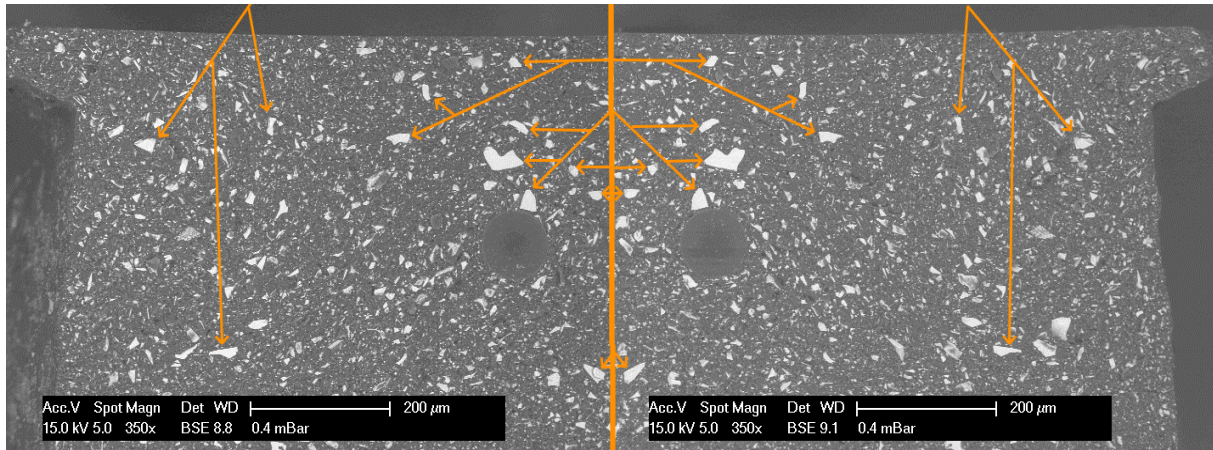


Figure 3.8 : Configuration miroir d'un matériau DMG40. Certaines des charges fracturées sont indiquées par des flèches orange. Un échantillon présentant une bulle (disque gris de part et d'autre de l'échantillon) a été choisi pour faciliter le repérage.

Plus une charge est petite, plus son différentiel entre son demi-périmètre et son diamètre est petit. Les charges minérales sont par ailleurs unies par des liaisons covalentes et ioniques fortes. Il existe donc une taille limite de charges en-deçà de laquelle il sera toujours préférable de contourner la charge plutôt que de la casser. Sur les images MEB, des charges ont pu être identifiées de part et d'autre des faciès de rupture jusqu'à une taille minimale de 3 microns environ (Figure 3.9). Cela ne signifie pas que des charges plus petites n'ont pas pu être fracturées, mais il est très compliqué de les trouver avec notre microscope, si elles existent. Pour des tailles de charges supérieures à 10 µm, les fractures sont beaucoup plus fréquentes. Cette « taille limite » est cohérente avec les observations de Belli [Bel14], qui n'avait pas observé de charge fracturée dont la taille était inférieure à 10 µm dans des composites commerciaux. Or on peut supposer que la qualité de ces composites est bonne puisqu'ils sont utilisés cliniquement. Dans notre cas, trouver des particules fracturées plus petites que dans l'étude de Belli est un signe que la qualité de l'interface est *a priori* encore meilleure dans le composite DMG, ce qui conforte la valeur du paramètre B trouvée pour le modèle de Turcsányi.

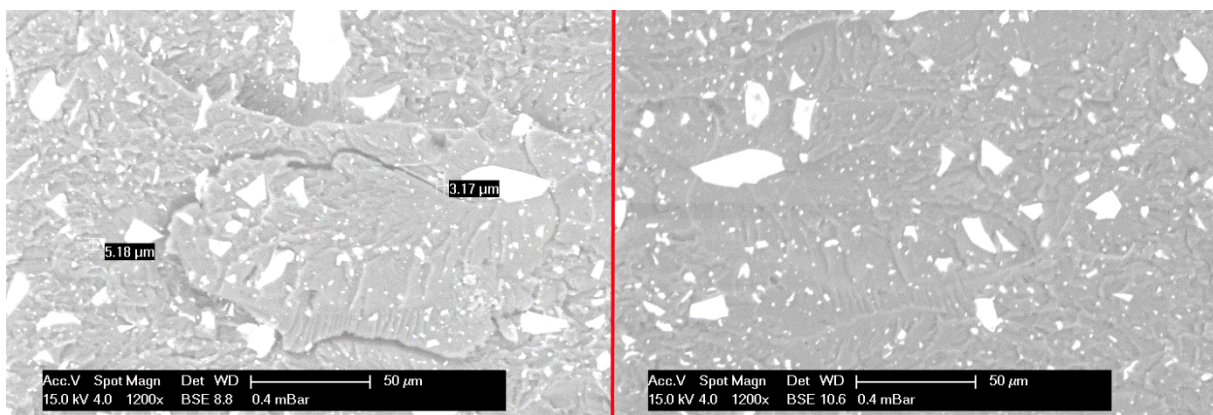


Figure 3.9 : Configuration miroir d'un matériau DMG20 non-veilli faisant apparaître la taille limite des charges fracturées observables.

La Figure 3.10 est le résultat d'un grossissement d'une configuration miroir. Le cercle rouge (comme à plusieurs autres endroits) entoure une charge qui a été fracturée par une fissure plane. Ces configurations sont remarquées par leur absence de relief, par opposition à la matrice qui est plus abîmée. Il existe cependant des cas où la fissure a contourné les charges, les laissant intactes. Dans le cercle bleu, on voit à gauche une charge complètement recouverte de matrice, reconnaissable par les stries en surface. Ce relief correspond à un trou sombre correspondant à de la matrice sur l'image de droite, où des stries identiques sont visibles au fond de l'empreinte. Ici, le contournement de la charge a été moins énergivore à une petite distance de celle-ci plutôt que le long de son interface avec la matrice. Dans le cercle vert, la charge n'est que partiellement découverte. Il est en fait rare de trouver des particules non-fracturées complètement dénudées de matrice. Toutes ces observations sont encore des indicateurs d'une bonne qualité d'interface charge-matrice dans les composites DMG.

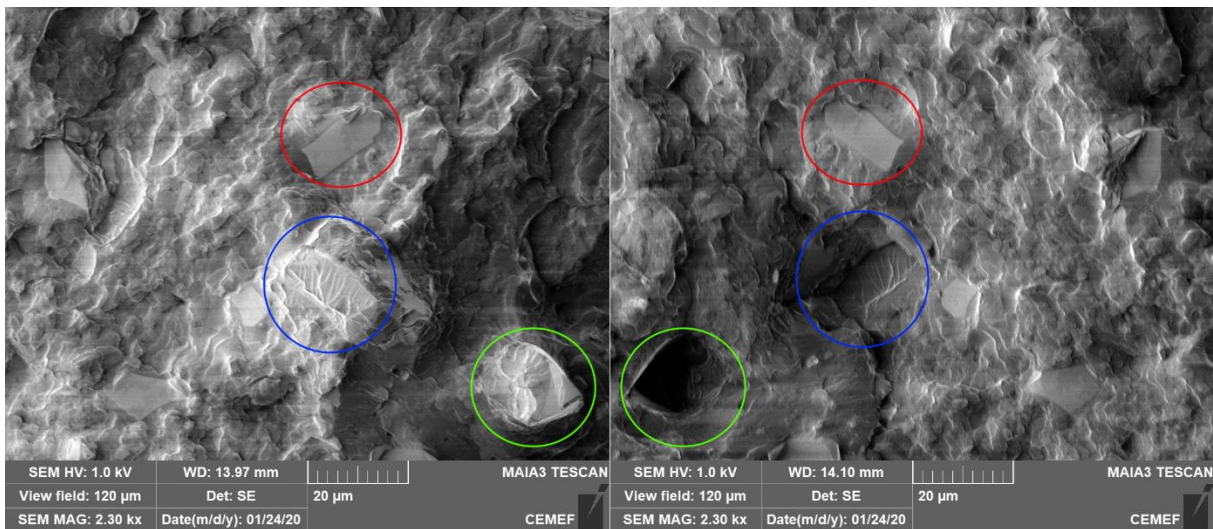


Figure 3.10 : Configuration miroir d'un matériau DMG40 non-vieilli. Sont indiqués : en rouge une charge fracturée par un plan, en bleu une charge totalement recouverte de matrice et son empreinte correspondante, en vert une charge partiellement couverte et son empreinte correspondante.

Si les charges découvertes sont rares, il existe cependant des exceptions, notamment dans la zone où la fissure forme un angle près de la panne centrale (Figure 3.6). Il est possible d'observer quelques particules découvertes dans cet relief particulier (Figure 3.11). Parfois ces charges sont dénudées et fracturées.

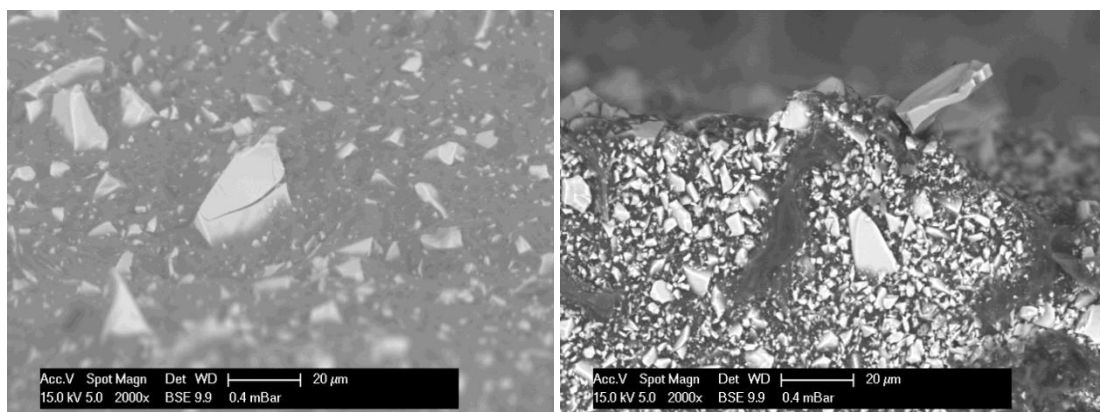


Figure 3.11 : Images MEB de charges découvertes de matrice dans un composite DMG40 (gauche) et DMG80 (droite)

1.4.3) Pertinence du modèle

Une fois le paramètre B optimisé, les courbes résultant de l'application du modèle de Turcsányi ont toutes un très bon coefficient de détermination avec les données expérimentales. Les modélisations linéaires avec lesquelles elles sont comparées possèdent des écarts plus importants. Le modèle de Turcsányi semble donc pertinent pour estimer la limite d'élasticité des composites dentaires. Il a l'avantage d'être facile d'utilisation et prend mieux en compte l'influence du taux de charge qu'une simple relation linéaire. Cependant, nous pouvons relever plusieurs limites à notre étude.

Tout d'abord, cette relation se veut universelle, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas dépendre de la nature et de la morphologie des charges. Dans notre étude, nous n'avons pas pu faire varier ces paramètres. D'autres campagnes expérimentales doivent donc être menées avec d'autres types de charges pour valider définitivement ce modèle pour des composites dentaires soumis au test de flexion 3 points.

De plus, comme nous l'avons mentionné plus haut, le composite chargé à 63% en volume (80% en masse) fait, pour chacun des trois lots, décroître le coefficient de détermination R^2 . Pour les lots C et D, il fait également baisser nettement le paramètre B du modèle. L'explication peut se trouver dans les images MEB du matériau DMG80 (Figure 3.12, Figure 3.7.e). Sur celles-ci, on peut noter davantage de charges dénudées non-fracturées que pour les autres taux de charges. Les fissures se sont donc propagées plus facilement le long des interfaces charges-matrice que dans les charges ou la matrice. Ce phénomène va numériquement de pair avec une valeur de limite d'élasticité plus faible que celle prévue par le modèle de Turcsányi établi à partir de la gamme [0 ; 60 wt%]. Physiquement, la différence peut s'expliquer par des épaisseurs de matrice trop faibles entre les charges. Dans ces conditions, il apparaît des surcontraintes locales dans la matrice, souvent accompagnées de contraintes imposées plus importantes aux interfaces. Ce phénomène n'est pas prévu par le modèle de Turcsányi, qui considère que la contrainte est homogène dans toute la matrice au sein d'une section plane. Il est possible que le composite DMG80 mette en évidence une limite du modèle pour des taux de charges supérieurs à 50% en volume.

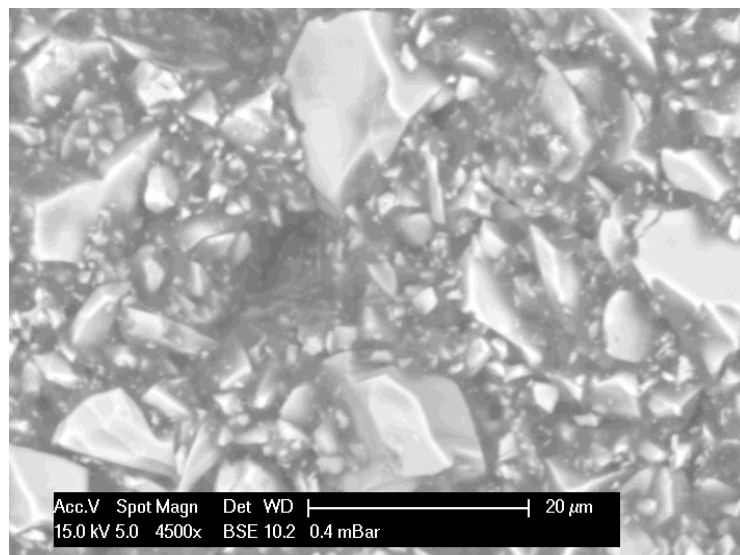


Figure 3.12 : Image MEB du faciès de rupture d'un échantillon DMG80 cassé en flexion

L'autre particularité du composite DMG80 est qu'il rompt souvent avant d'atteindre sa limite d'élasticité théorique. En particulier, c'est systématiquement le cas pour le lot E. Rappelons que, dans ce cas précis, la limite d'élasticité n'est pas lue directement sur les courbes mais extrapolée selon la méthode décrite dans le chapitre 2 (Chapitre 2 :III.1.2) . Il s'agit donc d'une valeur théorique utilisée

pour repousser les limites du modèle qui n'a que peu de sens physique pour un taux de charges si élevé. Bien que ces extrapolations soient précises à 3 Mpa (*Chapitre 2, section I.3.1*), l'incertitude autour de la limite d'élasticité de DMG80 est plus élevée que pour les autres taux de charges. Dans une application industrielle, la valeur théorique exacte a peu d'importance tant qu'elle est plus élevée que la contrainte à rupture du composite, mais elle assure que son comportement sera élastique jusqu'à sa rupture. Ces observations encouragent à limiter le modèle de Turcsányi à des taux de charges inférieurs à 50% en volume, ou à le modifier en lui ajoutant un terme prenant en compte les concentrations de contrainte mentionnées auparavant. Les essais du chapitre 4 proposeront d'autres lots de matériaux à même de confirmer ou non la gamme d'application du modèle de Turcsányi.

II) Autres propriétés des composites DMG non-vieillis

II.1) Évolution des propriétés du composite DMG en fonction du taux de charges

À partir des essais décrits lors des mesures des limites élastiques (*Chapitre 2, section IV*), le module de flexion, la contrainte et la déformation maximale ont aussi été calculés pour chaque barrette. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5. La Figure 3.13 permet de visualiser l'évolution de ces propriétés avec le taux de charges. Globalement, le module de flexion augmente avec le taux de charges, au contraire de la déformation maximale qui diminue. La contrainte maximale tend aussi à augmenter avec le taux de charge jusqu'à un certain point, avant de redescendre pour les composites chargés à 70% et 80%.

Lot	Appellation	Fraction massique de charges	Module élastique (Gpa)	Contrainte maximale (Mpa)	Déformation maximale (sans unité)
C	C ₀	0 %	1,74 ± 0,11	80,22 ± 17,28	6,14 ± 2,30 %
	C ₄₀	40 %	3,44 ± 0,10	95,80 ± 10,07	3,34 ± 0,40 %
	C ₆₀	60 %	5,72 ± 0,31	81,70 ± 19,16	1,56 ± 0,46 %
	C ₈₀	80 %	8,74 ± 0,23	100,48 ± 8,49	1,23 ± 0,11 %
D	D ₀	0 %	2,46 ± 0,11	78,78 ± 13,23	3,31 ± 0,62 %
	D ₂₀	20 %	3,25 ± 0,11	98,50 ± 13,65	3,62 ± 0,87 %
	D ₄₀	40 %	4,21 ± 0,20	103,53 ± 15,70	2,91 ± 0,45 %
	D ₆₀	60 %	6,35 ± 0,14	116,18 ± 9,38	2,22 ± 0,20 %
	D ₈₀	80 %	12,34 ± 0,28	107,20 ± 10,23	0,94 ± 0,13 %
E	E ₀	0 %	1,51 ± 0,07	74,21 ± 4,06	8,98 ± 1,63 %
	E ₂₀	20 %	2,09 ± 0,08	84,68 ± 3,24	7,32 ± 0,59 %
	E ₃₀	30 %	2,36 ± 0,08	85,90 ± 8,79	5,90 ± 1,26 %
	E ₄₀	40 %	2,87 ± 0,13	91,11 ± 2,18	5,19 ± 0,25 %
	E ₅₀	50 %	3,80 ± 0,16	98,42 ± 3,73	3,76 ± 0,58 %
	E ₆₀	60 %	4,85 ± 0,26	109,34 ± 5,51	3,12 ± 0,31 %
	E ₇₀	70 %	6,68 ± 0,37	101,42 ± 6,09	1,80 ± 0,14 %
	E ₈₀	80 %	9,90 ± 0,37	85,08 ± 5,41	0,93 ± 0,10 %

Tableau 3.5 : Module de flexion, contrainte maximale et déformations maximale mesurés pour les différents composites DMG non-vieillis

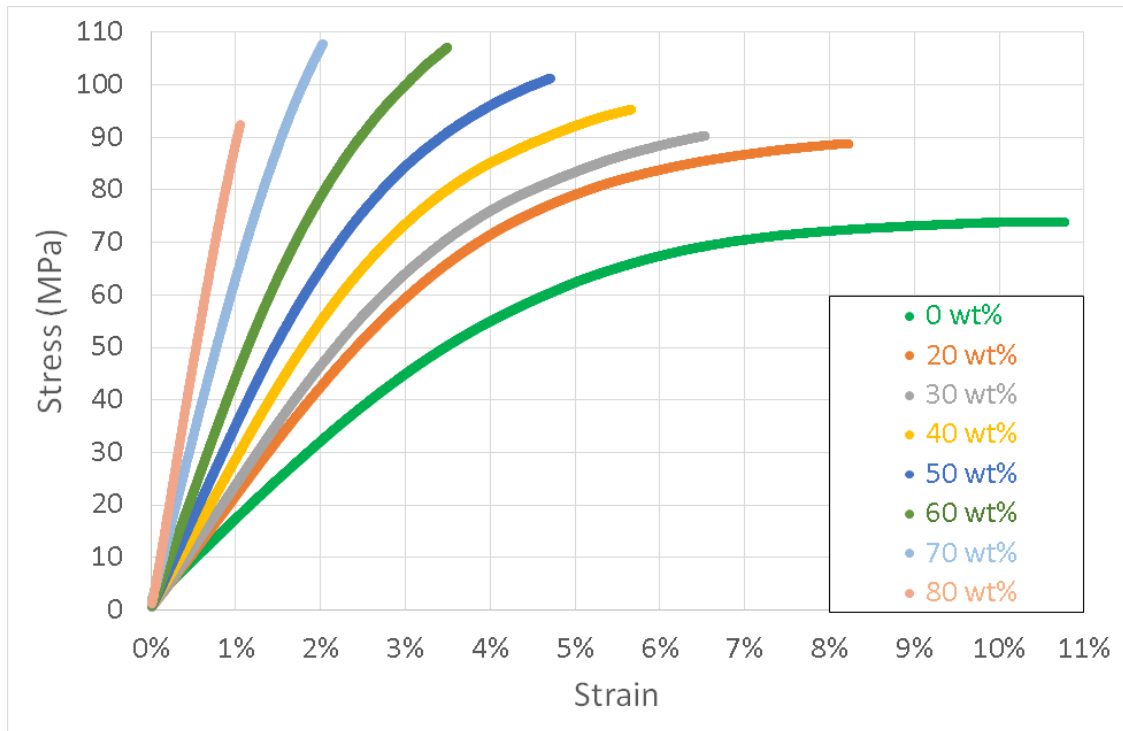


Figure 3.13 : Faisceau de courbes contraintes-déformations des composites du lot E sollicités en flexion. Pour chaque taux de charges, seule la barrette qui possédait la plus grande déformation à rupture est représentée.

Les Figure 3.14, Figure 3.15 et Figure 3.16 montrent séparément l'évolution de ces trois propriétés en fonction du taux de charges, pour les trois lots étudiés. Dans un souci de lisibilité, seuls les écarts-types du lot E sont représentés. Les graphiques avec les écarts-types des autres lots sont donnés dans l'annexe 3.1. Les traits pointillés entre les points expérimentaux n'ont aucun sens physique mais ont été ajoutés pour mieux visualiser les courbes. Si les trois lots ne sont clairement pas identiques, il existe cependant des tendances communes.

Le **module de flexion** est la propriété la plus reproductible, et dont les mesures souffrent du moins de variations relatives. Les lots D et E montrent une croissance exponentielle ou quadratique avec le taux de charges. Le module du lot D est multiplié par 5 entre la résine seule et le D_{80} : il passe en effet de 2,46 GPa à 12,34 GPa. L'augmentation du module du lot E est encore plus importante. Il passe de 1,51 GPa pour la résine seule à 9,90 GPa pour E_{80} . On peut noter que la croissance est nettement plus rapide que celle de la limite d'élasticité. En effet, les modules doublent entre DMG60 et DMG80, alors que la limite d'élasticité n'augmente que d'entre 8 et 20% dans le même temps. La tendance est différente pour le lot C car, comme lors de l'analyse de la limite d'élasticité, le point de la courbe correspondant au matériau C_{80} semble largement sous-estimé comparé à celui du E_{80} . L'augmentation exponentielle ou quadratique que nous observons pour le module de flexion avec le taux de charge se retrouve dans les travaux de Xu [Xu02] et Ikejima [Ike03], qui ont aussi fait varier les taux de charges de leurs composites de la matrice seule jusqu'aux ratios rencontrés habituellement dans les composites dentaires commerciaux. Gonçalves [Gon11] témoigne aussi d'une augmentation du module de flexion plus que proportionnelle au taux de charges. Dans son étude, le module de flexion double entre 50 et 70 % en masse de charges. Les taux de charges inférieurs à 40% n'ont en revanche pas été étudiés par cet auteur. Notre étude est donc plus riche que celle-ci en termes de résultats.

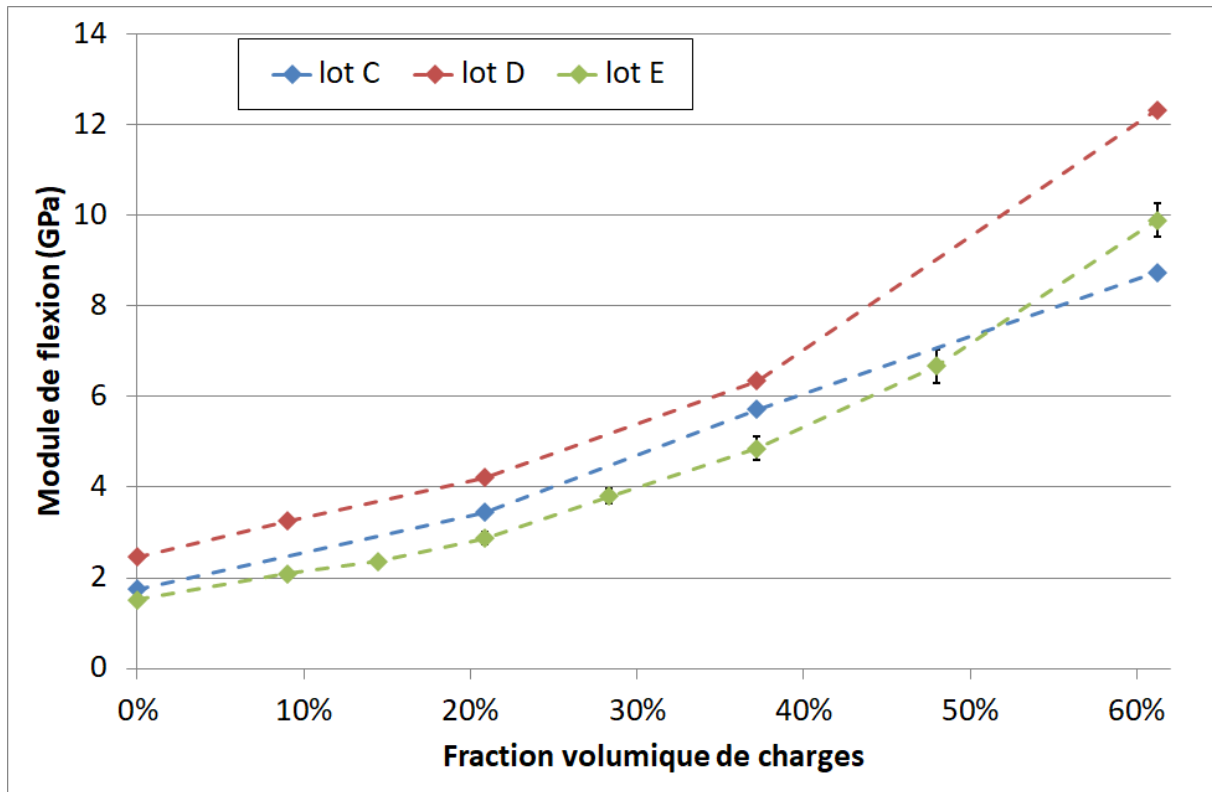


Figure 3.14 : Évolution du module de flexion des composites DMG en fonction du taux de charges

L'évolution de la **contrainte maximale** en fonction du taux de charges est moins claire. Pour les lots D et E, il semble tout de même se dégager un maximum vers 60% en masse, soit environ 40% en volume. La décroissance pour les taux de charges les plus élevés est aussi observée par Ikejima [Ike03]. Bociong trouve quant à elle un maximum autour de 40% en masse [Boc18].

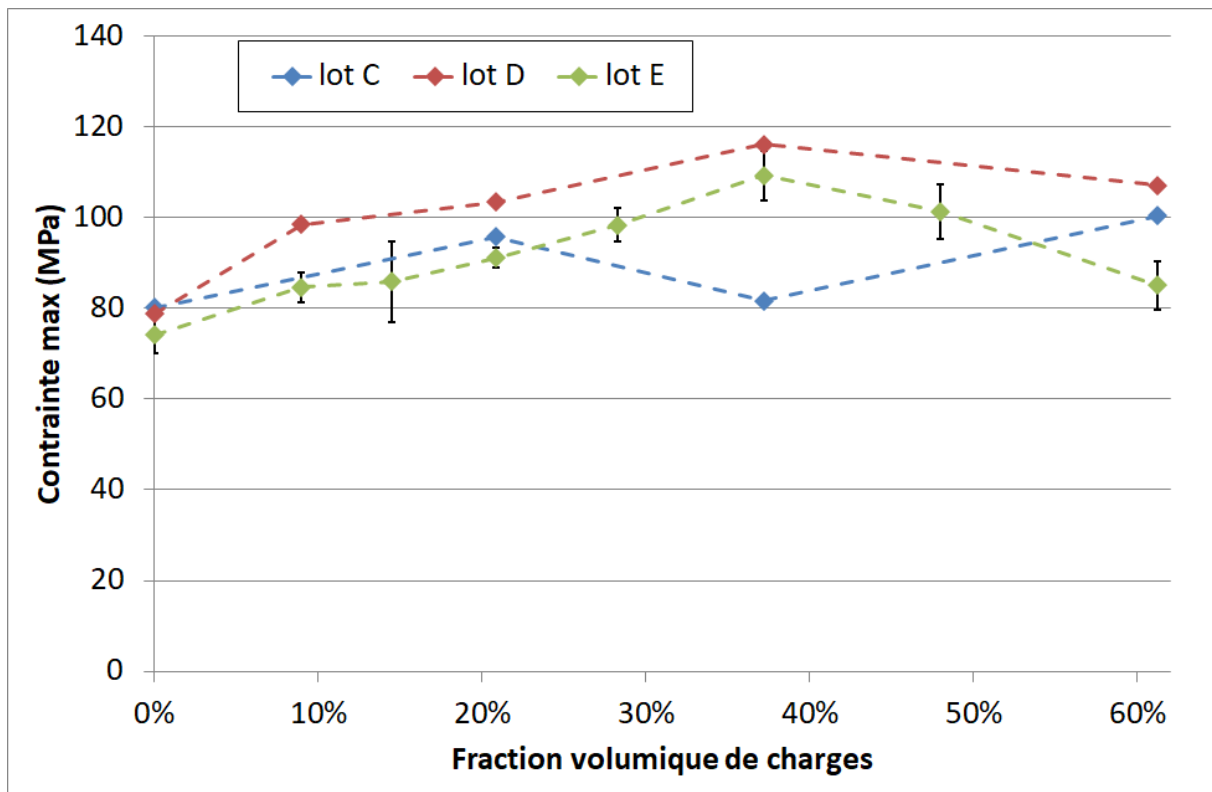


Figure 3.15 : Évolution de la contrainte maximale des composites DMG en fonction du taux de charges

Chaque composite semble donc posséder un seuil au-delà duquel ajouter des charges augmente le module mais au détriment de la contrainte maximale. Il semble en fait exister une quantité minimum de matrice à respecter entre les charges pour lier le composite et limiter les surcontraintes locales. Il peut aussi se former des clusters de particules, voire un emprisonnement de l'air dans ces clusters lors de la préparation de la résine [Har86, Ike03]. Les charges agissent alors plutôt comme des défauts dans le matériau que comme des renforts.

Enfin, la **déformation maximale** décroît presque linéairement avec le taux de charges jusqu'à 50% en volume environ. Pour le lot E, elle passe de 9,0% pour la résine seule à moins de 1% pour E₈₀. Cette tendance linéaire se retrouve dans le lot D, excepté pour la résine non-chargée qui a cassé plus rapidement que D₂₀. On peut aussi remarquer que les points les plus bas par rapport à cette approximation linéaire sont ceux ayant les plus grands écarts-types. Ils sont en effet provoqués par les ruptures précoces de certains échantillons de la série, probablement en raison de défauts plus importants au niveau de l'éprouvette (état de surface ? ...). La dispersion des résultats autour de ces points ne fait que renforcer cette impression de décroissance linéaire. Aucune étude n'a été trouvée montrant l'évolution de la contrainte maximale d'autres composites en fonction du taux de charges pour les comparer à nos résultats.

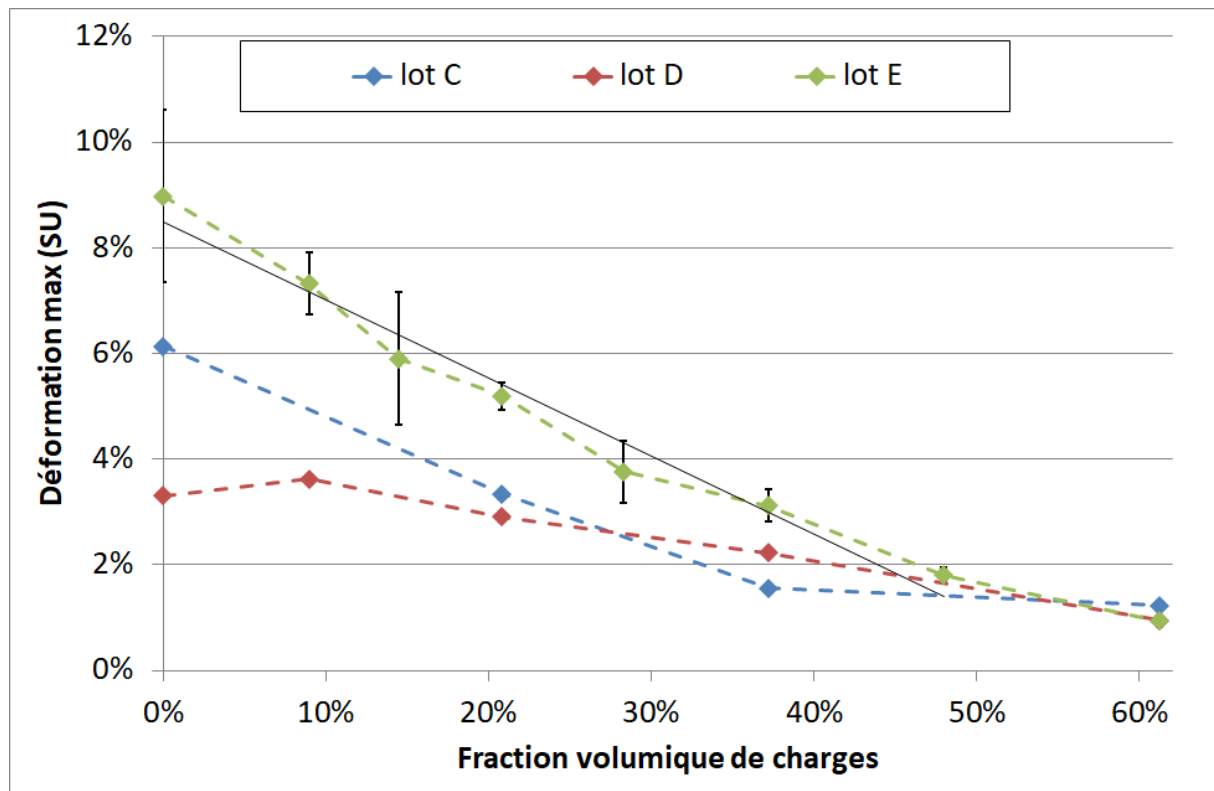


Figure 3.16 : Évolution de la déformation maximale des composites DMG en fonction du taux de charges. Pour le lot E, la droite pleine représente l'approximation linéaire des données excluant le composite le plus chargé.

La dispersion des résultats est plus importante pour les contraintes et déformations à rupture que pour le module élastique. Cela s'explique probablement par la dépendance importante de ces deux propriétés à l'état de surface de l'échantillon. En effet, une fissure se propage dans l'échantillon lorsqu'un point subit une contrainte locale supérieure à son critère de rupture. Or la présence de micro-fissures en surface de l'échantillon crée des concentrations de contraintes locales en pointe de fissure. Bien que le film Mylar utilisé lors de la polymérisation permette de limiter les défauts de surface, leur apparition reste un phénomène aléatoire qui varie d'une barrette à l'autre et qui semble augmenter avec le taux de charge, expliquant de ce fait cette dispersion importante des résultats pour

les matériaux les plus chargés. De plus nombreux échantillons seraient nécessaires pour mieux estimer cette propriété. Au contraire, le module de flexion découle davantage de l'état du composite dans son ensemble que de sa surface. La sollicitation d'un large volume de matière permet de gommer l'aléa des défauts présents dans l'échantillon. Le module élastique de flexion est donc une propriété plus reproductible.

II.2) Prédiction des propriétés

II.2.1) Modèles existant pour prédire le module élastique

Ces dernières années, de nombreux modèles ont été proposés pour prévoir les modules élastiques de composites [Sid09, Bou10, Ram19]. Certains sont présentés ci-dessous :

$$\text{« loi des mélanges » : } E_c = \frac{1}{\frac{1-\varphi}{E_m} + \frac{\varphi}{E_f}} \quad (3.14)$$

$$\text{Einstein : } E_c = E_m(1 + 2.5\varphi) \quad (3.15)$$

$$\text{Guth : } E_c = E_m(1 + 2.5\varphi + 14.1\varphi^2) \quad (3.16)$$

$$\text{Paul : } E_c = E_m \left(\frac{1 + (m-1)\varphi^{2/3}}{1 + (m-1)(\varphi^{2/3} - \varphi)} \right) \quad (3.17)$$

$$\text{Counto : } \frac{1}{E_c} = \frac{1-\sqrt{\varphi}}{E_m} + \frac{1}{E_m(1-\sqrt{\varphi})\sqrt{\varphi} + E_f} \quad (3.18)$$

$$\text{Kerner : } E_c = E_m \left(\frac{\frac{\varphi G_f}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_f} + \frac{1-\varphi}{15(1-\nu_m)}}{\frac{\varphi G_m}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_f} + \frac{1-\varphi}{15(1-\nu_m)}} \right) \quad (3.19)$$

$$\text{Hashin – Shtrikman : } E_c = E_m + \frac{\varphi}{(E_f - E_m)^{-1} + (1-\varphi) * (E_m + \frac{4}{3}G_m)^{-1}} \quad (3.20)$$

$$\text{Takahashi : } \frac{E_c}{E_m} = 1 + \varphi(1-\nu_m) * \frac{E_f(11 + 18\nu_m + \nu_m^2) + E_m(\nu_f - \nu_m - 2)}{E_f(9 - \nu_m - 10\nu_m^2) + E_m(9 + 3\nu_f - 5\nu_m - 5\nu_m\nu_f)} \quad (3.21)$$

$$\text{Euler \& Van Dyck : } E_c = E_m \left(1 + \frac{1.25\varphi}{1 - 1.2\varphi} \right) \quad (3.22)$$

$$\text{Narkis : } E_c = E_m * \frac{1}{1.5 * (1 - \varphi^{1/3})} \quad (3.23)$$

$$\text{Bourkas (I) : } \frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{\varphi}{\frac{m}{m-1} - \varphi^{1/3}} \quad (3.24)$$

$$\text{Bourkas (II) : } \frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{\varphi}{\frac{1}{m-1} + \varphi^{1/3} - \varphi^{2/3}} \quad (3.25)$$

où :

- E_c est le module du composite
- E_m est le module de la matrice
- E_f est le module des charges, pris égal à 70 Gpa
- φ est la fraction volumique de charges
- ν_m est le coefficient de Poisson de la matrice, pris égal à 0,33

- ν_f est le coefficient de Poisson des charges, pris égal à 0,28
- G_m est le module de cisaillement de la matrice. Il vaut $\frac{E_m}{2(1+\nu_m)}$.
- G_f est le module de cisaillement des charges. Il vaut $\frac{E_f}{2(1+\nu_f)}$.
- m est le rapport des modules des charges et de la matrice. Il vaut $\frac{E_f}{E_m}$.

Ces modèles n'ont pas été développés pour des composites dentaires mais le plus souvent pour des alliages métalliques ou des suspensions de particules. Tout comme le modèle de Turcsányi pour le limite d'élasticité, ils présentent donc certaines limites d'applications, notamment en ce qui concerne les taux de charges atteints et le type d'essai utilisé (flexion, traction...). En effet, ces modèles ont été vérifiés pour des fractions volumiques faibles ne dépassant pas les 20% au maximum.

Chacun de ces modèles a été confronté aux données expérimentales issues du lot E. Les rapports des modules du composite et de la matrice (E_c/E_m) ont été calculés pour chaque taux de charges et comparés aux prévisions des modèles. Les courbes obtenues pour l'ensemble de ces modèles sont présentées sur la Figure 3.17.

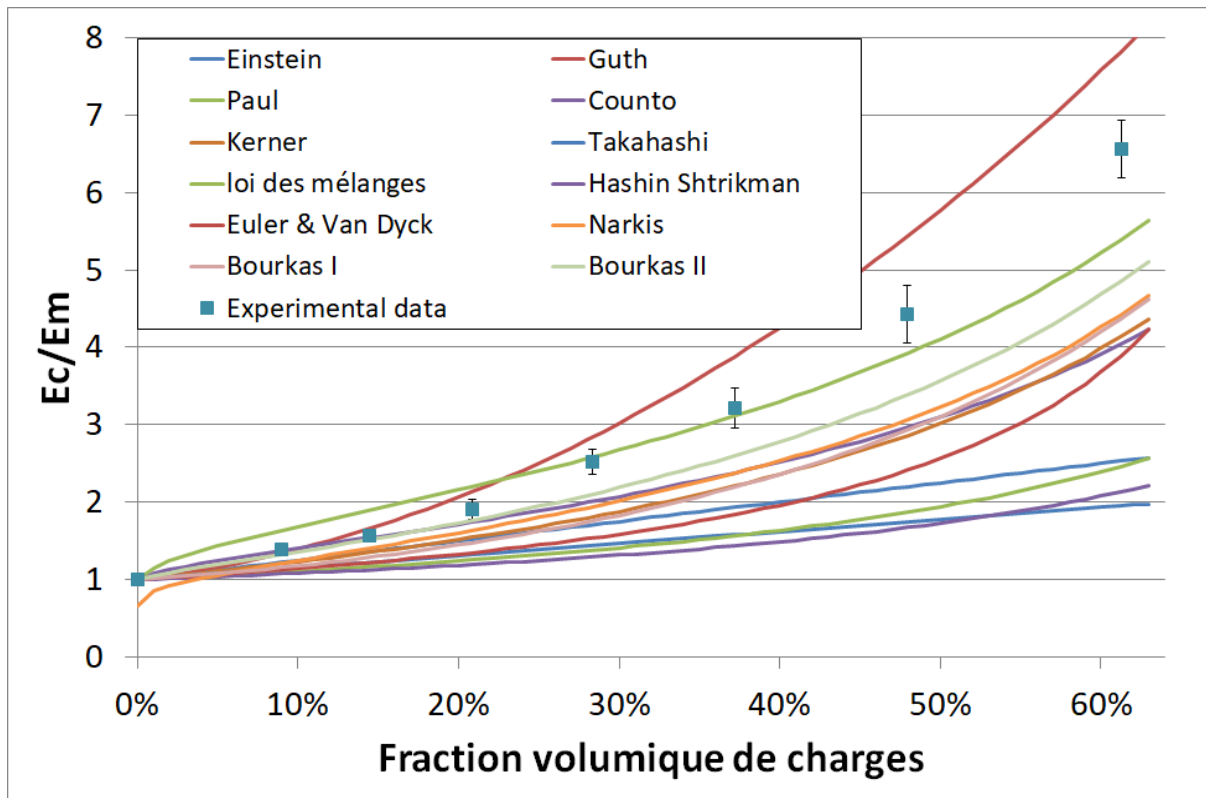


Figure 3.17 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du taux de charges pour les données expérimentales DMG et les modèles théoriques de prédiction du module élastique

Il apparaît que la plupart des modèles sous-estiment les modules de flexion réels des composites DMG. Seul celui d'Euler et Van Dyck les surestime. En revanche, aucun modèle ne reproduit fidèlement les données obtenues expérimentalement. En particulier, la divergence devient importante dès que les composites dépassent un taux de charges de 20%. Cette particularité avait déjà été notée par Sideridis [Sid09]. Les causes peuvent être nombreuses.

Tout d'abord, ces modèles ne prennent en compte ni la taille ni la forme des renforts, qui sont susceptibles d'impacter le module élastique [Mas08]. Dans son étude utilisant la nano-indentation, Masouras met en effet en évidence qu'augmenter la taille des particules entraîne une augmentation

du module du composite, selon une loi plus quadratique que linéaire. Cependant, insérer cette taille de particules dans un modèle est complexe car il faut aussi tenir compte de la distribution des tailles des particules autour de leur médiane [Sid09]. Masouras remarque également, à tailles de particules égales, que des renforts sphériques augmentent moins le module élastique que des particules de formes aléatoires. L'hypothèse avancée par l'auteur est une moins bonne mobilité des particules aléatoires qui rigidifient ainsi la structure.

Ensuite, les modèles supposent tous que l'adhésion entre les charges et la matrice est parfaite, entraînant de fait une transmission parfaite des efforts et une continuité des déplacements à cette interface. Que ce soit par la nature de l'interface en elle-même, ou par la présence d'interstices ou de micro-fissures autour des particules, Sideridis a noté que cette hypothèse parfaite était fautive en réalité [Sid09]. Il a par exemple observé de la déformation plastique locale dans la matrice autour de particules arrachées, témoignant d'une sur-contrainte autour de la charge. C'est également ce que nous avons observé pour les composites DMG (Figure 3.10). Ces résultats tendent à montrer qu'introduire un terme relatif à l'interface dans un modèle prédictif du module élastique est nécessaire, comme c'est le cas dans le modèle de Turcsányi pour la limite d'élasticité.

Par ailleurs, les modèles ne prennent pas non plus en compte les interactions entre les particules. Or celles-ci augmentent lorsque le taux de charges augmente. Les petites particules ont tendance à former des agrégats pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns, qui se comportent différemment des particules prises indépendamment [Mas08]. Le comportement de la matrice aux alentours de ces agglomérats est aussi modifié. Au final, la somme de ces micro-effets est à même de changer le comportement macroscopique du composite. La quantité d'agglomérats formés dépend de la taille des particules, mais aussi de leur affinité entre elles et avec la matrice ou de leur forme, entre autres. Certaines théories proposent de calculer la fraction de particules agglomérées dans un composite en fonction du taux de charges [Zhu19]. Elles n'ont pas été utilisées dans cette thèse car le comportement mécanique de tels agglomérats était inconnu, et il n'en a pas été noté au sein des matériaux DMG observés au MEB.

II.2.2) Contrainte et déformation à rupture

La contrainte maximale et la déformation à rupture sont moins prévisibles car elles dépendent de nombreux paramètres en plus du taux de charges. Comme pour le module élastique, la taille et la forme des renforts est importante, bien que leur influence respective ne soit pas bien connue [Pap08, Loh03]. Ces propriétés sont surtout dépendantes de l'état de surface du matériau. Des défauts tels que des micro-fissures lors de la polymérisation peuvent facilement provoquer la rupture de l'échantillon même sous une contrainte apparente faible [Bel14].

Quelques modèles prédictifs de la contrainte à rupture ont été proposés par le passé par Nicolais [Nic71], Nielsen [Nie66] et Schragger [Sch78], ou plus récemment par Papanicolaou [Pap19]. Cependant, tous ces modèles, appliqués initialement pour des taux de charges faibles et/ou dans le cas d'un test de traction, prévoient une diminution de cette propriété lorsque le volume de renforts augmente. Cette tendance est en contradiction avec ce que l'on observe dans les composites dentaires. Aucun modèle prédisant une augmentation de la contrainte à rupture avec le taux de charges n'a pu être trouvé dans la littérature.

Smith [Smi61] et Bueche [Bue60] ont quant à eux proposé des modèles pour prédire l'évolution de la déformation à rupture. Leurs modèles simples prévoient une dépendance à la fraction volumique de charges en $\varphi^{1/3}$ assez éloignée de l'évolution réelle observée pour les composites DMG.

Pour ces deux propriétés, les divergences entre modèles et données expérimentales peuvent provenir du type de test utilisé (la flexion dans notre cas), des taux de charges importants, mais aussi des approximations faites sur le calcul de la contrainte et de la déformation lors de nos essais de flexion pour des grandes déformations (*Chapitre 2, section 1.3.1.5*). Compte tenu de ces incertitudes, il n'a pas été proposé de modèle adapté au matériau DMG sur la base de cette seule campagne expérimentale.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'évolution de la limite d'élasticité, du module de flexion, de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture en fonction du taux de charges a été étudiée. Trois lots de composites ont été utilisés pour cela. Bien que présentant des résultats différents, potentiellement du fait de différences inhérentes à leurs conditions de mise en œuvre, tous montrent la pertinence du modèle de Turcsányi pour prédire leur limite d'élasticité. Celle-ci évolue de manière hyperbolique, et il est possible de l'estimer avec précision en fonction d'une relation simple liant la limite d'élasticité de la matrice, la fraction volumique de charges et un paramètre numérique caractérisant la qualité de l'interface. Développé initialement pour des composites non-dentaires sollicités en traction, nous avons montré que cette relation est transposable au test de flexion et pour des taux de charges plus élevés comme cela est le cas dans les composites dentaires. Les seules campagnes que nous avons présentées dans ce chapitre ne nous permettent toutefois pas de valider l'ensemble de la gamme d'application du modèle jusqu'au taux de charge le plus élevé (DMG80). Cette relation est également remarquable car elle permet d'établir un lien direct entre une propriété macroscopique du composite (la limite d'élasticité), et un paramètre microscopique (la qualité de l'interface entre les charges et la matrice) qu'il est beaucoup plus complexe de mesurer.

Le module de flexion est également une propriété très reproductible. L'évolution avec le taux de charges est exponentielle ou quadratique. Hors du champ dentaire, de nombreux modèles théoriques ont été proposés pour prédire l'évolution de la rigidité d'un composite en fonction du taux de charges. Contrairement à celui de Turcsányi, ceux-ci ne sont pas transposables aux composites dentaires. Les divergences avec les données expérimentales sont en effet très importantes.

Enfin, la déformation à rupture et la contrainte à rupture en flexion sont plus imprévisibles car elles dépendent de plusieurs paramètres parfois difficiles à maîtriser. En particulier, nous avons constaté que l'état de surface pouvait entraîner des ruptures précoces des échantillons. Même si la contrainte de flexion est la façon privilégiée d'estimer la potentielle bonne qualité d'une restauration clinique, de nombreux échantillons sont nécessaires pour estimer la valeur de cette propriété. Nous avons cependant pu mettre en évidence un maximum autour d'une fraction volumique de charges de 40%. Les taux de charges plus élevés peuvent entraîner des surcontraintes locales ou des décohésions localisées dans la matrice qui fragilisent le composite. La déformation à rupture décroît quant à elle de façon presque linéaire.

Chapitre 4 : Impact du vieillissement par thermocyclage sur les composites

Introduction

Si les propriétés initiales d'un composite dentaire sont évidemment importantes, leur maintien dans le temps est également primordial en vue d'une utilisation la plus longue possible et d'au minimum une dizaine d'années. Une restauration dentaire fait tous les jours face à un environnement agressif permanent (contraintes hydriques, thermiques, biologiques...) à même de faire vieillir rapidement tout matériau prothétique. Ce chapitre vise donc à mettre en place un protocole de vieillissement accéléré, à travers une expérience de thermocyclage, et de l'appliquer aux composites fournis par DMG. Le thermocyclage a pour objet d'appliquer de manière répétée un mélange de contraintes hydriques et thermiques. Dans ce chapitre, nous appliquons ce protocole à des barrettes de flexion comme celles utilisées dans les deux chapitres précédents. Le but est de comprendre son impact réel sur les composites dentaires en appliquant différentes durées de vieillissement à chaque composite. Nous évaluerons si les différents modèles, exposés dans le chapitre 3 et qui ont été appliqués aux composites dentaires en vue de prédire un certain nombre de leurs propriétés mécaniques à partir d'essais de flexion, peuvent à nouveau être appliqués aux matériaux vieillis. Les résultats seront complétés par des observations de la surface au microscope MEB et au rugosimètre.

I) Qu'est-ce que le thermocyclage ?

I.1) Principe

Le thermocyclage est une technique de vieillissement accéléré artificiel des matériaux. Il vise, en ce qui nous concerne, à faire vieillir rapidement les résines pour tester ensuite leurs propriétés dans un état de dégradation *a priori* avancé. Ce procédé permet de réduire les études cliniques de longue durée dans les processus de développement de nouveaux composites dentaires, puisque des années d'utilisation dans des conditions réelles d'utilisation sont remplacées par quelques semaines de protocole en laboratoire.

En particulier, le thermocyclage consiste à imposer des variations de température cycliques et relativement importantes à des matériaux placés dans un environnement aqueux. Dans un protocole de thermocyclage, les échantillons sont préparés comme lors d'une campagne d'essai classique. Ils sont ensuite alternativement immergés dans un bain d'eau « chaude » puis un bain d'eau « froide » de façon régulière. Chaque cycle est répété plusieurs dizaines de fois par heure. Les échantillons sont enfin testés dans les mêmes conditions que celles employées pour les matériaux non-vieillis.

I.2) Effets théoriques du thermocyclage

L'intérêt du thermocyclage est de combiner deux types de fatigue : mécanique et chimique. Le côté mécanique est assuré par les chocs thermiques que les échantillons subissent. Chaque matériau est caractérisé par un coefficient de dilatation thermique. En augmentant la température d'un matériau, celui-ci gagne de l'énergie apportée par les flux de chaleur. L'énergie des liaisons inter-atomiques est ainsi augmentée, ce qui revient à éloigner légèrement les atomes les uns des autres. *In fine*, un matériau a donc tendance à se dilater, et inversement à se rétracter lors d'un refroidissement.

Imposer un cyclage thermique à un matériau revient donc à lui imposer un léger cyclage mécanique à même de le fragiliser. Ceci est d'autant plus vrai pour un composite, car les coefficients de dilatation thermique de ses deux constituants sont généralement différents. Chacune des phases n'est pas libre de se dilater et de se rétracter car leur comportement dépend de celui de l'autre phase. Cela fait apparaître de nouvelles contraintes internes. Celles-ci sont susceptibles de créer des micro-fissures de fatigue, qui s'amplifient en augmentant le nombre de cycles.

Les mécanismes de dégradation de la matrice sont complexes et ont pour la plupart été abordés dans le chapitre 1. L'absorption d'eau provoque un gonflement, un ramollissement, la dissolution et/ou une hydrolyse du polymère matriciel. Ce sont les mêmes phénomènes qui surviennent en bouche, mais qui sont ici provoqués par l'immersion dans l'eau, sans effet bactériologique [Bre07, Car17, Ili09, Ili09bis, Mor14]. Par exemple, le traitement silane des charges de verre incorporées dans le composite est très sensible à l'eau, alors que la matrice polymérisée est plus résistante. De leur côté, les charges de verre sont inorganiques et donc très peu affectées par les mécanismes de dégradation chimique et de dilatation thermique, voire pas du tout [Ili09bis, Mor14].

1.3) Le thermocyclage dans les normes ISO dentaires

Comme vu précédemment, la norme de référence pour les composites dentaires est la norme ISO 4049 relative aux matériaux de restauration à base polymère [ISO4049]. Cependant, aucune mention n'est faite de thermocyclage ni de vieillissement des matériaux plus généralement. Le thermocyclage n'est mentionné que dans la norme ISO 11405 relative aux essais d'adhérence à la structure dentaire [ISO11405], c'est-à-dire pour les adhésifs entre le matériau de restauration et la dent. Dans celle-ci, il est en effet évoqué un thermocyclage de 500 cycles dans de l'eau successivement à 55°C et 5°C qui « peut être utilisé comme essai de vieillissement accéléré ». Il est également précisé que le temps de transfert entre chaque bain doit être compris entre 5 et 10 secondes, et que le temps de trempe dans chaque bain doit être d'au moins 20 secondes.

Ces chiffres ne sont accompagnés d'aucune justification et cet essai n'est d'ailleurs pas présenté comme un protocole unique de vieillissement accéléré des adhésifs dentaires. Une certaine latitude est ainsi laissée aux chercheurs dans la mise en oeuvre de leur campagne expérimentale.

1.4) Diversité des études de thermocyclage

Puisqu'il semble ne pas y avoir consensus sur les protocoles de thermocyclage, deux auteurs, Gale et Morresi, ont successivement réalisé deux revues de la littérature afin d'identifier quelles conditions de thermocyclage étaient généralement appliquées aux composites dentaires [Gal99, Mor14]. Au total, 323 publications s'étalant entre 1970 et 2013 ont été analysées. Les auteurs s'intéressent aux températures imposées, aux temps de transfert et de trempe, et au nombre de cycles imposés. Ils comparent en outre ces différentes conditions à celles subies par les dents dans la vie de tous les jours afin de vérifier si les conditions de thermocyclage sont réalistes ou non.

1.4.1) Températures des bains

Gale s'est tout d'abord intéressé aux études biologiques relatives aux variations de températures que les dents peuvent subir dans la vie quotidienne. Ces variations dépendent des habitudes de chaque sujet, tant au niveau physiologique (quantité et composition de la salive), que respiratoire, masticatoire, ou encore en fonction du type de repas, etc. [Spi87]. Les températures atteintes dépendent aussi de la position dans la bouche [Lon84]. Longman a par exemple mesuré une différence d'environ 2 °C en surface entre les incisives et les molaires, les dents postérieures étant les plus chaudes.

Au repos et sans respiration, la température buccale a été mesurée entre 35 °C et 37 °C [Spi87, Tib76, Moo99]. Celle-ci varie cependant de nombreuses fois au cours de la journée, lors des repas ou de la respiration [Boe72, Bis03]. Dans un environnement froid, Boehm a mesuré que le phénomène de convection refroidit efficacement les incisives et les canines [Boe72]. Ce refroidissement peut aussi

survenir lors d'activités à haute vitesse (ski, moto...) car les transferts thermiques entre la dent et son environnement sont proportionnels à la vitesse de l'écoulement fluide autour de la dent.

La source principale de variation quotidienne demeure néanmoins la nourriture. La température en bouche peut changer brusquement lors et au cours d'un repas. En outre, la bouche possède une inertie qui peut maintenir cette température « anormale » jusqu'à plusieurs dizaines de minutes [Moo99, Mic95]. Plusieurs expériences ont été menées au cours desquelles des sujets ingéraient du liquide à différentes températures [Spi87, Pal92, Lon84, Pla74]. Les températures en surface des dents ont été mesurées. Là aussi, des différences apparaissent selon le type de dents. Globalement, pour une température de liquide ingérée de 60 °C, la surface des dents varie entre 45 °C et 58 °C selon les études et la position des dents. Pour un aliment ingéré à la température de 0°C, les températures mesurées varient entre 1 °C et 20 °C selon les études et la position des dents, avec des variations plus importantes que pour des liquides chauds au sein d'une même étude. Les auteurs se sont également intéressés au ressenti des patients pour déterminer les seuils de douleur en bouche. Bien que chaque individu soit différent, il ressort le consensus qu'un liquide présentant une température inférieure à 55 °C peut être bu sans inconfort et sans risque de blessure [Pla74, Pal92, Spi87]. Celle-ci s'accompagne d'une température de la surface des dents autour de 47 °C. Entre 55 °C et 68 °C en bouche, une gêne apparaît mais le liquide peut être ingéré plus ou moins rapidement. Au-delà de 68 °C, la douleur en bouche devient intolérable. À l'autre extrémité, des cubes froids ont été maintenus en bouche deux minutes. Un inconfort apparaît pour des températures inférieures à 10 °C [Pet66]. On peut donc considérer que l'humain peut ingérer sans se précipiter des aliments entre 10 °C et 55 °C, bien que des aliments plus froids comme les glaces puissent aussi faire diminuer localement la température buccale.

À partir de ces données, les chercheurs sont libres d'appliquer les températures de thermocyclage qu'ils souhaitent. Avant 1999, Gale a trouvé des températures médianes de 5 °C et 55 °C (moyennes 6,6 °C et 55,5 °C), avec des variations importantes d'un protocole à l'autre. Lors de sa revue de littérature, plus récente, Morresi a noté une tendance nette à l'uniformisation autour de ces valeurs de 5 °C et 55 °C, correspondant globalement aux seuils de douleur en bouche. En contrepartie, ce cyclage pourra être jugé trop sévère par rapport aux conditions réelles d'utilisation quotidienne.

1.4.2) Temps de trempe

Aucun consensus ne se dégage sur le temps de trempe, c'est-à-dire la durée pendant laquelle les échantillons sont immergés dans un bain. Gale a trouvé un temps moyen de 53 s et un temps médian de 30 s [Gal99]. Les écarts peuvent cependant être grands d'un protocole à l'autre car les temps de trempe s'étalent de 4 s à 20 min. Certains auteurs utilisent aussi un palier intermédiaire à 37 °C plus long que les immersions de quelques secondes aux températures extrêmes. Dans les études plus récentes [Mor14], il n'y a cette fois pas d'évolution par rapport à la revue de Gale. Les temps de trempe utilisés sont tout aussi dispersés et semblent avoir été choisis plutôt pour des raisons pratiques, le plus souvent sans justification.

En réalité, deux logiques s'opposent. Les temps de trempe courts correspondent plus aux contraintes que subiront les restaurations dentaires. En effet, les aliments aux températures extrêmes ne sont pas gardés plus de quelques secondes en bouche. Schmid-Schwap évalue cette durée entre 2 et 5 secondes, après quoi la dent retourne à la température buccale [Sch11]. Les temps de trempe plus longs ne correspondent donc a priori pas aux habitudes alimentaires réelles. Cependant, ils permettent une meilleure homogénéisation de la température dans l'échantillon. On obtient ainsi un vieillissement plus homogène dans le matériau, permettant des mesures plus précises des propriétés des échantillons vieillis ensuite. On laisse aussi à d'éventuels mécanismes d'endommagement non-instantanés le temps de se dérouler. Les temps de trempe de plusieurs dizaines de secondes et plus

répondent donc à une logique de vieillissement « par excès » du matériau : si les composites résistent à ces conditions de vieillissement, alors ils devraient résister à l'environnement buccal.

Dans la pratique, la comparaison des résultats des différentes études indique qu'il est difficile d'évaluer l'impact du temps de trempe sur la vitesse de vieillissement du matériau.

1.4.3) Temps de transfert

Toujours dans les articles ayant fait l'objet des revues, les temps de transferts entre les bains ne sont que rarement renseignés par les auteurs. Lorsqu'ils le sont, comme pour les temps de trempe, leur disparité est importante et leur justification absente.

Là encore, deux logiques peuvent s'opposer, sachant que les échantillons retournent progressivement à température ambiante lorsqu'ils sont transportés d'un bain à l'autre. Un temps de transfert court correspond à des chocs thermiques plus violents, ainsi susceptibles de faire vieillir plus drastiquement le composite. Au contraire, un transfert plus long laisse le temps à l'échantillon de revenir à une température intermédiaire plus proche de la température ambiante avant de lui imposer un nouveau choc thermique. Cela correspond a priori plus à une situation réelle en bouche, à l'exception des rares situations où l'on peut manger deux aliments « extrêmes » simultanément (comme un café et une glace par exemple). Compte tenu de la base de données réduite et des autres paramètres non-fixés à côté, les études sur le thermocyclage ne permettent pas de conclure à une influence du temps de transfert.

1.4.4) Nombre de cycles

Le nombre de cycles varie entre 1 et 1 millions dans la première revue. La moyenne se situe à 10 000 cycles et la médiane à 500. Entre 1999 et 2013, le nombre de cycles varie entre 100 et 100 000 cycles. La moyenne est à 5 900 cycles et la médiane à 2 500. La gamme de données s'est légèrement réduite dans les extrêmes mais reste très large.

Contrairement aux paramètres de durée, les auteurs expliquent plus régulièrement leur choix quant au nombre de cycles, bien qu'il n'y ait toujours pas de consensus. Comme mentionné plus haut, la norme ISO 11405 [ISO11405] relative aux adhésifs dentaires recommande d'effectuer 500 cycles, mais sans justification ni équivalence. Or ce nombre, éventuellement suffisant dans le cas des adhésifs, semble trop faible pour représenter une durée suffisante de vieillissement d'un composite [Am07, Ste10]. Stewardson avance par exemple que 500 cycles ne correspondent qu'à un vieillissement de deux mois *in-vivo*, au rythme de 8 cycles par jour dans la bouche. À l'autre extrémité, et à partir de mesures directes dans la bouche de patients soignés par des amalgames, Michailenco avance qu'une trentaine de cycles thermique intervient à chaque repas [Mic95]. Cette théorie donne une équivalence à moins d'une semaine de vieillissement pour 500 cycles, et demanderait 33 000 cycles pour simuler un an de vieillissement. Il faut cependant noter que l'amplitude thermique des cycles mesurée par l'auteur est largement inférieure à la transition entre 5 et 55 °C.

Cependant la vision la plus souvent partagée [Am07, Mor14] est une équivalence entre 10 000 thermocycles et un an de vieillissement en bouche. Dans ces conditions, les auteurs considèrent qu'un cycle thermique intervient entre 20 et 50 fois par jour. Cela signifie aussi que pour vérifier la bonne tenue des composites sur 10 ans, il faudrait appliquer 100 000 cycles aux échantillons en laboratoire, ce qui n'est quasiment jamais fait dans la pratique [Mor14].

1.4.5) Autres paramètres

Pour mieux rendre compte des conditions réelles de vieillissement d'une restauration en bouche, certains auteurs ont ajouté des variantes aux protocoles de vieillissement accéléré. Ehrenberg a par exemple appliqué un cyclage mécanique simultanément au cyclage thermique pour représenter les efforts de mastication [Ehr00]. D'autres auteurs ont utilisé d'autres fluides, jugeant que l'eau ne représentait pas un environnement suffisamment agressif par rapport à la salive. Des études ont donc été menées avec de la salive artificielle, qui correspond à une solution aqueuse enrichie avec des sels (contenant notamment les éléments K, Na, Cl, PO₄, Mg ou Ca) [Bre07, Egl09, Egi18]. Cette salive artificielle est censée entraîner davantage de réactions d'hydrolyse et acido-basiques dans la matrice. D'autres auteurs ont aussi utilisé de l'eau bouillante, de l'acide, de l'alcool, des sodas ou du thé comme liquides [Bre07, Egi18, Ayat15]. Ces dernières expériences se limitaient cependant à une immersion de plusieurs jours ou semaines sans thermocyclage.

1.5) Diversité des résultats des études

Avec autant de protocoles aussi disparates, les effets du thermocyclage trouvés dans la littérature sont tout aussi variés. Par exemple, Ilie [Ili09, Ili09bis] et Egilmez [Egi18] témoignent d'une chute drastique de la contrainte à rupture et du module élastique des composites après des périodes de vieillissement artificiel pourtant courtes. Pour Ilie, 4 semaines d'immersion dans de l'alcool suffisent pour faire diminuer jusqu'à de moitié les propriétés de certains composites commerciaux. Chez Egilmez, les propriétés en flexion de ses composites sont particulièrement affectées par une immersion de 3 semaines dans de l'eau distillée à 37 °C, ou par 5 000 cycles 5/55 °C avec une minute d'immersion dans chaque bain d'eau. Ces mêmes auteurs trouvent cependant que d'autres types de traitements (immersion d'une journée dans de l'acide chlorhydrique, immersion de 4 semaines dans de l'eau ou de la salive artificielle à 37 °C) n'affectent pas les propriétés des composites. On note d'ailleurs déjà une contradiction entre les résultats d'Ilie (maintien des propriétés) et Egilmez (diminution importante) après une simple immersion dans de l'eau à 37 °C. Brendeke [Bre07] trouve aussi que les contraintes maximales en cisaillement se maintiennent pour des périodes de vieillissement courtes, avant une chute plus marquée. Pour Ayatollahi [Ayat15], un thermocyclage de 2 000 cycles (5/55°C, 30sec) tend au contraire à légèrement augmenter les propriétés mécaniques et tribologiques des composites. Carreira [Car17] note quant à lui que, si les propriétés (dureté, contrainte à rupture et « travail de rupture ») se maintiennent voire augmentent après 1 500 cycles, elles sont plus faibles après 5 000 cycles. Il mentionne aussi que ces résultats sont contraires à ceux reportés par d'autres études sur les mêmes matériaux, pointant déjà la difficulté d'établir un protocole de thermocyclage reproductible d'un laboratoire à l'autre. Les quelques exemples décrits ci-dessus confirment que les résultats des études de thermocyclage ne vont pas tous dans le sens intuitif d'une diminution des propriétés.

