



HAL
open science

Effet du vieillissement chimique sur le comportement en fatigue et l'endommagement du PA 6,6 renforcé

Simon Lottier

► **To cite this version:**

Simon Lottier. Effet du vieillissement chimique sur le comportement en fatigue et l'endommagement du PA 6,6 renforcé. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2023. Français. NNT : 2023HESAE019 . tel-04172538

HAL Id: tel-04172538

<https://pastel.hal.science/tel-04172538v1>

Submitted on 27 Jul 2023

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

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

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Laboratoire PIMM – Campus de Paris]

THÈSE

présentée par : **Simon LOTTIER**

soutenue le : 16/03/2023

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique - Matériaux**

Effet du vieillissement chimique sur le comportement en fatigue et l'endommagement du PA 6,6 renforcé

THÈSE dirigée par :
M. FAYOLLE Bruno

Co-dirigée par :
M. SAINTIER Nicolas

et co-encadrée par :
M. MIQUELARD-GARNIER Guillaume

Jury

M. Costantino CRETON, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire SIMM, ESPCI
M. Pierre-Olivier BUSSIÈRE, Professeur des Universités, ICCF, SIGMA Clermont
Mme Sylvie CASTAGNET, Directrice de Recherche CNRS, Institut P', ENSMA
M. Andrea BERNASCONI, Professeur des Universités, Politecnico di Milano
M. Bruno FAYOLLE, Professeur des Universités, Laboratoire PIMM, ENSAM
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, Maître de Conférences HDR, PIMM, CNAM
M. Nicolas SAINTIER, Professeur des Universités, Laboratoire I2M, ENSAM
M. Laurent GERVAT, Ingénieur de recherche, Technocentre, Groupe Renault

Président
Rapporteur
Rapportrice
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué de manière plus ou moins directe au bon déroulé de cette thèse.

J'aimerais commencer par remercier les membres de mon jury, M. Creton, M. Bussière, Mme Castagnet et M. Bernasconi, pour avoir pris le temps de lire et commenter ce manuscrit et pour vos questions à la fois pertinentes et bienveillantes lors de la soutenance. Merci également d'avoir fait l'effort d'être présents malgré les grèves.

Je voudrais ensuite bien sûr remercier mes encadrants au PIMM et à l'I2M. Merci Bruno pour ta bonne humeur systématique, ton accessibilité, et pour les longues discussions scientifiques qu'on a pu avoir. Tu as permis à un bichon de quitter le chenil en toute sérénité. Merci Nicolas d'avoir eu la patience de me mettre à niveau dans le domaine de la mécanique. Tu as toujours une montagne d'idées d'expériences à réaliser et ça m'a poussé à donner le plus possible. Merci Guillaume pour ta disponibilité sans faille, pour l'empathie que tu as témoigné en particulier pendant le confinement, et pour la qualité de ton raisonnement. T'avoir dans mon encadrement m'a beaucoup soulagé en termes de charge mentale.

Je tiens également à remercier mon encadrement industriel, en particulier en la personne de Laurent. Merci de m'avoir fait confiance en me permettant d'effectuer une recherche aussi fondamentale que possible, tout en m'ouvrant au monde de la recherche industrielle. Nos échanges au Technocentre et en laboratoire ont toujours été très riches scientifiquement, et je me souviendrai longtemps de mon premier 4-4. Pierre, j'étais tout particulièrement heureux de nos échanges lors du DYFP (RATM un jour). Merci plus généralement à Renault d'avoir financé cette thèse Cifre.

Merci à l'ensemble du personnel des laboratoires PIMM et I2M pour leur ambiance de travail et leur implication. En particulier je remercie Jérémy Gu., Paulo Ferreira (tu es un amour) et Sylvie de m'avoir aidé (beaucoup) en m'apportant des résultats expérimentaux que j'aurais été bien incapable d'obtenir moi-même. Je pense également à Vincent (aussi pour le Synchrotron !), Gilles, Anne, Lauriane, Cyril, Juan-Pablo, Manu (team semi) et Isabelle au PIMM ; Jonathan (mon sauveur en plateforme), Mohamed, Mehdi, Jérémie, Christophe (promis je n'inonderai plus le labo), Matthieu, Yves (et Pierre-Yves à Ifremer), Louise (aussi pour l'hébergement !) et Jean-Benoît à l'I2M ; vous tous donc pour votre aide sur les manip et pour vos idées. Une pensée également pour les différents stagiaires avec qui j'ai pu discuter.

En parlant de stagiaires, merci à Hiam pour ton implication malgré la distance et pour la qualité de ton travail. Ça a été un plaisir de faire partie de ton encadrement !

J'en arrive bien sûr aux doctorants et post-doctorants de ces deux mêmes laboratoires, qui ont fait de ces trois années un plaisir. On va commencer par la halle 4 du PIMM, avec les co-bureau : Antoine et Alexis T., qui m'ont accueilli dans ce bureau de batteurs, puis Ania, Gianmarco et Chloé, pour l'animation perpétuelle et la bonne humeur que vous avez amené. Les anciens, en particulier Corentin, Romain et Alexis C., pour m'avoir intégré avec tant de bienveillance et initié à la Fût Gueuze. Les ancêtres – Sara (Zucchini), Raphaël (présente moi Shot stp), Gwladys (présente moi Shatouille stp) – vous êtes des personnes formidables et j'ai de la chance d'avoir passé trois ans avec vous. La promo d'en dessous, Nicolas (la machine), Caroline, Xavier (où ça un gobelin), Letícia (un jour je saurai twerker), Rachel, j'ai adoré passer du temps avec chacun d'entre vous. Et la relève, Joey, Clara, Eva, Keliane, Gaël, Hiba, Elissa, c'était un plaisir de vous accueillir et je suis sûr que vous allez continuer à faire de ce labo un si bel espace de « travail ». Merci aussi aux laser (Rodz, Klaus, Pierre, Maxime) et à la halle Manet (Lucas, Sidonie, Antoine) pour tous ces moments au bar (et au boulot un peu). A l'I2M, merci à mes co-bureau Sarah, Julie (merci pour la courgette) et Sai (M&M's), je suis heureux de vous connaître tous les trois et d'avoir partagé un bureau avec vous tour à tour. Merci à Luc, Vincent L. (des roumillous), Vincent F., Maxime (ton rire !), Hugo, Morgane, Quentin (l'autre machine), Rahul et David pour les parties de tarot et pour avoir réussi à instaurer une ambiance de qualité supérieure au labo, qui ont mené à des soirées bien mouvementées. Trunal, Sudeep, Haritz (¡guitarra!), we had some great talks and great nights! Merci aux MPI même si vous êtes loin (Chloé mon canapé est ton canapé).

Au-delà du travail, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois ans, pour m'avoir fait passer de si bons moments et pour m'avoir appris tant de choses. Merci à mes colocs (et voisins) pour cette cohabitation dans les meilleures conditions possibles. Merci à mes amis rencontrés au cours de mes études à Nice, en prépa (Maurices), en école, à la fac, en stages, et autres, je ne peux pas détailler ici mais je suis ravi de vous avoir encore auprès de moi. Merci à tous mes amis musiciens durant ces trois ans, Alchemy (la Luna Rassra), Hugues et nos compos, le groupe de l'ENS, Matthias et l'Espace 120 à Bordeaux, Bye Bye JD, l'orchestre (et la troupe) des Odyssées Musicales, les jams... Et enfin un énorme merci à tous mes camarades et collègues de Nightline pour votre engagement, votre bienveillance (surprenant pour une ligne d'écoute), nos soirées, et plus globalement pour m'avoir fait apprendre presque autant que mon doctorat.

Merci à ma famille enfin, et surtout à mes oncles, ma grand-mère, ma sœur et mes parents.
Vous avez fait de moi qui je suis et vous êtes là pour moi, c'est immense.

Ces remerciements sont bien trop courts pour effleurer la surface de tout ce que j'ai à vous dire,
à vous et à ceux que je n'ai pas cité ici. Merci à vous.

Résumé

La prédiction de la durée de vie d'une pièce en fonction de son environnement est essentielle pour l'industrie automobile. L'utilisation de polymères renforcés en compartiment moteur nécessite de comprendre les mécanismes de vieillissement qui gouvernent cette durée de vie. A l'heure actuelle, les mécanismes associés aux vieillissements chimique et mécanique sur ces matières sont bien quantifiés séparément, mais pas l'impact de ces vieillissements lorsqu'ils sont successifs ou simultanés. Pour répondre à ce problème, des éprouvettes de polyamide 6,6 renforcé de 30 % de fibres de verre courtes ont été dégradées chimiquement sous différentes conditions puis soumises à une sollicitation de fatigue. Un vieillissement dans l'eau a provoqué par hydrolyse des scissions de chaînes uniformément réparties dans la matrice, tandis qu'un vieillissement thermique à l'air a conduit à une dégradation par oxydation hétérogène dans l'épaisseur. La chute de la masse molaire associée à la dégradation homogène est corrélée avec succès à la diminution de la durée de vie en fatigue et met en avant une masse molaire critique de fragilisation en fatigue. Un modèle bicouche basé sur une épaisseur critique de fragilisation est proposé pour unifier les courbes de Wöhler des matériaux dégradés de manière hétérogène. La vitesse de déformation à demi-vie mesurée au cours de l'essai de fatigue, introduite récemment comme critère unificateur de la durée de vie, reste pertinente quel que soit le niveau de dégradation chimique du matériau. Des analyses par microscopie électronique à balayage et par microtomographie permettent d'établir qu'une pré-dégradation homogène diminue le volume d'endommagements déclenchant le processus de rupture, tandis qu'une pré-dégradation hétérogène conduit à un endommagement en surface sous forme de fissuration. Enfin, les dégradations chimique et mécanique ont été réalisées simultanément. Aucun impact de la sollicitation mécanique n'a été observé sur les cinétiques de vieillissement chimique. La dégradation chimique a le même effet sur la durée de vie en fatigue que celui observé lorsque les dégradations étaient réalisées successivement.

Résumé en anglais

Predicting the lifetime of a part according to its environment is essential for the automotive industry. The use of reinforced polymers in engine compartments requires an understanding of the aging mechanisms that govern this lifetime. At present, the mechanisms associated with chemical and mechanical aging on these materials are well quantified separately, but not the impact of these aging processes when they are successive or simultaneous. To address this issue, specimens of polyamide 6.6 reinforced with 30% short glass fibers were chemically degraded under different conditions and then subjected to fatigue loading. Aging in water resulted in hydrolytic chain scission uniformly distributed in the matrix, while thermal aging in air led to heterogeneous oxidative degradation throughout the thickness. The drop in molar mass associated with the homogeneous degradation successfully correlates with the decrease in fatigue life and points to a critical molar mass for fatigue embrittlement. A bilayer model based on a critical embrittlement thickness is proposed to unify the Wöhler curves of heterogeneously degraded materials. The half-life strain rate measured during the fatigue test, recently introduced as a unifying criterion for the lifetime, remains relevant regardless of the level of chemical degradation of the material. Scanning electron microscopy and microtomography analyses allow to establish that a homogeneous pre-degradation decreases the volume of damage triggering the failure process, while a heterogeneous pre-degradation leads to surface damage in the form of cracking. Finally, chemical and mechanical degradation were performed simultaneously. No impact of the mechanical stress was observed on the chemical aging kinetics. The chemical degradation has the same effect on the fatigue life as observed when the degradations were performed successively.

Keywords: Thermoplastics, Composites, Fatigue, Chemical ageing, Damage, Polymer

Table des matières

Résumé	iv
Résumé en anglais	v
Table des matières	vi
Liste des tableaux	ix
Liste des annexes.....	xix
Liste des abréviations	xx
Introduction	1
Bibliographie.....	4
Chapitre 1 : Durabilité du PA 6,6 renforcé : État de l’art	5
1.1 Matériau	5
1.1.1 Histoire	5
1.1.2 Synthèse de la matrice.....	7
1.1.3 Structure	8
1.1.4 Mise en forme par injection de matériau renforcé	12
1.2 Vieillessement chimique.....	13
1.2.1 Transport des réactifs	13
1.2.2 Dégradation chimique	15
1.3 Comportement mécanique de polyamide renforcé.....	21
1.3.1 Fatigue	21
1.3.2 Endommagements	23
1.3.3 Paramètres clés	27
1.3.4 Estimation de la durée de vie en fatigue	30
1.4 Interactions vieillissement et propriétés mécaniques	31
1.4.1 Impact de sollicitations mécaniques sur les cinétiques de vieillissement	31
1.4.2 Impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques	33
1.5 Conclusion.....	37
1.6 Bibliographie.....	38
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes	57
2.1 Choix des éprouvettes	57
2.1.1 Matériaux	57
2.1.2 Conditionnement	58

2.1.3	Enrobage et microtome	59
2.2	Vieillissement.....	60
2.2.1	Vieillissement dans l'eau	60
2.2.2	Vieillissement dans l'air.....	60
2.3	Caractérisation physico-chimique	60
2.3.1	Gravimétrie.....	60
2.3.2	Spectroscopie infrarouge.....	60
2.3.3	Chromatographie d'exclusion stérique.....	61
2.3.4	Calorimétrie différentielle à balayage	61
2.3.5	Diffraction des rayons X	62
2.4	Essais mécaniques	63
2.4.1	Traction uniaxiale.....	63
2.4.2	Micro-indentation.....	63
2.4.3	Fatigue.....	64
2.5	Observations.....	68
2.5.1	Microscopie optique.....	69
2.5.2	Microscopie électronique à balayage	69
2.5.3	Microtomographie Synchrotron	69
2.6	Influence de la mise en forme	79
2.7	Conclusion.....	81
2.8	Bibliographie.....	81
Chapitre 3 : Caractérisation du vieillissement chimique du PA 6,6 + SGF et impact sur la fatigue		
.....		83
3.1	Modifications physico-chimiques	83
3.1.1	Hydrolyse à 80 °C	83
3.1.2	Oxydation à 180 °C.....	86
3.2	Essais mécaniques	94
3.2.1	Traction uniaxiale.....	94
3.2.2	Propriétés en fatigue.....	97
3.3	Corrélation entre la masse molaire et la fatigue.....	100
3.3.1	Échantillons hydrolysés.....	100
3.3.2	Échantillons oxydés.....	103
3.4	Conclusion.....	106
3.5	Références	107

Chapitre 4 : Influence du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement en fatigue de PA 6,6 + SGF	111
4.1 Grandeurs caractéristiques	111
4.1.1 Module apparent.....	112
4.1.2 Densité d'énergie élastique	116
4.1.3 Densité d'énergie anélastique.....	118
4.1.4 Vitesse de déformation.....	120
4.2 Impact d'une dégradation homogène sur les mécanismes d'endommagement	123
4.3 Impact d'une dégradation hétérogène sur les mécanismes d'endommagement	129
4.3.1 Analyse des faciès de rupture.....	130
4.3.2 Analyse de la fissuration spontanée par microtomographie.....	136
4.4 Comparaison des épaisseurs caractéristiques	147
4.5 Conclusion.....	150
4.6 Références	150
Chapitre 5 : Vieillissement chimique et sollicitation en fatigue simultanés	153
5.1 Influence de la sollicitation mécanique cyclique sur les cinétiques de vieillissement	155
5.1.1 Fatigue dans l'eau à 80°C	155
5.1.2 Fatigue dans l'air à 180°C.....	156
5.2 Influence du vieillissement sur le comportement en fatigue.....	157
5.2.1 Fatigue dans l'eau à 80°C	158
5.2.2 Fatigue dans l'air à 180°C.....	159
5.2.3 Effets de couplage	161
5.3 Conclusion.....	164
5.4 Références	164
Conclusions générales	167
Perspectives.....	171
Annexes.....	173
Annexe A – Calcul des paramètres de maille de la phase cristalline du PA 6,6 à partir des données SAXS-WAXS	174
Annexe B – Analyses physico-chimiques du PA 6,6 non renforcé	176
Annexe C – Fatigue et vieillissement simultanés du PA 6 + SGF.....	178

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Propriétés physiques et mécaniques représentatives de thermoplastiques non renforcés utilisés dans des applications structurelles, dans [9].	6
Tableau 1.2 Tableau récapitulatif des principales caractéristiques du polyamide 6,6, dans [17–19].	9
Tableau 2.1 Récapitulatif des caractéristiques des différentes machines utilisées pour les essais de fatigue.	67
Tableau 3.1 Position des pics et des cellules tricliniques estimées en utilisant l'Équation A.1 pour différentes épaisseurs et conditions de vieillissement	92
Tableau 3.2. Analyse des mesures SAXS-WAXS pour différentes conditions d'oxydation et différentes profondeurs de couche.	93
Tableau 3.3 Paramètres de la régression linéaire de l'équation 3.5 en fonction du nombre de cycles à rupture considéré	101
Tableau 4.1 Conditions expérimentales des essais de fatigue à $R = 0.1$ utilisés comme exemples dans les graphes d'illustration.	111
Tableau 4.2 Épaisseurs de transitions observées au MEB en fonction du temps de vieillissement.	136
Tableau A.3 Paramètres de la maille triclinique du PA 6,6 selon Bunn et al.	174
Tableau A.4 Position des pics et paramètres de la maille triclinique estimés à partir de l'Équation A.1 pour les différentes épaisseurs et conditions de vieillissement.	175

Liste des figures

Fig. 0.1 Émissions moyennes de CO ₂ au kilomètre en Europe, adapté de l'EEA [3].....	1
Fig. 0.2 Exemple de Bargraph pour une pièce soudée, soumise à de la température et à de l'humidité [4].....	2
Fig. 1.1 Diagrammes d'Ashby de la résistance rapportée a. à la densité et b. au coût des différents types de matériaux. Les composites à matrice polymère et renforcés de fibres de verre sont nommés GFRP, dans [10].	6
Fig. 1.2 Formule topologique du PA 6,6.....	7
Fig. 1.3 Schéma de la masse molaire entre les enchevêtrements <i>Me</i> , dans [14].	8
Fig. 1.4 Structures de sphérolites dans un thermoplastique semi-cristallin, avec distinction entre des sphérolites initiées (a) sur un défaut ponctuel et (b) sur une lamelle. (c) Structure de lamelles cristallines, (d) avec description des différentes fonctions de chaînes dans la phase amorphe, dans [36].....	11
Fig. 1.5 Orientations des fibres dans la peau, le cœur et l'enveloppe dans une plaque injectée, en fonction de la direction d'injection MFD (mold flow direction), dans [50].	13
Fig. 1.6 Mécanisme d'hydrolyse sur polyamide.	15
Fig. 1.7 Mécanisme d'oxydation simplifié d'un polyamide aliphatique, dans [98].....	17
Fig. 1.8 Élongation à rupture d'un film de PA 6 en fonction de sa position dans l'épaisseur et de son temps d'exposition à 170°C, dans [73].	18
Fig. 1.9 Rapport de contraintes à rupture d'échantillons vieillis à 124°C sous différentes conditions et d'un échantillon référence non vieilli de PA 6,6, dans [85].	19
Fig. 1.10 Élongation à rupture en fonction de la masse molaire en nombre après hydrolyse a. de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes b. de PA 6,6 renforcé de fibres de verres courtes et de particules de caoutchouc, dans [81].....	20
Fig. 1.11 Définition des paramètres de chargement en fatigue [130].	22
Fig. 1.12 Courbe de Wöhler d'essais de fatigue de PA 6,6 renforcés de fibres de verre courtes pour différentes fréquences, dans [47].	23
Fig. 1.13 Schéma de l'évolution de la déformation moyenne par cycle au cours d'un essai de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [36].	24
Fig. 1.14 Clichés en microtomographie d'échantillons proches de la rupture en fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, la contrainte étant parallèle aux fibres, dans [141].	26

Fig. 1.15 Schéma de propagation d'une fissure de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes au sein de sphérolites, dans [150].	27
Fig. 1.16 Évolution de l'augmentation de température en fonction du nombre de cycles au cours d'un essai de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [160].	28
Fig. 1.17 Effet de la fréquence d'essai sur la durée de vie en fatigue de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [151].	29
Fig. 1.18 Pourcentage de résultats de fatigue prédits dans une marge d'erreur de facteur 3 en fonction des différents critères pour des essais de fatigue sur des thermoplastiques renforcés de fibres courtes, dans [172].	31
Fig. 1.19 Ratio des densités optiques, critères d'oxydation, en fonction de l'élongation d'un élastomère, soumis à de l'ozone, dans [193].	33
Fig. 1.20 Influence du vieillissement par oxydation sur les courbes de Wöhler à 200°C de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, pour différentes orientations de fibres par rapport à la contrainte, dans [209].	35
Fig. 2.1 Dimensions des éprouvettes ISO 527-2/1A, en millimètres, d'après [3].	58
Fig. 2.2 Schéma de la découpe de couches minces au microtome à partir d'échantillons avec un gradient de propriétés.	59
Fig. 2.3 Cliché du montage expérimental pour la machine A.	65
Fig. 2.4 Clichés des montages expérimentaux pour les machines a. B b. C à 180°C.	66
Fig. 2.5.a. Schéma de l'assemblage des pièces usinées pour la réalisation du montage de fatigue dans l'eau à 80°C. Seuls les mors ne sont pas usinés sur mesure mais achetés tels quels b. Cliché du montage expérimental pour la machine C à 80°C dans l'eau.	68
Fig. 2.6 Schéma d'une partie de l'éprouvette après rupture, avec comparaison des dimensions des échantillons de microtomographie, des scans de microtomographie, et des analyses MEB. Définition du repère, avec en particulier les directions d'injection et de sollicitation mécanique, et l'épaisseur du matériau.	70
Fig. 2.7 Cliché de microtomographie d'un échantillon de référence (non sollicité, non vieilli) dans le plan normal à la direction axiale.	71
Fig. 2.8 Fibres segmentées et labellisées dans un sous-volume au cœur d'un échantillon de référence non-vieilli et non sollicité.	72
Fig. 2.9 Distribution a. des longueurs et b. de l'orientation de fibres pour des sous-volumes représentatifs à cœur et dans les 400 premiers micromètres de la surface d'une éprouvette haltère non-vieilli et non sollicitée mécaniquement, obtenues en microtomographie. ..	72

Fig. 2.10 Coupe normale au travers court d'un échantillon fissuré pour différents moyennages a. aucun b. closing-opening c. NLMF d. NLMF et délinéation.	74
Fig. 2.11 Nombre d'éléments dans le volume par unité de niveau de gris pour un échantillon très endommagé après différents moyennages.	75
Fig. 2.12 Distribution en élongation et en aire des différents objets segmentés pour un échantillon fissuré, avec approximation de la répartition de la distribution entre fissures, endommagements hors fissures et anneaux. Les seuils utilisés pour filtrage sont tracés en pointillés.	76
Fig. 2.13 Objets segmentés a. après suppression de l'air proche surface b. après le filtre en élongation c. après le filtre en élongation et en aire pour un sous-volume en surface d'un matériau fissuré.	77
Fig. 2.14 Distribution des barycentres des objets segmentés avant filtrage dans a. le plan d'acquisition du tomographe b. le plan corrigé, tel que $y = 0$ correspond à la surface de l'échantillon.	78
Fig. 2.15 Schéma d'une fissure segmentée au contact de la surface.	79
Fig. 2.16 Cliché représentatif d'une zone de cavitation en microtomographie normal au travers, pour un échantillon hydrolysé 1300 h sollicité en fatigue ($\sigma_{\max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz) jusqu'à rupture ($NR = 1.5 \cdot 10^4$).	79
Fig. 2.17 Proposition de scénario de formation des cavités au cours du refroidissement.	80
Fig. 3.1 Évolution de l'épaisseur et de la masse des échantillons en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 80°C.	84
Fig. 3.2 Évolution de la masse molaire moyenne en nombre et de la dispersité en fonction du temps d'hydrolyse à 80°C.	85
Fig. 3.3 Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour des échantillons immergés dans l'eau à 80°C entre 100 et 1000 h.	85
Fig. 3.4.a. Évolution de l'épaisseur et de la masse des échantillons en fonction du temps d'exposition à l'air à 180°C, et clichés de microscopie optique x10 en réflexion sur des échantillons exposés à l'air à 180°C pendant b. 310 h c. 1500 h. La barre d'échelle correspond à 200 μm	86
Fig. 3.5 Absorbance corrigée par la ligne de base en fonction du nombre d'onde pour différentes positions dans l'épaisseur depuis la surface d'un échantillon vieilli dans l'air à 180°C pendant 1014 h.	87

Fig. 3.6 Absorbance normalisée en fonction de la profondeur de l'échantillon pour différents temps d'exposition. Les lignes de tendance sont obtenues en supposant un comportement exponentiel pour le DLO [7].	88
Fig. 3.7.a. Évolution de la masse molaire en nombre Mn , b. de la masse molaire en masse Mw , c. de la fraction insoluble, d. de la quantité de scissions de chaînes selon Saito, e. de la quantité d'événements de réticulation selon Saito et f. idem selon Charlesby en fonction de la profondeur des échantillons pour différents temps de vieillissement, avec des guides pour les yeux correspondants. Les lignes pointillées noires représentent respectivement la valeur de la masse molaire initiale (a. et b.) et la fraction insoluble initiale (~ 5 %) (c.).	90
Fig. 3.8.a. $q2I$ en fonction de q pour du SAXS et b. I en fonction de q pour du WAXS, sur des échantillons non vieillis et vieillis, à proximité de la surface et dans le cœur de l'échantillon.....	92
Fig. 3.9 Spectre WAXS de PA 6.6 non vieilli à 175 μm de la surface, et sa décomposition en pics amorphes et cristallins. La courbe verte est le spectre reconstruit.....	93
Fig. 3.10.a. Courbes contrainte-déformation caractéristiques b. évolution de la déformation à rupture et du module d'Young, en traction uniaxiale après vieillissement par immersion dans l'eau à 80°C entre 0 et 1800 h.....	95
Fig. 3.11.a. Courbes contrainte-déformation caractéristiques b. évolution de la déformation à rupture et du module d'Young, en traction uniaxiale après vieillissement par exposition à l'air à 180°C entre 0 et 200 h.	96
Fig. 3.12 Évolution du rapport du module élastique d'indentation en fonction de a. la distance à la surface b. l'absorbance normalisée pour différents temps d'exposition à 180°C.	97
Fig. 3.13 Courbes de Wöhler ($R = 0.1, 0.5 \text{ Hz} < f < 3 \text{ Hz}$) en fonction du temps d'hydrolyse, avec les guides pour les yeux correspondants pour chaque condition de vieillissement.	98
Fig. 3.14 Courbes de Wöhler ($R = 0.1, 0.5 \text{ Hz} < f < 3 \text{ Hz}$) des échantillons à différents temps d'oxydation, avec les guides pour les yeux correspondants.	99
Fig. 3.15. Contrainte maximale des échantillons hydrolysés en fonction de l'inverse de la masse molaire pour différents nombres de cycles à la rupture.	101
Fig. 3.16 Courbe maîtresse pour toutes les données de fatigue des échantillons hydrolysés, en utilisant l'équation 3.6.....	102
Fig. 3.17 Courbe maîtresse pour toutes les données de fatigue des échantillons oxydés à partir de l'équation 3.7 (modèle bicouche).	104

Fig. 3.18 Évolution des épaisseurs caractéristiques de couches fragiles et de couches oxydées obtenues selon différentes techniques de caractérisation en fonction du temps de vieillissement à l'air à 180°C.	105
Fig. 3.19 Schéma de l'impact du temps de vieillissement sur la mesure de la couche oxydée et de la couche fragile.	106
Fig. 4.1 Évolution du module apparent en fonction du cycle à Ta pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.....	113
Fig. 4.2 Évolution a. de la température b. de E_{app} en fonction du nombre de cycles d'un essai de fatigue – $\sigma_{max} = 92.7$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 28912$	113
Fig. 4.3 Évolution du module apparent à demi-vie en fonction de la contrainte maximale appliquée pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.	114
Fig. 4.4 Évolution de la valeur absolue de la vitesse de module apparent à demi-vie en fonction du nombre de cycles à rupture et de la contrainte maximale appliquée pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.	115
Fig. 4.5 Schématisation de la densité d'énergie élastique Wg pour un cycle, dans [3].	117
Fig. 4.6 Évolution de la densité d'énergie élastique en fonction du cycle pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.	117
Fig. 4.7 Évolution de l'énergie élastique à demi-vie en fonction de la contrainte maximale du cycle pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.	118
Fig. 4.8 Évolution de la densité d'énergie anélastique en fonction du nombre de cycles pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.	119
Fig. 4.9 Évolution de l'énergie anélastique à demi-vie en fonction de la contrainte pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.....	120
Fig. 4.10 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie en fonction du cycle pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.	121
Fig. 4.11 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie en fonction du nombre de cycles à rupture pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.	122

- Fig. 4.12 Reconstruction du faciès de rupture et clichés en microscopie électronique à balayage pour des éprouvettes de PA 6,6+SGF après rupture en fatigue a. non vieilli ($\sigma_{max} = 100$ MPa, $f = 0.7$ Hz, $NR = 2.8 \cdot 10^3$) b. hydrolysée 1300 h ($\sigma_{max} = 80$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 5.8 \cdot 10^4$). Les zones présentant des signes de ductilité sont entourées en pointillés. .. 125
- Fig. 4.13 Clichés en microtomographie normale au travers pour des échantillons non sollicités a. non vieilli ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$). 126
- Fig. 4.14 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des sous-volumes d'échantillons non sollicités a. non vieilli ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$). 127
- Fig. 4.15 Clichés représentatifs des zones endommagées en microtomographie, normale au travers pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$). 128
- Fig. 4.16 Pourcentage d'endommagement pour des zones endommagées d'échantillons sollicités en fatigue a. non vieilli en fonction de la distance à la surface ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$) en fonction de la position par rapport à la surface. 129
- Fig. 4.17 Reconstruction du faciès de rupture et clichés en microscopie électronique à balayage pour des éprouvettes de PA 6,6+SGF après rupture en fatigue et pré-oxydation 800 h ($\sigma_{max} = 75$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$). La zone présentant des signes de ductilité est entourée en pointillés. 131
- Fig. 4.18 Reconstruction de clichés de zones fragiles proche surface de faciès de rupture d'éprouvettes de PA 6,6+SGF oxydés a. 200 h ($\sigma_{max} = 92.5$ MPa, $f = 0.5$ Hz, $NR = 1.0 \cdot 10^4$) b. 400 h ($\sigma_{max} = 82.5$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 1.2 \cdot 10^4$) c. 600 h ($\sigma_{max} = 80$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.4 \cdot 10^4$) d. 800 h ($\sigma_{max} = 75$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$) e. 2000 h ($\sigma_{max} = 40$ MPa, $f = 10$ Hz, $NR = 3.3 \cdot 10^4$). Les changements d'aspect du profil sont délimités par des pointillés, oranges pour les zones non parfaitement planes, et bleues pour les zones anguleuses. 133
- Fig. 4.19 Clichés a. d'une zone de transition entre deux profils fragiles du faciès de rupture d'une éprouvette de PA 6,6 + SGF pré-oxydée 600 h ($\sigma_{max} = 75$ MPa, $f = 2$ Hz, $NR = 2.7 \cdot 10^4$) b. d'une zone de surface fissurée du faciès de rupture d'une éprouvette de PA 6,6 + SGF pré-oxydée 800 h ($\sigma_{max} = 82.8$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 7.0 \cdot 10^3$). 134

Fig. 4.20 Reconstruction de clichés de zones ductiles proche surface de faciès de rupture d'éprouvettes de PA 6,6+SGF oxydés a. 200 h ($\sigma_{max} = 92.5$ MPa, $f = 0.5$ Hz, $NR = 1.0 \cdot 10^4$) b. 400 h ($\sigma_{max} = 82.5$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 1.2 \cdot 10^4$) c. 600 h ($\sigma_{max} = 80$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.4 \cdot 10^4$) d. 800 h ($\sigma_{max} = 75$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 1.5 \cdot 10^4$) e. 2000 h ($\sigma_{max} = 40$ MPa, $f = 10$ Hz, $NR = 3.3 \cdot 10^4$). Les changements d'aspect du profil sont délimités par des pointillés, bleues pour les zones anguleuses, bleu clair pour les zones montrant des signes de ductilité, et vert pour les zones présentant des signes de ductilité similaires à ceux observés à cœur.	135
Fig. 4.21 Clichés en microtomographie normaux au travers pour des échantillons non sollicités a. non vieilli b. oxydé 400 h c. oxydé 800 h d. oxydé 2000 h.....	138
Fig. 4.22 Clichés en microtomographie normaux au travers courts pour des échantillons non sollicités vieillis a. 800 h b. 2000 h, proches de la surface. La direction d'injection est donnée par la flèche jaune.	139
Fig. 4.23 Distribution de l'orientation de la direction a. principale d'Euler b. secondaire d'Euler des endommagements sur une zone proche de la surface d'un échantillon pré-oxydé 800 h. Un angle de 0 degrés correspond à une direction principale d'endommagement dans le sens de la sollicitation.	139
Fig. 4.24 Schéma supposé du retrait, de la fissuration et de l'effritement des matériaux oxydés.	140
Fig. 4.25 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons non sollicités a. non vieilli b. oxydé 400 h c. oxydé 800 h d. oxydé 2000 h.	141
Fig. 4.26 Clichés en microtomographie normaux aux travers pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. oxydé 400 h ($\sigma_{max} = 77.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.9 \cdot 10^4$) c. oxydé 800 h ($\sigma_{max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 2.6 \cdot 10^3$) d. oxydé 2000 h ($\sigma_{max} = 45$ MPa, $f = 7.5$ Hz, $NR = 1.2 \cdot 10^4$).	143
Fig. 4.27 Clichés en microtomographie normaux aux travers courts pour des échantillons sollicités vieillis a. 800 h ($\sigma_{max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 2.6 \cdot 10^3$) b. 2000 h ($\sigma_{max} = 45$ MPa, $f = 7.5$ Hz, $NR = 1.2 \cdot 10^4$), proches de la surface. La direction d'injection et de sollicitation est donnée par la flèche.	144