II) Validation des conditions de thermocyclage par la modélisation numérique

II.1) Données du problème

Notre volonté était de faire vieillir significativement nos résines de la façon la plus homogène possible. Une étude numérique préalable a donc été réalisée pour estimer l'évolution de la température dans un échantillon au cours d'un cycle de thermocyclage. Les simulations éléments finis ont été réalisées avec le logiciel Abaqus CAE (*Dassault Systèmes, Abaqus 6.14, Providence, RI, USA*).

Quatre simulations avec des conditions aux limites différentes ont été réalisées. Toutes représentent un échantillon standard de 25x2x2 mm³ immergé dans l'eau. Celui-ci est découpé par trois plans de symétrie pour empêcher tout mouvement de corps rigide et accélérer les calculs (échantillon simulé de 12,5x1x1 mm³). Une étude préliminaire de sensibilité a été faite pour ajuster la taille de maille et le pas de temps. Le maillage est basé sur des éléments hexahédriques, et linéaires à intégration complète (éléments de type C3D8T). Les non-linéarités géométriques sont activées.

Les transferts thermiques avec l'extérieur (eau environnante) ne se font que par les faces latérales. Ils sont définis par des flux convectifs caractérisés par un coefficient de transfert thermique $h = 100 \text{ W/m}^2$ [Car17]. Partant de la température ambiante (23°C), l'échantillon est plongé dans le bain d'eau froide. L'extérieur subit une variation instantanée de température de 23 °C à 5 °C. Les conditions restent identiques pendant une minute, puis la température de l'eau extérieure est fixée à 55 °C, simulant un transfert instantané dans un bain d'eau chaude. Expérimentalement, les barrettes de composites sont en effet retenues par des grilles métalliques dont les mailles sont inférieures au millimètre. Lors du transport, l'eau ne s'évacue donc pas instantanément ; il a même été remarqué que les forces capillaires retenaient un volume important d'eau autour des barrettes. L'eau et le grillage possèdent une inertie thermique plus importante que les barrettes composites. Lors du transfert d'un bac à l'autre, il est donc vraisemblable que la température autour des barrettes n'est pas la température ambiante mais reste proche de celle du bain précédent. La variation instantanée de température dans la simulation représente alors bien la réalité. Le cycle est finalement complété par une minute dans l'eau à 55 °C.

Les paramètres utilisés pour décrire la matrice et les charges ont été trouvés dans la littérature [Car17] ou directement à partir d'essais expérimentaux sur nos résines. Ils sont présentés dans le Tableau 4.1. Les charges de verre de baryum sont considérées comme purement élastiques. Le comportement de la matrice est visco-élastique, représenté par un modèle viscoélastique basé sur des séries de Prony (à deux branches, ce choix sera discuté à l'occasion du chapitre 5).

Paramètre	Matrice	Charges
Coefficient d'expansion thermique (K ⁻¹)	80 x 10 ⁻⁶	5 x 10 ⁻⁶
Capacité thermique isobare (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1 000	720
Coefficient de transfert thermique avec l'eau (W.m ⁻²)	100	100
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,2	2
Masse volumique (kg/dm ³)	1,15*	2,5*
Module élastique (branche infinie) (Gpa)	0,882*	70*
Coefficient de Poisson	0,33	0,33

Tableau 4.1 : Valeurs numériques des paramètres utilisées dans Abaqus pour la modélisation de la matrice et des charges.
Les valeurs marquées d'un astérisque sont issues de nos observations

Quatre échantillons ont été simulés : deux correspondant à de la matrice seule et deux à des composites. Les composites sont une version fictive de ce qu'ils sont réellement, puisqu'ils sont conçus à partir de deux charges de 0,5x2x2 mm³, séparées entre elles et des extrémités de 5 mm de matrice (Figure 4.1). L'interface entre les charges et la matrice est supposée parfaite (pas de glissement et continuité des contraintes).

Deux simulations ont été effectuées en laissant l'échantillon libre de contraintes, afin de mesurer l'évolution de la température dans celui-ci (cas d'un thermocyclage standard). Deux autres ont été effectuées en encastrant les extrémités des barrettes (Tableau 4.2) ; on observera alors plutôt la répartition des contraintes dans l'échantillon. Le fait d'encastrer la barrette pourrait correspondre à une configuration réelle où l'on souhaite comparer les contraintes subies par de la matrice coincée

entre deux grosses charges « immobiles » lors d'un thermocyclage par rapport à la situation matrice seule. Les deux zones de composites ajoutées au milieu de la barrette dans la simulation correspondent au contraire à des petites charges emprisonnées dans la matrice, dont le déplacement serait plutôt piloté par le mouvement de la matrice alentour.

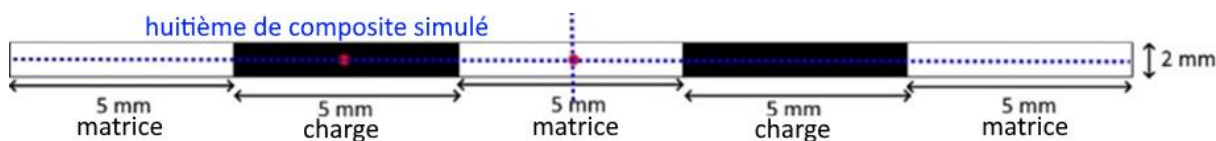


Figure 4.1 : Représentation 2D du composite simplifié utilisé pour les simulations, avec ses plans de symétries en pointillés bleus, et ses points de mesure des températures en rouge

	Libre	Encastré
Matrice seule	M_l	M_e
Composite	C_l	C_e

Tableau 4.2 : Bilan des 4 simulations effectuées pour évaluer l'évolution de la température et les contraintes internes lors d'un cycle de thermocyclage

II.2) Évolution de la température au sein d'un échantillon au cours d'un cycle

Sur la Figure 4.2, il est représenté quatre courbes correspondant au cas C_l. En rouge vif, la température extérieure suit une fonction escalier. Les trois autres courbes représentent respectivement les températures au centre des charges et de la matrice, et la température sur une arête de la matrice (en surface). Logiquement, la température en surface évolue plus rapidement que la température à cœur du matériau. Cependant, l'échantillon est suffisamment petit pour que l'écart soit au plus de trois degrés dans les premières secondes du choc thermique. Au-delà, les courbes se rapprochent. La température peut donc être considérée comme quasiment homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. Il n'y a quasiment pas de décalage non plus entre la charge et la matrice ; la température peut donc être considérée comme homogène dans tout le volume du composite.

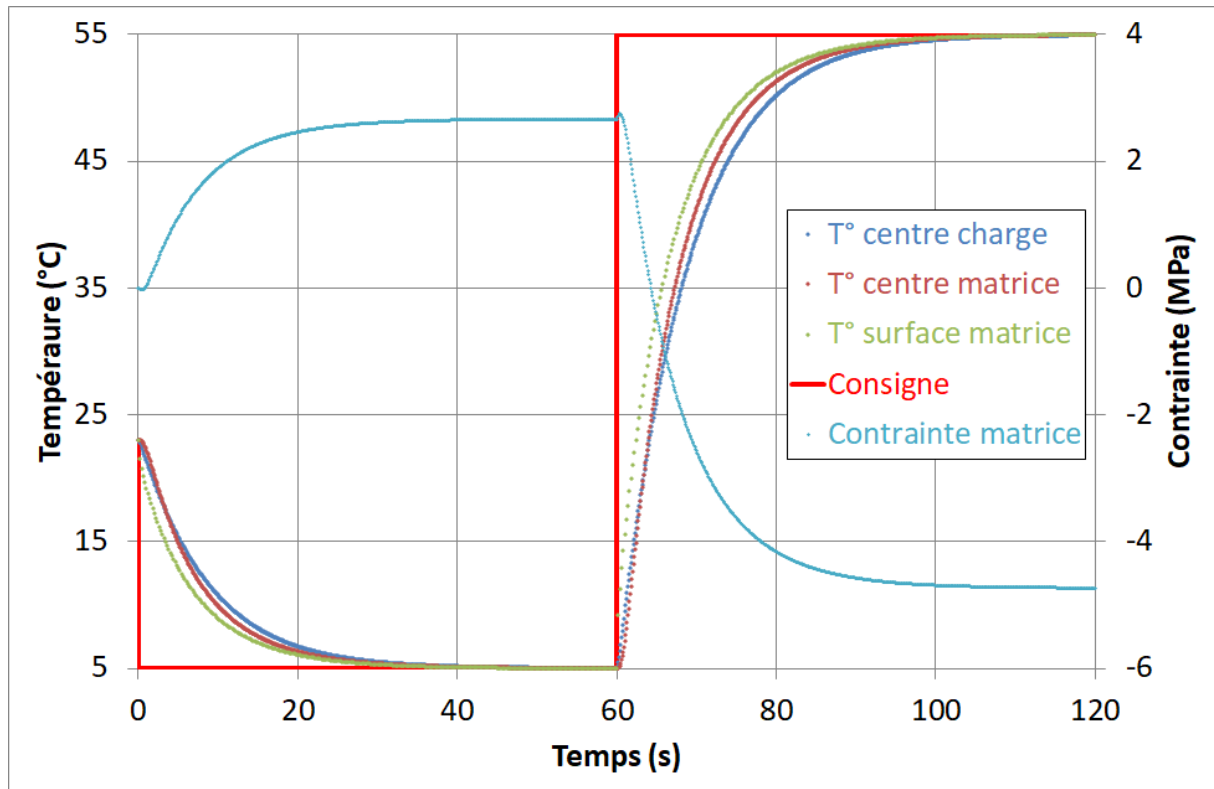


Figure 4.2 : Évolution de la température de l'échantillon en différents points au cours d'un cycle thermique, et évolution de la contrainte correspondante au centre de l'échantillon

Par ailleurs, lors d'une transition de 5 °C à 55 °C, la température au centre de l'échantillon dépasse 40 °C après 10 secondes d'immersion, 50 °C après 20 secondes et 53,5 °C après 30 secondes. Ces délais sont d'autant plus courts que l'on se rapproche de la surface des échantillons. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Carreira, qui avait modélisé des échantillons plus gros [Car17].

Ces variations de températures sont par ailleurs bien corrélées à celles de la contrainte longitudinale, qui ne varie que de 0,1 Mpa entre 30 et 40 secondes d'immersion. Après 30 secondes dans un bain d'eau froide ou d'eau chaude, on peut donc considérer que l'on a atteint l'état de sollicitation maximal du matériau. Augmenter le temps de trempé au-delà aurait un impact vraisemblablement négligeable du point de vue du vieillissement au regard de l'augmentation de la durée du thermocyclage que cela engendrerait.

Compte-tenu de l'inertie thermique discutée plus haut, nous avons choisi, dans la pratique, d'immerger les barrettes 20 secondes dans chaque bain et d'effectuer un transfert de 10 secondes entre eux pour représenter un cycle 30''/30''. Un temps de transfert plus rapide (type 25''/5'') était impossible car il est apparu que le bain froid se réchauffait de quelques degrés sur une journée, vraisemblablement en raison d'une trop grande quantité d'eau chaude transvasée à chaque cycle. Le temps total du cycle thermique est ainsi d'une minute. La distribution de la température dans l'échantillon après 30 secondes à 55 °C est représentée dans la Figure 4.3.

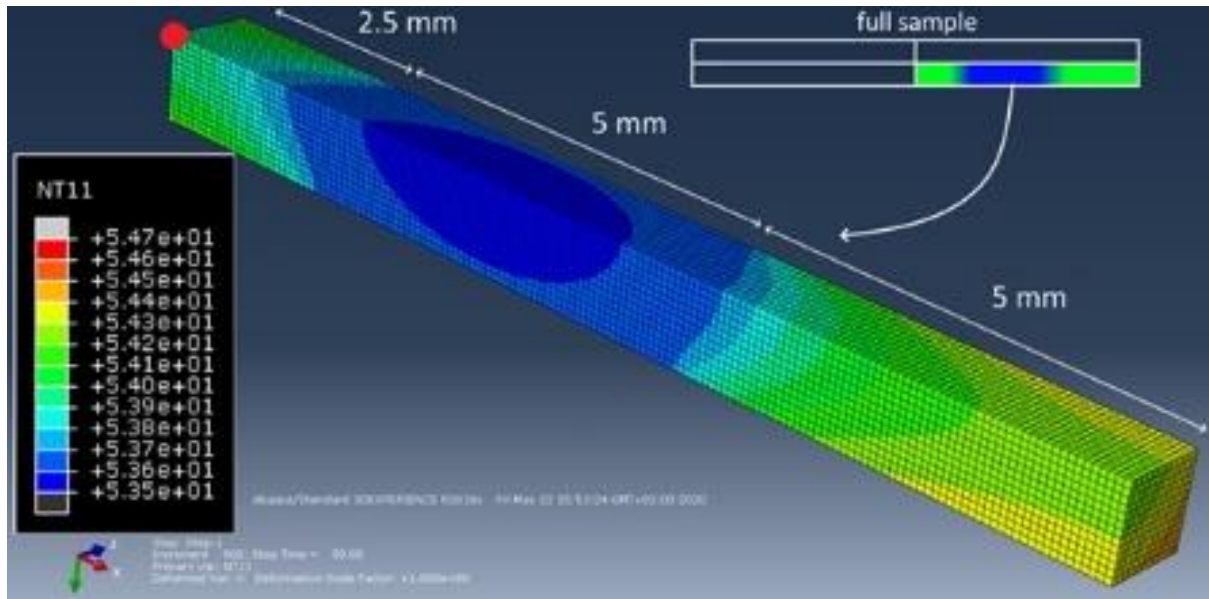


Figure 4.3 : Distribution de la température dans un échantillon de composite après 60 secondes à 5 °C et 30 secondes à 55 °C [Bou21]. Les températures sont exprimées en degré Celsius. Le point rouge correspond au centre réel de l'échantillon (compte-tenu des plans de symétrie). La zone bleue correspond globalement à la charge, et le reste à la matrice.

II.3) Répartition des contraintes internes

Sur les mêmes simulations encastrees présentées ci-avant (M_e et C_e), la contrainte longitudinale et la déformation dans la direction de la longueur et au centre de l'échantillon ont été relevées après 60 secondes d'immersion dans le bain à 5 °C. La Figure 4.4 montre cette répartition pour une configuration « composite » (C_e) (en bleu) et une configuration « matrice seule » (M_e) (en rouge).

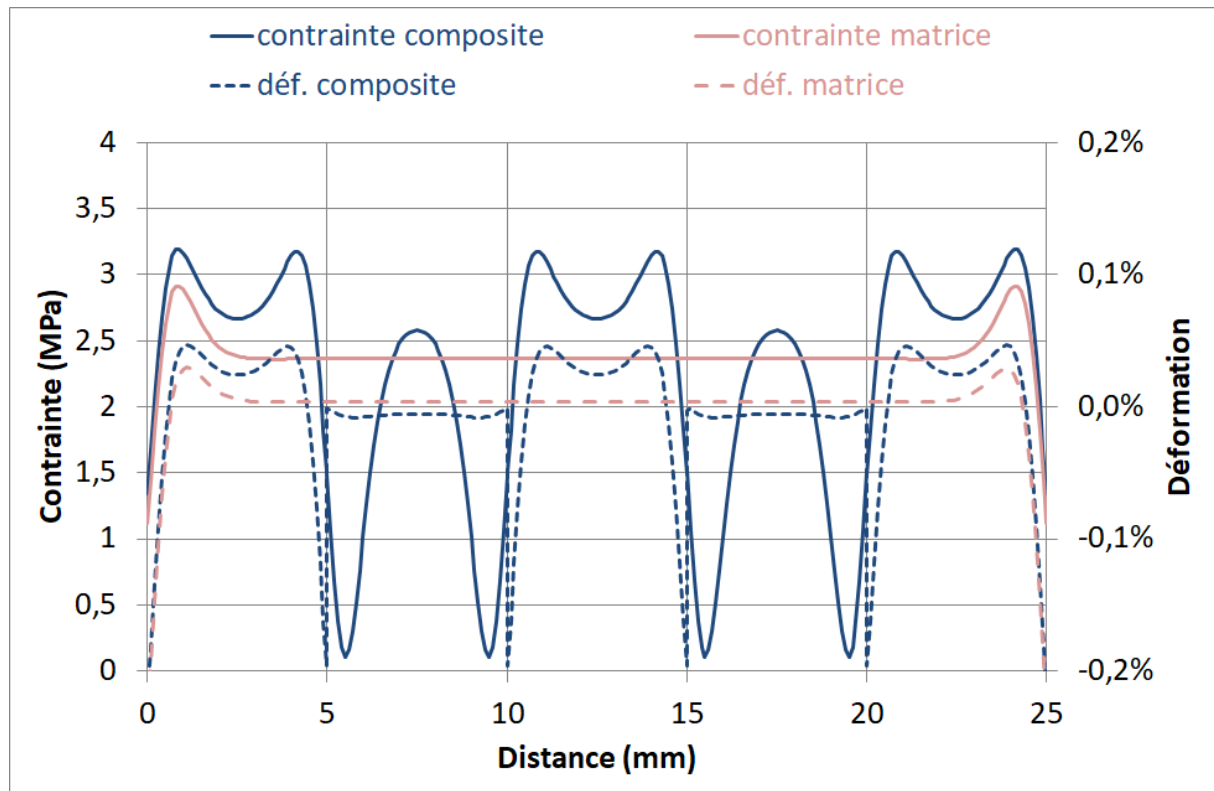


Figure 4.4 : Répartition des contraintes (traits pleins) et des déformations (traits pointillés) le long de la fibre neutre de deux échantillons de 25 mm après 60 secondes d'immersion dans un bain à 5 °C, simulées par Abaqus

Sur la Figure 4.4, comparons la zone [10 ; 15] mm, qui correspond à de la matrice dans les deux configurations encastrées. On peut voir que la déformation de la matrice dans la configuration composite est plus élevée que dans le cas de la matrice seule. En effet, puisque les charges sont presque insensibles aux changements thermiques, la matrice interstitielle se déforme plus pour atteindre l'équilibre global de la barrette. Plus de déformation entraîne également plus de contraintes. Celles calculées dans la matrice du composite sont plus élevées que la valeur moyenne dans un échantillon de matrice seule. Ces observations semblent indiquer que plus un composite sera chargé plus sa matrice sera contrainte lors d'un cycle thermique et donc plus sensible au vieillissement.

Par ailleurs, l'allure des courbes indique un pic de contrainte/déformation proche de l'interface charge-matrice, ou de l'encastrement à l'extrémité de la barrette. Ils sont cependant à distance, environ 0,5 mm, de l'interface entre deux milieux. Ces zones sont plus contraintes que la périphérie de la zone matricielle ou que son centre. Très proche de l'interface, la mobilité du polymère est réduite du fait des liaisons avec les charges. En s'éloignant « suffisamment » de cette zone, la matrice peut se déformer librement. L'adaptation aux contraintes externes se fait donc dans cette zone intermédiaire, qui correspond à la zone à moins de 2,5 mm de l'interface dans nos simulations. Cette observation est confirmée par les travaux anciens de Wildauer [Wil52], qui mentionnait aussi que les surcontraintes issues de coefficients de dilatation thermique différents entre deux matériaux entraînaient une surcontrainte locale à proximité mais pas au contact direct de l'interface.

Avec la répétition des cycles thermiques, c'est donc aussi cette zone-là qui est censée se fragiliser plus rapidement car elle subit les contraintes les plus importantes. Dans cette simulation, les dimensions entre les charges sont plus importantes que dans les composites réels. Nous avons vérifié avec une simulation identique sur un échantillon plus petit qu'il n'y avait pas d'effet d'échelle. L'évolution des contraintes et des déformations longitudinales suit le même schéma : les zones les plus fragilisées par le thermocyclage sont proche de l'interface, mais pas au contact direct des charges.

III) Descriptif de la campagne expérimentale

III.1) Dispositif expérimental

Le thermocyclage a été réalisé sur une machine du groupe Fisher (*Hampton, New Hampshire, Etats-Unis*) conçue et assemblée au CEMEF (Figure 4.5) suite à l'établissement par nos soins d'un cahier des charges. Celle-ci est composée de deux bains thermostatés de référence KISS 208B. Ces cuves en inox ont une profondeur de 35 centimètres et une capacité de 8,5 litres. La précision sur le contrôle de la température est de 0,05 °C, ce qui a pu être vérifié lors de l'utilisation de la machine. Le dispositif KISS permet d'atteindre des températures jusqu'à 200 °C dans la cuve. Le refroidissement de l'une des cuves est effectué par un refroidisseur à immersion TC45-F. Le refroidissement est effectué à pleine puissance par un bras froid immergé dans le bain ; le boîtier KISS adapte la chaleur dégagée pour réguler la température du bain. Une circulation permanente du fluide dans la cuve est assurée par une pompe de circulation pour assurer l'homogénéité de la température.



Figure 4.5 : Photographie du dispositif de thermocyclage. Les fonctions chauffantes sont réalisées par les deux boîtiers au-dessus des cuves et le refroidissement par le cryoplongeur à droite de l'image. Le bras mécanique au centre permet le passage du panier d'une cuve à l'autre

Un panier métallique assure le passage des échantillons d'un bain à l'autre. Celui-ci est contrôlé par un moteur et une interface utilisateur développée au laboratoire (Figure 4.6). A l'aide de cette interface, il est possible de régler les temps d'immersion et de transfert entre les bains, le bain (chaud ou froid) par lequel le thermocyclage démarre, ainsi que le nombre de cycles programmés. Cette interface peut sauvegarder plusieurs informations comme la température des bains en fonction du temps et du nombre de cycles déjà effectués.

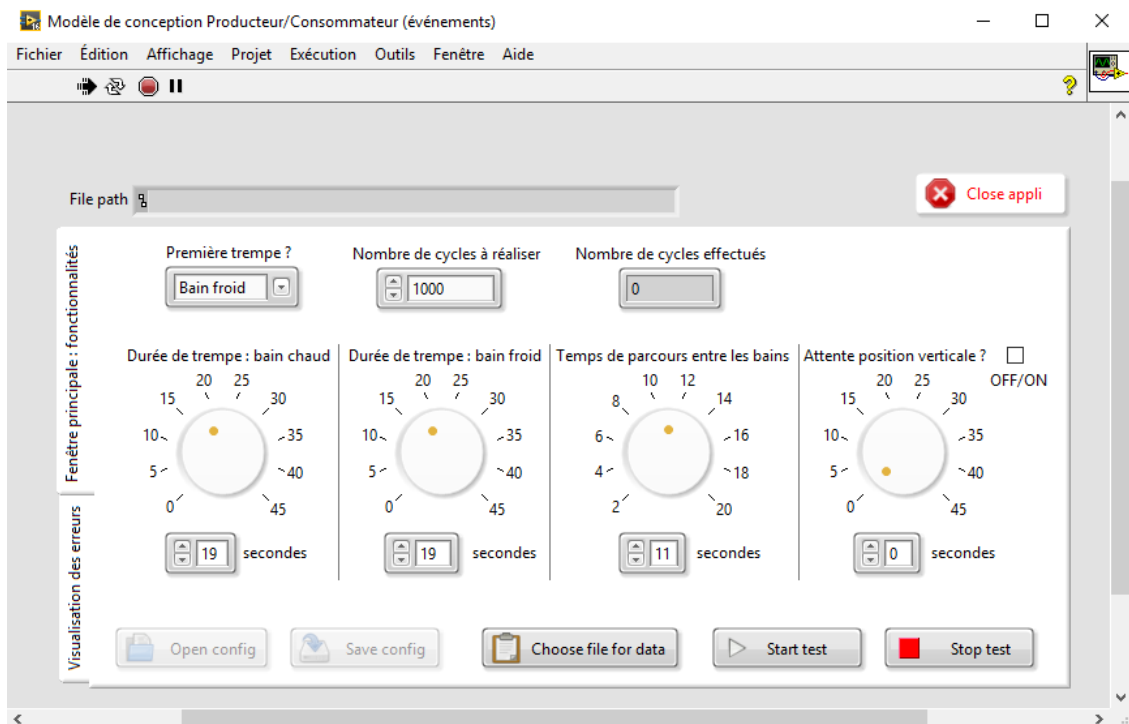


Figure 4.6 : Interface utilisateur permettant de contrôler le mouvement du panier de la machine de thermocyclage

Nous n'avons pas pu mettre en place de dispositif de régulation du niveau d'eau pour limiter l'évaporation des bains. Le niveau des cuves est donc réajusté deux fois par jour (matin et soir) par ajout d'eau à température ambiante. Les variations de température induites dans les bains sont faibles (3 degrés au maximum) et reviennent à l'équilibre de la consigne en une minute pour le bain chaud et moins de dix minutes pour le bain froid.

III.2) Essais réalisés

Le but de la campagne expérimentale est de comparer le comportement mécanique du composite DMG non-vieilli (correspondant au lot E du chapitre 3) à celui de ce même composite ayant subi trois durées de vieillissement différentes (après 1 000 cycles, 4 800 cycles et 10 000 cycles). Les quatre niveaux de vieillissement sont notés respectivement T0 (non-veilli), T1, T5 et T10. Pour des raisons pratiques, le niveau T5 correspond à 4 800 cycles (et pas 5 000) et le niveau T10 était réalisé en deux étapes : 4 800 cycles, puis 60 heures de repos dans de l'eau distillée à 37 °C, puis 5 200 cycles. En effet, les vieillissements les plus longs pouvaient dépasser 5 jours ouvrés. En l'absence de système de remplissage automatique des cuves mais aussi pour des raisons de sécurité, la présence d'une personne aurait été requise pendant le week-end, solution difficilement compatible avec les règles de sécurité du laboratoire.

Les huit taux de charges présentés au chapitre précédent (de 0 à 80 %) ont subi chacun des quatre niveaux de vieillissement. Cinq échantillons ont été réalisés pour chaque vieillissement et taux de charges, ce qui correspond à un total de 160 échantillons testés.

De plus, puisque le chapitre 3 a mis en évidence une possible évolution de la résine avec le temps, de nouveaux essais de référence sur les matériaux non-veillis ont été réalisés (Figure 4.7). Concrètement, trois barrettes ont été réalisées le même jour que les barrettes destinées à être thermocyclées et ont été testées en dehors de tout protocole de vieillissement, selon les mêmes conditions que celles décrites dans les chapitres précédents. Les propriétés du matériau à l'instant T0_{ref} (potentiellement différentes du T0 déterminé au chapitre 3) ont ainsi été obtenues. La perte relative des propriétés liée au vieillissement « naturel » de la résine non-polymérisée est déterminée. En procédant ainsi, les courbes de vieillissement obtenues sont exclusivement le reflet du thermocyclage.

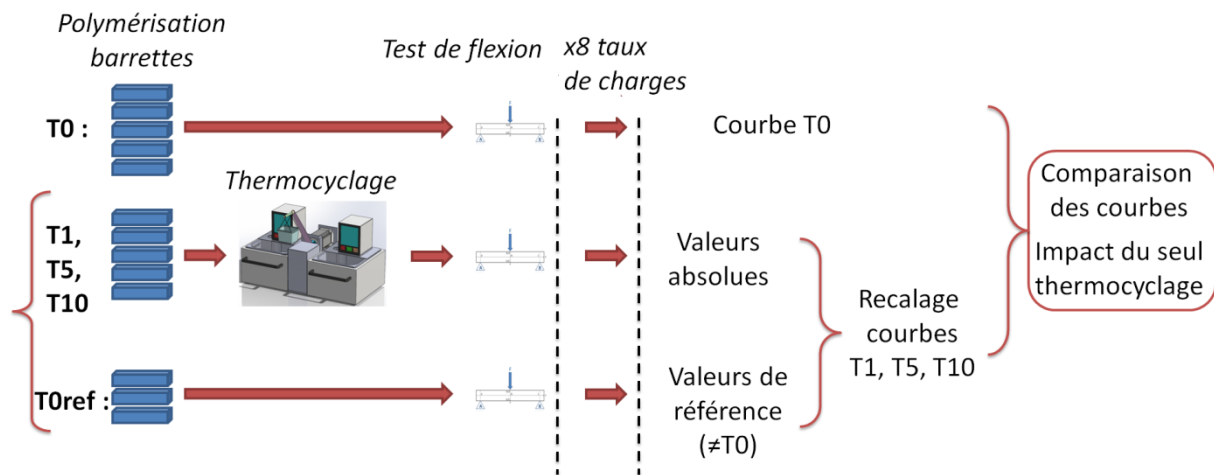


Figure 4.7 : Schéma récapitulatif des essais de thermocyclage réalisés

III.3) Récapitulatif des paramètres du protocole de thermocyclage

En résumé, les paramètres de thermocyclage utilisés sont les suivants :

- Température du bain chaud : 55 °C
- Température du bain froid : 5 °C
- Temps d'immersion : 20 secondes
- Temps de transfert : 10 secondes
- Fluide : Eau courante (non-distillée)
- Nombre de cycles : 1 000, 5 000 ou 10 000

Jusqu'à 15 échantillons peuvent être mis simultanément dans la machine sans menacer l'équilibre thermique de la machine.

IV) Résultats

IV.1) Évolution de la limite d'élasticité du composite en fonction du vieillissement

IV.1.1) Résultats expérimentaux

Les limites élastiques des composites vieillis, obtenues en appliquant le même protocole que celui énoncé au chapitre 2, sont données dans le Tableau 4.3 et comparées à celles des composites non-vieillis (résultats du chapitre 3). Leur évolution en fonction du taux de charge est visualisée sur la Figure 4.8. Entre la résine non-chargée et celle à 80% en masse, les limites élastiques évoluent respectivement :

- De 47,82 Mpa à 113,54 Mpa pour les composites non-vieillis (+ 137%)
- De 46,50 Mpa à 111,79 Mpa pour les composites vieillis 1 000 cycles (+ 140%)
- De 44,82 Mpa à 103,98 Mpa pour les composites vieillis 4 800 cycles (+ 131%)
- De 41,80 Mpa à 88,62 Mpa pour les composites vieillis 10 000 cycles (+ 112%)

Les lignes droites reliant les points expérimentaux de la Figure 4.8 ne correspondent pas à une évolution réelle entre deux taux de charges mais aident à la comparaison des vieillissements les uns par rapport aux autres. Les courbes T0 (*Chapitre 3, section I.3.2*), T1 et T5 sont très similaires. Les écarts entre les points d'une même fraction de charges sont la plupart du temps couverts par les écarts-types des mesures, notamment pour les composites DMG40, DMG60 et DMG70 où le niveau T5 apparaît légèrement « meilleur » que le T1. En revanche la courbe T10 se démarque par des propriétés nettement inférieures. Cela est d'autant plus visible pour les composites chargés à plus de 60% en masse.

Fraction massique	T0	T1	T5	T10
0 %	47,82 ± 3,45	46,50 ± 2,00	44,82 ± 1,71	41,80 ± 1,60
20 %	53,53 ± 2,84	51,28 ± 2,04	50,18 ± 0,60	49,35 ± 1,50
30 %	57,46 ± 4,69	55,32 ± 2,11	51,95 ± 2,43	51,77 ± 1,39
40 %	60,08 ± 2,59	58,69 ± 3,57	61,97 ± 2,86	54,51 ± 1,19
50 %	69,54 ± 1,27	70,88 ± 2,62	65,58 ± 1,78	65,78 ± 1,67
60 %	81,24 ± 4,88	77,68 ± 1,04	79,57 ± 4,29	70,05 ± 2,51
70 %	93,12 ± 2,28	91,52 ± 3,88	92,78 ± 5,42	80,20 ± 0,89
80 %	113,54 ± 4,64	111,79 ± 2,84	103,98 ± 3,45	88,62 ± 2,85
B (modèle de Turcsányi)	4,44	4,46	4,47	4,35
Coefficient de détermination	0,995	0,994	0,991	0,981

Tableau 4.3 : Limite d'élasticité des composites DMG (en Mpa) pour les différents taux de charges et les différents taux de vieillissement

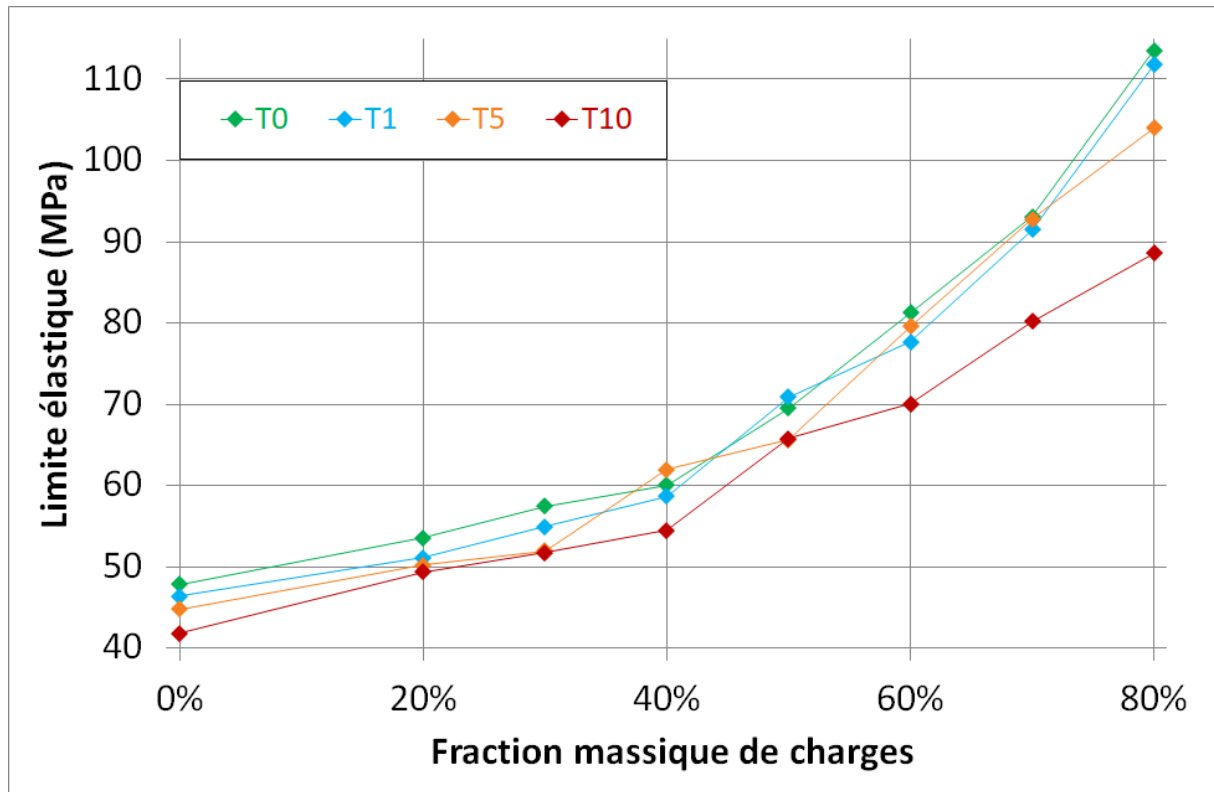


Figure 4.8 : Évolution de la limite d'élasticité des composites DMG en fonction du taux de charges et du niveau de vieillissement

Comme pour les différents lots du chapitre 3, les coefficients de Turcsányi ont été calculés pour chaque taux de vieillissement (Tableau 4.3 et Figure 4.9). Les excellents coefficients de détermination confirment une bonne corrélation du modèle avec les données expérimentales. Les valeurs du coefficient B supérieures à 4,3, même pour les composites vieillis pendant 10 000 cycles, indiquent par ailleurs une excellente qualité de l'interface permettant une bonne transmission des efforts de la matrice vers les charges. Les courbes T0, T1 et T5 sont très proches ; seule la courbe T10 possède un paramètre B légèrement plus faible (d'un dixième environ).

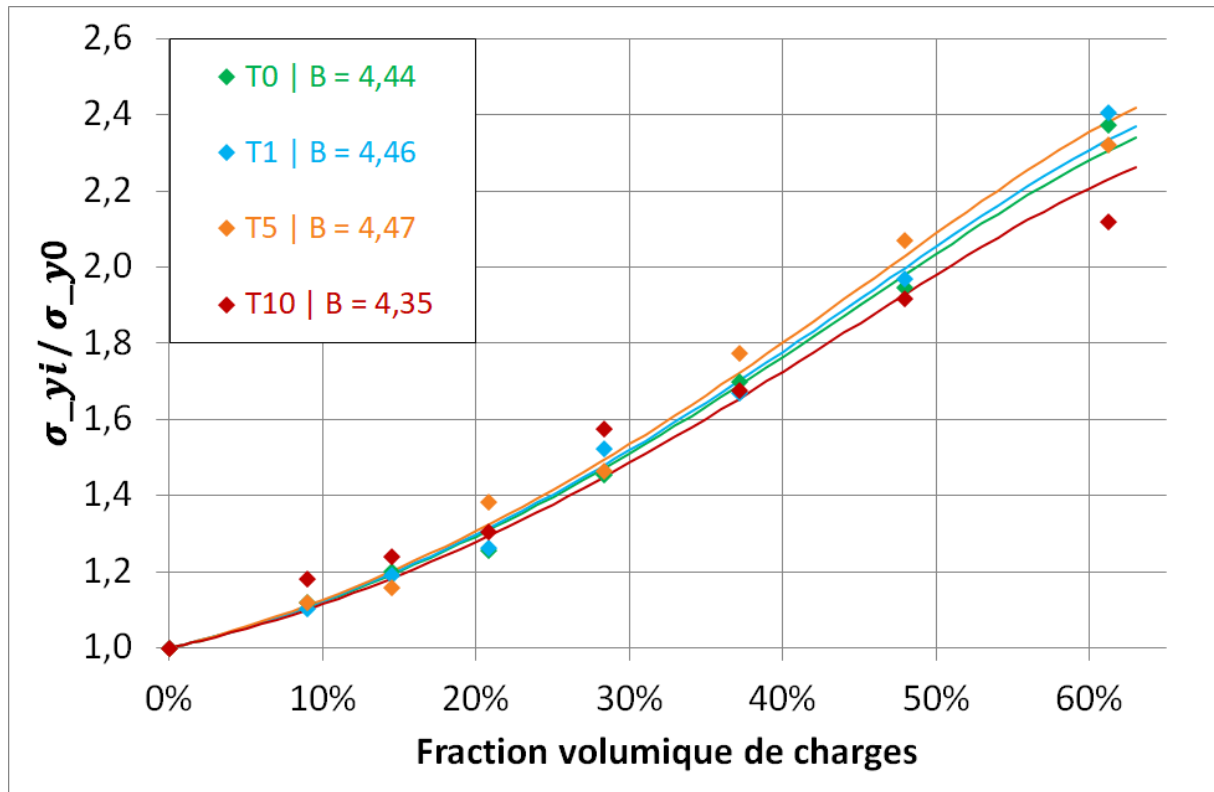


Figure 4.9 : Approche des données expérimentales par les courbes de Turcsányi selon le niveau de vieillissement

IV.1.2) Analyse de Pukánszky

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de vieillissement, la formule de Pukánszky a été étudiée.

IV.1.2.a) Théorie

Pukánszky a poursuivi les travaux autour de la formule de Turcsányi [Puk89]. En particulier, il propose une formule plus explicite du paramètre numérique B , auquel Turcsányi attribuait uniquement les termes de « qualité de l'interface » [Tur88]. Pukánszky avance l'expression suivante :

$$B = (1 + l * A_f * Q_f) * \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}\right) \quad (4.1)$$

où :

- l est l'épaisseur de l'interphase (en m).
- A_f est la surface spécifique du renfort, en $m^2.kg^{-1}$
- Q_f est la masse volumique réelle du renfort, en $kg.m^{-3}$
- $\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}$ est le rapport entre la limite d'élasticité de l'interphase et celle de la matrice

Concrètement, le paramètre B apparaît comme le produit de deux termes. Le premier correspond au « volume d'interface » présent dans le matériau $(1 + l * A_f * Q_f)$, qui est à même de transmettre les efforts de la matrice aux charges. Le second $(\ln(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}))$ représente la « force » de cette interface. σ_{yi} est appelé « limite d'élasticité de l'interphase ». En effet, on considère que les efforts sont transmis de la matrice aux charges avec la même efficacité (i.e. perte d'énergie identique) tant que l'interphase reste déformée dans son domaine élastique réversible.

La masse volumique réelle des charges (Q_f) est à distinguer de la masse volumique apparente d'une poudre constituée de ces charges. Elle peut par exemple se mesurer avec un pycnomètre.

Pukánszky ne précise pas sa définition de l'interphase. Or celle-ci n'est pas un milieu homogène ; sa détermination dépend donc des critères que l'on choisit (propriétés mécaniques, composition chimique, etc.). Son épaisseur peut par exemple être mesurée avec un microscope à force atomique (AFM) [Ili09bis]. Enfin, la surface spécifique d'une poudre est le rapport entre la surface réelle des particules qui la composent, et leur masse.

Dans le cas où toutes les charges auraient exactement la même morphologie et la même taille, l'équation (4.1) se transforme en :

$$B = \left(1 + l * \frac{A}{m} * \frac{m}{V}\right) * \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}\right) = \left(1 + \frac{l * A}{V}\right) * \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}\right) \quad (4.2)$$

où :

- A est la surface d'une particule
- V est son volume
- m est sa masse

Le rapport $\frac{l * A}{V}$ correspond alors directement au volume d'interface du composite divisé par le volume de charges. Si l'on suppose en plus que les particules sont sphériques et de diamètre d , alors l'équation (4.2) s'écrit :

$$B = \left(1 + \frac{6 * l}{d}\right) * \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}\right) \quad (4.3)$$

IV.1.2.b) Limites de la formule

Les formules (4.2) et (4.3) découlent d'hypothèses fortes sur la morphologie des charges du composite. Dans la pratique, celles du composite DMG sont de taille et de forme aléatoires. Pour avoir la valeur exacte du premier terme de l'équation (4.1), il faudrait calculer la quantité suivante :

$$\int_{r=0}^{r=+\infty} l(r) * A_f(r) * Q_f * f(r) * dr \quad (4.4)$$

où r est le rayon des particules et $f(r)$ sa fonction de distribution. Or cette dernière est inconnue. Les données fournies par le fabricant indiquent une taille moyenne de 7 μm , et les images MEB montrent des particules pouvant atteindre 30 μm . Par conséquent, il n'est pas non plus possible d'approcher la distribution par une loi intégrable simple comme une loi normale, qui conduirait à des tailles de particules « négatives ».

Une autre hypothèse forte de cette formule est qu'elle considère l'interphase comme homogène, c'est-à-dire avec des propriétés, en particulier la limite d'élasticité, identiques sur toute l'épaisseur de l'interphase. Or ce n'est pas le cas [Ili09bis]. Plusieurs études ont proposé des modèles pour représenter ce gradient de propriétés dans l'interphase. Par exemple, Xu a estimé qu'une modélisation à 20 couches était nécessaire pour approcher numériquement les propriétés exactes du composite [Xu19]. Ce nombre de couches augmente lorsque le taux de charges augmente. Tous les modèles d'interphase qui ont été trouvés reposent sur des hypothèses fortes et des calculs complexes qui s'appliquent plutôt à la modélisation numérique des composites.

Une autre limite de la formule de Pukánszky, en particulier pour les taux de charges élevés, est qu'elle ne prend pas en compte le phénomène de recouvrement d'interphase. Lorsque des charges sont très proches ou agglomérées en clusters, tout le volume d'interphase théorique autour de la particule n'existe pas réellement ; la transmission des efforts des charges à la matrice se fait donc sur un plus petit volume. Cette formule surestime donc le volume d'interphase total du composite.

Quelques auteurs ont tenté d'estimer la fraction de charges agglomérées en fonction du taux de charges du composite, pour en déduire la fraction d'interphase réelle du composite [Zhu18]. Ces calculs dépendent notamment du facteur de forme des particules : une particule sphérique aura un volume d'interphase environnant moins important qu'une particule cubique par exemple [Gar97]. Les calculs de la fraction de charges agglomérées dépendent aussi de la fonction de densité des particules, de leur morphologie et de leur affinité, entre autres [Gar17]. Il est donc compliqué d'estimer précisément cette valeur pour les composites DMG.

IV.1.2.c) Application de la formule au composite DMG

Dans le cadre des protocoles de vieillissement appliqués au composite DMG, la formule initiale de Pukánszky (4.1) a été utilisée pour remonter à la valeur de la limite d'élasticité de l'interface charge-matrice. La surface spécifique des charges a été calculée grâce à un porosimètre BET. Son principe est de déposer une poudre (dans notre cas, les charges du composite) dans un porte-échantillon étanche dans lequel le vide est fait. Lorsqu'un gaz est ensuite injecté dans le porte-échantillon, ses molécules sont adsorbées à la surface de la poudre. Injecter progressivement du diazote à sa température d'ébullition tout en mesurant la pression relative dans le porte échantillon permet de remonter à la quantité de molécules adsorbées. Une courbe isotherme en fonction de la pression partielle est construite directement par la machine, permettant de remonter à la surface de poudre dans l'échantillon, et donc à sa surface spécifique. L'utilisation de cette machine a indiqué une surface spécifique de 3,11 m²/g pour les particules de verre de baryum des composites DMG.

On peut noter que cette valeur est très différente de celle obtenue par les approximations de la formule (4.3). En effet, en supposant que toutes les particules sont sphériques et de diamètre 7 µm (taille moyenne des charges indiquée par l'entreprise), la surface spécifique vaudrait alors $\frac{3}{r \cdot Q_f}$, soit 0,15 m²/g. Une surface spécifique de 3,11 m²/g correspond à une sphère d'environ 0,35 µm de diamètre. Ce constat confirme que les approximations faites dans l'équation (4.3) sont trop importantes lorsque les particules d'un composite sont de forme et de taille aléatoires.

La masse volumique des particules de verre de baryum (utilisée dans le calcul du paragraphe ci-avant) est indiquée par le fournisseur comme égale à 2,9 kg/dm³.

L'épaisseur de l'interphase est sujette à débat. Les images AFM d'Ilie [Ili09bis] semblent indiquer une épaisseur qui se situe approximativement entre quelques dizaines de nanomètres et 1 micron, pour des particules de verre, un traitement de silanisation identique et une matrice similaire. Il est impossible de préciser davantage cette valeur avec les moyens dont nous disposons. Cependant, plus que les propriétés mécaniques absolues de l'interface, nous nous intéressons surtout à leur évolution au cours du vieillissement du composite. Par la suite, une épaisseur d'interphase de 0,5 µm a été utilisée dans les calculs, en assumant une probable erreur absolue mais qui permet de faire des comparaisons relatives entre les différents vieillissements.

Enfin, dans la même logique, nous supposons aussi que les propriétés de l'interphase sont constantes sur toute son épaisseur. Les modèles numériques évoqués ci-avant sont trop complexes et

coûteux en temps pour l'utilisation que nous voulons faire de la formule. Nous nous contenterons donc de calculer un unique σ_{yi} pour rendre compte de l'évolution des propriétés de l'interphase.

IV.1.2.d) Résultats

À partir des paramètres B du Tableau 4.3, les limites élastiques de l'interface ont été calculées à l'aide de l'équation (4.1). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4. Il apparaît que cette propriété est bien strictement décroissante en augmentant le nombre de cycles de vieillissement. Elle reste même relativement stable pendant les 5 000 premiers cycles, avant de subir une baisse importante entre 5 000 et 10 000 cycles.

	T0	T1	T5	T10
σ_{yi} (Mpa)	1 072	1 057	1 028	879

Tableau 4.4 : Évolution de la limite d'élasticité de l'interface en fonction du vieillissement du composite DMG

Les variations relatives de cette limite d'élasticité σ_{yi} sont calculées dans le Tableau 4.5, et sont comparées à celles de la limite d'élasticité de la matrice seule σ_{y0} . Après 1 000 cycles, la matrice a perdu 2,8% de ses propriétés initiales, alors que la perte est moitié moindre pour l'interface. Après 4 800 cycles, les pertes passent respectivement à 6,3 et 4,1%. Entre 4 800 et 10 000 cycles, la vitesse de décroissance de la matrice seule continue d'être globalement linéaire, passant à -12,6%. Celle de l'interface, en revanche, connaît une chute brutale en passant à -18,0%. 10 000 cycles correspondent au premier niveau de thermocyclage pour lequel l'interface charge-matrice paraît plus endommagée que la matrice en elle-même (Figure 4.10). Ces données mettent en évidence des vitesses de vieillissement différentes entre la matrice et l'interface.

	T0	T1	T5	T10
Variation relative σ_{y0}	-	-2,8%	-6,3%	-12,6%
Variation relative σ_{yi}	-	-1,4%	-4,1%	-18,0%

Tableau 4.5 : Variations relatives des limites élastiques de la matrice et de l'interface en fonction du vieillissement

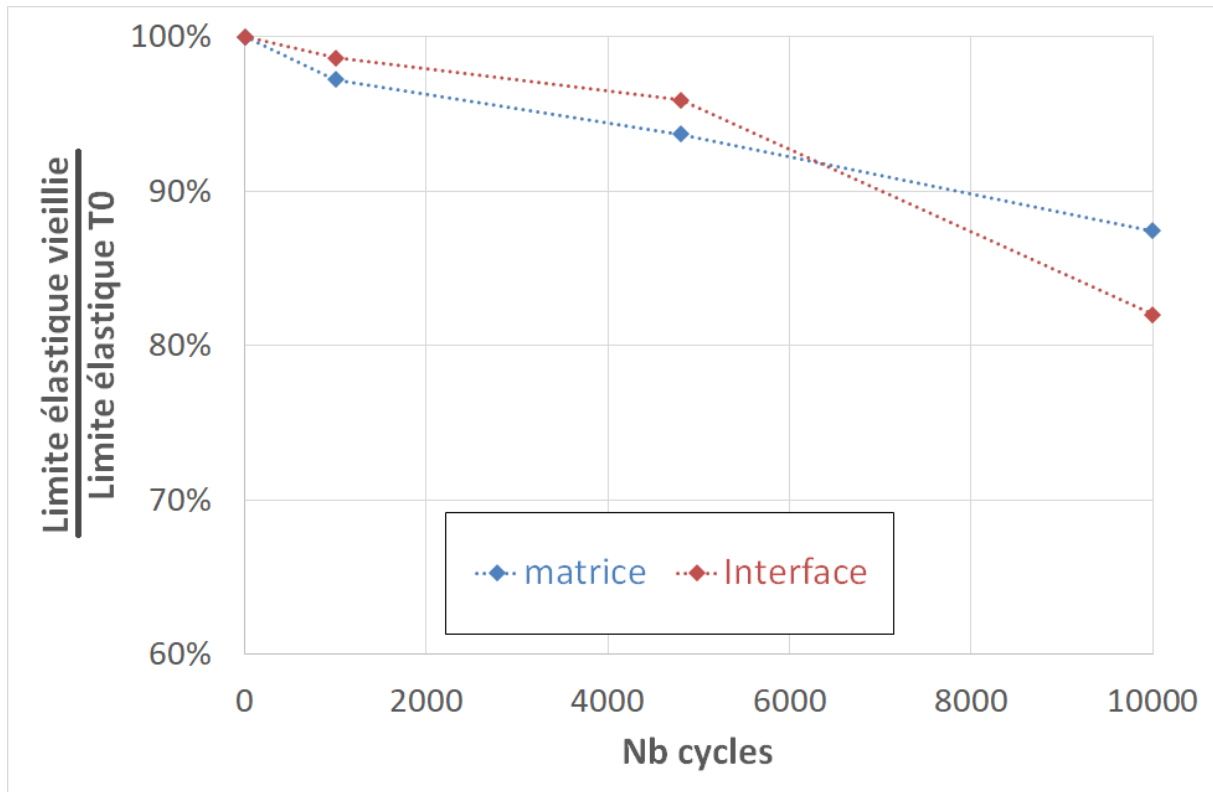


Figure 4.10 : Mise en évidence d'une vitesse de vieillissement différente entre la matrice et l'interface matrice-charge en fonction du nombre de cycles

IV.2) Évolution des autres propriétés du composite

Sur les mêmes essais de flexion, le module élastique, la contrainte à rupture en flexion et la déformation à rupture des échantillons ont aussi été mesurés (Tableau 4.6 à Tableau 4.8, Figure 4.11 à Figure 4.13).

IV.2.1) Résultats

L'évolution du module de flexion avec le vieillissement est similaire à celle de la limite d'élasticité. Les courbes T0 et T1 sont très proches l'une de l'autre, ce qui témoigne d'un composite peu affecté par 1 000 cycles de thermocyclage. Après 5 000 cycles, les propriétés se maintiennent à un niveau élevé par rapport aux composites non-vieillis. Seuls les composites chargés à 80 % et 20 % en masse se démarquent par des propriétés plus faibles. Dans le Tableau 4.6, on remarque que la chute du module de DMG20 est même anormale par rapport aux autres valeurs de vieillissement, car il est très éloigné de T0 et T1 et même inférieur à celui vieilli 10 000 cycles (1,82 Gpa vs 1,88 Gpa). Enfin, une chute significative du module est constatée après 10 000 cycles. Le module de la résine seule passe ainsi de 1,51 Gpa avant vieillissement à 1,30 Gpa après. La différence est plus marquée à mesure que le taux de charges augmente.

Mass filler ratio	Volume filler ratio	Module de flexion (Gpa)			
		T0	T1	T5	T10
0 %	0 %	1,51 ± 0,07	1,45 ± 0,05	1,43 ± 0,05	1,30 ± 0,03
20 %	9 %	2,09 ± 0,08	2,04 ± 0,10	1,82 ± 0,06	1,88 ± 0,07
30 %	14 %	2,36 ± 0,08	2,29 ± 0,15	2,25 ± 0,12	2,15 ± 0,13
40 %	21 %	2,87 ± 0,13	2,96 ± 0,21	2,76 ± 0,16	2,50 ± 0,07
50 %	28 %	3,80 ± 0,16	3,88 ± 0,25	3,74 ± 0,13	3,57 ± 0,10
60 %	37 %	4,85 ± 0,26	4,87 ± 0,05	4,77 ± 0,35	4,11 ± 0,11
70 %	48 %	6,68 ± 0,37	6,63 ± 0,33	6,58 ± 0,31	5,99 ± 0,34
80 %	61 %	9,90 ± 0,37	10,24 ± 0,44	9,09 ± 0,58	8,01 ± 0,10

Tableau 4.6 : Modules de flexion des composites DMG selon leur taux de charges et leur niveau de vieillissement

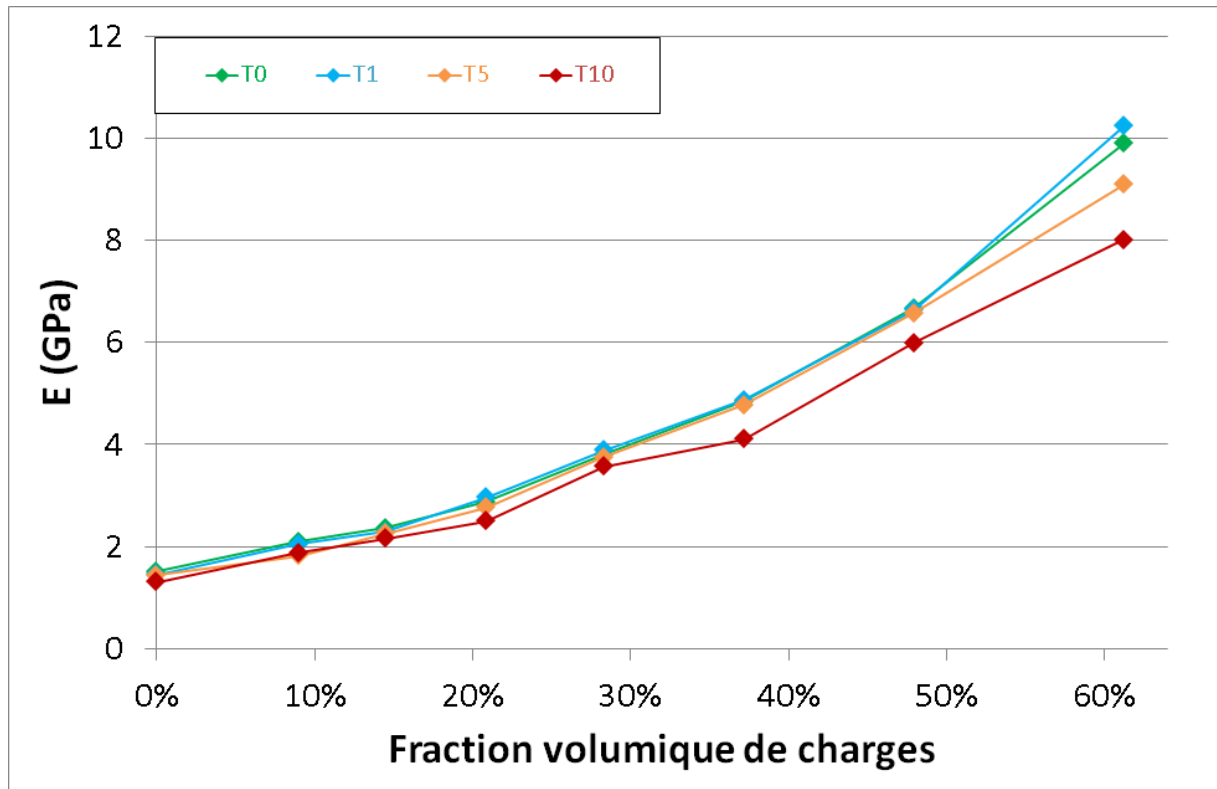


Figure 4.11 : Évolution du module de flexion des composites DMG en fonction de la fraction volumique de charges pour différents niveaux de vieillissement

L'évolution de la contrainte de rupture en flexion suit la même tendance pour chaque niveau de vieillissement. La contrainte augmente avec le taux de charges jusqu'à atteindre un maximum à 60% en masse. Les points qui s'éloignent de cette montée régulière sont tous caractérisés par un écart-type important caractéristique de la rupture précoce d'un ou de plusieurs échantillons. Pour chaque niveau de vieillissement, la contrainte de DMG50 et de DMG70 est quasiment identique, tandis que DMG80 connaît une chute plus brutale d'environ 15 Mpa par rapport à DMG70. Comme pour le module de flexion, les courbes T0 et T1 se superposent bien, compte-tenu des écarts-types plus élevés pour cette propriété. Une différence est en revanche notable pour tous les taux de charges après 4 800 cycles, les valeurs étant inférieures d'environ 10 Mpa à celles des composites non-vieillis. Enfin, les échantillons vieillis pendant 10 000 cycles ne peuvent supporter qu'une contrainte beaucoup plus faible avant de céder. Cet écart est en particulier noté pour la résine seule qui rompt dès 44 Mpa en moyenne.

Mass filler ratio	Volume filler ratio	Contrainte de flexion (Mpa)			
		T0	T1	T5	T10
0 %	0 %	74,21 ± 4,06	62,99 ± 11,69	62,02 ± 10,79	43,8 ± 9,17
20 %	9 %	84,68 ± 3,24	84,60 ± 3,23	72,21 ± 4,27	68,55 ± 10,19
30 %	14 %	85,90 ± 8,79	77,60 ± 15,87	77,58 ± 11,00	73,98 ± 8,21
40 %	21 %	91,11 ± 2,18	93,23 ± 2,78	82,63 ± 6,59	75,88 ± 5,10
50 %	28 %	98,42 ± 3,73	99,19 ± 5,92	92,05 ± 4,09	87,90 ± 2,41
60 %	37 %	109,34 ± 5,51	105,3 ± 4,54	93,75 ± 6,07	80,46 ± 8,49
70 %	48 %	101,42 ± 6,09	99,56 ± 6,36	93,16 ± 6,81	85,77 ± 4,75
80 %	61 %	85,08 ± 5,41	89,07 ± 5,73	78,33 ± 3,13	68,05 ± 5,94

Tableau 4.7 : Contraintes de flexion des composites DMG selon leur taux de charges et leur niveau de vieillissement

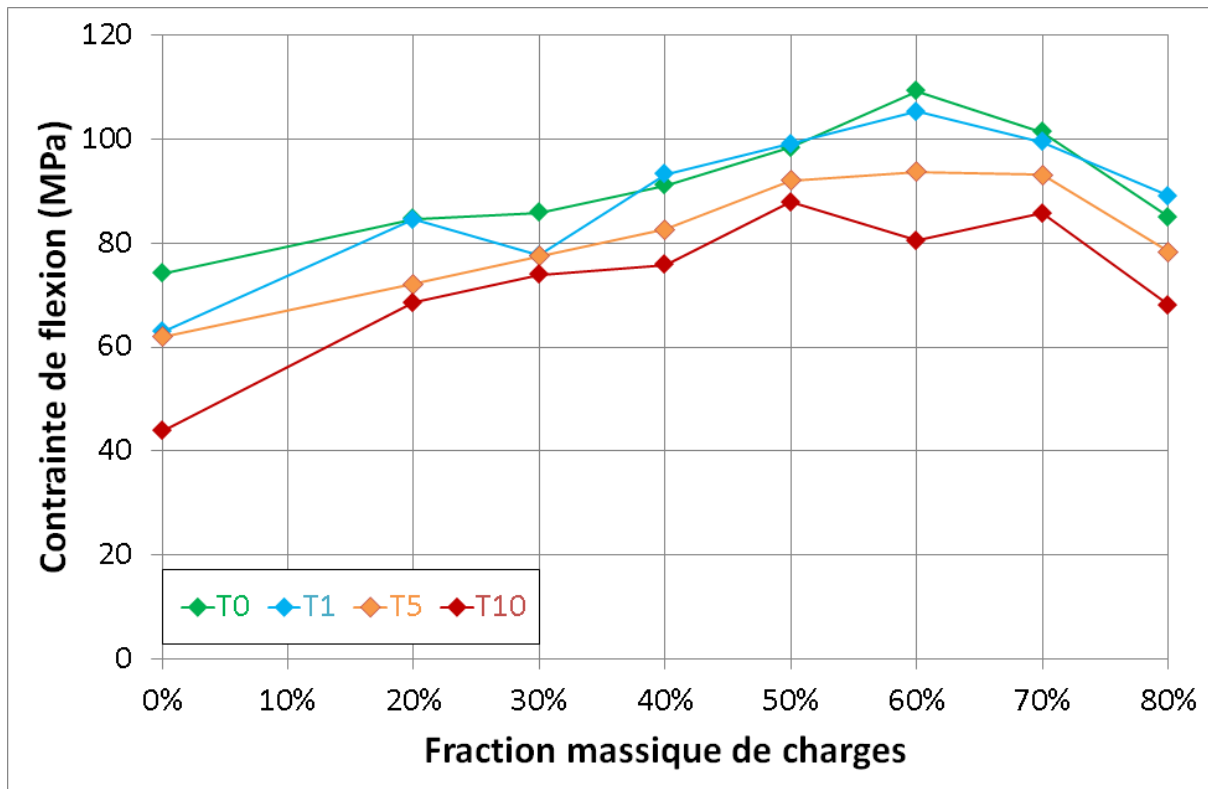


Figure 4.12 : Évolution de la contrainte de flexion des composites DMG en fonction de la fraction massique de charges pour différents niveaux de vieillissement

Pour chaque niveau de vieillissement, la déformation à rupture suit une décroissance presque linéaire entre 20 % et 80 % de charges en masse. Il est notable que le composite DMG30 possède des propriétés inférieures à cette tendance pour T0, T1 et T5. Ces valeurs inférieures se retrouvent dans les valeurs de la contrainte en flexion ci-dessus. Comme pour les autres propriétés, les courbes T0 et T1 sont globalement superposables. Une différence d'environ 0,5 % de déformation est notée après 4 800 cycles, excepté pour les deux taux de charges les plus élevés. En revanche, la déformation à rupture ne semble pas continuer à décroître après 10 000 cycles, la courbe T10 étant similaire à celle de T5. Seul le point à 20 % de charges en masse se démarque par une valeur nettement inférieure. Enfin, la déformation maximale de la matrice seule subit une décroissance nettement plus importante. Pour un composite non-vieilli, le point correspondant à la matrice seule suit la tendance linéaire des taux de charges plus élevés. En revanche, plus le nombre de cycles de vieillissement augmente, plus la perte de propriété est importante par rapport aux composites chargés. Ce phénomène est

particulièrement visible après 10 000 cycles, car la déformation maximale de DMG0 devient inférieure à celle de DMG20 et DMG30 (4,1% contre 5,6%).

Mass filler ratio	Volume filler ratio	Déformation à rupture			
		T0	T1	T5	T10
0 %	0 %	8,98 ± 1,63 %	7,33 ± 3,71 %	6,76 ± 3,12 %	4,10 ± 1,30 %
20 %	9 %	7,32 ± 0,59 %	6,80 ± 0,27 %	6,36 ± 1,24 %	5,60 ± 1,71 %
30 %	14 %	5,90 ± 1,26 %	4,99 ± 1,86 %	4,90 ± 1,11 %	5,57 ± 1,49 %
40 %	21 %	5,19 ± 0,25 %	4,89 ± 0,39 %	4,32 ± 0,58 %	4,15 ± 0,54 %
50 %	28 %	3,76 ± 0,58 %	3,86 ± 0,43 %	3,34 ± 0,38 %	3,12 ± 0,20 %
60 %	37 %	3,12 ± 0,31 %	2,89 ± 0,23 %	2,41 ± 0,10 %	2,09 ± 0,34 %
70 %	48 %	1,80 ± 0,14 %	1,72 ± 0,17 %	1,60 ± 0,10 %	1,68 ± 0,07 %
80 %	61 %	0,93 ± 0,10 %	0,95 ± 0,06 %	0,89 ± 0,06 %	0,89 ± 0,08 %

Tableau 4.8 : Déformations à rupture des composites DMG selon leur taux de charges et leur niveau de vieillissement

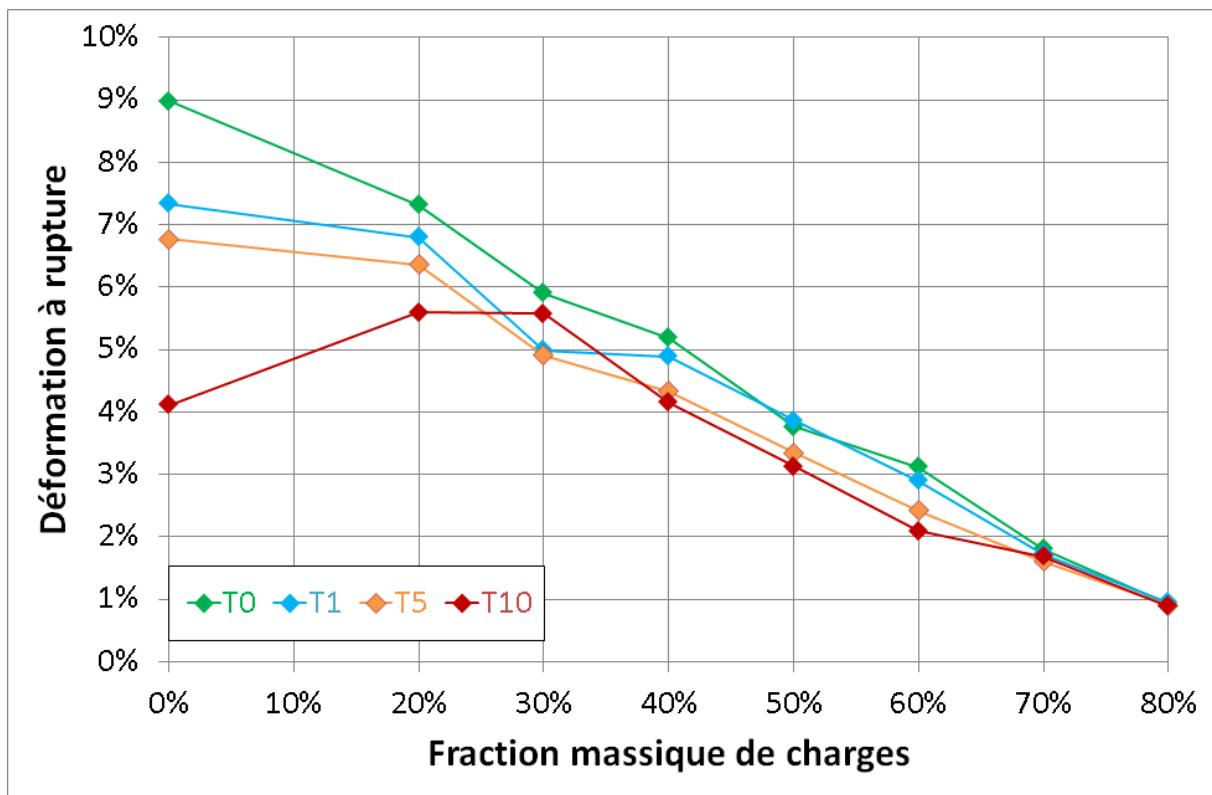


Figure 4.13 : Évolution de la déformation à rupture des composites DMG en fonction de la fraction massique de charges pour différents niveaux de vieillissement

IV.2.2) Discussion

Cette étude expérimentale a montré que le thermocyclage a effectivement un impact sur les différentes propriétés du composite. Comme mentionné dans les études de Gale et Morresi [Gal99, Mor14], les conditions expérimentales de thermocyclage sont variées et les résultats peuvent différer y compris pour des protocoles identiques. Il est donc compliqué de comparer nos résultats à ceux d'autres études.

Cependant, d'un point de vue macroscopique, la bonne conservation des propriétés après 1 000 cycles fait écho aux résultats de Carreira [Car17]. Celui-ci a aussi trouvé que les propriétés de ses composites (contrainte de flexion, micro-dureté, ténacité) restaient stables après 1 500 cycles entre

5 °C et 55 °C. En considérant que 10 000 cycles correspondent effectivement à un an en bouche, 1 000 cycles correspondraient à un peu plus d'un mois seulement ; il est rassurant et logique de ne pas voir les propriétés des matériaux s'effondrer après un temps si court.

Par ailleurs, la limite d'élasticité et le module de flexion (Figure 4.8 et Figure 4.11) évoluent de façon similaire avec le vieillissement :

- Après 1 000 cycles, la perte est comprise entre 0 et 4 %. Quelques lots ont même montré ce qui semblait être une augmentation de leurs propriétés, par exemple DMG50, mais cette hausse n'est pas significative eu égard aux écarts-types des séries. Il est par ailleurs notable que les composites les moins chargés sont aussi ceux qui subissent les variations les plus marquées, proches des 4%, alors que les plus chargés ne sont quasiment pas impactés.
- Cette tendance se retrouve après 5 000 cycles. Les variations sont comprises entre -1 % et -8 % par rapport aux propriétés non-vieillies, avec globalement un impact du thermocyclage plus important pour les petits taux de charges.
- Après 10 000 cycles, les pertes s'étalent entre -9 % et -15 %, à l'exception de DMG80 qui perd près de 20% de sa limite d'élasticité et de son module de flexion. Par opposition aux trois autres niveaux de vieillissement, cette fois les composites les plus chargés subissent une perte plus importante que les moins chargés.

Ces observations confirment d'une part que les composites semblent vieillir différemment selon leur taux de charges. Elles sont aussi cohérentes avec les conclusions du modèle de Pukánszky. En effet, la part d'interface par rapport à la matrice prend plus d'importance à mesure que le taux de charges augmente. Les composites les moins chargés suivent donc quasiment les mêmes variations, linéaires, de leurs propriétés avec le nombre de cycles. Les composites les plus chargés sont quant à eux relativement épargnés dans les premiers cycles car leur comportement est davantage piloté par celui des charges et de l'interface, épargnés. En revanche, lorsque microscopiquement l'interface se détériore rapidement, alors le comportement macroscopique du composite est aussi plus impacté que pour les taux de charges faibles.

IV.3) Caractérisation de la rugosité de surface

IV.3.1) Objectif

Les faciès de rupture des échantillons ont été observés au rugosimètre optique. Avec cette technique, il est possible de dresser des profils altimétriques des surfaces et de remonter ainsi à leur rugosité. L'objectif de ces observations est de vérifier si la détérioration du composite, et en particulier de l'interface charge-matrice, se traduit par une modification de la surface en fonction du vieillissement, et de confirmer les impressions qui découlent des images MEB.

IV.3.2) Principe du rugosimètre optique

IV.3.2.a) Fonctionnement du dispositif

Le rugosimètre optique est un outil de caractérisation de surface non-destructif basé sur les propriétés optiques d'un faisceau lumineux issu d'un crayon optique. Les propriétés du crayon utilisé pour les composites DMG sont les suivantes :

	MG 210
Lentille	CL3
Plage de mesure verticale (en Z)	1,1 mm
Ouverture numérique	0,46
Angle maximal lumière	27°
Distance de travail	12,7 mm
Résolution verticale (en Z)	30 nm
Résolution latérale X :Y	2 μ m
Bruit statique en Z	29 nm

Tableau 4.9 : Caractéristiques du crayon optique utilisé par le rugosimètre optique

La Figure 4.14 schématise le principe de fonctionnement du profilomètre optique. Le faisceau lumineux est une lumière blanche qui se réfléchit sur la surface du matériau (à 12,7 mm du crayon). Par définition, la lumière blanche est composée de toutes les longueurs d'onde, qui ont toutes un plan focal différent dépendant justement directement de leur longueur d'onde. Or l'intensité réfléchie d'une longueur d'onde dépend de la position du capteur ; elle est maximale dans le plan focal et décroît très rapidement à côté. Puisque la distance de travail est fixe, l'intensité réfléchie captée par le faisceau varie donc pour chaque longueur d'onde. Pour chaque point d'observation, la longueur d'onde pour laquelle l'intensité réfléchie est maximale correspond à celle pour laquelle la distance focale est exactement la même que la distance entre l'extrémité du crayon et la surface. Une analyse spectroscopique du signal faite en temps réel permet ainsi de remonter à la distance d'un point perpendiculaire au faisceau. Un balayage de la surface renvoie sa topographie.

On peut noter que la taille de spot du crayon optique utilisé est de 2 μ m (Tableau 4.9). Autrement dit, le cône optique du faisceau renvoie les données d'un cercle de 2 μ m de diamètre sur la surface du matériau. Le rugosimètre donne donc en réalité l'altitude moyenne des points de cette zone. Lorsque l'on balaie la surface, les mesures sont effectuées avec un pas spatial de 2 μ m.

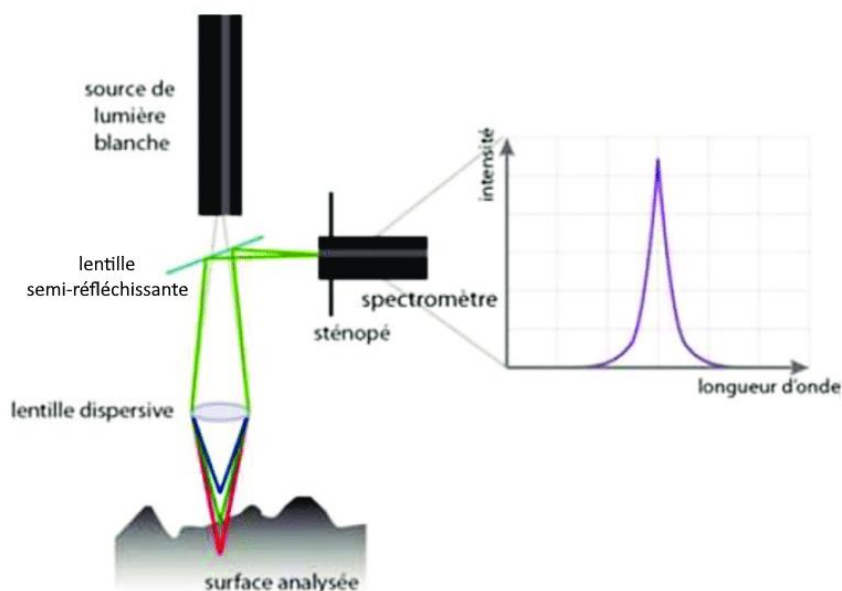


Figure 4.14 : Schéma du principe du profilomètre optique (image issue de [Ber15])

Des valeurs incohérentes peuvent être renvoyées si le faisceau rencontre un changement d'altitude brutal sur la surface ; le faisceau n'est alors pas renvoyé dans la bonne direction. Si la réflexion de la

lumière n'est pas homogène sur la surface, il est également possible d'avoir par endroits une saturation du capteur, ou à l'inverse une perte de signal ponctuelle. Pour limiter les valeurs incohérentes, le rugosimètre peut effectuer une ou plusieurs mesures au même point. Pour les composites DMG, un compromis entre temps d'observation et précision a été choisi en faisant trois mesures par point. Les échantillons sont aussi positionnés le plus verticalement possible pour avoir une surface perpendiculaire au faisceau (Figure 4.14 et Figure 4.15). Par ailleurs, la mesure de l'intensité globale du faisceau réfléchi donne une information complémentaire sur la nature du matériau observé. Dans le cas des composites dentaires, les charges (réfléchissantes) se distinguent facilement de la matrice (plus absorbante). Les données ont été analysées grâce au logiciel Gwyddion [Nec11].

Enfin, la préparation de l'échantillon nécessite qu'il puisse renvoyer suffisamment la lumière. Les composites à matrice polymère comme ceux produits par DMG ne le font pas par défaut. Ils ont donc préalablement été métallisés en déposant une couche de 7 nm de platine sur leur surface, sans que cela ait un impact sur l'intensité relative des phases.

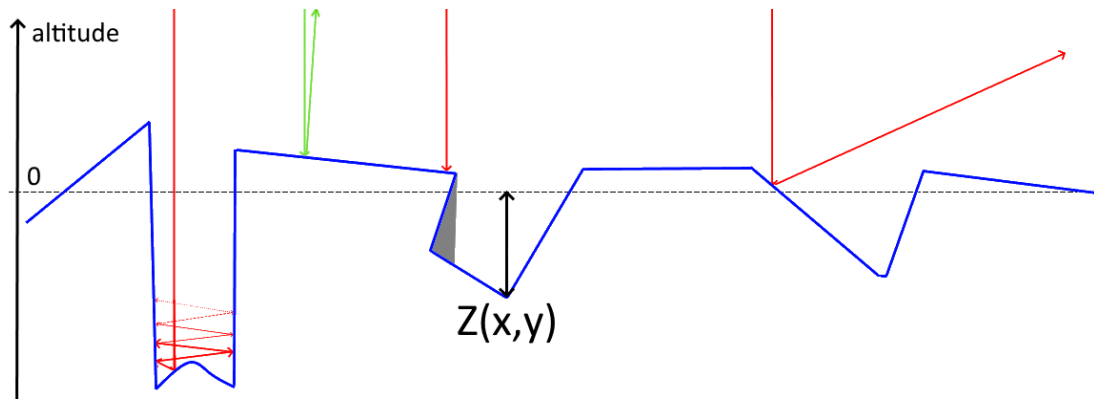


Figure 4.15 : Schéma simplifié des principaux cas de réflexion du faisceau sur une surface (en bleu). En vert, le faisceau réfléchi est facilement capté par le récepteur. En rouge, plusieurs cas illustrent des situations d'absence de signal. La zone grise est un endroit que la lumière n'atteint pas directement

IV.3.2.b) Calcul de la rugosité

Le logiciel *Gwyddion* renvoie deux mesures : R_a et R_{ms} . R_a est l'indicateur de rugosité le plus utilisé sur les dessins de définition employés dans l'industrie. Il correspond à la moyenne arithmétique des écarts à la ligne (ou surface) moyenne du matériau ($Z(x,y)$ sur la Figure 4.15). Autrement dit, il s'agit de la moyenne des valeurs absolues de l'altitude si ces dernières sont centrées en 0. Pour une surface d'aire A , cette rugosité se calcule par l'équation (4.5).

$$R_a = \frac{1}{A} \iint_{Surface} |Z(x,y)| dx dy \quad (4.5)$$

R_{ms} correspond quant à elle à la moyenne quadratique du profil. Autrement dit, c'est l'écart-type des altitudes (4.6), donné par :

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_{Surface} |Z(x,y)|^2 dx dy} \quad (4.6)$$

Dans les deux formules, $Z(x,y)$ est l'écart entre l'altitude d'un point de la surface caractérisé par ses coordonnées x et y , et l'altitude de la surface moyenne. Les rugosités sont exprimées en μm .

IV.3.3) Observations

Pour chaque taux de charge et vieillissement, un seul échantillon fracturé à la suite d'un essai de flexion a été observé. Les composites DMG0, DMG30, DMG50, DMG70 et DMG80 ont été observés, d'abord en l'absence de vieillissement (T0) puis après 4 800 (T5) et 10 000 (T10) cycles de vieillissement thermohydrigue. Les données présentent plusieurs points aberrants pour les raisons explicitées ci-dessus. Ils ont été retirés de l'analyse pour ne pas biaiser le calcul de la rugosité (une absence de signal correspond numériquement à une profondeur maximale). La zone de mesure est prise à distance des bords de la barrette pour éviter les effets de bord. Les mesures sont présentées dans le Tableau 4.10 et le Tableau 4.11.

Rugosité (Ra) (μm)	T0	T5	T10
DMG 0	*	*	*
DMG 30	4,946	4,254	7,761
DMG 50	10,369	6,394	8,003
DMG70	8,055	7,05	6,947
DMG 80	6,905	9,058	**

Tableau 4.10 : Rugosités Ra des faciès de rupture des composites DMG pour différents taux de charges et vieillissements. Les données marquées par « * » et « ** » n'étaient pas correctement mesurables (voir ci-dessous).

Rugosité (Rms) (μm)	T0	T5	T10
DMG 0	*	*	*
DMG 30	6,438	5,404	10,225
DMG 50	12,901	8,689	10,564
DMG70	11,797	11,81	8,930
DMG 80	8,969	11,523	**

Tableau 4.11 : Rugosités Rms des faciès de rupture des composites DMG pour différents taux de charges et vieillissements. Les données marquées par « * » et « ** » n'étaient pas correctement mesurables (voir ci-dessous).

Tout d'abord, les mesures pour la résine seule se sont révélées impossibles car la rugosité calculée par le logiciel correspond en réalité à un relief macroscopique visible à l'œil nu (* dans les tableaux ci-dessus). D'autre part, l'échantillon DMG80 vieilli 10 000 cycles s'est révélé être trop bombé ; la valeur de rugosité retournée, très élevée, était de ce fait biaisée et n'a pas été retenue (** dans les tableaux ci-dessus).

Sur les autres mesures, il n'y a pas d'augmentation apparente de la rugosité avec le vieillissement. Toutes les mesures sont comprises entre 4,9 et 13 microns. Les images topographiques ne révèlent pas non plus de différence entre les différents niveaux de vieillissement d'un même composite. En revanche, les images brutes révèlent la présence de nombreux points incohérents pour les composites T10. Ils correspondent aux points noirs sur la Figure 4.16.b. En comparaison, la Figure 4.16.a, représentant un échantillon T5 du même taux de charges, montre que ces points sont largement moins nombreux pour les niveaux de vieillissement inférieurs.

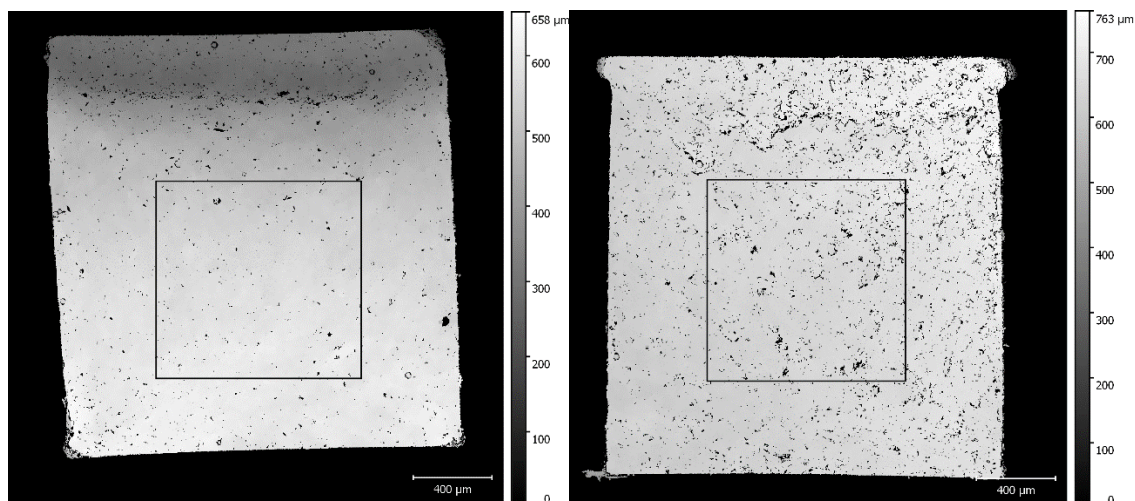
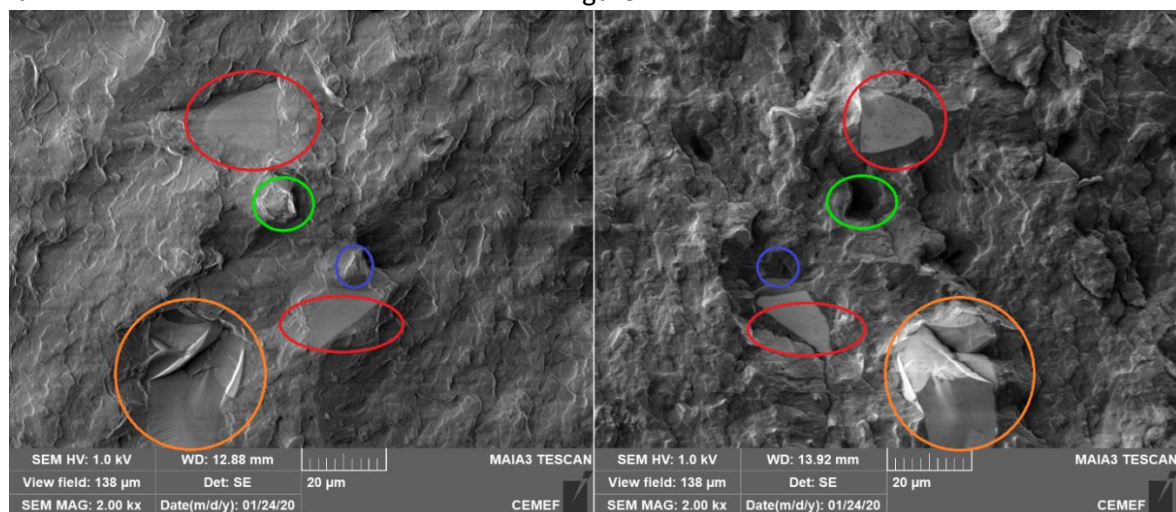


Figure 4.16 : Images traitées du rugosimètre optique d'échantillons DMG70 à T5 (gauche) et T10 (droite) faisant apparaître des points aberrants (en noir) lorsque le signal n'a pas été récupéré. Les carrés noirs indiquent la zone où a été effectué le calcul de la rugosité pour limiter les effets de bords.

Ces points noirs correspondent à une absence de signal perçu par le récepteur du rugosimètre (Figure 4.15). Ils peuvent être la conséquence d'une absence de métallisation dans cette zone, de réflexions multiples du rayon qui entraînent une baisse importante de l'intensité du signal, ou encore d'une réflexion dans une direction trop éloignée de la verticale pour être captée. Une surface trop inclinée (proche d'un « mur » vertical) est souvent responsable de ces trois cas. Pour des raisons géométriques, la métallisation et la réflexion efficace de rayon lumineux sont difficiles dans cette configuration.

Dans le cas des composites DMG, ces trous sont généralement causés par l'arrachement de particules qui sont donc manquantes sur la surface observée, comme on peut par exemple le voir sur la



La perte importante de signal pour les échantillons T10 signifie donc vraisemblablement que le nombre de particules arrachées est beaucoup plus important après 10 000 cycles. De plus, un arrachement est la conséquence d'une faiblesse de l'interface charge-matrice ou autour de celle-ci. Cela confirme donc aussi que l'interface autour des particules de verre de baryum est plutôt épargnée durant les 4 800 premiers cycles du vieillissement, et que son endommagement dû au vieillissement commence plus tard.

IV.4) Observation des faciès de rupture

Des observations des faciès de rupture des barrettes de flexion ont été faites au microscope électronique à balayage environnemental (même configuration que dans le chapitre 3). La Figure 4.17 permet de comparer les faciès de rupture de deux échantillons DMG40 respectivement non-vieilli et vieilli 10 000 cycles. Les deux images montrent une surface rugueuse qui possède plusieurs types d'endommagements. On observe de la matrice abîmée et des charges apparentes qui indiquent que la fissure ne s'est pas propagée en ligne droite. La photo T10 peut laisser penser que sa surface est plus rugueuse que celle de l'échantillon non-vieilli. Cependant, contrairement aux images du rugosimètre, il n'est pas possible de quantifier cette différence entre les deux surfaces.

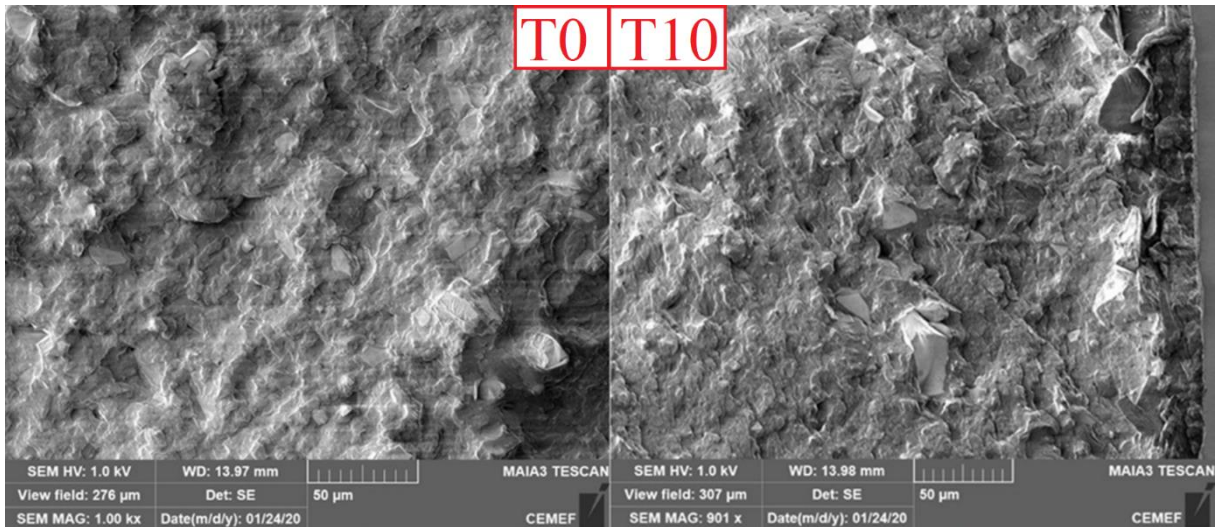


Figure 4.17 : Comparaison des faciès de rupture de deux échantillons DMG40 respectivement non-vieilli (à gauche) et vieilli 10 000 cycles (à droite), observés au MEB

La Figure 4.18 montre un grossissement d'images en vis-à-vis obtenues sur ce même composite T10. Comme pour le composite non-vieilli, il est possible d'identifier à la fois des charges fracturées par un plan (*en rouge*), et d'autre arrachées, partiellement visibles (*en vert*) ou complètement recouvertes de matrice (*en bleu*). Sur cette image, une charge est aussi fracturée de façon plus complexe, la fissure ayant dévié pendant la traversée du verre (*en orange*). D'autres images ont été prises pour d'autres taux de charges et niveaux de vieillissement, mais aucune ne montre une quelconque différence entre les échantillons vieillis et non-vieillis. En particulier, il est impossible de déterminer une taille limite de contournement de charges en fonction du vieillissement à partir des données dont nous disposons. En théorie, si l'interface est moins forte, il devient moins énergivore de contourner une charge que de la traverser. Nous nous attendions donc à observer des charges plus grosses restées intactes après 10 000 cycles. Dans cette hypothèse, pour les échantillons moins ou non-vieillis, seules les charges les plus petites auraient dû être épargnées. Elles correspondraient à une taille limite en-deçà de laquelle la différence de longueur de chemin entre leur diamètre et leur demi-périmètre devient suffisamment faible pour que la fissure préfère contourner la charge plutôt que la traverser.

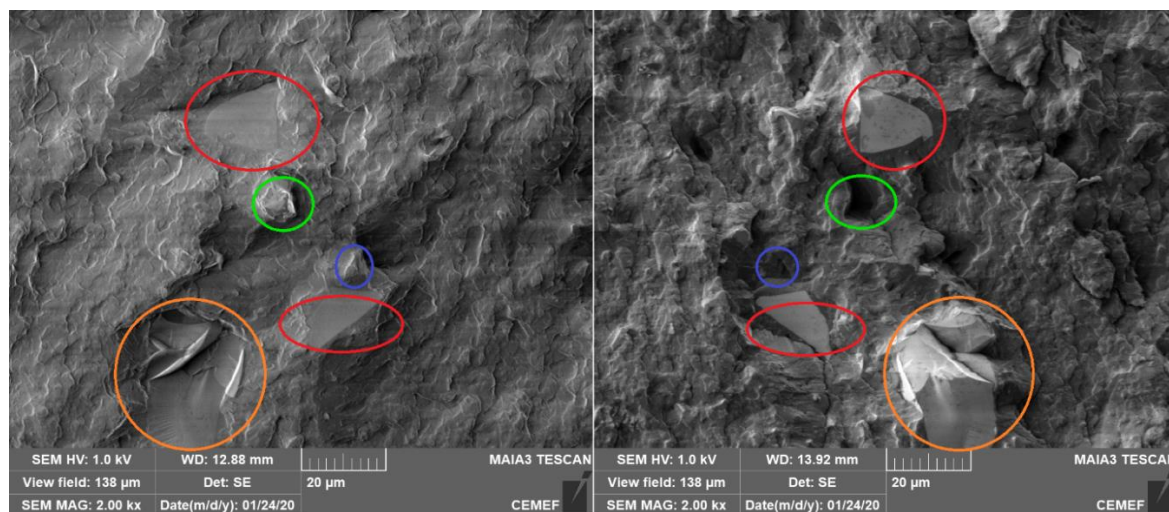


Figure 4.18 : Images miroir du faciès de rupture d'un composite DMG40 après 10 000 cycles

Ces images montrent par ailleurs que même si l'interface a été a priori dégradée, de la matrice reste accrochée aux charges qui ont été arrachées. Ce faciès correspond à une rupture cohésive, par opposition à une rupture adhésive pour laquelle la fissure se propage directement à l'interface. Bascom [Bas75] a notamment confirmé que les ruptures adhésives n'avaient lieu que lorsque la surface des renforts était mal préparée et que l'interface résultante était de mauvaise qualité. Cela confirme les résultats du modèle de Turcsányi, à savoir que l'interphase, bien qu'endommagée, reste tout de même de qualité satisfaisante après 10 000 cycles. De plus, cela fait écho aux résultats des simulations sur la répartition des contraintes dans le composite. Il a été relevé que les zones les plus contraintes par un cycle thermique se situent à proximité mais pas au contact direct de l'interface charge-matrice. Observer une fissure se propager dans la matrice autour d'une charge va dans le sens de cette hypothèse.

IV.5) Hypothèse de scénario de vieillissement du composite

Les informations recueillies lors des différents essais décrits dans ce chapitre permettent de proposer un scénario d'endommagement des composites dentaires par thermocyclage. Deux phases semblent se distinguer. Au cours des 4 800 premiers cycles au moins, seule la matrice semble impactée. Des phénomènes d'hydrolyse, de gonflement par infiltration d'eau, entre autres, détériorent ses propriétés. En revanche, à ce stade, la matrice semble jouer un rôle de tampon en protégeant les charges et leur interface, dans un premier temps. Le transfert des efforts de la matrice aux charges est donc toujours efficace, et celles-ci jouent effectivement leur rôle de renfort. D'autre part, le polymère réticulé offre un réseau dense peu sensible aux dégradations hydriques. Dans son étude, Ghavami [Gha18] a même mesuré que le degré de conversion d'un composite industriel continuait d'augmenter au cours des 4 000 premiers cycles d'un thermocyclage grâce à l'absorption de molécules d'eau (complément de la phase de 24h dans l'eau distillée à 37 °C post-polymérisation). Ce phénomène de réticulation tend à accroître les propriétés mécaniques du polymère. Il entre donc en concurrence avec la dégradation hydrique de la matrice, ce qui limite d'autant plus ses effets. Le paramètre du modèle de Turcsányi, ainsi que les images obtenues au MEB et au rugosimètre confirment que l'interface est toujours de bonne qualité après 4 800 cycles.

Cependant, le thermocyclage, qui provoque une succession de contractions et de dilatations thermiques, contraint le composite. Notre étude numérique a notamment révélé que les zones les plus contraintes se situent proche de l'interface charge-matrice, sans être toutefois à son contact direct. C'est dans ces régions que des micro-fissures sont le plus susceptible de s'amorcer. Elles sont autant

de portes d'entrée possibles pour l'eau dans le composite. Des phénomènes de plastification de la matrice sont aussi fréquents [Wil52].

Entre 4 800 et 10 000 cycles, l'eau a suffisamment imprégné la matrice pour atteindre les interphases charge-matrice, caractérisées par un taux de silanes important. Ces derniers sont issus du traitement de silanisation des charges pour améliorer leur adhésion à la matrice, mais sont en contrepartie très peu résistants à l'hydrolyse [Ili09bis, Mor14]. Une fois que l'interphase a commencé à être touchée, la dégradation du composite tend à s'accélérer de manière importante. Ceci est visible sur les propriétés macroscopiques, et confirmé par l'analyse du modèle de Pukánszky. La dégradation est d'ailleurs plus rapide pour les taux de charges les plus élevés, puisque la part d'interphase par rapport à la matrice est, de fait, plus élevée. L'hydrolyse de l'interphase entraîne sa fragilisation, ce qui aboutit à un nombre plus important d'arrachement de particules lors de la propagation de la fissure provoquée par un test de flexion. En revanche, si ce changement de comportement apparaît entre 4 800 cycles et 10 000 cycles dans nos essais, il est impossible de déterminer avec précision le nombre maximal de cycles pour lesquels l'interphase semble globalement épargnée. Il aurait fallu pour cela réaliser d'autres tests pour des niveaux de vieillissement supplémentaires compris entre T5 et T10.

Il est important de garder en mémoire que ces conclusions sont valables pour la résine étudiée (DMG) et les paramètres de vieillissement choisis. Les revues bibliographiques ont montré que les conditions expérimentales influencent grandement les résultats. S'il est probable que les mécanismes globaux de dégradation se conservent d'un composite à l'autre, surtout pour des composites qui possèdent des charges silanisées, il faut cependant éviter toute extrapolation intempestive à d'autres matériaux. Cette remarque concerne surtout un éventuel nombre « absolu » de cycles qui séparent les deux phases de vieillissement. La valeur autour de 5 000 obtenue dans cette étude concerne un composite DMG sollicité par des cycles 30''/30'' entre deux bains à 5°C et 55°C.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'impact du vieillissement par thermocyclage sur les propriétés élastiques des composites DMG. Dans un premier temps, une étude bibliographique a révélé qu'aucun consensus n'existait sur les conditions à appliquer aux résines dentaires pour des protocoles de vieillissement accéléré. Les conditions de thermocyclages que nous avons appliquées ont donc été choisies après vérification, à l'aide d'un modèle numérique, que les temps d'immersion dans chaque bain (20 secondes suivies de 10 secondes de transfert) étaient suffisantes pour atteindre les températures cibles (5 °C et 55 °C) au cœur du matériau. Après de telles périodes, les contraintes et les déformations dues au choc thermique n'évoluent plus.

Une campagne de thermocyclage a été effectuée pour les huit taux de charges du composite DMG. Chaque matériau a été thermocyclé 1 000, 4 800 et 10 000 cycles, et les résultats d'essais de flexion ont été comparés à ceux des composites non-vieillis. Ces données expérimentales ont tout d'abord permis de valider à nouveau le modèle de Turcsányi, testé initialement pour des matériaux non-vieillis dans le chapitre 3. Le complément de ce modèle par la formule de Pukánszky a également permis de calculer la limite d'élasticité de l'interphase charge-matrice des composites pour chaque niveau de vieillissement.

Il est apparu que les différentes phases du composite ne vieillissent pas à la même vitesse. D'un côté, les propriétés de la matrice décroissent de manière assez linéaire, si l'on s'en tient en tout cas aux niveaux de vieillissement testés. Sa dégradation est vraisemblablement due à l'absorption d'eau qui hydrolyse et fait gonfler le polymère. L'interphase semble, quant à elle, épargnée pendant les 4 800 premiers cycles de notre étude. La matrice semble jouer un rôle de tampon protecteur pendant cette première phase. En revanche, entre 4 800 et 10 000 cycles, l'eau atteint l'interphase charge-matrice qui est très sensible à l'eau. L'hydrolyse des silanols se fait alors rapidement, ce qui a pour effet de faire plonger la limite d'élasticité de l'interphase beaucoup plus rapidement et dans des proportions plus importantes que celle de la matrice seule. La dégradation globale du composite s'en trouve donc elle aussi accélérée.

Des observations au MEB et au rugosimètre optique permettent de valider ces hypothèses. Elles montrent en effet que le nombre d'arrachement de particules sur les échantillons les plus vieillis (10 000 cycles) et cassés en flexion est nettement plus important que pour des échantillons non-vieillis. Cela témoigne d'une dégradation de l'interphase. Au MEB, la plupart des particules arrachées apparaissent cependant recouvertes de matrice. La propagation de la fissure s'effectue donc à proximité de l'interface mais pas à son contact direct. Ces observations vont de pair avec les simulations numériques d'un cyclage thermique appliqué à une barrette de composite fictif. Les zones de surcontraintes sont en effet localisées proches mais à distance des interfaces charges matrices. Ces zones sont les plus susceptibles d'être abîmées mécaniquement par les chocs thermiques, et donc fragilisées. Elles ne s'opposent alors plus efficacement à la propagation d'une fissure.

Chapitre 5 : Utilisation d'un modèle numérique de prédiction des propriétés du composite

Introduction

Dans une perspective industrielle, le développement d'un modèle numérique appliqué aux composites dentaires serait d'une grande utilité. Il permettrait de rendre les phases de tests expérimentaux plus rapides et moins coûteuses lors du développement de nouveaux matériaux dentaires. Connaissant les propriétés des charges et le traitement de surface qui leur est appliqué, tester les propriétés de la matrice devrait permettre d'estimer celles du composite en fonction de la fraction volumique de charges utilisée. Le chapitre 5 exploite un modèle numérique dans ce but. Une première partie est dédiée à la validation des résultats numériques et à la détermination des paramètres du modèle correspondant aux composites DMG. Nous formulons ensuite un modèle de prédiction du module du composite qui repousse les limites des théories déjà existantes.

I) Présentation de l'environnement logiciel utilisé

I.1) Présentation de la CimLib

Durant cette thèse, nous avons eu recours au modèle numérique développé précédemment par Agbobada [Agb18]. Ce modèle a été codé dans la librairie CimLib [Dig07], développée au CEMEF et écrite en C++. Cette librairie a notamment été choisie pour la liberté d'action qu'elle permet dans la résolution de problèmes mécaniques divers. En particulier pour cette thèse, elle permet de générer facilement des maillages de composites variés. Ce point sera détaillé par la suite. La CimLib utilise des maillages tétraédriques non structurés et la méthode des éléments finis pour résoudre des équations aux dérivées partielles. Les détails techniques des simulations se retrouvent dans les références qui seront citées. Nous nous contenterons de donner dans cette partie les éléments d'explication qui nous semblent essentiels à la compréhension des modélisations que nous avons réalisées et plus spécifiques aux matériaux dentaires.

Les travaux de Agbobada visaient à modéliser le comportement d'un composite dentaire depuis sa polymérisation jusqu'à sa sollicitation mécanique. Plusieurs développements ont été nécessaires pour prendre en compte les spécificités de cette application dans une approche multi-échelles. Même si toutes les fonctionnalités n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail, il nous semble important d'en rappeler les principes.

I.2) Simulation du comportement d'un composite dentaire

La simulation du comportement mécanique d'un composite dentaire doit prendre en compte plusieurs phénomènes qui lui sont propres. Il faut tout d'abord décrire correctement les effets de la polymérisation matricielle. Celle-ci joue un rôle fondamental sur les contraintes résiduelles, les propriétés mécaniques et le retrait de polymérisation notamment. La résolution mécanique du problème est ensuite effectuée selon certains modèles visco-élastiques. Ce modèle numérique peut

ainsi être vu comme une structure modulaire dont certaines fonctionnalités sont indépendantes et peuvent être activées ou non selon ce que l'on cherche à modéliser (Figure 5.1).

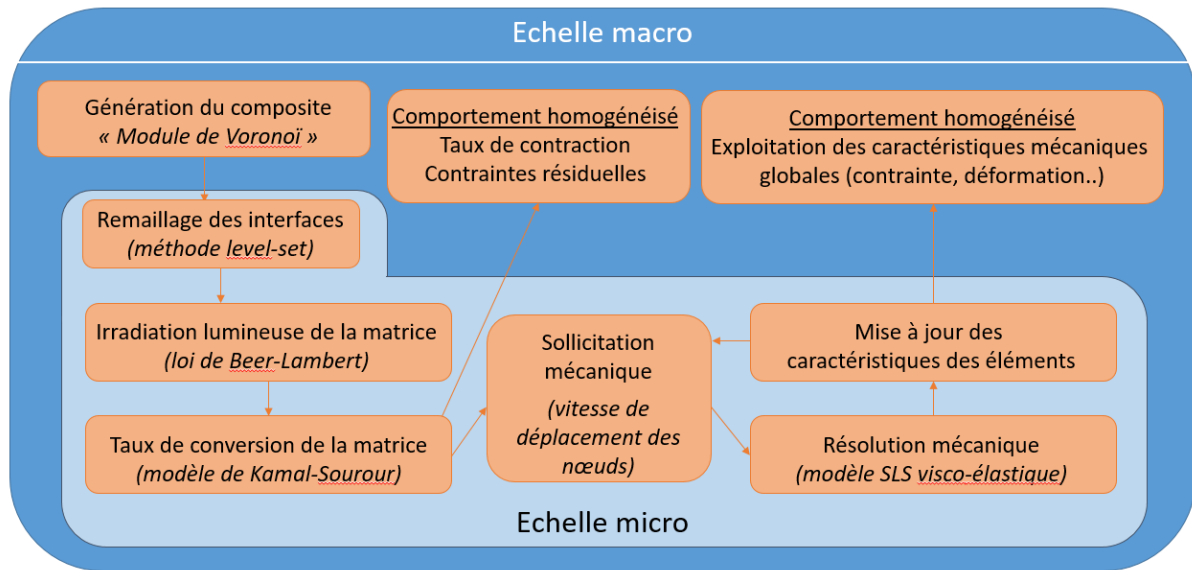


Figure 5.1 : Schéma du fonctionnement modulaire du modèle numérique utilisé pour simuler le comportement de composites dentaires

1.2.1) Résolution thermique du problème

Dans la littérature [Li12, Chu11, Dej15], le choix qui est fait classiquement pour modéliser la contraction liée à la polymérisation d'un composite, dentaire en particulier, repose sur une astuce numérique qui consiste à jouer sur la température du milieu ambiant par le biais du coefficient de dilation thermique. Une diminution bien choisie de la température a pour effet de contracter le matériau et inversement de le dilater quand on l'augmente. Toutefois, la réaction de polymérisation est exothermique. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à l'apparition de contraintes résiduelles, il est important de prendre l'ensemble des phénomènes en considération, et notamment l'activation de la réaction par une source d'illumination. C'est l'approche qui a été choisie par Agbobada.

Le modèle prévoit en effet de pouvoir simuler l'étape de polymérisation d'un échantillon de matrice ou de composite, avant de lui appliquer une éventuelle sollicitation mécanique. Pour cela, la phase d'irradiation par des photons est simulée et appliquée sur une des faces de l'échantillon par exemple (si celui-ci est cubique) pendant une durée donnée (décomposée en un certain nombre de pas de temps). La diffusion de la lumière dans l'épaisseur de l'échantillon est modélisée à l'aide de la loi de Beer-Lambert [Ema05]. Celle-ci relie de façon empirique l'atténuation d'un faisceau de lumière aux propriétés du milieu qu'il traverse et à l'épaisseur de matière traversée. Cette lumière active des radicaux dont la concentration est imposée constante durant toute la phase d'illumination (on suppose ainsi que les radicaux consommés lors de la polymérisation de la résine sont compensés par ceux activés par la source lumineuse).

Les radicaux déclenchent quant à eux la réaction cinétique de polymérisation de la matrice. Cette réaction a été codée à partir du modèle de Kamal-Sourour [Kam73]. Celle-ci progresse alors selon des dynamiques de convection-diffusion contrôlées par l'avancement de la réaction, le taux de conversion maximum qu'il est possible d'obtenir, mais aussi le retrait de polymérisation et la température. Dans un premier temps, à chaque pas de temps et en l'absence de toute sollicitation mécanique, toutes ces variables (intensité de la lumière, température, retrait, degré de conversion) sont calculées à chaque nœud du maillage.

Cette pratique permet de rendre compte de l'évolution de l'état de la matière lors de la polymérisation par la lumière bleue des résines. Elle suppose aussi que la réaction s'arrête en même temps que la source de lumière s'éteint. Nous avons vu dans la réalité que la polymérisation était complétée par une journée d'immersion dans l'eau distillée. Par ailleurs, cette approche nécessite de connaître certains paramètres du polymère et des charges (conductivité thermique, etc.) que nous ne pouvons qu'approximer pour les matériaux DMG.

Par la suite et pour l'application que nous en faisons, nous « bloquons » cette résolution thermique de plusieurs façons. Le degré de conversion maximal est considéré comme nul (aucune polymérisation possible) et la source d'illumination est supprimée, en intensité comme en durée. En contrepartie, les propriétés de la matrice qui sont renseignées sont celles du matériau polymérisé mesurées expérimentalement. Cet état de matière est considéré comme stable durant toute la simulation.

1.2.2) Génération du composite et du maillage

Un échantillon de composite modélisé est composé de deux phases : les charges et la matrice. Ces deux phases sont chacune considérées comme homogènes, tant chimiquement qu'au niveau de leurs propriétés mécaniques. L'interface est supposée parfaite et infiniment fine (adhésion parfaite entre les charges et la matrice).

La génération des charges se fait en suivant un diagramme de Voronoï. Mathématiquement, celui-ci découpe un volume en polyèdres contenant chacun un unique « germe ». Un polyèdre associé à un germe regroupe l'ensemble des points qui sont plus proches de ce germe que de n'importe quel autre (Figure 5.2).

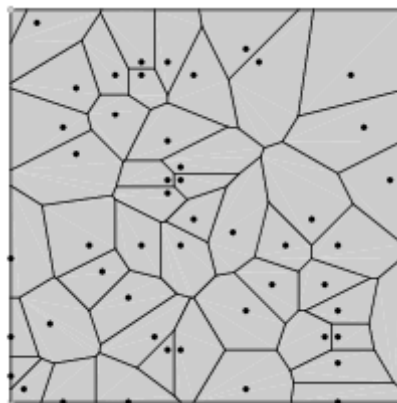


Figure 5.2 : Exemple d'un diagramme de Voronoï en deux dimensions [mat21]

Numériquement, la génération des charges se fait en générant un nombre N_f de points aléatoirement dans le cube. Un découpage de Voronoï en trois dimensions est effectué ; on obtient alors un espace artificiellement découpé en N_f charges pour un taux de charges du composite de 100%. Un deuxième paramètre d_f est renseigné. Celui-ci désigne l'épaisseur rognée sur chaque charge, à partir de sa surface, et remplacée par de la matrice. d_f correspond donc à la demi-épaisseur de matrice entourant les charges. Plus ce paramètre augmente, plus le taux de charges diminue. Pour une demi-épaisseur fixée, plus N_f est élevé, plus le taux de charges est faible (car celles-ci sont alors plus petites).

Cette méthode génère ainsi des charges de taille et de forme aléatoires, séparées par une épaisseur constante de matrice (Figure 5.3). Dans la pratique, on génère un cube dont les dimensions sont deux fois plus grandes que celles voulues (taille 2000^3 vs 1000^3 (sans dimension)) dont on ne conserve par la suite que le centre. Ce procédé vise à éviter des effets de bords qui rendraient la répartition des particules inhomogène en bordure du cube.

Il n'est pas possible d'estimer simplement la fraction volumique de charges à partir des paramètres de la distribution (N_f et d_f). Par exemple, une approximation de la forme des charges par des sphères surestime le taux de charges, tandis qu'une approximation par des cubes le sous-estime (observations issues des comparaisons entre les calculs théoriques et les maillages générés). Le taux de charges est donc déterminé grâce au logiciel Paraview (*Sandia National Lab, Kitware Inc, Los Alamos National Labss, Etats-Unis*) (procédure dans l'annexe 5.1). Cette mesure est faite pour chaque génération de maillage a posteriori.

Pour créer un cube de matrice seule, cette technique est aussi utilisée car, en pratique, le code de calcul impose de générer au moins deux charges (pour que le modèle puisse calculer une distance entre elles sans erreur). En générant deux charges espacées d'une distance suffisamment grande, le cube central de dimensions 1000^3 est ainsi une zone sans charge.

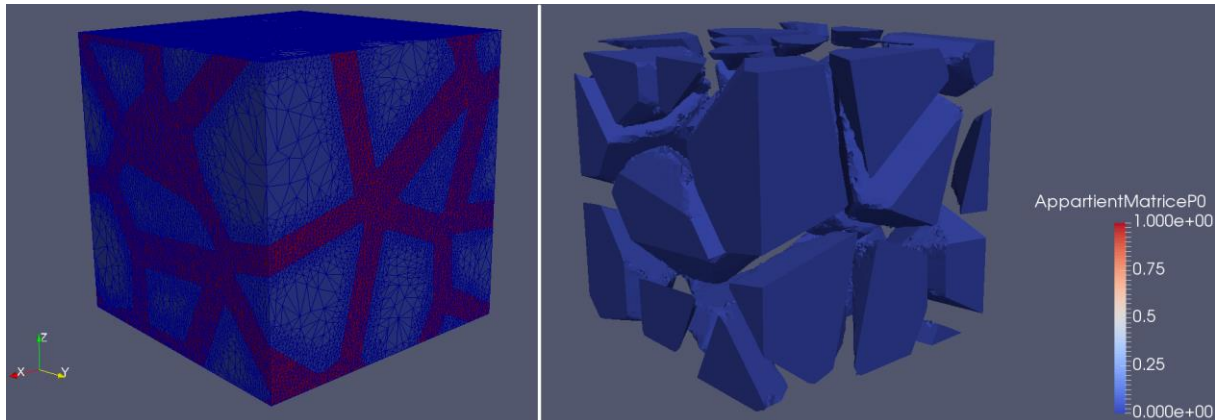


Figure 5.3 : Images obtenues avec Paraview d'un cube de composite dont les charges sont en bleu et la matrice en rouge. Sur l'image de gauche, le maillage est visible. À droite, la matrice a été retirée pour la visualisation des charges.

Les tailles des mailles du maillage ne sont pas homogènes dans tout l'échantillon. En effet, des mailles fines sont nécessaires proches des interfaces. Des concentrations de contraintes locales peuvent apparaître particulièrement dans ces zones et nécessitent un nombre de nœuds important à proximité. En revanche, dans l'épaisseur des charges et de la matrice, le matériau se comporte plutôt comme une phase homogène. Ces zones loin des interfaces peuvent donc être maillées plus grossièrement (Figure 5.3).

Les maillages sont générés par une librairie indépendante appelée *mtc*, développée par Coupez et Guau [Cou00, Gru04, Gru05]. La parallélisation des algorithmes s'appuie sur les développements de Digonnet et Mesri [Dig01, Dig07, Mes08]. Les détails techniques de la génération du maillage ne sont pas abordés par la suite mais peuvent se retrouver dans les références évoquées ci-dessus.

Plusieurs fonctions de remaillage sont appelées lors de la génération du composite. Elles sont basées sur la méthode level-set [Cop17, Ber08, Sha15]. Celle-ci permet notamment d'approcher précisément les interfaces définies par le diagramme de Voronoï grâce à des fonctions de calcul des distances à ces interfaces. Dans CimLib, nous préférons représenter les interfaces de manière implicite, avec une fonction level-set (distance signée) définie aux nœuds du maillage et dont l'isovaleur 0 représente l'interface [Zar12]. De nouveaux nœuds sont définis sur ces interfaces (lorsque la fonction distance est nulle). Ainsi le maillage défini ne comporte que des éléments tétraédriques appartenant entièrement à la matrice ou entièrement aux charges. L'interface charge-matrice est représentée par un ensemble de faces (2D) d'éléments. La zone de raffinement local est modifiable par un simple paramètre dans le code. Il en va de même pour les différents critères de qualité du maillage dans cette

zone d'interface (largeur maximale des mailles, hauteur minimale, facteur de forme...). Une fois le remaillage initial effectué, aucun autre remaillage n'est effectué au cours de la simulation.

1.2.3) Comportement mécanique

1.2.3.a) Résolution du problème

Les charges sont décrites comme purement élastiques. Leur comportement est régi par une loi de Hooke classique.

En ce qui concerne la matrice, la résolution mécanique du problème est effectuée en utilisant une formulation incrémentale mixte de visco-élasticité linéaire. Une de ses particularités est d'utiliser l'état du matériau au pas de temps précédent pour calculer les matrices tangentes de l'algorithme, et en déduire ainsi l'état au pas de temps suivant. C'est une méthode implicite. Elle permet de diminuer le coût de calcul en augmentant le nombre de variables internes.

La viscoélasticité linéaire est modélisée par un modèle Solide Linéaire Standard (SLS) composé d'une branche unique purement élastique à laquelle on peut ajouter autant de branches viscoélastiques que souhaité (Figure 5.4). Ce modèle est aussi appelé série de Prony. La partie élastique est représentée par un ressort, tandis que les branches viscoélastiques sont représentées avec des amortisseurs représentent les composantes visqueuses, placés en série avec des ressorts. Cette formulation a été choisie car il est possible d'estimer les coefficients de ce modèle par de simples tests DMA ou de relaxation lorsque le nombre de branches viscoélastiques reste relativement faible [Dau03, Sae16, Son16].

Numériquement, la formulation « mixte » vient du mode de résolution, avec une série de Prony pour la partie déviatorique du problème (module de cisaillement G), et une autre pour la partie sphérique (module d'élasticité isostatique K). Les modules peuvent être exprimés en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson par les équations (5.1) et (5.2). Beaucoup de polymères simples ont un coefficient de Poisson proche d'un tiers. Dans ce cas, K et G valent respectivement E et $3E/8$.

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (5.1)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (5.2)$$

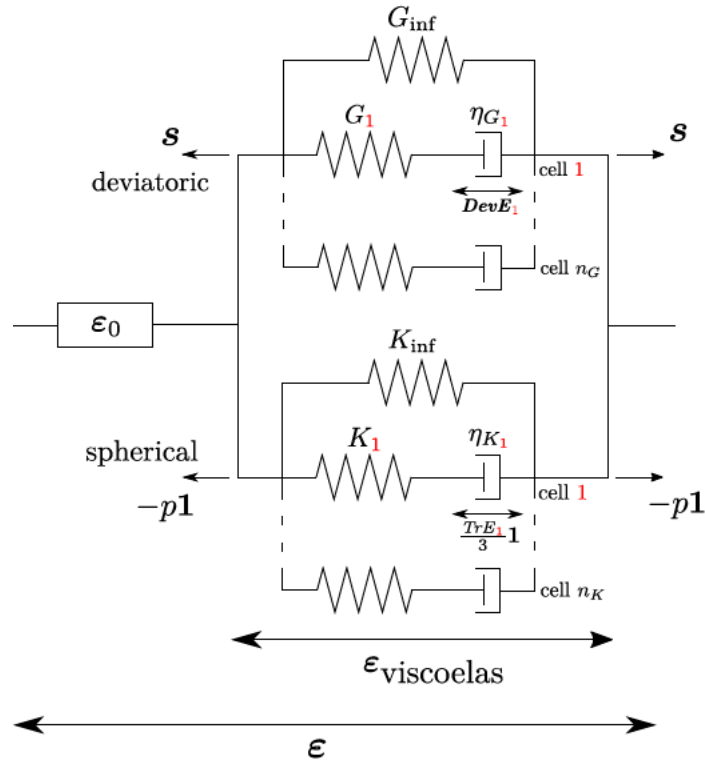


Figure 5.4 : Schéma du modèle de solide linéaire standard utilisé pour la résolution mécanique du problème [Agb18]

Dans la figure ci-dessus :

- ϵ est la déformation
- p est la pression
- $\mathbf{s}$ est la partie déviatorique du tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$
- η est le coefficient de viscosité. Il est relié au temps caractéristique τ par : $\eta = \tau * E$
- n_k est le nombre de branches de Prony. Il vaut 2 dans notre cas
- les G_i et les K_i sont les modules de raideur des différentes branches

À chaque pas de temps, le modèle résout l'équation d'équilibre $div(\boldsymbol{\sigma}) = \underline{f}$, où $\underline{f}$ représente les forces appliquées. En notant $\mathbf{s}^-$ et $d\mathbf{s}$ respectivement le tenseur déviatorique au pas de temps précédent et l'évolution dudit tenseur durant l'incrément, le modèle résout à chaque pas de temps :

$$div(\mathbf{s}^-) + div(d\mathbf{s}) - \nabla p = \underline{f} \quad (5.3)$$

1.2.3.b) Contraintes extérieures

Un cube de taille 1000x1000x1000 est utilisé pour la simulation. Trois faces adjacentes sont utilisées comme plans de symétrie pour empêcher les mouvements de corps rigide (Figure 5.5). Leur point d'intersection est le centre du cube. La sollicitation est imposée sur une quatrième face, sous la forme d'un déplacement imposé en traction ou en compression selon le cas de figure. Celui-ci est identique sur toute la surface de la face. Enfin, les deux faces restantes sont laissées libres de contraintes. Elles peuvent ainsi se déplacer selon l'axe normal à leur surface ce qui permet de conserver, le cas échéant, le volume global du cube (dans le cas d'un matériau incompressible).

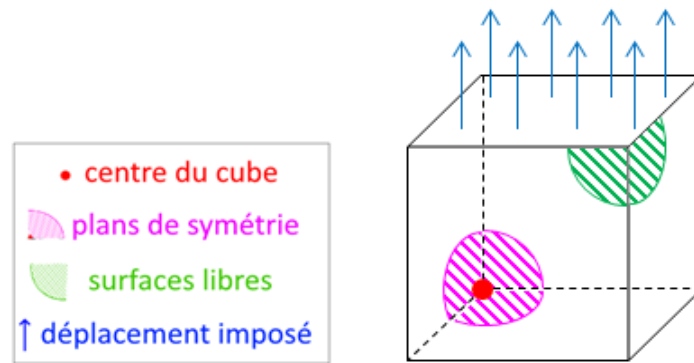


Figure 5.5 : Schéma des conditions limites imposées sur le cube dans le modèle numérique

Le déplacement imposé est adaptable aux besoins de l'utilisateur. Ainsi, les comportements visco-élastiques seront déterminés à partir d'une sollicitation sinusoïdale. Le calcul d'un module élastique sera plutôt déterminé à partir d'un essai de traction simple à vitesse de déplacement constante.

1.2.3.c) Données d'entrée

Le comportement mécanique du matériau est déterminé en renseignant les champs suivants :

- **Mat_Tau1** : temps de relaxation de la première branche de Prony
- **Mat_Tau2** : temps de relaxation de la deuxième branche de Prony
- **Mat_G1** : module déviatorique de la première branche de Prony
- **Mat_G2** : module déviatorique de la deuxième branche de Prony
- **Mat_K1** : module sphérique de la première branche de Prony
- **Mat_K2** : module sphérique de la deuxième branche de Prony
- **Mat_NuInf** : coefficient de Poisson de la matrice
- **Mat_Einf** : module élastique de la branche « infinie », c'est-à-dire sans amortisseur. Lors d'un essai de relaxation en traction, après un temps infiniment long, la contrainte normale dans l'échantillon est la même que celle qui résulterait instantanément d'un échantillon purement élastique de module Mat_Einf
- **Cha_E** : module élastique des charges
- **Cha_Nu** : coefficient de Poisson des charges

1.2.4) Analyse des résultats

Le modèle produit des fichiers *.vtu* qui peuvent être post-traités à l'aide du logiciel *Paraview* [Ahr05, Ayac15]. La fréquence de génération des fichiers de sortie est ajustable. Par ailleurs, un fichier *.txt* est généré contenant la déformation globale et la contrainte globale à chaque pas de temps (choix des variables à l'initiative de l'utilisateur). Ces fichiers permettent un traitement efficace des données.

1.3) Validation du modèle

Les développements numériques réalisés par Agbobada n'ayant pu être testés à grande échelle, nous avons cherché à les valider dans un premier temps tout en apportant quelques corrections au code de calcul au passage. Le modèle a été validé dans plusieurs configurations élastiques ou visco-élastiques. Les configurations utilisées pour ces tests reprennent celles qui seront exploitées pour l'étude plus approfondie.

1.3.1) Matériau purement élastique

Dans un premier temps, un essai de traction simple sur un échantillon de matrice seule est réalisé. Pour ce test, la matrice est supposée purement élastique (aucune composante visqueuse). L'essai est réalisé à vitesse de déplacement constante et les résultats numériques sont comparés à la théorie (loi de Hooke : $\sigma = E * \varepsilon$) pour un module élastique de 10 Gpa. La Figure 5.6 montre l'excellente corrélation entre ces deux séries et permet de valider le modèle numérique pour ce cas purement élastique.

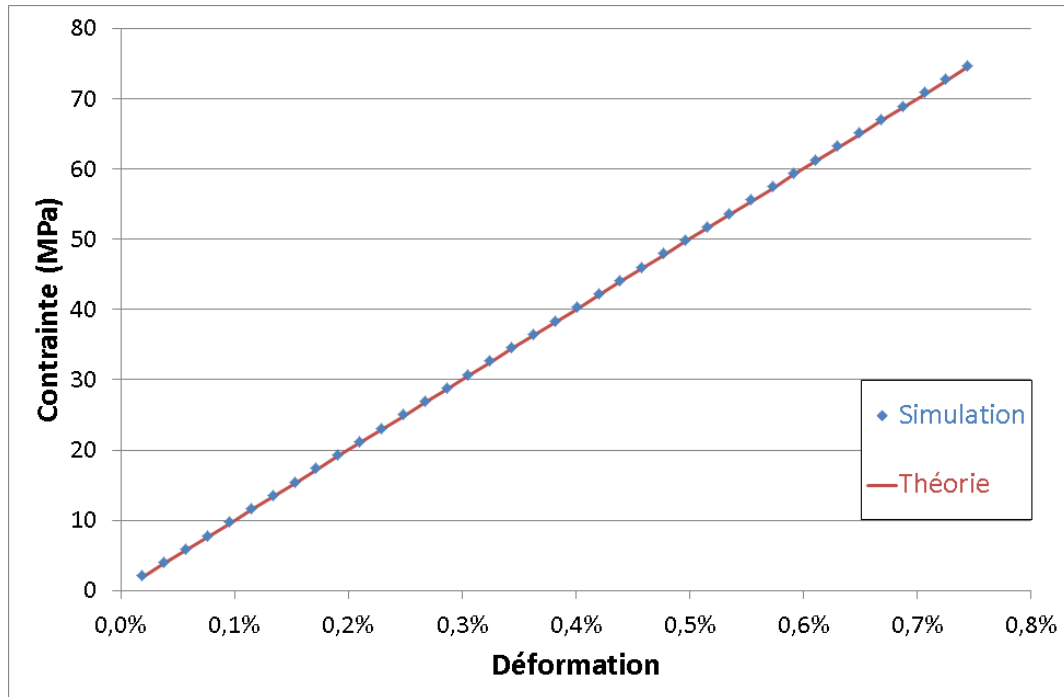


Figure 5.6 : Courbe contrainte-déformation d'un matériau purement élastique obtenue à partir du modèle CimLib, comparée à la théorie (loi de Hooke)

1.3.2) Matériau visco-élastique soumis à un essai de traction-relaxation

Toujours avec un cube de matrice seule, un essai de traction-relaxation est réalisé. Le déplacement de la face mobile est imposé à $0,381875 \text{ mm.s}^{-1}$. Cette vitesse a été choisie pour correspondre à la vitesse de déformation d'un échantillon soumis à un test de flexion dans les conditions de la norme ISO4049. La surface est ensuite immobilisée en position haute, laissant le matériau évoluer librement. Les paramètres matériaux utilisés pour cet essai sont les suivants. Ils sont issus d'un processus d'identification sur des essais expérimentaux, détaillés dans la partie II) de ce chapitre.

- **Mat_Tau1** = 10 s
- **Mat_Tau2** = 119 s
- **Mat_G1** = 271 Mpa
- **Mat_G2** = 153 Mpa
- **Mat_K1** = 102 Mpa
- **Mat_K2** = 57 Mpa
- **Mat_NuInf** = 0,33
- **Mat_Einf** = 938 Mpa

En l'absence de modèle théorique, un autre essai avec les mêmes paramètres matériaux a été réalisé sur Abaqus (Dassault Systèmes, Abaqus 6.14, Providence, RI, USA), modèle éléments finis de

référence dans lequel plusieurs lois de comportement visco-élastiques ont déjà été implémentées. Les simulations diffèrent par le type d'essai. En effet, la simulation Abaqus représente un essai de flexion 3 points. La mise en place est la même que celle décrite dans la section III.5.3 du Chapitre 2, représentative de l'essai de flexion 3 points réel. La contrainte et la déformation sont mesurées à la verticale de la panne centrale, sur la surface sollicitée en traction. Le déplacement de la panne centrale est imposé à 2 mm.min^{-1} comme dans la norme ISO 4049. Celle-ci impose une vitesse de déformation à la zone d'intérêt de $0,381875 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, soit la même que pour l'essai de traction simulé sous CimLib. Les paramètres de comportement du matériau (série de Prony à deux branches visqueuses) sont également les mêmes que ceux renseignés dans la CimLib.

Comparer ces deux simulations à un double objectif. Elles visent d'une part à valider le bon comportement visco-élastique de la matrice sous Cimlib. D'autre part, il s'agit de vérifier si le test de traction sur le cube est bien équivalent au comportement de la zone d'une barrette soumise à un test de flexion 3 points à la verticale de la panne centrale.

La Figure 5.7 montre là aussi, dans le cas de la simulation de l'essai de traction-relaxation, une excellente superposition des données CimLib et Abaqus. L'effet de relaxation des contraintes est correctement modélisé par le modèle CimLib. Le comportement visco-élastique du modèle lors d'un essai de relaxation est ainsi validé. Par la suite, il sera donc aussi pertinent d'utiliser cette modélisation d'essai de traction pour représenter le comportement mécanique de la barrette lors d'un essai de flexion 3 points.