Fig. 4.28 Distribution de l'orientation de la direction a. principale d'Euler b. secondaire d'Euler des endommagements sur une zone proche de la surface d'un échantillon pré-oxydé 800 h et sollicité en fatigue à rupture ($\sigma_{max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 2.6 \cdot 10^3$).....	144
Fig. 4.29 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 9.8 \cdot 10^4$) b. oxydé 400 h ($\sigma_{max} = 77.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 1.9 \cdot 10^4$) c. oxydé 800 h ($\sigma_{max} = 75$ MPa, $f = 3$ Hz, $NR = 1.7 \cdot 10^4$) d. oxydé 2000 h ($\sigma_{max} = 45$ MPa, $f = 7.5$ Hz, $NR = 1.2 \cdot 10^4$).	146
Fig. 4.30 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons oxydés 800 h sollicités en fatigue jusqu'à a. 50 % NR ($\sigma_{max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $N_{int} = 1.3 \cdot 10^3$) b. 90 % NR ($\sigma_{max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $N_{int} = 2.4 \cdot 10^3$) c. NR ($\sigma_{max} = 87.5$ MPa, $f = 1$ Hz, $NR = 2.6 \cdot 10^3$).	147
Fig. 4.31 Évolution des épaisseurs caractéristiques de couches fragiles et de couches oxydées obtenues selon différentes techniques de caractérisation en fonction du temps de vieillissement à l'air à 180°C, et courbes directrices.	148
Fig. 4.32 Estimation du processus d'endommagement pour le matériau en fonction de l'homogénéité du vieillissement pour un échantillon a. non vieilli ou hydrolysé b. légèrement oxydé c. oxydé d. très oxydé.	150
Fig. 5.1 Masse molaire en nombre d'échantillons vieillis en bain-marie, vieillis dans l'enceinte d'essais de fatigue et vieillis en étant sollicités en fatigue, dans de l'eau à 80°C.....	156
Fig. 5.2 Absorbance normalisée en fonction de la profondeur de l'échantillon pour différents temps d'exposition a. 46 h ($\sigma_{max} = 50$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $NR = 2.5 \cdot 10^5$) b. 113 h ($\sigma_{max} = 42$ MPa, $f = 2$ Hz, $NR = 8.1 \cdot 10^5$) c. 153 h ($\sigma_{max} = 42$ MPa, $f = 0.5$ Hz, $NR = 2.7 \cdot 10^5$).	157
Fig. 5.3.a. Courbe de Wöhler des échantillons sollicités à 80°C dans de l'eau selon leur temps d'essai, $R = 0.1$, 0.25 Hz < f < 2 Hz b. Même courbe comparée aux courbes de Wöhler des échantillons sollicités à T_a après vieillissement dans l'eau.	159
Fig. 5.4.a. Courbe de Wöhler des échantillons sollicités à 180°C dans l'air selon leur temps d'essai, $R = 0.1$, 0.25 Hz < f < 1.5 Hz b. Même courbe comparée aux courbes de Wöhler des échantillons sollicités à T_a après vieillissement dans l'air.	160
Fig. 5.5 Superposition des courbes de Wöhler des échantillons non vieillis sollicités dans l'air à T_a , sollicités dans l'eau à 80°C et sollicités dans l'air à 180°C.	160

Fig. 5.6 Courbe de Wöhler des échantillons sollicités a. à 80°C dans l'eau b. à 180°C dans l'air selon leur fréquence d'essai, et guides pour les yeux.	161
Fig. 5.7 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie des échantillons sollicités a. à 80°C dans de l'eau b. à 180°C dans de l'air selon leur temps d'essai, et guides pour les yeux c. Superposition de ces courbes avec la courbe de vitesse de déformation à demi-vie des échantillons non vieillis sollicités à T_a dans l'air.	163

Liste des annexes

Annexe A – Calcul des paramètres de maille de la phase cristalline du PA 6,6 à partir des données SAXS-WAXS	174
Annexe B – Analyses physico-chimiques du PA 6,6 non renforcé	176
Annexe C – Fatigue et vieillissement simultanés du PA 6 + SGF.....	178

Liste des abréviations

A_i : absorbance au nombre d'onde i

ATG : analyse thermo-gravimétrique

D : coefficient de diffusion

\mathcal{D} : dispersité

DLO : *diffusion limited oxidation*, oxydation limitée par la diffusion

DSC : *differential scanning calorimetry*, calorimétrie différentielle à balayage

E : module d'Young

E_0 : module d'Young à cœur

E_{app} : module d'Young apparent par cycle en fatigue

\dot{E}_{app} : vitesse de module d'Young apparent en fatigue

$e_{fragile}$: épaisseur de couche fragile

$e_{oxydation}$: épaisseur de couche oxydée

ECO : épaisseur de couche oxydée

f : fréquence des cycles de fatigue

FEA : *finite element analysis*, analyse par éléments finis

FTIR : *Fourier transform infrared (spectroscopy)*, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GFRP : *glass fibers reinforced polymers*, polymères renforcés de fibres de verre courtes

GPC : *gel permeation chromatography*, chromatographie de perméation de gel

I : intensité de diffusion

ISO-527 : géométrie d'haltère d'après la norme ISO 527-2

L : longue période

l_a : épaisseur de phase amorphe intrasphérolitique (espacement interlamellaire)

l_c : épaisseur de lamelle cristalline

M_e : masse molaire entre enchevêtrements

M_n : masse molaire en nombre

M_n^0 : masse molaire en nombre initiale

M_n^c : masse molaire en nombre critique de fragilisation

M_w : masse molaire en masse

M_w^0 : masse molaire en masse initiale

MEB : microscopie électronique à balayage

N_R : nombre de cycles à rupture en fatigue
 NLMF : *non local means filter*, débruitage par morceaux
 PA 11 : polyamide 11
 PA 6 : polyamide 6
 PA 6,6 : polyamide 6,6
 PA 6,6 + SGF : polyamide 6,6 renforcé de fibres de verre courtes (*short glass fibers*)
 q : vecteur de diffusion
 R : rapport de charge en fatigue
 RH : *relative humidity*, taux d'humidité relative
 s : concentration de coupures de chaînes
 SAXS : *small-angle X-ray scattering*, diffusion des rayons X aux petits angles
 sol : fraction de masse soluble
 t^b : épaisseur de couche fragile en fatigue
 t_{ox} : temps de vieillissement thermique
 T : température d'essai
 T_f : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse
 UV : ultraviolets
 v_{ox} : vitesse d'oxydation
 W_{anel} : densité d'énergie anélastique par cycle en fatigue
 W_g : densité d'énergie élastique par cycle en fatigue
 WAXS : *wide-angle X-ray scattering*, diffusion des rayons X aux grands angles
 $(X)_i$: valeur d'une variable X atteinte au cycle i
 α : phase cristalline alpha ; ses deux conformations sont notées α_I et α_{II}
 β : phase cristalline beta
 γ : phase cristalline gamma
 ε_{max} : déformation maximale atteinte par cycle en fatigue
 ε_{min} : déformation minimale atteinte par cycle en fatigue
 $\dot{\varepsilon}$: vitesse de déformation
 2θ : angle de Bragg
 σ_{max} : contrainte maximale imposée en fatigue
 σ_{max}^∞ : contrainte maximale équivalente en fatigue pour une masse molaire en nombre infinie
 σ_{max}^0 : contrainte maximale équivalente en fatigue pour la masse molaire en nombre initiale

$\sigma_{\max}^{\text{corr}}$: contrainte maximale en fatigue corrigée par la masse molaire en nombre

σ_{\min} : contrainte minimale imposée en fatigue

τ_c : temps caractéristique pour une dégradation chimique significative

τ_m : temps caractéristique pour une dégradation mécanique significative

χ_c : taux de cristallinité

Introduction

La nature anthropique du réchauffement climatique est un consensus au sein de la communauté scientifique, et il devient urgent de diminuer les émissions mondiales de gaz à effet de serre [1]. Le secteur des transports est responsable de 20 % de ces émissions, et les automobiles font partie des modes de transport les plus polluants au kilomètre, pour un total de plus de 70 % de ces émissions (donc 14 % des émissions totales) [2].

Des réglementations sont mises en place à diverses échelles de législation pour limiter la consommation des nouveaux véhicules, et ce malgré le succès des grands véhicules que sont les SUV (Fig. 0.1). L'une des méthodes les plus étudiées par les constructeurs automobiles pour respecter ces nouvelles contraintes est de diminuer le poids de leurs véhicules, en particulier en remplaçant certaines pièces métalliques par des équivalents en polymères renforcés, moins denses.

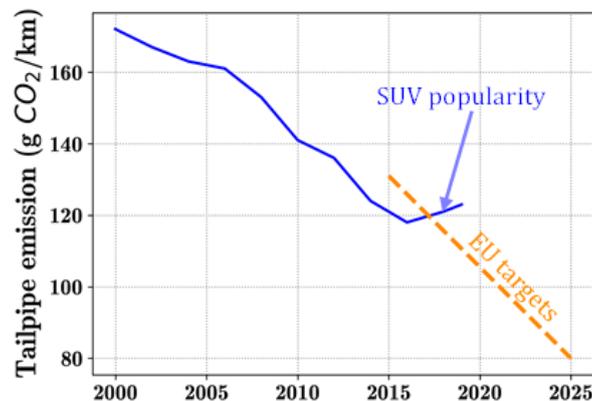


Fig. 0.1 Émissions moyennes de CO₂ au kilomètre en Europe, adapté de l'EEA [3].

Le remplacement des matériaux métalliques nécessite cependant de choisir le type et la quantité de matériau de remplacement de sorte que les propriétés de la pièce, en particulier mécaniques, ne soient pas affectées. La durabilité de la pièce doit également être suffisante comparativement à la durée de vie du véhicule. Cette problématique est d'autant plus cruciale pour les constructeurs que les polymères sont des matériaux organiques sensibles à l'environnement, que certaines pièces concernées par ce remplacement se situent dans le compartiment moteur – soumis à des vibrations importantes, et où la température peut dépasser les 150 °C – et que la

dégradation des polymères renforcés sous sollicitations multiples est moins bien maîtrisée que celle des métaux.

Le Groupe Renault se base actuellement sur une méthodologie dite « Bargraph » pour évaluer l'impact cumulé des différentes sollicitations. La propriété d'intérêt (par exemple la contrainte à rupture pour un essai de traction) est déterminée expérimentalement et sert de point de départ. Plusieurs coefficients d'abattement sont ensuite appliqués à cette valeur, pour atteindre la valeur de contrainte maximale supposée de la pièce dans les pires conditions de vie possibles (Fig. 0.2). Cette valeur est ensuite comparée à sa valeur estimée localement par FEA (*Finite Element Analysis*, analyse par éléments finis), ce qui permet de valider ou non la conception de la pièce. Parmi les abattements les plus fréquemment utilisés sont l'orientation des fibres, les vibrations, l'environnement (température et humidité) et le vieillissement chimique. Chaque abattement est déterminé expérimentalement à partir de la sollicitation du matériau de référence. Il est à souligner que les potentiels effets de couplage entre ces différentes sollicitations ne sont donc pas pris en compte dans le calcul des abattements. Des effets synergiques ou antagonistes sont pourtant possibles, puisque par exemple le vieillissement chimique induit généralement une fragilisation mécanique. Pour compenser ces incertitudes, un coefficient d'abattement supplémentaire, dit facteur de sécurité, est ajouté au Bargraph (Safety factor dans Fig. 0.2).

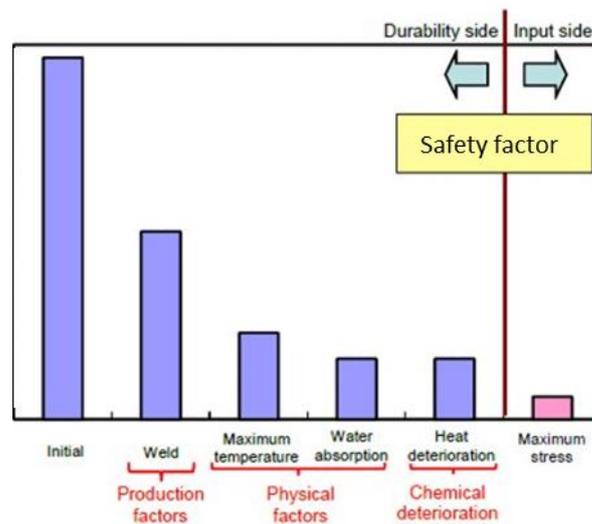


Fig. 0.2 Exemple de Bargraph pour une pièce soudée, soumise à de la température et à de l'humidité [4].

Ce facteur de sécurité permet de respecter le cahier des charges en termes de durabilité en minimisant le risque de casse des pièces, mais oblige à créer des pièces plus épaisses et donc plus lourdes. L'objectif industriel de cette thèse est donc de mieux comprendre les interactions

entre les sollicitations les plus courantes dans les pièces du Groupe Renault, à savoir le vieillissement chimique et la fatigue mécanique, sur du polyamide 6,6 (PA 6,6) renforcé de fibres de verre courtes, qui fait partie des thermoplastiques renforcés les plus utilisés, en particulier dans le compartiment moteur. Pouvoir adapter les coefficients d'abattement Bargraph en prenant en compte plus précisément les effets de couplage considérés permettrait à terme de diminuer le facteur de sécurité, donc d'utiliser moins de matière par pièce, et ainsi de les alléger.

Pour réaliser ce travail, nous proposons de débiter par un état de l'art du vieillissement chimique et de la fatigue du PA 6,6 renforcé. Nous pourrions constater que la littérature scientifique ne discute que très peu ces effets de couplage, même si quelques articles récents commencent à décrire des premiers résultats sur ce thème. Les matériaux et les méthodes utilisés au cours de ce manuscrit sont ensuite décrits au chapitre 2. Dans le chapitre 3, on se propose dans une première approche de mieux comprendre les interactions entre vieillissement chimique et vieillissement physique en les étudiant de manière successive. Des échantillons sont tout d'abord vieillis chimiquement avant d'être testés en fatigue. La dégradation causée par le vieillissement est d'abord caractérisée, principalement via des paramètres de masse molaire et de cristallinité. Une attention particulière est accordée à la distinction entre l'homogénéité de la dégradation due à l'hydrolyse et l'hétérogénéité de la dégradation due à l'oxydation. L'impact d'un pré-vieillessement sur la durée de vie en fatigue est finalement caractérisé, et relié en première approche à l'évolution de la masse molaire utilisée comme traceur du vieillissement chimique. Un modèle simple de prédiction de la durée de vie en fatigue en fonction de la durée de vie en vieillissement homogène est notamment proposé. Le chapitre 4 se concentre sur la compréhension de l'impact du pré-vieillessement sur les mécanismes d'endommagement en fatigue. L'étude de différentes variables intrinsèques à ces essais donne un premier aperçu des modifications des cinétiques et des mécanismes d'endommagement. La microtomographie et la microscopie électronique à balayage sont utilisées pour mieux quantifier ces résultats. Dans un dernier chapitre, les échantillons sont sollicités simultanément en vieillissement chimique et en fatigue. Le choix des conditions utilisées pour assurer cette simultanéité sera effectué en se basant sur les résultats issus du chapitre 3. Ce chapitre 5 étudie non seulement l'impact de la sollicitation mécanique cyclique sur les cinétiques de vieillissement, mais aussi la différence de durée de vie en fatigue pendant et après vieillissement chimique.

Un mécanisme d'endommagement est proposé pour les échantillons oxydés dégradés de manière hétérogène. Les dégradations chimiques et mécaniques étudiées ont le même impact sur la masse molaire qu'elles soient successives ou simultanées.

Bibliographie

- [1] Rapport GIEC, (2017).
https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ar4_syr_fr.pdf.
- [2] Rapport annuel de l'Agence Internationale de l'Énergie, (2018).
https://tecsol.blogs.com/mon_weblog/2019/05/le-rapport-annuel-de-lagence-internationale-de-lenergie-pvps-est-en-ligne.html.
- [3] U. Tietge, P. Mock, J. Dornoff, CO2 emissions from new passenger cars in Europe: Car manufacturers' performance in 2019, International Council on Clean Transportation: Berlin, Germany. (2020).
- [4] Rapport interne Renault (2020).

Chapitre 1 :

Durabilité du PA 6,6 renforcé : État de l'art

1.1 Matériau

1.1.1 Histoire

Le polyamide a été synthétisé pour la première fois dès 1889. Son développement industriel a commencé en 1935 via l'entreprise Dupont de Nemours, ce qui en fait le plus ancien polymère technique synthétique [1]. Le polyamide 6,6 (PA 6,6), premier membre de la famille des polyamides, est ainsi commercialisé en tant que Nylon®[®], en parallèle du développement du polyamide 6 (PA 6) en Allemagne nazie [2]. Leur usage se répand tout particulièrement au cours de la seconde guerre mondiale, facilité par l'utilisation de précurseurs dérivés principalement de résidus pétroliers et leurs bonnes résistances thermique et mécanique [3].

Actuellement, sur une production mondiale de polymères de 360 MT [4], 4 % correspond à des polyamides. Parmi cette production, 54 % correspond à du PA 6 et 36 % à du PA 6,6 [5]. Bien que la majorité des polyamides soient utilisés en tant que fibres, 15 % de la production est utilisée en tant que polymères techniques dans l'industrie. Les secteurs industriels concernés sont multiples : électronique, textile, construction, industrie pétrolière et gazière, agro-alimentaire, sports, et surtout automobile [6].

Différentes propriétés expliquent l'intérêt porté aux polyamides, en particulier au PA 6,6 et au PA 6. Un de leurs avantages majeurs est la facilité de mise en forme, supérieure aux autres polymères utilisés à l'époque, grâce à leur faible viscosité [7] qui permet un temps de cycle court, en particulier par injection [8]. Comme la plupart des thermoplastiques, les polyamides sont également recyclables. Le PA 6,6 a une température de fusion de 270°C, plus élevée que pour la plupart des autres polyamides et thermoplastiques en général. Les polyamides ont une bonne rigidité, une bonne dureté (Tableau 1.1) et une bonne résistance à l'abrasion [8]. En ajoutant des fibres, les polyamides renforcés peuvent égaler des propriétés mécaniques

d'alliages métalliques comme la contrainte à rupture en traction, pour une densité bien moindre mais pour un prix plus élevé (Fig. 1.1).

Tableau 1.1 Propriétés physiques et mécaniques représentatives de thermoplastiques non renforcés utilisés dans des applications structurelles, dans [9].

Materials (thermoplastic polymer)	Tensile modulus, GPa	Tensile strength (yield), MPa	Melt flow, g / 10 min	Melting point, °C	Density, g cm ⁻³
Polypropylene (PP)	1.50–1.75	28–39	0.47–350	134–165	0.89–0.91
Polyethylene (PE)	0.15	10–18	0.25–2.6	104–113	0.918–0.919
Polyurethane (PU)	0.028–0.72	5–28	4–49	220–230	1.15–1.25
Polyamide (PA)	0.7–3.3	40–86	15–75	211–265	1.03–1.16
Poly phethylene sulphide (PPS)	3.4–4.3	28–93	75	280–282	1.35–1.43
Polybutylene terephthalate (PBT)	1.75–2.5	40–55	10	230	1.24–1.31
Poly ether ketone ketone (PEKK)	4.4	110	30	360	1.31
Poly ether ether ketone (PEEK)	3.1–8.3	90–11	4–49.5	340–344	1.3–1.44
Poly ether imide (PEI)	2.7–6.4	100 – 105	2.4–16.5	220	1.26–1.7
Poly ether sulphone (PES)	2.4–8.62	83–126	1.36–1.58	220	1.36–1.58
Poly ether terephthalate (PET)	2.47–3	50–57	30–35	243–250	1.3–1.33

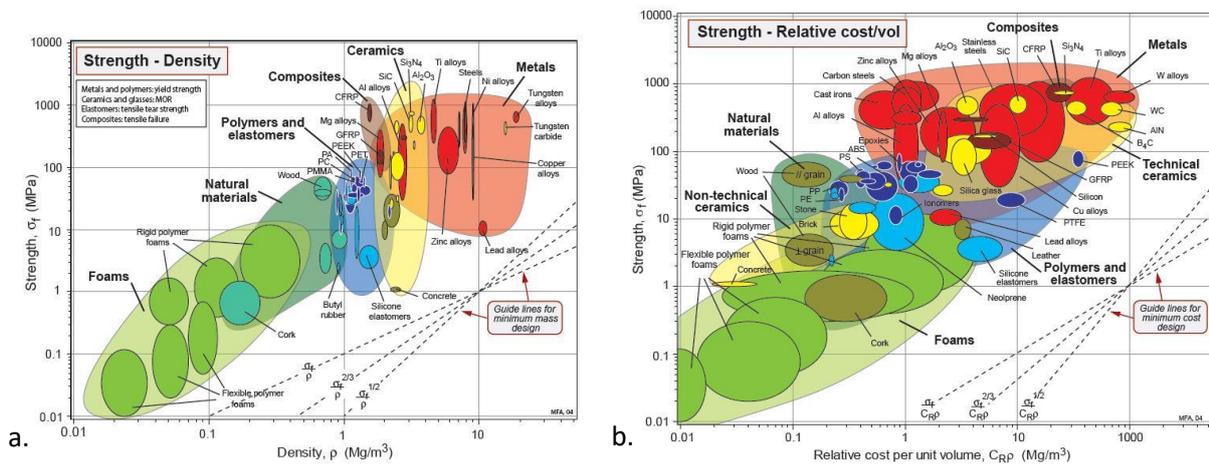


Fig. 1.1 Diagrammes d'Ashby de la résistance rapportée a. à la densité et b. au coût des différents types de matériaux. Les composites à matrice polymère et renforcés de fibres de verre sont nommés GFRP, dans [10].

Cependant, les polyamides sont sensibles à l'environnement. La présence d'humidité induit une prise en eau et un gonflement du fait de l'hydrophilie du groupe amide, mais aussi une dégradation liée à l'hydrolyse. De même, la présence d'oxygène, omniprésente en conditions d'usage industriel, entraîne une oxydation des chaînes. La présence de fibres implique une anisotropie, pour les composites à fibres longues mais aussi pour les matériaux renforcés de fibres courtes, tributaires des écoulements lors de l'injection.

L'ajout de fibres (verre, carbone, naturelles) augmente la rigidité et la dureté du polyamide dans la direction de la fibre, les propriétés étant majoritairement pilotées par la quantité et la longueur des fibres. L'utilisation de fibres courtes plutôt que de fibres longues (continues) implique donc une diminution de ces propriétés mécaniques, mais permet une bien meilleure processabilité en termes de forme de pièce, de rapidité d'exécution et de reproductibilité. Les propriétés mécaniques des matériaux renforcés sont nécessairement liées aux fibres associées, mais également à la matrice polymère qui transmet les contraintes et l'interface entre matrice et fibres.

1.1.2 Synthèse de la matrice

Les polyamides sont des thermoplastiques qui tiennent leur nom de la présence d'une fonction amide dans leurs chaînes (Fig. 1.2). La principale différence entre les différents polyamides réside dans la longueur de la chaîne aliphatique entre ces fonctions amides. Différentes voies de synthèses sont également possibles, passant par la polycondensation d'une diamine et d'un diacide (comme pour le PA 6,6), la polyaddition sur lactame (pour le PA 6) ou directement la polycondensation d'un aminoacide.

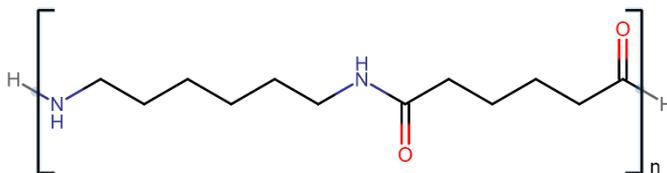


Fig. 1.2 Formule topologique du PA 6,6.

Pour les polyamides synthétisés via des diamines et diacides, le contrôle de la stœchiométrie est crucial pour s'assurer d'un bon rendement réactionnel, mais également pour contrôler le ratio d'amides et d'acides en bouts de chaînes, qui a un impact sur les propriétés finales du matériau [6,11]. Les voies de synthèse les plus répandues, par polycondensation, requièrent l'évaporation de l'eau pour tirer la synthèse vers la consommation des monomères, ce qui est généralement accéléré par l'introduction de catalyseur de polymérisation dans le mélange réactionnel [12]. Un limiteur de chaîne peut également être ajouté pour contrôler le degré de polymérisation, donc la masse molaire et l'indice de polydispersité. Des additifs comme des antioxydants et du noir de carbone sont aussi ajoutés à l'échelle industrielle.

La plupart des précurseurs des monomères de polyamides sont des produits non valorisés de l'exploitation pétrolière, sauf quelques exceptions, comme le monomère du polyamide 11, issu de résidus de craquage de l'huile de ricin.

1.1.3 Structure

Bien que tous les polyamides soient semi-cristallins, les arrangements de la maille, de la phase amorphe et de la structure lamellaire sont très différents d'un polyamide à l'autre. Pour tous ces matériaux, la présence d'une phase cristalline régulière et compacte donne au matériau ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques listées plus haut. La phase amorphe est cependant nécessaire pour un bon allongement à rupture et une bonne résistance aux chocs. La présence de fibres est nécessaire, mais la qualité de l'interface avec la matrice en régit l'efficacité en permettant ou non le rôle de la matrice dans la transmission des contraintes entre les fibres.

1.1.3.1 Phase amorphe

La phase amorphe est constituée de chaînes dans des conformations aléatoires désignées par le terme pelote statistique. Pour des chaînes entièrement dans la phase amorphe, la distance moyenne entre une extrémité de chaîne et le centre de masse de ces distributions aléatoires est nommée rayon de giration. Les chaînes sont cependant soumises à plusieurs contraintes qui régissent leurs conformations, comme celles des angles entre les liaisons imposées par le volume non nul des atomes, et les interactions stériques ou par liaisons faibles avec les chaînes voisines ou un autre bout de sa propre chaîne. L'interpénétration des chaînes conduit à des enchevêtrements au-delà d'une certaine longueur de chaîne correspondant à une masse M_e . La longueur entre enchevêtrements dépend du polymère considéré et est désignée par la masse molaire entre enchevêtrements M_e (Fig. 1.3). Cette longueur a pour ordre de grandeur les dizaines d'unités monomériques, correspondant aux valeurs de M_e listées en Tableau 1 [13].

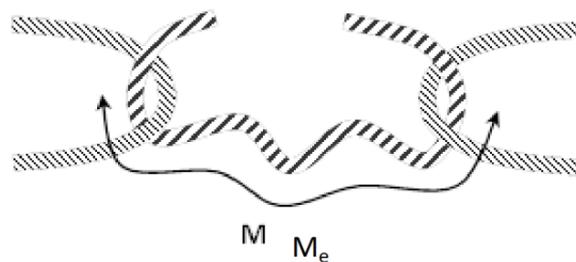


Fig. 1.3 Schéma de la masse molaire entre les enchevêtrements M_e , dans [14].

La présence d'enchevêtrements ralentit la mobilité des chaînes sans l'empêcher entièrement. Au-delà d'une certaine température appelée température de transition vitreuse T_g , l'énergie thermique permet de s'affranchir des contraintes de conformation imposées par les liaisons faibles inter et intra chaînes, et les mouvements de chaînes dits coopératifs sont grandement

facilités. Au-dessus de T_g , on parle d'état caoutchoutique pour la phase amorphe, alors que sous T_g on parle d'état vitreux, les chaînes étant presque complètement figées. Le type de polyamide et la concentration d'eau du matériau, dénommée humidité relative (RH), vont modifier la valeur de la T_g . Ainsi, la présence de groupements polaires va augmenter le nombre de liaisons faibles entre des chaînes et augmenter l'énergie nécessaire pour s'en débarrasser, donc augmenter la T_g . À l'inverse, une augmentation du RH suffisante [15] permet aux molécules d'eau d'interagir avec les fonctions polaires et abaisse donc la T_g par une diminution des interactions entre les groupes polaires portés par la chaîne (Tableau 1.2). Une fois tous les sites de liaisons hydrogène occupés par des molécules d'eau, l'augmentation du RH entraîne la formation d'agrégats ou clusters d'eau [16].

Tableau 1.2 Tableau récapitulatif des principales caractéristiques du polyamide 6,6, dans [17–19].

Phase amorphe		Phases cristallines			
M_e (kg·mol ⁻¹)	T_g (°C)	Phases cristallines	Maille	Stabilité	T_f (°C)
2	0 % RH : 65	α_I	Triclinique	Stable +	252 et 264
	50 % RH : 35				
	100 % RH : -30	α_{II}	Triclinique	Stable -	262

1.1.3.2 Phase cristalline

Le polyamide doit sa cristallinité aux liaisons hydrogènes entre les groupes carbonyles et amines [20], dont l'espacement régulier permet le développement d'une structure cristalline. La linéarité de la chaîne permet également d'éviter la gêne stérique.

Deux phases principales, α et β , ont été identifiées, la phase α pouvant se distordre en deux conformations distinctes [20–22]. Si la phase α , plus stable, est largement majoritaire, d'autres phases ont été aussi révélées, en particulier une phase γ correspondant à la transition de Brill [23–25]. Dans les deux phases α et β , les chaînes restent parallèles les unes aux autres. La phase α , crue initialement triclinique par Bunn et Garner [20], a été identifiée comme étant monoclinique [26], tandis que la phase β est triclinique [20]. Le taux de cristallinité résultant,

défini en masse par la relation $\chi_c = \frac{m_c}{m_{\text{tot}}}$, avec m_c la masse de phase cristalline et m_{tot} la masse totale, peut dépasser les 50 % [27].

L'unité de répétition du PA 6 est proche de celle du PA 6,6, et sa cristallinité est assurée par les mêmes liaisons entre les mêmes groupements. Pourtant, les mailles cristallines et les arrangements moléculaires correspondants possèdent des différences, en particulier la présence d'une phase γ , moins stable que la phase α [28].

On notera enfin que les lamelles cristallines ne sont pas impactées par les attaques chimiques ou l'absorption de molécules étrangères telles que l'eau.

1.1.3.3 Lamelles et sphérolites

La phase cristalline se crée lors du refroidissement, lorsque les chaînes s'organisent pour des raisons énergétiques dans des phases cristallines plus stables [29]. Le réseau d'enchevêtrements est alors rejeté dans la phase amorphe. La phase cristalline s'organise en lamelles pour maximiser les liaisons hydrogènes et donc la stabilité vue par chaque chaîne. Ces lamelles se développent à partir d'une lamelle orientée aléatoirement [30] qui joue le rôle de point de nucléation pendant le refroidissement. Cette croissance radiale aboutit à la création de sphérolites [31] (Fig. 1.4), structures isotropes puisque constituées de lamelles cristallines orientées dans toutes les directions et de phase amorphe. La croissance de sphérolites à partir de différents points de nucléation permet de combler l'ensemble de l'espace considéré, jusqu'à ce que la croissance des sphérolites soit stoppée par celle de leurs voisins, conduisant à une structure d'aspect polygonal [32].

Entre les lamelles cristallines, la phase amorphe (dite intrasphérolitique) est légèrement orientée, car elle est constituée en bonne partie de molécules liens ou de macromolécules enchevêtrées [33]. De par leur taille (typiquement 50 nm), les macromolécules traversent en effet plusieurs lamelles cristallines distinctes, la longue période étant de l'ordre de 20 nm (alors appelées molécules-liens), ou sont enchevêtrées entre elles dans la phase amorphe, assurant la connexion interlamellaire (Fig. 1.4) nécessaire pour assurer le caractère ductile du matériau. En dehors de ces structures cristallines, la phase amorphe intersphérolitique n'est pas orientée [34]. Ces lamelles ont des dimensions variables, entre 5 et 10 nm, évoluant selon les conditions de cristallisation et autres [35]. Les différentes dimensions de l'organisation cristalline sont notées l_c , l_a et L , avec l_c l'épaisseur de lamelle cristalline, l_a l'épaisseur de phase amorphe intrasphérolitique et L la longue période telle que $L = l_c + l_a$.