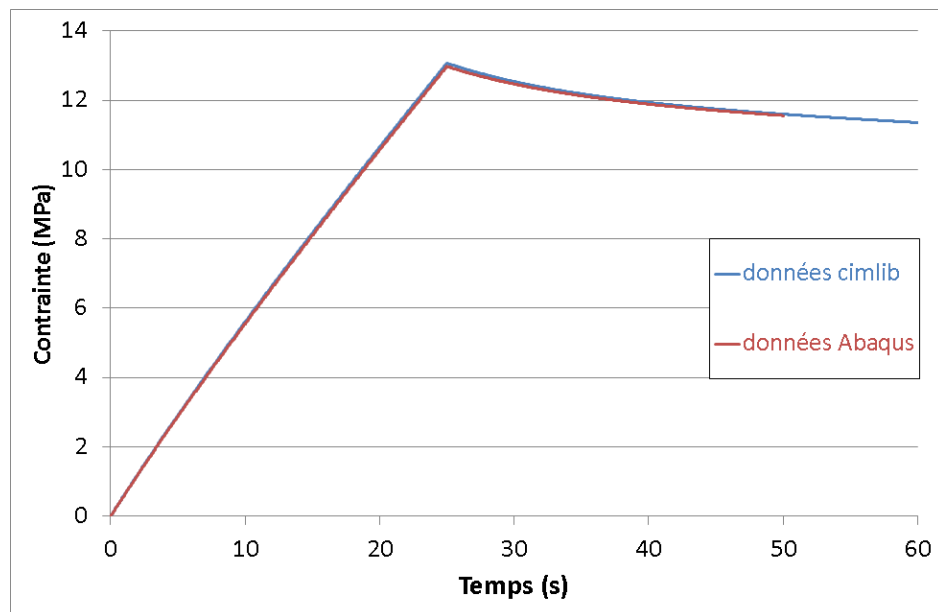


Figure 5.7 : Évolution de la contrainte dans un échantillon de matrice lors d'un essai de traction-relaxation, simulée avec CimLib (courbe bleue) et avec Abaqus (courbe rouge)

1.3.3) Matériau visco-élastique soumis à un essai de DMA

La validation pour les essais DMA a été réalisée par Agbobada [Agb18]. Un essai de DMA correspond à la sollicitation cyclique d'un échantillon de petite taille en faisant varier la fréquence et/ou la température lors de l'essai. La contrainte est calculée en fonction du temps. Numériquement, cet essai est réalisé en imposant un déplacement sinusoïdal sur la face supérieure d'un cube de matrice (Figure 5.5). Les paramètres matériaux utilisés ont été les suivants, définis par Agbobada, qui ne représentent pas le comportement réel du composite DMG :

- **Mat_Tau1** = 0,35 s

- **Mat_Tau2** = 6 s
- **Mat_G1** = 0,239 Mpa
- **Mat_G2** = 1,5 Mpa
- **Mat_K1** = 1,5 Mpa
- **Mat_K2** = 15 Mpa
- **Mat_Nulnf** = 0,33
- **Mat_Einf** = 0,0212 Mpa

Le but de ces simulations est de construire le spectre de relaxation du matériau. En réponse à une sollicitation sinusoïdale, la réponse du matériau est aussi sinusoïdale, caractérisée par une amplitude A et un déphasage φ par rapport à la consigne, dépendant du caractère visco-élastique plus ou moins prononcé du matériau. Ces deux paramètres permettent de calculer le module de conservation (qui caractérise le comportement élastique) et le module de perte (qui caractérise le comportement visqueux) du matériau visco-élastique, noté respectivement G' et G'' (le module complexe vaut $G^* = G' + iG''$) :

$$G'(\omega) = \frac{A}{2} \cos(\varphi) \quad (5.4)$$

$$G''(\omega) = \frac{A}{2} \sin(\varphi) \quad (5.5)$$

L'amplitude et le déphasage, et par conséquent les modules, dépendent de la fréquence de sollicitation. Elle est ici représentée par la pulsation $\omega = 2\pi f$. Dans la pratique, différentes simulations sont effectuées pour des fréquences différentes, permettant de calculer à chaque fois l'amplitude et le déphasage correspondants. On remonte ainsi à l'évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la pulsation de l'essai.

Par ailleurs, il est possible de calculer analytiquement les modules de conservation et de perte en fonction des paramètres du matériau dans une modélisation de solide linéaire standard (SLS) à N branches. Ils valent :

$$G'(\omega) = G_{inf} + \sum_{k=1}^N G_k * \frac{(\omega\tau_k)^2}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (5.6)$$

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^N G_k * \frac{\omega\tau_k}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (5.7)$$

Les comparaisons des résultats numériques et théoriques pour $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont présentées sur la Figure 5.8. Les données sont là encore très similaires, ce qui valide le fonctionnement du modèle pour un matériau viscoélastique en réponse à une sollicitation sinusoïdale.

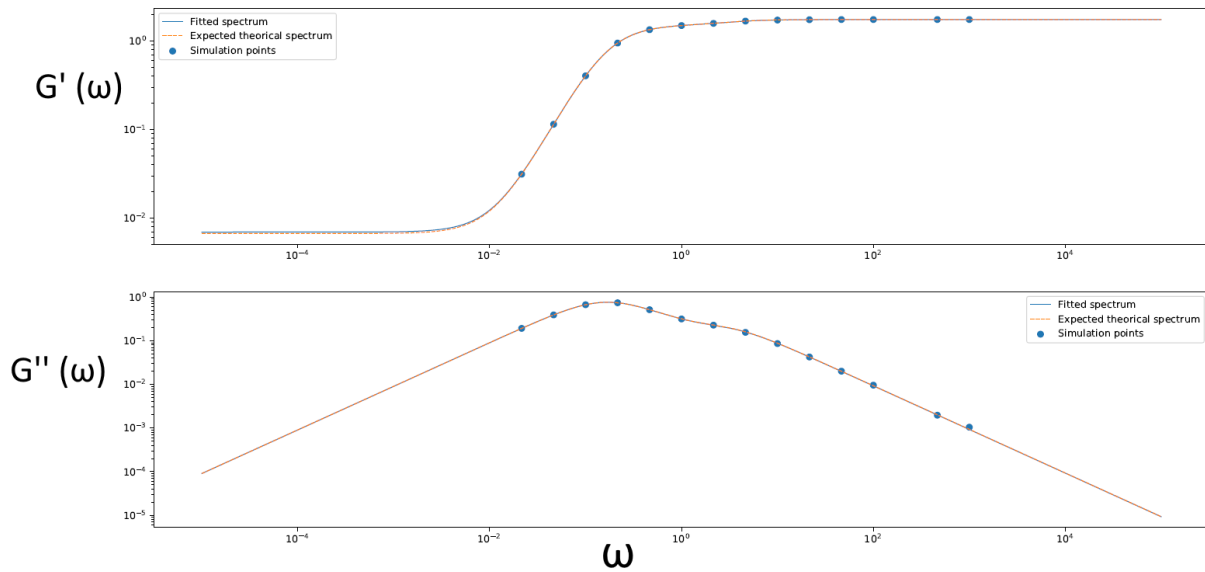


Figure 5.8 : Comparaison des spectres de relaxation de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ entre les résultats des simulations (points bleus) et la théorie SLS (courbe rouge)

II) Détermination des paramètres matériaux à partir de tests expérimentaux

II.1) Description du problème

Le but de cette partie est d'identifier quel modèle est à même de représenter correctement le comportement réel de la matrice DMG et d'identifier les paramètres correspondants. Pour cela, il est nécessaire de tester expérimentalement le matériau. Les essais DMA ne sont pas utilisables car l'augmentation de température de l'échantillon pendant l'essai augmente sa polymérisation, ce qui fait par conséquent varier ses paramètres matériaux.

L'identification est faite à partir d'un test de flexion-relaxation à température ambiante sur un échantillon de matrice seule sollicité en flexion 3 points. Le chargement est effectué à la vitesse 0,75 mm/min jusqu'à atteindre une force de 4 Newtons. On maintient ensuite la panne immobile pendant 4 minutes, ce qui permet de maintenir un niveau de déformation constant. L'évolution des contraintes est observée (Figure 5.9). Le module d'Young correspondant est de 1362 Mpa. Notons que l'acquisition des données expérimentales démarre lorsque le capteur détecte une force de 0,2 N, qu'il associe à un déplacement nul (début de l'essai). Pour améliorer la précision de la modélisation ensuite, l'origine temporelle de la courbe expérimentale a été recalée pour correspondre à une contrainte et une déformation nulle au démarrage de l'essai.

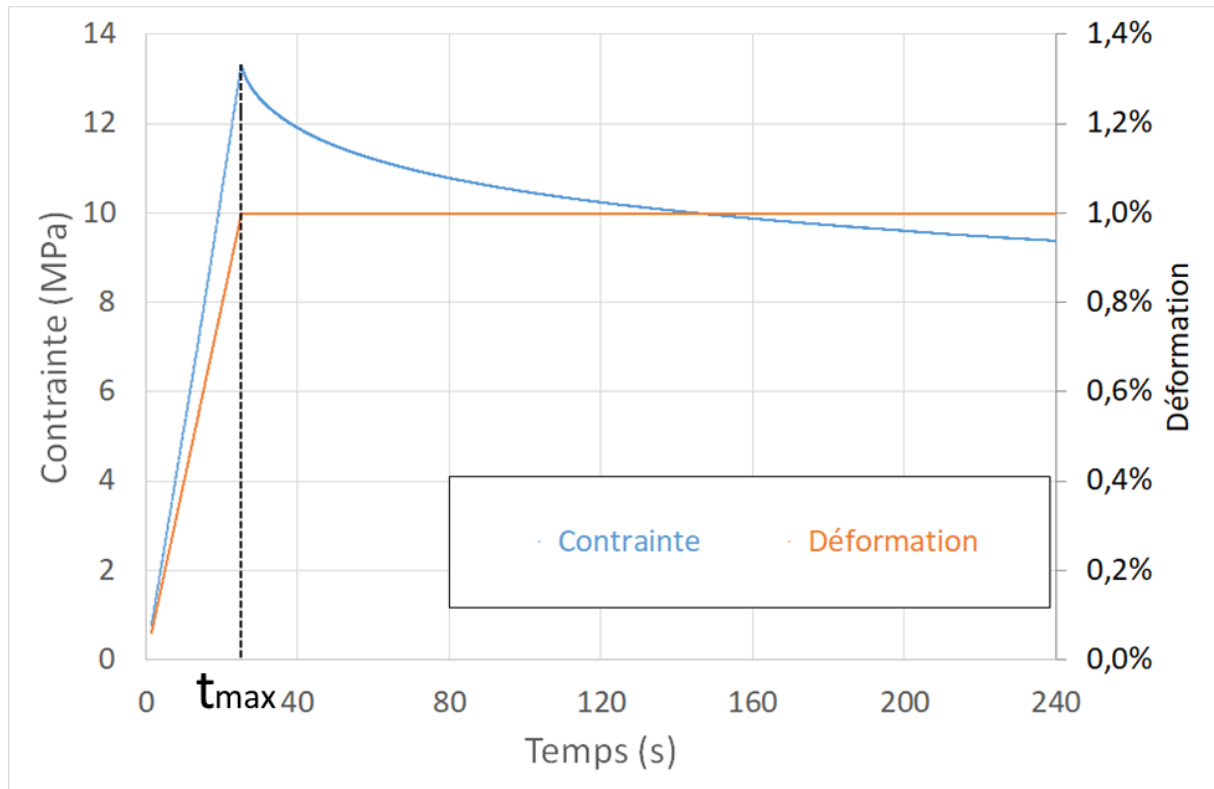


Figure 5.9 : Évolution expérimentale de la contrainte et de la déformation dans la barrette de flexion au cours de l'essai de relaxation

Pour modéliser le comportement, nous avons souhaité tester en premier lieu un modèle de Maxwell généralisé à une branche viscoélastique (modèle de Zener), puis un modèle de Maxwell généralisé à deux branches viscoélastiques, sans séparer les parties sphériques et déviatoriques. La situation est décrite dans la Figure 5.10, où :

- E_{inf} , E_1 et E_2 sont les modules élastiques dans chacune des trois branches
- η_1 et η_2 sont les coefficients de viscosité des deux branches viscoélastiques. Ils sont associés aux temps de relaxation τ_1 et τ_2 .
- σ_{inf} , σ_1 et σ_2 sont les contraintes dans chacune des trois branches
- ε , ε_1 et ε_2 sont les déformations dans chacun des ressorts, respectivement. ε est la déformation totale
- ε_4 et ε_5 sont les déformations dans chacun des amortisseurs, respectivement.

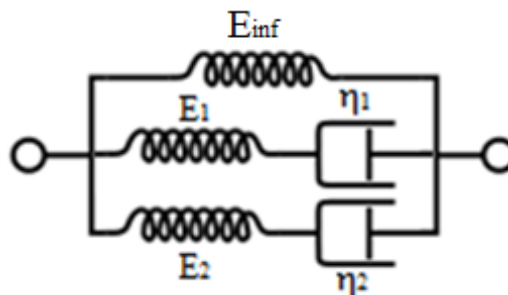


Figure 5.10 : Modèle de Maxwell généralisé à deux branches utilisé pour modéliser le comportement visco-élastique de la matrice

Les contraintes dans deux éléments en série sont identiques. Les déformations dans deux branches en parallèle sont aussi identiques. L'évolution du système est régie par les équations suivantes :

$$\sigma_{inf} = E_{inf} * \varepsilon \quad (5.8)$$

$$\sigma_1 = E_1 * \varepsilon_1 = \eta_1 * \dot{\varepsilon}_4 \quad (5.9)$$

$$\sigma_2 = E_2 * \varepsilon_2 = \eta_2 * \dot{\varepsilon}_5 \quad (5.10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_4 = \varepsilon_2 + \varepsilon_5 \quad (5.11)$$

$$\sigma = \sigma_{inf} + \sigma_1 + \sigma_2 \quad (5.12)$$

II.2) Cas d'un modèle à une branche viscoélastique (modèle de Zener)

Dans le cas d'un modèle à une branche, il est possible de déterminer l'équation du mouvement du système à tout instant (5.13). La démonstration est donnée dans l'annexe 5.2.

$$\left(1 + \frac{E_{inf}}{E_1}\right) * \dot{\varepsilon} + \frac{E_{inf}}{\eta_1} * \varepsilon = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_1} \quad (5.13)$$

Lors de la phase de maintien de la déformation dans un essai de relaxation, il est possible d'exprimer directement l'évolution de la contrainte en fonction du temps (5.14). L'origine temporelle est prise à la fin de la phase de chargement, lorsque la contrainte et la déformation valent respectivement σ_{max} et ε_{max} .

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + (\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max}) * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (5.14)$$

II.3) Cas d'un modèle à deux branches viscoélastiques

Dans le cas d'un modèle à deux branches visco-élastiques, il n'est pas possible de déterminer une équation différentielle unique reliant σ à ε comme dans le modèle de Zener. Pour résoudre le système (8-12), on se place donc directement dans le cas du maintien de la déformation dans un essai de relaxation. La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est alors nulle, et la déformation est constante et vaut ε_{max} . La résolution du système aboutit à l'équation suivante qui détermine l'évolution de la contrainte dans l'échantillon en fonction du temps (5.15).

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5.15)$$

A et B sont des constantes dépendant des conditions expérimentales. Pour les trouver, on regarde les valeurs de la contrainte à l'origine de la phase de relaxation, puis au bout d'un certain temps relativement éloigné de l'origine (par exemple 100 s). On peut alors déterminer l'expression des constantes par les équations (5.16) et (5.17).

$$A = \frac{\sigma_{max} * \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right) - \sigma_{100} + E_{inf} * \varepsilon_{max}(1 - \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right))}{\exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right)} \quad (5.16)$$

$$B = \frac{\sigma_{max} * \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right) - \sigma_{100} + E_{inf} * \varepsilon_{max}(1 - \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right))}{\exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right)} \quad (5.17)$$

II.4) Résolution pendant la phase de relaxation : détermination du nombre de branches viscoélastiques

Le solveur intégré au logiciel Excel (méthode gradient, GRG non-linéaire) a été utilisé pour trouver les paramètres des modèles à une et deux branches présentés ci-dessus. La seule contrainte imposée est que la somme des modules élastiques doit être égale à la pente de la droite de la courbe contrainte-déformation expérimentale pendant la phase de chargement, soit 1362 Mpa aux arrondis près. Notons que la méthode d'optimisation basée sur les gradients ne permet toutefois pas d'assurer l'unicité de solution. Plusieurs optimisations avec des valeurs initiales des paramètres différentes ont été réalisées de façon à limiter au maximum ce phénomène, sans toutefois l'exclure entièrement.

E_{inf} (Mpa)	951	η_1 (s.Mpa)	20635
E_1 (Mpa)	410	τ_1 (s)	50

Tableau 5.1 : Paramètres matériaux après optimisation pour modéliser la phase de relaxation dans le cas d'un modèle de Zener

E_{inf} (Mpa)	896				
E_1 (Mpa)	304	τ_1 (s)	10	η_1 (s.Mpa)	2994
E_2 (Mpa)	163	τ_2 (s)	114	η_2 (s.Mpa)	18540

Tableau 5.2 : Paramètres matériaux après optimisation pour modéliser la phase de relaxation dans le cas d'un modèle de Maxwell généralisé à deux branches viscoélastiques

Les courbes obtenues avec les paramètres du Tableau 5.1 et du Tableau 5.2 sont présentées dans la Figure 5.11. Il apparaît qu'une branche viscoélastique n'est pas suffisante pour approcher avec précision l'évolution de la relaxation de contraintes d'une matrice dentaire avec le temps. En revanche, les courbes bleue (expérience) et grise (modèle à deux branches) sont quasiment confondues. Cela signifie que coefficients de viscosité suffisent à obtenir une très bonne corrélation avec l'expérience. L'ajout d'une troisième branche n'apporterait que peu de précision supplémentaire pour un temps de calcul plus important.

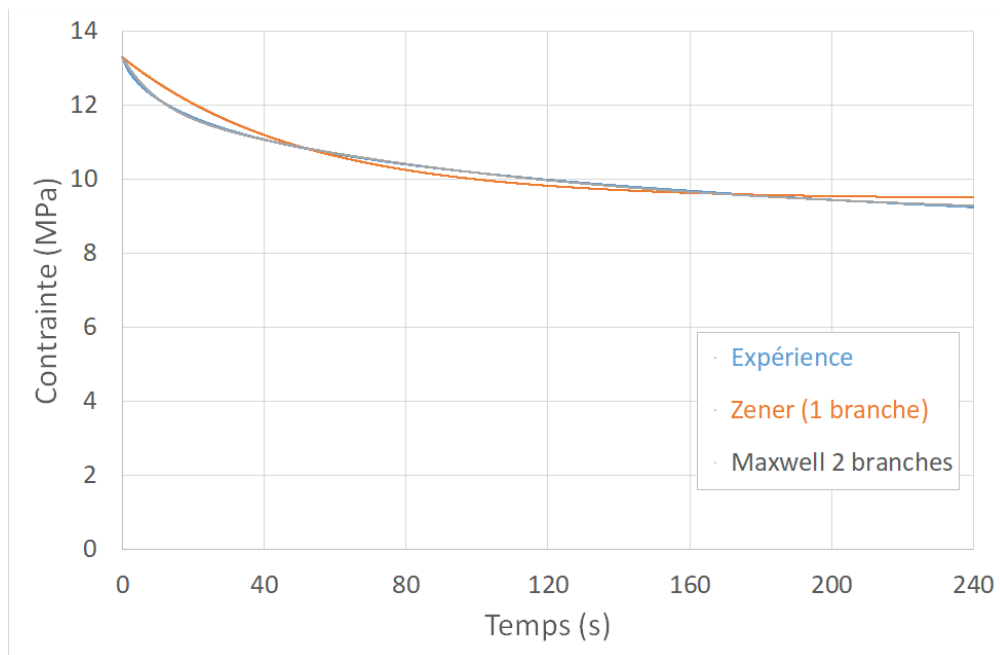


Figure 5.11 : Comparaison des évolutions de la contrainte réelle et de la contrainte modélisée par des modèles de Maxwell généralisés à 1 ou 2 branches viscoélastiques

II.5) Influence de la vitesse de déformation

L'approche détaillée ci-dessus a permis de déterminer que deux branches viscoélastiques étaient nécessaires et suffisantes pour modéliser correctement le comportement de la matrice DMG. Cependant, elle présente plusieurs limites. La principale est que la modélisation du comportement débute au moment du maintien de la déformation sans prendre en compte l'historique de chargement. Cela aboutit à une expression de la contrainte où la vitesse de déformation n'intervient pas. Or le temps de relaxation calculé pour la première branche est de 10 secondes. Les effets visqueux ne sont donc pas négligeables pendant la phase de chargement qui dure 25 secondes. Des simulations ont été effectuées sur CimLib avec les paramètres du Tableau 5.2 pour différentes vitesses de déformation lors du chargement (Tableau 5.3). Les résultats sont présentés dans la Figure 5.12.

Nom de l'essai	Vitesse de déformation (s^{-1})	Temps de chargement (s)
Vitesse x1	-0,381875	25
Vitesse x2	-0,76375	12,5
Vitesse x4	-1,5275	6,25
Vitesse x8	-3,055	3,1
Vitesse x32	-12,22	0,8

Tableau 5.3 : Description des essais de relaxation simulés pour différentes vitesses de déformation

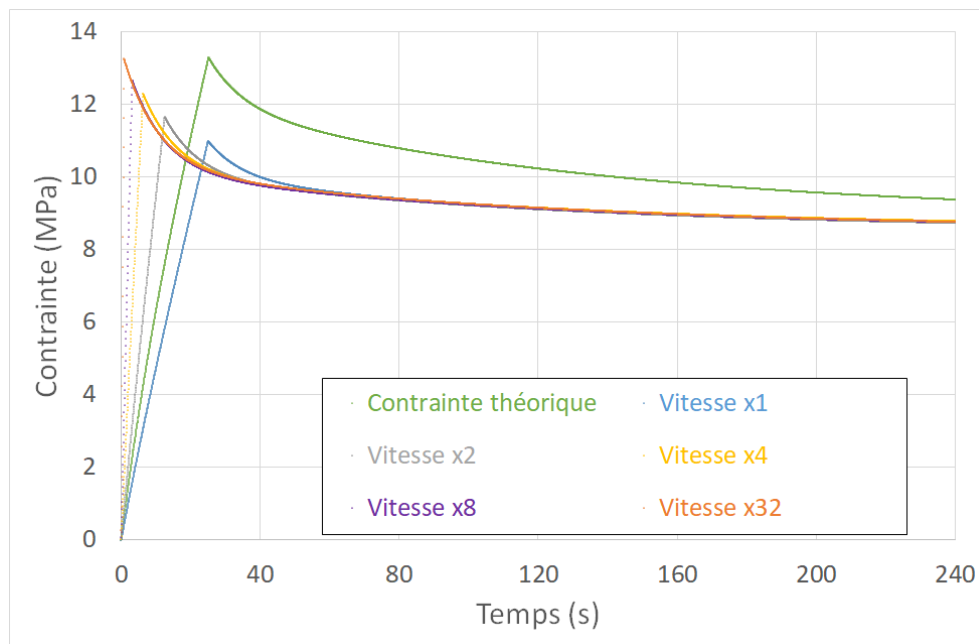


Figure 5.12 : Comparaison de l'évolution des contraintes sous CimLib pour différentes vitesses de déformation

La courbe verte est l'évolution théorique de la contrainte construite à partir de l'équation (5.15) et du système (5.8)-(5.12). Il apparaît qu'aucune des configurations numériques ne modélise correctement la phase de relaxation de contraintes lorsque l'on prend en compte la phase de chargement. En particulier :

- Lorsque la vitesse de déformation correspond à la vitesse expérimentale (*courbe bleue*), la contrainte théorique maximale n'est pas atteinte.
- Lorsque la vitesse de déformation augmente, c'est-à-dire qu'on se rapproche d'une déformation instantanée, la contrainte maximale se rapproche de celle atteinte en réalité. Elle est atteinte pour un temps de chargement de 0,8 secondes. En effet, pendant ce laps

de temps ($\tau_1=10s \gg 0,8s$), les effets visqueux n'ont pas le temps de s'exprimer et le comportement peut être assimilé à celui d'un matériau purement élastique.

- Pour toutes les vitesses de déformation, la relaxation des contraintes paraît néanmoins trop rapide par rapport à ce qu'elle est en réalité. En particulier, la contrainte « à l'infini » théorique est atteinte plus rapidement que ce que la contrainte de temps de la deuxième branche ($\tau_2=114s$) ne le laissait présager.

II.6) Approche infinitésimale

Les points mentionnés ci-dessus indiquent qu'il est incorrect de considérer la phase de chargement comme purement élastique linéaire ; des phénomènes visqueux interviennent avant la phase de relaxation de l'essai. Afin de les prendre en compte dès la phase de chargement, une approche infinitésimale de l'essai a été utilisée. Le comportement de la matrice est ainsi la conséquence d'une succession de déformations $d\varepsilon$, pendant une durée dt , qui ont chacun augmenté la contrainte de $d\sigma$. Puisque dt est très faible devant les temps de relaxation du modèle, le déplacement est considéré comme purement élastique pendant cette phase de chargement. Les contraintes induites par ce petit déplacement se relaxent alors selon la même évolution que celle décrite par l'équation (5.15). Si l'on considère l'échantillon au N-ième intervalle dt , sa contrainte globale est la somme du chargement linéaire effectué depuis Ndt , et des contraintes en train de se relaxer des $N - 1$ chargements précédents. Les effets visqueux interviennent donc dès les premières secondes de sollicitation du matériau.

La logique de résolution est représentée sur la Figure 5.13, pour laquelle un cas extrême est pris avec $dt = t_{max}/2$. La courbe orange (contrainte globale) est la somme des courbes bleues et jaunes. Celles-ci sont identiques entre elles mais l'origine temporelle de la jaune est décalée de dt . La courbe pointillée noire représente l'évolution de la contrainte si le chargement était élastique linéaire sur toute sa durée. Entre dt et t_{max} , un décalage apparaît avec la contrainte globale (courbe orange) car les phénomènes de relaxation issus du premier chargement (courbe bleue) se font déjà sentir.

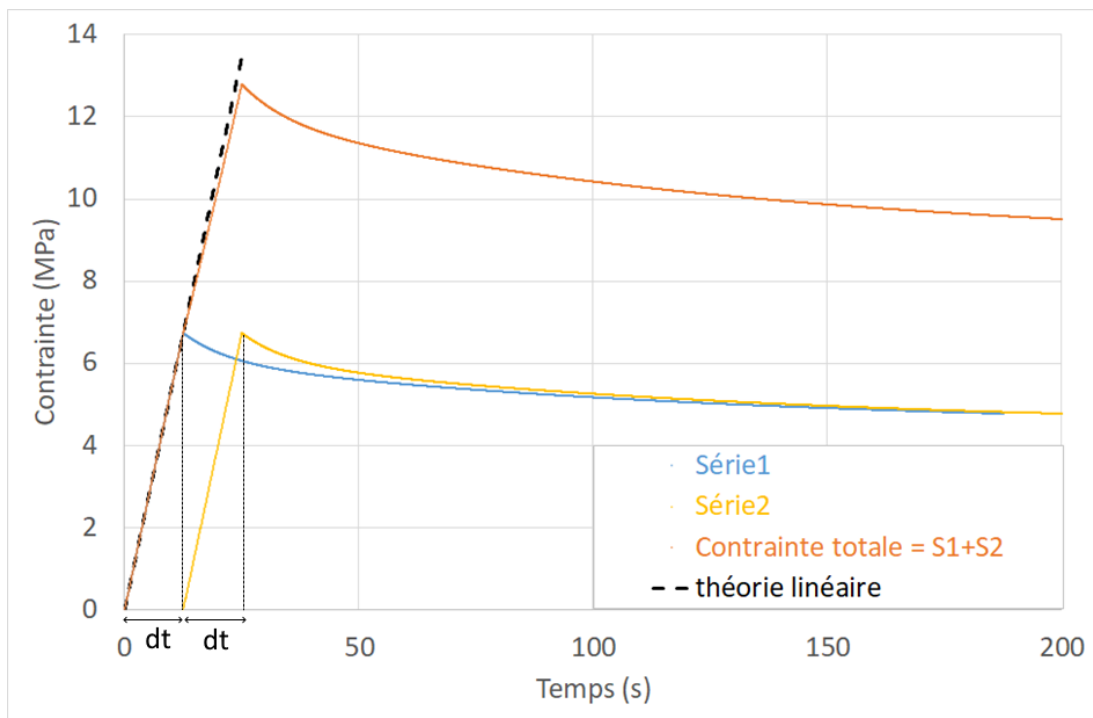


Figure 5.13 : Illustration graphique de la stratégie d'optimisation du modèle de Maxwell généralisé dans un cas simplifié où $dt = t_{max}/2$

Dans le cas général, les relations qui lient les trois paramètres mécaniques sont :

$$d\sigma = (E_{inf} + E_1 + E_2) * d\varepsilon = (E_{inf} + E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * dt \quad (5.18)$$

Pendant la phase de relaxation, la relation est directement tirée de l'équation (5.15), où A et B sont des constantes :

$$d\sigma(t) = E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 * dt + A * dt * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B * dt * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5.19)$$

Pour trouver l'évolution de la contrainte pendant la phase de chargement ($t < t_{max}$), il faut intégrer l'expression (5.18) entre 0 et t , en décalant l'origine temporelle de chaque déplacement infinitésimal. Pour trouver l'équation de la phase de relaxation ($t > t_{max}$), il faut intégrer l'expression (5.19) entre 0 et t_{max} , toujours en décalant les origines temporelles. Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe 5.4. Au final, les évolutions de la contrainte globale pendant les phases de chargement et de relaxation sont respectivement données par les équations (5.20) et (5.21).

$$\sigma(t) = E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 * t + A * \tau_1 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) + B * \tau_2 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right) \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \tau_1 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) &\left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)\right) + B * \tau_2 \\ * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) &\left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)\right) \end{aligned} \quad (5.21)$$

où A et B sont exprimés uniquement en fonction des données expérimentales :

$$A = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max} - (E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * \tau_2 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)\right)}{\tau_1 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)\right) - \tau_2 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)\right)} \quad (5.22)$$

$$B = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max} - (E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * \tau_1 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)\right)}{\tau_2 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)\right) - \tau_1 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)\right)} \quad (5.23)$$

II.7) Estimation des paramètres du matériau

Le solveur Excel (GRG non-linéaire) est de nouveau utilisé pour trouver un quintuplet de paramètres matériaux optimal faisant correspondre les expressions (5.20) et (5.21) analytiques à la courbe expérimentale. Cependant, le nombre relativement important de paramètres complexifie la résolution. La fonction d'erreur possède une multitude de minimums locaux et le résultat final de l'optimisation est directement lié au choix du quintuplet initial. Or tous les jeux de paramètres optimisés offrent une superposition quasiment parfaite entre la théorie et l'expérience. Pour déterminer quels quintuplets sont corrects numériquement, des simulations ont été effectuées avec ces paramètres pour voir leur impact sur l'évolution de la contrainte numérique.

Cependant, si la concordance entre les simulations obtenues à l'aide de ces nouveaux paramètres et l'approche infinitésimale est meilleure que l'approche classique, elle n'est pas parfaite pour autant (Figure 5.12). De nombreuses simulations ont été effectuées avec différents jeux de paramètres, issus directement du solveur ou ajustés manuellement. Certains résultats sont présentés dans la Figure 5.14, issus des jeux de paramètres du Tableau 5.4.

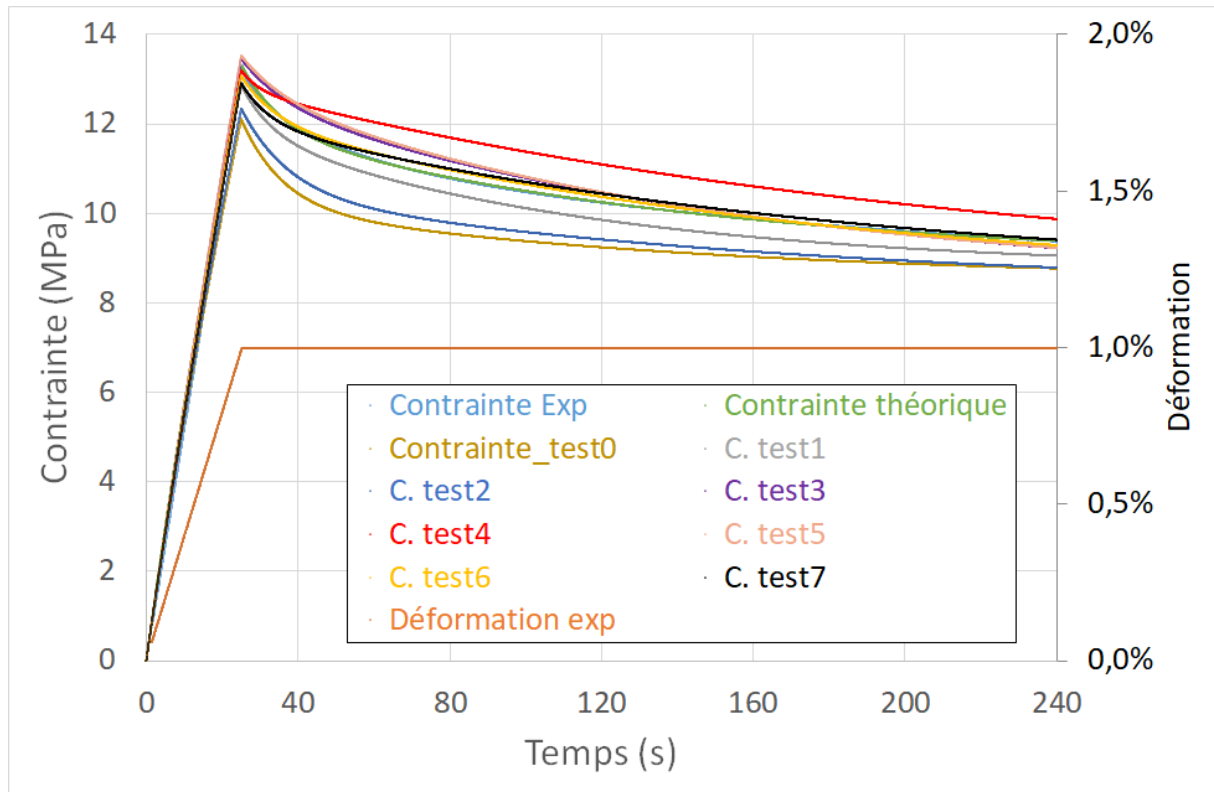


Figure 5.14 : Comparaison de l'évolution de la contrainte sur un essai de relaxation CimLib en fonction de différents jeux de paramètres

Test	E_{inf} (Mpa)	E_1 (Mpa)	E_2 (Mpa)	τ_1 (s)	τ_2 (s)
0	891,3	524,5	190,9	10,2	119,3
1	917,0	366,8	361,9	8,1	94,4
2	870,1	459,0	243,9	12,6	146,0
3	870,9	483,6	238,7	140,8	11,3
4	880,0	483,6	238,7	200	5
5	881,7	492,2	221,9	130,4	11,0
6	881,7	420	300	150	9
7	890,0	400	320	160	7,5
Référence	896	304	163	10	114

Tableau 5.4 : Quintuplets de paramètres matériaux utilisés pour réaliser les simulations de la Figure 5.13. La dernière ligne rappelle, pour comparaison, les paramètres obtenus avec l'approche dite « classique » décrite précédemment dans la section II.4.

Certaines tendances semblent toutefois se dégager de ce spectre de courbes :

- $E_1 > E_2$ et $\tau_1 > \tau_2$: la constante de temps la plus élevée est associée au module le plus élevé.
- La somme des modules de chaque branche est nettement plus élevée que le module mesuré expérimentalement (autour de 1,6 Gpa vs 1,36 Gpa expérimentalement). Cela montre que les phénomènes visqueux interviennent bien dès la phase de chargement.
- Aucun des modules des branches viscoélastiques n'est négligeable par rapport à l'autre.

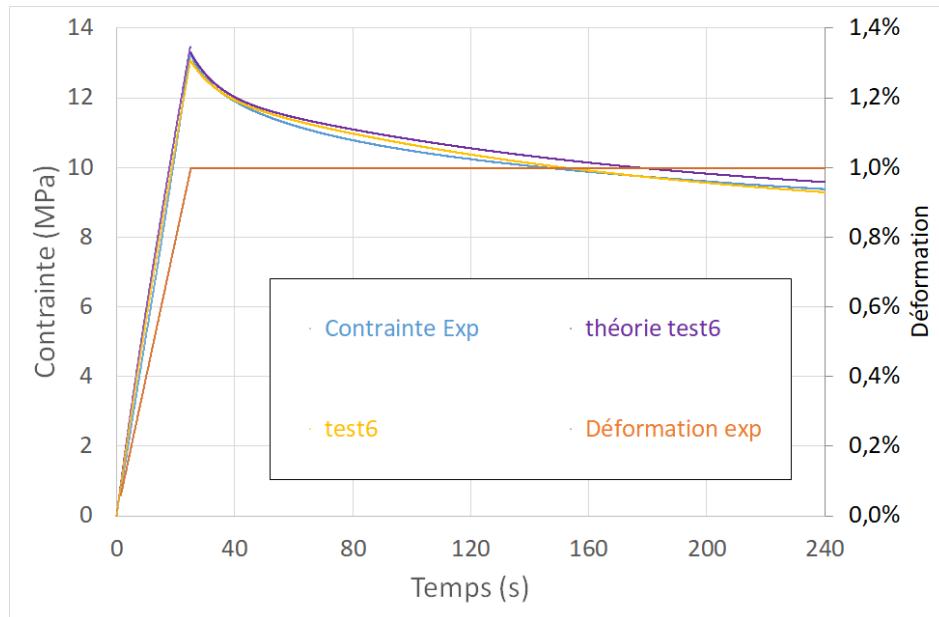


Figure 5.15 : Évolution de la contrainte en fonction du temps pour l'essai de relaxation expérimental (en bleu), la simulation CimLib du test6 (en jaune) et la contrainte théorique associée au quintuplet n°6 de paramètres (en violet)

La meilleure approximation obtenue, dans ce tableau comme sur les autres simulations, est la simulation du *test6*. Le quintuplet de paramètres a été obtenu en modifiant celui du *test5* ; ce n'est donc pas une solution optimale proposée par le solveur lorsque l'on utilise un algorithme de type de gradient. Le recours à un algorithme génétique (justement basé sur des recombinaisons de solutions intermédiaires du solveur) n'a pas conduit non plus à ce résultat. Les différentes courbes sont tracées sur la Figure 5.15 (expérimentale en bleu, théorique en violet et simulée en jaune). L'écart entre la simulation, la théorie et l'expérience sont négligeables. Le quintuplet de paramètre du *test6* (en gras dans le Tableau 5.4) peut donc par la suite être utilisé pour représenter correctement le comportement de la matrice polymère dans les simulations.

Dans le détail, la courbe numérique s'éloigne légèrement de l'expérimentale entre 70 et 130 s. Deux raisons peuvent être à l'origine de cet écart. D'une part, il existe des biais expérimentaux à l'initialisation de l'essai qui rendent la courbe contrainte-déformation légèrement convexe dans les premières secondes. Ce phénomène n'est pas modélisable avec une approche viscoélastique classique. D'autre part, la montée en charge légèrement plus linéaire, et la relaxation légèrement plus rapide des contraintes ensuite, laisse penser que les phénomènes visqueux n'évoluent pas librement lors de la phase de chargement. La relaxation des contraintes réelle n'est pas parfaitement modélisable par l'approche infinitésimale qui a été utilisée ici.

III) Établissement d'un modèle prédictif du module élastique en fonction des paramètres matériaux

III.1) Utilisation des simulations numériques

III.1.1) Objectif

Comme expliqué dans le chapitre 3, les modèles pour prédire l'évolution du module élastique en fonction du taux de charges sont nombreux dans la littérature mais pas adaptés aux composites dentaires, et en particulier au matériau DMG utilisé pendant cette thèse. Si, expérimentalement, nous avons été en mesure de créer plusieurs composites en faisant varier le taux de charge, leur nombre reste limité. Au contraire, les simulations numériques permettent quant à elle de faire varier de

nombreux paramètres du matériau, tout en en laissant d'autres constants. Cela offre la possibilité de créer une multitude de composites « virtuels » qui viennent compléter les composites réels, incluant certaines configurations extrêmes qu'il serait compliqué de produire expérimentalement (cohésion du composite, etc.) à des fins de recherche. C'est donc un outil privilégié pour construire un modèle théorique d'évolution du module élastique en fonction des paramètres du composite. Le modèle numérique CimLib a été utilisé dans ce but.

L'idée dans ce qui suit est de trouver une formule qui permette de prédire l'évolution du module élastique du composite en fonction de son taux de charges. À la manière d'un modèle de Turcsányi pour la limite d'élasticité, le modèle de prédiction du module doit répondre aux limites d'application aux composites dentaires des modèles existants. En particulier, l'estimation des valeurs doit être correcte sur toute la gamme de 0 à 70% du taux de charges en volume. Les simulations numériques sont utilisées pour établir cette relation avec plusieurs hypothèses fortes. Le résultat sera ensuite adapté aux conditions réelles grâce aux campagnes expérimentales présentées dans les chapitres précédents.

III.1.2) Hypothèses et simulations

Pour étudier la réponse élastique du matériau, en première approximation, nous nous sommes placés dans un cas abstrait où la matrice polymère, comme les charges, seraient purement élastiques. Pour la matrice, l'approximation revient à négliger les effets visqueux lors du chargement. En effet, ils interviennent peu en début d'essai et le module élastique caractérise par définition le comportement du composite dans son domaine élastique. Pour représenter cette situation, ne pouvant pas, dans le modèle développé par Agbobada [Agb18], désactiver les branches viscoélastiques, les temps de relaxation des branches viscoélastiques ont été fixés à plusieurs années. Le module élastique peut être soit supporté uniquement par la branche élastique, soit réparti sur les trois branches du modèle. Le résultat est identique dans les deux cas ; la première situation a été utilisée dans ce qui suit.

Une autre hypothèse forte inhérente à notre modèle numérique est que l'adhésion entre les charges et la matrice est supposée parfaite. En effet, il n'est pas encore possible à ce stade de développement de modéliser une interface entre les charges et la matrice, qui aurait des propriétés intermédiaires. La totalité des efforts sont donc transmis de la matrice aux charges, ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

Enfin, le modèle utilisé ne permet pas de générer des charges de très petites tailles tout en maintenant une qualité de maillage suffisante. Dans les faits, les composites générés par le modèle possèdent des charges dont la taille peut parfois atteindre quelques centaines de microns, soit dix fois plus que dans les composites réels. Des défauts de maillage dans le cas de petites charges sont illustrés sur la Figure 5.16. Ils sont notamment visibles au niveau des arêtes des plus grosses charges. Ces quelques défauts n'ont toutefois, semble-t-il, eu aucun impact sur la qualité des résultats présentés plus loin. Cela pourrait cependant influencer directement le module du composite, ou indirectement par le biais de la surface spécifique (moindre pour des charges plus grosses). Cela fera l'objet d'une discussion par la suite.

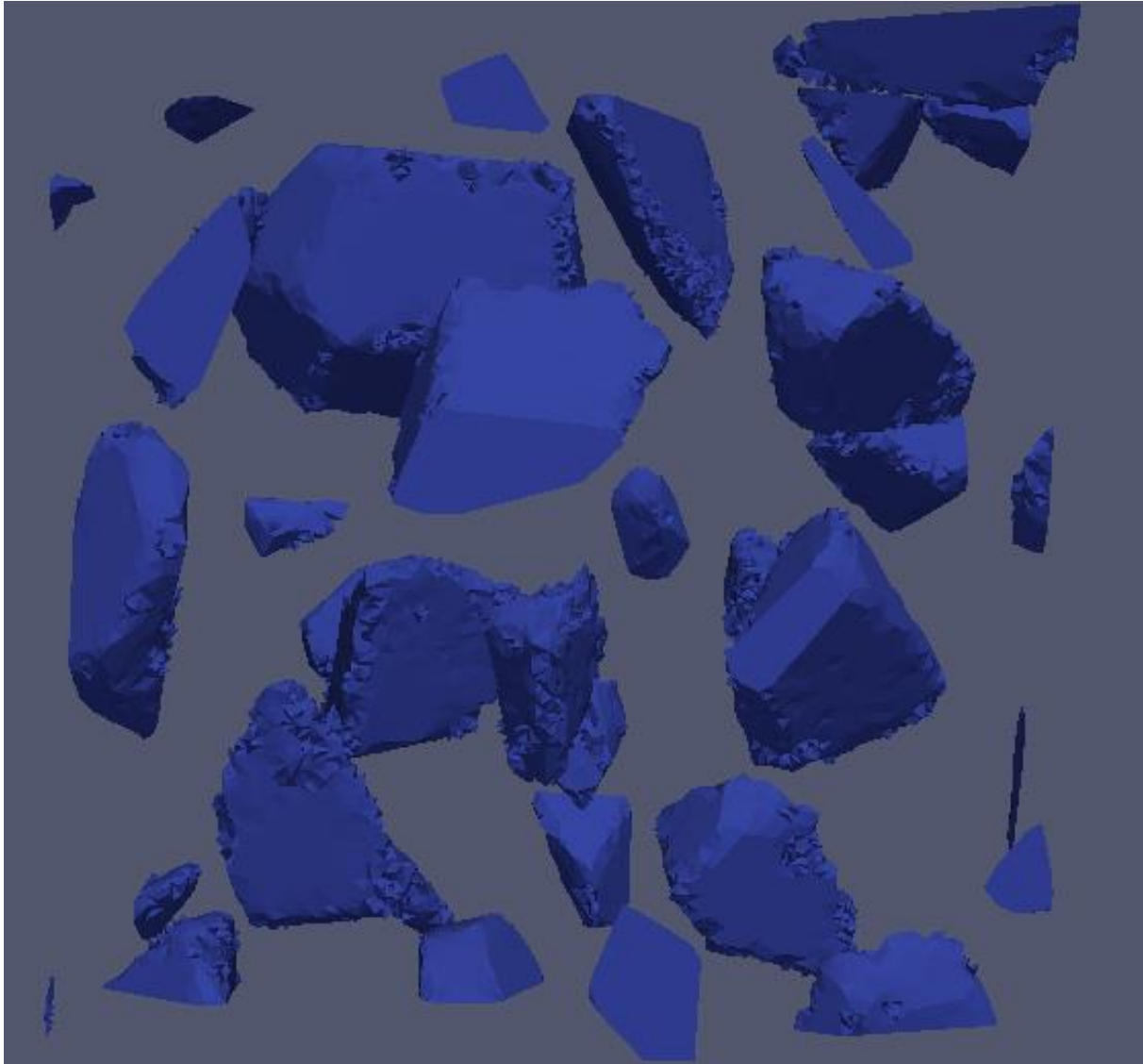


Figure 5.16 : Charges d'un composite générées par la méthode de Voronoï, visualisées dans Paraview (la matrice est cachée).

Les simulations qui suivent ont été lancées en faisant varier le taux de charges (de 16 à 65% en volume), ainsi que les modules élastiques du composite (de 1 à 8 Gpa) et des charges (de 10 à 90 Gpa). Certaines configurations correspondent à certains des composites DMG testés dans les chapitres précédents mais ce n'est pas le cas de tous. C'est tout l'intérêt de recourir à un tel outil qui permet d'enrichir artificiellement notre base de données « expérimentale ».

Pour chaque configuration, un essai de traction simple (Figure 5.5) d'une durée de 2s a été modélisé, avec une vitesse de déplacement imposée de $0,381875 \text{ mm.s}^{-1}$. Ces deux paramètres (la durée et la vitesse), donnés à titre indicatif, n'influencent toutefois pas les résultats dans le cas de matériaux purement élastiques. La contrainte et la déformation sont relevées au cours de la simulation et permettent de tracer la droite $\sigma = E\varepsilon$. Le module élastique du composite est déterminé à partir de la pente de cette droite.

III.2) Prédiction du module élastique

III.2.1) Résultats des simulations

Le Tableau 5.5 regroupe toutes les valeurs de modules du composite (que nous noterons par la suite E_c) obtenues pour différents couples {module de la matrice (E_m) | module des charges (E_f)} dans le cas d'un composite chargé à 16%. Il apparaît logiquement que plus les modules des constituants (charge et matrice) augmentent, plus celui du composite augmente également. Cependant, le module du composite reste raisonnable même pour des valeurs irréalistes de module pour les charges (2500 Gpa). Le module du composite semble surtout sensible au rapport entre le module des charges et celui de la matrice (Figure 5.17).

		Ef (Gpa)							
		10	30	50	70	90	25	500	2500
Em (Gpa)	1	1,38	1,51	1,55	1,58	1,59	1,49	1,65	1,68
	1,5	1,98	2,21	2,28	2,32	2,35			
	2	2,55	2,87	2,99	3,05	3,09			
	4	4,63	5,36	5,65	5,82	5,93			
	8	8,30	9,82	10,49	10,91	11,19			

Tableau 5.5 : Relevé des modules élastiques des composites (E_c) obtenus lors de la simulation d'un composite à 16% de charges en fonction des modules élastiques de la matrice (E_m) et des charges (E_f)

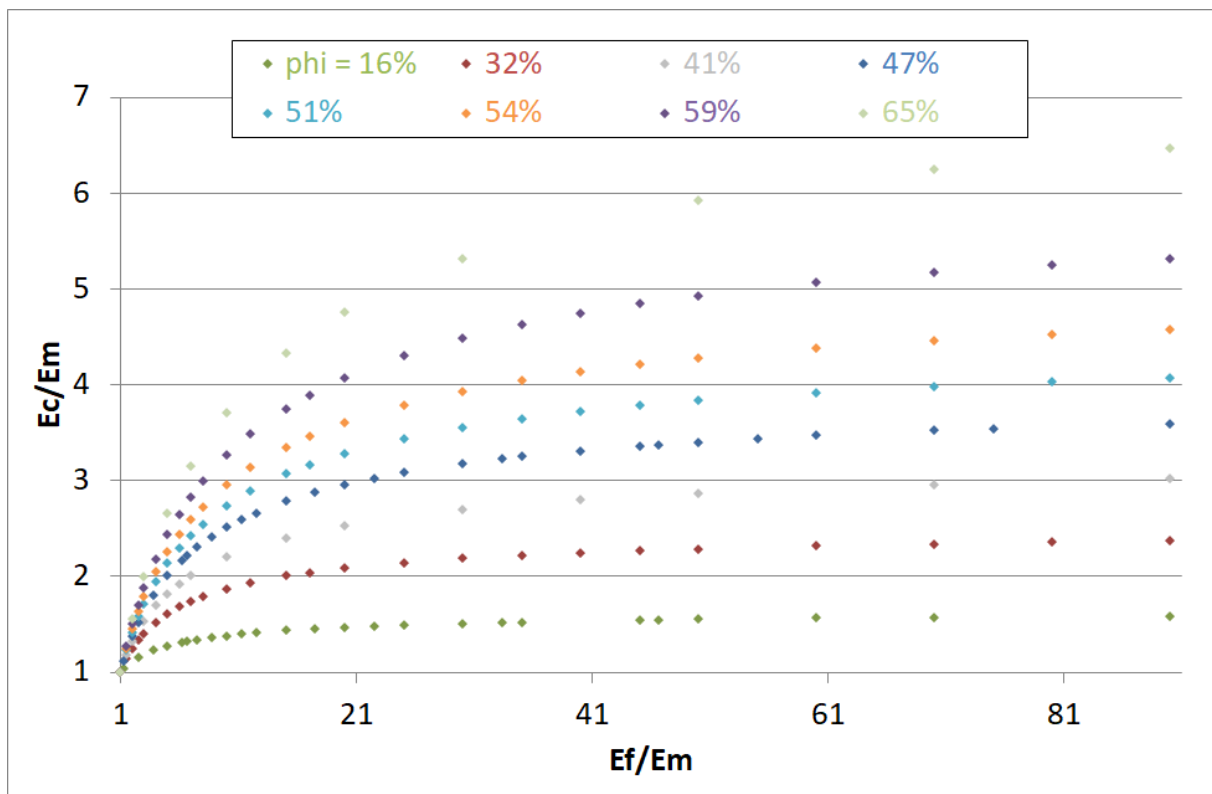


Figure 5.17 : Évolution du rapport entre les modules du composite et de la matrice (E_c/E_m) en fonction du rapport entre les modules des charges et de la matrice (E_f/E_m), pour différents taux de charges allant de 16% à 65%

III.2.2) Approche des résultats par un modèle existant

La dépendance claire de E_c/E_m en fonction de E_f/E_m se retrouve pour tous les taux de charges, avec la même forme de courbe. De plus, la dépendance en E_f et E_m se fait uniquement selon le rapport

des deux, que nous noterons m par la suite. En effet, des simulations où les modules des deux phases sont multipliés chacun par le même coefficient de proportionnalité (donc sans incidence sur le rapport des deux) aboutissent à la même valeur de E_c/E_m . L'évolution du module du composite en fonction du taux de charges est donc pilotée par un paramètre unique.

La dépendance entre E_c/E_m et E_f/E_m n'est pas approchable avec précision sur l'ensemble de la gamme de valeurs par de simples fonctions logarithmiques, exponentielles inverses ou polynomiales (approche phénoménologique). Les modèles présentés dans le chapitre 3 ont aussi été ré-analysés. En particulier, ceux dont E_c/E_m ne dépend que de m ont été comparés aux résultats des simulations. Il en résulte que le modèle de Paul (5.24) [Pau60] est le seul à pouvoir prétendre à correctement approcher les données. Sur la Figure 5.18, les points issus des simulations numériques sont représentés de la même couleur que les courbes en trait continu issues du modèle de Paul correspondantes.

$$\text{modèle de Paul : } \frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + (m - 1)\varphi^{2/3}}{1 + (m - 1)(\varphi^{2/3} - \varphi)} \quad (5.24)$$

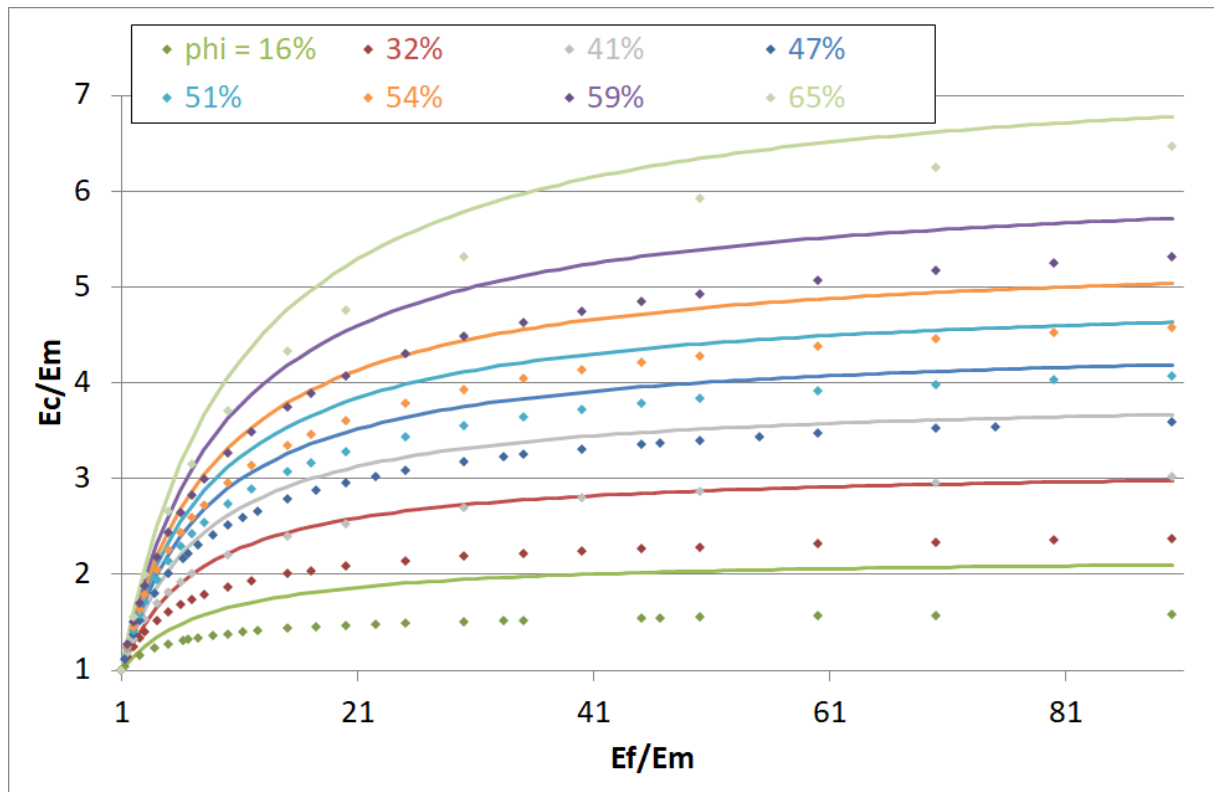


Figure 5.18 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction de $m = E_f/E_m$ pour différents taux de charges, et comparaison avec les courbes issues du modèle de Paul associé pour chaque taux de charge

Parmi tous les modèles testés, le modèle de Paul est le seul qui transcrit l'évolution rapide pour les premières valeurs de m , puis une croissance lente mais infinie jusqu'aux valeurs les plus élevées (y compris jusqu'à 2500 Gpa, non-représentées sur le graphique par souci de lisibilité). Il existe cependant un décalage entre les simulations et le modèle, ce dernier surestimant systématiquement le module du composite. La Figure 5.19 montre aussi l'évolution du rapport E_c/E_m , cette fois en prenant le taux de charges en abscisse et en traçant les courbes à m constant. Les approximations polynomiales de l'évolution (en pointillés sur la Figure 5.19) semblent correctes pour les taux de charges au-dessus de 30% mais ne parviennent pas à modéliser l'augmentation rapide pour les taux de charges les plus faibles. Le modèle de Paul (traits pleins) est, là encore, le seul parmi ceux testés à transcrire cette augmentation significative pour les taux de charges faibles. Le module du composite est là aussi

surestimé. À une correction près, le modèle de Paul semble malgré tout être un bon point de départ pour représenter l'évolution du module du composite en fonction de son taux de charges et du rapport entre le module des charges et de la matrice.

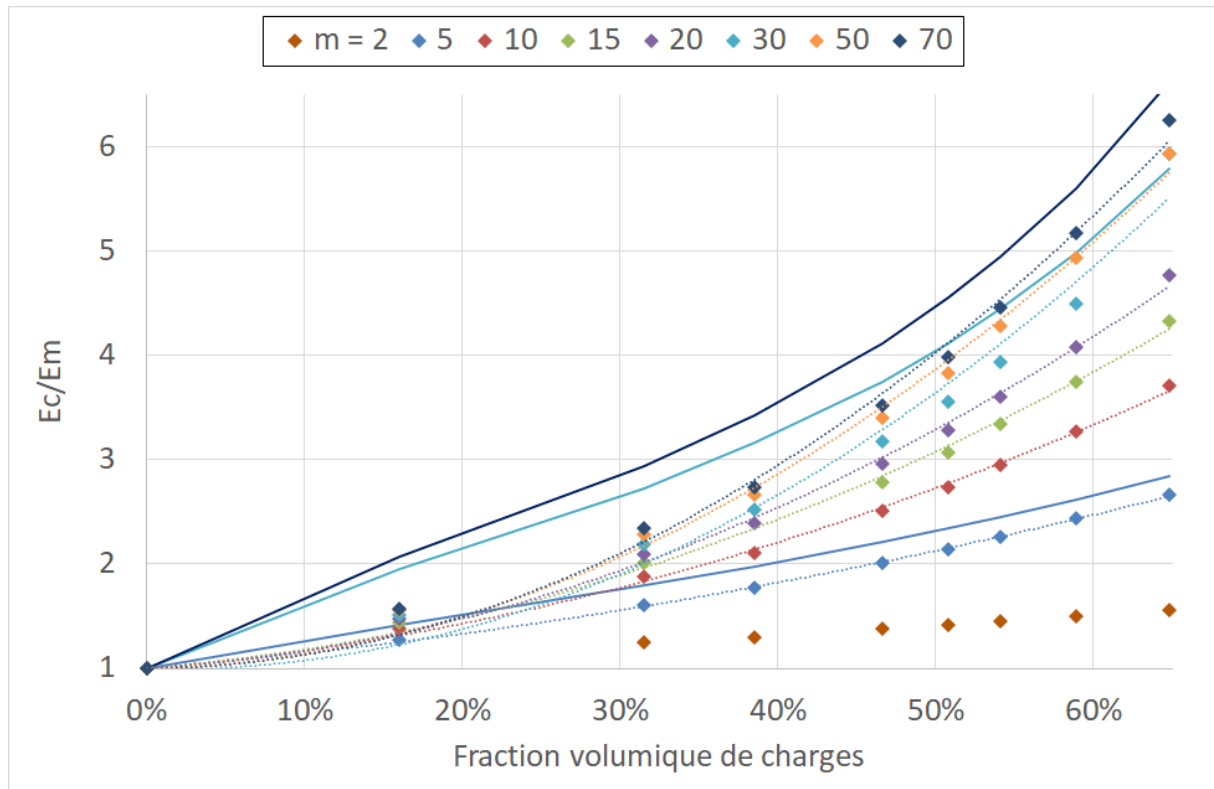


Figure 5.19 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du taux de charges pour différents rapports $m = E_f/E_m$, et comparaison avec les courbes issues du modèle de Paul associé (lignes pleines) et des modèles polynomiaux (pointillés)

III.2.3) Adaptation du modèle de Paul aux composites dentaires

Avant de modifier le modèle de Paul, il est important de comprendre comment il a été construit par son auteur, et notamment quelles sont les hypothèses sur lesquelles il est basé.

III.2.3.a) Démonstration des lois des mélanges pour le calcul du module élastique de composites

Les deux démonstrations qui suivent sont des cas d'école pour le calcul du module élastique d'un composite simplifié en fonction de ceux de ses constituants. La formule dépend du sens de sollicitation du composite, selon qu'il soit « longitudinal » ou « transversal ». Ces visions du composite sont à la base des démonstrations qui suivront pour des cas plus complexes.

III.2.3.a.a) Version « longitudinale » de la loi des mélanges.

La vision « longitudinale » de la loi des mélanges correspond à celle présentée dans la Figure 5.20. La charge est assimilée à une fibre de section constante S_f (en noir) qui s'étend sur toute la longueur de l'échantillon. La matrice (en blanc) entoure la fibre et la section totale du composite est S_{tot} . Les modules des charges et de la matrice sont notés E_f et E_m , respectivement. Le taux de charges vaut φ .

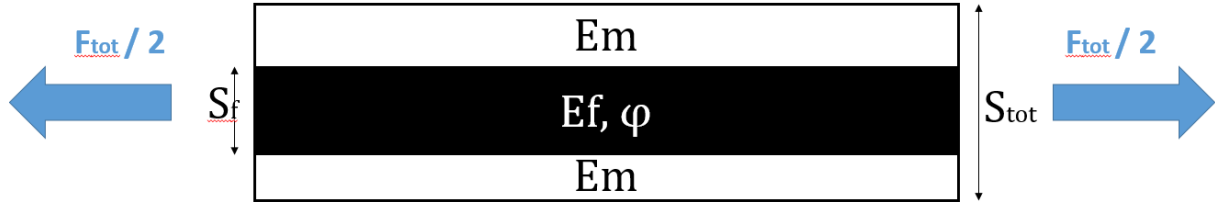


Figure 5.20 : Schéma de la configuration « longitudinale » de la loi des mélanges. La charge est indiquée en noir et la matrice en blanc. Le sens de sollicitation du composite est indiqué par les flèches bleues.

Dans cette configuration, la déformation du composite, des charges et de la matrice est identique, notée ε . La contrainte σ_c qui s'y applique est en revanche différente car elle dépend de la répartition de la force totale F_{tot} entre la matrice (F_m) et les charges (F_f). Elle se calcule par :

$$\sigma_c = \frac{F_{tot}}{S_{tot}} = \frac{F_f + F_m}{S_{tot}} = \frac{F_f}{S_f} * \frac{S_f}{S_{tot}} + \frac{F_m}{S_m} * \frac{S_m}{S_{tot}} \quad (5.25)$$

Géométriquement, on exprime le taux de charges comme le rapport de la surface de la charge sur la surface totale. Les contraintes peuvent aussi être exprimées en fonction des modules selon la loi de Hooke :

$$\sigma_c = E_c^{long} * \varepsilon = \sigma_f * \varphi + \sigma_m * (1 - \varphi) = E_f * \varepsilon * \varphi + E_m * \varepsilon * (1 - \varphi) \quad (5.26)$$

Il vient ainsi l'expression du module du composite E_c en fonction des paramètres du matériau :

$$E_c^{long} = E_f * \varphi + E_m * (1 - \varphi) \quad (5.27)$$

La forme généralisée pour un composites à n phases de fractions volumiques respectives φ_i s'écrit de la même façon :

$$E_c^{long} = \sum_{i=1}^n E_i * \varphi_i \quad (5.28)$$

III.2.3.a.b) Version « transversale » de la loi des mélanges.

La vision « transversale » de la loi des mélanges correspond à celle présentée dans la Figure 5.21. Cette fois, une charge de longueur l_f (en noir) est comprise entre deux zones de matrice (en blanc). Comme précédemment, les modules des charges et de la matrice sont notés E_f et E_m , respectivement. Le taux de charges vaut toujours φ .

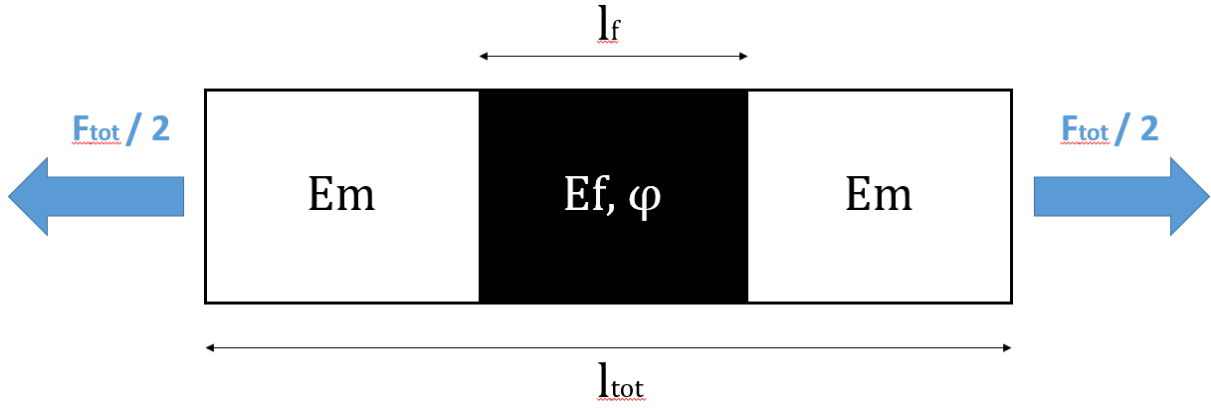


Figure 5.21 : Schéma de la configuration « transversale » de la loi des mélanges. La charge est indiquée en noire et la matrice en blanc. Le sens de sollicitation du composite est indiqué par les flèches bleues.

Dans ces conditions, la contrainte normale σ est identique dans les charges et la matrice car la force qui s'y applique et leur surface transversale à la direction de sollicitation est identique. La déformation globale ε_{tot} se calcule en fonction de l'allongement des charges et de la matrice :

$$\varepsilon_{tot} = \frac{\Delta l_{tot}}{l_{tot}} = \frac{\Delta l_f}{l_{tot}} + \frac{\Delta l_m}{l_{tot}} = \frac{\varepsilon_f * l_f}{l_{tot}} + \frac{\varepsilon_m * l_m}{l_{tot}} \quad (5.29)$$

Géométriquement, on exprime le taux de charges comme le rapport de la longueur de la charge sur la longueur totale. Les déformations peuvent aussi être exprimées en fonction des modules selon la loi de Hooke :

$$\frac{\sigma}{E_c^{trans}} = \frac{\sigma}{E_f} * \varphi + \frac{\sigma}{E_m} * (1 - \varphi) \quad (5.30)$$

Il vient ainsi l'expression du module du composite E_c en fonction des paramètres du matériau :

$$\frac{1}{E_c^{trans}} = \frac{\varphi}{E_f} + \frac{1 - \varphi}{E_m} \quad (5.31)$$

La forme généralisée pour un composite à n phases de fractions volumiques respectives φ_i s'écrit de la même façon :

$$\frac{1}{E_c^{trans}} = \sum_{i=1}^n \frac{\varphi_i}{E_i} \quad (5.32)$$

III.2.3.b) Hypothèses et démonstration du modèle de Paul

Le modèle de Paul n'a initialement pas été développé pour des matériaux dentaires mais pour des alliages métalliques [Mar00]. Il calcule le module d'un alliage (que l'on assimilera ici à un matériau composite) cubique renfermant une particule cubique en son centre [Fu08] (Figure 5.22). Le comportement de la matrice et des renforts est décrit comme purement élastique, régi par la loi de Hooke. Paul suppose également que l'adhésion entre les charges et la matrice est parfaite, de sorte que la déformation des particules est la même que celle de la matrice [Mar00]. Il suppose enfin que les modules de Poisson des charges et de la matrice sont identiques [Mar00]. La démonstration est donnée ci-dessous.

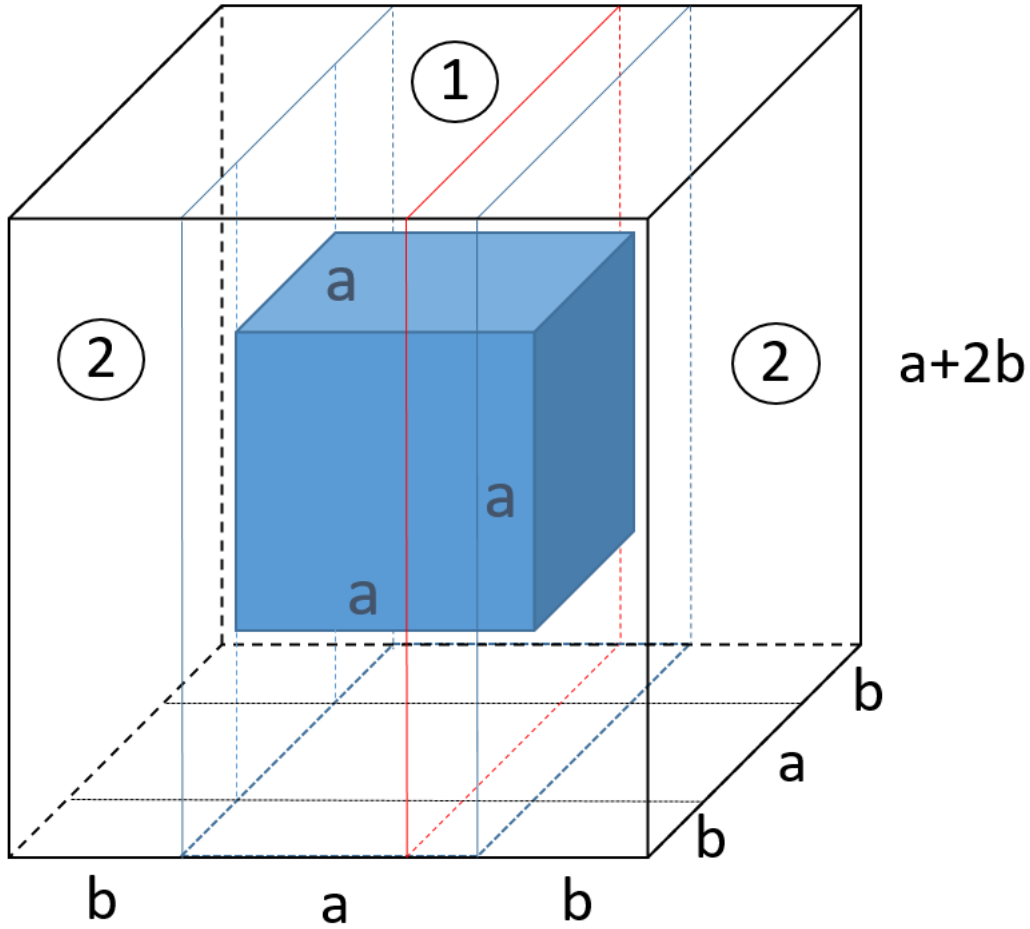


Figure 5.22 : Schéma du composite utilisé pour le calcul du modèle de Paul

Dans ces conditions, la fraction volumique de charges est donnée par :

$$\varphi = \frac{V_{charge}}{V_{cube}} = \frac{V_f}{V_c} = \frac{a^3}{(a + 2b)^3} \quad (5.33)$$

V_{charge} et V_{cube} étant respectivement le volume occupé par les charges et celui du cube. Pour la suite, le cube est artificiellement découpé en un pavé central (zone n°1) d'épaisseur a et de base carrée de côté $(a + 2b)$ (Figure 5.22). Ce pavé est entouré de matrice (zone n°2). Celle-ci possède la même base carrée et une épaisseur b de part et d'autre de la charge.

Le cube global est vu comme une succession de « feuilles » (sans épaisseur) de composites comme celle représentée en rouge sur la Figure 5.22. Chaque feuille est vue comme un matériau homogène qui possède un module élastique moyen. Cette approche correspond à la version « transversale » de la loi des mélanges. Pour appliquer la formule (5.32), il faut cependant connaître le module de chaque feuille. Dans la zone n°2, il s'agit de matrice seule. Dans la zone n°1, chaque feuille correspond à une configuration « longitudinale » de la loi des mélanges. De la même façon que la formule (5.27), le module de cette feuille se calcule donc par :

$$E_{feuille} = \frac{S_f}{S_{tot}} E_f + \left(\frac{S_m}{S_{tot}} \right) E_m = \frac{a^2}{(a + 2b)^2} E_f + \left(1 - \frac{a^2}{(a + 2b)^2} \right) E_m \quad (5.34)$$

Où S_f et S_m sont respectivement la surface occupée par la charge et la matrice dans la feuille rouge de surface S_{tot} . Maintenant que l'on connaît le module de chaque feuille, le module du composite se calcule comme la formule (5.31) :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1}{E_{feuille}} * \frac{a}{a + 2b} + \frac{1}{E_m} * \left(1 - \frac{a}{a + 2b}\right) \quad (5.35)$$

Soit, en remplaçant $E_{feuille}$ par son expression (5.34) et en exprimant $a/(a + 2b)$ en fonction du taux de charges (5.33) :

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\varphi^{1/3}}{\varphi^{2/3} * E_f + (1 - \varphi^{2/3})E_m} + \frac{1 - \varphi^{1/3}}{E_m} \quad (5.36)$$

On réarrange l'expression en passant au même dénominateur et en inversant la fraction pour obtenir E_c/E_m en fonction de m et du taux de charges φ :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{\varphi^{2/3} * m + 1 - \varphi^{2/3}}{\varphi^{1/3} + (1 - \varphi^{1/3}) * (\varphi^{2/3} * m + 1 - \varphi^{2/3})} = \frac{1 + (m - 1)\varphi^{2/3}}{1 + (m - 1)(\varphi^{2/3} - \varphi)} \quad (5.37)$$

Le modèle de Paul est bien retrouvé.

III.2.3.c) Adaptation du modèle de Paul aux composites dentaires par une approche théorique

Les charges des composites dentaires ne sont pas cubiques mais de formes convexes aléatoires. Elles peuvent être considérées en première approximation comme des sphères. Nous avons donc cherché dans un premier temps à reproduire la démarche suivie par Paul pour proposer son modèle, en considérant une sphère de rayon r contenue dans un cube de côté $2a$ (Figure 5.23). Dans ces conditions, la fraction volumique de charges est donnée par :

$$\varphi = \frac{V_f}{V_c} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{(2a)^3} = \frac{\pi}{6} * \left(\frac{r}{a}\right)^3 \quad (5.38)$$

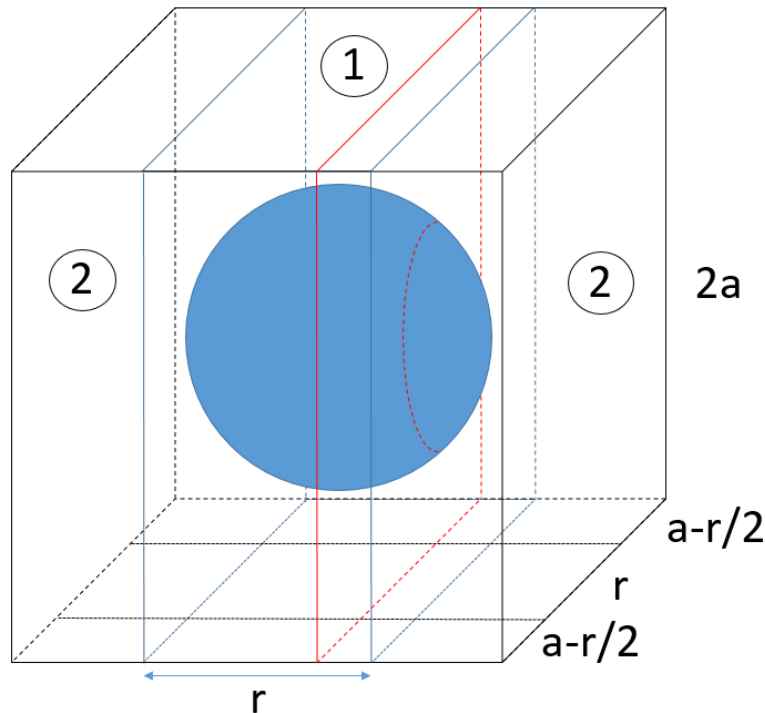


Figure 5.23 : Schéma de la configuration du modèle de Paul adapté à une particule sphérique plutôt que cubique

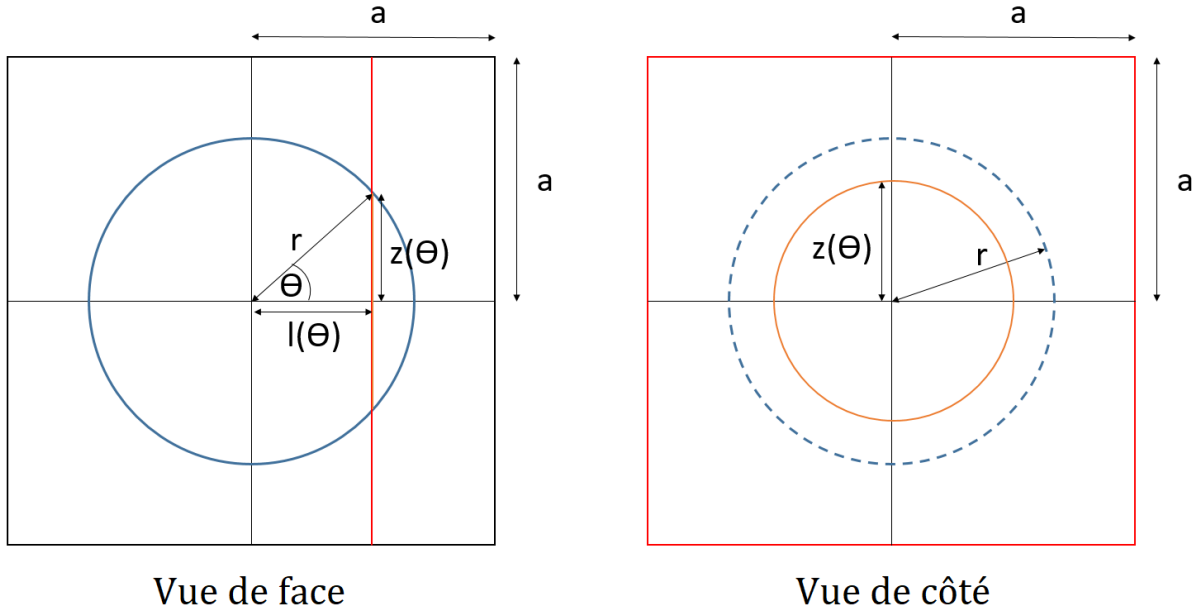


Figure 5.24 : Schéma du composite utilisé pour la modification du modèle de Paul. La particule sphérique (contour bleu) est contenue dans un cube de matrice.

Remplacer par une sphère la particule cubique centrale sur laquelle est construit le modèle de Paul entraîne une difficulté supplémentaire : chaque feuille (d'épaisseur infinitésimale dl) de la zone n°1 possède en effet une fraction de charge différente, et donc un module moyen différent qui dépend de son abscisse l (Figure 5.24). Les équations (5.39) et (5.40) lient les paramètres géométriques du problème.

$$z(\theta) = r * \sin(\theta) \quad (5.39)$$

$$l(\theta) = r * \cos(\theta) \quad (5.40)$$

Le module moyen d'une feuille de la zone n°1 se calcule ensuite de la même façon que la formule (5.34) :

$$E_{feuille} = \frac{\pi z^2}{(2a)^2} E_f + \left(1 - \frac{\pi z^2}{(2a)^2}\right) E_m = E_m \left(\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * \sin^2(\theta) * (m-1) + 1 \right) \quad (5.41)$$

Comme pour les formules (5.32) et (5.35) (approche « transversale »), le module moyen du composite s'obtient finalement par :

$$\frac{1}{E_c} = \left(1 - \frac{r}{a}\right) * \frac{1}{E_m} + \frac{1}{a} * \int_{l=0}^{l=r} \frac{d(l(\theta))}{E_{feuille}(\theta)} \quad (5.42)$$

Après calculs (détaillés dans l'annexe 5.5), il vient :

$$\frac{E_c}{E_m} = \left(1 + \left(\frac{6\varphi}{\pi}\right)^{1/3} * \left(\frac{\ln(\sqrt{A} + \sqrt{A+1})}{\sqrt{A(A+1)}} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (5.43)$$

Où A vaut :

$$A = \frac{\pi}{4} * \left(\frac{6\varphi}{\pi}\right)^{2/3} * (m-1) \quad (5.44)$$

Le tracé de cette expression par rapport aux résultats des simulations ne donne cependant pas satisfaction (Figure 5.25). Pour les taux de charges faibles, l'allure de l'évolution est conservée bien que les valeurs soient nettement surestimées. Lorsque le taux de charges augmente, les données divergent de plus en plus vite. Une raison est à chercher dans la construction géométrique du cube. En effet, le taux de charges ne peut pas augmenter indéfiniment. Géométriquement, une boule d'un certain volume ne peut pas tenir entièrement dans un cube du même volume. Il existe donc un taux de charges au-delà duquel le diamètre de la particule devient plus grand que le côté du cube de composite, ce qui n'a aucun sens physique. Cette inversion des rapports survient à $\pi/6$ (équation(5.38)), soit environ 52% de charge en volume. Sur la Figure 5.25, les trois courbes représentant des taux de charges de 54%, 59% et 65% divergent donc.

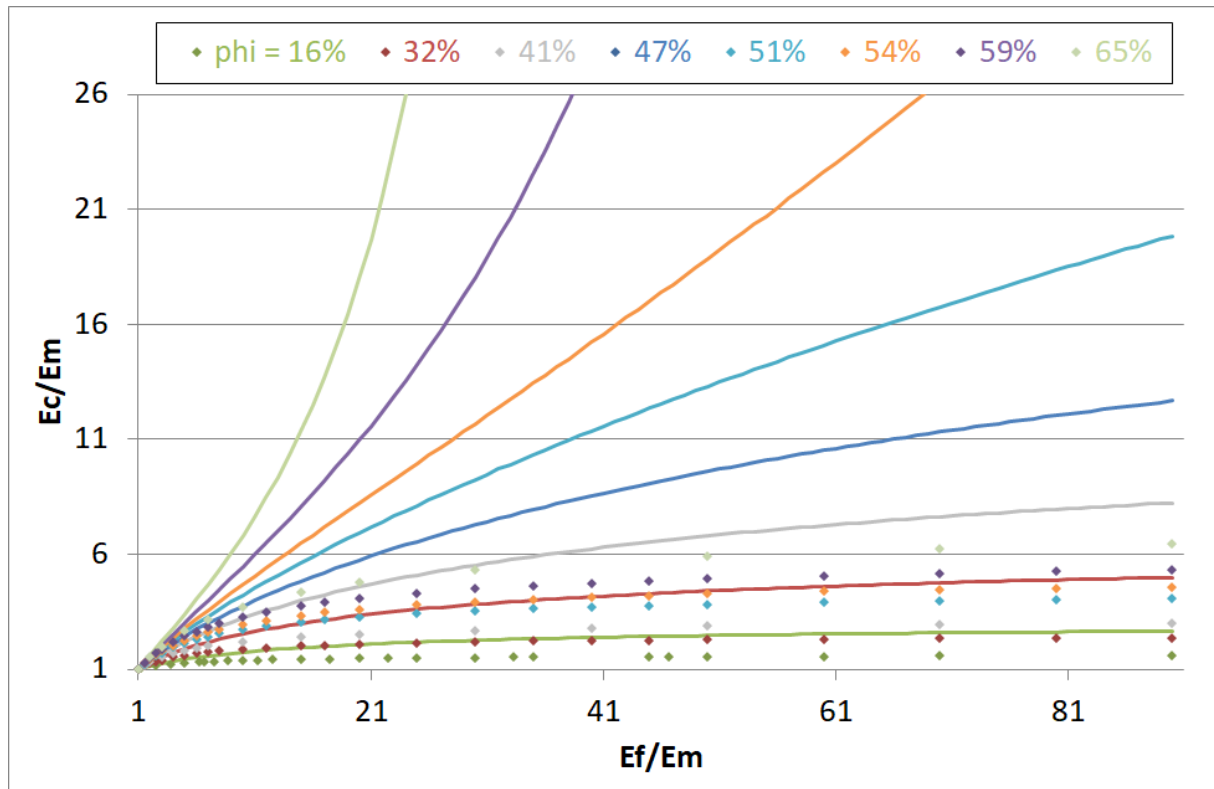


Figure 5.25 : Comparaison des modules du modèle (5.43) par rapport aux résultats des simulations

D'autres explications à ces écarts peuvent être avancées. D'un côté, les charges générées par les distributions de Voronoï dans les simulations sont de formes convexes aléatoires et s'éloignent de la forme sphérique idéale sur laquelle sont basés les calculs. Même si Lombardo mentionne que l'approximation sphérique est la meilleure pour décrire la forme de particules aléatoires [Lom05], cette différence géométrique pourrait impacter le comportement mécanique global du composite (par exemple en provoquant des surcontraintes locales).

Plus probablement, les efforts autour d'un renfort sphérique ne se transmettent pas aussi simplement que dans un modèle linéaire simpliste (loi des mélanges). L'absence de modèle répandu dans la littérature est un indicateur de la difficulté à prendre en compte toutes les interactions qui interviennent dans un composite. Dans la section qui suit, nous avons donc finalement opté pour une approche phénoménologique pour modifier le modèle de Paul initial.

III.2.3.d) Adaptation du modèle de Paul aux composites dentaires par une approche phénoménologique

Si l'approche théorique n'a pas donné satisfaction, l'équation (5.43) à laquelle elle a abouti présente néanmoins certaines similitudes avec le modèle de Paul initial. En particulier, la dépendance en φ s'exprime toujours selon sa racine cubique. Celle-ci intervient à plusieurs endroits. De plus, la dépendance vis-à-vis des modules des constituants s'exprime toujours selon un unique paramètre m . Celui-ci apparaît d'ailleurs sous la forme $(m - 1)$, ou indirectement sous la forme $(1 - 1/m)$. En s'inspirant de ces observations et de la formule (5.24), nous intuitions donc un modèle de la forme générique suivante, que nous allons tâcher de préciser. Notons que, pour simplifier les expressions, la forme E_m/E_c est utilisée plutôt que E_c/E_m . L'expression directe du module du composite ne sera donnée qu'à la toute fin de la démonstration en passant à l'inverse des formules précédentes.

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - A * \varphi^{\frac{1}{3}} + \frac{B}{1 + C * (m - 1)} \quad (5.45)$$

Dans cette expression, A , B et C sont des paramètres numériques pouvant éventuellement dépendre de φ mais pas de m . Pour un taux de charges donné, leur valeur peut être déterminée grâce à une méthode d'optimisation visant à minimiser l'écart au sens des moindres carrés entre les résultats $\left\{ \frac{E_m}{E_c} = f(m) \right\}$ donnés par la simulation et ceux issus du modèle (5.45).

Il existe cependant des contraintes qui réduisent le nombre de degrés de liberté du système. Quand le module des charges E_f est égal à celui de la matrice E_m , le module du composite E_c l'est aussi. Le rapport E_m/E_c est alors égal à 1. Par ailleurs, quand aucune charge n'est présente ($\varphi = 0$), le module du composite est aussi égal à celui de la matrice. Enfin quand, au contraire, la fraction volumique de charges est de 100% ($\varphi = 1$), alors le module du composite est théoriquement égal à celui des charges. Ces conditions impliquent les relations suivantes :

$$m = 1 \Rightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 \Leftrightarrow 1 - A * \varphi^{\frac{1}{3}} + B = 1 \Leftrightarrow B = A * \varphi^{\frac{1}{3}} \quad (5.46)$$

$$\varphi = 0 \Rightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 \Leftrightarrow 1 + \frac{B}{1 + C * (m - 1)} = 1 \Leftrightarrow B(\varphi = 0) = 0 \quad (\forall C \text{ et } m) \quad (5.47)$$

$$\varphi = 1 \Rightarrow \frac{E_m}{E_c} = \frac{E_m}{E_f} = \frac{1}{m} \Leftrightarrow 1 - A + \frac{A}{1 + C * (m - 1)} = \frac{1}{m} \Leftrightarrow A = \frac{1 + (m - 1) * C}{m * C} \quad (5.48)$$

Compte tenu de la contrainte (5.46), l'algorithme d'optimisation (GRG non-linéaire) renvoie les valeurs suivantes pour chaque taux de charges, regroupées dans le Tableau 5.6. La Figure 5.26 permet de vérifier la concordance des courbes théoriques avec les simulations.

	A	B	C
16%	0,695	0,378	0,316
32%	0,861	0,586	0,458
41%	0,914	0,678	0,481
47%	0,946	0,734	0,514
51%	0,961	0,767	0,547
54%	0,974	0,794	0,565
59%	0,984	0,825	0,595
65%	0,992	0,859	0,634

Tableau 5.6 : Relevé des paramètres d'optimisation du modèle de Paul modifié

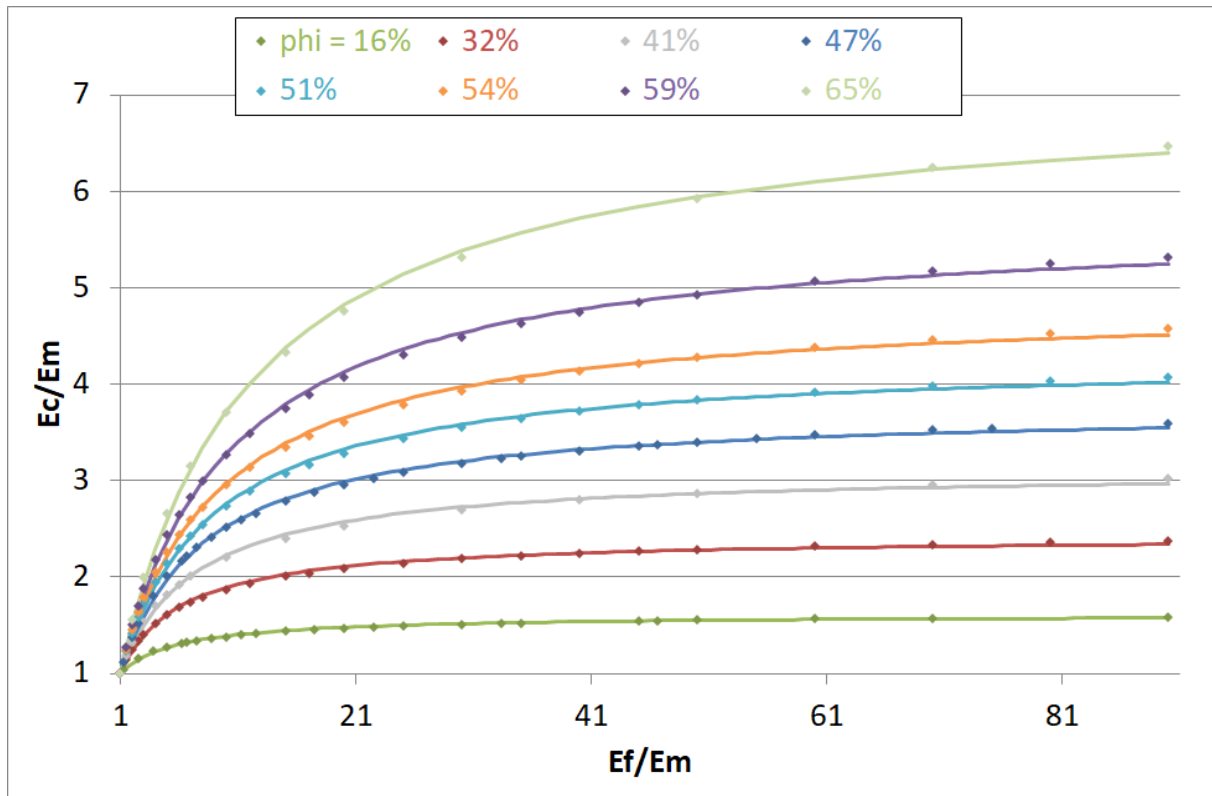


Figure 5.26 : Comparaison entre les résultats de simulation et les prévisions du modèle de Paul modifié à deux paramètres (5.45)

L'accord entre les données numériques et les courbes issues du modèle (5.45) est excellente sur toute la gamme de ratios. De plus, les paramètres numériques ne sont pas constants mais dépendent au moins du taux de charges. On peut s'en rendre compte en traçant leur évolution en fonction de φ (Figure 5.27.1), Compte-tenu des dépendances spécifiques en φ obtenues dans les modèles de Paul initial ou modifié, l'évolution de ces paramètres est aussi tracée en fonction de $\varphi^{2/3}$ et $\varphi^{1/3}$ (respectivement Figure 5.27.2 et Figure 5.27.3).

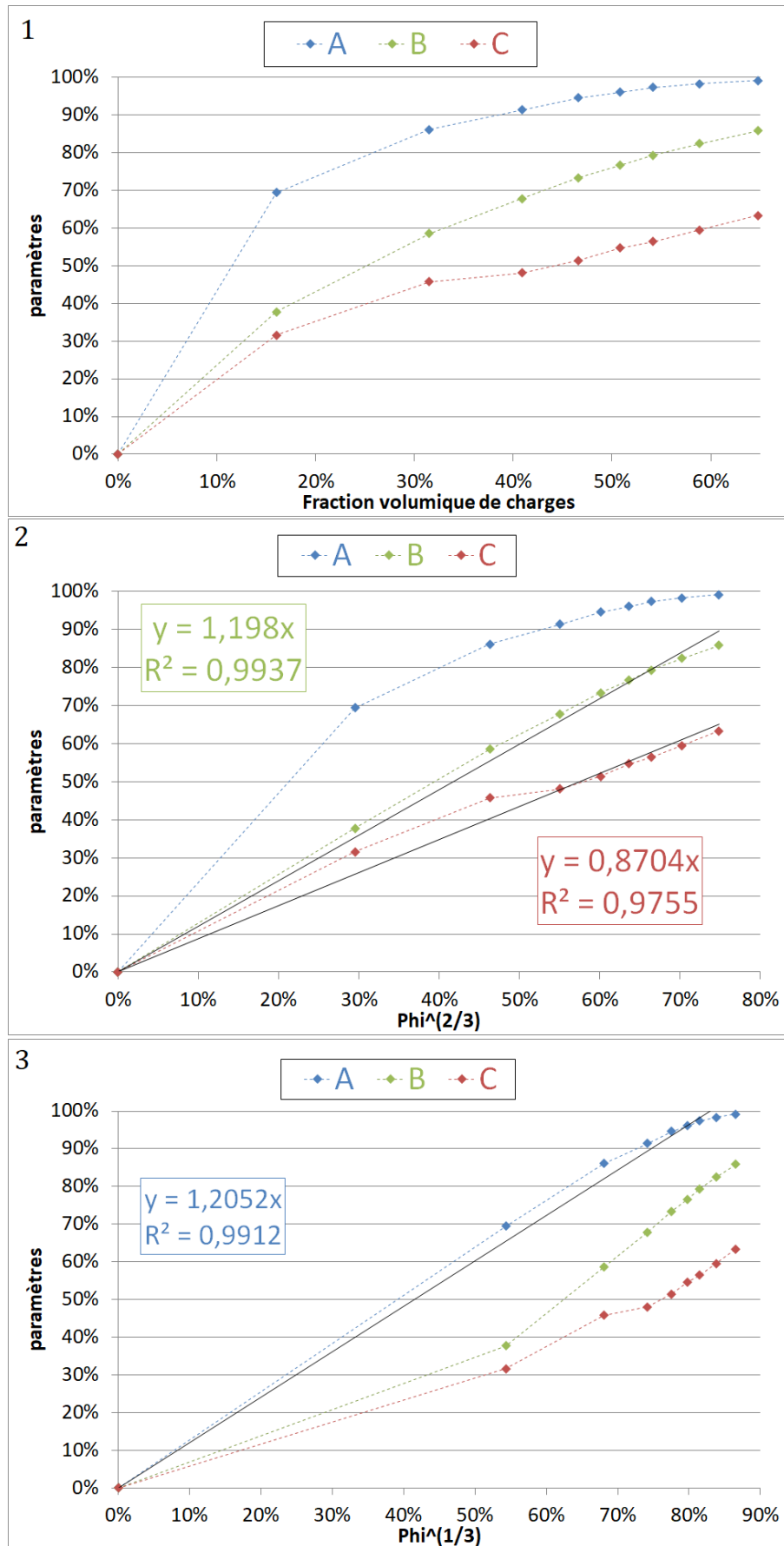


Figure 5.27 : Évolution des paramètres d'optimisation selon φ et $\varphi^{2/3}$ $\varphi^{1/3}$, respectivement.

La Figure 5.27.2 met en évidence une relation linéaire entre les paramètres B et C d'une part, et $\varphi^{2/3}$ d'autre part. La Figure 5.27.3 montre quant à elle que A dépend de façon quasi-linéaire avec $\varphi^{1/3}$, ce qui est cohérent avec la contrainte imposée par la condition (5.46). Le modèle peut donc s'écrire à présent de la façon suivante :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - D * \varphi^{\frac{2}{3}} + \frac{D * \varphi^{\frac{2}{3}}}{1 + F * \varphi^{\frac{2}{3}} * (m - 1)} \quad (5.49)$$

D et F sont désormais des constantes numériques indépendantes de φ . Du fait du lien entre les paramètres A et C donné par la condition (5.48), dans le cas particulier théorique d'un composite 100% chargé, les paramètres D et F sont liés par la condition suivante :

$$\frac{1}{F} = m(D - 1) + 1 \quad (5.50)$$

Cette relation permet de réduire encore d'un degré de liberté le modèle que l'on cherche à établir. L'équation (5.49) peut donc être réécrite en fonction d'un unique paramètre numérique D :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - D * \varphi^{\frac{2}{3}} + \frac{D * \varphi^{\frac{2}{3}}}{1 + \frac{\varphi^{\frac{2}{3}} * (m - 1)}{m(D - 1) + 1}} \quad (5.51)$$

De la même façon que précédemment, une optimisation de ce paramètre est faite pour chaque taux de charge (Tableau 5.7). Les résultats correspondants sont montrés dans la Figure 5.28 et la Figure 5.29.

	D
16%	0,905
32%	0,836
41%	0,809
47%	0,784
51%	0,769
54%	0,755
59%	0,741
65%	0,726

Tableau 5.7 : Paramètre D du modèle de Paul modifié (5.49) optimisé pour chaque taux de charges

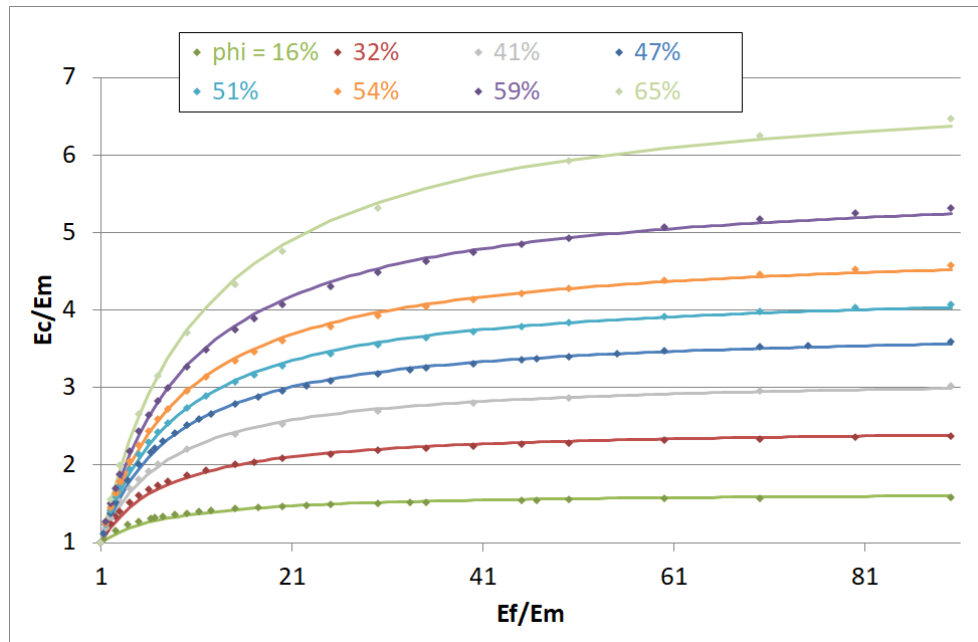


Figure 5.28 : Comparaison entre les résultats de simulation et les prévisions du modèle de Paul modifié à un paramètre (5.49)

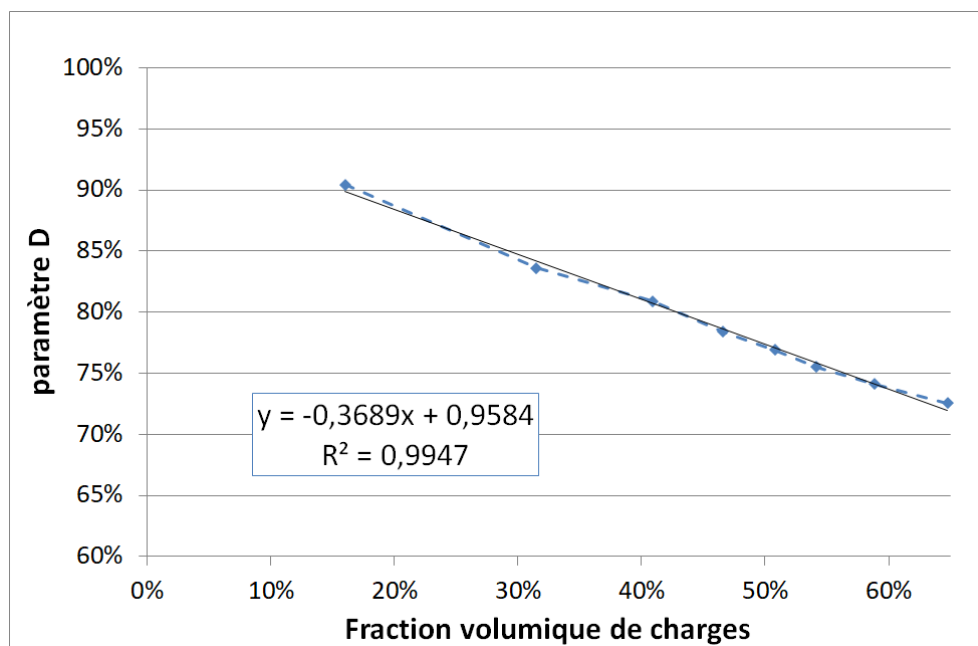


Figure 5.29 : Évolution du paramètre D du modèle de Paul modifié à un paramètre (5.49) en fonction du taux de charges

Comme précédemment, il est possible d'estimer de façon très précise le module du composite en fonction du module des charges et du taux de charges grâce à un seul paramètre (Figure 5.28). Celui-ci n'est toujours pas constant. En revanche, son évolution en fonction du taux de charges est presque parfaitement linéaire (Figure 5.29). Le paramètre D peut donc être à son tour exprimé comme une fonction affine de m pilotée par deux paramètres numériques α et β indépendants de m et du taux de charges ϕ . Il est donc possible de réécrire l'équation (5.49) en fonction de ces nouveaux paramètres pour aboutir à la formule (5.52). La formule permet au final de prédire l'évolution du module d'élasticité du composite en fonction du taux de charges, du rapport entre le module des charges et le module de la matrice, et de deux paramètres numériques indépendants de ces mêmes taux de charges et ratio.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + m(\alpha - \beta\varphi - 1) + (m - 1)\varphi^{\frac{2}{3}}}{1 + m(\alpha - \beta\varphi - 1) + \left(1 - (\alpha - \beta\varphi)\varphi^{\frac{2}{3}}\right)(m - 1)\varphi^{\frac{2}{3}}} \quad (5.52)$$

Ce modèle est une fonction croissante de m , croissante de φ et décroissante de $(\alpha - \beta\varphi)$. Pour vérification, les comparaisons entre les résultats des simulations et la formule (5.52) sont données sur la Figure 5.30 en fonction du module des charges, et sur la Figure 5.31 en fonction du taux de charges.

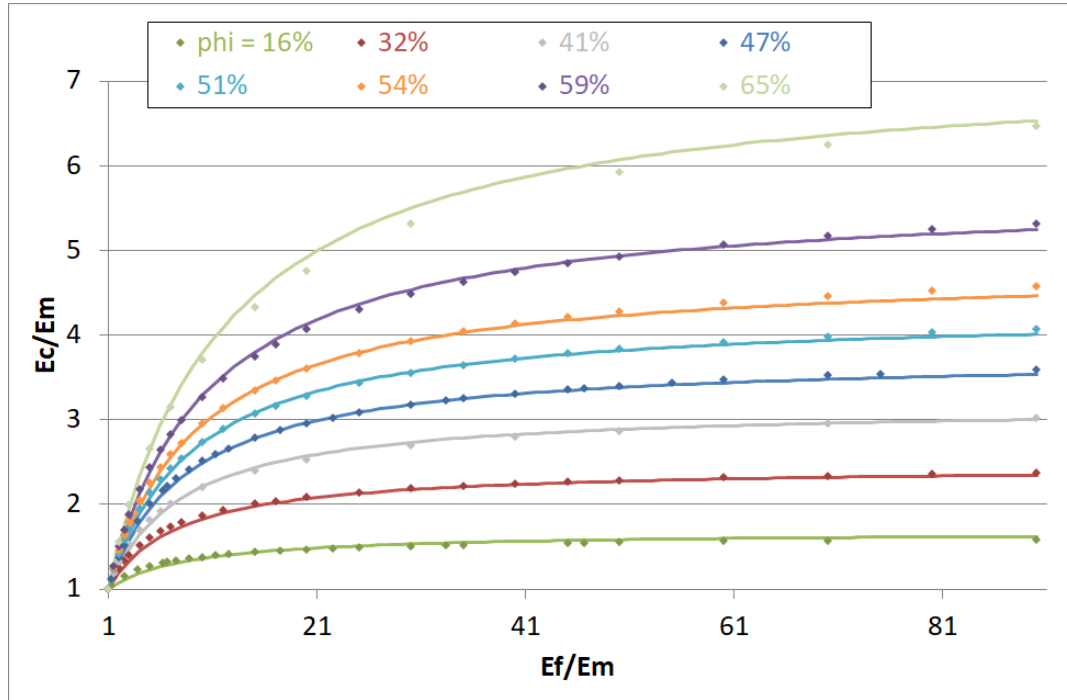


Figure 5.30 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du paramètre $m = E_f/E_m$ pour différents taux de charges, comparaison entre les données de simulation et le modèle (5.52)

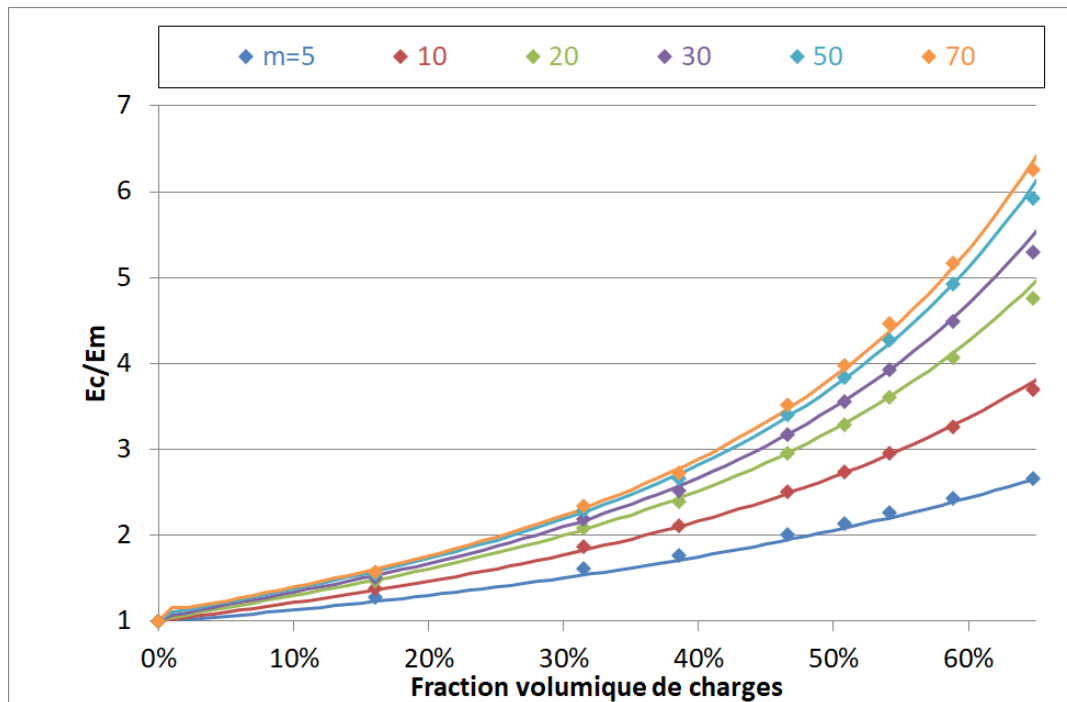


Figure 5.31 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du taux de charges pour différents modules de charges, comparaison entre les données de simulation et le modèle (5.52)

III.2.3.e) Bilan

En s'inspirant du modèle de Paul, il a été possible de trouver une équation prédisant le module du composite en fonction du module des charges, du taux de charges et de deux paramètres numériques indépendants des deux paramètres susnommés. Ce modèle est innovant puisqu'il couvre toute la gamme des taux de charges volumiques, de 0 à 65% vérifiés par les simulations. Par ailleurs, les modules des constituants du composite (charges et matrice) interviennent uniquement par le biais du paramètre m (qui caractérise le rapport entre les deux). Une modification du module de la matrice (due à son vieillissement par exemple) serait donc simple à prendre en compte pour anticiper la modification du module du composite.

Il existe cependant certaines limites à ce modèle. Il a été construit à partir de données issues de simulations numériques, qui sont elles-mêmes basées sur plusieurs hypothèses fortes :

- **Forme et disposition des charges.** Un diagramme de Voronoï a été utilisé pour générer des charges de tailles et de formes convexes aléatoires. Sur ce point, il s'agit d'une représentation relativement fidèle des composites réels. En revanche, la matrice n'est en réalité pas aussi uniformément répartie que dans les simulations. En effet, l'épaisseur inter-charges n'est pas identique partout dans un composite réel. Il existe des zones où la matrice peut s'épaissir, ou à l'inverse, s'amincir. Il peut également y avoir des agglomérats de particules susceptibles de modifier localement le comportement du composite, qui ne sont pas représentées ici.
- **Taille des charges.** Selon la logique du modèle de Paul, la taille des charges n'intervient pas dans l'expression du module du composite. Pourtant, expérimentalement, un effet est régulièrement noté. Pour des charges de taille nanométriques, Fu montre qu'augmenter la taille des charges fait diminuer le module élastique, toutes choses égales par ailleurs [Fu08]. La tendance se retrouve, bien que de façon moindre, sur les charges de taille micro-métrique. Ici, les limites du maillage n'ont permis de simuler que des composites dont la taille de charges est de l'ordre de la dizaine voire centaine de microns. Les composites dentaires possèdent des charges de plus en plus petites ; il faut donc vérifier si le modèle est toujours valide pour des charges plus petites, ou comment cela pourrait l'impacter.
- **Surface spécifique des charges.** Ce point découle du précédent. Le modèle de Turcsányi a mis en évidence l'importance de la surface spécifique des charges lors de la transmission des efforts depuis la matrice. Les mécanismes impliqués dans le module élastique sont différents, mais ce paramètre peut toujours intervenir. En particulier, une petite charge possède une surface spécifique plus élevée qu'une grosse. Sur ce point, notre modèle n'est pas représentatif de la réalité.
- **Propriétés de l'interface charge-matrice.** Le modèle numérique n'utilise que deux composants pour le composite : la matrice et les charges. Aucune interphase, présentant plausiblement des propriétés intermédiaires, n'existe entre les deux. Cela implique que les efforts sont intégralement transmis de la matrice vers les charges en tout point du composite. Dans la pratique, ce n'est pas le cas. Comme il a été discuté dans le chapitre 4, l'interphase est une zone imparfaite où des efforts peuvent se dissiper : ils déforment/plastifient l'interface, provoquent des décohésions, etc. Un modèle idéal se devrait de prendre en compte ces phénomènes.
- **Comportement mécanique.** Pour calculer le module élastique, la matrice et les charges ont été supposées purement élastiques. Si l'hypothèse se défend pour les charges inorganiques, la matrice est en revanche connue pour être visco-élastique. Une méthode pour identifier les paramètres visqueux et les utiliser selon un modèle standard visco-

élastique à deux branches a été présentée plus tôt dans le chapitre. Le choix du modèle de représentation du comportement visco-élastique est aussi arbitraire. L'éventuelle influence du type de viscoélasticité sur ce modèle devrait être vérifiée.

- **Type d'essai.** Les simulations ont été réalisées pour un essai de traction sur un cube. Les tests préliminaires ont montré que, dans un cas purement élastique, la relation contrainte-déformation de ce cube est similaire à celle que subirait un échantillon de matière situé à la verticale de la panne centrale et sollicité en traction lors d'un essai de flexion 3 points. Cependant, dans un essai réel, les phénomènes listés ci-dessus interviennent a priori de façon différente selon le type d'essai. En particulier, un essai de flexion mêle des efforts de traction et de compression. Il faut donc vérifier que le modèle de prédiction est transposable de la simulation d'un essai de traction à l'essai de flexion 3 points communément utilisé pour les matériaux dentaires.

Ces différents points de questionnement ont fait l'objet d'une analyse détaillée présentée au paragraphe suivant.

III.3) Vérifications de la validité de notre modèle

III.3.1) Influence numérique de la surface spécifique

Compte tenu du mode de génération du maillage dans la Cimlib, il est impossible pour l'instant de spécifier directement la fraction volumique de charges. Le taux de charge dépend de deux facteurs qui sont le nombre de charges (nombre de germes) et leur taille, déterminée par la demi-distance qui sépare deux charges. Plusieurs taux de charges équivalents peuvent ainsi être obtenus en jouant simultanément sur ces deux facteurs.

Dans les simulations qui ont abouti à l'établissement du modèle, la surface spécifique des charges correspondant aux taux de charges de 16%, 32% et 41% est plus élevée (entre $2,9 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ et $2,2 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$) que les quatre taux de charges les plus élevés (autour de $1,67 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$). Cependant les valeurs de $\alpha - \beta\phi$ pour les taux de charges les plus faibles suivent l'évolution linéaire montrée sur la Figure 5.29. Si la surface spécifique a un impact sur le module, celui-ci n'apparaît pas sur les simulations présentées plus haut car les différentes valeurs des surfaces spécifiques utilisées restent proches les unes des autres.

Pour vérifier l'influence de la surface spécifique, plusieurs simulations ont été effectuées en gardant le module de la matrice égal à 1 Gpa et celui des charges à 40 Gpa. Les deux matériaux sont toujours considérés comme purement élastiques. Un équivalent de la surface spécifique a été calculé pour chaque simulation ; il s'agit ici du rapport entre la surface de la particule et son volume, en mm^{-1} . Le module du composite a été déterminé en fonction du taux de charges et pour différentes valeurs de leur surface spécifique, le rapport de modules m entre les charges et la matrice étant constant par ailleurs. Les valeurs du module sont reportées dans le Tableau 5.8 et l'évolution du rapport E_c/E_m est présentée sur la Figure 5.32.

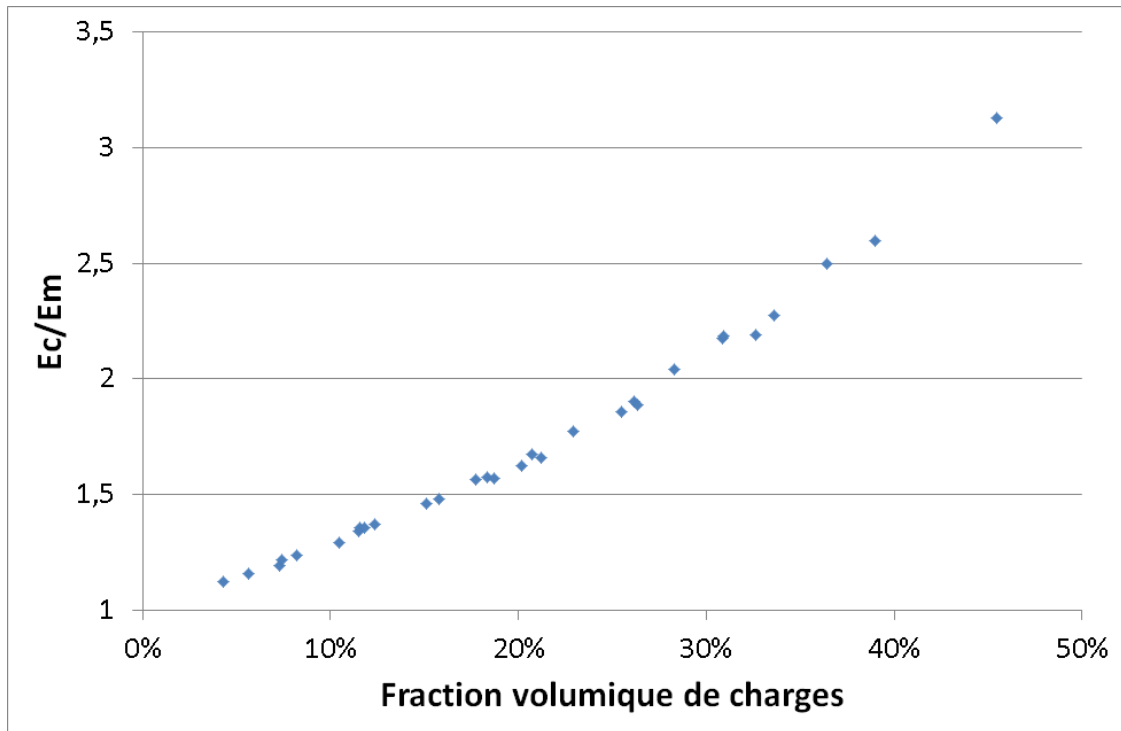


Figure 5.32 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du taux de charges pour un rapport m constant mais pour différentes valeurs de surface spécifique

Fraction volumique	Surface spécifique (mm ⁻¹)	Module composite (Gpa)
4,32%	5,21 ^{E-02}	1,125
5,66%	6,50 ^{E-02}	1,156
7,31%	3,84 ^{E-02}	1,192
7,41%	4,47 ^{E-02}	1,215
8,21%	4,06 ^{E-02}	1,235
10,49%	5,73 ^{E-02}	1,292
11,48%	3,47 ^{E-02}	1,340
11,57%	3,21 ^{E-02}	1,356
11,79%	3,99 ^{E-02}	1,355
12,37%	3,57 ^{E-02}	1,371
15,11%	3,14 ^{E-02}	1,463
15,79%	3,27 ^{E-02}	1,479
17,75%	3,20 ^{E-02}	1,563
18,33%	3,49 ^{E-02}	1,574
18,68%	4,09 ^{E-02}	1,570
20,17%	6,22 ^{E-02}	1,624
20,70%	2,84 ^{E-02}	1,676
21,21%	2,17 ^{E-02}	1,660
22,90%	2,95 ^{E-02}	1,775
25,51%	2,70 ^{E-02}	1,860
26,15%	3,15 ^{E-02}	1,900
26,36%	2,02 ^{E-02}	1,889
28,32%	2,48 ^{E-02}	2,040
30,86%	2,70 ^{E-02}	2,178
30,91%	1,99 ^{E-02}	2,186
32,65%	4,18 ^{E-02}	2,191
33,58%	2,49 ^{E-02}	2,276
36,39%	2,29 ^{E-02}	2,498
39,00%	1,77 ^{E-02}	2,598
45,46%	1,75 ^{E-02}	3,129

Tableau 5.8 : Relevés des modules du composite en fonction du taux de charges pour un rapport m constant mais différentes surfaces spécifiques

La croissance du module en fonction du taux de charges n'est pas aussi propre que si la surface spécifique était constante (Figure 5.32). Certains cas ont abouti à un module élastique plus faible que d'autres simulations dont le taux de charges était plus élevé. Dans le Tableau 5.8, une légère tendance à la diminution du module du composite lorsque la surface spécifique augmente peut être notée.

Cette observation est contraire à celles de Fu [Fu08]. De plus, les variations ne sont pas les mêmes partout, tant au niveau du sens de variation que de leur importance. La surface spécifique n'est donc probablement pas le seul paramètre à intervenir, ou alors celui-ci est la conséquence indirecte d'une autre modification (comme la taille des charges). Il est aussi possible que la surface spécifique n'intervienne aucunement dans ce modèle et que ces maillages diffèrent pour une autre raison non identifiée à ce jour, comme la forme des charges par exemple. Il est impossible de trancher à ce stade. Ces simulations apportent cependant la confirmation que le taux de charges n'est pas le seul paramètre morphologique à intervenir dans le modèle (5.52), et en particulier dans ses paramètres numériques. A priori, la quantité $(\alpha - \beta\varphi)$ est une fonction croissante de la surface spécifique.

III.3.2) Comparaison avec les campagnes de vieillissement expérimentales

Afin de répondre à plusieurs interrogations sur l'équivalence simulation/expériences, les résultats des campagnes de vieillissement présentées dans le Chapitre 4 ont été réutilisés. L'optimisation du modèle est faite sur les paramètres α et β (identifiés par la méthode GRG non-linéaire d'Excel dans le Tableau 5.9).

Vieillissement	α	β
T0	1,43	1,13
T1	1,37	1,06
T5	1,44	1,14
T10	1,57	1,27

Tableau 5.9 : Optimisation des paramètres α et β adaptés aux campagnes de vieillissement réalisées sur les composites DMG

Entre chaque campagne, le paramètre m varie. En effet, la matrice vieillit (son module diminue) tandis que les charges demeurent intactes. Toutes choses égales par ailleurs et d'après le modèle (5.52), il devrait donc y avoir une augmentation du rapport E_c/E_m avec le vieillissement. Or c'est le contraire qui est observé expérimentalement (Figure 5.33). Pour contrer l'influence du paramètre m , au moins l'un des coefficients α ou β doit donc être adapté à la qualité de l'interface, voire les deux.

La Figure 5.33 montre que la corrélation entre le modèle issu des simulations numériques et les données expérimentales est bonne. En particulier, le module du composite chargé à 61% en volume prédit par le modèle est bon à 5% près pour les quatre niveaux de vieillissement. Cet écart correspond à environ 0,4 Gpa. Pour les composites moins chargés, le module théorique est plus élevé que le réel pour les fractions volumiques inférieures à 20%. Il semble au contraire plus faible entre 30 et 50%, d'environ 10% à chaque fois. Cette légère différence pour les taux de charges faibles peut provenir du caractère visqueux de la matrice réelle, qui n'est pas prise en compte dans le modèle. Ce phénomène a tendance à relaxer les contraintes dans le matériau, et donc à entraîner une diminution du module du composite. Pour les taux de charges élevés, l'agencement des charges devient a priori plus irrégulier. Certains phénomènes (comme les agglomérats par exemple) peuvent apparaître dans les matériaux réels et rendre le modèle un peu moins précis, puisqu'il n'en tient pas compte. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

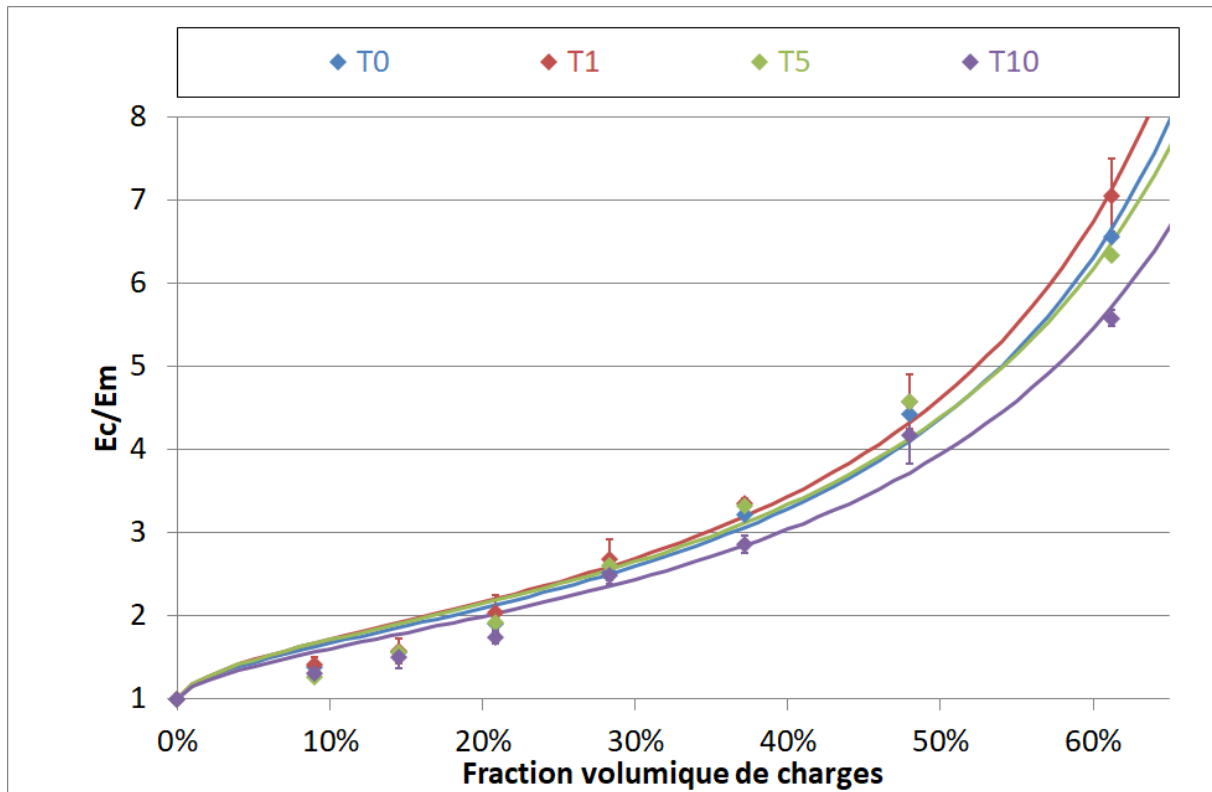


Figure 5.33 : Évolution du rapport E_c/E_m en fonction du taux de charges après optimisation des paramètres du modèle (5.52) (traits pleins) selon les résultats expérimentaux obtenus après vieillissement. Par soucis de lisibilité, les écarts-types sont représentés pour les séries T1 et T10 uniquement

Les différences observées entre les niveaux de vieillissement sont aussi contraires aux résultats avancés par Fu [Fu08], qui ne trouve pas d'influence de l'interface sur le module du composite. Son étude se limitait cependant à des fractions volumiques maximales de 25%. Sur cette gamme, on peut supposer que les différences étaient peu visibles compte tenu du faible volume d'interface dans l'échantillon. Dans notre campagne, les différences sont d'ailleurs plus visibles à partir de 35% en volume.

Dans le modèle (5.52), les coefficients numériques sont toujours couplés à m . Pour contrer l'effet de ce paramètre, la quantité $\alpha - \beta\varphi$ doit donc diminuer lorsque l'interface se dégrade. Cela se retrouve effectivement dans le Tableau 5.9 : β croît avec le vieillissement, ce qui fait d'autant diminuer la quantité $\alpha - \beta\varphi$ pour les grands taux de charges. En revanche α varie aussi, pas dans le sens attendu car il croît avec le vieillissement (ce qui peut potentiellement faire croître $\alpha - \beta\varphi$). Sa croissance entre les vieillissements T0 et T10 est proportionnellement moins importante que celle de β . En termes de propriétés du matériau, les deux paramètres numériques cachent donc vraisemblablement une dépendance inverse à σ_{yi} , ou à tout autre indicateur pertinent de la qualité de l'interface. Cette dépendance peut ne pas être identique pour α et β . Au vu du faible nombre de niveaux de vieillissement, une éventuelle relation entre σ_{yi} et α et β n'a pas pu être explicitée. D'autres essais seraient nécessaires, en particulier à m constant et σ_{yi} différents, pour préciser la nature de cette relation.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons exploité un modèle numérique développé dans la librairie C++ CimLib pour caractériser le comportement mécanique d'un composite dentaire. Ce modèle a été développé au CEMEF parallèlement à ma première année de thèse. Il a pour vocation de modéliser le comportement d'un composite dans différentes configurations, de sa polymérisation par lumière bleue pour déterminer par exemple son taux de contraction, à sa sollicitation thermo-mécanique comme lorsqu'un échantillon est soumis à un essai expérimental. La génération des charges dans le maillage se fait par un diagramme de Voronoï. La modélisation du comportement visco-élastique est effectuée par un modèle de solide standard linéaire à une branche élastique et une ou plusieurs branches visco-élastiques, aussi appelé modèle de Prony.

Après amélioration et validation du modèle en comparant ses résultats à la théorie et à ceux issus d'un autre logiciel de simulation (Abaqus), il a été mis en évidence que les niveaux de contrainte et de déformation et le module élastique d'un cube de composite sollicité en traction sont équivalents à ceux d'un test de flexion 3 points couramment utilisé dans les matériaux dentaires. En particulier, la réalisation d'un test de relaxation sur une barrette de matrice permet d'identifier les coefficients viscoélastiques du modèle de Prony.

Enfin, plusieurs approches tant théoriques que phénoménologiques ont été mises en œuvre pour proposer un modèle de prédiction du module élastique d'un composite, valide en particulier pour les taux de charges élevés. Dans cette étude, le comportement de la matrice a été supposé purement élastique linéaire. Des modifications successives ont été apportées au modèle de Paul, qui semblait être le meilleur candidat parmi les modèles existants étudiés. Développé initialement pour modéliser le comportement d'alliages mécaniques, ce modèle a été adapté aux composites dentaires, y compris à ceux fortement chargés. L'approche empirique est celle qui a le mieux fonctionné. Elle a abouti à l'élaboration de notre propre modèle :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + m(\alpha - \beta\varphi - 1) + (m - 1)\varphi^{\frac{2}{3}}}{1 + m(\alpha - \beta\varphi - 1) + \left(1 - (\alpha - \beta\varphi)\varphi^{\frac{2}{3}}\right)(m - 1)\varphi^{\frac{2}{3}}} \quad (5.53)$$

m est le rapport entre le module de la matrice et le module des charges et φ est la fraction volumique de charges. α et β sont des paramètres numériques indépendants de m et φ , a priori caractéristiques d'un matériau et de son état de vieillissement. La concordance entre ce modèle et les résultats des simulations est excellente. Celle entre le modèle et les résultats expérimentaux du chapitre 4 sont également bons. Par soucis de simplification, il est également possible d'utiliser l'équation suivante :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + F * \varphi^{\frac{2}{3}} * (m - 1)}{1 + F * \varphi^{\frac{2}{3}} * (m - 1) * \left(1 - D * \varphi^{\frac{2}{3}}\right)} \quad (5.54)$$

D et F sont aussi considérés comme des paramètres numériques indépendants de m et φ . La concordance entre les simulations et cette formule est également bonne, bien qu'imparfaite car D et F dépendent en réalité de m et φ . Elle est toutefois plus simple d'utilisation.

Ces deux formules peuvent notamment être utiles lors des phases de développement de composites dentaires industriels. Elles permettent en effet d'estimer le module élastique qu'aura un

composite simplement à partir de celui de la matrice et des propriétés mécaniques des charges, de même que son évolution avec le vieillissement.

Si les comparaisons entre théorie et expériences sont bonnes, le modèle présente un certain nombre de limitations, dont une partie découle directement des limites du modèle numérique CimLib. Tout d'abord, l'influence de l'interface est encore méconnue. Expérimentalement, une dégradation de celle-ci fait décroître le rapport E_c/E_m , à taux de charge constant. Il est apparu que α et β sont des fonctions décroissantes de σ_{yi} . La dépendance exacte n'a pas pu être identifiée en raison d'un nombre de points insuffisant. L'implémentation dans le modèle numérique d'une interface, présentant des propriétés mécaniques intermédiaires entre les charges et la matrice est une voie d'amélioration possible. Elle permettrait de reproduire plus fidèlement la réalité et de mieux comprendre l'influence de l'interface sur le module élastique. Elle permettrait aussi de modéliser l'amorçage et la propagation de fissures aux interfaces, lesquelles ont été observées expérimentalement, comme explicité dans les chapitres précédents.

Dans le même ordre d'idée, la gamme de tailles de particules, et donc de surfaces spécifiques associées, sur lesquelles il est possible de jouer est limitée par le modèle. En particulier, les charges sont trop grosses pour représenter le composite DMG, qui lui-même possède des charges plus grosses que les composites commerciaux actuellement disponibles sur le marché. Il a été intuité qu'une diminution de la taille des charges entraînerait une diminution du module du composite. La quantité $\alpha - \beta\varphi$ est quant à elle une fonction croissante de la surface spécifique. Elle tend donc à augmenter quand la taille des charges diminue. Là encore, un perfectionnement du modèle numérique permettant de faire varier l'ordre de grandeur de la taille des charges permettrait de mieux comprendre l'influence respective de cette taille et de la surface spécifique associée.