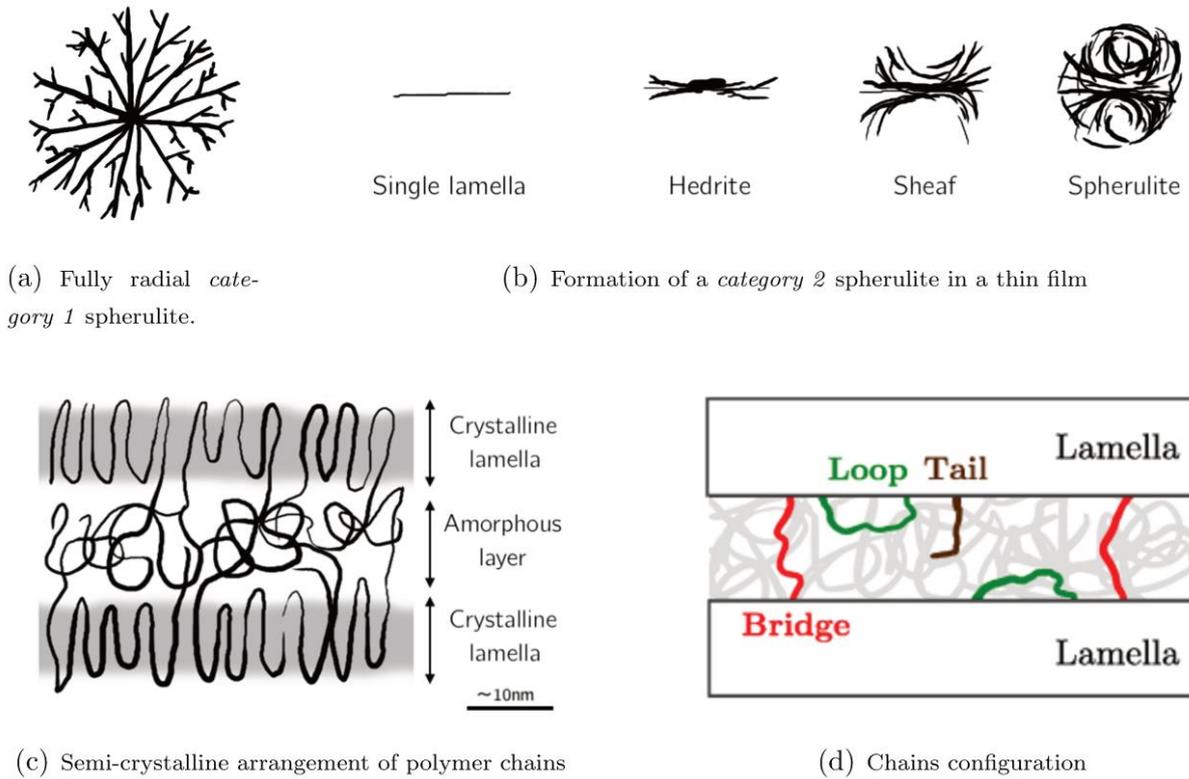


Fig. 1.4 Structures de sphérolites dans un thermoplastique semi-cristallin, avec distinction entre des sphérolites initiées (a) sur un défaut ponctuel et (b) sur une lamelle. (c) Structure de lamelles cristallines, (d) avec description des différentes fonctions de chaînes dans la phase amorphe, dans [36].

La phase cristalline peut également se réarranger, comme dans le cas d'une chimi-cristallisation qui sera détaillée dans cette étude. La phase cristalline peut également se réorganiser au cours d'un même refroidissement, la matrice cristallisant initialement dans une phase métastable [28,37]. En cas d'augmentation de la cristallinité, la matrice se densifie, ce qui crée un phénomène de retrait et engendre des contraintes résiduelles [38].

1.1.3.4 Fibres de verre

Les fibres de verre sont les renforts industriels de thermoplastiques les plus courants. Bien que moins performants, leur coût bien moindre par rapport à des fibres de carbone justifie leur utilisation dans le secteur automobile. Différents grades permettent aux industriels d'adapter le type de fibre à l'usage, mais malgré cette diversité, les fibres de verre de type E sont les plus répandues, avec un diamètre de fibre de 10 μm et des longueurs de fibres entre 50 et 500 μm . Les fibres de verre sont légères, isolantes électriquement et thermiquement, simples à mettre en œuvre au sein d'une matrice, et surtout possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (bien

qu'anisotropes), à savoir un haut module de 70 GPa et de hautes contraintes à rupture, jusqu'à 2.5 GPa [39].

1.1.3.5 Interface

Les fabricants de fibres traitent la surface des renforts par un procédé appelé ensimage, pour protéger la fibre de l'environnement [40], mais aussi et surtout pour créer des liaisons entre fibres et matrice via des agents de pontage/couplage. Ces agents, généralement des aminosilanes, peuvent créer des liaisons fortes avec la matrice, assurant de meilleures propriétés mécaniques. Différents grades d'ensimage existent pour un même couple fibres-matrice, impactant les propriétés du composite [41–43]. Les fibres courtes étant coupées après leur fabrication pour atteindre des longueurs sous le millimètre, et étant ensimées avant cette découpe, le bout des fibres n'est pas ensimé, ce qui tend à fragiliser cette zone. Des études récentes se passent cependant de l'ensimage en greffant directement des macromolécules de matrice aux fibres pour une meilleure adhésion [44,45], ce qui a pour effet d'augmenter les propriétés mécaniques étudiées.

L'interface fibres-matrice modifie la cristallinité locale, augmentant les points de nucléation et modifiant la géométrie des sphérolites du fait de la transcristallinité [28,46]. La force d'adhésion interfaciale est généralement modifiée par le taux d'humidité du matériau, du fait des propriétés plastifiantes et d'écrantage de l'eau [47].

1.1.4 Mise en forme par injection de matériau renforcé

Le procédé d'injection permet de mettre en forme en quelques secondes (temps de cycle) des pièces aux géométries complexes. Des granulats de matrice (généralement de masse molaire intermédiaire) et fibres appelés compounds sont obtenus par extrusion, et les contraintes subies par les fibres les conduisent à se rompre, ce qui est à l'origine de la dispersion de la longueur des fibres. Ces compounds sont ensuite fondus dans la presse à injecter, injectés dans un moule aux dimensions de la pièce, avant d'être refroidis.

Les courants d'injection formés par les différences de champs de vitesse d'écoulement déterminent l'orientation des fibres de verre, mais aussi dans une moindre mesure de la matrice. L'orientation des fibres en fonction des conditions d'injection a déjà été étudiée, révélant la présence de différentes couches en fonction de l'épaisseur [48,49]. Les couches généralement retenues sont les couches de peau, de cœur et d'enveloppe (Fig. 1.5). La couche de peau est une couche de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, située en surface, dans laquelle les fibres sont orientées de manière aléatoire du fait du contact avec le moule froid. La couche de

cœur, au centre de la pièce, fait quelques centaines de micromètre d'épaisseur et contient des fibres orientées préférentiellement dans la direction normale à la direction du courant global d'injection. Enfin, les couches intermédiaires emplissent le reste de l'espace entre le cœur et la peau, et leurs fibres sont orientées plutôt selon la direction de l'écoulement. L'influence de la direction des courants d'injection sur la matrice est due en partie à l'orientation des noyaux des sphérolites en fonction du flux [36].

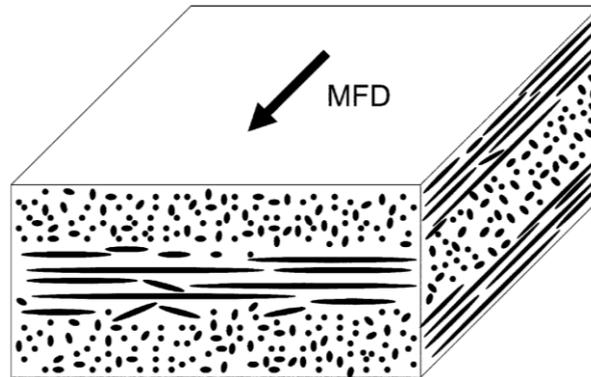


Fig. 1.5 Orientations des fibres dans la peau, le cœur et l'enveloppe dans une plaque injectée, en fonction de la direction d'injection MFD (mold flow direction), dans [50].

Enfin, la phase de refroidissement est cruciale dans la formation de la cristallinité, un refroidissement lent permettant généralement le développement de plus de phase cristalline.

1.2 Vieillessement chimique

1.2.1 Transport des réactifs

Par réactifs, on comprendra ici l'eau et l'oxygène présents dans le polymère et intervenant dans l'hydrolyse et l'oxydation respectivement. La concentration d'eau et d'oxygène dans la matrice polymère d'une pièce automobile varie grandement en fonction de l'atmosphère environnante.

1.2.1.1 Concentration d'eau à l'équilibre

La matrice polyamide peut prendre et perdre environ 8 % [16,51] de son poids en eau entre RH 0 et 100 % indépendamment de la température. Cette quantité est cependant dépendante de plusieurs paramètres, en particulier le taux de cristallinité, étant donné que l'agencement dense des lamelles cristallines les rend imperméables à l'eau [52,53]. La présence de fibres diminue

la capacité de la matrice à absorber de l'eau [54], et l'absence de gonflement des fibres génère des contraintes à l'interface [55]. Une revue de littérature très complète aborde ces sujets [56]. A noter que selon Bretz et al. ([57]), toutes les fonctions amides sont liées uniquement à de l'eau (deux liaisons hydrogène par molécule d'eau) à partir d'une masse d'eau d'environ 2 % de celle de la matrice, donc de RH 24 %. Pour des prises en masse plus importantes, les molécules d'eau se rassemblent en agrégats ou clusters.

1.2.1.2 Cinétique d'absorption d'eau

Hors équilibre, la cinétique d'absorption d'eau dans les polymères est gouvernée par un processus de diffusion pouvant être modélisé en première approximation par la loi de Fick [58], en équation 1.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 1.1$$

avec C la concentration en eau à l'instant t et à une épaisseur x , et D le coefficient de diffusion. Les résultats sur le polyamide sont satisfaisants, avec ou sans présence de renforts [59]. Certains auteurs ont complété cette loi en considérant la dépendance de D à la concentration locale en eau au-dessus de T_g [60,61] et à la température. Un écart supplémentaire à Fick a été introduit par Carter et Kibler [62], qui font l'hypothèse de deux états distincts de l'eau dans le polymère, l'un libre et l'autre lié, et développent un modèle en fonction. Ce modèle, dit de Langmuir, est corroboré [63] puis complété [53,61,64] par des études ultérieures. D diminue également avec la quantité de renfort présent dans la matrice [65,66]. A l'inverse, D semble augmenter avec la contrainte [67].

1.2.1.3 Concentration en oxygène à l'équilibre

A l'équilibre, la concentration en oxygène dans la matrice de polyamide est donnée par la loi de Henry, avec ici la dépendance à la température explicitée (équation 1.2) :

$$[O_2] = p_{O_2} \cdot (k_H)_{T_a} \cdot e^{\frac{-\Delta_{\text{soln}}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}\right)} \quad 1.2$$

où $[O_2]$ est la concentration en oxygène à l'équilibre dans la matrice, p_{O_2} la pression partielle en oxygène, de 21 % dans l'air, $(k_H)_{T_a} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ est le coefficient de solubilité de l'oxygène (coefficient de Henry) dans le polyamide à température ambiante T_a [68], $\Delta_{\text{soln}}H$ est l'enthalpie du processus de dissolution et $R = 8.31 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. $[O_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à température ambiante, et varie peu avec la température [69].

1.2.1.4 Diffusion d'oxygène

De la même manière que l'eau, la diffusion de l'oxygène est régie uniquement par la seconde loi de Fick [70] décrite en 1.2.1.1.

Le passage de la T_g ne modifie pas la diffusion de l'oxygène dans les polymères [71], à moins d'être couplé à une importante augmentation de RH [72]. Les paramètres régissant la valeur de ce coefficient de diffusion sont avant tout la cristallinité et la densité de la phase amorphe [73,74].

1.2.2 Dégradation chimique

Le vieillissement chimique correspond à une évolution de la structure chimique du polymère. En état d'usage, cette évolution est lente mais peut malgré tout aboutir à une dégradation significative, en particulier dans les environnements chauds comme un compartiment moteur, et peut mener à une fragilisation du matériau.

1.2.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction chimique sur certains polymères qui correspond à l'inverse d'une réaction de polycondensation, donc à une dépolymérisation. Les polymères contenant des groupements amide ou ester le long de la chaîne sont sensibles à l'hydrolyse, cette dernière conduisant alors à un processus de coupure de chaîne. Le mécanisme de cette réaction sur des polyamides est explicité en Fig. 1.6. Les mentions d'hydrolyse de la suite de cette étude ne concerneront donc que des matériaux à matrice polyamide. Cette réaction est théoriquement réversible, mais pas dans les conditions d'usage des matériaux.

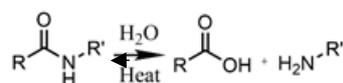


Fig. 1.6 Mécanisme d'hydrolyse sur polyamide.

La cinétique d'hydrolyse est extensivement étudiée dans la littérature [75–80], et ne sera pas développée ici. A noter que la présence de fibres a un impact faible sur la cinétique d'hydrolyse [54,81–84].

Certains auteurs ont vérifié l'influence de la présence d'oxygène dans les milieux de vieillissement. Le remplacement des oxygènes de l'eau par leurs isotopes ^{17}O par Alam *et al.* [76] a initialement permis de déterminer qu'en atmosphère humide, même en présence d'oxygène, le mécanisme de dégradation majoritaire était l'hydrolyse de la fonction amide. Des

études complémentaires de Bernstein [85,86] confirment ce résultat pour les températures au-dessus de 70°C, mais démontrent des interactions importantes entre les réactions d'hydrolyse et d'oxydation. En effet, la présence d'oxygène a l'effet apparent de catalyseur pour la réaction d'hydrolyse et inversement, la présence d'eau catalyse la réaction d'oxydation. Il a été postulé par la suite [87] que cette interaction était en partie due à l'hydrolyse facile des fonctions imides, qui sont des produits intermédiaires d'oxydation.

L'absorption d'eau se fait suffisamment rapidement par rapport à la vitesse d'hydrolyse en conditions de vieillissement accéléré usuelles pour que la dégradation soit considérée comme homogène pour des épaisseurs de quelques millimètres. Des auteurs ont tout de même pu étudier expérimentalement et numériquement l'hétérogénéité de l'hydrolyse sur des échantillons très épais de polymères [88].

L'impact de l'hydrolyse sur les propriétés du matériau est détaillé dans la suite du manuscrit.

1.2.2.2 Oxydation

1.2.2.2.1 Mécanismes

La plupart des polymères réagissent avec l'oxygène. Les mécanismes d'oxydation, radicalaires, sont cependant plus complexes que celui de l'hydrolyse du polyamide. De nombreuses études ont été réalisées sur ces mécanismes et leurs cinétiques, et plusieurs synthèses en ont été réalisées, par exemple par Levchik *et al.* [89], par Celina [90], ou par Richaud *et al.* sur les polyamides [91]. Un schéma simplifié en est proposé en Fig. 1.6. L'oxydation des polyamides est souvent comparée à celle du thermoplastique le plus similaire en termes d'applications, le polypropylène.

L'amorçage de la réaction correspond à l'arrachage d'un proton, qui est généralement localisé à proximité des fonctions les plus électronégatives de la chaîne. Ainsi, l'oxydation des polyamides s'amorce très principalement sur le méthylène en position alpha de l'atome de l'azote [92,93].

L'attaque de ce méthylène entraîne la formation spontanée d'hydroperoxydes, forme instable des polyamides très réactive à l'oxydation, qui est la source de la majeure partie des radicaux, et qui amorce le processus de propagation. L'instabilité des hydroperoxydes fait que la cinétique d'amorçage radicalaire de l'oxydation (décomposition des hydroperoxydes, unimoléculaire) ne conduit pas à une période d'induction, contrairement au polypropylène [94]. La suite de la propagation correspond à la réaction des espèces radicalaires formées avec l'oxygène présent

dans le polymère et d'autres sites oxydables [95]. La terminaison, étape correspondant à la recombinaison de deux radicaux, est rapide comparé au polypropylène.

Les produits d'oxydation stables sont très majoritairement des carbonyles, comme déterminé par Levantovskaya *et al.* [96] et de nombreux auteurs après eux - amides, aldéhydes, acides carboxyliques, formimides et imides.

L'amorçage de la réaction via d'autres groupements méthylènes est probablement la cause de la création des groupements chromophores qui donnent sa couleur au polyamide oxydé, via la réaction d'azométhines [91,97].

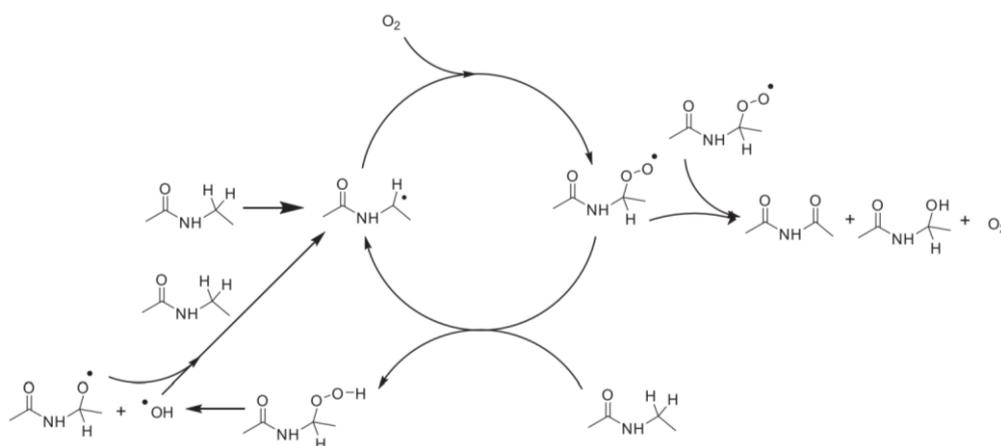


Fig. 1.7 Mécanisme d'oxydation simplifié d'un polyamide aliphatique, dans [98].

Les actes d'oxydation ont principalement lieu dans la phase amorphe, les phases cristallines étant imperméables à l'oxygène. D'après des résultats sur des échantillons de PA 6,6 photo-irradiés [99], il a été proposé qu'à des niveaux de dégradations très élevés, l'oxydation dégrade au moins la surface des lamelles cristallines [100,101]. On verra par la suite que la fragilisation du polymère par l'oxydation a lieu bien avant ce processus.

Les étapes de propagation et de terminaison peuvent amener à une réticulation et non à des scissions de chaîne, selon divers mécanismes retranscrits par Grigg [6]. Il est à noter que les mécanismes d'oxydation majoritaires pourraient évoluer en fonction de la température, pouvant expliquer que l'énergie d'activation de la cinétique d'oxydation change autour de 100°C [86]. La stabilisation de polyamides permet de ralentir la cinétique d'oxydation selon différents mécanismes qui ne seront pas détaillés ici. Plus de détails sont disponibles dans une revue sur ce thème [102], ou dans des articles plus récents [100,103].

1.2.2.2 Oxydation limitée par la diffusion

Dans des échantillons suffisamment épais, l'oxygène est consommé par l'oxydation plus rapidement qu'il ne diffuse dans la matrice. La dégradation se concentre alors à la surface de l'échantillon, et s'atténue avec la distance à la surface, elle est appelée « oxydation limitée par la diffusion » (*diffusion limited oxidation, DLO*) [71,104].

Des informations détaillées sont référencées par Celina [90], mais nous citerons tout de même les articles suivant concernant le polyamide. Gijsman *et al.* [73] ont étudié des empilements de couches de polyamide 6 lors de leur oxydation pour ensuite étudier les propriétés physico-chimiques de chacune des couches séparées, et en faire l'équivalence à un matériau épais oxydé (Fig. 1.8). Une diminution brutale de l'élongation à rupture en traction est observée à proximité de la surface. Plusieurs études ont également démontré que les épaisseurs de couches oxydées diminuent quand la température d'exposition augmente [73,105–107], du fait de la différence d'énergie d'activation entre la diffusion d'oxygène et le processus d'oxydation proprement dit. Des modèles de DLO existent sur le polyamide [108], basés classiquement sur la compétition entre la diffusion d'oxygène et la vitesse d'oxydation. L'épaisseur de couche oxydée ECO est proportionnelle en première approche à $\sqrt{\frac{D_{O_2}}{v_{ox}}}$, avec D_{O_2} le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polyamide et v_{ox} la vitesse d'oxydation.

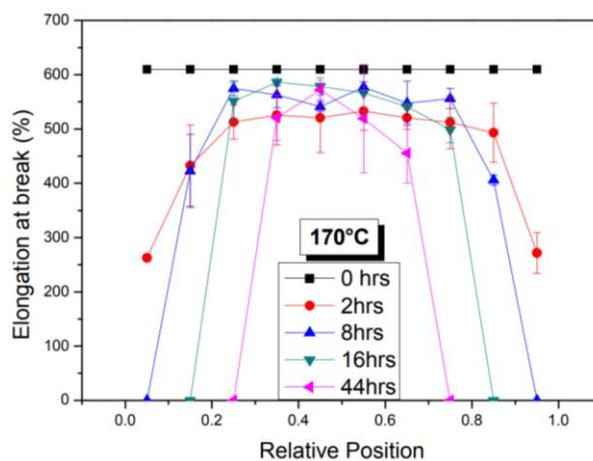


Fig. 1.8 Élongation à rupture d'un film de PA 6 en fonction de sa position dans l'épaisseur et de son temps d'exposition à 170°C, dans [73].

1.2.2.3 Couplage de l'oxydation et l'hydrolyse

Il a été prouvé par Bernstein *et al.* que la présence d'oxygène catalyse l'hydrolyse, tout comme la présence d'eau catalyse l'oxydation [85,86] (Fig. 1.9). La même étude a établi que

l'oxydation du PA 6,6 était plus rapide que l'hydrolyse en-dessous de 50°C. A l'inverse, l'hydrolyse est plus rapide que l'oxydation au-dessus de cette température. En conditions réelles, l'eau s'évaporant autour de 100°C, l'oxydation est le mécanisme de dégradation chimique majoritairement considéré au niveau industriel. La présence d'effets de couplage forts oxygène-hydrolyse et eau-oxydation ont été confirmés par Deshoules *et al.* sur du PA 6, qui ont postulé que certains produits d'oxydation (en particulier les imides) étaient facilement hydrolysables [87].

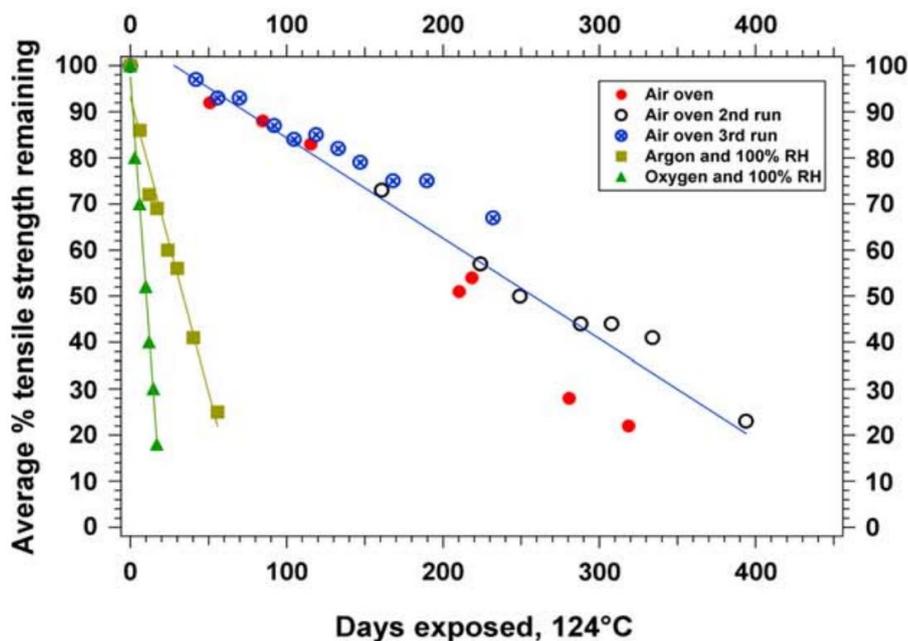


Fig. 1.9 Rapport de contraintes à rupture d'échantillons vieillissants à 124°C sous différentes conditions et d'un échantillon référence non vieilli de PA 6,6, dans [85].

1.2.2.4 Conséquences macromoléculaires

Oxydation et hydrolyse altèrent la structure chimique de la matrice de PA 6,6, en modifiant l'architecture des chaînes de par leur coupure ou leur réticulation. La présence de certaines fonctions chimiques dans les produits d'oxydation a également des effets macroscopiques, en particulier le jaunissement lié à la présence de chromophores.

1.2.2.4.1 Suivi par la masse molaire

Les modifications de longueur et d'architecture de chaînes ont avant tout un impact sur les masses des chaînes, donc sur la masse molaire du matériau.

Par définition, l'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne, modifiant les propriétés physico-chimiques du polyamide, en particulier via une diminution de la masse molaire (Fig. 1.10).

L'évolution de la masse molaire en fonction de l'hydrolyse a déjà été étudiée pour le PA 6,6, majoritairement via des expériences de chromatographie par perméation de gel (GPC) [52,77,81] et de mesures de viscosité intrinsèque [78,109]. Des mesures similaires ont été réalisées sur du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes par GPC [81] et par viscosité [110], et sur d'autres polyamides aliphatiques par GPC [87,111–115] et par viscosité [116,117]. Quand les temps et conditions de vieillissement sont suffisants, la masse molaire se stabilise à un plateau autour de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, signe de l'équilibre réactionnel hydrolyse-polycondensation. Dans ces études, la polydispersité n'est pas impactée, signe que les scissions de chaînes liées à l'hydrolyse sont aléatoires (dans la phase amorphe).

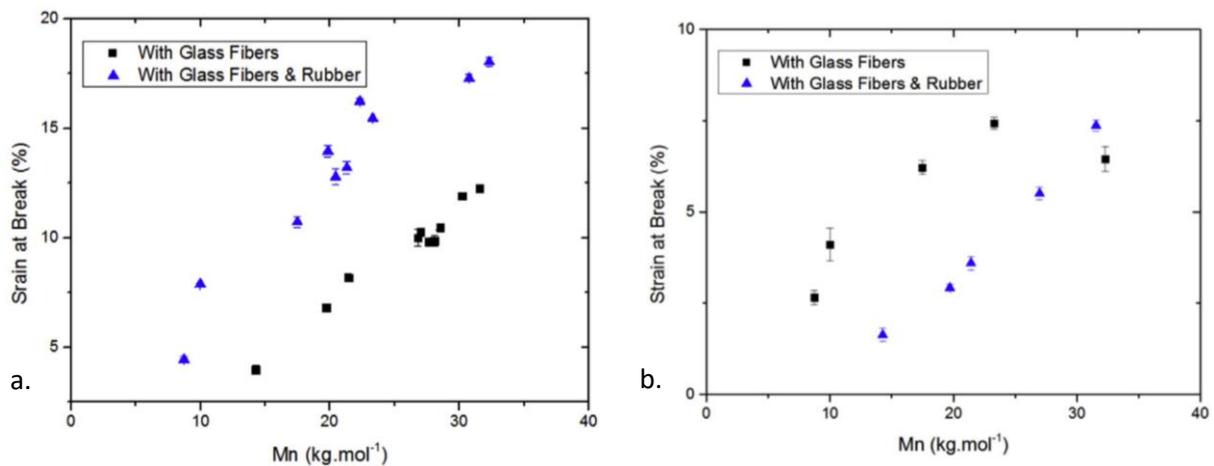


Fig. 1.10 Élongation à rupture en fonction de la masse molaire en nombre après hydrolyse a. de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes b. de PA 6,6 renforcé de fibres de verres courtes et de particules de caoutchouc, dans [81].

L'oxydation entraîne aussi des coupures de chaînes et une diminution de la masse molaire, qui a été quantifiée sur le PA 6,6 par GPC [118] et en viscosité [69,110]. Des essais similaires ont été réalisés sur d'autres polyamides linéaires par GPC [14,87,119] et en viscosité [120].

L'oxydation peut induire de la réticulation, comme précisé plus haut. D'après la littérature, ce phénomène est minoritaire pour les polyamides, mais est signalé par certains auteurs [14,52,121,122].

1.2.2.4.2 Chimi-cristallisation

La variation de masse molaire induite par l'hydrolyse entraîne également une modification du taux de cristallinité dans le polyamide. Les chaînes, plus petites après coupure, ont une mobilité plus importante qui permet à une partie d'entre elles d'intégrer une phase cristalline [99,123–125]. Ce phénomène est connu sous le nom de chimi-cristallisation, cette dernière étant

favorisée par une exposition à des températures croissantes avant la fusion [98]. En présence de nouveaux nuclei, la chimi-cristallisation peut impliquer l'apparition de nouvelles cristallites plus petites et ou à un processus d'épaississement des lamelles [14]. Certaines études n'observent pas cependant cette évolution de cristallinité, généralement à cause d'une dégradation trop peu avancée [77,126].

1.3 Comportement mécanique de polyamide renforcé

1.3.1 Fatigue

Les propriétés mécaniques du polyamide renforcé de fibres de verre courtes ont été étudiées suivant de nombreux différents types d'essais, initialement reportés par Curtis *et al.* [127]. La matrice a un comportement visco-élastique aux petites déformations, et visco-plastique au-delà d'un certain chargement, donc non-linéaire. Les propriétés mécaniques du matériau sont anisotropes du fait de la présence de fibres courtes [50,128], et dans une moindre mesure de l'impact de l'injection sur la cristallinité de la matrice.

Parmi les différents types d'essais, les essais de fatigue uniaxiaux contrôlés en force sont principalement utilisés pour étudier la durabilité d'un matériau à grand nombres de cycles, en particulier dans le cas de pièces utilisées dans les compartiments moteurs de véhicules, pour lesquelles les vibrations et les dos d'ânes constituent la majeure partie des sollicitations mécaniques.

Les essais de fatigue sont traditionnellement effectués jusqu'à rupture (avec N_R le nombre de cycles à rupture), laquelle est obtenue principalement par accumulation d'endommagements [129]. Lors d'essais uniaxiaux contrôlés en force, la contrainte imposée est généralement sinusoïdale. Elle peut alors être définie par la contrainte maximale σ_{\max} , la contrainte minimale σ_{\min} et la fréquence f (Fig. 1.11). Le rapport de charge R est défini comme suit :

$$R = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \quad 1.3$$

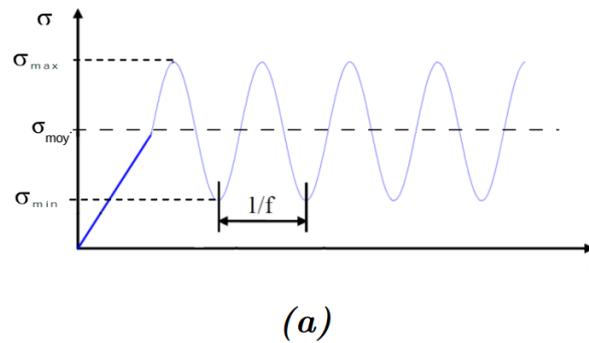


Fig. 1.11 Définition des paramètres de chargement en fatigue [130].

Les échantillons de polymère ou de polymère renforcé sont rarement sollicités en compression du fait des risques importants de flambement dans ce mode de sollicitation et de la faible épaisseur des éprouvettes traditionnellement utilisées. Des rapports de charge faibles sont cependant préférés car ils permettent de minimiser la contrainte moyenne par rapport à la contrainte maximale, donc les effets de fluage.

La représentation standard des essais de fatigue est la courbe de Wöhler, qui trace σ_{\max} en fonction de $\log N_R$ pour des essais à différentes valeurs de σ_{\max} . Traditionnellement, cette courbe est séparée en trois régimes, modélisés par des équations empiriques :

- la fatigue à faible nombre de cycles (*low cycle fatigue*), à contraintes suffisamment élevées pour induire des déformations plastiques cycliques ;
- la fatigue à grand nombre de cycles (*high cycle fatigue*), à contraintes intermédiaires (plus basses qu'une valeur seuil appelée limite d'élasticité), qui induit des déformations élastiques et de l'endommagement jusqu'à rupture. Dans ce domaine, la courbe de Wöhler est généralement linéaire ;
- l'endurance illimitée, à faible niveau de contrainte (plus basse qu'une valeur seuil appelée limite d'endurance). Ces sollicitations n'amènent donc pas le matériau à rupture, même à très hauts nombres de cycles. Tous les matériaux n'ont pas de limite d'endurance.