De plus, si le modèle a été validé pour les composites DMG et pour des composites théoriques générés numériquement à l'aide d'un algorithme de Voronoï, une confrontation à d'autres types de composites (nanochargés, hybrides...) reste nécessaire pour valider plus largement le modèle.

Le modèle numérique utilisé dans ce chapitre est représentatif d'un essai de traction appliqué à un cube de composite. Pour mieux représenter les contraintes mécaniques que subit un composite réel, une première amélioration serait d'adapter les simulations à un essai de flexion 3 points. *In fine*, l'objectif est de modéliser une restauration dentaire dans son entièreté, depuis sa phase de polymérisation jusqu'à sa sollicitation mécanique lors de la mastication. Les mécanismes pilotant la polymérisation de la phase matricielle avaient d'ores et déjà été implémentés dans le modèle numérique. L'ajout d'une mécanique de plastification/rupture demeure cependant nécessaire pour prédire parfaitement le comportement de la restauration.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour but de caractériser le comportement mécanique de résines composites utilisées en restauration dentaire, puis de développer des outils expérimentaux et numériques en vue de prédire ce comportement, notamment en termes de vieillissement. Ces matériaux sont généralement composés d'une matrice acrylate et de charges inorganiques ou pré-polymérisées de taille micro- et nano-métrique. Dans notre étude, nous avons utilisé à la fois des composites commerciaux et un matériau expérimental fourni par la société DMG. Ce dernier a été produit en suivant un cahier des charges que nous avons établi conjointement avec les partenaires du projet ANR TOOTHBOX. Sa matrice est composée de bis-GMA, TEGDMA, EBPADMA et UDMA. Des particules de verre de baryum silanisées lui ont été ajoutées, en différentes proportions, la fraction volumique de charges variant de 0% (matrice seule) à 61%.

Certaines propriétés mécaniques des composites dentaires sont bien corrélées entre elles. C'est le cas notamment de la contrainte à rupture en flexion, de la ténacité et de la résistance à l'usure, qui, d'après la littérature, s'avèrent être directement liées aux échecs cliniques. L'étude de la contrainte à rupture en flexion étant plus simple que les autres, nous nous sommes principalement intéressés à cette dernière. Le module élastique du composite et sa limite d'élasticité sont également des propriétés importantes. Une valeur élevée du module limite la déformation instantanée du matériau. Une limite d'élasticité élevée permet d'éviter qu'il demeure une déformation permanente suite à une sollicitation ponctuelle.

Après une revue de la littérature menée au Chapitre 1, concernant les dents en général et les matériaux de restauration dentaire en particulier, nous nous sommes intéressés dans le second chapitre aux protocoles de caractérisation mécanique des composites dentaires. Cette étude a permis de retenir l'essai de flexion 3 points et la micro-indentation instrumentée comme tests de référence. Nous avons surtout établi un protocole reproductible pour produire et tester les éprouvettes de résine composite, comparativement aux recommandations des normes ISO et des fabricants. Obtenir un échantillon dont la polymérisation est homogène dans tout son volume ($25 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) se révèle être relativement complexe. Le non-respect de certaines étapes dans sa préparation est susceptible de modifier grandement les propriétés mécaniques mesurées. Il est apparu que les recommandations des fabricants, relatives à la durée de polymérisation notamment, ne sont pas toujours suffisantes pour obtenir un échantillon homogène. Le protocole optimal auquel nous sommes parvenus, et que nous avons appliqué tout au long de la thèse, implique notamment d'exposer les deux faces opposées des échantillons à la lumière bleue (grâce à un dispositif spécialement conçu au laboratoire) pendant une durée suffisante de 40 secondes par face.

Le composite polymérisé n'est pas pour autant un matériau isotrope. En effet, sa contraction de polymérisation est plus importante dans la direction de propagation de la lumière [Gal19], ce qui aboutit à un module élastique et une contrainte à rupture plus élevés dans le sens transverse. La température de l'échantillon lors de l'essai et sa saturation en eau ont aussi un impact. Nous recommandons de maintenir les résines (préalablement stockées au réfrigérateur) pendant 1 heure à température ambiante avant polymérisation, puis de stocker les barrettes pendant $24 \pm 1 \text{ h}$ dans de l'eau distillée à 37°C pour compléter leur polymérisation et les saturer en eau avant de réaliser les essais mécaniques. Il est enfin important d'utiliser un moule adapté afin de faciliter le démoulage des échantillons, sans leur appliquer de sur-contrainte avant l'essai.

Dans le chapitre 3, nous avons caractérisé le comportement mécanique des composites expérimentaux DMG non-vieillis. Bien que n'étant pas destinés à être utilisés par les praticiens pour

une restauration réelle, les composites faiblement chargés ont permis de vérifier qu'il était possible d'utiliser le modèle de Turcsányi, pour prédire leur limite d'élasticité. Initialement proposé par son auteur pour des composites non-dentaires sollicités en traction, ce modèle s'est avéré également pertinent pour des composites dentaires soumis à un test de flexion 3 points. La force de ce modèle est de relier, assez simplement, la limite d'élasticité d'un composite à son taux de charges, à la limite d'élasticité de sa matrice, et à un paramètre B indépendant des propriétés des charges, de leur morphologie et de leur taille. B caractérise la qualité de l'interphase entre les charges et la matrice, et en particulier sa capacité à transmettre des efforts de la matrice aux charges. Les valeurs de B élevées obtenues pour les différents lots de composite indiquent une interphase de bonne qualité. Ceci est cohérent avec le traitement de silanisation préalablement effectué sur les charges visant à améliorer leur adhésion avec la matrice, et confirmé par les faciès de rupture observés au MEB. Les plus grosses charges ont en effet été fracturées (plutôt que contournées). Ce modèle est aussi remarquable dans le sens où il permet d'établir un lien entre des informations d'ordre microscopique (la qualité de l'interface entre les charges et la matrice) et une caractéristique primordiale du composite qu'est sa limite d'élasticité, à partir d'essais macroscopiques simples. Ce chapitre a également permis de montrer que la déformation à rupture et la contrainte à rupture en flexion sont plus imprévisibles, notamment du fait de leur sensibilité à l'état de surface des échantillons testés.

L'étude du chapitre 4 portant sur le vieillissement des composites a d'une part permis de tester certaines applications et limites du modèle de Turcsányi, et d'autre part de comprendre certains mécanismes de vieillissement sous l'effet du thermocyclage. Ce procédé est couramment utilisé dans les études dentaires mais présente une grande diversité de protocoles. Des simulations numériques sur Abaqus et les revues de Gale [Gal99] et Morresi [Mor14] nous ont conduit à utiliser le protocole suivant : les cycles sont composés de deux immersions de 20 secondes dans des bains d'eau à 5 °C et 55 °C, avec un temps de transfert de 10 secondes entre eux. Ce protocole permet de faire subir des variations de température à l'échantillon d'une amplitude supérieure à 48 °C sans allonger inutilement les durées d'essai.

Les vieillissements pour différents nombres de cycles (de 0 à 10 000) ont montré que le modèle de Turcsányi restait applicable aux composites dont la matrice et l'interface charge-matrice s'étaient dégradés. Le recours aux travaux réalisés par Pukánszky sur la base de ce modèle a mis en évidence des vitesses de vieillissement différentes entre les différentes phases du composite. Pendant les premiers cycles (5 000 dans notre cas, mais cette valeur peut varier selon les études), la matrice joue le rôle de tampon protecteur vis-à-vis des charges. Elle se dégrade régulièrement alors que la limite d'élasticité de l'interphase demeure quasi-constante. Une fois que les interphases silanisées charges-matrice, sensibles à l'eau, sont atteintes par le liquide, elles se dégradent très rapidement, ce qui se répercute sur les propriétés macroscopiques du composite. Cette analyse est cohérente avec les images des faciès de rupture obtenues au MEB et au profilomètre. Entre 0 et 5 000 cycles, les grosses charges sont majoritairement fracturées, alors qu'elles sont plutôt contournées après 10 000 cycles. Dans ce dernier cas, la fissure se propage dans l'interphase et pas directement à l'interface car c'est là que les sur-contraintes dues au thermocyclage sont les plus élevées.

Le modèle de Turcsányi (complété par les travaux de Pukánszky) est donc un outil puissant pour prédire le comportement et le vieillissement des composites dentaires et son évolution au cours de leur vieillissement, mais notre étude n'a pas pu lever toutes ses limites d'application. En particulier, un seul type de composite a été testé dans le cadre de notre étude, dont les charges sont plus grosses que celles que l'on trouve dans la plupart des composites commerciaux. Il semble important de mener d'autres campagnes expérimentales sur une gamme plus large de composites pour confirmer l'universalité de ce modèle. Si cela était avéré, les fabricants de composites dentaires pourraient

potentiellement y recourir pour diminuer le nombre d'essais expérimentaux à réaliser sur les différentes formulations de composites. Pour cela, ils doivent tout de même connaître certaines caractéristiques de l'interphase pour être en mesure de prédire correctement la limite d'élasticité. C'est le cas notamment de la surface spécifique des charges, de l'épaisseur de l'interphase et sa limite d'élasticité. Celles-ci dépendent directement du traitement de surface appliqué aux charges. À défaut, une base de données reliant le paramètre B au type de charges et à leur traitement pourrait être construite avec le temps.

Si le fait de pouvoir jouer sur le taux de charges des matériaux DMG a permis de démontrer la capacité du modèle de Turcsányi à prédire la limite d'élasticité de nos matériaux, le nombre de configurations susceptibles d'être testées demeure limité. Le but ultime de notre travail étant de chercher à prédire l'évolution d'autres propriétés des composites, l'idée de se reposer sur des matériaux digitaux (modélisés numériquement), représentatifs de composites dentaires, a germé. Dans ce but, nous avons pris en main et adapté le modèle éléments finis développé au laboratoire dans la librairie mathématique CimLib par Agbobada [Agb18], pour modéliser le comportement viscoélastique des composites dentaires. Ce travail est rapporté dans le chapitre 5 de ce manuscrit. Une fois le modèle validé, il a été possible de générer une multitude de matériaux composites dentaires, en jouant non seulement sur les modules élastiques de la matrice et des charges, mais également sur le nombre de ces dernières. En parallèle, un nouveau modèle théorique a été proposé prédire le module élastique d'un composite en fonction des paramètres du matériau. En effet, les nombreux modèles déjà existants sont tous appliqués aux suspensions, aux alliages métalliques ou à des composites non-dentaires dont le taux de charges est très inférieur à ceux du domaine dentaire. En s'inspirant du modèle de Paul, une formule exprimant le rapport du module du composite et de la matrice en fonction du taux de charges (φ), du rapport des modules des charges et de la matrice (m) et de deux paramètres numériques (α et β) indépendants de φ et m , a pu être établie. Ce modèle a ensuite été confronté avec succès aux résultats issus des campagnes expérimentales présentées aux chapitres 3 et 4. Au même titre que le modèle de Turcsányi, ce modèle est innovant par bien des aspects : il permet de prédire le module de flexion de composites présentant des taux de charges élevés en fonction de caractéristiques simples du matériau, à la condition de connaître deux paramètres caractéristiques des charges et de leur traitement de surface.

Si ces résultats sont encourageants, ils ne doivent pas occulter certaines limitations de notre modèle. Tout d'abord, le composite généré par la CimLib ne comporte que deux phases : les charges et la matrice. Or l'interphase entre les charges et la matrice peut jouer un rôle déterminant. Considérée comme inexistante (transition parfaite entre les deux phases) dans notre cas, il serait intéressant de perfectionner notre modèle numérique en ajoutant une troisième phase entourant les charges, dont on pourrait contrôler l'épaisseur et les propriétés (intermédiaires entre les charges et la matrice). Cela permettrait de modéliser le comportement mécanique de composites présentant une interface charge-matrice de moindre qualité et d'aller plus loin en termes d'amorce et de propagation de fissures aux interfaces, ce qui n'est pas possible encore à l'heure actuelle. De plus, faire varier la surface spécifique des charges sur une grande gamme de valeurs reste assez difficile avec le modèle actuel. Il est en particulier impossible d'atteindre celle mesurée dans les composites réels. L'agencement des charges n'est pas non plus complètement représentatif de la réalité car il prévoit actuellement une épaisseur de matrice (distance inter-charges) constante dans tout le composite.

Tous les points évoqués dans ce paragraphe sont autant de perspectives d'amélioration du modèle numérique. D'un point de vue purement fonctionnel, il serait aussi bon de pouvoir définir directement le taux de charges souhaité comme paramètre d'entrée, plutôt que jouer sur la taille des charges et leur demi-distance entre elles. Une fois ces améliorations réalisées, il permettrait d'explicitier les

Conclusion

paramètres numériques, α et β , de la formule prédictive du module élastique en fonction des paramètres du matériau, ce qui simplifierait encore son usage par les fabricants de composites dentaires. L'étape ultime consistera à utiliser le modèle numérique d'Agbobada dans le cadre d'une approche multi-échelle qui permettra de faire le lien entre l'architecture des composites dentaires à l'échelle microscopique et les propriétés macroscopiques à l'échelle de la dent restaurée, le modèle numérique étant d'ores et déjà en mesure de modéliser la phase de polymérisation du composite et de prédire le retrait qui lui est associé.

Annexes

Chapitre 2 : Élaboration d'un protocole expérimental fiable et reproductible

Annexe 2.1 : Calcul de la déformation au milieu de l'échantillon d'un essai de flexion 3 points dans un modèle de théorie des poutres

Il existe deux approches pour calculer le niveau de déformation du matériau sur la face inférieure d'un échantillon de flexion 3 points, à la verticale de la panne centrale. Les deux sont basées sur la théorie des poutres.

Présentation du système

La barrette est assimilée à une poutre qui repose sur deux appuis A et B. Sa longueur vaut L , son épaisseur h et sa largeur b . On y applique une force F en son milieu (Figure annexe 1).

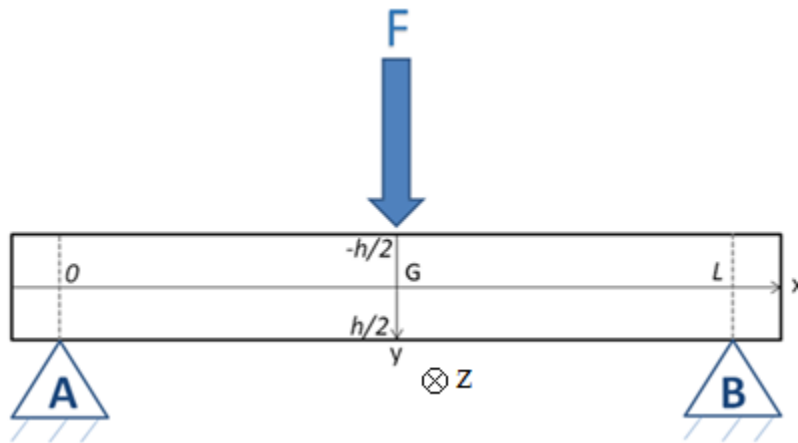


Figure annexe 1 : Schéma d'un essai de flexion 3 points

Le déplacement de la panne centrale se fait à une vitesse constante, suffisamment faible pour considérer un système statique à tout instant. Dans ces conditions, la force de réaction verticale des supports vaut :

$$R_A = R_B = \frac{F}{2} \quad (1)$$

Calcul du déplacement vertical de la poutre

Toute section de poutre est en équilibre à tout instant. Au sein de la moitié gauche de la poutre, l'équilibre des contraintes sur une section d'abscisse x ($\in [0 ; L/2]$) donne :

$$\sigma_{xx}(y) = -\frac{M_{fz}}{I_{Gz}} y \quad (2)$$

où :

- σ_{xx} est la contrainte normale à la section choisie.
- M_{fz} est le moment fléchissant de la poutre. Il vaut $(Fx/2)$ à gauche de la panne centrale.

- I_{Gz} est le moment quadratique d'axe (Gz), G étant le centre de gravité de l'échantillon. Pour une poutre ayant la forme d'un parallélépipède rectangle, il vaut $bh^3/12$.

On note $y(x)$ le déplacement vertical d'un point de la surface externe de la poutre. Cette valeur dépend de l'abscisse où l'on se place. L'équation (2.2) peut se réécrire grâce à la loi de Hooke et à l'expression de la déformation :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{M_{fz}}{EI_{Gz}} \quad (3)$$

De plus, pour une abscisse x le moment de rotation entraîné par la réaction du support A se calcule par :

$$M_{fz} = \left\| -x\vec{e}_x \wedge \vec{R}_A \right\| = \left\| -x\vec{e}_x \wedge -\frac{F}{2}\vec{e}_y \right\| = \frac{xF}{2} \quad (4)$$

Le remplacement de M_{fz} par son expression et l'intégration de la relation (3) donne donc :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{F}{4EI_{Gz}}x^2 + C \quad (5)$$

C est une constante d'intégration. Lorsque $x = L/2$, la flèche est maximale et sa dérivée est nulle car le point est au centre de la poutre. La valeur de C est ainsi obtenue et remplacée dans l'équation (5) :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{F}{4EI_{Gz}}\left(x^2 - \frac{L^2}{4}\right) \quad (6)$$

L'intégration de (6) donne :

$$y = -\frac{F}{EI_{Gz}}\left(\frac{x^3}{3} - \frac{L^2x}{4}\right) + D \quad (7)$$

D est une constante d'intégration. Lorsque $x = 0$, le déplacement vertical est nul car la poutre repose sur les supports. D est donc nul, ce qui donne l'équation de la flèche en fonction de son abscisse :

$$y = -\frac{F}{EI_{Gz}}\left(\frac{x^3}{3} - \frac{L^2x}{4}\right) \quad (8)$$

La flèche f est la valeur maximale de y . Elle se situe au centre de la poutre, où $x = L/2$. En remplaçant x par sa valeur dans (8), il vient :

$$f = \frac{FL^3}{48 * EI_{Gz}} \quad (9)$$

L'équation (8) peut donc être réécrite en fonction de la flèche de la poutre :

$$y = f\left(-4 * \frac{x^3}{L^3} + 3 * \frac{x}{L}\right) \quad (10)$$

Pour une valeur arbitraire de f , l'allure de la déformée est tracée sur la Figure annexe 2.

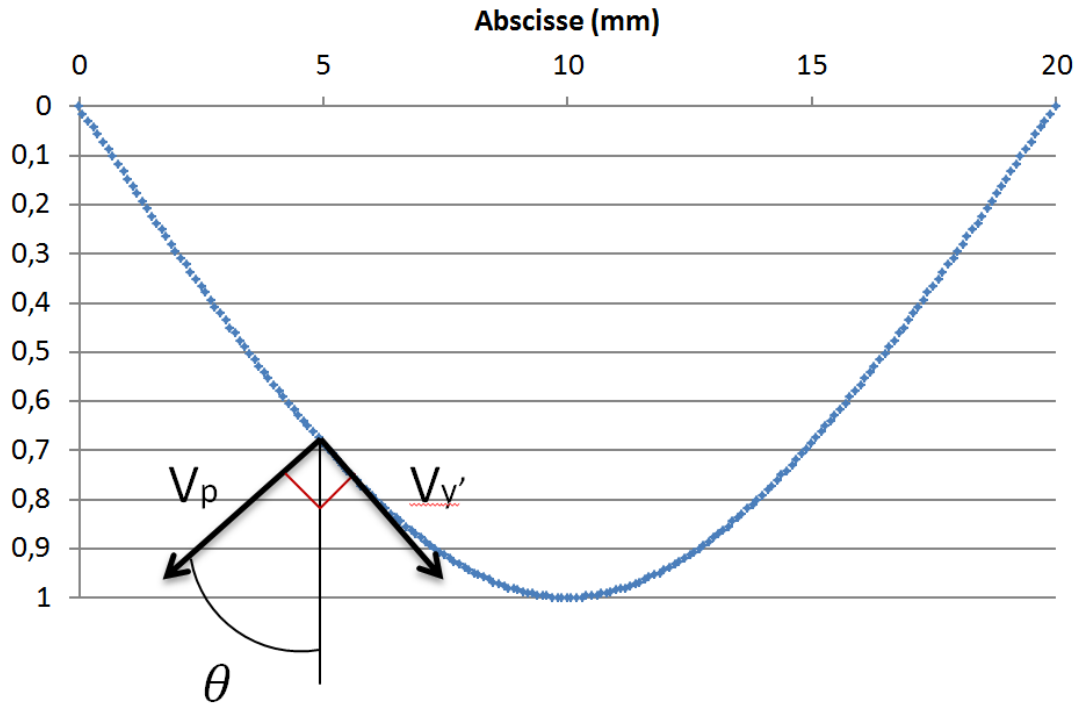


Figure annexe 2 : Allure de la déformée d'une poutre soumise à un essai de flexion 3 points. L'axe des ordonnées est un déplacement sans unité.

Première méthode pour le calcul de la déformation maximale

La déformation en un point de l'éprouvette se calcule par :

$$\varepsilon(x, y) = y \frac{d\theta}{dx} \quad (11)$$

où θ est l'angle formé entre une section droite de la poutre et la verticale. Graphiquement, cet angle correspond à celui entre la normale à la déformée ($\vec{V}_p$) et l'axe vertical (Figure annexe 2). Cette description suppose que toutes les sections droites restent perpendiculaires à la fibre neutre au cours de l'essai. θ est nul au centre de l'éprouvette.

D'après la loi de Hooke (élasticité linéaire), la contrainte vaut quant à elle :

$$\sigma_{xx}(x, y) = E * \varepsilon(x, y) = Ey \frac{d\theta}{dx} \quad (12)$$

Or, d'après la théorie des poutres ((2.2) et (4)) :

$$\sigma_{xx}(x, y) = \frac{M_{fz}}{I_{Gz}} * y = \frac{Fx}{2} * \frac{12}{bh^3} * y \quad (13)$$

où b est la largeur de l'éprouvette et I_{Gz} valant $bh^3/12$ pour une poutre rectangulaire. On remarque que la contrainte est bien négative (compression) au-dessus de la fibre neutre ($-h/2 < y < 0$) et positive (traction) en-dessous ($y > 0$). La contrainte et la déformation sont maximales au milieu de la barrette, à la verticale de la panne centrale, sur la face sollicitée en traction. Par identification

entre les formules (12) et (13), il est donc possible d'exprimer $d\theta/dx$ en tout point en fonction des caractéristiques de l'essai :

$$\frac{d\theta}{dx}(x, y) = \frac{Fx}{2} * \frac{12}{bh^3} * \frac{1}{E} \quad (14)$$

La déformation maximale se calcule alors par :

$$\varepsilon_{max} = \frac{h}{2} * \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_{\left(\frac{L}{2}, \frac{h}{2} \right)} = \frac{3FL}{2bh^2} * \frac{1}{E} \quad (15)$$

Dans cette expression, F et E peuvent s'exprimer en fonction des paramètres d'essai. Par définition [Sch10], la module d'Young se calcule par :

$$E = \left(\frac{\Delta F}{\Delta y} \right)_{el} * \frac{L^3}{4bh^3} \quad (16)$$

$\left(\frac{\Delta F}{\Delta y} \right)_{el}$ est la pente de la courbe Force/Déplacement dans le domaine élastique du comportement du matériau. Or, pour un composite dentaire qui se comporte de façon élastique linéaire **pour des petites sollicitations**, la courbe Force/Déplacement est une droite passant par 0. Dans ce cas, $\left(\frac{\Delta F}{\Delta y} \right)_{el} = \frac{F}{y}$. Cette relation est valable à tout instant. En remplaçant E par son expression dans (15), on obtient enfin l'expression de la déformation maximale en fonction des paramètres d'essai :

$$\varepsilon_{max} = \frac{6fh}{L^2} \quad (17)$$

Deuxième méthode pour le calcul de la déformation maximale

θ est l'angle formé par une section droite de la poutre avec la verticale. D'après la Figure annexe 2 et l'équation (10), il est possible de le calculer grâce aux coordonnées des vecteurs perpendiculaires ($\vec{V}_p$) et tangentiels à la déformée ($\vec{V}_{y'}$). La direction de $\vec{V}_{y'}$ est donnée par :

$$V_{y'} = \left(\frac{1}{\frac{dy}{dx}} \right) = \left(\frac{3f}{L} \left(1 - \frac{4x^2}{L^2} \right) \right) \quad (18)$$

Or les deux vecteurs sont perpendiculaires, soit :

$$\vec{V}_p \cdot \vec{V}_{y'} = 0 \quad (19)$$

On peut donc exprimer les coordonnées de $\vec{V}_p$ en fonction des paramètres d'essai :

$$V_p = \begin{pmatrix} \frac{3f}{L} \left(\frac{4x^2}{L^2} - 1 \right) \\ 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Par définition, la tangente de l'angle θ se calcule par le rapport des deux coordonnées du vecteur $\vec{V}_p$. En imposant un angle positif par convention, il vient :

$$\theta = \text{Arctan}\left(\frac{-V_P^x}{V_P^y}\right) = \text{Arctan}\left(\frac{\frac{3f}{L}\left(1 - \frac{4x^2}{L^2}\right)}{1}\right) \quad (21)$$

Dans l'optique de calculer la déformation, on dérive l'expression (21) :

$$\left|\frac{d\theta}{dx}\right|(x, y) = \frac{3f}{L} * \frac{8x}{L^2} * \frac{1}{1 + \left(\frac{3f}{L}\left(1 - \frac{4x^2}{L^2}\right)\right)^2} \quad (22)$$

On calcule la valeur de cette dérivée en $L/2$:

$$\left|\frac{d\theta}{dx}\right|\left(\frac{L}{2}, \frac{h}{2}\right) = \frac{12f}{L^2} * \frac{1}{1 + \left(\frac{3f}{L}(1 - 1)\right)^2} = \frac{12f}{L^2} \quad (2355)$$

On retrouve enfin la même expression de la déformation qu'obtenue dans (17) :

$$\varepsilon_{max} = (y)_{\frac{h}{2}} * \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{\left(\frac{L}{2}, \frac{h}{2}\right)} = \frac{h}{2} * \frac{12f}{L^2} = \frac{6fh}{L^2} \quad (24)$$

Annexe 2.2 : Résultats complémentaires des essais d'indentation

Des campagnes expérimentales de micro-indentation ont été effectuées sur les composites dentaires commerciaux. Le but était notamment de vérifier l'influence de différents paramètres du protocole expérimental utilisé (Figure annexe 3).

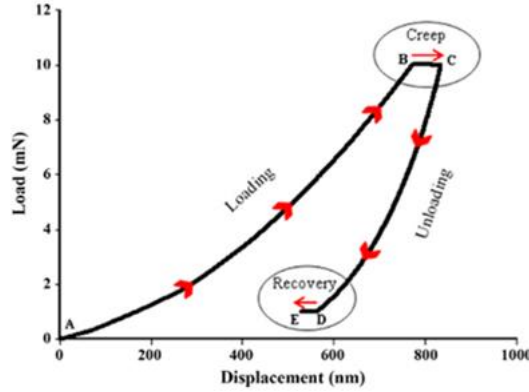


Figure annexe 3 : Évolution typique d'une courbe Force/Déplacement d'un essai de micro-indentation

Temps de maintien au plateau de fluage

Il a été évoqué dans le chapitre 2 que le temps de maintien à la force maximale impactait le module élastique mesuré dans le cas de matériaux visco-élastiques. Cette première campagne vise à vérifier que les composites dentaires sont effectivement sensibles à ce temps caractéristique.

Des essais contrôlés en force ont été effectués sur les composites FSXTE et SDR U. La pénétration a été effectuée à une vitesse de 1 mN/s jusqu'à atteindre 50 mN. Le retrait s'effectue aussi à la vitesse de 1 mN/s. Deux séries ont été effectuées pour chaque matériau, qui diffèrent par leur temps de

maintien au chargement maximal (t_{BC} sur la Figure annexe 3) : 15 secondes ou 0 seconde (pas de maintien). Les résultats sont présentés sur la Figure annexe 4.

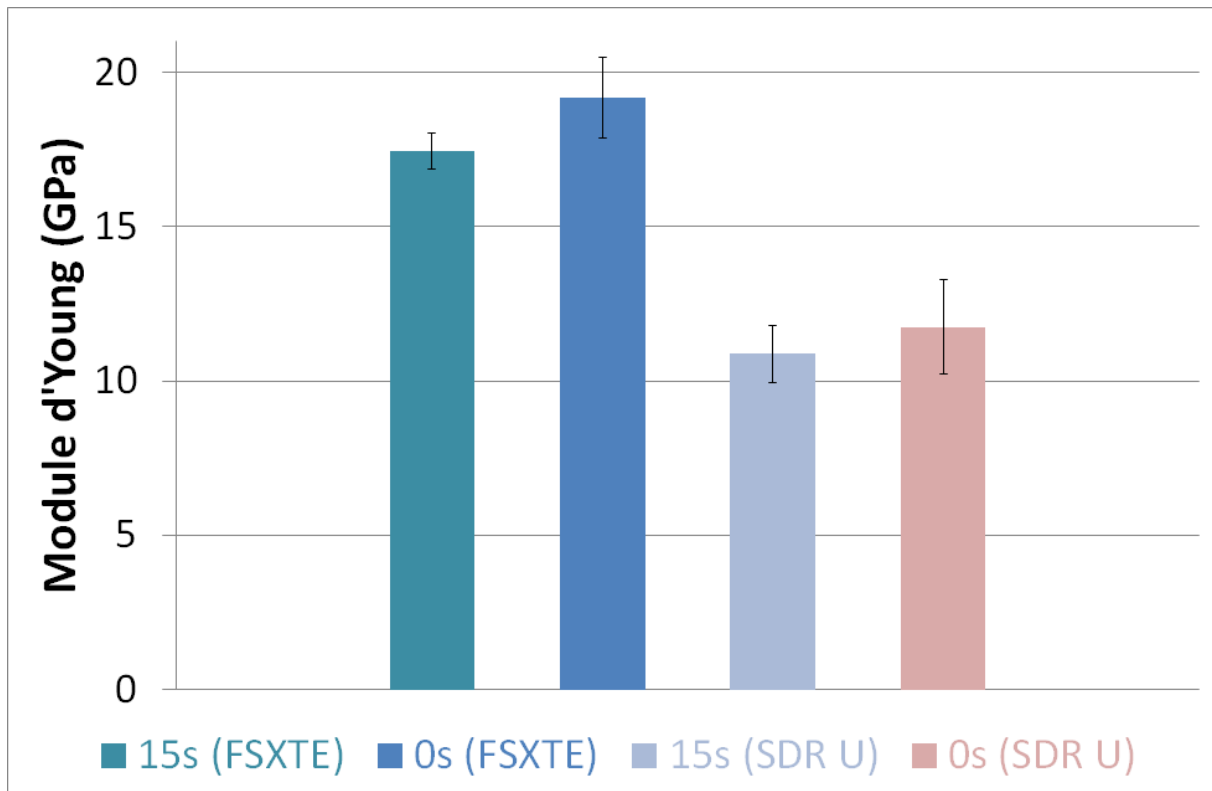


Figure annexe 4 : Modules d'Young mesurés par micro-indentation pour les matériaux FSXTE et SDR U selon leur temps de maintien au chargement maximal

Il apparait effectivement une influence du temps de maintien au niveau de chargement maximal sur la mesure du module élastique. Pour les deux matériaux, augmenter la durée de ce maintien fait diminuer le module apparent du composite. En revanche, la variation n'est pas plus marquée pour le composite le plus visqueux (SDR U) par rapport au composite FSXTE.

Globalement, ces matériaux subissent un phénomène de fluage (enfoncement de l'indenteur dans la matière à force constante) après la phase de chargement. Pour des matériaux polymères, l'origine est un glissement des chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [Reg09]. Ce phénomène dure un temps variable selon le caractère visqueux du matériau. Il doit être négligeable au moment du début de la décharge pour ne pas impacter les mesures du module élastique.

La Figure annexe 5 illustre le phénomène de fluage. Elle représente les courbes Force/Déplacement d'indentations réalisées sur le matériau SDR U (le plus visqueux à notre disposition), à une vitesse de chargement et de retrait lente (0,4 mN/s), sans maintien à la charge maximale (5 mN). Dans ces conditions, le fluage intervient au point que l'indenteur continue de s'enfoncer lorsque la force appliquée commence à diminuer. Cela correspondrait à un module élastique « négatif » incohérent. Cette configuration montre l'importance de maintenir un plateau à la charge maximale suffisamment long pour que le fluage de la matrice polymère n'influence pas la mesure du module élastique du composite.

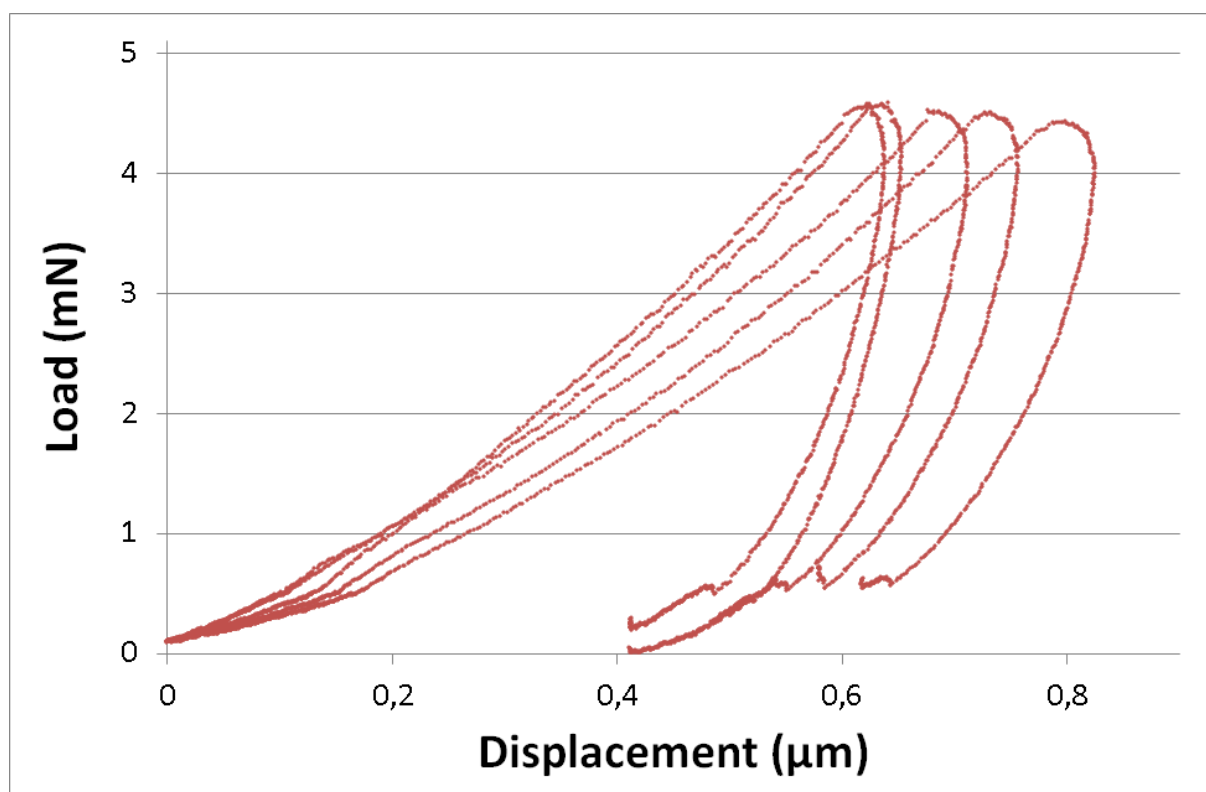


Figure annexe 5 : Courbes Force/Déplacement d'indentations de cinq échantillons de SDR U sollicités avec des vitesses de chargement et de retrait de 0,4 mN/s

Vitesse de chargement

L'influence de la vitesse de pénétration sur la mesure de la dureté a été vérifiée. Pour cela, deux matériaux (FSXTE et SDR U) ont été indentés avec des vitesses de chargement différentes. Les échantillons SDR ont été indentés aux vitesses de 0,4 mN/s ou 0,04 mN/s jusqu'à une charge maximale de 5 mN. Les échantillons FSXTE ont été indentés aux vitesses de 0,03 $\mu\text{m/s}$ ou 0,015 $\mu\text{m/s}$ jusqu'à une profondeur maximale de 0,7 μm . Les résultats sont présentés sur la Figure annexe 6.

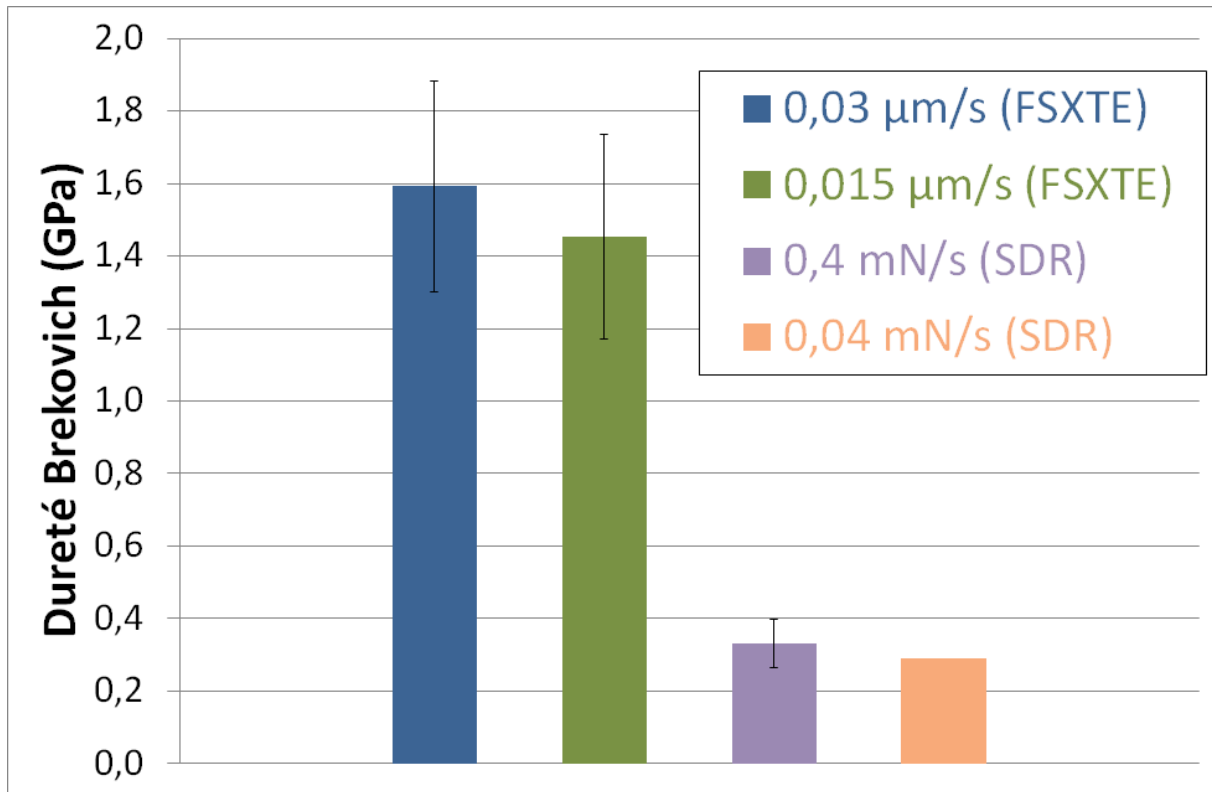


Figure annexe 6 : Dureté Berkovich mesurée sur les matériaux FSXTE et SDR U pour différentes vitesses de pénétration de l'indenteur dans la matière.

La vitesse de pénétration de l'indenteur a effectivement également une influence sur la dureté apparente. Cela se vérifie pour les deux matériaux testés. Pour les mêmes raisons de glissement des chaînes moléculaires évoquées précédemment [Reg09], une vitesse de sollicitation élevée débouche sur une dureté apparente plus élevée car les phénomènes visqueux n'ont pas le temps d'intervenir pendant la phase de chargement. Pour un matériau visqueux, la dureté n'est donc pas une propriété intrinsèque.

Profondeur de pénétration de l'indent

L'influence de la profondeur de pénétration sur le module d'Young et la dureté a été examinée. Les essais ont été réalisés sur le matériau Filtek Supreme XTE. La pénétration a été contrôlée en déplacement à la vitesse de 0,03 $\mu\text{m/s}$. Un plateau de 15 secondes a été maintenu à la pénétration maximale avant un retrait également à la vitesse de 0,03 $\mu\text{m/s}$. La différence entre les deux séries est cette profondeur maximale de pénétration : 0,7 μm ou 1,4 μm . Pour le matériau FSXTE, ces profondeurs correspondent à des forces maximales d'environ 10 mN et 30 mN, respectivement. La dureté Berkovich et le module d'Young sont mesurés. Les résultats sont présentés sur les Figure annexe 7 et 8.

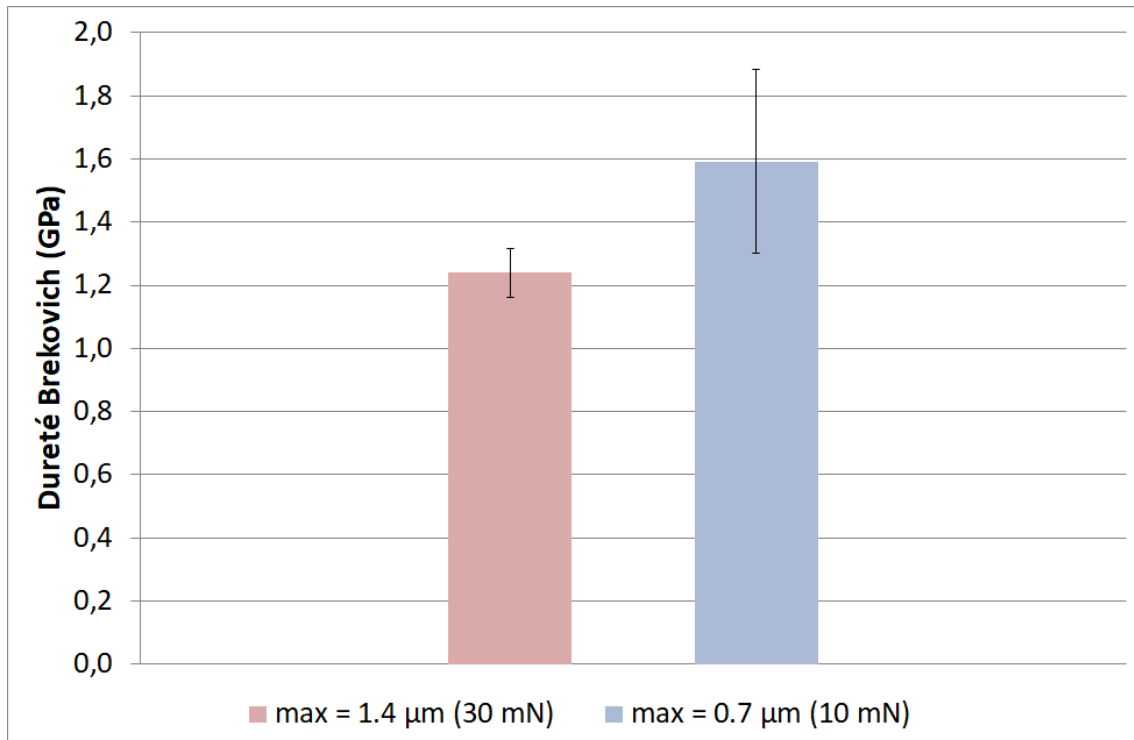


Figure annexe 7 : Dureté Berkovich du composite FSXTE pour des profondeurs de pénétration de 1,4 et 0,7 microns

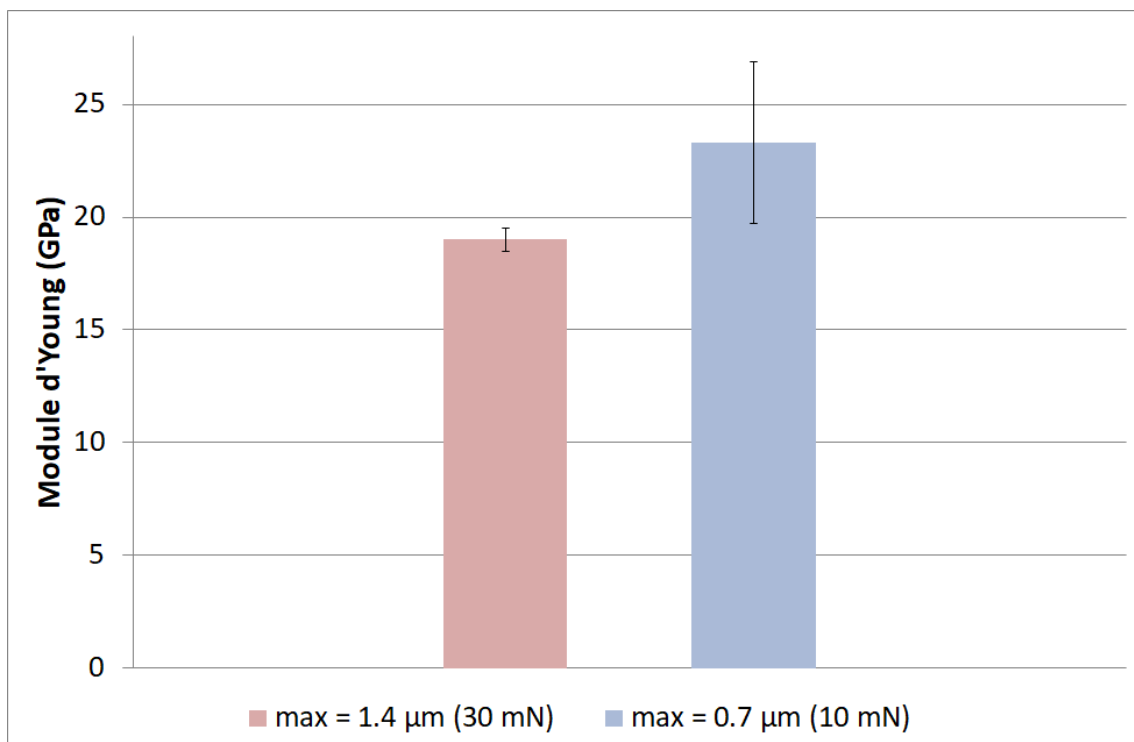


Figure annexe 8 : Dureté Berkovich du composite FSXTE pour des profondeurs de pénétration de 1,4 et 0,7 microns

Il ressort deux informations de ces résultats. Tout d'abord, augmenter la profondeur de pénétration fait diminuer la dureté et le module élastique apparents du matériau. Ces observations sont contraires à la théorie mais cohérentes avec les observations de Broitman, Vander Voort et Huang [Bro17, Van12, Hua06]. Pénétrer le matériau sur une plus grande profondeur revient à solliciter un volume de matière plus important (augmentation avec le cube de la profondeur), et donc augmenter la probabilité de rencontrer des défauts dans cette zone. Ces défauts fragilisent la matière et font décroître les propriétés mécaniques.

De plus, on remarque qu'une plus faible profondeur de pénétration engendre des écarts-types plus importants. En effet, si la matière sollicitée se rapproche plus d'un état « parfait » (c'est-à-dire sans défaut), dans le cas d'un matériau composite, elle est aussi moins représentative de la globalité du matériau. Il peut notamment y avoir plus ou moins de charges à proximité du point d'indentation.

Toutes ces campagnes montrent la grande sensibilité des mesures de micro-indentation aux paramètres expérimentaux. Il est donc primordial d'établir un protocole d'indentation reproductible pour pouvoir comparer les données expérimentales entre elles et l'absence de ces conditions dans les articles rend toute comparaison beaucoup plus difficile.

Modification de la dureté près de la surface fracturée en flexion

Afin de tester les échantillons de flexion et de micro-dureté dans le même état de matière (polymérisation, conditions de stockage...), les essais de micro-indentation ont été réalisés sur les barrettes préalablement cassées lors des essais de flexion 3 points. Des précautions ont été prises pour déterminer si les tests antérieurs pouvaient affecter la micro-dureté du matériau.

Pour cela, plusieurs échantillons de Filtek Bulk Fill ont été indentés plus ou moins loin de la zone fracturée en flexion. La Figure annexe 9 montre par exemple les données issues d'un échantillon, ordonnées selon la distance latérale à la surface fracturée en flexion.

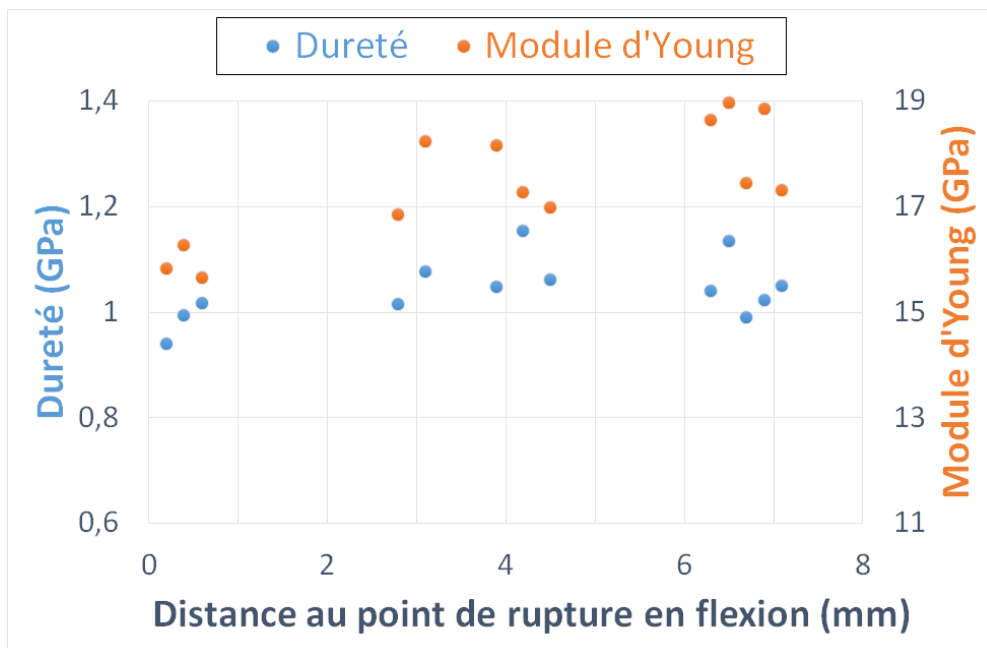


Figure annexe 9 : Évolution de la dureté Berkovich et du module d'Young d'un échantillon de Filtek Bulk Fill préalablement cassé en flexion en fonction de la distance à la surface fracturée.

Il apparaît que les mesures restent stables lorsqu'on s'éloigne à plus de 2 millimètres de la zone fracturée, relativement à la dispersion inhérente à l'essai de micro-indentation. En se rapprochant à moins d'un millimètre du plan de propagation de la fissure de flexion, le module d'Young et la dureté Berkovich chutent tous les deux. Ce phénomène est vraisemblablement dû à l'endommagement de cette zone par les contraintes élevées subies lors du test de flexion. Par la suite et pour avoir des données représentatives du matériau, les micro-indentations ont été réalisées au moins à 2 millimètres de la zone fracturée par le test de flexion.

Chapitre 3 : Caractérisation et prédiction du comportement des composites non-vieillis

Annexe 3.1 : Évolution des propriétés des composites DMG sollicités en flexion en fonction du taux de charges

Par souci de lisibilité, les graphiques présentés dans le chapitre 3 ne font apparaître que les écarts-types correspondant au lot E. Les graphiques ci-dessous sont une autre représentation graphique de l'évolution des propriétés mécaniques mettant en évidence la dispersion des résultats de chaque série. Les analyses issues de ces graphiques ont été faites dans le chapitre 3.

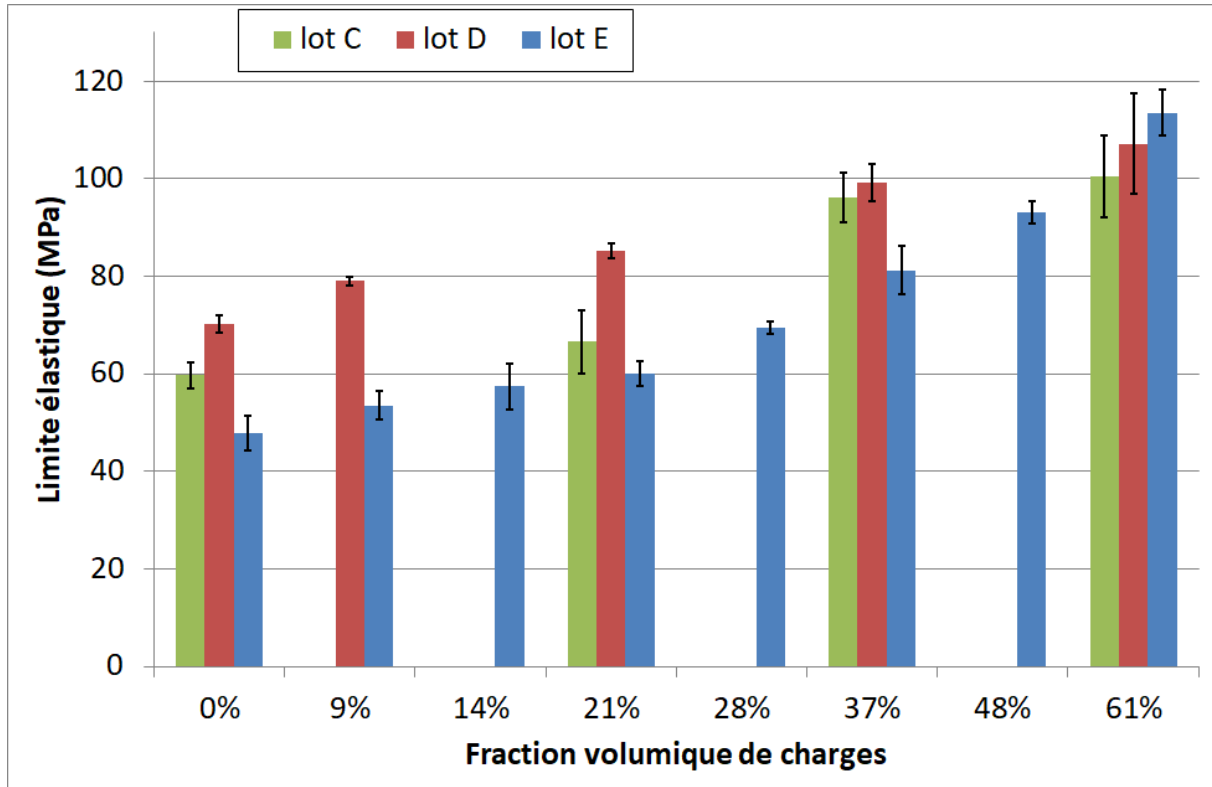


Figure annexe 10 : Évolution de la limite d'élasticité des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les trois lots de matière étudiés

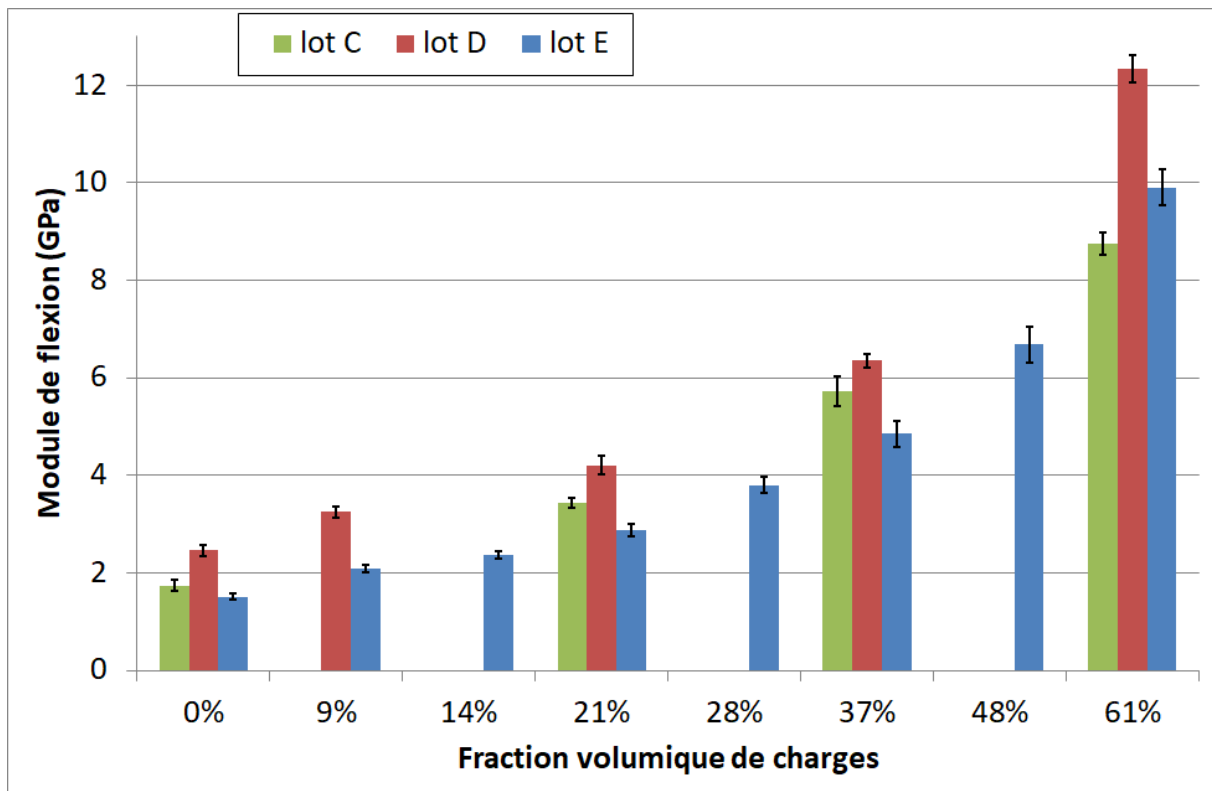


Figure annexe 11 : Évolution du module de flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les trois lots de matière étudiés

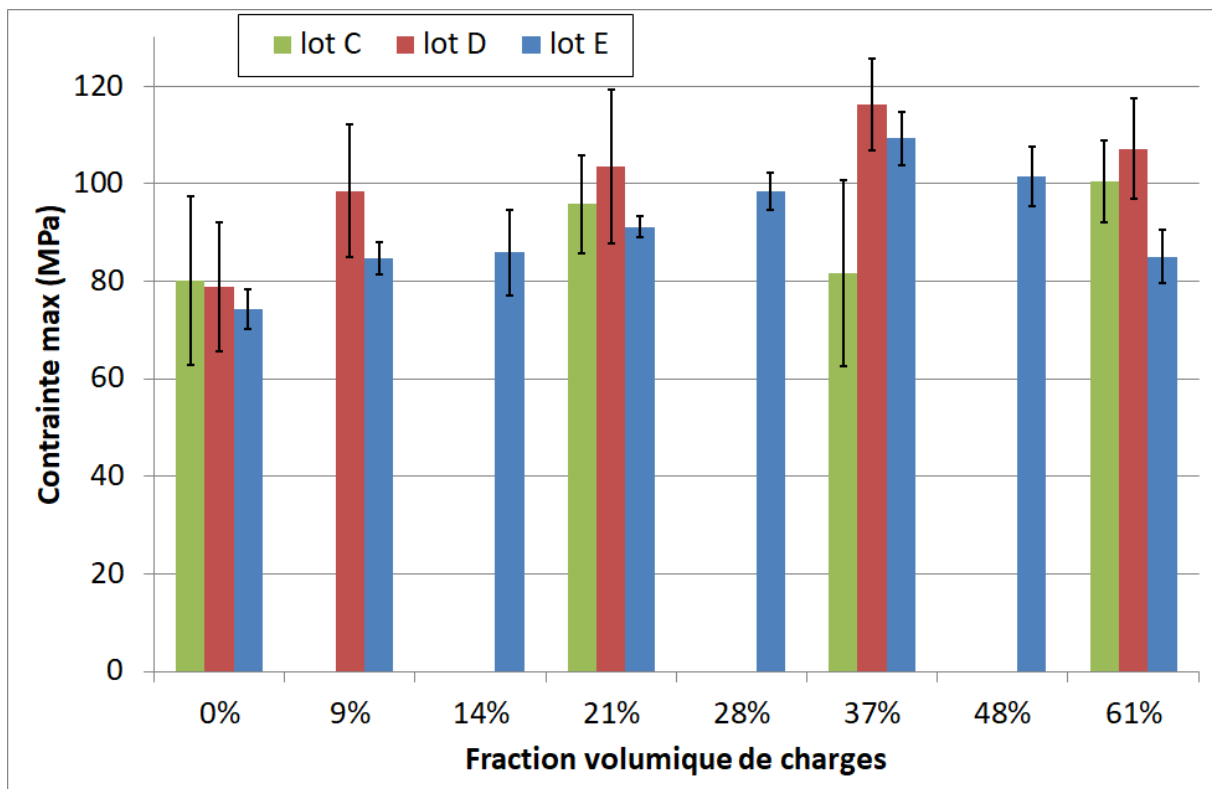


Figure annexe 12 : Évolution de la contrainte à rupture en flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les trois lots de matière étudiés

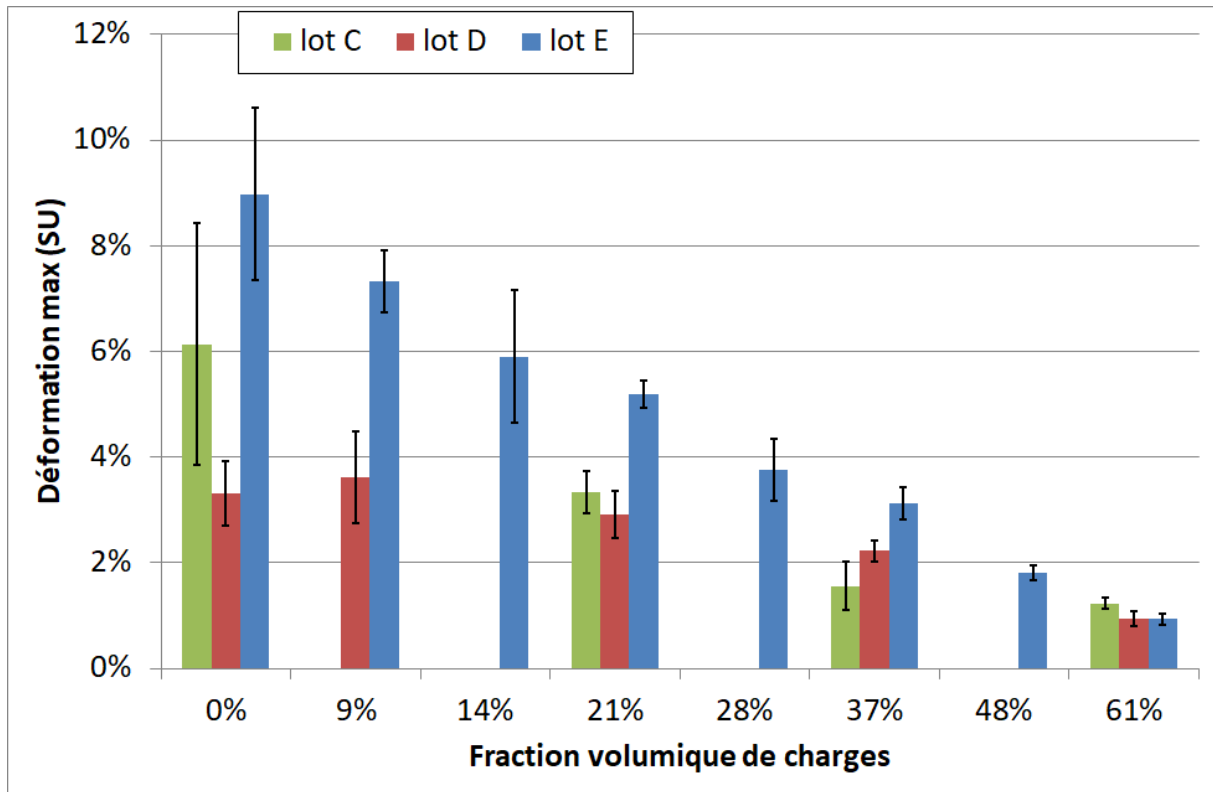


Figure annexe 13 : Évolution de la déformation à rupture en flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les trois lots de matière étudiés

Chapitre 4 : Impact du vieillissement par thermocyclage sur les composites

Annexe 4.1 : Évolution des propriétés des composites DMG sollicités en flexion en fonction du taux de charges

Par souci de lisibilité, les graphiques présentés dans le chapitre 4 ne représentent pas les écarts-types des propriétés mesurées pour chaque niveau de vieillissement. Les graphiques ci-dessous sont une autre représentation graphique de l'évolution des propriétés mécaniques mettant en évidence la dispersion des résultats de chaque série. Les analyses issues de ces graphiques ont été faites dans le chapitre 4.