Des courbes de Wöhler du PA 6,6 avec et sans renforts sont largement disponibles dans la littérature [131]. Une étude récente de Krummenacker [132] a évalué les limites de ces domaines pour le PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes à partir des grandeurs macroscopiques de différents essais (plus d'informations sur ces grandeurs dans différents manuscrits [133,134] et au chapitre 2 de cette étude). La limite d'élasticité est atteinte autour de $N_R = 10^4$ cycles, et une potentielle limite d'endurance est estimée à au moins $N_R = 10^{11}$

cycles. Un quatrième régime est observé, au-delà de $N_R = 10^6$, et appelé fatigue à très grand nombre de cycles (*very high cycle fatigue*).

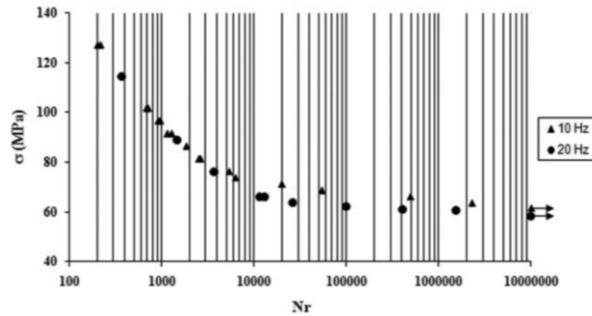


Fig. 1.12 Courbe de Wöhler d'essais de fatigue de PA 6,6 renforcés de fibres de verre courtes pour différentes fréquences, dans [47].

Les courbes de Wöhler sont par nature basées sur des données très dispersées et requièrent un grand nombre d'essais pour être représentatives du comportement en fatigue.

1.3.2 Endommagements

La première étude des endommagements en fatigue des thermoplastiques, menée par Riddell *et al.* [135], les a rapproché des mécanismes connus sur les métaux : la sollicitation initie des fissures à partir de défauts ou de cavités, qui se propage jusqu'à atteindre une taille critique qui déclenche la fracture brutale du matériau. A la différence des métaux cependant, le facteur temporel (effet de fréquence par exemple) impacte grandement les propriétés mécaniques et les mécanismes de rupture.

Bowden a proposé une partition des mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins [136] selon laquelle les déformations élastiques conduisent à la déformation des phases amorphes interlamellaires, tandis que les déformations plastiques induisent en plus le cisaillement de lamelles cristallines. Le cisaillement de lamelles cristallines peut constituer en un glissement, et ne crée donc pas systématiquement de l'endommagement [137]. En fatigue à grand nombre de cycles, la déformation est majoritairement élastique, ce qui laisse supposer que la phase amorphe est la phase majoritairement endommagée au cours de l'essai, du moins avant la propagation rapide de la fissure à l'approche de la rupture.

Un essai de fatigue peut être séparé en trois phases [47,132,138], assimilables aux phases d'un essai de fluage [134] (Fig. 1.13) :

- Le début de l'essai, jusqu'à autour de $2 \cdot 10^3$ cycles, correspond à la stabilisation de la température liée à l'auto-échauffement, associée à une augmentation rapide de la déformation. Des endommagements apparaissent en faibles quantités ;
- La phase stationnaire où l'endommagement se développe progressivement dans le volume ;
- La troisième phase correspond à une accélération de la cinétique d'endommagement de par l'apparition de microfissures, et leur coalescence jusqu'à une taille critique déclenchant la rupture de l'échantillon.

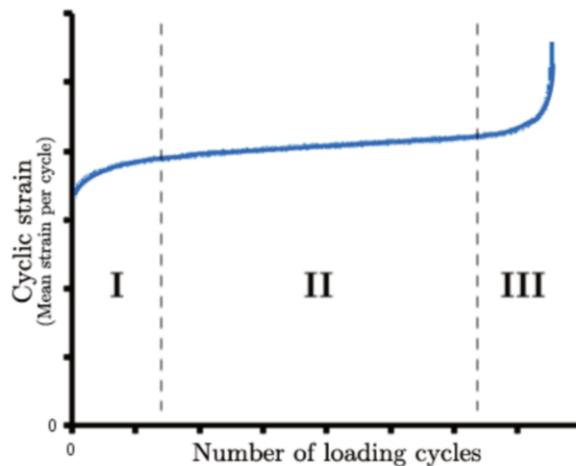


Fig. 1.13 Schéma de l'évolution de la déformation moyenne par cycle au cours d'un essai de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [36].

Plusieurs techniques permettent l'identification et la quantification des mécanismes d'endommagement, dont la liste a été établie par Selles [134]. Cette liste se résume à la diffusion des rayons X aux petits et grands angles, les interactions lumière-matière, la microscopie électronique et la tomographie aux rayons X, cette dernière étant la plus utilisée récemment. Bien que difficilement applicables aux polymères renforcés de fibres courtes, ajoutons à titre de curiosité les études novatrices de Groo *et al.* [139] qui a greffé du graphène piézoélectrique dans des interplis de composites à fibres longues pour suivre l'endommagement en fatigue en mesurant la résistance de l'échantillon.

Les endommagements s'initient et croissent en priorité dans les zones à fortes concentrations de contraintes. Des disparités de niveau et de type de contraintes très importantes existent dans les matériaux non renforcés [140], un phénomène qui est accru par la présence de renforts favorisant un état de contrainte hydrostatique [81]. Les fibres – et plus particulièrement les

bouts de fibre, de par leur géométrie et l'absence d'ensimage, ainsi que les croisements de fibres – génèrent des concentrations de contrainte.

Plusieurs types d'endommagement ont été recensés dans un enchaînement récent d'études par microtomographie Synchrotron en traction et fatigue [141–145] (Fig. 1.14) :

- Les cavités, des vides de taille nanométrique à micrométrique, dont l'amorçage est estimé se produire au niveau d'extrémités de chaînes polymères [146] ;
- La fibrillation (*crazing*), qui correspond à la création de fibrilles. La fibrillation est peu observée dans les matériaux semi-cristallins, en particulier dans le polyamide [134] ;
- Les ruptures de fibres, qui consistent en une rupture généralement totale d'une fibre ;
- Les ruptures à l'interface fibre-matrice qui peuvent être de nature adhésive ou cohésive. Les ensimages industriels permettant une bonne adhésion entre la fibre et la matrice, la décohésion est majoritairement de nature cohésive, c'est-à-dire qu'une petite couche de matrice reste liée à la fibre tout au long de celle-ci [147]. Le terme de décohésion, bien qu'abusif de ce point de vue, sera conservé par la suite au vu de son utilisation dans la littérature. Quand une interface est présente, la rupture de l'interface en bout de fibres est cependant adhésive du fait de l'absence d'ensimage au niveau de la coupe des fibres ;
- Les endommagements en bout de fibres ;
- Les micro-fissures, qui sont des endommagements longs d'au moins une dizaine de micromètres, de rapport de forme élevé et orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation.

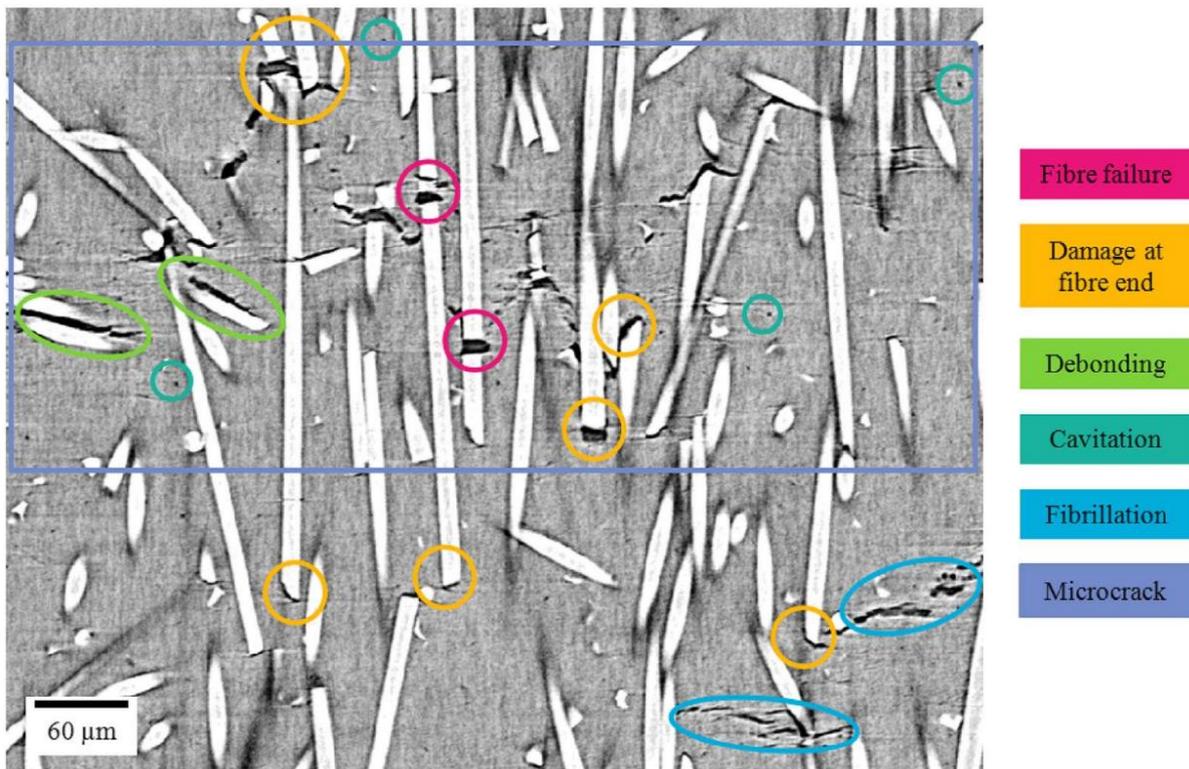


Fig. 1.14 Clichés en microtomographie d'échantillons proches de la rupture en fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, la contrainte étant parallèle aux fibres, dans [141].

La même étude a permis de déterminer que l'endommagement en fatigue est systématiquement amorcé par de la cavitation. A l'aide d'un montage expérimental faisant subir à une éprouvette des contraintes en compression équivalentes aux contraintes en traction classiques, Pawlak *et al.* a établi que l'absence de cavitation lors de la sollicitation de PA 6 permet de retarder la sortie du domaine linéaire et la rupture [148], prouvant l'importance de la cavitation dans les mécanismes d'endommagement et de rupture du matériau.

L'accumulation de ces endommagements s'effectue globalement tout au long de l'essai [141] et peut micro-fissurer le sphérolite dans la direction de l'orientation de son noyau. Les sphérolites adjacents aux bouts de fissures correspondent à des zones de fortes contraintes – alternativement en compression et en traction lors d'essais de fatigue, même à $R > 0$ [149] – dans lesquels l'endommagement s'accumule, ce qui mène à la propagation de la fissure de sphérolite en sphérolite [150] (Fig. 1.15).

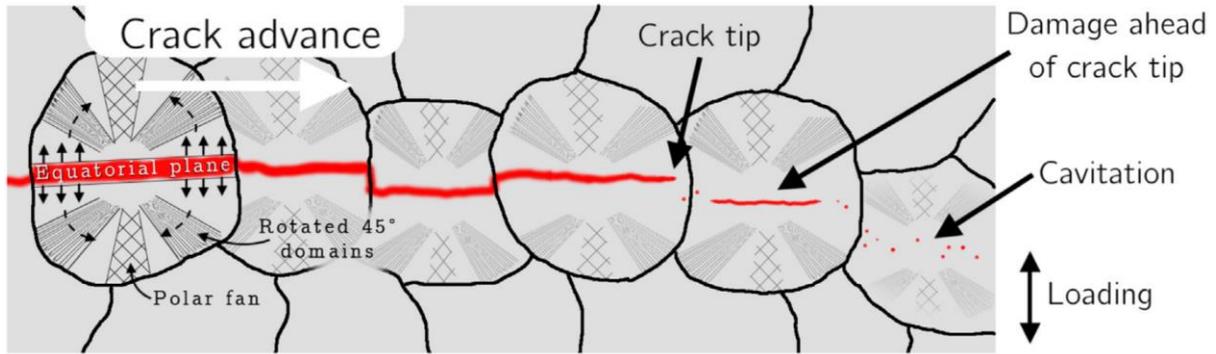


Fig. 1.15 Schéma de propagation d'une fissure de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes au sein de sphérolites, dans [150].

1.3.3 Paramètres clés

De nombreux paramètres impactant la durée de vie en fatigue d'un matériau ne sont pas détaillés ici car non pertinents pour notre étude. Nous pouvons citer l'orientation des fibres, quantifiée par le critère de Tsai-Hill [50,151,152], la géométrie de l'éprouvette, la présence d'entailles qui permet de distinguer l'influence de l'initiation et de la propagation de fissures [152–154], le rapport de charges R [154,155], la présence de soudure [151] ou encore la multiaxialité du chargement [156]. Seuls les paramètres les plus importants pour l'étude sont présentés ici.

1.3.3.1 Température

Une augmentation de la température d'essai apporte de la mobilité aux chaînes qui leur permet de s'affranchir plus facilement des liaisons faibles comme les liaisons hydrogène. Cette mobilité moléculaire modifie le comportement viscoélastique du matériau, facilitant la déformation mais diminuant la contrainte qu'il peut supporter [157]. Bien que l'augmentation de la mobilité des chaînes diminue la quantité d'endommagements créés par cycles pour des valeurs de contrainte-déformation maximales données, la durée de vie (nombre de cycles à rupture pour un niveau de contrainte donnée) des matériaux diminue avec l'augmentation de la température [158]. Les effets de température sont moins importants pour les matériaux renforcés puisque les déformations à chaque cycle sont plus faibles que pour la matrice pure [159].

Même à température extérieure fixée, la température de l'échantillon augmente au cours de l'essai du fait de l'énergie dissipée à chaque cycle qui induit un auto-échauffement (Fig. 1.16).

L'auto-échauffement peut être calculé à partir des paramètres des essais, en particulier la fréquence et l'amplitude de contrainte [47,160]. Une augmentation de la température de 10°C ou plus diminue la durée de vie du matériau jusqu'à un facteur 3 pour des thermoplastiques renforcés ou non [161], voire un auto-échauffement encore plus faible pour des matériaux renforcés proches de leur T_g [162].

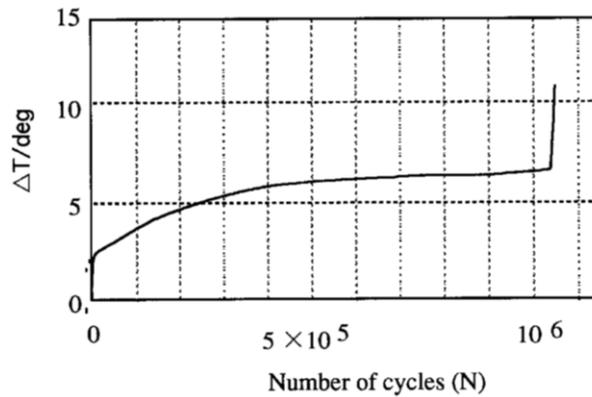


Fig. 1.16 Évolution de l'augmentation de température en fonction du nombre de cycles au cours d'un essai de fatigue sur PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [160].

1.3.3.2 Fréquence

L'effet le plus apparent d'un changement de fréquence est la variation de l'auto-échauffement de l'échantillon au cours de l'essai [160]. La diminution de la fréquence entraîne une diminution de l'énergie dissipée au cours d'un cycle, donc diminue l'auto-échauffement et augmente la durée de vie comme vu à la section 1.3.3.1. Une diminution de la fréquence augmente cependant le temps d'essai, et surtout augmente l'influence de la composante de fluage dans l'apparition et la croissance d'endommagements [163].

Comme pour la température, les effets de fréquence sont moins importants dans les matériaux renforcés, en particulier pour une matrice polyamide, puisque les déformations par cycles sont plus faibles [164]. Zhou et Mallick [151] ont déterminé que la fréquence permettant le meilleur compromis entre auto-échauffement et fluage était autour de 2 Hz (Fig. 1.17). Les effets de fréquence sont faibles dans la gamme utilisée par la suite, entre 0,5 et 2 Hz.

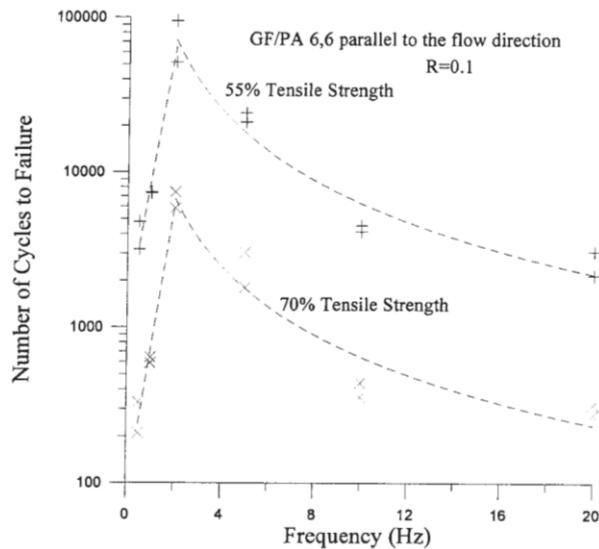


Fig. 1.17 Effet de la fréquence d'essai sur la durée de vie en fatigue de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, dans [151].

1.3.3.3 Hygrométrie

Le polyamide absorbe une grande quantité d'eau dans sa phase amorphe (voir 1.2.1.1) qui empêche les liaisons hydrogène de s'établir entre les chaînes, déplace la T_g vers de plus faibles valeurs (*i.e.* « plastification » dans le sens du physico-chimiste) et modifie ainsi son comportement mécanique.

L'impact de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques et les mécanismes d'endommagement du PA 6,6 renforcé soumis à divers essais mécaniques ont été étudiés en traction [165], en fluage [166], en fatigue en flexion trois points [167]. L'augmentation en RH entraîne une augmentation puis une diminution du module, une augmentation de la ductilité qui diminue la contrainte à rupture. Un taux de RH maximisant le module a été déterminé à 1 % d'eau en masse dans des essais de fatigue en flexion trois points [168]. Les variations de module sont majoritairement liées à la variation de la quantité d'eau mobile au sein du polyamide [63]. Pour les essais de fatigue, un minimum de vitesse de propagation de fissure est trouvé pour 2.5 % d'eau en masse (RH 30 %) [169,170]. Cette valeur est proche de la valeur pour laquelle chaque molécule d'eau peut former des liaisons hydrogènes avec exactement deux oxygènes de fonctions amides dans la phase amorphe pour un taux de cristallinité de 40 %, c'est-à-dire la valeur au-delà de laquelle l'eau absorbée devient mobile [57,167]. Ceci confirme l'importance de l'absorption d'eau mobile sur les propriétés en fatigue.

Les effets de l'eau et de la température peuvent être prédits sur une large gamme de température et de RH à partir de quelques essais expérimentaux [171].

1.3.4 Estimation de la durée de vie en fatigue

Les essais de fatigue sont longs : par exemple, atteindre 10^{11} cycles pour vérifier expérimentalement la limite d'endurance du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes demanderait 300 ans à 10 Hz [132]. De nombreux auteurs ont donc cherché à estimer la durée de vie en fatigue d'essais interrompus avant rupture. Santharam a effectué une revue poussée des différents critères développés à cet effet [172], résumée et comparée (Fig. 1.18).

- Des critères sur la contrainte maximale permettent d'estimer la durée de vie. Ces critères ne permettent cependant pas de prendre en compte l'effet du fluage cyclique, donc sont moins efficace pour des valeurs plus élevées de R . D'autre part ils ne permettent pas d'unifier les résultats d'essais pour différentes orientations ou fréquences d'essais ;
- Des critères basés sur l'énergie fournie ou dissipée par cycle en régime stationnaire, parfois associés à une analyse par l'auto-échauffement. Ces critères sont plus efficaces que les critères en contrainte maximale, mais possèdent les mêmes limitations ;
- Des critères sur la vitesse de déformation par cycle à l'état stationnaire. Ces critères prennent bien en compte le fluage cyclique, puisqu'ils sont proches du critère de Monkman-Grant en fluage [173]. A l'inverse des autres critères, c'est en l'absence de fluage cyclique que la vitesse de déformation par cycle ne permet pas d'évaluer la durée de vie d'un essai, donc pour R proche de -1 ;
- Des combinaisons de critères valides pour des rapports de charges négatifs et positifs, c'est-à-dire de critères en vitesse de déformation et en énergie.

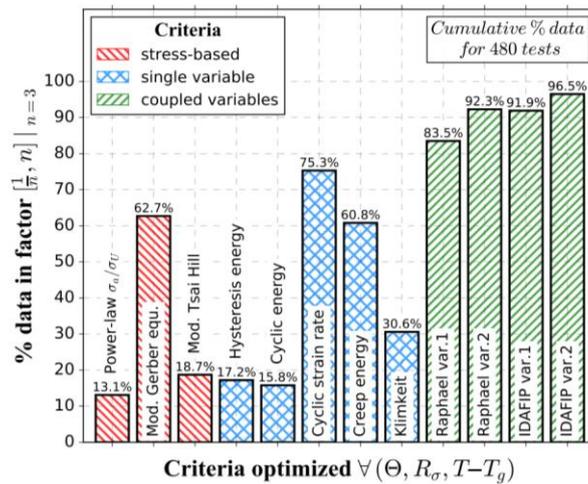


Fig. 1.18 Pourcentage de résultats de fatigue prédits dans une marge d'erreur de facteur 3 en fonction des différents critères pour des essais de fatigue sur des thermoplastiques renforcés de fibres courtes, dans [172].

Plusieurs articles sont parus depuis la publication de cette revue, en particulier sur l'impact de la température [174] et du vieillissement [175] sur un critère en énergie dissipée, sur le lien entre fluage et fatigue à faible durée de vie via un critère en vitesse de déformation et un critère sur l'endommagement [176] et sur les essais à très grands nombres de cycles [132].

1.4 Interactions vieillissement et propriétés mécaniques

La modification des propriétés chimiques et physico-chimiques altère directement les propriétés mécaniques du matériau. Une influence de la contrainte mécanique sur la cinétique des réactions de vieillissement est également possible. Le nombre d'études à ce sujet étant encore restreint pour les polymères, les résultats présentés ci-dessous concernent les semi-cristallins et non simplement les polyamides, avec ou sans renforts.

1.4.1 Impact de sollicitations mécaniques sur les cinétiques de vieillissement

Plusieurs études ont été réalisées sur ce sujet sans utiliser de vieillissement chimique, en particulier par l'équipe de Zhurkov sur des films précontraints, en étudiant la cinétique de scissions de chaînes au travers des radicaux associés au processus dit mécano-chimique, responsables de l'apparition d'endommagements [177–180]. Ce phénomène est plus important dans les PA 6 et PA 6,6 que dans le polypropylène car les chaînes-lien sont difficiles à extraire

des régions cristallines et sont donc plus propices à rompre, créant ainsi des radicaux [181] qui se décomposent en d'autres radicaux secondaires [182,183]. Il a établi que l'énergie d'activation de ces scissions était abaissée par l'application d'une contrainte selon la loi d'Arrhénius modifiée comme retranscrit dans l'équation 1.4 ci-dessous [177,184,185], la contrainte agissant comme un apport d'énergie thermique. Des résultats similaires ont été obtenus jusqu'à une contrainte limite, au-dessus de laquelle l'énergie d'activation n'était plus impactée par une variation de contrainte [186]. L'équation de Zhurkov est cependant un modèle empirique simple, qui ne donne au mieux qu'un premier aperçu de l'impact de la contrainte sur la scission des chaînes polymères. En particulier, ce formalisme est associé à un processus anaérobie et n'implique donc pas des mécanismes d'oxydation [187].

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_A - \alpha\sigma)}{RT}\right) \quad 1.4$$

avec K la constante cinétique de scission de chaîne, K_0 et E_A la constante d'Arrhénius et l'énergie d'activation correspondantes, α un paramètre cinétique expérimental, σ la contrainte appliquée, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Cette relation entre la contrainte locale et la cinétique de scission de chaînes a été appliquée aux réactions de dégradation chimique pour en vérifier l'efficacité. Des échantillons irradiés par ultraviolets (UV) semblent, comme attendu suivant l'équation 1.4, produire plus de radicaux sous sollicitation mécanique que des échantillons non sollicités [183,188,189]. A l'inverse, certains auteurs concluent que la contrainte n'a pas d'effet direct sur la formation de radicaux [190,191]. Popov *et al.* a établi que la contrainte distend les liens entre atomes, ce qui augmente la cinétique des réactions de vieillissement [192,193]. Cette conclusion a été affinée dans une étude ultérieure : à faibles déformations, la cinétique de réaction augmente avec la contrainte imposée ; à partir d'une déformation critique, l'endommagement du matériau est suffisant pour faire apparaître des micro-fissures et relaxer localement la matière, ce qui diminue la cinétique de réaction [194] (Fig. 1.19). D'autres auteurs constatent qu'une faible contrainte semble ralentir l'oxydation [195] et la période d'induction de certains polymères [196]. La sollicitation mécanique cyclique semble aussi modifier les cinétiques d'oxydation, bien que les essais aient été réalisés sur un élastomère [197]. Ghorbel *et al.* a constaté une accélération de la dégradation par hydrolyse sur du polycarbonate, et a émis l'hypothèse que l'application d'une contrainte modifiait les angles de valence et donc la gêne stérique vue par les molécules d'eau, avec pour effet la modification de l'énergie d'activation de la réaction [198].

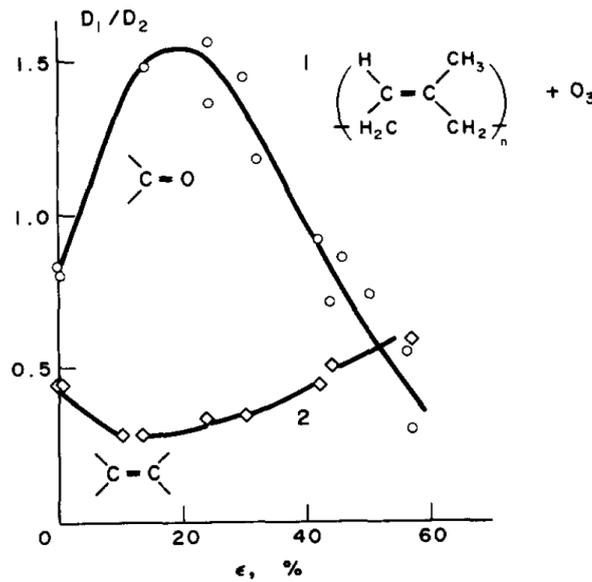


Fig. 1.19 Ratio des densités optiques, critères d'oxydation, en fonction de l'élongation d'un élastomère, soumis à de l'ozone, dans [193].

D'autres paramètres peuvent affecter l'impact de la contrainte sur la cinétique. Selon Liu *et al.*, des essais sous contrainte à basse température inhibent l'oxydation tandis que les mêmes essais à haute température l'accélèrent [199]. Enfin, l'impact de la contrainte sur ces cinétiques de réaction de vieillissement semble amoindri par la présence de renforts dans le matériau [200]. En conclusion, des résultats très différents ont été trouvés par les différents auteurs, même si la tendance semble indiquer une augmentation de la cinétique de réaction de vieillissement avec l'application d'une contrainte.

1.4.2 Impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques

La cohésion des polyamides est due à la présence de liaisons hydrogène et à l'enchevêtrements des chaînes dans la phase amorphe [201]. La ductilité des semi-cristallins sous leur T_g est due à la mobilité de leur phase amorphe, en particulier de l'extraction de la phase cristalline des chaînes faisant le lien entre les phases cristallines (molécules-lien) [14]. Des études ont postulé que la cavitation était initiée par un désenchevêtrement [148] voire par des ruptures de chaînes radicalaires [177]. Il est donc attendu que la modification de la longueur des chaînes polymères et de leur arrangement cristallin ait un impact sur les propriétés mécaniques.

1.4.2.1 Essais mécaniques après vieillissement

Le vieillissement chimique implique une fragilisation des polyamides avec ou sans renforts, donc une diminution de leur capacité de déformation, souvent accompagnée d'une légère augmentation du module [84]. Cette augmentation de module tend à augmenter la contrainte supportable par le matériau, tandis que la diminution de sa capacité de déformation tend à baisser cette contrainte. Ces changements sont dus uniquement aux modifications de masse molaire et de cristallinité induits par le vieillissement [124].

Si on considère qu'un vieillissement chimique par coupures de chaînes s revient à diminuer la masse molaire du polymère, avec $s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_n^0}$, avec M_n^0 la masse molaire initiale du polymère, il convient de s'intéresser à l'influence de la masse molaire sur le comportement mécanique. Il est connu qu'une diminution de masse molaire mène à la diminution de la déformation à rupture des semi-cristallins [202]. Pour les polyamides avec ou sans renforts, l'impact des changements de masses molaires sur les essais mécaniques, en particulier de traction, a déjà été étudié via la modification des conditions de synthèse [153,203], via l'hydrolyse [77,83,123] et via l'oxydation [126].

Les études traitant de l'influence d'un vieillissement chimique sur les propriétés en fatigue sont beaucoup moins nombreuses car plus difficile à mettre en œuvre. Des études ont été réalisées sur l'effet de la masse molaire sur la vitesse de propagation de fissure de fatigue sur des thermoplastiques renforcés après changement des conditions de synthèse [204–207] et hydrolyse [111]. La diminution de la masse molaire augmente la vitesse de propagation de fissure.

D'autres études ont utilisé le vieillissement par irradiation UV (sur du polyéthylène) [175,208] et par oxydation [118,209] (Fig. 1.20) et ont montré que le vieillissement – et en particulier la diminution de masse molaire – diminue la durée de vie. A noter l'étude de da Costa *et al.* sur des joints à base d'époxy, selon laquelle à durée d'exposition totale égale, plusieurs vieillissements éloignés dans le temps impactent plus les propriétés en fatigue qu'un seul vieillissement continu [210]. Cependant il est à noter ici que les modes de dégradation choisis dans ces études conduisent à des dégradations hétérogènes dans l'épaisseur.

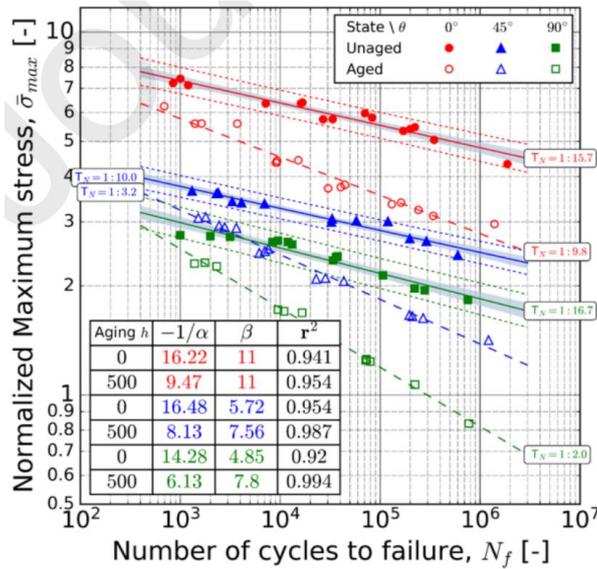


Fig. 1.20 Influence du vieillissement par oxydation sur les courbes de Wöhler à 200°C de PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, pour différentes orientations de fibres par rapport à la contrainte, dans [209].

Une attention toute particulière peut être portée aux études récentes de Lellinger *et al.* [118] et Alexis *et al.* [209], qui ont produit à notre connaissance les seules données de fatigue en traction-traction de PA 6,6 renforcé vieilli. Dans les deux cas, les échantillons sont épais de plusieurs millimètres et vieillis à l'air entre 170 et 200°C, ce qui mène à l'apparition d'une couche oxydée en surface. L'abatement de la durée de vie avec le temps de vieillissement est clair, cependant ce temps de vieillissement n'est pas relié aux propriétés physico-chimiques dans l'épaisseur ou à la vitesse d'oxydation.

En considérant un mode de dégradation homogène conduisant à une chute de masse molaire, il a été proposé qu'il existe une masse critique M_n^c en dessous de laquelle le thermoplastique ne subit aucune déformation plastique avant rupture : cette transition brutale est appelée la transition fragile-ductile, et a initialement été observée sur du polypropylène au cours de son oxydation [202]. Si la transition est brutale pour les polyamides non renforcés, elle est progressive pour les matériaux renforcés. La présence de fibres de verre limite les niveaux de déformations, empêchant une part importante de l'endommagement de la matrice, et permettant une diminution progressive du caractère ductile de l'échantillon avec la masse molaire [81,110]. Plusieurs définitions différentes de cette masse molaire critique sont utilisées dans la littérature, les plus fréquentes étant de faire correspondre cette masse molaire critique à l'abatement de la déformation ou de la contrainte à rupture par un facteur 2 en traction uniaxiale. Pour le PA 6,6

en particulier, les valeurs expérimentales de la masse molaire critique de fragilisation sont selon le critère utilisé autour de $21 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (division par 2 de la déformation à rupture) [78,81] et autour de $16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (division par 2 de la contrainte à rupture). Des résultats similaires sont obtenus pour du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, de $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ via la déformation à rupture [77,81] et de $13 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ via la contrainte à rupture [77,81,110]. Dans tous les cas, le rapport entre M_n^c et la masse molaire critique d'enchevêtrement M_e est compris entre 3 et 5 [211], ce qui est 10 fois plus faible que pour les semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique dont les propriétés mécaniques sont dictées par les enchevêtrements.

Dans le cas des composites à fibres courtes, Le Gac *et al.* ont estimé que puisqu'un paramètre physico-chimique (M_n) de la matrice régissait les propriétés mécaniques en traction du PA 6,6 avec et sans renforts, les mécanismes de fragilisation devraient être donc gouvernés essentiellement par la matrice et pas par l'interaction entre les fibres et la matrice [81]. Certains auteurs postulent cependant que l'interface fibres-matrice pourrait être un endroit d'attaque privilégié du vieillissement et que les décohésions fibre-matrice sont des endommagements plus fréquents après vieillissement [212].

La scission des chaînes au cours du vieillissement entraîne une diminution du nombre de molécules-lien entre les phases cristallines et la diminution de l'espacement interlamellaire (du fait de la chimi-cristallisation). Il a été proposé que la grandeur physico-chimique permettant de caractériser la fragilisation pouvait être l'espacement interlamellaire l_a , pour une valeur critique de 6 nm dans le cas du polyéthylène ou du PA11 [202,213]. En dessous de cette valeur, la contrainte ne peut pas être transférée de la phase amorphe à la phase cristalline [126]. l_a est cependant fortement lié à M_w et M_n [124]. Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins possédant une phase amorphe à l'état caoutchoutique, comme le polypropylène à température ambiante T_a , semblent régies par M_w puisque l'enchevêtrement est clé des propriétés mécaniques [213–216]. Le paramètre M_n est lui plus représentatif des propriétés mécaniques des polymères amorphes vitreux [217]. Le polyamide est un polymère semi-cristallin mais possédant une phase amorphe vitreuse à T_a , ce qui fait de M_n le paramètre sans doute le plus judicieux ici [81].

La chimi-cristallisation provoque également une densification du matériau, donc un phénomène de retrait et des contraintes résiduelles [38]. Le phénomène de retrait est aggravé par le départ de volatils issus de la dégradation des chaînes après scission. Les contraintes associées peuvent mener à la fissuration, principalement à partir de la surface de l'échantillon lorsqu'un gradient d'oxydation s'établit en régime oxydation limitée par la diffusion d'oxygène [111,218–220].

La fissuration de sphérolites a même été observée dans du PA 6,6 photo-irradié, les fissures s'initiant au niveau de leur noyau [99].

1.4.2.2 Essais mécaniques pendant le vieillissement

Les essais mécaniques couplés à un vieillissement chimique ont été étudiés de manière extensive dans le cas des matériaux métalliques, en particulier le couplage corrosion-fatigue, pendant lequel des dégradations chimiques et mécaniques successives mènent à une rupture anticipée par rapport aux mêmes dégradations simultanées [221]. Nous avons vu que des essais similaires sur des polymères sont beaucoup plus rares et leurs conclusions peu claires.

Comme vu au paragraphe 1.4.1, les coupures de chaînes sont corrélées à l'endommagement et à la rupture des matériaux polymères, ce qui laisse supposer une influence forte de la dégradation par vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polyamides. Les auteurs travaillant sur ce sujet [188–197] ont étudié l'effet d'irradiation UV sur des essais de relaxation de contrainte, principalement sur du polypropylène. L'irradiation UV a pour avantage d'être plus rapide que l'oxydation (ou l'hydrolyse, pour les polymères hydrolysables) dans les conditions usuelles d'essais en laboratoire mais pour inconvénient de générer une oxydation sur une faible épaisseur, typiquement 100 µm. Les essais de relaxation de contrainte permettent de ne pas avoir à inculquer de déplacement à l'échantillon, la fiabilité et faisabilité des essais mécaniques étant complexifiée par l'ajout d'enceintes permettant le vieillissement. La dégradation fragilise le matériau comme pour les essais successifs étudiés en 1.4.2.1, sans qu'aucun effet de couplage dû à la simultanéité de l'endommagement ne soit mis en avant [190]. Enfin on mentionnera, pour tenter d'être exhaustif, des essais de fatigue réalisés sous environnement entraînant une dégradation thermique ou hydrolytique. Liu *et al.* ont effectué des essais de fatigue sur des éprouvettes de styrène-butadiène-styrène soumises à de hautes températures et à de l'irradiation UV [197]. Comme attendu au vu du chapitre sur les essais successifs, la durée de vie en fatigue est diminuée par l'oxydation thermique ou UV. Fischer *et al.* ont réalisé des expériences similaires sur du PA renforcé de fibres de verre courtes, et observent une augmentation de la rapidité de propagation de fissure en fatigue, sans comparer leurs résultats à des essais de fatigue réalisés après vieillissement [222].

1.5 Conclusion

Les thermoplastiques renforcés occupent une part croissante des matériaux utilisés dans le secteur automobile, et le PA 6,6 fait partie des matrices les plus utilisées sur le marché. Leur

dégradation sous différentes sollicitations a donc déjà fait l'objet de nombreuses études scientifiques, en particulier pour les sollicitations classiques que sont le vieillissement dans l'eau, le vieillissement dans l'air et la fatigue. Les vieillissements dans l'eau et dans l'air provoquent la coupure de chaînes de polymères, respectivement par hydrolyse et par oxydation. Ces coupures ont pour effet principal d'altérer les propriétés mécaniques, ce qui a déjà été étudié via des tests de traction uniaxiale. Bien que les mécanismes d'endommagement en fatigue diffèrent des mécanismes à l'œuvre en traction uniaxiale, les études sur l'impact du vieillissement sur la durée de vie et l'endommagement en fatigue sont très récentes et rares. Aucune étude à notre connaissance ne relie avec précision les propriétés physico-chimiques après vieillissement et le comportement en fatigue correspondant. Les travaux portant sur l'effet de ces dégradations appliquées en simultané sur le comportement en mécanique sont tout aussi rares et limités à des résultats peu concluants. Enfin, si l'effet de l'application d'une contrainte cyclique sur les cinétiques de vieillissement a été étudié par plusieurs auteurs, leurs conclusions nous apparaissent peu claires.

Cette thèse a pour objectif de lier les évolutions des propriétés physico-chimiques induites par un vieillissement chimique du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes à leur durée de vie en fatigue. Le Chapitre 2 a pour objectif de présenter les matériaux et les méthodes utilisés au cours de nos travaux. Le Chapitre 3 caractérise les échantillons après vieillissement dans l'air et dans l'eau. Ces échantillons sont ensuite sollicités en fatigue jusqu'à rupture, et leur durée de vie en fatigue est corrélée aux propriétés physico-chimiques quantifiées précédemment. Le Chapitre 4 utilise les données obtenues au cours des essais de fatigue et *post mortem* pour comprendre l'impact du vieillissement sur les mécanismes d'endommagements en fatigue, et non uniquement sur la durée de vie. Enfin, le Chapitre 5 étudie les possibles effets de couplage lorsque ces mêmes vieillissements chimiques et sollicitations en fatigue sont réalisés simultanément.

1.6 Bibliographie

- [1] C. Marvel, Organic Chemistry: High Polymers. Editorial Board, RE BurK, H. Mark and GS Whitby. Volume I. Collected Papers of WH Carothers on High Polymeric Substances. By H. Mark and GS Whitby. Illustrated. xix+ 459 pp. New York: Interscience Publishers, Inc. 1940.
8.50.; Volume II. Physical Chemistry of High Polymeric Systems. By H. Mark. Illustrated. vii+345pp. New York: Interscience Publishers, Inc. 1940. 6.50., Science. 94 (1941) 258–259.

- [2] P. Matthies, W.F. Seydl, History and development of nylon 6, in: High Performance Polymers: Their Origin and Development, Springer, 1986: pp. 39–53.
- [3] V.R. Sastri, Engineering thermoplastics: acrylics, polycarbonates, polyurethanes, polyacetals, polyesters, and polyamides, *Plastics in Medical Devices*. (2010) 121–173.
- [4] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Science Advances*. 3 (2017) e1700782.
- [5] J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons, 1996.
- [6] Nathan M. Grigg, Thermo-Oxidative Degradation Of Polyamide 6, Thèse de doctorat, Queensland University of Technology, 2006.
- [7] J.B. Dym, *Injection molds and molding: a practical manual*, Springer Science & Business Media, 1987.
- [8] R.J. Palmer, U. by Staff, Polyamides, plastics, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. (2000).
- [9] U. Vaidya, K. Chawla, Processing of fibre reinforced thermoplastic composites, *International Materials Reviews*. 53 (2008) 185–218.
- [10] C. Colliard, Propriétés comparées des matériaux, MetalBlog. (n.d.). <https://metalblog.ctif.com/2021/12/06/proprietes-comparees-des-materiaux/#:~:text=Les%20mat%C3%A9riaux%20composites%20peuvent%20rivaliser,figurent%20les%20alliages%20de%20titane>. (accessed December 7, 2022).
- [11] B. Lánská, Thermo-oxidation of lactam-based polyamides with carboxylic end-groups. Decomposition of 6-hydroperoxy-6-hexanelactam in the presence of carboxylic acids, *European Polymer Journal*. 30 (1994) 197–204.
- [12] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 86 (2004) 309–321.
- [13] M. Fontanille, Y. Gnanou, M.J.-L. Six, *Chimie et physico-chimie des polymères-4e éd.*, Dunod, 2021.
- [14] O. Okamba Diogo, Thermo-oxydation des polyamides, Thèse de doctorat, ENSAM, 2015. <http://www.theses.fr/2015ENAM0002/document>.
- [15] R. Puffr, J. Šebenda, On the structure and properties of polyamides. XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides, in: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley Online Library, 1967: pp. 79–93.

- [16] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, M. Le Gall, P. Davies, Yield stress changes induced by water in polyamide 6: Characterization and modeling, *Polymer Degradation and Stability*. 137 (2017) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.003>.
- [17] J.C. Salamone, *Polymeric materials encyclopedia*, CRC press, 2020.
- [18] L.-T. Lim, I.J. Britt, M.A. Tung, Sorption and transport of water vapor in nylon 6, 6 film, *Journal of Applied Polymer Science*. 71 (1999) 197–206.
- [19] E. Mofakhami, S. Tencé-Girault, J. Perrin, M. Scheel, L. Gervat, C. Ovalle, L. Laiarinandrasana, B. Fayolle, G. Miquelard-Garnier, Microstructure-mechanical properties relationships in vibration welded glass-fiber-reinforced polyamide 66: A high-resolution X-ray microtomography study, *Polymer Testing*. 85 (2020) 106454. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106454>.
- [20] C.W. Bunn, E. Garner, W.L. Bragg, The crystal structures of two polyamides ('nylons'), *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 189 (1947) 39–68.
- [21] C. Fuller, The Investigation of Synthetic Linear Polymers by X-rays., *Chemical Reviews*. 26 (1940) 143–167.
- [22] A. Keller, A. Maradudin, Diffraction of x-rays by fibres consisting of small crystals: application of theory to polyamides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2 (1957) 301–311.
- [23] H.W. Starkweather Jr, P. Zoller, G.A. Jones, The heat of fusion of 66 nylon, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 22 (1984) 1615–1621.
- [24] H. Haberkorn, K. Illers, P. Simak, Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly (hexamethylene adipamide), *Polymer Bulletin*. 1 (1979) 485–490.
- [25] A. Feldman, E. Wachtel, G. Vaughan, A. Weinberg, G. Marom, The brill transition in transcrystalline nylon-66, *Macromolecules*. 39 (2006) 4455–4459.
- [26] V. Korshak, *Synthetic hetero-chain polyamides*, n.d.
- [27] J. Mark, *Polymer Handbook Data, Online Version*. Oxford University Press, Oxford. (1998).
- [28] E.L. Freire, Effets de vitesse et de transcrystallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes, PhD Thesis, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2016.
- [29] W.K. Kipnusu, E. Zhuravlev, C. Schick, F. Kremer, Homogeneous nucleation in polyamide 66, a two-stage process as revealed by combined nanocalorimetry and IR spectroscopy, *Colloid and Polymer Science*. (2022) 1–9.

- [30] F. Khoury, E. Passaglia, The morphology of crystalline synthetic polymers, in: *Treatise on Solid State Chemistry*, Springer, 1976: pp. 335–496.
- [31] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, G. Toth, G. Tegze, J. Warren, J. Douglas, Polycrystalline patterns in far-from-equilibrium freezing: a phase field study, *Philosophical Magazine*. 86 (2006) 3757–3778.
- [32] J. Magill, Review spherulites: A personal perspective, *Journal of Materials Science*. 36 (2001) 3143–3164.
- [33] N. Murthy, H. Minor, C. Bednarczyk, S. Krimm, Structure of the amorphous phase in oriented polymers, *Macromolecules*. 26 (1993) 1712–1721.
- [34] J.-P. Bailon, J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, Presses inter Polytechnique, 2000.
- [35] H.W. Starkweather Jr, J.F. Whitney, D.R. Johnson, Crystalline order in nylon 66, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1 (1963) 715–723.
- [36] I. Raphael, *Fatigue-fluage du Polyamide 6,6 renforcé*, Thèse de doctorat, ENSAM, 2019. <http://www.theses.fr/2019ENAM0048/document>.
- [37] J.M. Stouffer, H.W. Starkweather Jr, B.S. Hsiao, P. Avakian, G.A. Jones, Copolymer modification of nylon-6, 6 with 2-methylpentamethylenediamine, *Polymer*. 37 (1996) 1217–1228.
- [38] J.R. White, Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect, *Comptes Rendus Chimie*. 9 (2006) 1396–1408. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.008>.
- [39] K. Chawla, *Fibrous materials*. 1998, (n.d.).
- [40] S. Nagae, Y. Otsuka, Effect of sizing agent on corrosion of glass fibre reinforced plastics (GFRP) in water, *Journal of Materials Science Letters*. 15 (1996) 83–85.
- [41] A. Bergeret, L. Ferry, P. Ienny, Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 1315–1324. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.009>.
- [42] Y. Gabet, *Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique*, PhD Thesis, Université de Lyon, 2018.
- [43] S. Rudzinski, L. Häussler, C. Harnisch, E. Mäder, G. Heinrich, Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 42 (2011) 157–164.
- [44] E. Hassan, A. Elabid, E. Bashier, T. Elagib, The Effect of Carbon Fibers Modification on the Mechanical Properties of Polyamide Composites for Automobile Applications, *Mechanics of Composite Materials*. (2022) 1–10.

- [45] N. Sun, B. Zhu, X. Cai, L. Yu, X. Yuan, Y. Zhang, Enhanced Interfacial Properties of Carbon Fiber/Polyamide Composites by In-situ Synthesis of Polyamide 6 on Carbon Fiber Surface, *Applied Surface Science*. (2022) 153889.
- [46] E. Seignobos, Compréhension des mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide vierge et renforcé de fibres de verre, PhD Thesis, Lyon, INSA, 2009.
- [47] B. Esmaeillou, P. Ferreira, V. Bellenger, A. Tcharkhtchi, Fatigue behavior of polyamide 66/glass fiber under various kinds of applied load, *Polymer Composites*. 33 (2012) 540–547. <https://doi.org/10.1002/pc.22185>.
- [48] F. Folgar, C.L. Tucker III, Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 3 (1984) 98–119.
- [49] G.B. Jeffery, The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 102 (1922) 161–179.
- [50] A. Bernasconi, P. Davoli, A. Basile, A. Filippi, Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6, *International Journal of Fatigue*. 29 (2007) 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.04.001>.
- [51] C. Regrain, Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6: étude expérimentale et modélisation, PhD Thesis, Citeseer, 2009.
- [52] Julie Dausseins, Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs, ENSAM, 2015.
- [53] M. Broudin, P.-Y. Le Gac, V. Le Saux, C. Champy, G. Robert, P. Charrier, Y. Marco, Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory, *European Polymer Journal*. 67 (2015) 326–334.
- [54] J.L. Thomason, J.Z. Ali, The dimensional stability of glass–fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 40 (2009) 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.017>.
- [55] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [56] V. Venoor, J.H. Park, D.O. Kazmer, M.J. Sobkowicz, Understanding the effect of water in polyamides: a review, *Polymer Reviews*. 61 (2021) 598–645.
- [57] P.E. Bretz, R.W. Hertzberg, J.A. Manson, Influence of absorbed moisture on fatigue crack propagation behaviour in polyamides, *Journal of Materials Science*. 16 (1981) 2061–2069.
- [58] A. Fick, On liquid diffusion, *Journal of Membrane Science*. 100 (1995) 33–38.

- [59] V.S. Chevali, D.R. Dean, G.M. Janowski, Effect of environmental weathering on flexural creep behavior of long fiber-reinforced thermoplastic composites, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 2628–2640.
- [60] L. Monson, M. Braunwarth, C. Extrand, Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes, *Journal of Applied Polymer Science*. 107 (2008) 355–363.
- [61] M. Arhant, P.-Y. Le Gac, M. Le Gall, C. Burtin, C. Briançon, P. Davies, Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 133 (2016) 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001>.
- [62] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins, *Journal of Composite Materials*. 12 (1978) 118–131.
- [63] L. Silva, S. Tognana, W. Salgueiro, Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide, *Polymer Testing*. 32 (2013) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2012.10.003>.
- [64] D. Gueribiz, F. Jacquemin, S. Fréour, A moisture diffusion coupled model for composite materials, *European Journal of Mechanics - A/Solids*. 42 (2013) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2013.04.008>.
- [65] I. Carrascal, J. Casado, J. Polanco, F. Gutiérrez-Solana, Absorption and diffusion of humidity in fiberglass-reinforced polyamide, *Polymer Composites*. 26 (2005) 580–586.
- [66] S.P. Subramanian, M.A. Imam, P. Prabhakar, Fiber packing and morphology driven moisture diffusion mechanics in reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*. 226 (2021) 109259.
- [67] C. Humeau, P. Davies, F. Jacquemin, An experimental study of water diffusion in carbon/epoxy composites under static tensile stress, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 107 (2018) 94–104.
- [68] R.J. Hernandez, Effect of water vapor on the transport properties of oxygen through polyamide packaging materials, in: *Water in Foods*, Elsevier, 1994: pp. 495–507.
- [69] C. El-Mazry, M.B. Hassine, O. Correc, X. Colin, Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 22–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.002>.
- [70] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, 2009.

- [71] M.C. Celina, A. Quintana, Oxygen diffusivity and permeation through polymers at elevated temperature, *Polymer*. 150 (2018) 326–342. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.047>.
- [72] J.A. Hernández, G. Pavón, M.A. García, Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics, *Journal of Food Engineering*. 45 (2000) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00033-9).
- [73] P. Gijssman, W. Dong, A. Quintana, M. Celina, Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 130 (2016) 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.024>.
- [74] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, 1997.
- [75] A. Williams, Dilute acid-catalyzed amide hydrolysis: efficiency of the N-protonation mechanism, *Journal of the American Chemical Society*. 98 (1976) 5645–5651.
- [76] T.M. Alam, Solution ¹⁷O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6, *Polymer*. 44 (2003) 6531–6536. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.003>.
- [77] B. Ledieu, *Vieillessement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforcé fibres de verre courtes pour l'application boîte à eau de radiateur de refroidissement moteur*, Thèse de doctorat, ENSAM, 2010.
- [78] C. El-Mazry, O. Correc, X. Colin, A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 1049–1059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003>.
- [79] D. Heikens, P. Hermans, H. Veldhoven, Kinetics of the acid hydrolysis of cyclic oligomers from nylon 6 and nylon, 6, 6, *Makromolekulare Chemie*. 30 (1959) 154–168.
- [80] N.J. Andrew Meyer Yao Lin, David Kranbuehl, Characterizing and Modeling the Hydrolysis of Polyamide-11 in a pH 7 Water Environment, *Macromolecules*. 35 (2002) 2784–2798. <https://doi.org/10.1021/ma010541o>.
- [81] P.-Y. Le Gac, B. Fayolle, Impact of fillers (short glass fibers and rubber) on the hydrolysis-induced embrittlement of polyamide 6.6, *Composites Part B: Engineering*. 153 (2018) 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.028>.
- [82] J.L. Thomason, Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-reinforced polyamide 66, *Polymer Composites*. 28 (2007) 344–354. <https://doi.org/10.1002/pc.20312>.

- [83] A. Bergeret, I. Pires, M.P. Foulc, B. Abadie, L. Ferry, A. Crespy, The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime, *Polymer Testing*. 20 (2001) 753–763. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00030-7).
- [84] Z.A.M. Ishak, J.P. Berry, Hygrothermal aging studies of short carbon fiber reinforced nylon 6.6, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 2145–2155. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070511306>.
- [85] R. Bernstein, D.K. Derzon, K.T. Gillen, Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal–oxidative degradation and its interaction with hydrolysis, *Polymer Degradation and Stability*. 88 (2005) 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.020>.
- [86] R. Bernstein, K.T. Gillen, Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 1471–1479. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.018>.
- [87] Q. Deshoules, M.L. Gall, C. Dreanno, M. Arhant, D. Priour, P.Y.L. Gac, Chemical coupling between oxidation and hydrolysis in polyamide 6 - A key aspect in the understanding of microplastic formation, *Polymer Degradation and Stability*. 197 (2022) 109851. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109851>.
- [88] E. Linde, N.H. Giron, M.C. Celina, Diffusion-limited hydrolysis in polymeric materials, *Polymer Degradation and Stability*. 204 (2022) 110095. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110095>.
- [89] S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, Thermal decomposition of aliphatic nylons, *Polymer International*. 48 (1999) 532–557. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199907\)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R).
- [90] M.C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2419–2429. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024>.
- [91] E. Richaud, O. Okamba Diogo, B. Fayolle, J. Verdu, J. Guilment, F. Fernagut, Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 1929–1939. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.012>.
- [92] W. Sharkey, W. Mochel, Mechanism of the photooxidation of amides, *Journal of the American Chemical Society*. 81 (1959) 3000–3005.
- [93] C. Do, E. Pearce, B. Bulkin, H. Reimschuessel, FT–IR spectroscopic study on the thermal and thermal oxidative degradation of nylons, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 25 (1987) 2409–2424.

- [94] J. Tamblyn, G. Newland, Induction period in the aging of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 9 (1965) 2251–2260.
- [95] J. Lemaire, R. Arnaud, J.-L. Gardette, The role of hydroperoxides in photooxidation of polyolefins, polyamides and polyurethane elastomers, *Pure and Applied Chemistry*. 55 (1983) 1603–1614.
- [96] I. Levantovskaya, B. Kovarskaya, G. Dralyuk, M. Neiman, Mechanism of thermal oxidative degradation of polyamides, *Polymer Science USSR*. 6 (1964) 2089–2095.
- [97] T. Karstens, V. Rossbach, Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and polyamide 6, 6. Structure of UV/VIS-active chromophores, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. 191 (1990) 757–771.
- [98] W. Dong, P. Gijssman, Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 1054–1062. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.030>.
- [99] P. Thanki, C. Ramesh, R. Singh, Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66, *Polymer*. 42 (2001) 535–538.
- [100] P. Cerruti, C. Carfagna, Thermal-oxidative degradation of polyamide 6, 6 containing metal salts, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 2405–2412.
- [101] P.-A. Eriksson, P. Boydell, K. Eriksson, J.-A. Månson, A.-C. Albertsson, Effect of thermal-oxidative aging on mechanical, chemical, and thermal properties of recycled polyamide 66, *Journal of Applied Polymer Science*. 65 (1997) 1619–1630.
- [102] A.I. Chernukhina, G.A. Gabrielyan, Thermal stabilization of aliphatic polyamides and fibres based on them. A review, *Fibre Chem*. 25 (1994) 468–473. <https://doi.org/10.1007/BF00550788>.
- [103] O. Okamba-Diogo, F. Fernagut, J. Guilment, F. Pery, B. Fayolle, E. Richaud, Thermal stabilization of polyamide 11 by phenolic antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 179 (2020) 109206.
- [104] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J.C.M. de Bruijn, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 569–583. <https://doi.org/10.1007/BF00445968>.
- [105] M. Pliquet, M. Rapeaux, F. Delange, D. Bourgoigne, J.L. Gardette, S. Therias, P.O. Bussiere, Multiscale analysis of thermal degradation of polyamide 6,6 - Influence of temperature on oxygen diffusion-limited oxidation profiles, *Polymer Degradation and Stability*. 192 (2021) 109695. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109695>.

- [106] G. Ahlblad, D. Forsström, B. Stenberg, B. Terselius, T. Reitberger, L.-G. Svensson, Oxidation profiles of polyamide 6,6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR, *Polymer Degradation and Stability*. 55 (1997) 287–293. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00164-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00164-4).
- [107] L. Sang, C. Wang, Y. Wang, Z. Wei, Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites—comparison of carbon and glass fibres, *RSC Advances*. 7 (2017) 43334–43344.
- [108] E. Linde, F. Nilsson, M. Barrett, M.S. Hedenqvist, M.C. Celina, Time- and feedback-dependent DLO phenomena in oxidative polymer aging, *Polymer Degradation and Stability*. 189 (2021) 109598.
- [109] D. Cribbs, A.A. Ogale, Hydrolytic degradation of nylon 66 pile carpet fibers, *Textile Research Journal*. 73 (2003) 98–104.
- [110] K.J. Geretschläger, G.M. Wallner, Aging characteristics of glass fiber-reinforced polyamide in hot water and air, *Polymer Composites*. 39 (2018) 997–1005. <https://doi.org/10.1002/pc.24070>.
- [111] M. Arhant, E. Lolive, T. Bonnemains, P. Davies, A study of pure hydrolysis of carbon fibre reinforced polyamide 6 composites tested under mode I loading, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 152 (2022) 106719. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106719>.
- [112] M. Arhant, M.L. Gall, P.-Y.L. Gac, Fracture test to accelerate the prediction of polymer embrittlement during aging – Case of PET hydrolysis, *Polymer Degradation and Stability*. 196 (2022) 109848. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109848>.
- [113] N. Chaupart, G. Serpe, J. Verdu, Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis, *Polymer*. 39 (1998) 1375–1380. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00414-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00414-X).
- [114] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominet, J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water, *Polymer*. 43 (2002) 6439–6447. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00583-9).
- [115] S. Maiza, X. Lefebvre, N. Brusselle-Dupend, M.-H. Klopffer, L. Cangémi, S. Castagnet, J.-C. Grandidier, Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging, *Journal of Applied Polymer Science*. 136 (2019) 47628.
- [116] P. Dang, M. Werth, R. Marchioni, J. Mason, Thermoplastic materials in oil and gas applications: 30 years experience with polyamide 11 from offshore production to onshore distribution, (2004).

- [117] I. Merdas, F. ThomINETTE, J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis, *Polymer Degradation and Stability*. 79 (2003) 419–425. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00358-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00358-0).
- [118] D. Lellinger, I. Alig, H. Oehler, K. Rode, F. Malz, L.M. Herkenrath, J.Y. Youn, 8 - Accelerated thermal aging of thermoplastic materials for the motor compartment: Characterization, degradation model and lifetime prediction, in: C.C. White, M.E. Nichols, J.E. Pickett (Eds.), *Service Life Prediction of Polymers and Coatings*, William Andrew Publishing, 2020: pp. 117–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818367-0.00008-4>.
- [119] D. Forsström, B. Terselius, Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00122-6).
- [120] N. Pavlov, G. Kudrjajtseva, I. Abramova, V. Vasiljeva, L. Zezina, L. Kazaryan, Structural and chemical changes in aliphatic polyamides during artificial ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 24 (1989) 389–397.
- [121] D. Chionna, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montaudo, A. Turturro, Thermal oxidation products of nylon 6 determined by MALDI-TOF mass spectrometry, *Macromolecular Rapid Communications*. 22 (2001) 524–529. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20010401\)22:7%3C524::AID-MARC524%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20010401)22:7%3C524::AID-MARC524%3E3.0.CO;2-B).
- [122] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation—Kinetic modeling, *Polymer Degradation and Stability*. 120 (2015) 76–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.005>.
- [123] M. Arhant, E. Lolive, T. Bonnemains, P. Davies, Fatigue crack growth properties of carbon-polyamide 6 thermoplastic composites using a multi- ΔG control method, *Engineering Fracture Mechanics*. 252 (2021) 107825. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2021.107825>.
- [124] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *Journal of Materials Science*. 43 (2008) 6999–7012. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3005-3>.
- [125] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation, *Polymer*. 82 (2016) 49–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025>.
- [126] Q. Deshouilles, M. Le Gall, C. Dreanno, M. Arhant, G. Stoclet, D. Priour, P. Le Gac, Origin of embrittlement in Polyamide 6 induced by chemical degradations: Mechanisms and

governing factors, *Polymer Degradation and Stability*. 191 (2021) 109657. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109657>.

[127] P. Curtis, M. Bader, J. Bailey, The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres, *Journal of Materials Science*. 13 (1978) 377–390.

[128] J. Thomason, The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6, *Composites Science and Technology*. 59 (1999) 2315–2328.

[129] A. A. Griffith, The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*. 221 (1921) 163–198.

[130] V. Fabre, Étude de l'endommagement en fatigue d'un composite thermoplastique à fibres courtes: cas du polyamide 6, 6 renforcé de fibres de verre courtes, PhD Thesis, Paris, ENMP, 2015.

[131] M.I. Kohan, *Nylon plastics*, Wiley, 1973.

[132] J. Krummenacker, Investigations on the high cycle fatigue strength of short glass fiber reinforced polyamide 66, *BoD–Books on Demand*, 2022.

[133] I. Raphael, N. Saintier, H. Rolland, G. Robert, L. Laiarinandrasana, A mixed strain rate and energy based fatigue criterion for short fiber reinforced thermoplastics, *International Journal of Fatigue*. 127 (2019) 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.06.003>.

[134] N. Selles, Cavitation et rupture du Polyamide 6 sous état de contrainte multiaxial en traction monotone, fluage et fatigue. Dialogue entre imagerie 3D et modélisation par éléments finis., PhD Thesis, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2017.

[135] M. Riddell, G. Koo, J. O'Toole, Fatigue mechanisms of thermoplastics, *Polymer Engineering & Science*. 6 (1966) 363–368.

[136] P.B. Bowden, R.J. Young, Deformation mechanisms in crystalline polymers, *Journal of Materials Science*. 9 (1974) 2034–2051. <https://doi.org/10.1007/BF00540553>.

[137] A. Pawlak, A. Galeski, A. Rozanski, Cavitation during deformation of semicrystalline polymers, *Progress in Polymer Science*. 39 (2014) 921–958.

[138] W. Van Paepegem, J. Degrieck, A new coupled approach of residual stiffness and strength for fatigue of fibre-reinforced composites, *International Journal of Fatigue*. 24 (2002) 747–762.

[139] L. Groo, J. Nasser, D. Inman, H. Sodano, Fatigue damage tracking and life prediction of fiberglass composites using a laser induced graphene interlayer, *Composites Part B: Engineering*. 218 (2021) 108935.

- [140] V. Vettegren, I. Novak, K.J. Friedland, Overstressed interatomic bonds in stressed polymers, *International Journal of Fracture*. 11 (1975) 789–801.
- [141] H. Rolland, N. Saintier, I. Raphael, N. Lenoir, A. King, G. Robert, Fatigue damage mechanisms of short fiber reinforced PA66 as observed by in-situ synchrotron X-ray microtomography, *Composites Part B: Engineering*. 143 (2018) 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.051>.
- [142] H. Rolland, N. Saintier, G. Robert, Damage mechanisms in short glass fibre reinforced thermoplastic during in situ microtomography tensile tests, *Composites Part B: Engineering*. 90 (2016) 365–377. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.12.021>.
- [143] H. Rolland, N. Saintier, P. Wilson, J. Merzeau, G. Robert, In situ X-ray tomography investigation on damage mechanisms in short glass fibre reinforced thermoplastics: Effects of fibre orientation and relative humidity, *Composites Part B: Engineering*. 109 (2017) 170–186. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.043>.
- [144] M.F. Arif, N. Saintier, F. Meraghni, J. Fitoussi, Y. Chemisky, G. Robert, Multiscale fatigue damage characterization in short glass fiber reinforced polyamide-66, *Composites Part B: Engineering*. 61 (2014) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.01.019>.
- [145] F. Cosmi, A. Bernasconi, Micro-CT investigation on fatigue damage evolution in short fibre reinforced polymers, *Composites Science and Technology*. 79 (2013) 70–76.
- [146] C.B. Bucknall, *Toughened plastics*, Springer, 1977.
- [147] I. Hanhan, M.D. Sangid, Damage propagation in short fiber thermoplastic composites analyzed through coupled 3D experiments and simulations, *Composites Part B: Engineering*. 218 (2021) 108931.
- [148] A. Pawlak, A. Galeski, Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity, *Macromolecules*. 38 (2005) 9688–9697. <https://doi.org/10.1021/ma050842o>.
- [149] P.E. Bretz, R.W. Hertzberg, J.A. Manson, Mechanisms of fatigue damage and fracture in semi-crystalline polymers, *Polymer*. 22 (1981) 1272–1278. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90145-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90145-2).
- [150] I. Raphael, N. Saintier, G. Robert, J. Béga, L. Laiarinandrasana, On the role of the spherulitic microstructure in fatigue damage of pure polymer and glass-fiber reinforced semi-crystalline polyamide 6.6, *International Journal of Fatigue*. 126 (2019) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.04.036>.