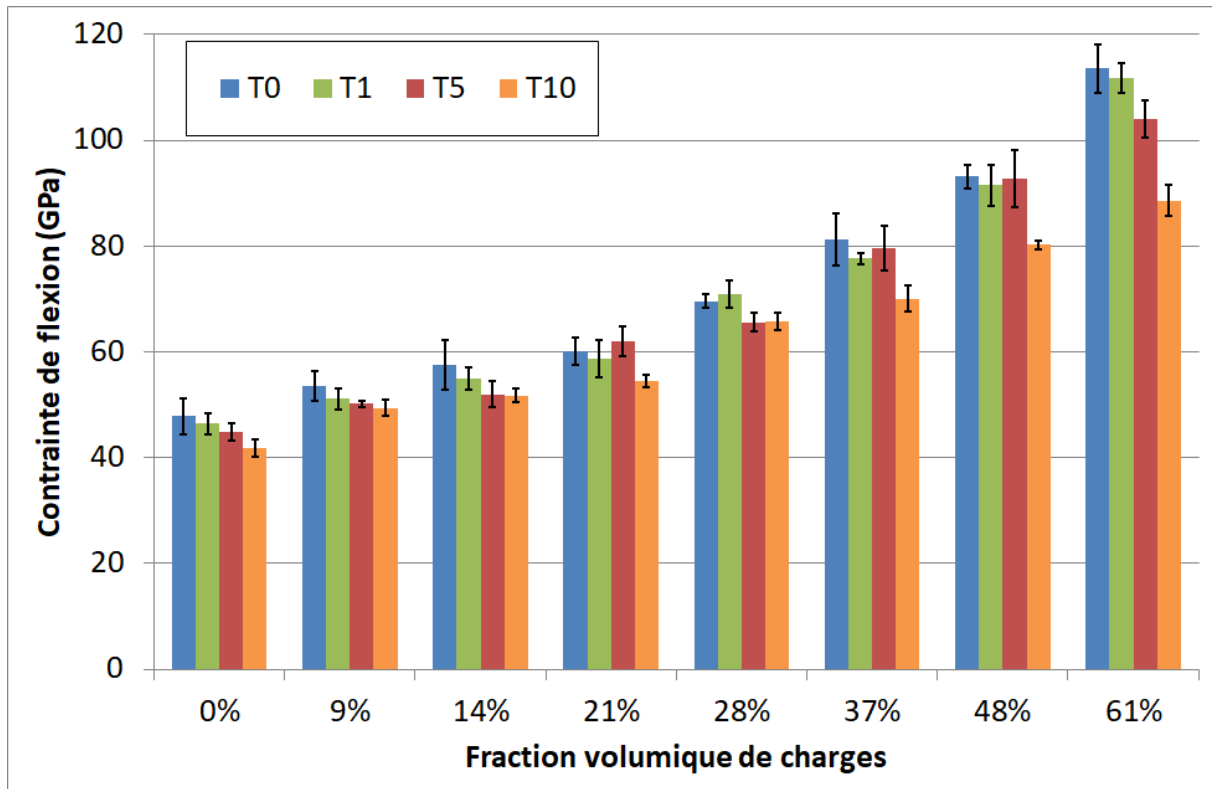


Figure annexe 14 : Évolution de la limite d'élasticité des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les quatre niveaux de vieillissement

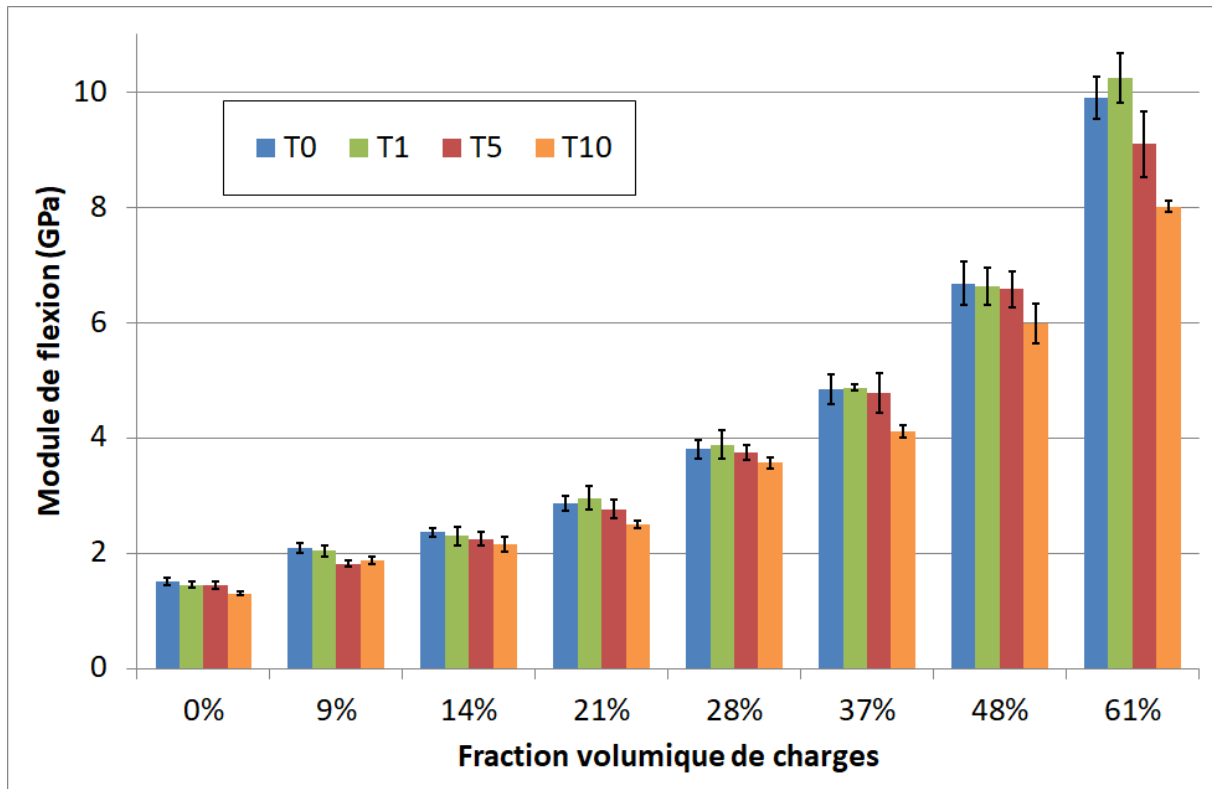


Figure annexe 15 : Évolution du module de flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les quatre niveaux de vieillissement

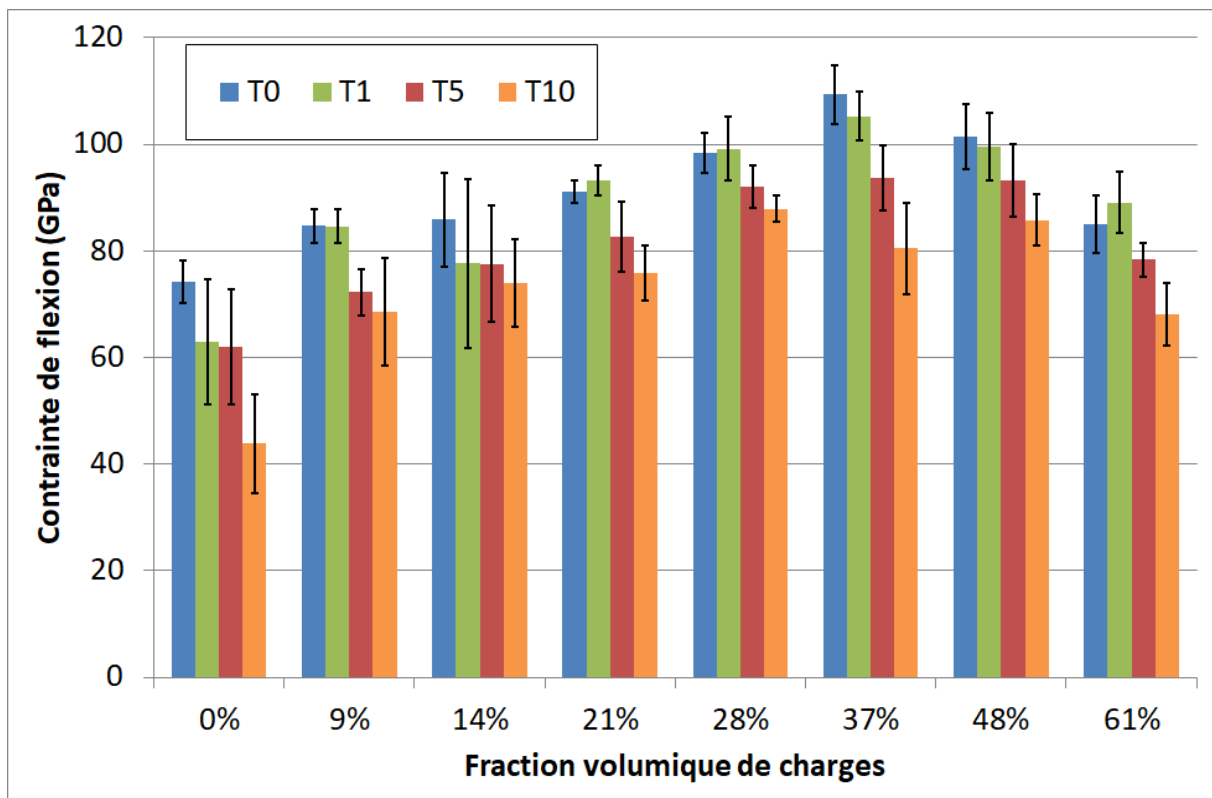


Figure annexe 16 : Évolution de la contrainte à rupture en flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les quatre niveaux de vieillissement

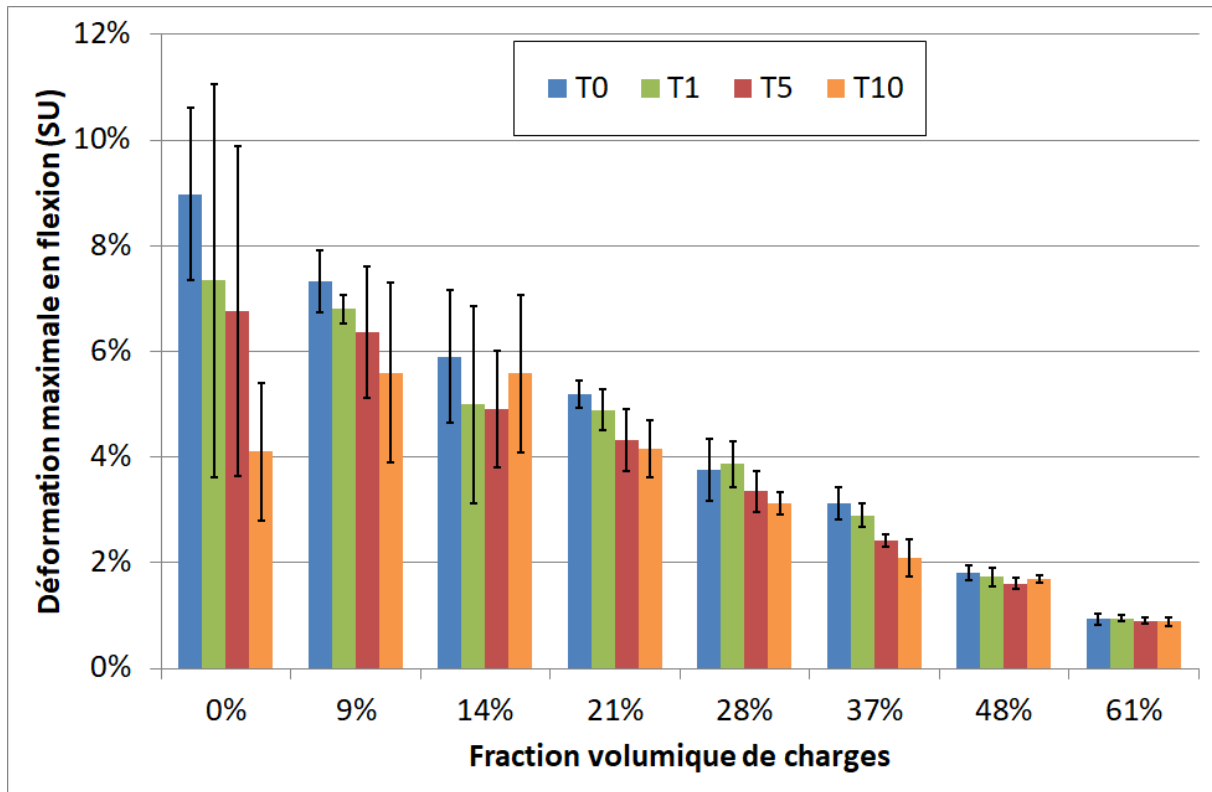


Figure annexe 17 : Évolution de la déformation maximale en flexion des composites DMG en fonction de leur taux de charges pour les quatre niveaux de vieillissement

Annexe 4.2 : Évolution des propriétés mécaniques par rapport aux propriétés mesurées avant vieillissement pour chacun des 8 taux de charges étudiés

Les huit figures ci-dessous sont tirées des données du chapitre 4. Elles représentent l'évolution du module élastique, de la limite d'élasticité, de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture des composites DMG en fonction du niveau de vieillissement, pour chacun des huit taux de charges. Pour avoir une échelle comparative, les quatre propriétés sont divisées par leur valeur à l'instant initial. Les graphiques représentent donc des évolutions relatives des propriétés.

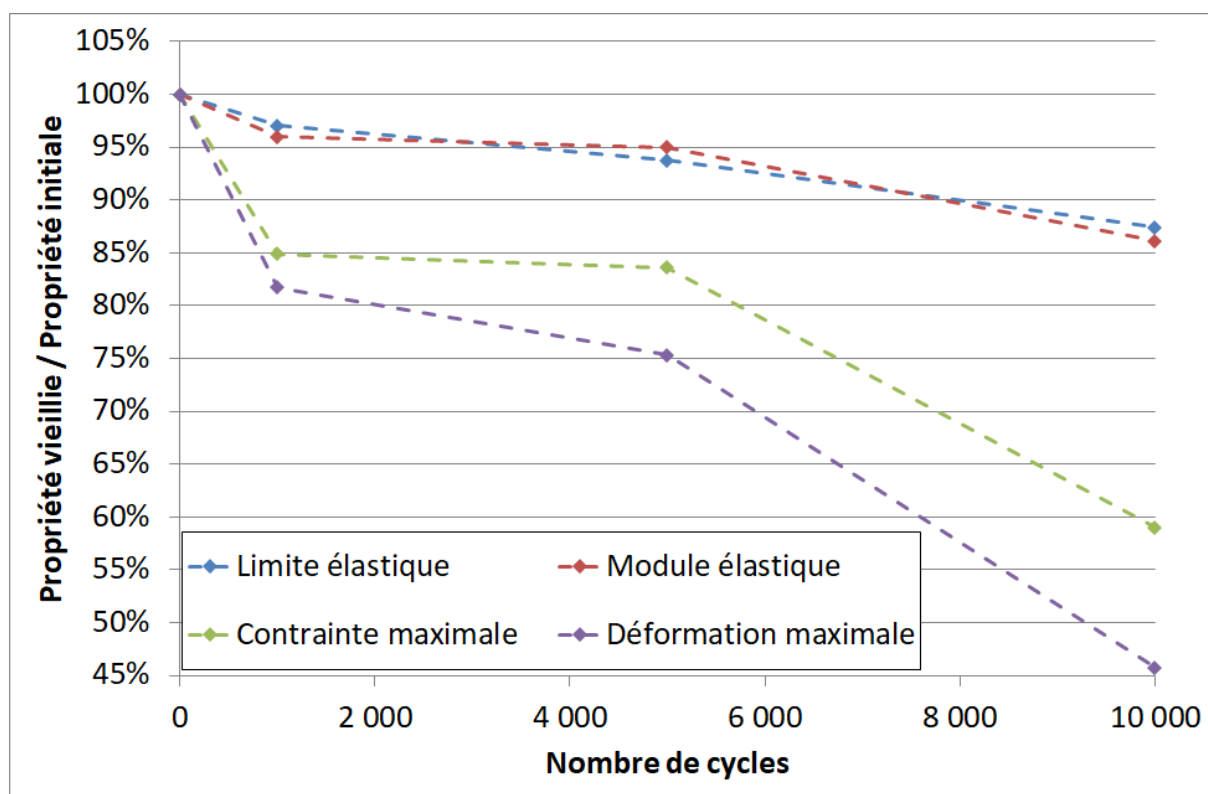


Figure annexe 18 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG0 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

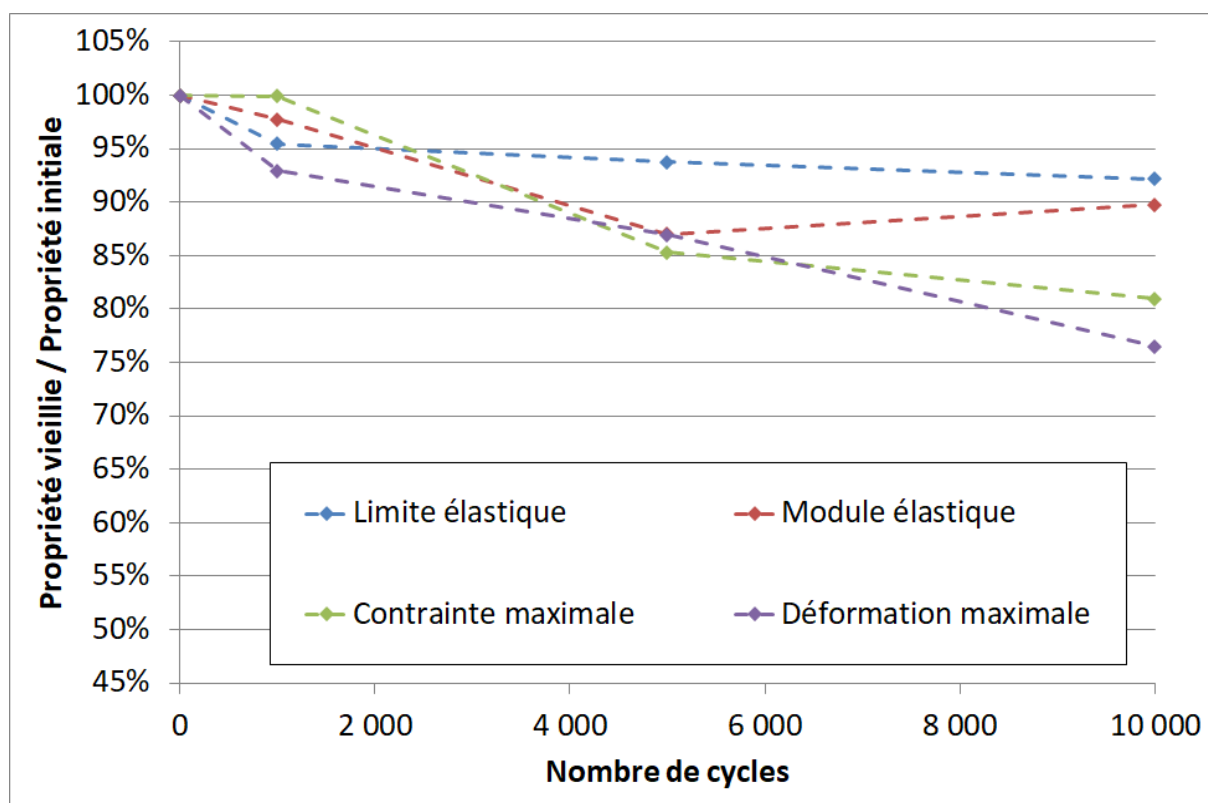


Figure annexe 19 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG20 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

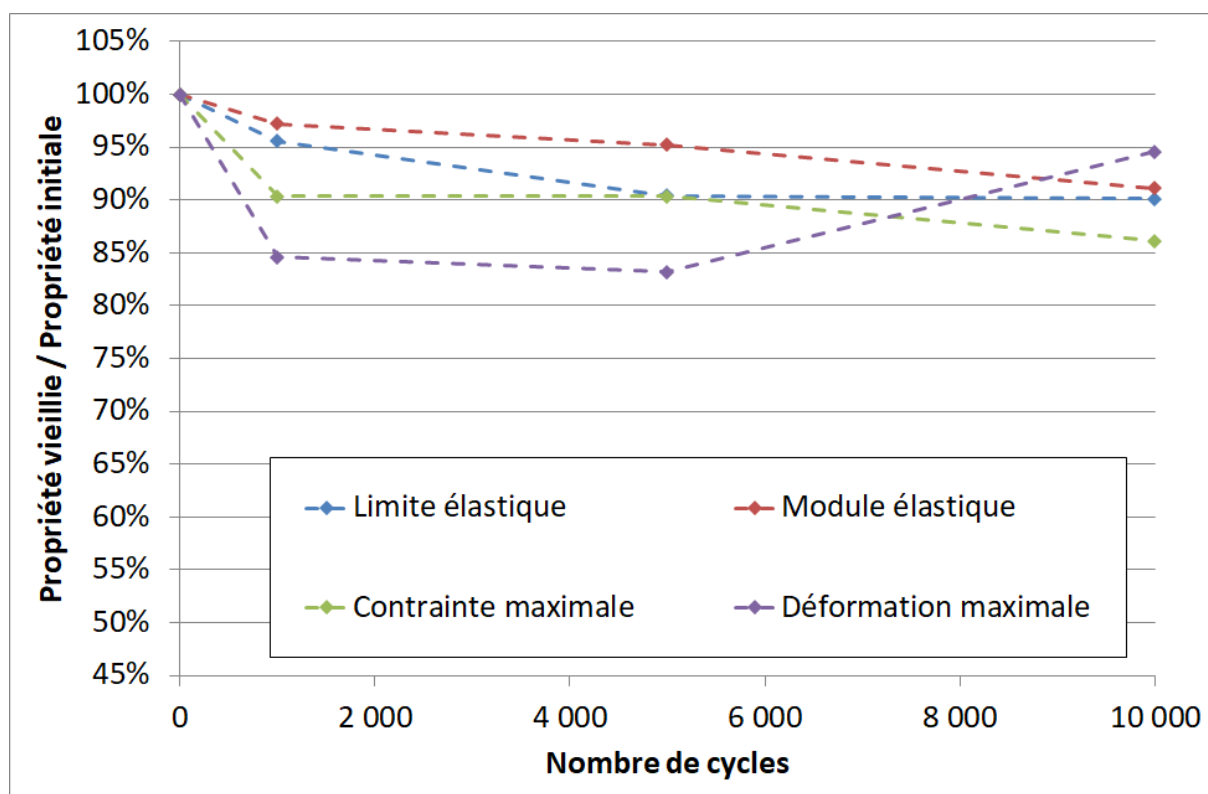


Figure annexe 20 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG30 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

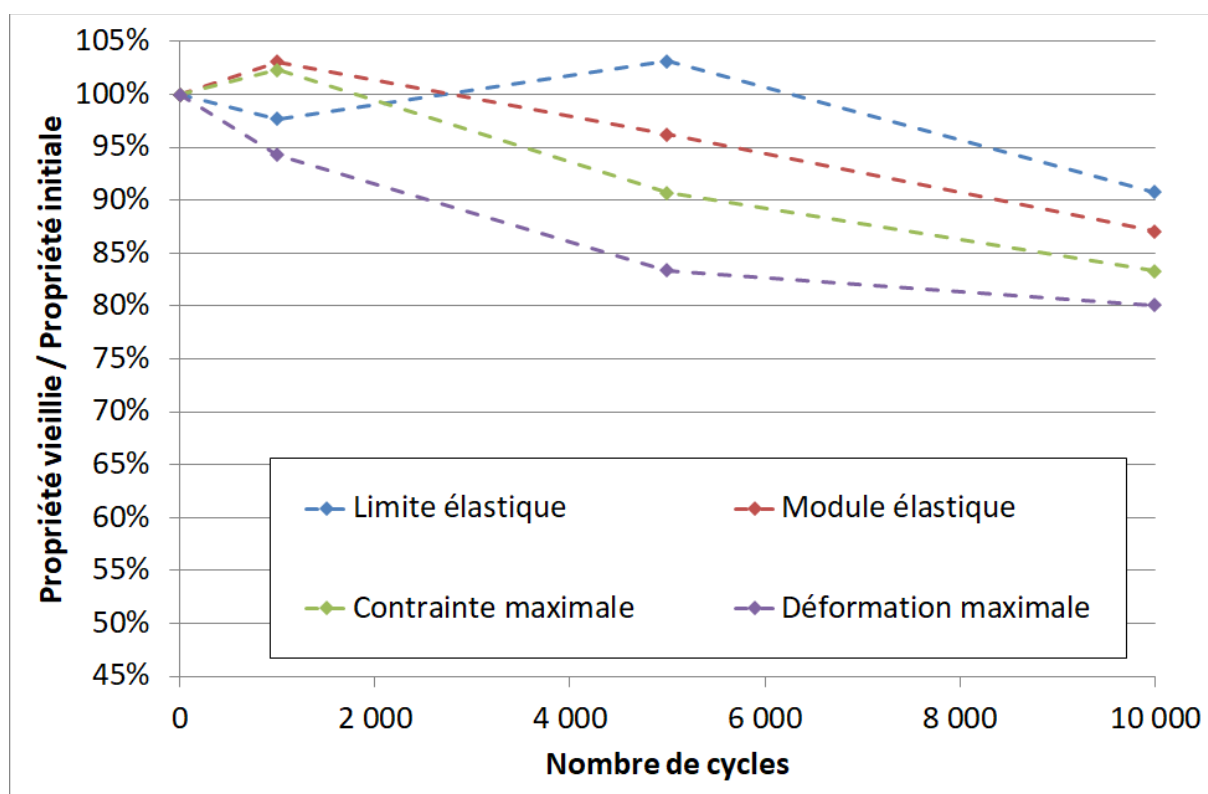


Figure annexe 21 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG40 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

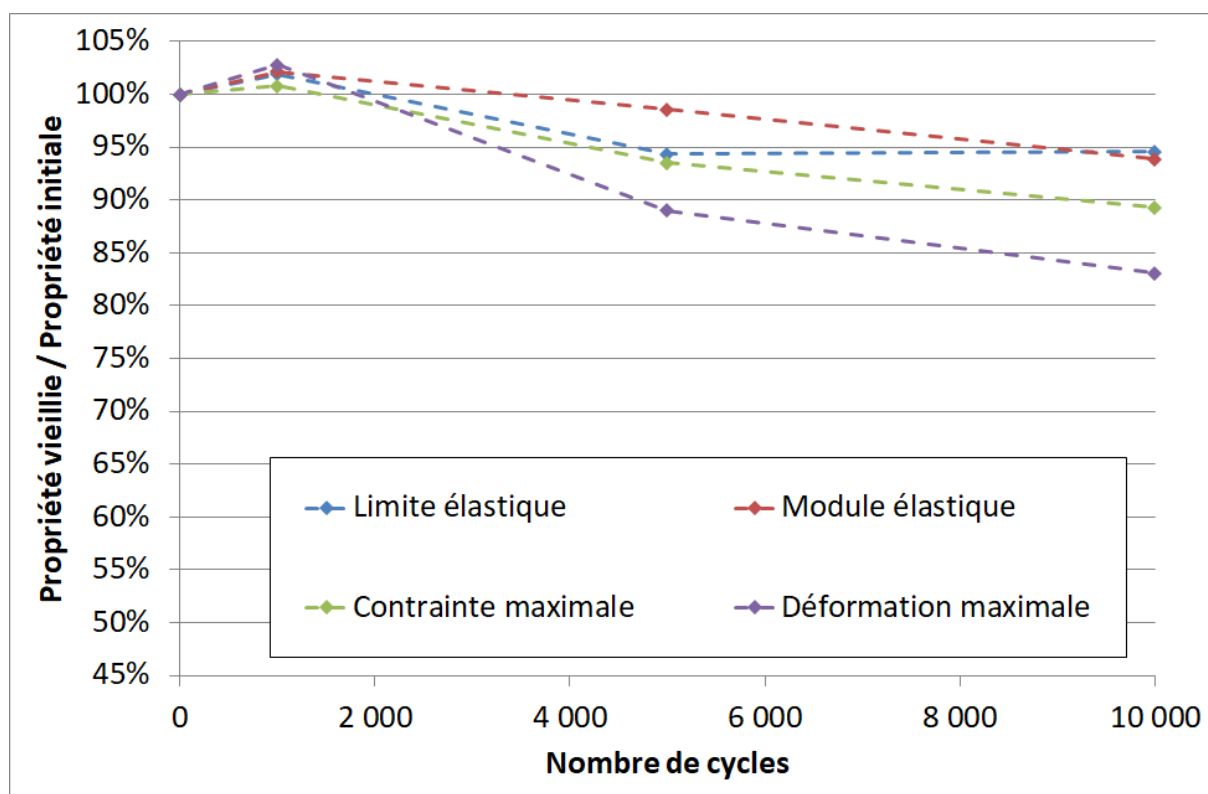


Figure annexe 22 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG50 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

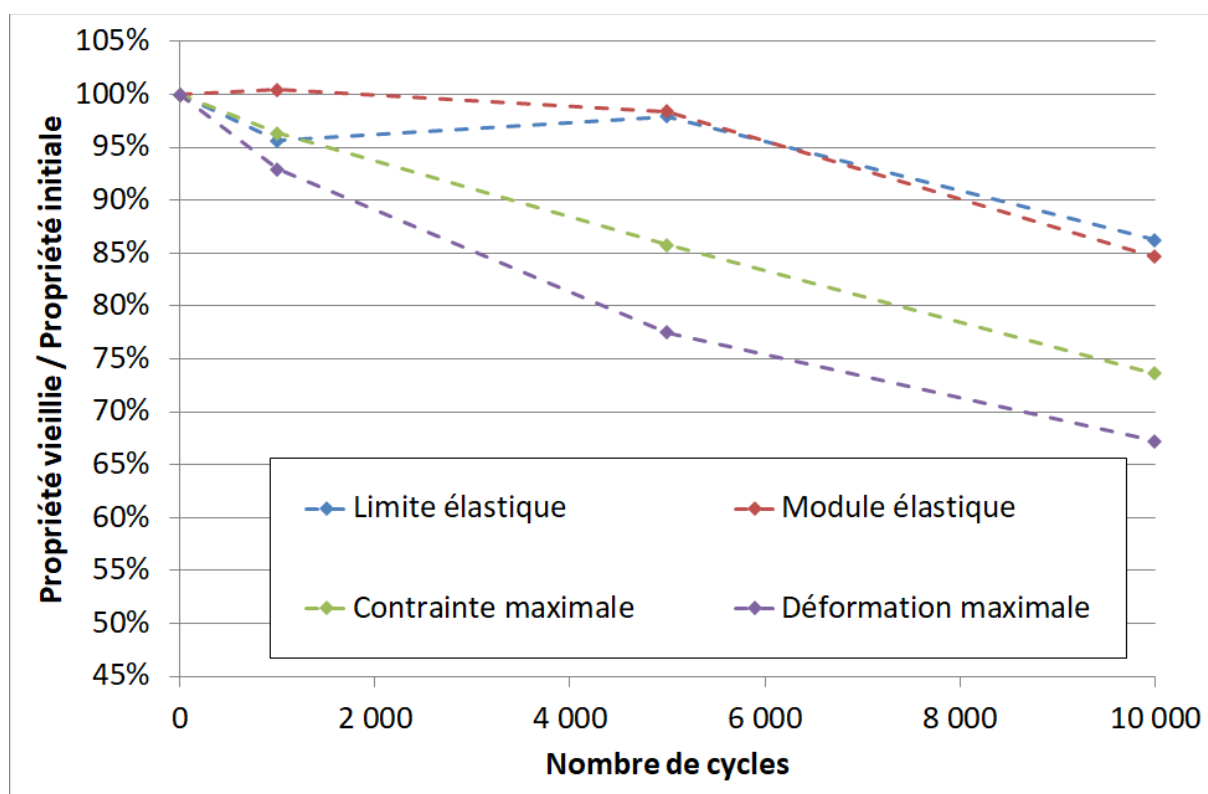


Figure annexe 23 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG60 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

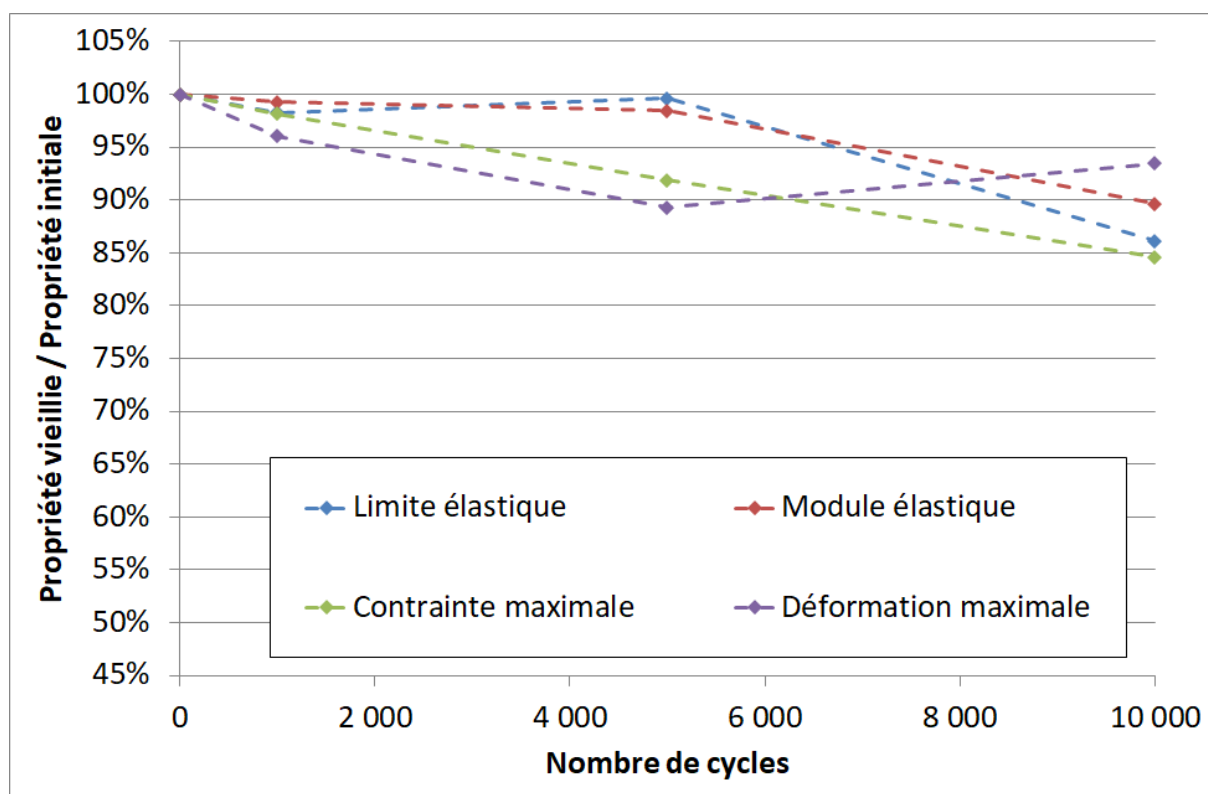


Figure annexe 24 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG70 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

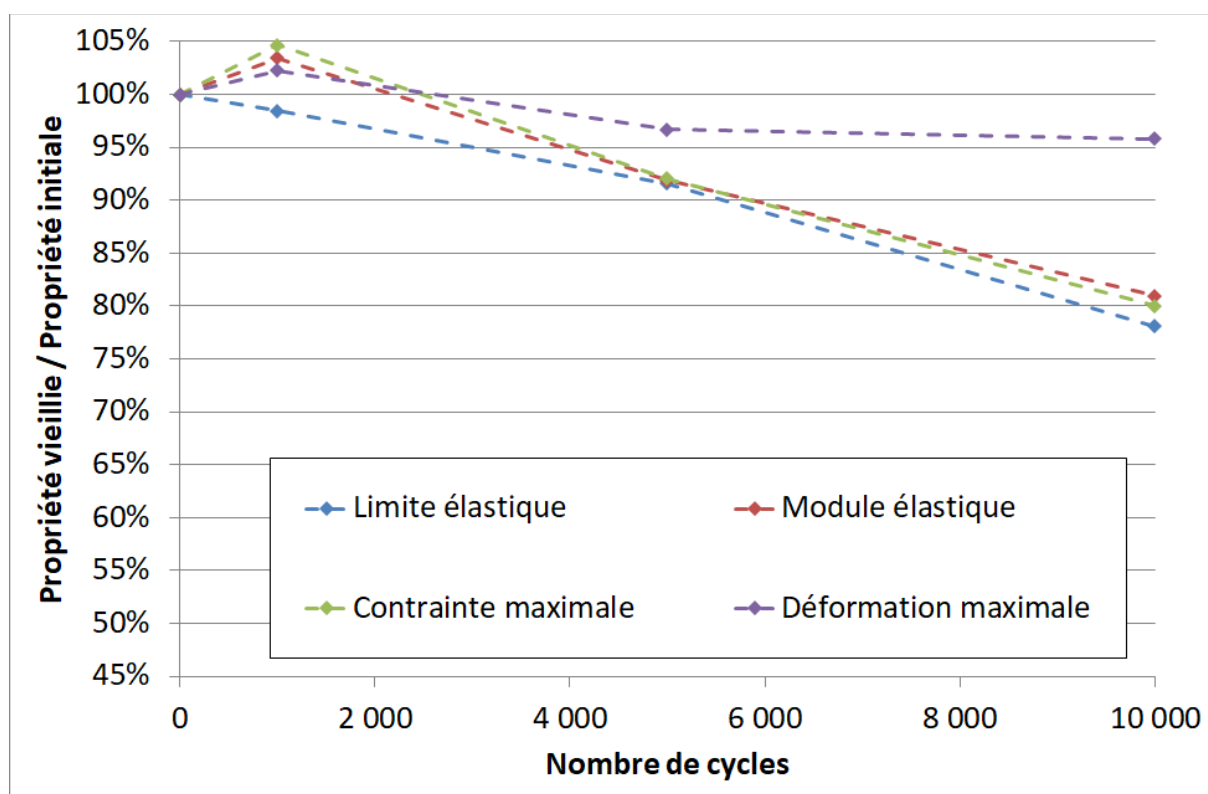


Figure annexe 25 : Évolution des propriétés à rupture (contrainte, déformation) et élastiques (module, limite) du composite DMG80 en fonction du nombre de cycles de thermocyclage

Plusieurs points limitent les analyses que l'on peut tirer de ces résultats. Tout d'abord, chaque point souffre d'une dispersion plus (contrainte et déformation maximale) ou moins (module et limite d'élasticité) importante puisque seules cinq barrettes ont été réalisées pour chaque taux de charges.

Cette limite est d'autant plus gênante que le nombre de points pour construire les courbes pointillées est faible : seulement trois niveaux de vieillissement (en plus du point de départ à 100%). Réaliser d'autres durées de thermocyclage avec plus d'échantillons serait intéressant pour construire des courbes plus précises.

Cependant, quelques remarques peuvent être constatées. Dans la majorité des taux de charges, la contrainte à rupture et la déformation à rupture semblent plus affectées par le vieillissement que le module élastique et la limite d'élasticité. Cela peut provenir peut-être du fait que ces propriétés sont très dépendantes de l'état de surface, qui est en contact direct avec les éléments extérieurs, alors que les propriétés élastiques sollicitent tout le volume de l'échantillon. On retrouve aussi que les échantillons de résine seule semblent particulièrement affectés par le thermocyclage. Leurs propriétés à rupture perdent plus de 40% de leur valeur initiale ; c'est le seul matériau, parmi ceux testés qui aboutit à des variations si importantes.

En revanche, avec les données à notre disposition, il n'apparaît pas de tendance reproductible d'évolution des propriétés en fonction du thermocyclage. Les allures des courbes diffèrent d'un taux de charges à l'autre, et certaines présentent même des augmentations ponctuelles de leurs propriétés. Là aussi, l'utilisation d'un modèle numérique plus perfectionné prenant en compte la qualité de l'interface entre les charges et la matrice permettrait de mieux estimer l'impact que le thermocyclage peut avoir sur une propriété mécanique.

Chapitre 5 : Utilisation d'un modèle numérique de prédiction des propriétés du composite

Annexe 5.1 : Détermination du taux de charges et de la surface spécifique d'un composite généré par la CimLib grâce au logiciel Paraview

Comme expliqué lors de la description du modèle numérique, il n'est pas possible, dans la CimLib, d'imposer directement la fraction volumique de charges désirée pour un modèle de composite : on ne peut contrôler que son nombre de charges et la demi-distance entre elles. Cette annexe décrit techniquement comment le taux de charges est obtenu à partir des données de Paraview. La Figure annexe 26 montre l'état du cube de composite numérique avant sollicitation. Les charges sont indiquées en bleu et la matrice en rouge.

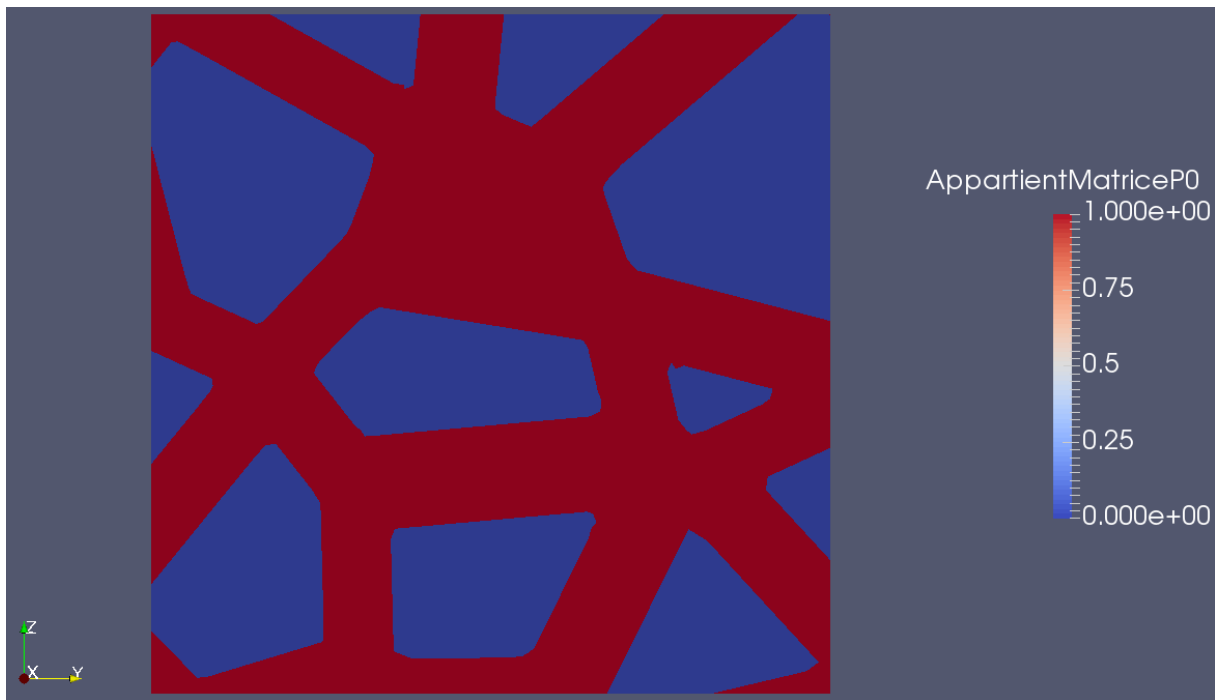


Figure annexe 26 : Cube de composite généré par la CimLib et visualisé sur Paraview

Calcul de la fraction volumique de charges

Le volume total du cube vaut 1000^3 (sans unité). Pour calculer le taux de charges, il suffit de connaître le volume de charges. On utilise pour cela la fonction seuillage (« Threshold », Figure annexe 27). La variable *AppartientMatriceP0* définie sur chaque élément du maillage vaut 1 si l'élément appartient à la matrice et 0 s'il appartient à une charge. Nous ne gardons donc que les valeurs 0 (Figure annexe 27).

Annexes

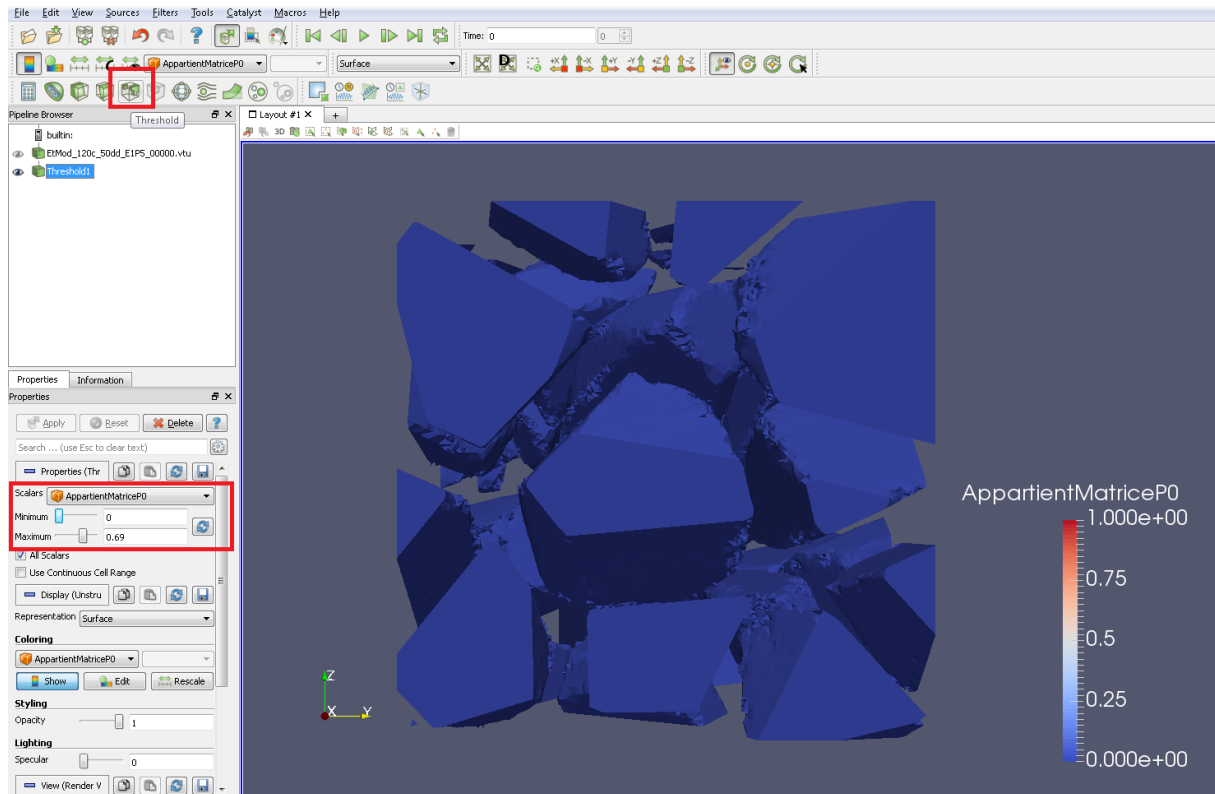


Figure annexe 27 : Composite duquel la matrice a été artificiellement retirée par Paraview

Pour calculer le volume total des éléments conservés, on utilise la fonction *Integrate Variables* (ctrl+Espace, puis recherche par nom de la fonction). Il s'affiche des tableaux à droite de la fenêtre logiciel. Le paramètre « attribute » est par défaut sur « Point Data ». On le change pour « Cell Data » (rectangle rouge sur la Figure annexe 28). Le volume total des charges s'affiche alors dans la colonne « Volume » (la dernière vers la droite) du tableau qui apparaît.

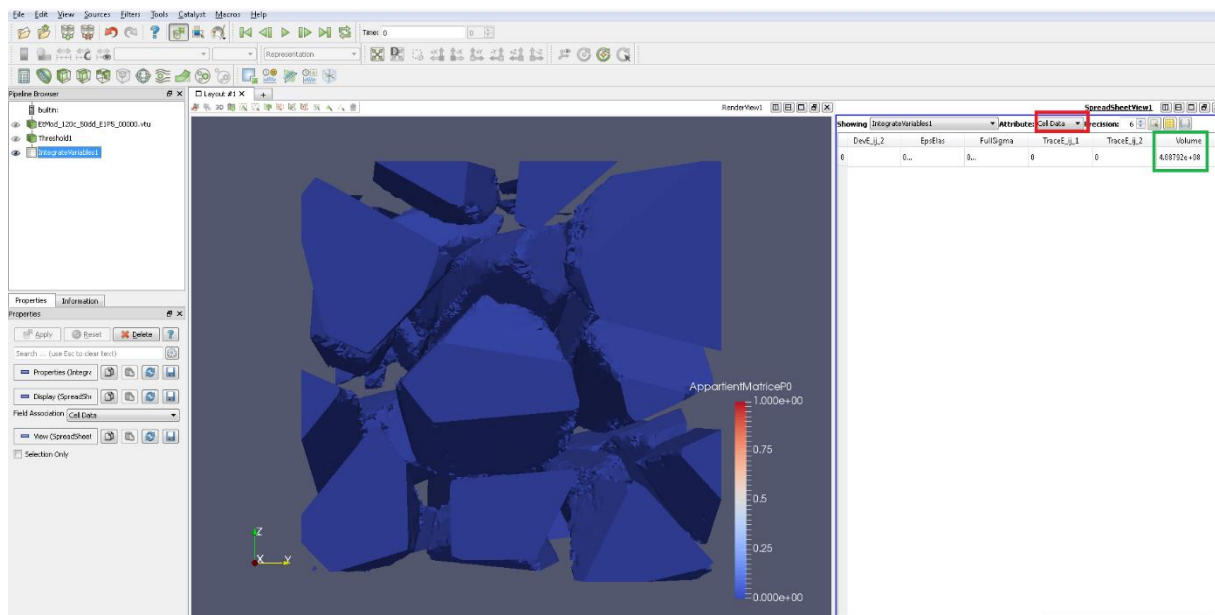


Figure annexe 28 : Calcul du volume total des charges du composite grâce au logiciel Paraview

Calcul de la surface des charges

La surface totale des charges est définie comme la somme des surfaces des éléments qui composent la frontière entre les charges et la matrice. Ceux qui sont à la frontière entre les charges et le bord du cube ne doivent pas être pris en compte car ils ne sont pas en contact avec des éléments de matrice. Leur statut « frontalier » provient uniquement de l'extraction de ce bloc du cube de composite initial ; ils ne servent pas à transmettre des efforts de la matrice aux charges.

Pour calculer la surface totale d'interface, il faut donc dans un premier temps mesurer la surface totale de toutes les charges, puis lui retirer la part de cette surface qui n'est pas en contact avec la matrice. La première étape consiste à extraire uniquement les charges du composite ; elle s'effectue comme décrit précédemment sur la Figure annexe 27. On utilise ensuite la fonction *Extract Surface* (ctrl+Espace, puis recherche par nom de la fonction) pour ne garder que les éléments en surface de ces charges (Figure annexe 29).

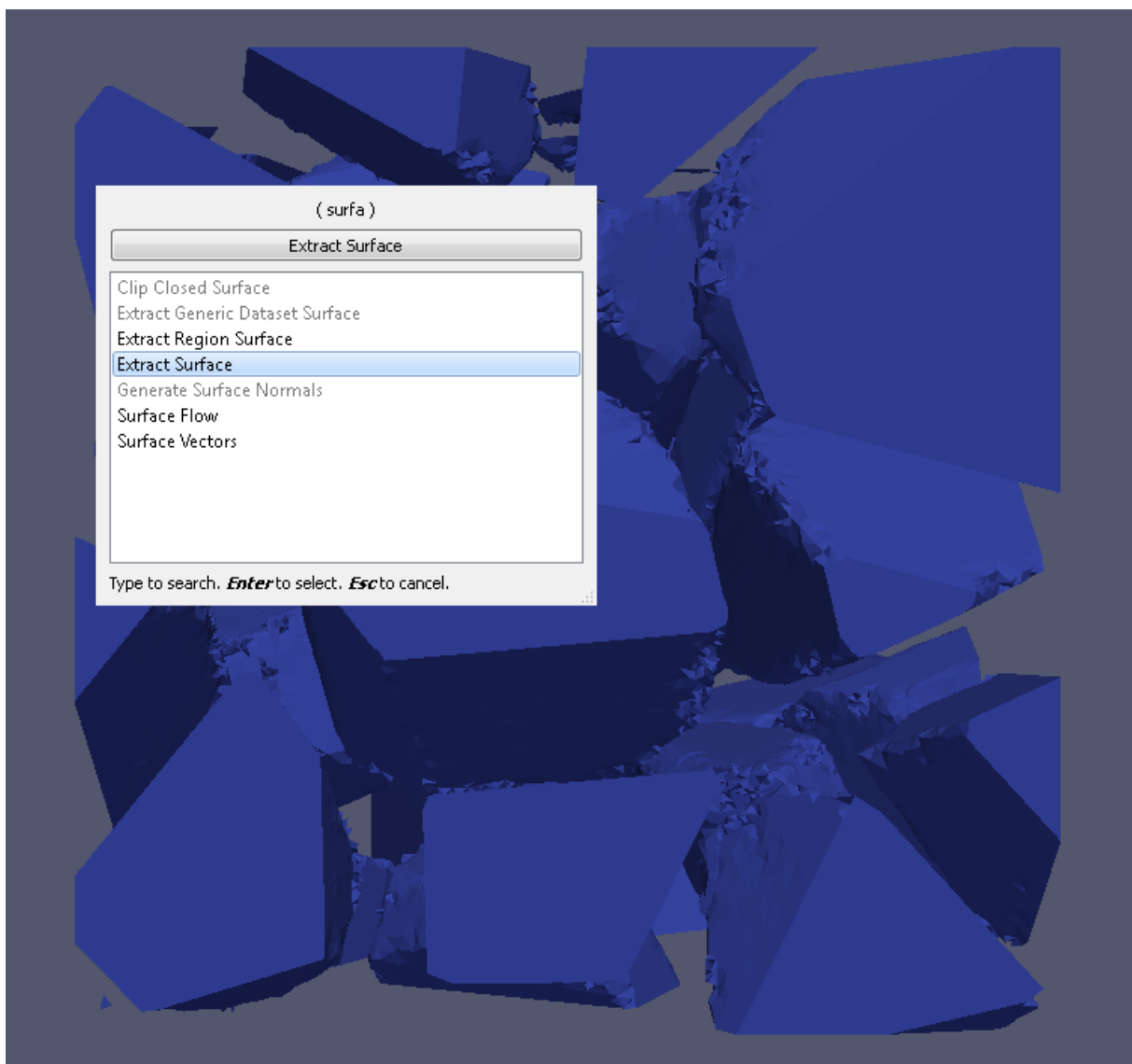


Figure annexe 29 : Fonction « Extract Surface » appelée par le logiciel Paraview pour calculer la surface totale des charges du composite

Annexes

Le calcul de la surface totale est de nouveau effectué par la fonction *Integrate Variables*, pour laquelle on sélectionne l'attribut « Cell Data ». La valeur de la surface est obtenue dans la colonne « Area » du tableau qui apparaît (encadrée en vert sur la Figure annexe 30).

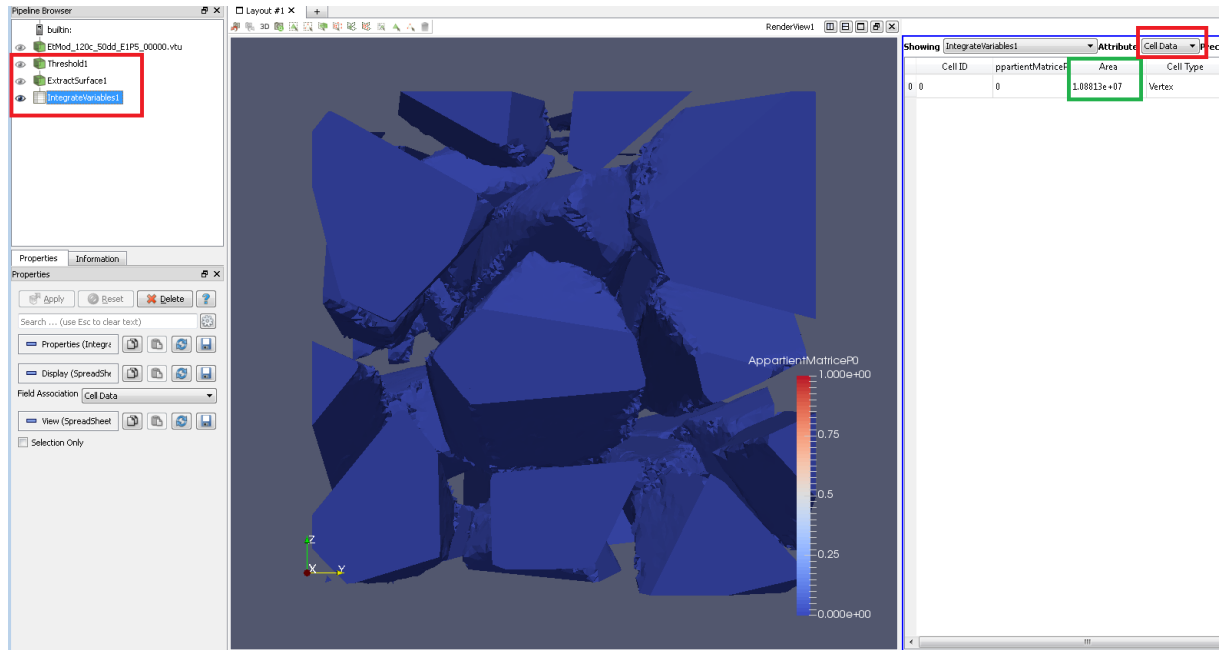


Figure annexe 30 : Détermination de la surface des charges par le logiciel Paraview

À cette valeur, il faut retirer la part de surface qui n'est pas en contact avec la matrice. Pour cela, les mêmes fonctions *Threshold*, *Extract Surface* et *Integrate Variables* sont utilisées en inversant l'ordre des deux premières. En effet, on commence par extraire la surface du cube de composite. On obtient ainsi un cube vide composé uniquement d'éléments surfaciques de charges ou de matrice. La fonction *Threshold* est ensuite utilisée sur la variable *AppartientMatriceP0* pour ne garder que les éléments qui correspondent aux charges (Figure annexe 31).

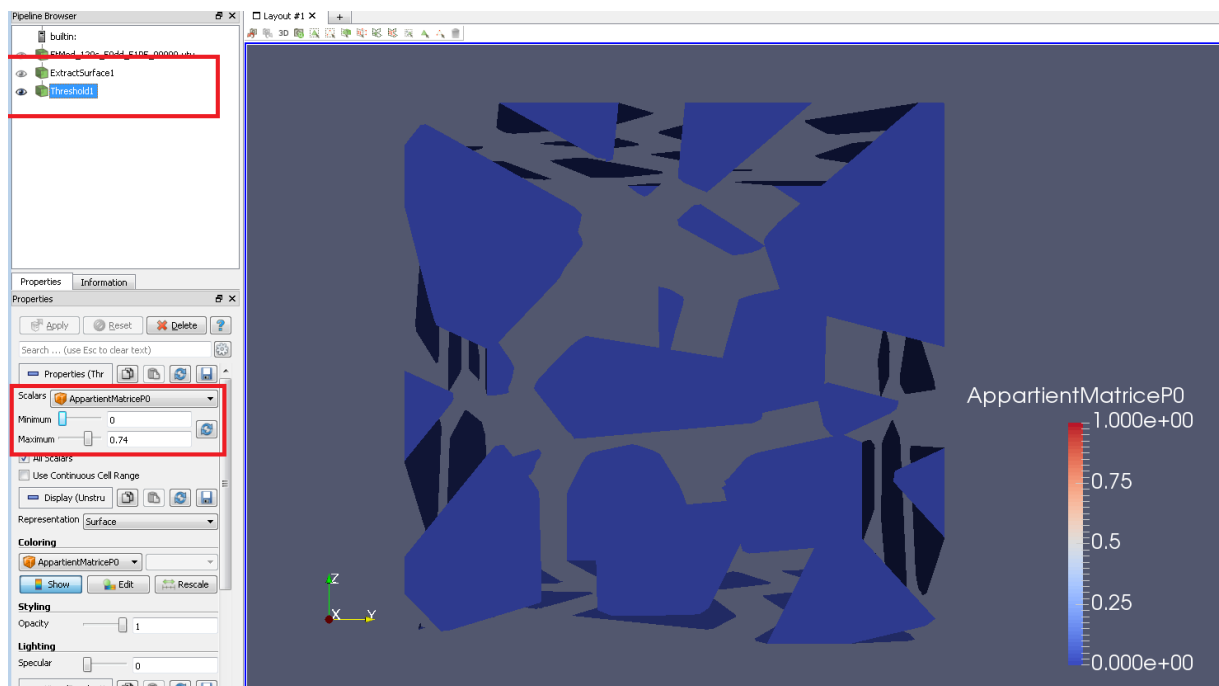


Figure annexe 31 : Extraction des éléments de surface du cube qui appartiennent aux charges.

La détermination de l'aire totale de ces éléments est là encore effectuée avec la fonction *Integrate Variables* (attribut « Cell Data », lecture de la colonne « Area » du tableau). Cette aire est retirée à la valeur calculée sur la Figure annexe 30 pour obtenir la surface totale de l'interface charges-matrice. Un équivalent de la surface spécifique est obtenu en divisant cette valeur par le volume calculé sur la Figure annexe 28.

Annexe 5.2 : Calcul de l'équation du mouvement dans le cas d'un modèle de Zener

Le but de cette annexe est de déterminer l'équation du mouvement d'un matériau visco-élastique modélisé par un modèle de Zener. Celui-ci est composé d'une branche purement élastique de module E_{inf} , et d'une branche viscoélastique qui possède un ressort de raideur E_1 et un amortisseur de coefficient de viscosité η_1 .

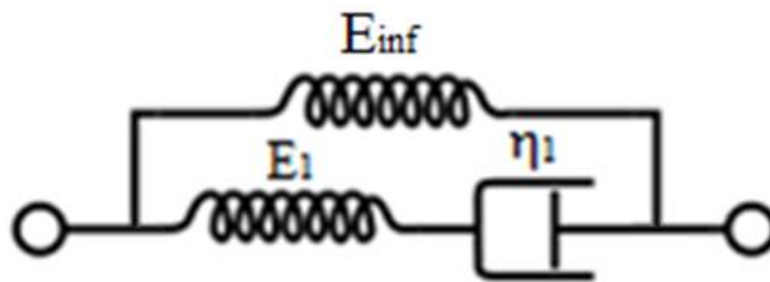


Figure annexe 32 : Schéma du modèle de Zener utilisé pour modéliser le comportement visco-élastique de la matrice

L'objectif est d'obtenir l'équation du mouvement de ce système pour approcher la courbe de relaxation ci-dessous.

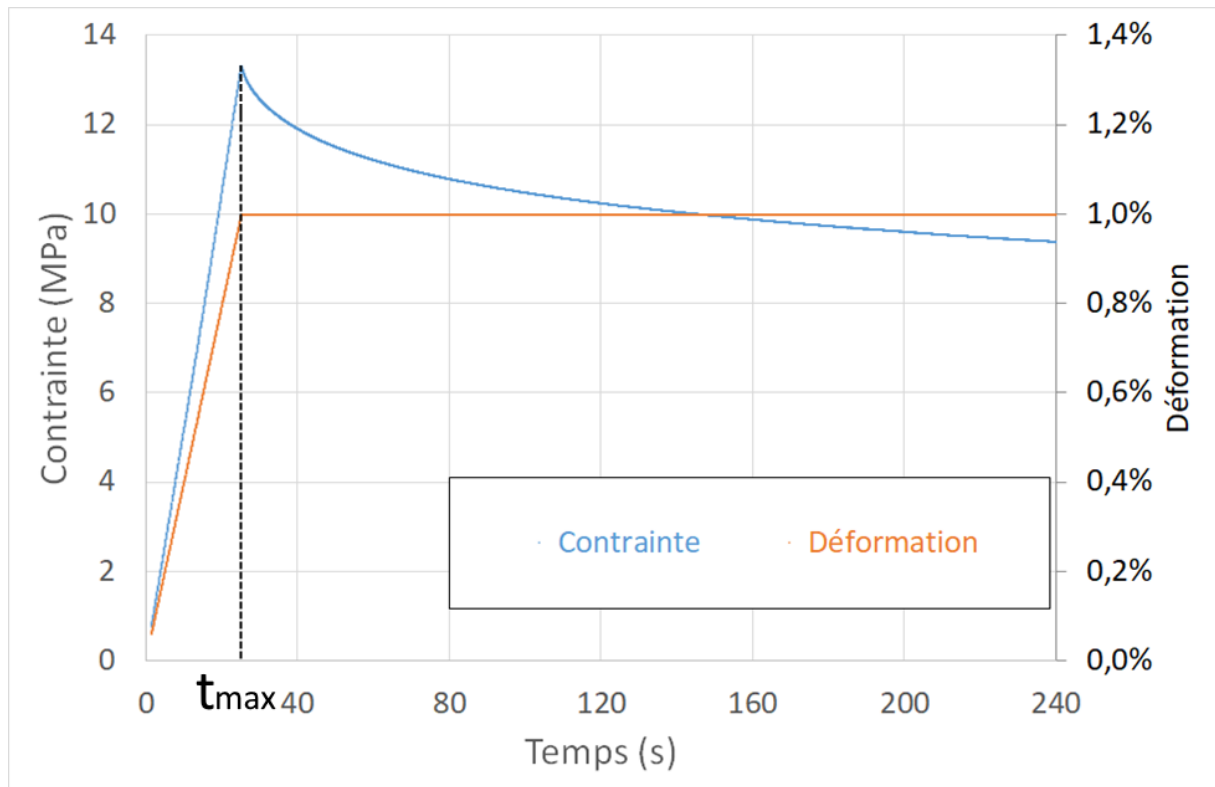


Figure annexe 33 : Évolution expérimentale de la contrainte et de la déformation dans la barrette de flexion au cours de l'essai de relaxation

On note :

- σ_{inf} et σ_1 les contraintes dans chacune des deux branches
- ε et ε_1 les déformations dans chacun des ressorts, respectivement. ε est aussi la déformation totale
- ε_4 la déformation dans l'amortisseur.