- [151] Y. Zhou, P. Mallick, Fatigue performance of an injection-molded short E-glass fiber-reinforced polyamide 6, 6. I. Effects of orientation, holes, and weld line, *Polymer Composites*. 27 (2006) 230–237. <https://doi.org/10.1002/pc.20182>.
- [152] A. Bernasconi, F. Cosmi, E. Zappa, Combined effect of notches and fibre orientation on fatigue behaviour of short fibre reinforced polyamide, *Strain*. 46 (2010) 435–445.
- [153] R.W. Nunes, J.R. Martin, J.F. Johnson, Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers, *Polymer Engineering & Science*. 22 (1982) 205–228. <https://doi.org/10.1002/pen.760220402>.
- [154] C.M. Sonsino, E. Moosbrugger, Fatigue design of highly loaded short-glass-fibre reinforced polyamide parts in engine compartments, *International Journal of Fatigue*. 30 (2008) 1279–1288. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2007.08.017>.
- [155] P. Mallick, Y. Zhou, Effect of mean stress on the stress-controlled fatigue of a short E-glass fiber reinforced polyamide-6, 6, *International Journal of Fatigue*. 26 (2004) 941–946. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2004.02.003>.
- [156] A. Berrehili, Comportement cyclique et tenue en fatigue sous chargement multiaxial d'un polyéthylène: expériences et critère d'endurance, PhD Thesis, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers, 2010.
- [157] V. Zilvar, Influence of temperature on fatigue behavior of poly-6-caprolactam, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 5 (1971) 273–284.
- [158] J. Montesano, Z. Fawaz, K. Behdinin, C. Poon, Fatigue damage characterization and modeling of a triaxially braided polymer matrix composite at elevated temperatures, *Composite Structures*. 101 (2013) 129–137.
- [159] N. Jia, V.A. Kagan, Effects of time and temperature on the tension-tension fatigue behavior of short fiber reinforced polyamides, *Polymer Composites*. 19 (1998) 408–414.
- [160] K. Handa, A. Kato, I. Narisawa, Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide, *Journal of Applied Polymer Science*. 72 (1999) 1783–1793.
- [161] S. Mortazavian, A. Fatemi, S.R. Mellott, A. Khosrovaneh, Effect of cycling frequency and self-heating on fatigue behavior of reinforced and unreinforced thermoplastic polymers, *Polymer Engineering & Science*. 55 (2015) 2355–2367.
- [162] J. Jang, H. Pang, J.-H. Choi, J.-M. Cho, W.-R. Yu, Determination of critical testing frequency of the short fiber-reinforced plastics for efficient fatigue test, *Polymer Composites*. 43 (2022) 768–781. <https://doi.org/10.1002/pc.26408>.
- [163] M.G. Wyzgoski, G.E. Novak, D.L. Simon, Fatigue fracture of nylon polymers, *Journal of Materials Science*. 25 (1990) 4501–4510. <https://doi.org/10.1007/BF00581115>.

- [164] M.G. Wyzgoski, G.E. Novak, Fatigue fracture of nylon polymers, *Journal of Materials Science*. 26 (1991) 6314–6324. <https://doi.org/10.1007/BF02387810>.
- [165] A. Launay, Y. Marco, M. Maitournam, I. Raoult, Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time-dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide, *Mechanics of Materials*. 56 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2012.08.008>.
- [166] M.W. Keller, B.D. Jellison, T. Ellison, Moisture effects on the thermal and creep performance of carbon fiber/epoxy composites for structural pipeline repair, *Composites Part B: Engineering*. 45 (2013) 1173–1180.
- [167] S. Barbouchi, V. Bellenger, A. Tcharkhtchi, Ph. Castaing, T. Jollivet, Effect of water on the fatigue behaviour of a pa66/glass fibers composite material, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2181–2188. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1011-x>.
- [168] D. Valentin, F. Paray, B. Guetta, The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced Pa66 composites: a study of the effect of water absorption on their mechanical properties, *Journal of Materials Science*. 22 (1987) 46–56.
- [169] P.E. Bretz, R.W. Hertzberg, J.A. Manson, Influence of absorbed moisture on fatigue crack propagation behaviour in polyamides, *Journal of Materials Science*. 16 (1981) 2061–2069.
- [170] M.T. Hahn, R.W. Hertzberg, J.A. Manson, L.H. Sperling, The influence of temperature and absorbed water on the fatigue crack propagation in nylon-6,6, *Polymer*. 27 (1986) 1885–1888. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90176-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90176-X).
- [171] Q.C. Bourgogne, V. Bouchart, P. Chevrier, Prediction of the Wöhler curves of short fibre reinforced composites considering temperature and water absorption, *Materials Today Communications*. 33 (2022) 104655.
- [172] P. Santharam, Y. Marco, V. Le Saux, M. Le Saux, G. Robert, I. Raoult, C. Guévenoux, D. Taveau, P. Charrier, Fatigue criteria for short fiber-reinforced thermoplastic validated over various fiber orientations, load ratios and environmental conditions, *International Journal of Fatigue*. 135 (2020) 105574.
- [173] N.J.G. F. C. Monkman, *Proc. Am. Soc. Test. Mat.* 56 (1956) 593–620.
- [174] N. Fouchier, C. Nadot-Martin, E. Conrado, A. Bernasconi, S. Castagnet, Fatigue life assessment of a Short Fibre Reinforced Thermoplastic at high temperature using a Through Process Modelling in a viscoelastic framework, *International Journal of Fatigue*. 124 (2019) 236–244.

- [175] H. Lamnii, M.N. Abdelaziz, G. Ayoub, X. Colin, U. Maschke, Experimental investigation and modeling attempt on the effects of ultraviolet aging on the fatigue behavior of an LDPE semi-crystalline polymer, *International Journal of Fatigue*. 142 (2021) 105952. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105952>.
- [176] S. Gillet, T. Jacopin, S. Joannès, N. Bedrici, L. Laiarinandrasana, Short-term creep and low cycle fatigue unified criterion for a hybridised composite material, *International Journal of Fatigue*. 155 (2022) 106571.
- [177] S.N. Zhurkov, V.A. Zakrevskiy, V.E. Korsukov, V.S. Kuksenko, Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 10 (1972) 1509–1520. <https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100808>.
- [178] K. DeVries, On the use of electron paramagnetic resonance in fracture mechanics, in: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley Online Library, 1971: pp. 325–341.
- [179] A. Peterlin, Molecular mechanism of chain rupture in strained crystalline polymers, *The Journal of Physical Chemistry*. 75 (1971) 3921–3929.
- [180] D.J.M. A. V. Tobolsky R.B. Mesrobian, *Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates*, American Chemical Society. 72 (1950) 1942–1952.
- [181] J. Becht, H. Fischer, Elektronenspinresonanz-, Differentialthermoanalyse- und Molekulargewichtsuntersuchungen an mechanisch beanspruchten Kunststoff-Fäden, *Kolloid-Zeitschrift Und Zeitschrift Für Polymere*. 240 (1970) 766–774. <https://doi.org/10.1007/BF02160073>.
- [182] V. Zakrevskii, V. Baptizmanskii, E. Tomashevskii, *Fizika Tverdogo Tela* 10, 1699 (1968), *Soviet Physics-Solid State*. 10 (1968) 1341–1345.
- [183] T. Nagamura, K. Fukitani, M. Takayanagi, Radical formation during tensile deformation of highly drawn crystalline poly[p-(2-hydroxyethoxy)benzoic acid] fibers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 13 (1975) 1515–1532. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130806>.
- [184] S. Zhurkov, V. Korsukov, Atomic mechanism of fracture of solid polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 12 (1974) 385–398.
- [185] P. Graham, C. Robinson, C. Henderson, Analysis of dilatational failure of heterogeneous materials by reaction rate theory, *International Journal of Fracture Mechanics*. 5 (1969) 57–62.

- [186] J. Czerný, Thermo-oxidative and photo-oxidative aging of polypropylene under simultaneous tensile stress, *Journal of Applied Polymer Science*. 16 (1972) 2623–2632. <https://doi.org/10.1002/app.1972.070161015>.
- [187] J. White, *The Use of the Zhurkov Equation to Describe Polymer Ageing Processes*, in: *Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials*, Springer, 2001: pp. 475–481.
- [188] A.V. Shyichuk, Stavychna D.Y., J.R. White, Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 72 (2001) 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00015-5).
- [189] G. Scott, Mechano-chemical degradation and stabilization of polymers, *Polymer Engineering & Science*. 24 (1984) 1007–1020. <https://doi.org/10.1002/pen.760241302>.
- [190] Karin Jacobson, *Oxidation of Stressed Polymers as Studied by Chemiluminescence*, Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology, 1999.
- [191] J. LEMAIRE, Predicting polymer durability, *Chemtech*. 26 (1996) 42–47.
- [192] A.A. Popov, B.E. Krisyuk, N.N. Blinov, G.E. Zaikov, On the effect of stress on oxidative destruction of polymers. The action of ozone on polyolefines, *European Polymer Journal*. 17 (1981) 169–173. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(81\)90051-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(81)90051-3).
- [193] A.A. Popov, N.N. Blinov, B.E. Krisyuk, G.E. Zaikov, Oxidative destruction of polymers under mechanical load, *European Polymer Journal*. 18 (1982) 413–420. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(82\)90178-1](https://doi.org/10.1016/0014-3057(82)90178-1).
- [194] A.A. Popov, N.N. Blinov, B.E. Krisyuk, G.E. Zaikov, Oxidative destruction of polymers under stress, *Polymer Degradation and Stability*. 7 (1984) 33–39. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(84)90028-4).
- [195] R. Baumhardt-Neto, M.-A. De Paoli, Photo-oxidation of polypropylene under load, *Polymer Degradation and Stability*. 40 (1993) 53–58.
- [196] L. Peeva, S. Evtimova, Effect of mechanical stress on oxidation of polymers, *European Polymer Journal*. 20 (1984) 1049–1051. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90127-7).
- [197] J.C. Yuxin Liu Guangxian Li, Xiaolin Liu, Xia Liao, Qi Yang, Effect of combined fatigue and chemical aging conditions on the mechanical property, structure, and morphology of styrene-butadiene-styrene elastomer, *Journal of Elastomers and Plastics*. (2014). <https://doi.org/10.1177%2F0095244314534098>.
- [198] I. Ghorbel, N. Akele, F. ThomINETTE, P. SpITERI, J. Verdu, Hydrolytic aging of polycarbonate. II. Hydrolysis kinetics, effect of static stresses, *Journal of Applied Polymer Science*. 55 (1995) 173–179.

- [199] Q. Liu, H. Yang, J. Zhao, S. Liu, L. Xia, P. Hu, Y. Lv, Y. Huang, M. Kong, G. Li, Acceleratory and inhibitory effects of uniaxial tensile stress on the photo-oxidation of polyethylene: Dependence of stress, time duration and temperature, *Polymer*. 148 (2018) 316–329. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.045>.
- [200] B. O'donnell, J. White, Stress-accelerated photo-oxidation of polypropylene and glass-fibre-reinforced polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 44 (1994) 211–222.
- [201] M. Messiha, A. Frank, F. Arbeiter, G. Pinter, How hydrogen bonds influence the slow crack growth resistance of polyamide 12, *Polymer*. 239 (2022) 124437.
- [202] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene, *Polymer*. 45 (2004) 4323–4330. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.069>.
- [203] T. Bessell, D. Hull, J. Shortall, The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6, *Journal of Materials Science*. 10 (1975) 1127–1136.
- [204] J. Karger-Kocsis, Effects of processing induced microstructure on the fatigue crack propagation of unfilled and short fibre-reinforced PA-6, *Composites*. 21 (1990) 243–254.
- [205] P.E. Bretz, R.W. Hertzberg, J.A. Manson, The effect of molecular weight on fatigue crack propagation in nylon 66 and polyacetal, *Journal of Applied Polymer Science*. 27 (1982) 1707–1717. <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270527>.
- [206] J.A. Sauer, G.C. Richardson, Fatigue of polymers, *International Journal of Fracture*. 16 (1980) 499–532. <https://doi.org/10.1007/BF02265215>.
- [207] G. Pitman, I. Ward, The molecular weight dependence of fatigue crack propagation in polycarbonate, *Journal of Materials Science*. 15 (1980) 635–645.
- [208] H. Lamnii, M. Nait-Abdelaziz, G. Ayoub, J.-M. Gloaguen, U. Maschke, B. Mansoor, Effect of UV Ageing on the fatigue life of bulk polyethylene, in: *MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences, 2018: p. 08002.
- [209] F. Alexis, S. Castagnet, C. Nadot-Martin, G. Robert, P. Havet, Effect of severe thermo-oxidative aging on the mechanical behavior and fatigue durability of short glass fiber reinforced PA6/6.6, *International Journal of Fatigue*. 166 (2023) 107280.
- [210] J. da Costa, A. Akhavan-Safar, E. Marques, R. Carbas, L. da Silva, The influence of cyclic ageing on the fatigue performance of bonded joints, *International Journal of Fatigue*. 161 (2022) 106939.
- [211] S. Wu, Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends, *Polymer Engineering & Science*. 30 (1990) 753–761.

- [212] I. Ksouri, O. De Almeida, N. Haddar, Long term ageing of polyamide 6 and polyamide 6 reinforced with 30% of glass fibers: physicochemical, mechanical and morphological characterization, *Journal of Polymer Research*. 24 (2017) 1–12.
- [213] M. Kennedy, A. Peacock, L. Mandelkern, Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene, *Macromolecules*. 27 (1994) 5297–5310.
- [214] A. Van der Wal, J. Mulder, H. Thijs, R. Gaymans, Fracture of polypropylene: 1. The effect of molecular weight and temperature at low and high test speed, *Polymer*. 39 (1998) 5467–5475.
- [215] K. Jordens, G. Wilkes, J. Janzen, D. Rohlfing, M. Welch, The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes, *Polymer*. 41 (2000) 7175–7192.
- [216] M. Avella, R. Dell'Erba, E. Martuscelli, G. Ragosta, Influence of molecular mass, thermal treatment and nucleating agent on structure and fracture toughness of isotactic polypropylene, *Polymer*. 34 (1993) 2951–2960.
- [217] C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, C.-Y. Hui, Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers: from the molecular to the continuum scale, *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*. (2001) 53–136. https://doi.org/10.1007/3-540-45141-2_2.
- [218] N. Pavlov, G. Kudryavtseva, I. Abramova, V. Vasil'eva, L. Zezina, L. Kazaryan, Physical transformations and change in mechanical properties on thermal ageing of aliphatic polyamides, *Polymer Science USSR*. 29 (1987) 967–973.
- [219] X. Colin, A. Mavel, C. Marais, J. Verdu, Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites, *Journal of Composite Materials*. 39 (2005) 1371–1389.
- [220] X.-F. Wei, K.J. Kallio, S. Bruder, M. Bellander, H.-H. Kausch, U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, Diffusion-limited oxidation of polyamide: Three stages of fracture behavior, *Polymer Degradation and Stability*. 154 (2018) 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.024>.
- [221] C. Blanc, I. Aubert, *Mechanics-Microstructure-Corrosion Coupling: Concepts, Experiments, Modeling and Cases*, Elsevier, 2019.
- [222] J. Fischer, P.R. Bradler, M.H. Akhras, G.M. Wallner, R.W. Lang, Influence of Hot Chlorinated Water and Stabilizer Package on the Fatigue Crack Growth Resistance of Glass Fiber Reinforced Polyamide, *Polymers*. 10 (2018) 829.

Chapitre 2 :

Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux et les différents outils expérimentaux utilisés pour les caractériser. Nous développerons particulièrement les techniques mises au point spécifiquement dans le cadre de cette thèse.

2.1 Choix des éprouvettes

2.1.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont des éprouvettes et plaques de PA 6,6 renforcé de 30 % de fibres de verre courtes, de grade Technyl® A 218 V30, fourni par Domo Chemicals. Les fibres de verre courtes sont de type E, avec des longueurs de fibres entre 20 et 800 μm (Fig. 2.9.a) pour un diamètre de 11 μm . La matrice polyamide est de grade industriel stabilisé contre l'oxydation [1]. Les haltères et une partie des plaques utilisées sont chargées en noir de carbone. La fraction massique de fibres a été vérifiée par analyse thermo-gravimétrique (ATG), sur une machine Q50 de TA Instruments, menant à une valeur de 31 ± 2 % de fibres en masse. Le grade du matériau étant un grade commercial pour l'automobile, il est considéré que l'ensimage n'est pas détérioré par les conditions d'exposition modérées utilisées pour le vieillissement de la matrice.

Les plaques et les haltères sont réalisées en presse à injecter par Domo Chemicals. Le temps de résidence pendant le processus d'injection est de 82 s, dans un moule d'une température entre 280 et 300°C. La pression d'injection est de 940 bars, la pression de maintien de 350 bars, et le temps de refroidissement est de 10 s.

Les dimensions des plaques sont $360 \times 100 \times 3.26$ mm³. Cette géométrie possède une microstructure peau-coque-cœur, ou *skin-shell-core*, due aux courants d'injection [2]. Les fibres au niveau de la peau, sur les 50 μm les plus proches de la surface, sont orientées aléatoirement du fait du refroidissement brutal au contact du moule. Les fibres du cœur, sur les 300 μm centraux, sont orientées perpendiculairement à la direction d'injection. Les fibres de la coque, sur le reste de l'épaisseur, sont orientées dans la direction de l'injection. L'orientation

des fibres ayant un impact majeur sur les propriétés mécaniques globales des matériaux renforcés, des haltères ISO-527-2/1A (Fig. 2.1) ont été préférées pour les tests mécaniques.

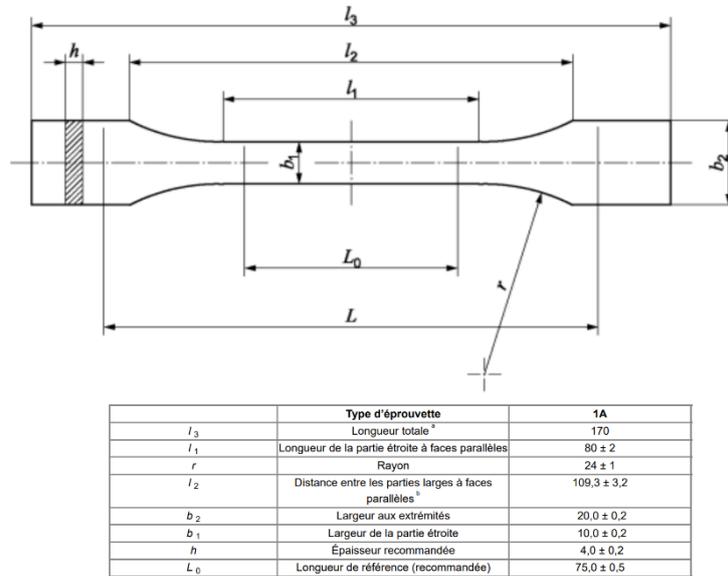


Fig. 2.1 Dimensions des éprouvettes ISO 527-2/1A, en millimètres, d'après [3].

La géométrie des haltères injectées ISO-527 est telle que la couche de cœur est très limitée, ce qui permet de considérer qu'en dehors des couches de peau, les fibres sont toutes orientées dans la direction de l'injection. Cette hypothèse est vérifiée par les clichés de tomographie, les analyses en question étant décrites dans la partie 2.5.3.2. Leur zone utile est de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. Des plaques injectées de dimension $300 \times 100 \times 3,24 \text{ mm}^3$ ont également été utilisées pour les tests physico-chimiques avant et après vieillissement – gravimétrie, ATG, FTIR, GPC, DSC, SAXS-WAXS – et pour les tests de micro-indentation, à l'exception des tests sur échantillons vieillis 2 000 h à l'air à 180°C . Les haltères ont été utilisées pour tous les tests de traction uniaxiale et de fatigue.

2.1.2 Conditionnement

Les matériaux sont conditionnés avant sollicitation mécanique en traction et en fatigue, puis conservés dans des sacs en aluminium étanches.

Avant sollicitation à température ambiante, les matériaux sont conditionnés à une humidité relative (RH) de 50 %, en les soumettant à un cycle industriel fourni par Domo : 70°C à RH = 62 % jusqu'à stabilisation de la masse, puis une semaine à 23°C à RH = 50 %.

Avant sollicitation à 180°C dans l'air, les matériaux sont conditionnés autour de RH = 0 % en les soumettant 24 h à 180°C .

Avant sollicitation à 80°C dans l'eau, les matériaux sont conditionnés autour de RH = 100 % en les soumettant à RH = 100 % à 80°C jusqu'à stabilisation de la masse.

2.1.3 Enrobage et microtome

La caractérisation des gradients de propriétés en fonction de l'épaisseur a nécessité de découper des tranches parallèles à la surface. Pour ce faire, des sous-échantillons de 8*30*4 mm³ ont été découpés via un mécatome, puis enrobés à froid dans des résines époxy. L'enrobage a été réalisé sur la partie basse des échantillons, de sorte que la résine n'arrive pas à hauteur des épaisseurs découpées par la suite. Des lamelles parallèles à la surface oxydée de 50 µm ont ensuite été découpées (Fig. 2.2) grâce à un microtome Leica MR 2255, en utilisant une lame de tungstène TC65 orientée à 45°. Une partie non significative de l'extrême surface des échantillons est perdue lors des phases d'approche et de réglage du parallélisme à la surface. Les épaisseurs de ces couches sont ensuite vérifiées au pied à coulisse micrométrique et à l'aide d'une jauge de longueur expérimentale Heidenhain.

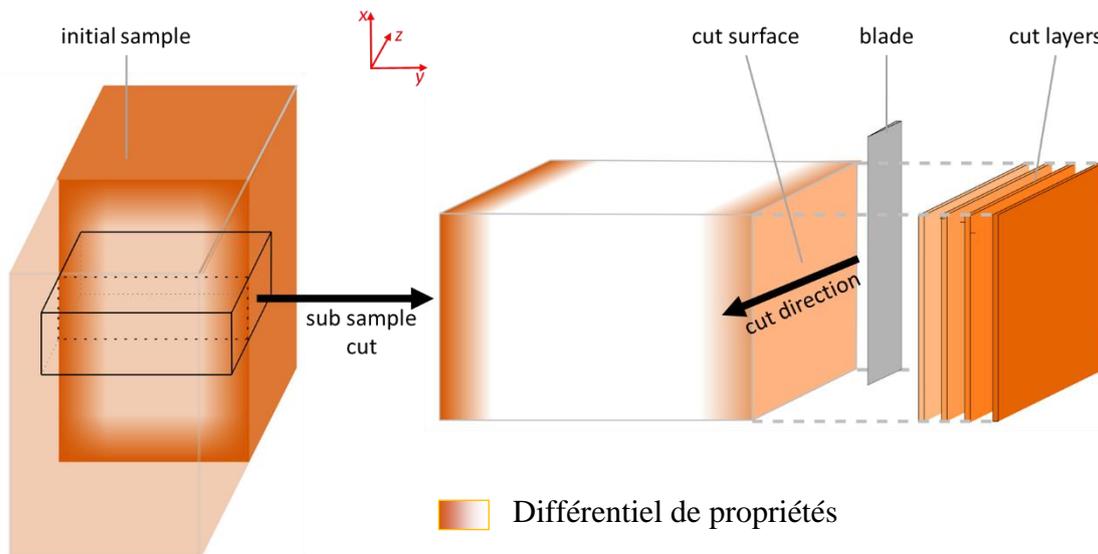


Fig. 2.2 Schéma de la découpe de couches minces au microtome à partir d'échantillons avec un gradient de propriétés.

2.2 Vieillissement

2.2.1 Vieillissement dans l'eau

Le vieillissement dans l'eau a été réalisé dans des bains JBN18 (Grant Instruments) d'eau distillée à 80°C non agitée, à pression atmosphérique. La température de 80°C a été choisie pour éviter toute dégradation potentielle des fibres de verre [4].

2.2.2 Vieillissement dans l'air

Le vieillissement dans l'air a été réalisé dans des étuves ventilées Etuve Performance AP 60 de la marque Eratis à 180°C, à pression atmosphérique.

2.3 Caractérisation physico-chimique

2.3.1 Gravimétrie

La masse et l'épaisseur des échantillons ont été suivies au cours des vieillissements dans l'eau et dans l'air. A la sortie des enceintes de vieillissement, étuves ou bains-marie, les échantillons ont été séchés et refroidis quelques minutes avant d'être pesés sur une balance de précision, et les épaisseurs mesurées en trois points distincts via un pied à coulisse.

2.3.2 Spectroscopie infrarouge

Des échantillons de 50 μm préalablement découpés au microtome suivant le protocole décrit en 2.1.3 ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier-transform infrared FTIR*) en transmission, après nettoyage à l'éthanol. Les essais ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer Frontier, avec une résolution de 4 cm^{-1} et 8 cycles de scans sur une gamme de nombre d'onde entre 650 et 4000 cm^{-1} . Plusieurs rayons infrarouges polychromatiques dont les fréquences sont réglées par un interféromètre de Michelson traversent successivement l'échantillon. La quantité de lumière absorbée par longueur d'onde est déterminée à l'aide d'une transformée de Fourier. Les longueurs d'onde absorbées dans ce domaine infrarouge correspondent à des modes de vibration de la liaison entre deux atomes, et dépendent donc principalement du type de liaison et des atomes impliqués. Entre deux et trois scans à différentes positions de l'échantillon sont réalisés pour chaque point présenté dans la suite de l'étude.

2.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La masse molaire ainsi que la dispersité des échantillons ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (gel permeation chromatography, GPC) par Nicolas Longieras chez PeakExpert, sur une machine Agilent Series 1100 Apparatus (Agilent Technologies) équipée d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel Waters 2414. Le protocole est tel que celui décrit en détails par Laun [5]. Brièvement, 10 mg d'échantillon est dissous dans 4 mL d'hexafluoroisopropanol. La solution obtenue est ensuite filtrée dans des membranes de polytetrafluoroéthylène de 0.2 μm d'épaisseur pour en extraire les fibres de verre, les colorants organiques et la fraction insoluble éventuelle. La solution filtrée est ensuite passée dans une colonne constituée d'un gel poreux, choisi de sorte que les interactions chimiques avec les molécules analysées soient très faibles, et que leur seul critère de rétention dans la colonne soit leur capacité à pénétrer ou non les pores. Les molécules de faible taille pénètrent plus de pores de la phase stationnaire et sortent plus tardivement, permettant un tri par volume hydrodynamique.

La corrélation entre volume des molécules de PA 6,6 et masse molaire est réalisé via une calibration du système à partir de standards de PMMA fournis par PSS GmbH, qu'on interpole via une fonction polynomiale d'ordre 5 entre 800 et $1.6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toutes les données de GPC exprimées par la suite sont donc des équivalents poly(méthyl méthacrylate) (PMMA).

Les échantillons des éprouvettes homogènes (non vieillis et hydrolysés) sont prélevés dans un sous-volume aléatoire des éprouvettes. Les éprouvettes oxydées étant hétérogènes dans l'épaisseur, les analyses GPC ont été réalisées sur des tranches découpées au microtome suivant le protocole décrit en 2.1.3. La présence d'insolubles a été quantifiée en faisant le rapport entre la concentration du chromatogramme et la concentration initiale.

2.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage

Les essais de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) apportent des informations sur la cristallinité et les propriétés thermiques d'un matériau (température de transition vitreuse et température de fusion). Ces essais ont été réalisés sur une machine Q1000 de TA Instruments calibrée avec de l'indium. Environ 6 mg de matériau sont placés dans des coupelles non-hermétiques (TA 900779.901 et TA 900786.901) dont le couvercle est percé. La coupelle est ensuite placée dans une cloche à vide mise sous vide et à 60°C pendant au moins 24 h, pour permettre l'évaporation d'eau via le trou du couvercle [6]. Après positionnement dans la DSC, la coupelle subit ensuite un cycle thermique constitué d'un

plateau de 2 min à 50°C, d'une chauffe de -30 à 300°C, puis d'un refroidissement et d'une seconde chauffe entre les mêmes valeurs de température, avec des valeurs absolues de pentes de 10°C·min⁻¹. Les quantités de chaleur affiliées à ces évolutions de température sont mesurées et normalisées par les mêmes mesures sur une capsule vide. Un flux d'azote constant de 50 mL·min⁻¹ est appliqué.

Le taux de cristallinité χ_c est déterminé via la relation classique donnée en équation 2.1 :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \quad 2.1$$

avec ΔH_m l'enthalpie de fusion de la matrice, c'est-à-dire l'aire sous le pic d'enthalpie lors de la première chauffe, $\Delta H_m^0 = 255.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ l'enthalpie de fusion du PA 6,6 100 % cristallin [7], et $w = 0.7$ le ratio massique de matrice par rapport aux fibres.

2.3.5 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X aux petits et grands angles (small-angle X-ray scattering, SAXS, et wide-angle X-ray scattering, WAXS) permet d'obtenir des données complémentaires à la DSC concernant la cristallinité d'un matériau. Les essais ont été réalisés par Sylvie Tencé-Girault au CERDATO d'Arkema sur une machine Xenocs Nano-inXider SW en mode transmission, permettant une analyse simultanée SAXS et WAXS. La microsource de rayons X est une GeniX3D paramétrée à 50 kV et 0.6 mA (30 W), avec un rayonnement Cu K α de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Les rayons X sont diffusés au contact des nuages électroniques du matériau, puis récupérés par deux détecteurs Pilatus (Dectris), l'un en SAXS et l'autre en WAXS [8]. La diffusion donne des informations sur la gamme de longueurs d'ondes correspondantes – en WAXS sur la distance interatomique, et en SAXS sur la distance entre lamelles cristallines. L'acquisition prend en compte les motifs de diffusion couvrant un angle d'azimut ψ de plus de 180° et un angle de Bragg 2θ entre 0.15 et 62°. Les données 2D corrigées des SAXS et WAXS sont intégrées azimutalement grâce au logiciel de réduction de données Foxtrot (version 3.4.9) [9], puis normalisées par le nombre de photons transmis. Après soustraction de la ligne de base (spectre sans échantillon), les profils SAXS et WAXS ont été traités pour extraire les valeurs structurelles quantitatives. Le vecteur de diffusion q est déduit de l'angle de Bragg en suivant l'équation 2.2 :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad 2.2$$

La longue période de la lamelle cristalline L est obtenue via le spectre SAXS, à partir de la position du pic de corrélation $q^2 \cdot I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion, en utilisant l'équation 2.3 :

$$L = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad 2.3$$

Les résultats de WAXS ont été analysés pour $2\theta > 5^\circ$ via le logiciel Fityk 0.9.8. Ce logiciel permet de décomposer un spectre WAXS en ses contributions cristallines et amorphes. Les pics cristallins sont associés aux pics fins, tandis que les pics amorphes sont associés aux pics plus larges. Le taux de cristallinité en masse χ_c est calculé à partir de l'équation 2.4 :

$$\chi_c = \frac{A_c}{w \cdot (A_c + A_a)} \quad 2.4$$

où A_c est l'aire sous les pics cristallins et A_a est l'aire sous le halo amorphe.

2.4 Essais mécaniques

2.4.1 Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés suivant le standard ISO-527-2, qui permet de se placer dans des conditions quasi-statiques, sur une machine Instron électro-mécanique 5969 équipée d'une cellule de force de 50 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La déformation est déterminée à partir d'un extensomètre mécanique d'écartement 50 mm. La contrainte utilisée lors des calculs est la contrainte de l'ingénieur, c'est-à-dire la force divisée par la section utile initiale de l'éprouvette.

2.4.2 Micro-indentation

Des tests d'indentation ont été effectués sur des échantillons de PA 6,6 non renforcés vieillissés sous les mêmes conditions que les matériaux renforcés décrits en 2.2.2. Le microindenteur utilisé est un modèle MHT de AntonPaar/CSM, avec des résolutions de force de 0.3 mN et de déplacement de 0.3 nm. Un indenteur en diamant de forme sphéro-conique de diamètre $50 \mu\text{m}$ est utilisé. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0.33, peu importe les échantillons considérés, donc en négligeant l'impact éventuel du vieillissement.

L'indenteur est enfoncé dans l'échantillon à une vitesse de $800 \text{ mN} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à une charge maximale de 400 mN est utilisée, conduisant à une taille moyenne d'empreinte d'environ $50 \mu\text{m}$. Cette charge maximale a été déterminée comme le meilleur compromis pour une bonne

précision de mesure tout en limitant la déformation plastique pendant l'essai. La charge maximale est appliquée pendant 15 secondes, pour que la pénétration atteigne l'équilibre. L'indenteur est ensuite éloigné de l'échantillon à $800 \text{ mN}\cdot\text{min}^{-1}$. La force appliquée et la profondeur de pénétration sont enregistrées tout au long de l'essai.

2.4.3 Fatigue

Les essais de fatigue sont des essais impliquant une sollicitation cyclique, ici uniquement en traction. Au moins 20 points déplacement/force par cycle sont nécessaires pour reconstruire proprement les boucles d'hystérésis, et les essais sont trop longs pour que les données de tous les cycles soient enregistrées et analysées. Pour tous les essais de fatigue, la déformation utilisée est déterminée à partir du déplacement de la traverse divisé par la longueur utile initiale de l'éprouvette. La géométrie normalisée de l'éprouvette, une procédure spécifique de repositionnement des éprouvettes à l'identique pour chaque essai et des mesures par extensométrie lors de précédentes études permettent d'assurer un très faible écart entre la déformation réelle de la zone utile et celle obtenue par le déplacement machine. La contrainte utilisée est à nouveau la contrainte de l'ingénieur.

2.4.3.1 Essais à température ambiante, à l'air

Les essais à température ambiante ont été réalisés sur une machine électro-mécanique Bose Electroforce contrôlée en force, équipée d'une cellule de force de 7.5 kN. Cette machine portera par la suite la dénomination « machine A ».

La fréquence d'essais est modulée entre 0.5 et 3 Hz pour limiter l'auto-échauffement de l'échantillon et limiter le temps d'essai, tout en conservant un intervalle assez faible pour négliger les effets de fréquence. Certaines éprouvettes pré-oxydées 2000 h à 180°C ont été sollicitées à des fréquences plus hautes, jusqu'à 10 Hz, la contrainte appliquée étant faible. La température de la salle d'essais, cruciale à $\text{RH} = 50\%$ puisque proche de la T_g de la matrice, a été maintenue à $23^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$. La température en surface d'échantillon a été suivie par caméra thermique à infrarouge FLIR, ce qui a permis de vérifier que l'auto-échauffement n'a pas dépassé 10°C (Fig. 2.3). Le rapport de charge $R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$ a été maintenu constant à 0.1, ce qui permet de minimiser les effets du fluage tout en maintenant l'éprouvette en traction tout au long de l'essai. Il a été vérifié dans des études précédentes que les temps caractéristiques d'essais n'entraînaient pas de modification significative du RH. Le nombre de cycles à rupture est désigné N_R .

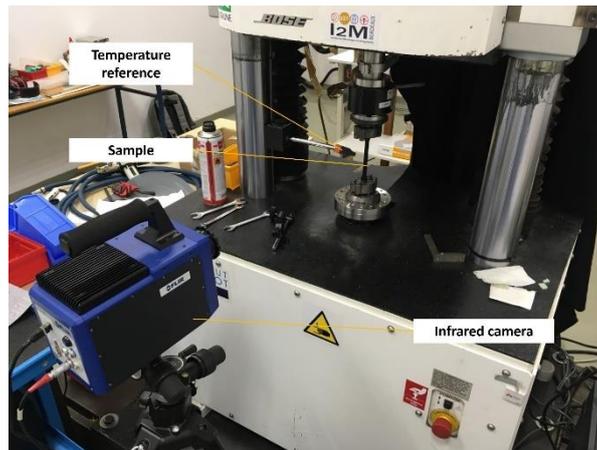


Fig. 2.3 Cliché du montage expérimental pour la machine A.

2.4.3.2 Essais en température, à l'air

Deux machines similaires ont été utilisées pour les essais à l'air à 180°C.

La première est une machine de fatigue hydraulique MTS Systems 831 Elastomer Test System contrôlée en force, équipée d'une cellule de force de 10 kN et de mors auto-serrants. Cette machine portera par la suite la dénomination « Machine B ». Le four associé est un modèle Instron. La température du four a été maintenue à 180°C à l'aide d'un thermocouple scotché à l'éprouvette pour prendre en compte l'auto-échauffement de l'échantillon.

La deuxième est également une machine de fatigue hydraulique MTS Systems Landmark 370.10 contrôlée en force. Elle est équipée d'une cellule de force de 100 kN et de mors pneumatiques Grip TH175-10 et des mâchoires pyramidales associées TH175-10-BP6. Cette machine portera par la suite la dénomination « Machine C ». Le four associé est un modèle de Pyrox Thermique Matériaux. La température du four a été maintenue à 180°C à l'aide d'un thermocouple placé à quelques millimètres de l'éprouvette. L'échauffement de la machine et en particulier de la cellule de force est limité via un système de refroidissement adapté à la machine à ce dessein et usiné à l'atelier de l'ENSAM Bordeaux.

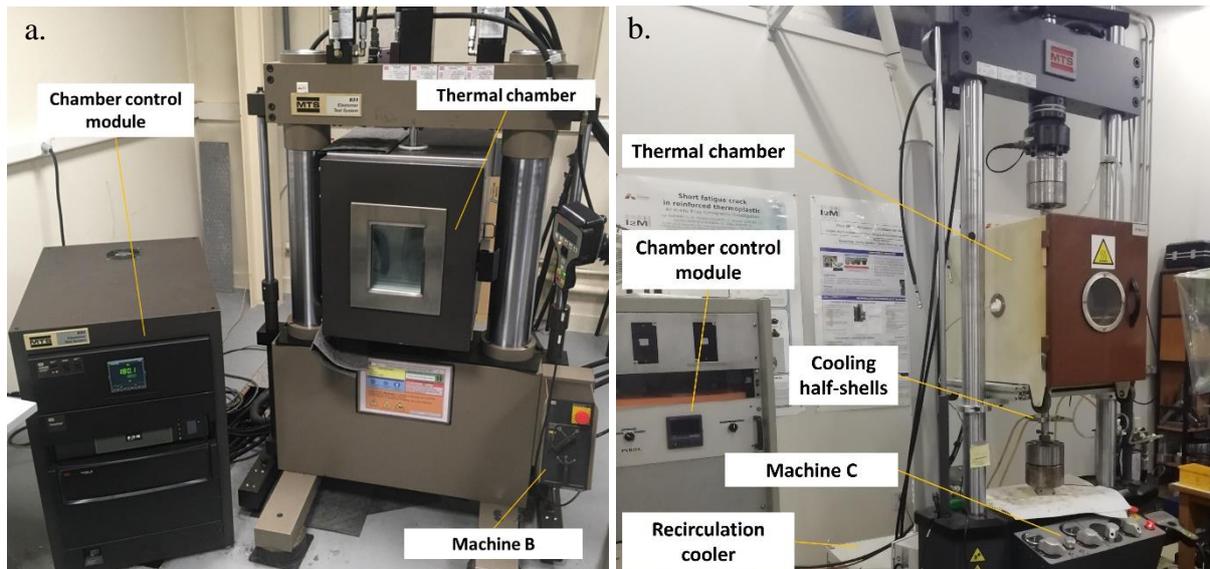


Fig. 2.4 Clichés des montages expérimentaux pour les machines a. B b. C à 180°C.

Pour les deux machines, l'éprouvette a été placée à température ambiante dans l'enceinte, ce qui permet de prendre le temps de régler précisément l'alignement de l'éprouvette. Au besoin, une éprouvette ou partie d'éprouvette témoin a été placée à proximité immédiate de l'éprouvette sollicitée. Le four a alors été monté à la température de 180°C en quelques minutes, et a ensuite été maintenu à température pendant au moins 15 minutes avant sollicitation mécanique pour s'assurer de l'homogénéité de la température au sein de l'éprouvette. L'essai de fatigue a ensuite été lancé. Une fois l'essai lancé, des mesures avec un thermocouple extérieur ont permis de vérifier que malgré l'auto-échauffement de l'échantillon, la température de l'enceinte se stabilise à 180°C en moins d'une heure, donc à la température cible de l'éprouvette, malgré l'auto-échauffement de cette dernière. Le four n'a pas été éteint automatiquement au moment de la rupture de l'éprouvette sollicitée, donc certains échantillons sont restés en température plusieurs heures voire dizaines d'heures après rupture.

La fréquence d'essais est comprise entre 0.5 et 2 Hz, à l'exception d'un essai à 0.25 Hz qui sera indiqué dans la suite du manuscrit. Le rapport de charge est maintenu à 0.1, comme pour les essais à température ambiante. Enfin, le RH reste à 0 % tout au long de l'essai du fait du pré-conditionnement.

Les principales caractéristiques des différentes machines sont récapitulées dans le Tableau 2..

Tableau 2.1 Récapitulatif des caractéristiques des différentes machines utilisées pour les essais de fatigue.

Machine	A	B	C
Modèles	Bose Electroforce	MTS 831	MTS 370.10
Fonctionnement	Électro-mécanique	Hydraulique	Hydraulique
Mors	Mécaniques	Mécaniques	Pneumatiques
Enceintes utilisées	Air à T_a	Air à 180°C	Air à 180°C, eau à 80°C

2.4.3.3 Essais en température, dans l'eau

La machine utilisée pour ces essais est la machine C. Une enceinte permettant de réaliser l'essai en milieu liquide chauffé a été conçue spécifiquement pour ces expériences (Fig. 2.5). Un cylindre de PMMA de 119 mm de diamètre intérieur a été fixé par le bas à un cylindre d'étanchéité. Des joints toriques ont été positionnés entre le cylindre d'étanchéité et le PMMA, et entre le cylindre d'étanchéité et le mors. Du joint silicone y a été ajouté pour prévenir les risques de fuites. Le cylindre d'étanchéité est ensuite fixé à deux demi-coquilles, elles-mêmes serrées sur la colonne du mors, assurant la cohésion des pièces. Les pièces ont été usinées par la SARL Cormary Mécanique. Un bain thermostaté avec circulateur intégré Julabo Corio CD-BC12, de capacité 8.5 à 12 L, envoie de l'eau par le bas de l'enceinte, eau renvoyée vers le bain par le haut de l'enceinte. Un couvercle permet de limiter les pertes d'eau par évaporation tout en autorisant le mouvement le long du mors fixe.

b.

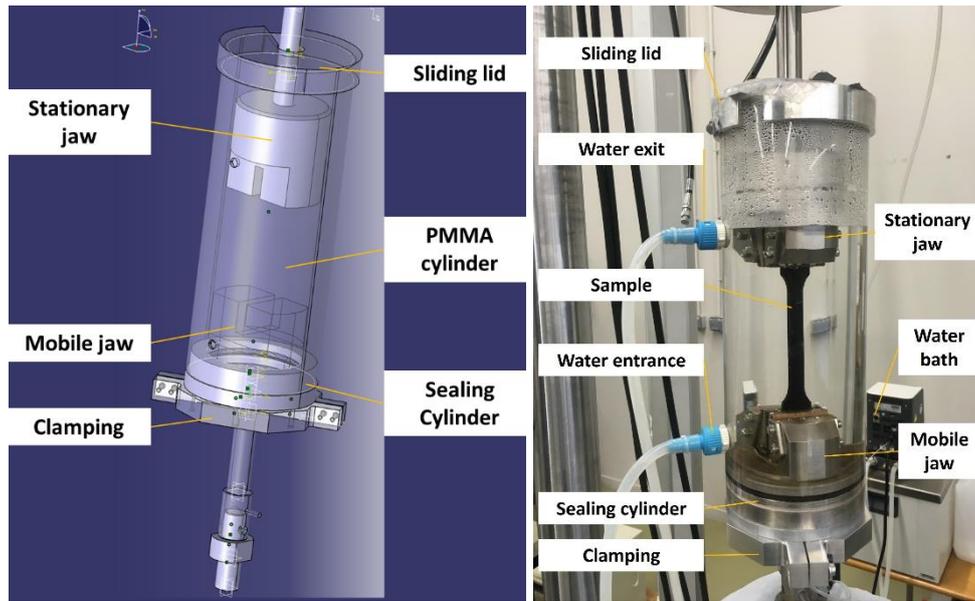


Fig. 2.5.a. Schéma de l'assemblage des pièces usinées pour la réalisation du montage de fatigue dans l'eau à 80°C. Seuls les mors ne sont pas usinés sur mesure mais achetés tels quels b. Cliché du montage expérimental pour la machine C à 80°C dans l'eau.

Le réglage de la température du bain à 85°C a permis d'obtenir une eau dans l'enceinte à $81 \pm 1^\circ\text{C}$. L'éprouvette testée est positionnée sur le mors fixe à l'air, le bain chaud étant abaissé. L'éprouvette est ensuite serrée au niveau du deuxième mors pneumatique, assurant l'immersion totale de la zone utile dans le bain. Au besoin, une éprouvette de référence est placée dans le bain au même moment. L'éprouvette considérée est maintenue à un état presque non-sollicité pendant environ 30 min avant de lancer l'essai, ce qui permet de s'assurer que toute l'épaisseur du matériau est à la température et au RH requis. Comme pour les essais à l'air à 180°C, les éprouvettes sollicitées et témoin sont retirées entre quelques minutes et plusieurs dizaines d'heures après la fin de l'essai.

La fréquence d'essais est également comprise entre 0.5 et 2 Hz, à l'exception d'un essai à 0.25 Hz qui sera indiqué dans la suite du manuscrit. Le rapport de charge est maintenu à 0.1, comme pour les essais à température ambiante. Enfin, le RH conserve la valeur de 100 % tout au long de l'essai du fait du pré-conditionnement.

2.5 Observations

L'analyse d'essais mécaniques passe par l'étude locale de l'endommagement. Pour cela différentes techniques ont été employées et sont décrites brièvement ci-dessous.

2.5.1 Microscopie optique

Le microscope utilisé est un Imager A2m de la marque Zeiss en mode transmission, avec des objectifs x10. Les échantillons sont posés après découpe sur un support, de sorte à être parallèles à l'objectif.

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface d'un échantillon via l'analyse de la réponse de la matière locale à un faisceau d'électrons incident. La collision avec l'échantillon éjecte des électrons secondaires moins énergétiques que ceux du rayon incident dans des directions dépendantes de la forme et l'orientation du volume local. L'intensité de ces rayons au niveau du détecteur permet de déterminer la topologie de surface du matériau observé.

Les observations des différents échantillons ont été conduites sur deux microscopes Zeiss Evo. Bien que variable selon les échantillons, la tension d'accélération utilisée a été généralement fixée à 5 kV, associée à un courant entre 150 et 200 pA, à une distance de travail de l'échantillon de 12 ± 3 mm. Avant observation, les échantillons ont été métallisés en y déposant une couche d'or de quelques nanomètres par pulvérisation cathodique, afin de permettre la conduction des électrons.

2.5.3 Microtomographie Synchrotron

La microtomographie est une technique de caractérisation non-destructive permettant d'imager en 3D des échantillons en fonction de leur densité électronique, qui définit l'absorption locale aux rayons X.

2.5.3.1 Protocole d'essais

Les données de microtomographie ont été acquises au Synchrotron Soleil en 48 h d'expériences, sur la ligne Anatomix, avec Jonathan Perrin et Timm Weitkamp (responsable de ligne) suite à l'acceptation d'une demande de temps de faisceau (proposal numéro 20201014). Les énergies de rayons Synchrotron sont suffisamment importantes pour atteindre une résolution sub-micrométrique (ici de l'ordre de 600 nm) avec des temps d'essais limités à une dizaine de minutes, nécessaires pour une étude précise.

Les éprouvettes utilisées dans cette campagne d'essais ont été découpées au mécatome dans des haltères, avant ou après vieillissement et avant ou après sollicitation mécanique. La longueur

de matériau traversée par le rayon devant être aussi faible que possible, la géométrie d'éprouvettes choisie était de $3.5 \pm 1 * 4.0 * 25 \pm 5$ mm³. Les 4.0 mm de cette géométrie correspondent à l'épaisseur des haltères, qui n'ont pas été découpées selon l'épaisseur. Les éprouvettes sont ensuite collées à des porte-échantillons (xHuber 1002-18MS) pour permettre la rotation de l'échantillon tout en bloquant le reste des mouvements qui pourraient diminuer la qualité des images. Le faisceau issu du Synchrotron est passé à travers 20 µm d'or et 100 µm de cuivre, et passe à travers un objectif x10. L'énergie du faisceau est de 16 keV.

Les faisceaux de rayons X traversent l'échantillon et interagissent avec lui sous de nombreuses positions angulaires différentes, et sont captées derrière lui par un détecteur. La zone d'analyse est un cylindre de 1.3 mm de hauteur pour 1.3 mm de diamètre (Fig. 2.6) pour environ 2000 projections, qui sont ensuite reconstruites pour obtenir une image 3D. Cette image finale est de (2048 pixels)³, ce qui correspond à une résolution de 0.63 µm.

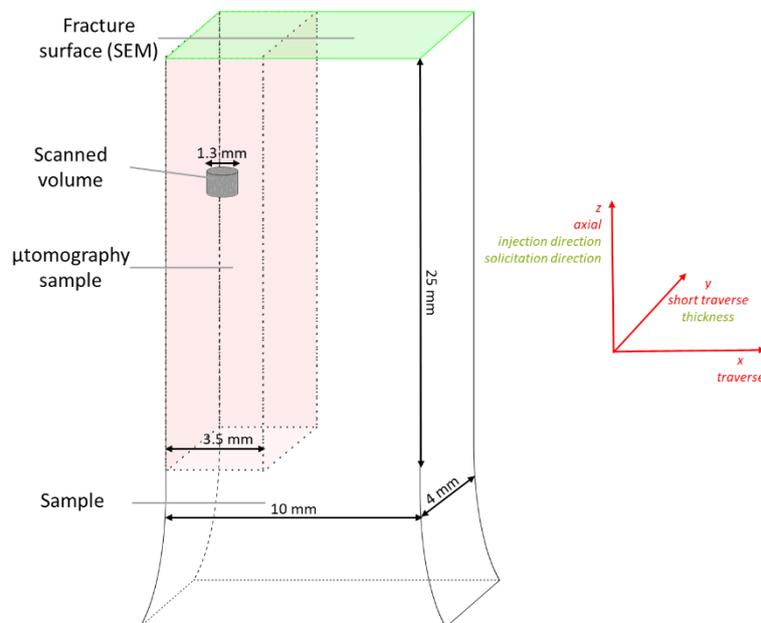


Fig. 2.6 Schéma d'une partie de l'éprouvette après rupture, avec comparaison des dimensions des échantillons de microtomographie, des scans de microtomographie, et des analyses MEB. Définition du repère, avec en particulier les directions d'injection et de sollicitation mécanique, et l'épaisseur du matériau.

Un filtre de Paganin est utilisé pour diminuer dès la reconstruction des données le contraste de phase entre les fibres et la matrice. Le logiciel Avizo est ensuite utilisé pour le traitement des images.

Les images obtenues (exemple en Fig. 2.7) sont en niveaux de gris. Les éléments les plus denses électroniquement sont les fibres, qui contiennent entre autres des oxydes de silice, d'alumine et de magnésie. Celles-ci apparaissent donc aux plus hauts niveaux de gris, ici en blanc. L'air (donc les vides ou cavités dans l'échantillon) est logiquement le moins dense électroniquement, et apparaît en noir. Les valeurs de densité électronique de la matrice, majoritairement carbonée, sont intermédiaires, ce qui la fait apparaître ici en gris. Des défauts du détecteur sont présents tout au long de la rotation de l'échantillon, et forment donc des anneaux centrés sur cet axe de rotation (dans la direction de l'injection).

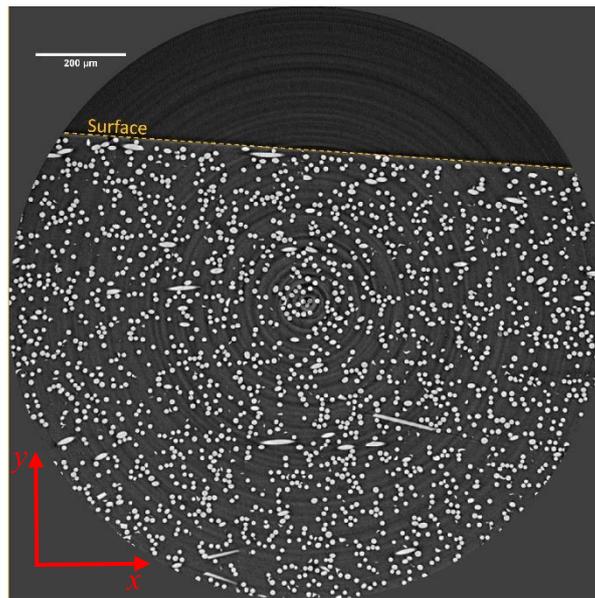


Fig. 2.7 Cliché de microtomographie d'un échantillon de référence (non sollicité, non vieilli) dans le plan normal à la direction axiale.

2.5.3.2 Orientation de fibres

Les orientations de fibres présentées en Fig. 2.9 sont obtenues à partir de données de microtomographie sur un échantillon non vieilli et non sollicité, à cœur et à peau. Les fibres ont été segmentées, c'est-à-dire binarisées, en ne conservant que les voxels les plus blancs, donc au-dessus d'un certain niveau de gris. Certains objets englobent cependant plusieurs fibres si ces dernières sont au contact en au moins un point. Un outil de séparation est donc utilisé pour séparer les objets segmentés ne comportant qu'une faible surface de contact, l'outil *Separate Objects* dans Avizo. Les objets sont ensuite labellisés, ce qui signifie que les ensembles de points adjacents passant le filtre, ici le niveau de gris, sont assemblés pour former des objets définis correspondant aux fibres (Fig. 2.8).



Fig. 2.8 Fibres segmentées et labellisées dans un sous-volume au cœur d'un échantillon de référence non-vieilli et non sollicité.

Des données caractéristiques de chaque objet segmenté sont ensuite enregistrées, en particulier la position du barycentre, la longueur d'Euler principale, et l'angle entre la direction de cette longueur d'Euler principale et la direction d'injection. Un outil de rotation et translation qui sera détaillé dans le paragraphe suivant est utilisé pour les échantillons à proximité de la surface. Ces données sont tracées dans les zones de coque et de cœur en Fig. 2.9.

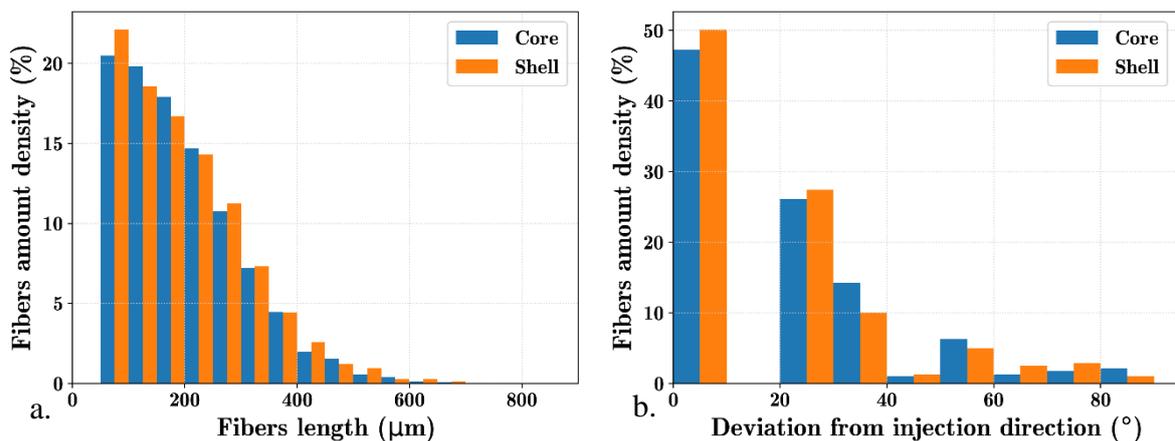


Fig. 2.9 Distribution a. des longueurs et b. de l'orientation de fibres pour des sous-volumes représentatifs à cœur et dans les 400 premiers micromètres de la surface d'une éprouvette haltère non-vieillie et non sollicitée mécaniquement, obtenues en microtomographie.

2.5.3.3 Analyse de l'endommagement

L'analyse de l'endommagement requiert une précision bien plus importante que pour les fibres, donc plus d'étapes de post-traitement avant quantification. La transition entre l'air (à des niveaux de gris très bas) et la matrice est souvent plus complexe à définir que celle entre les fibres et la matrice, en particulier numériquement. De plus, des défauts en formes d'anneaux liés aux acquisitions du tomographe noircissent certaines zones des clichés. Pour limiter l'impact de ces anneaux, les zones analysées dans la suite de cette partie sont des sous-volumes des scans qui n'incluent pas les 100 μm autour du centre, qui contiennent les anneaux les plus marqués. Ces sous-volumes font systématiquement plus de 0.1 mm^3 .

2.5.3.3.1 Moyennage

Les images sont lissées par moyennage avant segmentation pour améliorer la netteté de la transition entre endommagements et matrice. L'objectif de cette étape est d'éviter la superposition en termes de niveaux de gris pour ces deux populations, donc les valeurs extrêmes - endommagements à trop hauts et la matrice à trop bas niveaux de gris.

Plusieurs outils de moyennage ont été comparés (Fig. 2.10). Les plus performants d'entre eux sont des algorithmes de closing-opening et de non-local means filter. L'algorithme de fermeture-ouverture, ou closing-opening, utilise les opérations de dilatation et d'érosion pour supprimer les petites zones sombres puis les petites zones claires, ce qui permet de supprimer certaines populations d'anneaux. Le débruitage par morceaux, ou non-local means filter (NLMF), permet de débruiter une image en se basant pour chaque pixel sur les pixels de toute l'image et non uniquement sur les pixels voisins. Bien qu'efficace pour séparer la matrice des endommagements en termes de niveaux de gris, ce filtre floute légèrement l'image. Il a donc été couplé à un filtre de délinéation, qui défloute l'image. Le filtre de délinéation provoque du bruit dans les valeurs élevées de niveaux de gris, ce qui n'a donc pas d'incidence dans notre cas de segmentation des endommagements.

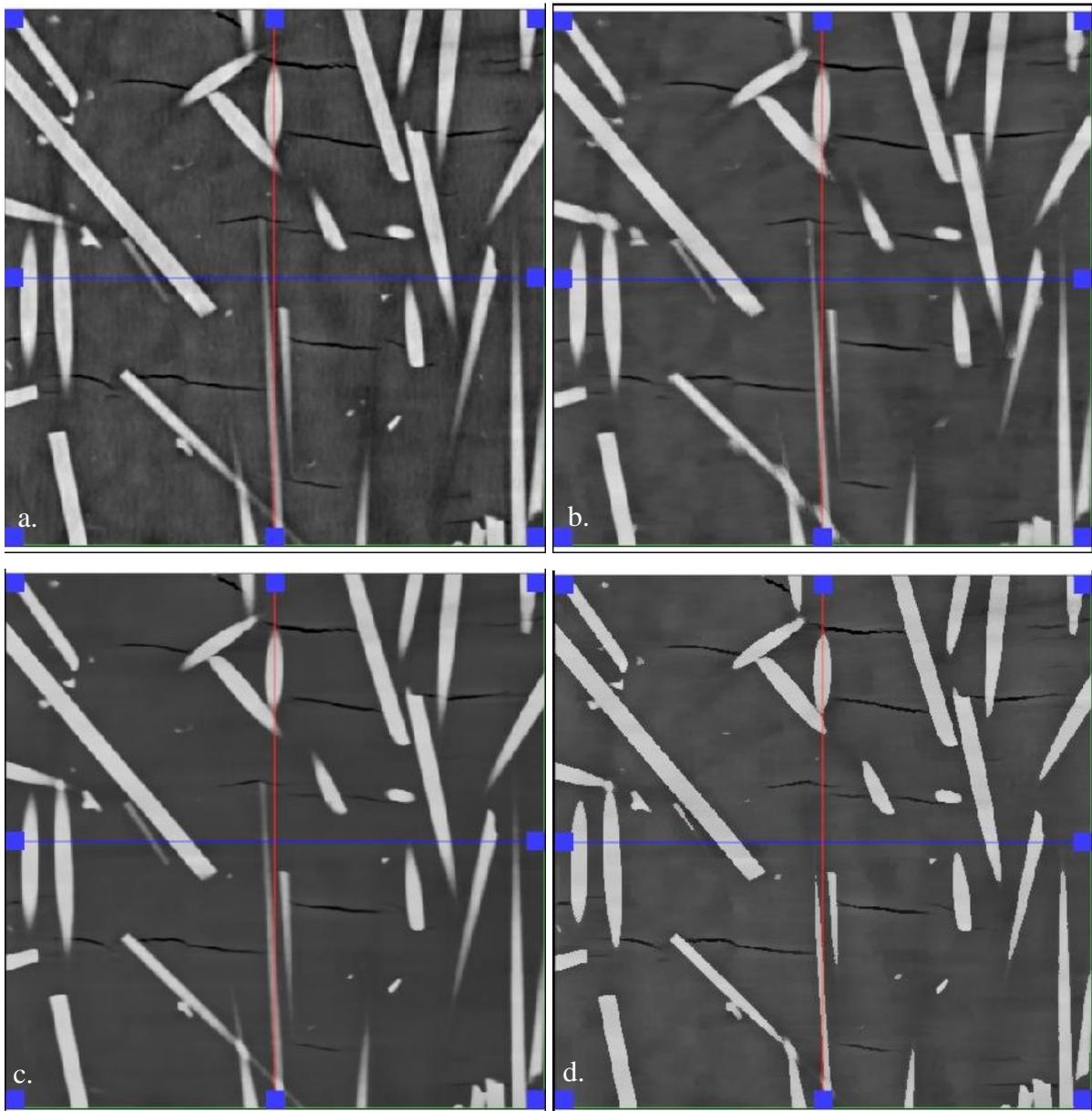


Fig. 2.10 Coupe normale au travers court d'un échantillon fissuré pour différents moyennages a. aucun b. closing-opening c. NLMF d. NLMF et délinéation.

La distribution des niveaux de gris dans le volume autour de la séparation endommagement-matrice après les différents moyennages est détaillée en Fig. 2.11. Un pic de matrice marqué permet une meilleure séparation entre fibres et matrice. Le pic de matrice du matériau non moyenné est bien plus large que les autres. La distribution des pixels correspondant à la matrice des clichés moyennés est plus fine, en particulier en utilisant les algorithmes NLMF. La combinaison des filtres NLMF et de délinéation a été considérée comme plus exploitable du fait de son apparence, et a donc été retenue pour le moyennage de tous les clichés étudiés par la suite.

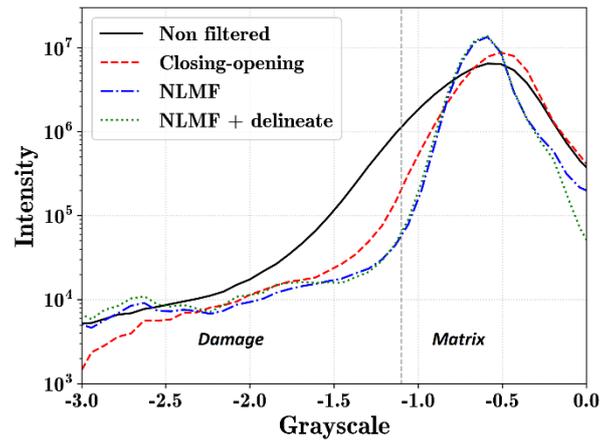


Fig. 2.11 Nombre d'éléments dans le volume par unité de niveau de gris pour un échantillon très endommagé après différents moyennages.

2.5.3.3.2 Segmentation

Après moyennage, les objets sont segmentés sur la base des niveaux de gris, de manière similaire à la segmentation des fibres décrite précédemment. La délimitation entre matrice et endommagement est la ligne pointillée tracée en Fig. 2.11. Cette valeur de seuil permet de prendre en compte la majeure partie de l'endommagement, mais la présence d'anneaux fait dépasser également ce seuil à certaines parties de la matrice. Pour limiter la prise en compte de l'air dans la segmentation de l'endommagement, l'air et une partie du matériau proche surface est supprimée manuellement de l'analyse via Avizo. Un exemple est donné en Fig. 2.13.a.

Des données caractéristiques des objets segmentés sont enregistrées : les longueurs d'Euler et leurs orientations, l'aire (surface totale de l'objet) et le volume, et la position du barycentre. Les anneaux sont ensuite éliminés à l'aide de filtres successifs. La géométrie très allongée des morceaux d'anneaux passant la segmentation permet d'établir un premier filtre basé sur l'élongation, à savoir le rapport de la longueur secondaire d'Euler sur la longueur principale d'Euler, qui est conservée supérieure à 0.1. Les anneaux suffisamment longs possèdent une géométrie allongée, donc une valeur d'élongation faible. Les endommagements d'intérêt possédant une géométrie aussi allongée dans une direction de l'espace sont très minoritaires, ce qui permet un filtre efficace. Les segments d'anneaux les plus petits n'ont pas nécessairement une forme allongée, ce qui nécessite une deuxième étape de filtre. Ce deuxième filtre est basé sur la taille de l'objet segmenté, permettant la suppression des fragments d'anneaux restant dont l'aire est inférieure à $100 \mu\text{m}^2$. Cette étape de traitement supprime cependant la partie de l'endommagement de petite dimension. Les fissures étant les endommagements les plus étudiés

ici, le critère de filtre, l'aire de l'objet, est choisi en fonction, les fissures possédant en effet une surface importante relativement à leur volume. La distribution des différentes populations d'objets segmentés est donnée en Fig. 2.12.