Les équations qui régissent le système sont les suivantes :

$$\sigma_{inf} = E_{inf} * \varepsilon \quad (25)$$

$$\sigma_1 = E_1 * \varepsilon_1 \quad (26)$$

$$\sigma_1 = \eta_1 * \dot{\varepsilon}_4 \quad (27)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_4 \quad (28)$$

$$\sigma = \sigma_{inf} + \sigma_1 \quad (29)$$

À partir des équations (29) et (25), on peut exprimer σ_1 en fonction de σ et ε :

$$\sigma_1 = \sigma - E_{inf} * \varepsilon \quad (30)$$

En dérivant (28), on obtient :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_4 \quad (31)$$

En remplaçant $\dot{\varepsilon}_1$ et $\dot{\varepsilon}_4$ à partir des équations (26) et (27), on exprime $\dot{\varepsilon}$ en fonction de σ_1 :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}_1}{E_1} + \frac{\sigma_1}{\eta_1} \quad (32)$$

Puis en remplaçant σ_1 grâce à (30) :

$$\left(1 + \frac{E_{inf}}{E_1}\right) * \dot{\varepsilon} + \frac{E_{inf}}{\eta_1} * \varepsilon = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_1} \quad (33)$$

(33) est l'équation générale du mouvement pour une modélisation à une branche viscoélastique. Dans le cas d'un essai de relaxation, lors de la phase de maintien après chargement, la vitesse de déformation est nulle et la déformation devient ε_{max} . Soit :

$$E_{inf} * \varepsilon_{max} = \frac{\eta_1}{E_1} \dot{\sigma} + \sigma \quad (34)$$

Cette équation différentielle du premier degré est résolue classiquement en recherchant une solution générale et une solution particulière, et en posant :

$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1} \quad (35)$$

La solution générale s'obtient en résolvant l'équation (36) :

$$\frac{\dot{\sigma}}{\tau_1} + \sigma = 0 \quad (36)$$

Les fonctions qui répondent à cette équation s'écrivent de la façon suivante :

$$\sigma_{gen} = A * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (37)$$

A est une constante dépendant des conditions initiales. La solution particulière est une fonction constante qui répond donc à l'équation suivante :

$$E_{inf} * \varepsilon_{max} = \sigma_{part} \quad (38)$$

D'où la solution pour un modèle de Zener :

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (39)$$

On cherche à déterminer le mouvement pendant la phase de relaxation. On prend donc l'origine du temps à la fin de la phase de chargement. Pour déterminer la valeur de la constante, quand $t = 0$, $\sigma_{max} = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A$. D'où l'équation d'évolution de la contrainte pendant le maintien de la déformation :

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + (\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max}) * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (40)$$

Annexe 5.3 : Calcul de l'évolution de la contrainte dans le cas d'un modèle à deux branches viscoélastiques

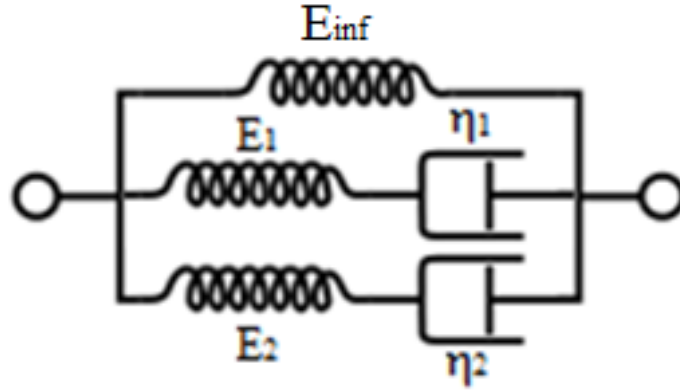


Figure annexe 34 : modélisation d'un solide standard linéaire à deux branches viscoélastiques

Par rapport au modèle de Zener, une deuxième branche viscoélastique est ajoutée, caractérisée par une raideur E_2 et un coefficient de viscosité η_2 . Les équations qui régissent le système sont les suivantes :

$$\sigma_{inf} = E_{inf} * \varepsilon \quad (41)$$

$$\sigma_1 = E_1 * \varepsilon_1 \quad (42)$$

$$\sigma_1 = \eta_1 * \dot{\varepsilon}_4 \quad (43)$$

$$\sigma_2 = E_2 * \varepsilon_2 \quad (44)$$

$$\sigma_2 = \eta_2 * \dot{\varepsilon}_5 \quad (45)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_4 \quad (46)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \varepsilon_5 \quad (47)$$

$$\sigma = \sigma_{inf} + \sigma_1 + \sigma_2 \quad (48)$$

Résolution des équations lors de la phase de relaxation des contraintes

Pour ce système et pour tous les modèles à N branches, il est impossible d'obtenir une équation différentielle unique reliant σ à ε comme dans le modèle de Zener. Par conséquent, le système est résolu en se plaçant spécifiquement dans le cas de l'essai de relaxation. La déformation est constante et la vitesse de déformation est nulle.

En dérivant (46), sachant que la déformation totale est constante, on a alors :

$$\dot{\varepsilon}_1 = -\dot{\varepsilon}_4 \quad (49)$$

En remplaçant les déformations par leurs expressions en fonction des contraintes ((42) et (43)), il vient :

$$\dot{\sigma}_1 = -\frac{E_1}{\eta_1} \sigma_1 \quad (50)$$

Cette équation différentielle simple est similaire à l'équation (36). Sa solution est :

$$\sigma_1(t) = A * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (51)$$

avec A une constante. De la même façon, en définissant B comme une deuxième constante et en posant $\tau_2 = \eta_2/E_2$, on en déduit l'expression de σ_2 :

$$\sigma_2(t) = B * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (52)$$

Les contraintes sont remplacées dans l'équation (48) pour obtenir l'évolution temporelle pendant la phase de relaxation :

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (53)$$

Pour trouver les valeurs des constantes, on se place en $t = 0$ et en $t = 100s$ (par exemple).

À l'origine :

$$\sigma(0) = \sigma_{max} = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A + B \quad (54)$$

À $t = 100s$:

$$\sigma(100) = \sigma_{100} = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right) \quad (55)$$

On peut alors exprimer A et B en fonction des données de la courbe expérimentale et des paramètres du modèle :

$$A = \frac{\sigma_{max} * \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right) - \sigma_{100} + E_{inf} * \varepsilon_{max}(1 - \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right))}{\exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right)} \quad (56)$$

$$B = \frac{\sigma_{max} * \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right) - \sigma_{100} + E_{inf} * \varepsilon_{max}(1 - \exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right))}{\exp\left(-\frac{100}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{100}{\tau_2}\right)} \quad (57)$$

Résolution des équations pendant la phase de chargement

Contrairement au modèle de Zener, il n'existe pas d'équation différentielle universelle pour résoudre le modèle à deux branches. Il faut donc résoudre le système par parties. Durant la phase de chargement, les équations sont les mêmes mais la vitesse de déformation est non nulle, constante et égale à $\dot{\varepsilon}_0$. L'équation (46) devient :

$$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_0 - \dot{\varepsilon}_4 \quad (58)$$

Avec la même stratégie de résolution que lors de la phase de relaxation, il vient :

$$\dot{\sigma}_1 = E_1 * \dot{\varepsilon}_0 - \frac{E_1}{\eta_1} \sigma_1 \quad (59)$$

La solution de cette équation est la somme d'une solution générale ($\alpha * \exp(-\frac{t}{\tau_1})$) et d'une solution particulière ($\eta_1 * \dot{\varepsilon}_0$) :

$$\sigma_1(t) = \eta_1 * \dot{\varepsilon}_0 + \alpha * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (60)$$

σ_2 est régie par une équation similaire. D'après (48), l'évolution de la contrainte pendant la phase de chargement est donc :

$$\sigma(t) = (E_{inf} * t + \eta_1 + \eta_2) * \dot{\varepsilon}_0 + \alpha * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \beta * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (61)$$

où α et β sont des constantes. Pour les déterminer, on se place aux deux extrémités de la phase de chargement, en 0 et en t_{max} :

$$\sigma(0) = 0^* = (\eta_1 + \eta_2) * \dot{\varepsilon}_0 + \alpha + \beta \quad (62)$$

$$\sigma(t_{max}) = \sigma_{max} = (E_{inf} t_{max} + \eta_1 + \eta_2) * \dot{\varepsilon}_0 + \alpha * \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right) + \beta * \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right) \quad (63)$$

* : À l'origine, la contrainte n'est en fait pas parfaitement nulle. Elle vaut : $\eta_1 * \dot{\varepsilon}_4 + \eta_2 * \dot{\varepsilon}_5$. Cependant, cette valeur est de l'ordre de 10^{-2} Mpa (observation expérimentale d'une valeur « nulle » quand la panne centrale entre en contact avec la barrette, qui a été confirmé par la CimLib). Elle est donc négligeable par rapport aux autres valeurs de contrainte que l'on calcule. De plus, si, dans le but d'éviter cette approximation, on se plaçait à un temps non nul de la courbe expérimentale pour trouver les valeurs des constantes ($t = 5s$ par exemple), cela n'augmenterait pas la précision de la modélisation. En effet, les erreurs de mesure (précision du capteur de force, de la mesure des dimensions de la barrette...) ne rendent pas les contraintes de la courbe expérimentale précises à 10^{-2} près. Il n'est donc pas moins correct de considérer une contrainte nulle pour une déformation nulle. Pour faciliter l'écriture des formules, on considère donc que $\sigma(0) = 0$.

De (62) et (63), on déduit :

$$\alpha = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * t_{max} * \dot{\epsilon}_0 - (\eta_1 + \eta_2) * \dot{\epsilon}_0 * (1 - \exp(-\frac{t_{max}}{\tau_2}))}{\exp(-\frac{t_{max}}{\tau_1}) - \exp(-\frac{t_{max}}{\tau_2})} \quad (64)$$

$$\beta = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * t_{max} * \dot{\epsilon}_0 - (\eta_1 + \eta_2) * \dot{\epsilon}_0 * (1 - \exp(-\frac{t_{max}}{\tau_1}))}{\exp(-\frac{t_{max}}{\tau_2}) - \exp(-\frac{t_{max}}{\tau_1})} \quad (65)$$

Il est alors possible de tracer « par parties » l'évolution théorique de la contrainte au cours de l'essai de relaxation (Figure annexe 35).

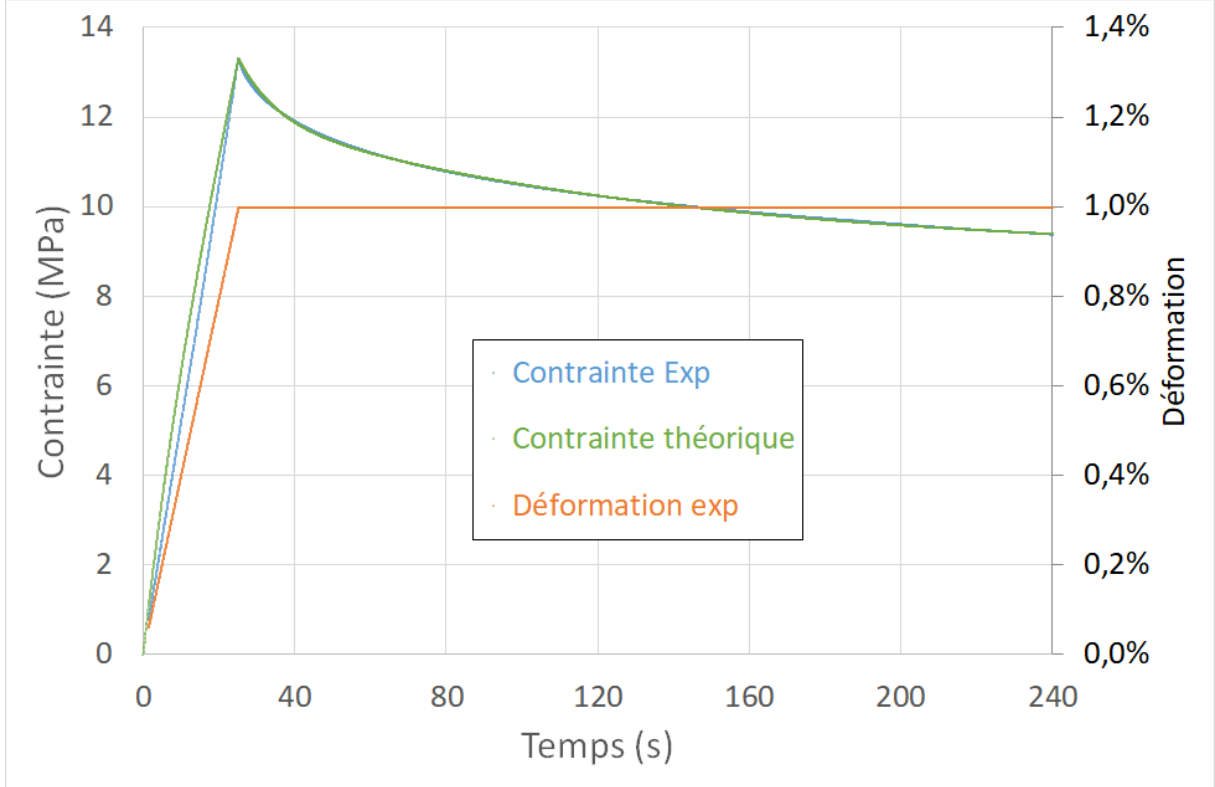


Figure annexe 35 : Évolution de la contrainte théorique en fonction du temps pour une modélisation à deux branches viscoélastiques lors d'un essai de flexion-relaxation.

Annexe 5.4 : Calcul de l'intégrale de la contrainte lors d'un essai de relaxation modélisé par un matériau à deux branches viscoélastiques

Calculs préliminaires

Le but de cette annexe est de démontrer les formules (20) et (21) du chapitre 5. Pour rappel, on modélise l'essai de flexion-relaxation macroscopique par une succession de déplacements infinitésimaux pendant la phase de chargement (Figure annexe 36). Ces déplacements ajoutent une déformation $d\epsilon$, pendant une durée dt , qui ont augmenté la contrainte de $d\sigma$. Les relations qui lient ces trois paramètres sont :

$$d\sigma = (E_{inf} + E_1 + E_2) * d\epsilon = (E_{inf} + E_1 + E_2) * \dot{\epsilon}_0 * dt \quad (66)$$

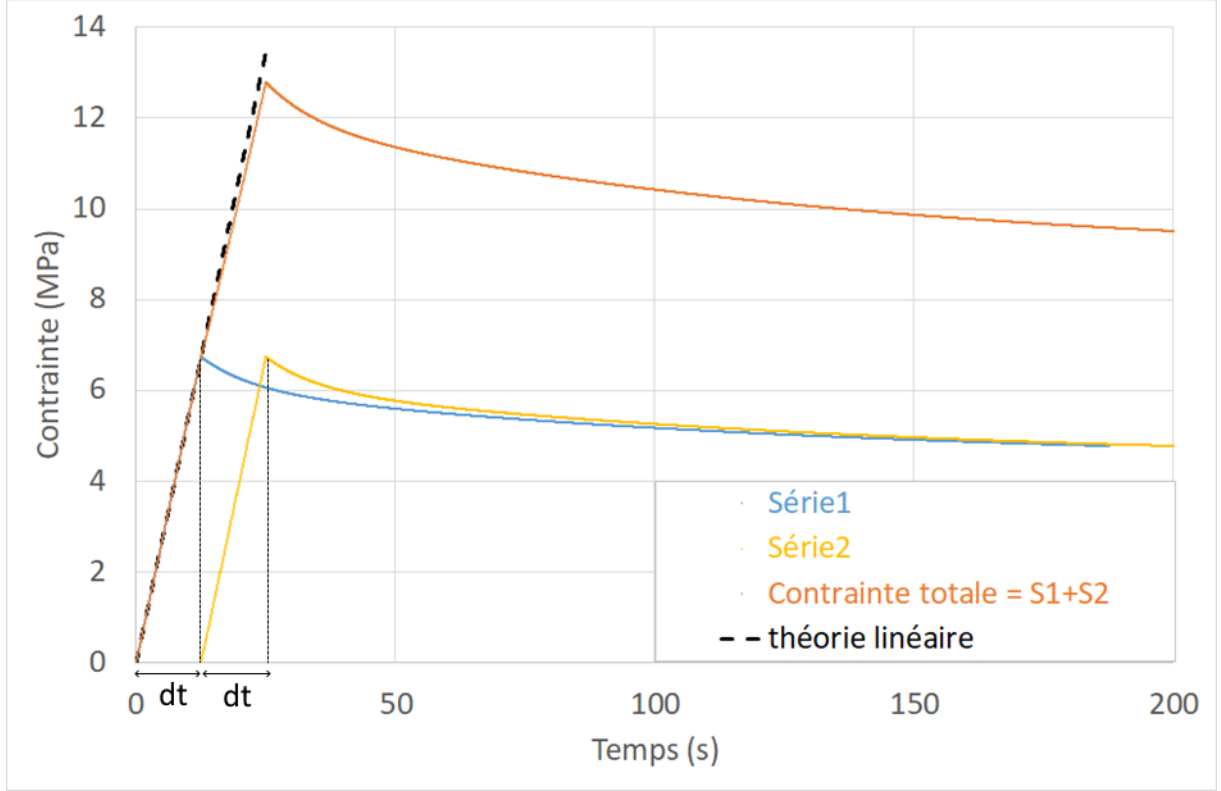


Figure annexe 36 : Illustration graphique de la stratégie d'optimisation du modèle de Maxwell généralisé dans un cas simplifié où $dt = t_{max}/2$

On résout tout d'abord l'équation du mouvement pour chaque déplacement infinitésimal. La contrainte pendant la phase de relaxation s'écrit de la même façon que la relaxation macroscopique (53) :

$$d\sigma(t) = E_{inf} * d\varepsilon + dA * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + dB * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (67)$$

Si l'on augmentait le temps de chargement, la contrainte pendant la phase de relaxation ne serait qu'une homothétie de cette relaxation infinitésimale. On peut donc exprimer dA et dB comme des fonctions linéaires de dt . Il vient alors :

$$d\sigma(t) = E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 * dt + A * dt * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B * dt * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (68)$$

Une première relation entre les constantes vient en regardant l'état des contraintes au début de la relaxation :

$$d\sigma(0) = (E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 + A + B) * dt \quad (69)$$

Or $d\sigma(0)$ est la conséquence des déplacements élastiques de chaque branche et vaut $(E_{inf} + E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * dt$. L'équation (69) se réécrit donc pour exprimer le paramètre B en fonction de A .

$$B = (E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 - A \quad (70)$$

Calcul macroscopique

Pendant la phase de relaxation macroscopique, la contrainte globale est la somme de toutes les contraintes élastiques $(E_{inf} + E_1 + E_2) * \varepsilon_0$, auxquelles on retire la relaxation issue de chaque déplacement infinitésimal. Ces déplacements sont effectués durant la plage $[0 ; t_{max}]$ (Figure annexe 37).

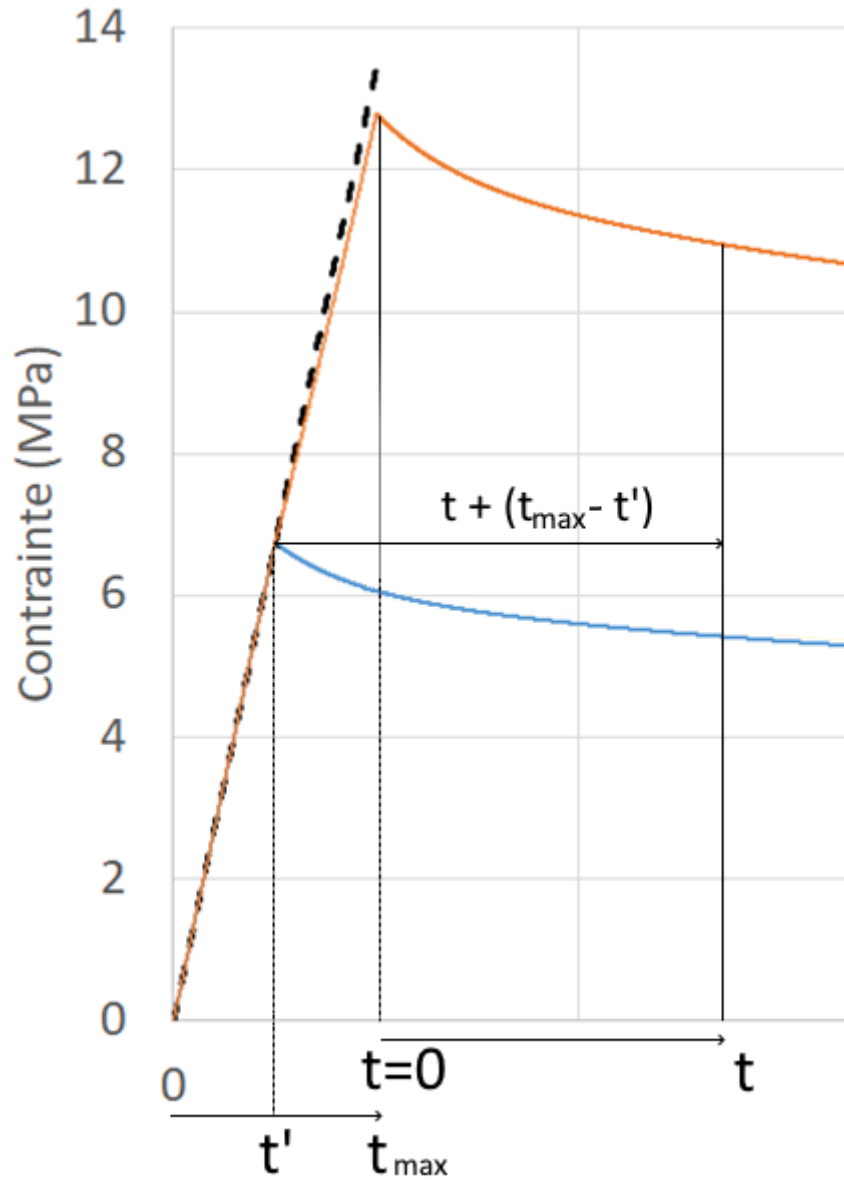


Figure annexe 37 : Illustration graphique des échelles de temps permettant de calculer l'intégrale de la contrainte. Au temps t , le déplacement infinitésimal t' se relaxe depuis un laps de temps $t + t_{max} - t'$

Il faut donc calculer l'intégrale suivante :

$$\sigma(t) = \int_{t'=0}^{t'=t_{max}} d\sigma(t + (t_{max} - t')) * dt' \quad (71)$$

Les primitives de ces fonctions exponentielles sont connues. Il vient donc directement l'intégrale :

$$\sigma(t) = \left[E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 * t + A * \tau_1 * \exp\left(-\frac{t + (t_{max} - t')}{\tau_1}\right) + B * \tau_2 * \exp\left(-\frac{t + (t_{max} - t')}{\tau_2}\right) \right]_{t'=0}^{t'=t_{max}} \quad (72)$$

$$\sigma(t) = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \tau_1 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)) + B * \tau_2 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)) \quad (73)$$

L'équation (73) détermine l'évolution de la contrainte macroscopique **pendant sa phase de relaxation** (en prenant l'origine des temps au début de celle-ci). Pour déterminer les paramètres A et B , on se place en $t = 0$:

$$\sigma_{max} = E_{inf} * \varepsilon_{max} + A * \tau_1 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)\right) + B * \tau_2 * \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)\right) \quad (74)$$

En remplaçant B par son expression, il vient finalement :

$$A = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max} - (E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * \tau_2 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right))}{\tau_1 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right)) - \tau_2 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right))} \quad (75)$$

$$B = \frac{\sigma_{max} - E_{inf} * \varepsilon_{max} - (E_1 + E_2) * \dot{\varepsilon}_0 * \tau_1 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right))}{\tau_2 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_2}\right)) - \tau_1 * (1 - \exp\left(-\frac{t_{max}}{\tau_1}\right))} \quad (76)$$

Pendant la phase de chargement macroscopique, la contrainte globale est la conséquence des déformations élastiques subies entre 0 et t , et des contraintes qui se relaxent pour tous les chargements infinitésimaux effectués pendant ce laps de temps. Il faut donc calculer l'intégrale suivante :

$$\sigma(t) = \int_{t'=0}^{t'=t} \left(E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 + A * \exp\left(-\frac{t - t'}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(-\frac{t - t'}{\tau_2}\right) \right) * dt \quad (77)$$

Ce qui donne :

$$\sigma(t) = E_{inf} * \dot{\varepsilon}_0 * t + A * \tau_1 * (1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)) + B * \tau_2 * (1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)) \quad (78)$$

avec toujours les mêmes expressions de A et B .

Annexe 5.5 : Démonstration de l'expression du module du composite formé par une charge sphérique dans un cube de matrice (modèle de Paul modifié)

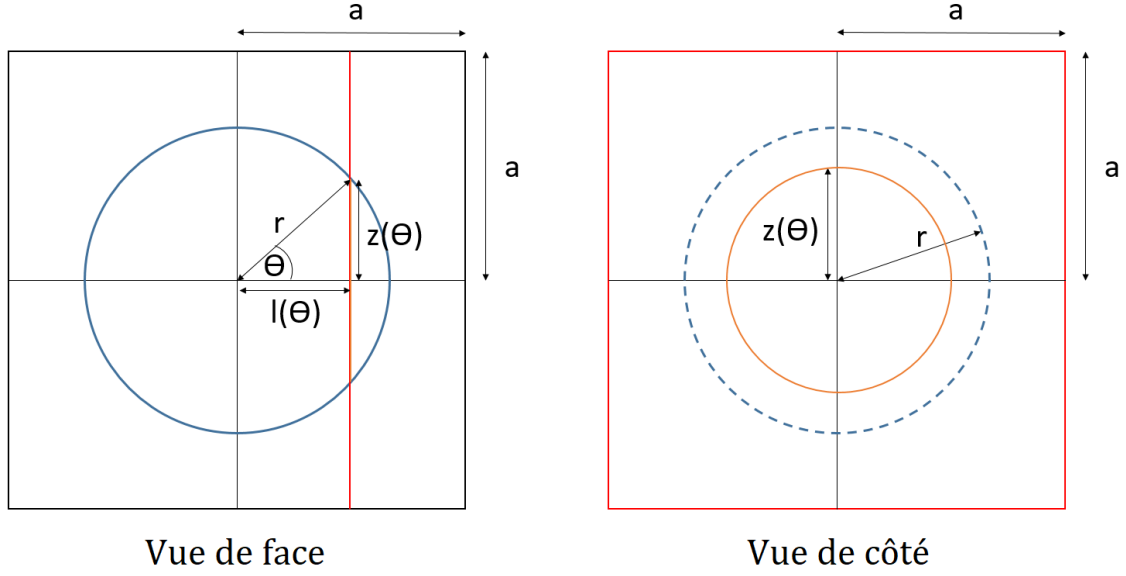


Figure annexe 38 : Schéma du composite utilisé pour la modification du modèle de Paul. La particule sphérique (contour bleu) est contenue dans un cube de matrice.

Le but de cette annexe est de détailler les calculs aboutissant au modèle de Paul modifié dans le cas d'une particule sphérique enfermée dans un cube de matrice (équation (43) du Chapitre 5). Il s'agit de calculer l'intégrale suivante :

$$\frac{1}{E_c} = \left(1 - \frac{r}{a}\right) * \frac{1}{E_m} + \frac{1}{a} * \int_{l=0}^{l=r} \frac{d(l(\theta))}{E_{feuille}(\theta)} \quad (79)$$

Connaissant les égalités suivantes :

$$l(\theta) = r * \cos(\theta) \quad (80)$$

$$dl = -r * \sin(\theta) * d\theta \quad (81)$$

$$E_{feuille} = E_m \left(\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * \sin^2(\theta) * (m - 1) + 1 \right) \quad (82)$$

Dans la formule (79), on passe E_m au numérateur et on effectue le changement de variable suivant :

$$\theta = \text{Arccos}\left(\frac{l}{r}\right) \quad (83)$$

L'équation se réécrit :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{1}{a} * \int_{\theta=\frac{\pi}{2}}^{\theta=0} \frac{-r * \sin(\theta) * d\theta}{\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * \sin^2(\theta) * (m - 1) + 1} \quad (84)$$

Or, pour tout angle trigonométrique θ , $\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta) = 1$. L'équation (84) peut donc se réécrire :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \int_{\theta=\frac{\pi}{2}}^{\theta=0} \frac{-\sin(\theta) * d\theta}{\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * (1 - \cos^2(\theta)) * (m - 1) + 1} \quad (85)$$

On effectue le changement de variable suivant :

$$c = \cos(\theta) \quad (86)$$

$$dc = -\sin(\theta) * d\theta \quad (87)$$

L'équation (85) se réécrit et se travaille :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \int_{c=0}^{c=1} \frac{dc}{\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * (1 - c^2) * (m - 1) + 1} \quad (88)$$

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \int_{c=0}^{c=1} \frac{dc}{\frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * (m - 1) + 1 - c^2 * \frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * (m - 1)} \quad (89)$$

Par la suite, on définit les deux variables suivantes :

$$A = \frac{\pi}{4} * \left(\frac{r}{a}\right)^2 * (m - 1) \quad (90)$$

$$B = \sqrt{\frac{A + 1}{A}} \quad (91)$$

L'équation (89) se réécrit alors :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \int_{c=0}^{c=1} \frac{dc}{A + 1 - c^2 * A} \quad (92)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{A} * \int_{c=0}^{c=1} \frac{dc}{B^2 - c^2} \quad (93)$$

La fraction dans l'intégrale se décompose sous la forme d'éléments simples :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{A} * \frac{1}{2B} \int_{c=0}^{c=1} \left(\frac{1}{B + c} + \frac{1}{B - c} \right) * dc \quad (94)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2AB} * [\ln(B + c) - \ln(B - c)]_{c=0}^{c=1} \quad (95)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2AB} * \left[\ln\left(\frac{B + c}{B - c}\right) \right]_{c=0}^{c=1} \quad (96)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2AB} * \ln\left(\frac{B + 1}{B - 1}\right) \quad (97)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2AB} * \ln\left(\frac{(B + 1)^2}{(B - 1) * (B + 1)}\right) \quad (98)$$

En remplaçant B par son expression (91), il vient :

$$\frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2\sqrt{A(A + 1)}} * \ln\left(\frac{\left(\sqrt{\frac{A + 1}{A}} + 1\right)^2}{\frac{A + 1}{A} - 1}\right) \quad (99)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2\sqrt{A(A + 1)}} * \ln\left(A * \left(\sqrt{\frac{A + 1}{A}} + 1\right)^2\right) \quad (100)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2\sqrt{A(A+1)}} * \ln \left(\left(\sqrt{A} * \left(\sqrt{\frac{A+1}{A}} + 1 \right) \right)^2 \right) \quad (101)$$

$$\Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 - \frac{r}{a} + \frac{r}{a} * \frac{1}{2\sqrt{A(A+1)}} * \ln \left((\sqrt{A+1} + \sqrt{A})^2 \right) \quad (102)$$

Sachant que $\frac{r}{a} = \left(\frac{6\varphi}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$:

$$(102) \Leftrightarrow \frac{E_m}{E_c} = 1 + \left(\frac{6\varphi}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} * \left(\frac{1}{\sqrt{A(A+1)}} * \ln(\sqrt{A+1} + \sqrt{A}) - 1 \right) \quad (103)$$

D'où l'équation finale du modèle de Paul modifié dans le cas d'une particule sphérique :

$$\frac{E_c}{E_m} = \left(1 + \left(\frac{6\varphi}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} * \left(\frac{\ln(\sqrt{A+1} + \sqrt{A})}{\sqrt{A(A+1)}} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (104)$$

Références bibliographiques

- 1** [Agb18] G.Agbobada. Modelling of polymerization shrinkage in visible light-cured, bulk-fill dental composite. Document interne. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2018.
- 2** [Ahr05] J.Ahrens, B.Geveci, C.Law. ParaView: An End-User Tool for Large Data Visualization, Visualization Handbook. Elsevier. 2005. ISBN-13: 978-0123875822.
- 3** [Am07] F.Amaral et al. Assessment of in vitro methods used to promote adhesive interface degradation: a critical review. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry. 2007. 19(6). 340–353 (discussion354).
- 4** [Ang06] L.Angker, M.Swain. Nanoindentation: Application to dental hard tissue investigations. Journal of Materials Research. 2006. 21(8). 1893-1905.
- 5** [Ant05] J.Antonucci. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. Journal of Research of the national institute of standards and technology. 2005. 110(5). 541-558.
- 6** [Arb20] Hl.Arbildo-Vega et al. Clinical Effectiveness of Bulk-Fill and Conventional Resin Composite Restorations: Systematic Review and Meta-Analysis. Polymers. 2020. 12(8). 1786. Publié en ligne en août 2020.
- 7** [Ari96] T.Arima, H.Murata, T.Hamada. The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base Resin. Journal of Oral Rahabilitation. 1996. 23(7). 476-480.
- 8** [Aus17] P.Ausiello et al. Stress distribution of bulk-fill resin composite in class II restorations. American Journal of Dentistry. 2017. 30(4). 227-232.
- 9** [Ayat15] M.Ayatollahi et al. Effects of temperature change and beverage on mechanical and tribological properties of dental restorative composites. Materials Science and Engineering C. 2015. 54. 69-75.
- 10** [Ayac15] U.Ayachit, The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application, Kitware, 2015, ISBN 978-1930934306.
- 11** [Bag09] R.Bagramian et al. The global increase in dental caries. A pending public health crisis. American Journal Dentistry. 2009. 22(1). 3-8.
- 12** [Bar15] H.Barghamadi et al. Effects of nanoparticle size and content on mechanical properties of dental nanocomposites: experimental versus modeling. Iranian Polymer Journal 2015. 24(10). 837–848.
- 13** [Bas75] W.Bascom, C.Timmons, R.Jones. Apparent interfacial failure in mixed-mode adhesive fracture. Journal of Materials Science. 1975. 10 (6). 1037–1048.
- 14** [Bau80] LJ.Baume. The Biology of Pulp and Dentine. Monographs in Oral Science. Basel, Karger, 1980, vol 8, pp 41-66. Doi: 10.1159/000403171

Références

- 15** [Bay92] SC.Bayne, DF.Taylor, HO.Heymann. Protection hypothesis for composite wear. *Dental Materials*. 1992. 8(5). 305-309.
- 16** [Bel14] R.Belli, A.Petschelt, U.Lohbauer. Are linear elastic material properties relevant predictors of the cyclic fatigue resistance of dental resin composites?. *Dental Materials*. 2014. 30(4). 381-391.
- 17** [Ben88] H.Ben-Aryeh et al. Salivary composition in diabetic patients. *Journal of Diabetes and its Complications*. 1988. 2(2). 96-99.
- 18** [Ber08] M. Bernacki et al. Level set framework for the numerical modelling of primary recrystallization in polycrystalline materials. *Scripta Materialia*. 2008. 58(12). 1129–1132.
- 19** [Ber15] O.Berthuy. Multiplexed cell chip for the study of parallelized cellular responses. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1. 2015.
- 20** [Beu09] S.Beun. Rheological characterization of dental resin composites – fundamental study and clinical applications. Thèse de doctorat. Université catholique de Louvain. 2009.
- 21** [Bic13] A.Bicalho et al. Incremental Filling Technique and Composite Material—Part II: Shrinkage and Shrinkage Stresses. *Operative Dentistry*. 2013. 39(2). 83-92.
- 22** [bio13] B.Ratner, A.Hoffman, F.Schoen, J.Lemons. *Biomaterials science : An introduction to materials in medicine*. Third edition. Academic Press. 2013.
- 23** [Bis03] S.Bishara, R.Ajlouni, J.Laffoon. 2003. Effect of thermocycling on the shear bond strength of a cyanoacrylate orthodontic adhesive. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. 2003. 123(1). 21–24.
- 24** [Boc18] K.Bociong. The influence of filler amount on selected properties of new experimental resin dental composite. *Open chemistry*. 2018. 16(1). 905-11.
- 25** [Boe72] RF.Boehm. Thermal environment of teeth during open mouth respiration. *Journal of Dental Research*. 1972. 51(1). 75–78.
- 26** [Bou10] G.Bourkas, et al. Estimation of elastic moduli of particulate composite by new models and comparison with moduli measured by tension, dynamic and ultrasonic tests. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2010. 1-13.
- 27** [Bra04] RR.Braga, J.Ferracane. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Critical Review in Oral Biology & Medicine*. 2004. 15(3). 176-84.
- 28** [Bra05] RR.Braga et al. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dental Materials*. 2005. 21(10). 962-970.
- 29** [Bre07] J.Brendeke, M.Ozcan. Effect of physiochemical aging conditions on the composite-composite repair bond strength. *The Journal of adhesive dentistry*. 2007. 9(4). 399-406.
- 30** [Bro17] E.Broitman. Indentation hardness measurements at macro-, micro- and nanoscale: a critical overview. *Tribology letters*. 2017. 65(1). 1-18.
- 31** [Bue60] F.Bueche. Molecular basis for the mullins effect. *Journal of Applied Polymer Science*. 1960. 4. 107.

- 32** [Byo04] I.Byoug. Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry. 2004 .16(5). 316-323.
- 33** [Cab28] A.Cabanès. Dents et dentists à travers l’histoire : Tome 1. Paris, Laboratoire Bottu. 1928.
- 34** [Cal15] L.Calabrese et al. Evaluation of the Clinical Impact of ISO 4049 in Comparison with Miniflexural Test on Mechanical Performances of Resin Based Composite. International Journal of Biomaterials. 2015. 149798. <https://doi.org/10.1155/2015/149798>.
- 35** [Car17] M.Carreira et al. Thermocycling effect on mechanical and tribological characterization of two indirect dental restorative materials. Journal of the 238odelling society of mechanical sciences and engineering. 2017. 39(1). 1-17.
- 36** [Caz17] T.Cazalas. Traitement des lésions d’usure : survie des restaurations par méthodes directes et indirectes en matériaux composite. Revue systématique de la littérature. Chirurgie. Université de Bordeaux. 2017.
- 37** [Cha12] PE.Chaumont. La photopolymérisation des résines composites : données actuelles. Sciences du Vivant [q-bio]. 2012. Hal-01738812
- 38** [Cha19] F.Chaput, AC.Faure. Composites dentaires. Techniques de l’Ingenieur. 2019. Pp.MED7500 v1. Hal-02362465
- 39** [Chi12] M.Lombardini et al. Influence of polymerization time and depth of cure of resin composites determines by Vickers hardness. Dental research journal. 2012. 9(6). 735-740.
- 40** [Chu11] SF.Chuang et al. Contraction behaviors of dental composite restorations – finite element investigation with DIC validation. Journal of the mechanical behaviour of biomedical materials. 2011. 4(8). 2138-2149.
- 41** [Cop17] I.Coppo et al. Génération de VERs et calcul d’homogénéisation : application aux composites thermoplastiques à renforts discontinus. 23^e Congrès Français de Mécanique [CFM2017], Association française de mécanique. Août 2017. Lille, France.
- 42** [Cou80] J.Courbon. Théorie des poutres. Techniques de l’ingénieur. Référence C2010v1. Paris : Techniques de l’ingénieur. 1980.
- 43** [Cou00] T.Coupez. Génération et adaptation de maillage par optimisation locale. La Revue Européenne des éléments finis. 2000. 9(4). 403-423.
- 44** [Cox52] HL.Cox. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British Journal of AppliedPhysics. 1952. 3(1). 72-79.
- 45** [DaR11] PA.da Rosa Rodolpho et al. 22-Year clinical evaluation of the performance of two posterior composites with different filler charcateristics. Dental Materials. 2011. 27(10). 955-963.
- 46** [Dau03] B.Dauvillier, M.Aarnts, A.Feitzer. Modeling of the viscoelastic 238odelling of dental light-activated resin composites during curing. Dental Materials. 2003. 19(4). 277-285.
- 47** [Dej15] B.Dejak, A.Mlotkovski. A comparison of stresses in molar teeth restored with inlays and direct restorations, including polymerization shrinkage of composite resin and tooth loading during mastication. Dental Materials. 2015. 31(3). 77-87.

- 48** [Dig01] H.Digonnet. Repartitionnement dynamique, mailleur parallèle et leurs applications à la simulation numérique en mise en forme des matériaux. Thèse de Doctorat spécialité Science et Génie des Matériaux Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CEMEF. 2001. 190 p.
- 49** [Dig07] H.Digonnet, L.Silva, T.Coupez. Cimlib: A Fully parallel Application for Numerical Simulations Based On Components Assembly. Proceedings of Numerical Methods in Industrial Forming Processes 2007, Porto, 2007, vol. 208, p. 269-274.
- 50** [Doi04] J.Doi et al. Bonding to root caries by a self-etching adhesive system containing MDPB. American Journal of Dentistry. 2004. 17(2). 89-93.
- 51** [Don15] J.Donova. Oxygen inhibition layer of composite resins: effects of layer thickness and surface layer treatment on the interlayer bond strength. European Journal of Oral Science. 2015. 123(1). 53-60.
- 52** [Egi18] F.Egilmez et al. Does artificial aging affect mechanical properties of CAD/CAM composite materials. Journal of Prosthodontic Research. 2018. 62(1). 65–74.
- 53** [Egl09] B.Egloff, Etude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques. Thèse de Doctorat. Sciences du Vivant. Université de Lorraine – Nancy 1. 2009.
- 54** [Ehr00] D.Ehrenberg, S.Weiner. Changes in marginal gap size of provisional resin crowns after occlusal loading and thermal cycling. Journal of Prosthetic Dentistry. 2000. 84(2). 139–148.
- 55** [El-12] S.El-Safty et al. Nanoindentation creep versus bulk compressive creep of dental resin-composites. Dental Materials. 2012. 28(11). 1171-1182.
- 56** [Ema05] N.Emani et al. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. Dental Materials. 2005. 21(8). 721-730.
- 57** [Erd12] U.Erdemir, H.Sancakli, E.Yildiz. The effect of one-step and multi-step polishing systems on the surface roughness and microhardness of novel resin composites. European Journal of Dentistry. 2012. 6(2). 198–205.
- 58** [Fej97] O.Fejerskov. Concepts of dental caries and their consequences for understanding the disease. Community Dentistry and Oral Epidemiology. 1997. 25(1). 5-12.
- 59** [Fen02] G.Feng, A.Ngan. Effects of creep and thermal drift on modulus measurement using depth-sensing indentation. Journal of Materials Research. 2002. 17(3). 660-668.
- 60** [Fer03] J.Ferracane, J.Mitchem., Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. American journal of dentistry. 2003. 16(4). 239-243.
- 61** [Fer05] J.Ferracane. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. Dental Materials. 2005. 22(3). 211-222.
- 62** [Fer13] J.Ferracane. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict?. Dental Materials. 2013. 29(1). 51-58.

Références

- 63** [Fer16] J.Ferracane, T.Hilton. Polymerization stress – Is it clinically meaningful?. *Dental Materials*. 2016. 32(1). 1-10.
- 64** [Fer85] J.Ferracane. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*. 1985. 1(1). 11-14.
- 65** [Fer94] J.Ferracane. Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation*. 1994. 21(4). 441-452.
- 66** [Fil20] [http ://multimedia.3m.com/mws/media/6430700/filtek-supreme-xte-technical-profile-anz.pdf](http://multimedia.3m.com/mws/media/6430700/filtek-supreme-xte-technical-profile-anz.pdf). Consulté le 20/07/2020.
- 67** [Fon12] A.Fonseca Lima et al. Influence of light source and extended time of curing on microhardness and degree of conversion of different regions of a nanofilled composite resin. *European Journal of Dentistry*. 2012. 6(2). 153-157.
- 68** [Fu08] S.Fu. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites*. 2008. 39. 933-61.
- 69** [Gal99] M.Gale. B.Darvell. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry*. 1999. 27(2). 89-99.
- 70** [Gal13] M.Galvao. Evaluation of degree of conversion and hardness of dental composites photo-activated with different light guide tips. *European Journal of Dentistry*. 2013. 7(1). 86–93.
- 71** [Gal19] M.Gallo et al. Polymerization shrinkage of resin-based composites for dental restorations: A digital volume correlation study. *Dental Materials*. 2019. 35(11). 1654-1664.
- 72** [Gar97] EJ.Garboczi, DP.Bentz, Analytical formulas for interfacial transition zone properties. *Advanced Cement Based Materials*. 1997. 6(3–4). 99-108.
- 73** [gbd17] GBD 2017 Disease and Injury Incidence and Prevalence Collaborators. Global, regional, and national incidence, prevalence, and years lived with disability for 354 diseases and injuries for 195 countries and territories, 1990-2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017. *Lancet*. 2018.392(10159).1789-1858.
- 74** [Gha18] M.Ghavami. The effect of thermocycling on the degree of conversion and mechanical properties of a microhybrid dental resin composite. *Restorative Dentistry & Endodontics*. 2018. 43. E26.
- 75** [Gon10] F.Gonçalves, Y.Kawano, R.Braga. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dental Materials*. 2010. 26(7). 704-709.
- 76** [Gon11] F.Gonçalves et al. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dental Materials*. 2011. 27(6). 520-526.
- 77** [Gri19] G.Grines et. Al. The Effect of Tobacco Smoking on Salivation. *Acta stomatologica Croatica*. 2015. 49(4). 309–315.
- 78** [Gru04] C.Gruau. Génération de métriques pour adaptation anisotrope de maillages, applications à la mise en forme des matériaux. Thèse de Doctorat spécialité Mécanique Numérique Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CEMEF. 2004. 230 p.

Références

- 79** [Gru05] C.Gruau, T.Coupez. 3D modelling, unstructured and anisotropic mesh generation with adaptation to natural and multidomain metric. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2005. 194(48). 4951-4976.
- 80** [Gue18] A.Guetrot. Optimisation du collage à l'émail et à la dentine. Thèse de médecine. Université Toulouse III Paul Sabatier. 2018.
- 81** [Gui12] G.Guillonneau. Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température. Thèse de Doctorat. Ecole Centrale de Lyon. 2012.
- 82** [Gui19] M.Guillot et al. Diagnosis and management of bruxism: Evaluation of clinical practices in France. *Cranio*. 2019 Sep 11 :1-12. Doi : 10.1080/08869634.2019.1661657. Epub ahead of print. PMID : 31507255.
- 83** [Hal15] F.Hallay. Mesoporous particles in dental composites: elaboration and influence on physical and biological properties. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1. Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces. 2015. 167p.
- 84** [Han16] SH.Han et al. Internal adaptation of resin composites at two configurations : Influence of polymerization shrinkage and stress. *Dental Materials*. 2016. 32(9). 1085-1094.
- 85** [Har86] R.Hara, K.Nemoto. Studies on dental restorative composite resin influence of shape and ratio of filler on the physical properties. *Japanese Journal of Dental Materials*. 1986. 5. 1-16.
- 86** [Hei07] M.Heijnsbroek, S.Paraskevas, GA.Van der Weijden. Fluoride interventions for root caries: a review. *Oral Health and Preventive Dentistry*. 2007. 5(2). 145-152.
- 87** [Ho01] C.Ho, et al. Flexural behaviour of post-cured composites at oral-simulating temperatures. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2001. 28(7). 658-67.
- 88** [Hua06] Y.Huang et al. A model of size effects in nano-indentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2006. 54(8). 1668–1686.
- 89** [Hum01] SP.Humphrey, RT.Williamson. A review of saliva: normal composition, flow, and function. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2001. 85(2). 162-169.
- 90** [IDA15] Forces acting on dental restorations / orthodontics courses. Indian Dental Academy. 2015. <https://fr.slideshare.net/indiandentalacademy/forces-acting-on-dental-restorations-orthodontics-courses>. Consulté le 15/06/2020.
- 91** [IFOP13] <https://www.ifop.com/publication/les-francais-leur-dentiste-et-lacces-aux-soins-bucco-dentaires/>, consulté le 20/06/2020.
- 92** [Ike03] I.Ikejima. Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dental Materials*. 2003. 19(3). 206-211.
- 93** [Ike11] M.Ikejima et al. Comparisons of nanoindentation, 3-point bending, and tension tests for orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*. 2011. 140(1). 65-71.

Références

- 94** [Ili09] N.Ilie. R.Hickel. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dental Materials*. 2009. 25(6). 810-819.
- 95** [Ili09bis] N.Ilie. R.Hickel. D.Watts. Spatial and cure-time distribution of dynamic-mechanical properties of a dimethacrylate nano-composite. *Dental Materials*. 2009. 25(3). 411-418.
- 96** [Ili17] N.Ilie et al. Academy of Dental Materials guidance – Resin composites : Part I – Mechanical Properties. *Dental Materials*. 2017. 33(8). 880-894.
- 97** [Ino82] K.Inoue, I.Hayashi. Residual monomer (bis-GMA) of composite resins. *Journal of Oral Rehabilitation*. 1982. 9(6). 493-497.
- 98** [ISO11405] International Standards Organization,1994. Guidance on Testing of Adhesion to Tooth Structure. ISO/TR11405 *Dental Materials*. 1–14.
- 99** [ISO4049] ISO. Dentistry – Polymer-based restorative materials. ISO 4049. 2009. 28p.
- 100** [Jok01] A.Jokstad. Quality of dental restorations. FDI Commission Project 2-95. *International Dental Journal*. 2001. 51. 117-158.
- 101** [Kam73] M.Kamal, S.Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*. 1973. 13(1). 59-64.
- 102** [Kel64] A.Kelly, WR.Tyson. Fiber strengthened materials. In *High Strength Materials*, V.F. Zackay Ed., J.Wiley & Sons, London, 1964, 578-602.
- 103** [Kil94] K.Kildal, I.Ruyter. How different curing methods affect the degree of conversion of resin-based inlay/onlay materials. *Acta Odontologica Scandinavica*. 1994. 52(5). 315-322.
- 104** [Kim17] J.Kim et al. Size control of silica nanoparticles and their surface treatment for fabrication of dental nanocomposites. *Biomacromolecules*. 2007. 8(1). 215-222.
- 105** [Lem06] AF.Leme et al. The Role of Sucrose in Cariogenic Dental Biofilm Formation—New Insight. *Journal of Dental Research*. 2006. 85(10). 878–887.
- 106** [Li12] J.Li et al. Numerical evaluation of bulk material properties of dental composites using two-phase finite element models. *Dental Materials*. 2012. 28(9). 993-1003.
- 107** [Lim09] F.Lima et al. Influence of microleakage, surface roughness and biofilm control on secondary caries formation around composite resin restorations: An in situ evaluation. *Journal of Applied Oral Science*. 2009. 17(1). 61-65.
- 108** [Lob03] D.Lobner, M.Asrani. Neurotoxicity of dental amalgam is mediated by zinc. *Journal of Dental Restoration*. 2003. 82(3). 243-46.
- 109** [Loh03] U.Lohbauer et al. Flexural fatigue 242odelling of resin composite dental restoratives. *Dental Materials*. 2003. 19(5). 435–440.
- 110** [Lom05] N.Lombardo. Effect of an inhomogeneous interphase on the thermal expansion coefficient of a particulate composite. *Composites Science and Technology*. 2005. 65. 2118-2128.
- 111** [Lon84] C.Longman, C.Pearson. Variation in temperature of the oral cavity during the imbibition of hot and cold fluids [special issue]. *Journal of Dental Research*. 1984. 63. 521. (Abstract 283).

- 112** [Mar00] M.Mares. On the analytical modelling of elastic properties for some particle-reinforced aluminium composites. *Science and Engineering Composite Materials*. 2000. 9(1). 37-43.
- 113** [Mas08] K.Masouras et al. Effect of filler size and shape on local nanoindentation modulus of resin-composites. *The Journal of Materials Science : Materials in Medicine*. 2008. 19(12). 3561–3566.
- 114** [mat21] <https://mathworld.wolfram.com/VoronoiDiagram.html> , consulté le 02/01/2021.
- 115** [McC04] J.McCabe, S.Rusby. Water absorption, dimensional change and radial pressure in resin matrix dental restorative materials. *Biomaterials*. 2004. 25(18). 4001-4007.
- 116** [Men15] T.Menees et al. Depth of cure of bulk fill composites with monowave and polywave curing lights. *American Journal of Dentistry*. 2015. 28(6). 357-61.
- 117** [Mes08] Y.Mesri et al. Dynamic Parallel Adaption for Three Dimensional Unstructured Meshes: Application to Interface Tracking. *Proceedings of the 17th International Meshing Roundtable*. 2008. P. 195-212.
- 118** [Mey10] JM.Meyer. TEGDMA et Bisphénol-A : même niveau de risque en médecine dentaire ? *Autredent*. 2010, 56, 81-86.
- 119** [Mic95] P.Michailescu et al. An in vivo recording of variations in oral temperature during meals: a pilot study. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1995. 73(2). 214–218.
- 120** [Mik96] L.Mikkelsen. Effect of sucrose intake on numbers of bacteria in plaque expressing extracellular carbohydrate metabolizing enzymes. *Caries Research*. 1996. 30(1). 65-70.
- 121** [Mon06] F.Monticelli. Post-surface conditioning improves interfacial adhesion in post/core restorations. *Dental Materials*. 2006. 22(7). 602-609.
- 122** [Moo99] RJ.Moore et al. Intra-oral temperature variation over 24h. *European Journal of Orthodontics*. 1999. 21(3). 249-261.
- 123** [Mor11] JCS.Moraes et al. The glass transition temperature in dental composites. *Ceramic and polymeric composites for various uses*. 2011. 669-684.
- 124** [Mor14] A.Morresi et al. Thermal cycling for restorative materials : Does a standardized protocol exist in laboratory testing ? A literature review. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2014. 29. 295-308
- 125** [Mou02] GJ.Mount, WR.Hume. *Préservation et restauration de la structure dentaire*. De Boeck Supérieur. 21 mai 2002. 280 p. chap. 10 (« Les amalgames dentaires »).
- 126** [Mun90] EC.Munksgaard, M.Freund. Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers. *Scandinavian Journal of Dental Research*. 1990. 98(3). 351-355.
- 127** [Mus04] L.Musanje. Effects of strain rate and temperature on the mechanical properties of resin composites. *Dental Materials* 2004. 20(8). 750–765.
- 128** [N'J15] M.N'Jock. Un critère simple d'identification du mode de déformation par indentation. *Matériaux & Techniques*. 2015. 103(6). 603.

Références

- 129** [NDV20] Nouveau Dictionnaire Visuel. ©Les Editions Québec Amérique inc. www.quebec-amerique.com. Consulté le 02/07/2020.
- 130** [Nec11] D Necas, P Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics*. 2011. 10. 181-188.
- 131** [Nic71] L.Nicolais, M.Narkis. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. *Polymer Engineering Science*. 1971. 11. 194.
- 132** [Nie66] L.Nielsen. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1966. 10. 97.
- 133** [Nih08] T.Nihei et al. Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. *Dental Materials*. 2008. 24(6). 760-764.
- 134** [Oli04] WC.Oliver, GM.Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. 2004. 18(1). 3-20.
- 135** [Oli12] G.Oliveira et al. Impact of filler size and distribution on roughness and wear of composite resin after simulated toothbrushing. *Journal of Applied Oral Science*. 2012. 20(5). 510-516.
- 136** [OMS18] <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/oral-health>, consulté le 20/06/2020.
- 137** [Özc20] C.Özcan et al. Misinterpretation of ISO 4049 standard recommendations: Impact on Young's modulus and conversion degree of dental composites. 2020. 110. 103947. ISSN 1751-6161.
- 138** [Pac18] A.Pachori et al. Evaluation of Changes in Salivary pH after Intake of Different Eatables and Beverages in Children at Different Time Intervals. *International Journal of Clinical Pediatric Dentistry*. 2018. 11(3). 177–182.
- 139** [Pac80] RJ.Pace, A.Daytner. Model of sorption simple molecules in polymers. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*. 1980. 18. 1103-1124.
- 140** [Pal05] WM.Palin et al. The reliability of standardized flexure strength testing procedures for a light-activated resin-based composite. *Dental Materials*. 2005. 21(10). 911-919.
- 141** [Pal92] D.Palmer, M.Barco, E.Billy. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1992. 67(3). 325–327.
- 142** [Pap08] D.Papadogiannis. The effect of temperature on the viscoelastic properties of nano-hybrid composites. *Dental Materials*. 2008. 24(2). 257–266.
- 143** [Pap19] G.Papanicolaou et al. Experimental and prediction study of displacement-rate effects on flexural behaviour in nano and micro TiO₂ particles-epoxy resin composites. *Polymers*. 2019. 12(1). 22.
- 144** [Pau60] B.Paul. Prediction of constants of multiphase materials. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*. 1960. 218. 36-41.

- 145** [Pau93] R.Paulissian. Dental Care in Ancient Assyria and Babylonia. *Journal of the Assyrian Academic Society*. 1993. 7(1). 92-116.
- 146** [Pet66] E.Peterson, R.Phillips, M.Swartz. A comparison of the physical properties of four restorative resins. *The Journal of the American Dental Association*. 1966. 73(6à). 1324–1336.
- 147** [Pla74] C.Plant, D.Jones, B.Darvell. The heat evolved and temperatures attained during setting of restorative materials. *British Dental Journal*. 1974. 137(6). 233–238.
- 148** [Por19] M.Porot. Les résines composites d’obturation en masse : les “bulk-fill”. *Chirurgie*. 2019. Dumas-02095794
- 149** [Puk89] B.Pukanszky et al. The possible mechanisms of polymer-filler interaction in polypropylene-CaCO₃ composites. *Journal of Materials Science Letters*. 1989. 8. 1040-1042.
- 150** [Qui20] <https://www.dentsplysirona.com/en-gb/shop/restorative/direct-restoration/composites-flowables.html>. Consulté le 20/07/2020.
- 151** [Ram19] N.Ramdani. Polymer and ceramic composite materials: Emergent properties and applications. CRC Press. 2019. 392p.
- 152** [Red20] S.Reddy et al. Tensile and flexural properties of biodegradable jute fiber reinforced poly lactic acid composites. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Disponible en ligne 7 décembre 2020.
- 153** [Reg09] C.Regrain. Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6 : étude expérimentale et modélisation. *Mécanique [physics.med-ph]*. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- 154** [Rüt10] S.Rüttermann et al. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites. *Dental Materials*. 2010. 26(4). 353-359.
- 155** [Sae16] P.Saen et al. Physical characterization of unfilled and nanofilled dental resins: Static versus dynamic mechanical properties. *Dental Materials* 2016. 32(8). E185–197.
- 156** [San13] A.Santini, IT.Gallegos, CM.Felix. Photoinitiators in dentistry: a review. *Primary Dental Journal*. 2013. 2(4). 30-33.
- 157** [Sch10] LH.Schlichting et al. Composite resin reinforced with pre-tensioned glass fibers. Influence of prestressing on flexural properties. *Dental Materials*. 2010. 26(2). 118-125.
- 158** [Sch11] M.Schmid-Schwap et al. Microleakage after thermocycling of cemented crowns—A meta-analysis. *Dental Materials*. 2011. 27(9). 855-869.
- 159** [Sch78] M.Schrager. *Journal of Applied Polymer Science*. 1978. 10. 2379.
- 160** [SDR20] http://dentsplymea.com/sites/default/files/SDR_OPL_factfile_3p.pdf. Consulté le 20/07/2020.
- 161** [Sha15] M.Shakoor, M.Bernacki, PO.Bouchard. A new body-fitted immersed volume method for the 245odelling of ductile fracture at the microscale: Analysis of void clusters and stress state effects on coalescence. *Engineering Fracture Mechanics*. 2015. 147. 398–417.

- 162 [Sid09] E.Sideridis et al. The effect of low-filler volume fraction on the elastic modulus and thermal expansion coefficient of particulate composites simulated by a multiphase model. *Journal of Applied Polymer Science* 2009. 111. 203–216.
- 163 [Sil80] LM.Silverstone. Laboratory studies on the demineralization and remineralization of human enamel in relation to caries mechanisms. *Australian Dental Journal*. 1980. 25(3). 163-168.
- 164 [Sma18] V.Smaïl-Faugeron et al. Pulp treatment for extensive decay in primary teeth. *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2018. 5. Art. No.: CD003220. DOI: 10.1002/14651858.CD003220.pub3.
- 165 [Smi61] T.Smith. *Rubber Chemistry and Technology*. 1961. 34. 123.
- 166 [Söd98] KJ.Söderholm, ND.Richards. Wear resistance of composites: a solved problem?. *General Dentistry*. 1998. 46(3). 256-63.
- 167 [Son16] HB.Song, et al. Reduced shrinkage stress via photo-initiated copper(I)-catalyzed cycloaddition polymerizations of azide-alkyne resins. *Dental Materials*. 2016. 32(11). 1332-1342.
- 168 [Spi87] T.Spierings et al. Verification of theoretical modelling of heat transmission in teeth by in vivo experiments. *Journal of Dental Research*. 1987. 66(8). 1336–1339.
- 169 [Ste10] D.Stewardson, A.Shortall, P.Marquis. The effect of clinically relevant thermocycling on the flexural properties of endodontic post materials. *Journal of Dentistry*. 2010. 38(5). 437–442.
- 170 [Ste16] J.Steinhaus et al. Correlation of shear and dielectric ion viscosity of dental resins – Influence of composition, temperature and filler content. *Dental Materials*. 2016. 32(7). 899-907.
- 171 [Str98] JL.Stroud, J.English, PH.Buschang. Enamel thickness of the posterior dentition: its implications for nonextraction treatment. *The Angle Orthodontist*. 1998. 68(2). 141-146.
- 172 [Tan91] K.Tanaka et al. Residual monomers (TEGDMA and Bis-GMA) of a set visible-light-cured dental composite resin when immersed in water. *Journal of Oral Rehabilitation*. 1991. 18(4). 353-362.
- 173 [Tar99] H.Tarumi. Post-irradiation polymerization of composites containing bisGMA and TEGDMA. *Dental Materials*. 1999. 15(4). 238-242.
- 174 [Tib76] V.Tibbets et al. Thermal diffusion through amalgam and cement bases: comparison of in vitro and in vivo measurements. *Journal of Dental Research*. 1976. 55(3). 441–451.
- 175 [Too16] TOOTHBOX : Boite à outils expérimentale et numérique pour le développement de composites dentaires plus durables. Document de présentation du projet ANR TOOTHBOX 16-CE08-0024. Université PSL Mines ParisTech. 2016.
- 176 [Tou03] R.Touger-Decker, C.van Loveren. Sugars and dental caries. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 2003. 78(4). 881-892.

- 177** [Tsu18] A.Tsujimoto et al. Wear of resin composites: Current insights into underlying mechanisms, evaluation methods and influential factors. *Japanese Dental Science Review*. 2018. 54(2). 76–87.
- 178** [Tur05] CP.Turssi, J.Ferracane, K.Vogel. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005. 26(24). 4963-4967.
- 179** [Tur88] B.Turcsányi, B.Pukánszky, F.Tüdős. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters*. 1988. 7 (2), 160–162.
- 180** [ufs20] <https://www.ufsbd.fr/espace-grand-public/espace-enfants/anatomie-et-fonction-de-la-dent/>. Consulté le 10/08/2020.
- 181** [Val18] PK.Vallittu. An overview of development and status of fiber-reinforced composites as dental and medical biomaterials. *Acta Odontologica Scandinavica*. 2018. 4(1). 44-55.
- 182** [Van12] G.Vander Voort, R.Fowler. Low-load Vickers microindentation. *Advanced Materials & Processes*. 2012. 170(4). 28–33.
- 183** [Ven06] D.Venturini. Effect of Polishing Techniques and Time on Surface Roughness, Hardness and Microleakage of Resin Composite Restorations. *Operative Dentistry*. 2006. 31(1). 11-17.
- 184** [Ver14] A.Versluis et al. Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration. *Dental Materials*. 2014. 20. 535-542.
- 185** [Vic07] S. Vic-3D,[®]Software. Correlated Solutions Incorporated. Columbia. 2007.
- 186** [Wat09] D.Watts, L.Schneider, H.Marchalani. Bond-disruptive stresses generated by resin composite polymerization in dental cavities. *Journal of adhesion science and technology*. 2009. 23. 1023-1042.
- 187** [Wik20] A.Wikant et al. Suboptimal light curing and direct exposure to water of two contemporary composites: degree of conversion, sorption, solubility, and Knoop hardness. *European Journal of Oral Science*. 2020. 128(4). 345-353.
- 188** [Wit20] B.Wittmann. Matériaux et procédés de la micro- et macro- texturation de surface de revêtements de sols : propriétés optiques et tribologiques. Thèse de Doctorat. Université PSL Mines ParisTech. 2020.
- 189** [Wol07] MS.Wolf, K.Allen, J.Kaim. A 100-year journey from GV Black to minimal surgical intervention. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*. 2007. 28(3). 130-135.
[Fer97] Ferracane J. Water sorption and solubility of experimental dental composites. *Polymer Preprints*. 1997. 38. 116-117.
- 190** [Xu02] H.Xu. Effect of thermal cycling on whisker-reinforced dental resin composites. *Journal of material science*. 2002. 13(9). 875-883.
- 191** [Xu19] W.Xu et al. Effective elastic moduli of nonspherical particle-reinforced composites with inhomogeneous interphase considering graded Évolutions of elastic modulus and porosity. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2019. 350. 535-553.
- 192** [Yov06] M.Yovanovich. Micro and Macro hardness measurements, correlations and contact models. 44th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit. 2006 Jan. 979.

- 193** [Zar12] JF.Zaragoci. Simulation numérique directe multiphasique de la déformation d'un alliage Al-Cu à l'état pâteux – Comparaison avec des observations par tomographie aux rayons X in situ en temps réel. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, CEMEF. 2012.
- 194** [Zhu18] Z.Zhu et al. The fraction of overlapping interphase around 2D and 3D polydisperse non-spherical particles: Theoretical and numerical models Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2018. 345. 728-747.
- 195** [Zhu19] Z.Zhu et al. The fraction of overlapping interphase around 2D and 3D polydisperse non-spherical particles: Theoretical and numerical models. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2019. 345. 728-747.
- 196** [Zon20] <https://www.zonedentaire.com/soigner-une-carie-dentaire/>
Consulté le 18/09/2020
- 197** [Zor15] J.Zorzin et al. Bulk-Fill resin composites: polymerization properties and extended light curing. Dental Materials. 2015. 31(3). 293-301.

RÉSUMÉ

Les lésions carieuses étant les pathologies les plus répandues, la restauration des tissus lésés est un problème de santé publique mondial. Les fabricants de résines composites de restauration se doivent donc de proposer des matériaux toujours plus performants et durables tout en répondant aux recommandations sanitaires. Ce processus de développement est coûteux et pourrait être amélioré par une meilleure compréhension de leur comportement mécanique et par l'élaboration de modèles théoriques et numériques prédictifs de leurs propriétés.

Dans cette thèse, un matériau expérimental est testé avant et après des protocoles de vieillissement accéléré (thermocyclage). Un protocole expérimental détaillé a été établi pour que les résultats soient reproductibles et comparables entre eux. Des modèles prédictifs de la limite d'élasticité et du module élastique, initialement proposés pour d'autres applications, sont confrontés aux résultats de campagnes expérimentales puis adaptés aux spécificités des composites dentaires, fortement chargés. Le recours à un modèle numérique de composite permet en outre d'enrichir la base de données expérimentale en jouant par exemple sur les modules des constituants, sans avoir à produire réellement les matériaux. Malgré certaines limitations de cette approche innovante, la confrontation des résultats expérimentaux, théoriques et numériques offre des perspectives très encourageantes. Ils permettent notamment de prédire plus simplement des caractéristiques essentielles des composites, d'effectuer des liens directs entre des propriétés macroscopiques et microscopiques, et d'améliorer la compréhension des mécanismes de vieillissement de ces matériaux.

MOTS CLÉS

Caractérisation mécanique des composites dentaires, Thermocyclage, Interfaces, Modélisation numérique, Propriétés élastiques

ABSTRACT

As tooth decays are the most widespread pathologies, dental restoration is a global public health problem. Manufacturers of dental composite resins must therefore offer increasingly high performance and lasting materials while meeting health recommendations. The development process is costly but could be improved by a better understanding of their mechanical behaviour and the development of theoretical and numerical predictive models for their properties.

In this work, an experimental material is tested before and after accelerated ageing protocols (thermocycling). A detailed experimental protocol has been established so that the results are reproducible and comparable between them. Predictive models of the yield stress and the elastic modulus, initially proposed for other applications, are compared with experimental results and then adapted to the specificities of dental composites, with high filler ratios. The use of a numerical model of a composite material also makes it possible to enrich the experimental database by playing for instance on the modulus of the the components, without having to produce the materials. Despite some limits of this innovative approach, the comparison of experimental, theoretical and numerical results give promising outlooks. They allow to predict essential characteristics of composites in an easier way and to make direct links between macroscopic and microscopic properties. Finally the understanding of the ageing mechanisms was improved.

KEYWORDS

Mechanical characterization of dental composites, Thermocycling, Interfaces, Numerical modelling, Elastic properties