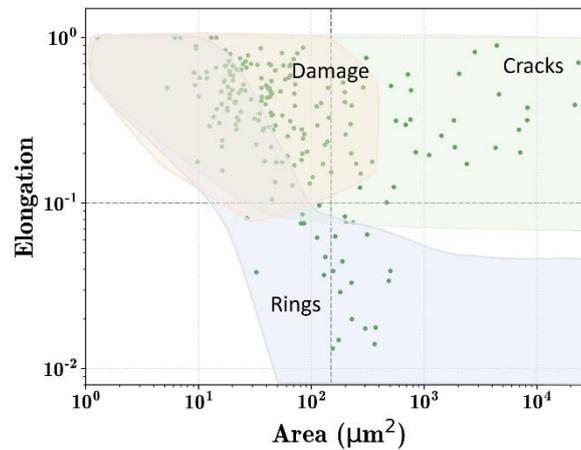


Fig. 2.12 Distribution en élongation et en aire des différents objets segmentés pour un échantillon fissuré, avec approximation de la répartition de la distribution entre fissures, endommagements hors fissures et anneaux. Les seuils utilisés pour filtrage sont tracés en pointillés.

D'autres critères ont été testés, bien que non montrés ici, mais ne permettent pas de distinguer aussi bien les populations d'anneaux et de fissures. Un exemple de résultat de l'application de ces filtres successifs est donné en Fig. 2.13.b. et c., et permet de constater de leur efficacité. Une partie des objets correspondant à de l'endommagement est cependant perdu, qui correspondent à une majorité des objets endommagés, mais à une minorité du volume d'endommagement.

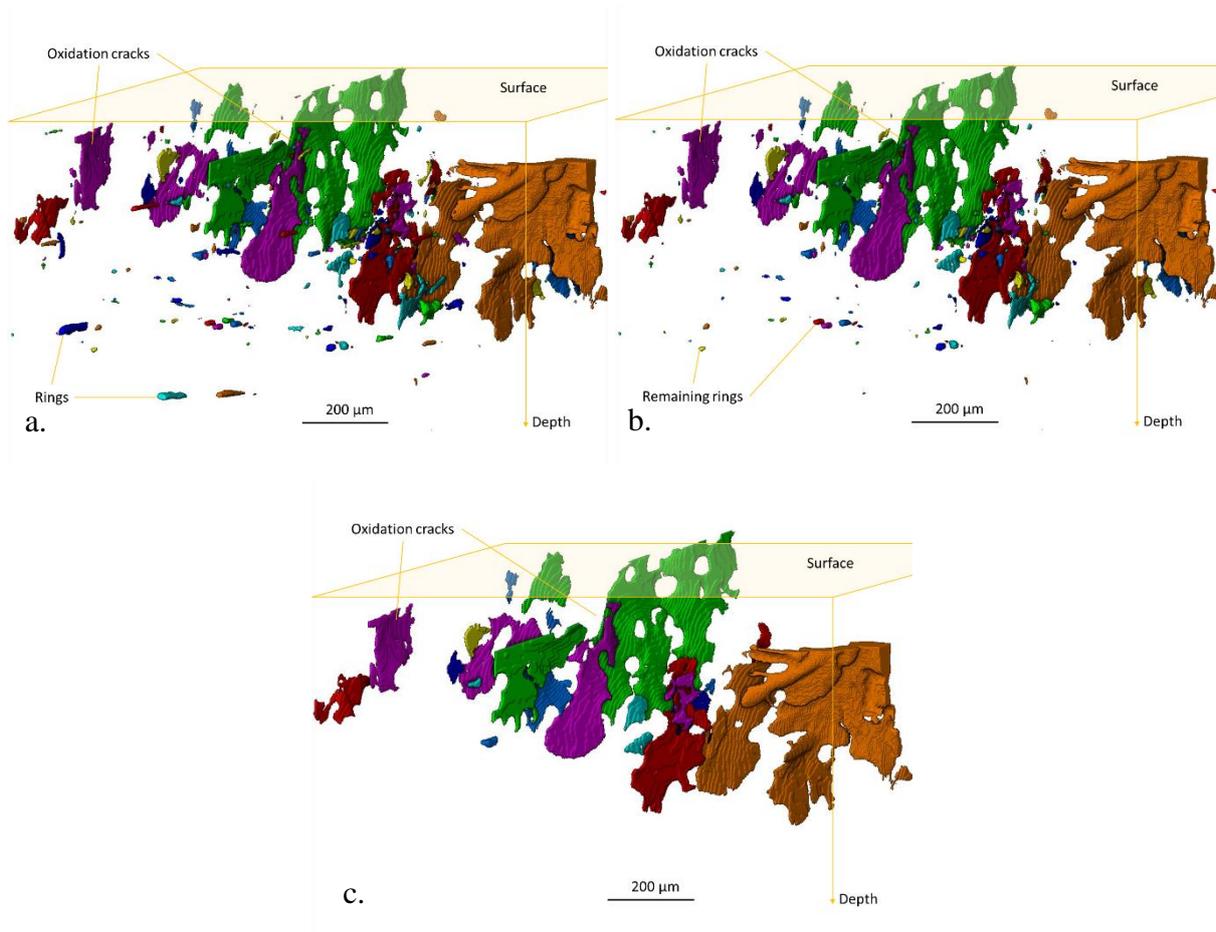


Fig. 2.13 Objets segmentés a. après suppression de l'air proche surface b. après le filtre en élongation c. après le filtre en élongation et en aire pour un sous-volume en surface d'un matériau fissuré.

2.5.3.3.3 Normalisation de l'orientation de la surface

Les échantillons étant positionnés à la main dans le tomographe, ils ne sont pas parfaitement normaux au rayon incident. La Fig. 2.14.a., qui montre la projection des objets segmentés sur le plan normal à la direction axiale (dont à la direction d'injection) pour un échantillon vieilli à l'air jusqu'à fissuration, donne un aperçu de ce décalage. La surface de l'échantillon, reconnaissable au bas de la figure de par l'absence d'objets segmentés, n'est pas parallèle à l'axe des ordonnées. La surface n'est également pas parallèle à la direction d'injection (données non montrées).

Il est donc nécessaire d'effectuer une rotation de la matrice des barycentres d'objets segmentés pour superposer le plan (x, y) à la surface de l'échantillon. Les coordonnées de trois points distincts de la surface sont déterminées manuellement, et utilisées pour calculer les coordonnées

du vecteur normal à la surface. Ce vecteur permet de calculer les angles entre le vecteur et la normale au plan (x, y) du tomographe. Ces angles sont utilisés pour le calcul d'une matrice de rotation, qui est appliquée à la matrice des barycentres. La matrice des angles des objets est corrigée par les angles calculés précédemment.

Une translation est ensuite réalisée pour positionner l'origine du sous-volume aux points $x = 0$ et $z = 0$, et pour positionner la surface en $y = 0$ si la surface de l'échantillon est effectivement comprise dans le sous-volume scanné. La distribution des objets segmentés présentés en exemple précédemment est montré en Fig. 2.14.b. après rotation et translation.

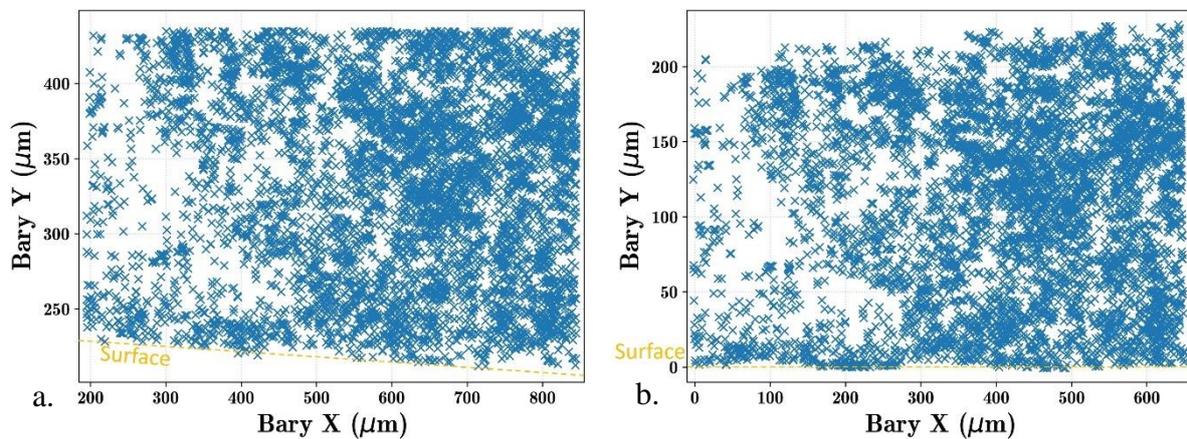


Fig. 2.14 Distribution des barycentres des objets segmentés avant filtrage dans a. le plan d'acquisition du tomographe b. le plan corrigé, tel que $y = 0$ correspond à la surface de l'échantillon.

2.5.3.3.4 Analyses quantitatives de l'endommagement

Le barycentre obtenu par Avizo et présenté jusqu'à maintenant fournit l'information du centre de l'objet segmenté. Les angles du vecteur normal à la direction principale d'Euler de l'objet permettent de projeter cette dernière sur l'axe normal à la surface. Ceci permet de déterminer les distances minimales et maximales de l'objet à la surface.

Le pourcentage d'endommagements en un point est estimé en faisant le rapport du volume d'objets segmentés sur le volume total analysé. Cette quantité est estimée localement en fonction de la distance à la surface, permettant de suivre la distribution des endommagements dans l'épaisseur.

Un schéma est proposé en Fig. 2.15 pour illustrer ces grandeurs.

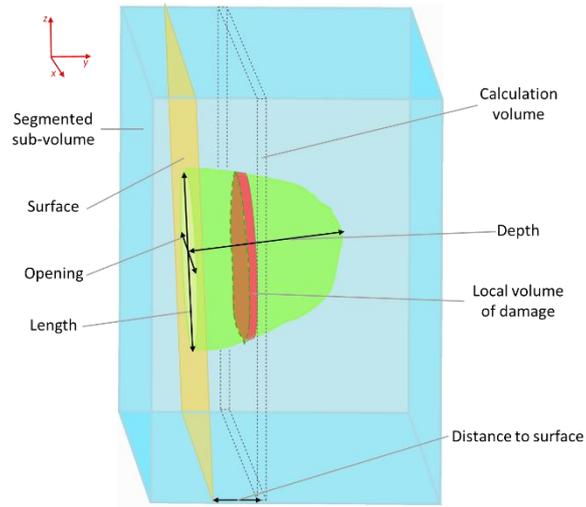


Fig. 2.15 Schéma d'une fissure segmentée au contact de la surface.

2.6 Influence de la mise en forme

Des cavités de longueur caractéristique allant jusqu'à plusieurs centaines de micromètres ont été observées dans plusieurs éprouvettes de matériau non vieilli, hydrolysé et oxydé (Fig. 2.16). Ces zones de cavitation sont observées uniquement à cœur des éprouvettes, et s'étalent dans la direction d'injection (en z) à une position (x, y) fixe.

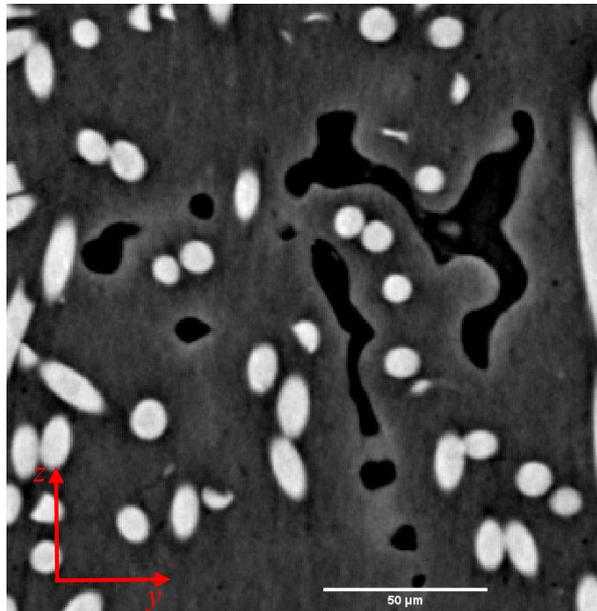


Fig. 2.16 Cliché représentatif d'une zone de cavitation en microtomographie normal au travers, pour un échantillon hydrolysé 1300 h sollicité en fatigue ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$) jusqu'à rupture ($N_R = 1.5 \cdot 10^4$).

Les cavités ne sont observées que sur des scans d'échantillons sollicités en fatigue. Cependant, ces cavités ont un aspect très lisse, ce qui suppose qu'elles sont apparues avant la cristallisation de la matrice, c'est-à-dire au début du refroidissement suivant la mise en forme de l'haltère. Elles ne sont donc dues ni au vieillissement des échantillons, ni à la sollicitation en fatigue. Il est supposé que l'absence de ces cavités sur les scans à cœur d'échantillons non sollicités mécaniquement est liée au faible nombre de ces scans (5 contre 30 sur échantillons sollicités). 25 % des échantillons dont le cœur a été imagé en microtomographie présentent des signes forts de cavitation (tel que présenté en Fig. 2.16), 25 % possèdent des cavités ne dépassant la dizaine de micromètres, et 50 % ne montrent aucun signe de cavitation liée à la mise en forme. Aucune cavitation n'est détectée jusqu'à plus d'1 mm du bord de l'échantillon car cette zone cristallise et se solidifie rapidement du fait de sa proximité à la surface. Les contraintes résiduelles causées par le refroidissement de la matrice sont difficiles à éliminer à certaines positions (x, y) , entre les zones de surface refroidies rapidement et les zones de cœur centrales qui peuvent éliminer leurs contraintes résiduelles en déformant les bords de l'éprouvette (Fig. 2.17). Ces hypothèses apportent une explication à l'indépendance de la position de la cavitation observée en fonction de z .

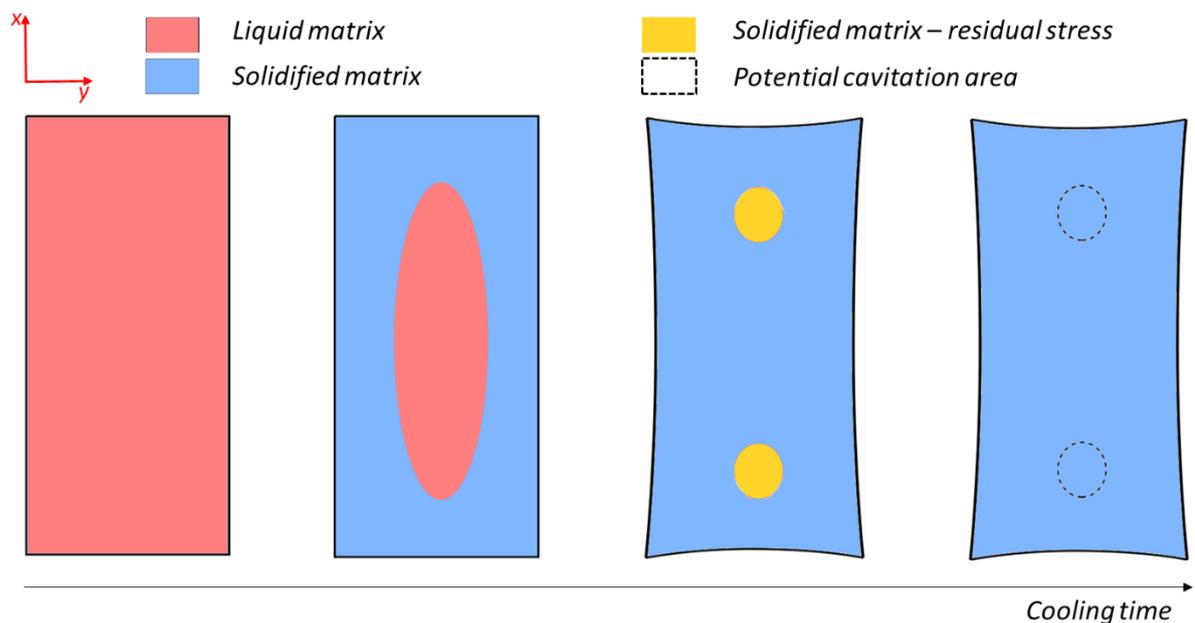


Fig. 2.17 Proposition de scénario de formation des cavités au cours du refroidissement.

Pour toutes les conditions d'essai et de pré-vieillessement, ces cavités sont présentes et ne semblent pas être un site préférentiel de déclenchement d'endommagement de fatigue. Elles ne seront donc que peu discutées dans la suite de ce manuscrit.

2.7 Conclusion

Les matériaux et les méthodes utilisés par la suite ont été présentés dans ce chapitre. Le choix des outils expérimentaux s'appuie sur la volonté de caractériser la dégradation chimique à toutes les échelles et ses conséquences sur le comportement mécanique en statique et en fatigue. La dégradation chimique en conditions accélérés du PA 6,6 renforcé et son impact sur la fatigue vont désormais être présentés au chapitre suivant.

2.8 Bibliographie

- [1] Domo, TECHNYL A 218 V30 NC - <https://www.domochemicals.com/products/product-finder/TECHNYL%20A%20218%20V30%20NC/001571>, (2022).
<https://www.domochemicals.com/products/product-finder/TECHNYL%20A%20218%20V30%20NC/001571> (accessed November 28, 2022).
- [2] I. Raphael, Fatigue-fluage du Polyamide 6,6 renforcé, Thèse de doctorat, ENSAM, 2019.
<http://www.theses.fr/2019ENAM0048/document>.
- [3] P. AFNOR, Détermination des propriétés en traction, Norme Européenne, Norme Française (ISO 527-2). (1996).
- [4] S. Nagae, Y. Otsuka, Effect of sizing agent on corrosion of glass fibre reinforced plastics (GFRP) in water, *Journal of Materials Science Letters*. 15 (1996) 83–85.
- [5] S. Laun, H. Pasch, N. Longiéras, C. Degoulet, Molar mass analysis of polyamides-11 and-12 by size exclusion chromatography in HFIP, *Polymer*. 49 (2008) 4502–4509.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.017>.
- [6] Y. Khanna, W. Kuhn, Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 35 (1997) 2219–2231.
- [7] W. J. Sichina, DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics, PerkinElmer, 2000.
- [8] E. Mofakhami, S. Tencé-Girault, J. Perrin, M. Scheel, L. Gervat, C. Ovalle, L. Laiarinandrasana, B. Fayolle, G. Miquelard-Garnier, Microstructure-mechanical properties

relationships in vibration welded glass-fiber-reinforced polyamide 66: A high-resolution X-ray microtomography study, *Polymer Testing*. 85 (2020) 106454. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106454>.

[9] Foxtrot software can be obtained by sending a mail to foxtrot@xenocs.com. Software is free for non-profit usage, directly usable with Nexus and ESRF 2D data format., (n.d.).

Chapitre 3 :

Caractérisation du vieillissement chimique du PA 6,6 + SGF et impact sur la fatigue

L'objectif de ce chapitre est d'analyser et de suivre les modifications physico-chimiques de la matrice au cours de leur dégradation, et dans un second temps d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux à des degrés de vieillissement donnés. La transition ductile-fragile est ainsi caractérisée en fonction du vieillissement. Les évolutions physico-chimique et mécanique en fatigue sont ensuite corrélées, après hydrolyse et après oxydation. Cette première ébauche permet d'ouvrir la porte à une compréhension plus poussée des mécanismes d'endommagement qui sera étudiée en Chapitre 4.

3.1 Modifications physico-chimiques

Avant toute chose, les propriétés physico-chimiques des échantillons vieillis dans l'eau et dans l'air ont été caractérisées. Les paramètres caractéristiques du vieillissement sont étudiés, en particulier ceux qui peuvent être reliés aux paramètres mécaniques d'un matériau, tels que la masse molaire et le taux de cristallinité.

3.1.1 Hydrolyse à 80 °C

La pesée des échantillons immergés, en Fig. 3.1, a montré qu'une absorption d'eau presque complète (*i.e.* la saturation) est obtenue avant 100 h à 80 °C. La masse et l'épaisseur ne varient pas significativement au-delà de cette durée.

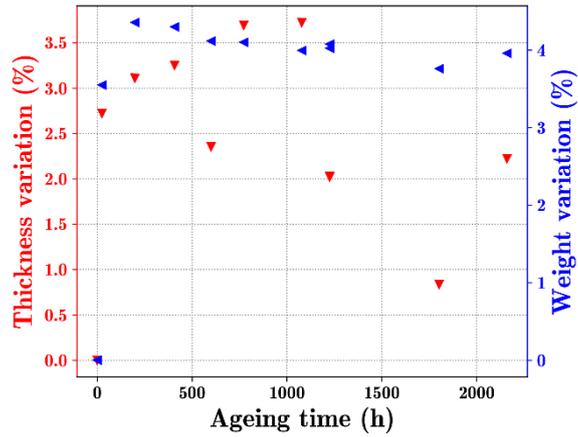


Fig. 3.1 Évolution de l'épaisseur et de la masse des échantillons en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 80°C.

Les évolutions de M_n et de dispersité (\mathcal{D}) au cours du temps de vieillissement ont été caractérisées par GPC, et sont rapportées dans la Fig. 3.2. Pour des temps d'exposition jusqu'à 1000 h, une diminution continue de la masse molaire est observée. La chute mesurée, d'environ 15 % après 1000 h, est cohérente avec les résultats de Le Gac et al. obtenus dans les mêmes conditions de vieillissement sur du PA 6,6 et du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes [1]. Les valeurs de dispersité restent constantes au cours du temps ($\mathcal{D} \approx 2,3$). Cette absence d'évolution confirme que l'hydrolyse n'est pas, comme prévu, contrôlée ici par la diffusion de l'eau [2]. Ce résultat implique un mécanisme de scission aléatoire de chaînes. Il est à noter qu'aucun produit d'oxydation n'a été détecté par FTIR.

La diminution de M_n peut être expliquée par la relation entre les masses molaires et la scission de chaînes se produisant pendant le processus d'hydrolyse selon l'équation 3.1 :

$$M_n(t) = \left(s(t) + \frac{1}{M_n^0} \right)^{-1} \quad 3.1$$

avec s ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) la quantité molaire massique d'événements de scission de chaînes et M_n^0 la masse molaire initiale.

Dans cette gamme de niveau de dégradation et en l'absence de cinétique auto-accélérée, s présente une dépendance linéaire avec le temps [1]. En utilisant ces hypothèses, on peut voir sur la Fig. 3.2 que l'équation 3.1 décrit de manière satisfaisante les valeurs expérimentales obtenues pour $M_n(t)$ avec une pente de $1.6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $s(t)$, très semblable à la valeur de $1.5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ obtenue par Le Gac *et al.* à la même température [1].

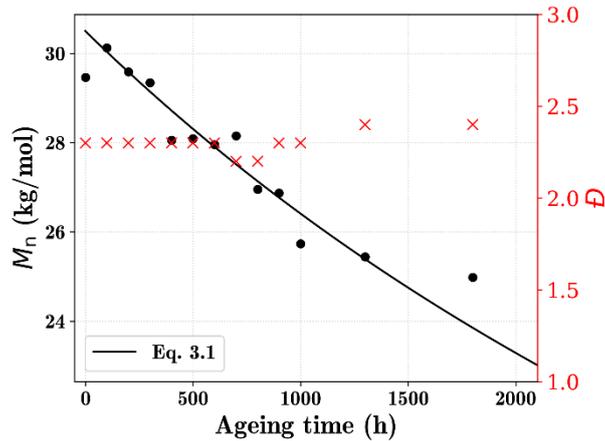


Fig. 3.2 Évolution de la masse molaire moyenne en nombre et de la dispersité en fonction du temps d'hydrolyse à 80°C.

La cristallinité des échantillons vieillis a ensuite été évaluée en première approche à partir des spectres DSC (Fig. 3.3). La forme et l'aire des pics de cristallisation n'évoluent pas significativement avec le temps de vieillissement. Le degré de cristallinité, calculé en utilisant la relation présentée en chapitre 2 (Equation 2.1), reste donc constant, $\chi_c = 26 \pm 1$ %. Cette absence d'évolution n'est pas surprenante étant donné que le niveau de dégradation est faible à cette échelle de temps de vieillissement, ce qui est confirmé par les relatives faibles chutes de masse molaire discutées précédemment. Des conclusions similaires ont été tirées sur le PA 6 hydrolysé pour les mêmes conditions de température et de temps par Arhant *et al.* et Deshouilles *et al.* [3,4].

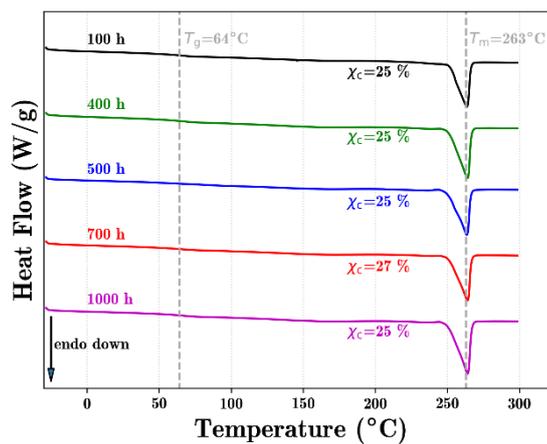


Fig. 3.3 Évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour des échantillons immergés dans l'eau à 80°C entre 100 et 1000 h.

3.1.2 Oxydation à 180 °C

L'exposition à 180°C pendant plusieurs centaines d'heures entraîne une perte de matière en surface de l'échantillon, comme peut l'attester le suivi en Fig. 3.4.a des variations d'épaisseur et de masse des échantillons vieillis. La grande variabilité de la variation de l'épaisseur de l'échantillon est liée à l'irrégularité de son état de surface, néanmoins elle est également observable en microscopie optique (Fig. 3.4.b et c). Pour les échantillons non vieillis, plusieurs micromètres séparent la surface des fibres, alors que pour les échantillons suffisamment oxydés, l'érosion fait apparaître des fibres en surface. L'état de surface des échantillons très oxydés devient donc rugueux. Pour la suite des essais, la position de la surface avant vieillissement est considérée comme référence.

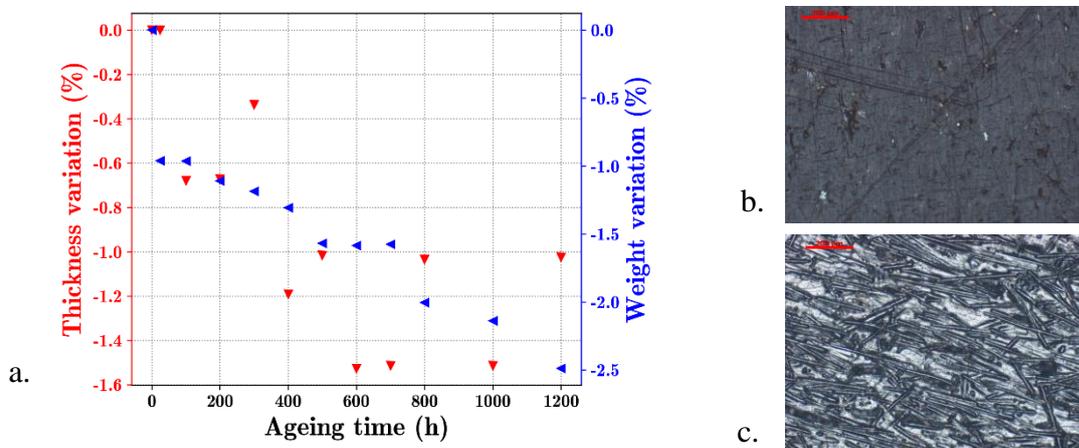


Fig. 3.4.a. Évolution de l'épaisseur et de la masse des échantillons en fonction du temps d'exposition à l'air à 180°C, et clichés de microscopie optique x10 en réflexion sur des échantillons exposés à l'air à 180°C pendant b. 310 h c. 1500 h. La barre d'échelle correspond à 200 μm.

L'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon est ensuite suivie au cours du temps par FTIR (voir Fig. 3.5). Pour ce faire, la valeur d'absorbance A à 1850 cm^{-1} a été utilisée comme ligne de base tandis que celle à 1740 cm^{-1} a été attribuée aux groupements C=O dans les imides [5]. La différence entre A_{1740} et A_{1850} (A_{1740} normalisé) est proportionnelle à la concentration en carbonyle en se limitant à des valeurs d'absorbance absolue inférieures à 1 (*i.e.* avant saturation). Cette différence d'absorbance est alors tracée pour différents temps de vieillissements en fonction de l'épaisseur dans l'échantillon dans la Fig. 3.6.

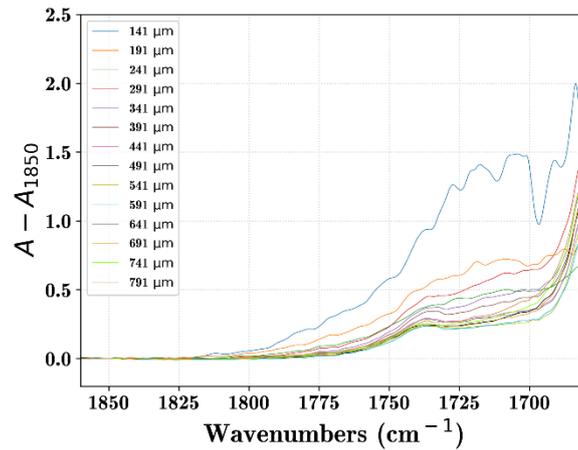


Fig. 3.5 Absorbance corrigée par la ligne de base en fonction du nombre d'onde pour différentes positions dans l'épaisseur depuis la surface d'un échantillon vieilli dans l'air à 180°C pendant 1014 h.

Contrairement aux échantillons pas ou peu vieillis (0 h et 74 h sur la Fig. 3.6), les éprouvettes suffisamment dégradées présentent une augmentation de l'absorbance à 1740 cm⁻¹ près de la surface, indiquant la présence d'un gradient d'oxydation depuis la surface vers le cœur, gradient qui augmente avec le temps de vieillissement. Au cœur de l'échantillon, les valeurs d'absorbance tendent vers 0 pour toutes les conditions de vieillissement, ce qui suggère qu'une couche oxydée a été créée, ayant une épaisseur de l'ordre de 400 à 600 µm.

Cette dernière valeur peut être comparée à la valeur de 135 µm déterminée par Pliquet et al. [6] sur du PA 6,6 non renforcé vieilli à l'air à 180 °C. En supposant que les deux matériaux aient un coefficient de diffusion de l'oxygène similaire, l'épaisseur de la couche oxydée (ECO) sera inversement proportionnelle à la vitesse d'oxydation : v_{ox} i.e. $ECO \propto \sqrt{\frac{D}{v_{ox}}}$ avec D le coefficient de diffusion d'oxygène. En d'autres termes, le polyamide utilisé ici présente une vitesse d'oxydation plus faible que celui utilisé dans [5], ce qui signifie probablement qu'il est stabilisé plus efficacement. Pour s'en assurer, nous avons effectué cette même analyse avec échantillons non renforcés du polyamide 6,6 de notre étude. Nous avons pu caractériser une couche oxydée ayant une épaisseur du même ordre de grandeur que les résultats présentés en Fig. 3.6 (Annexe A). Ceci confirme également que la différence de couche oxydée entre celle mesurée par Pliquet et al. et la nôtre est due avant tout à une différence de vitesse d'oxydation (liée à la présence de stabilisants) et pas à la présence de fibres.

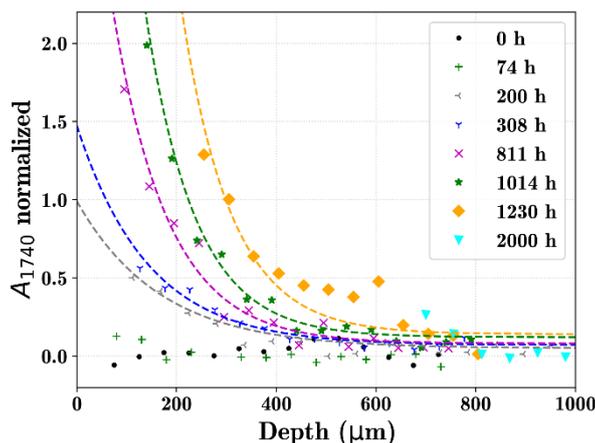


Fig. 3.6 Absorbance normalisée en fonction de la profondeur de l'échantillon pour différents temps d'exposition. Les lignes de tendance sont obtenues en supposant un comportement exponentiel pour le DLO [7].

Les changements de M_n et M_w en fonction du temps d'oxydation et de l'épaisseur sont également caractérisés par GPC (Fig. 3.7.a et b). Pour un temps de vieillissement donné, la masse molaire en nombre reste identique à la valeur initiale pour des profondeurs supérieures à 400-600 μm , puis diminue fortement en se rapprochant de la surface de l'échantillon, atteignant des valeurs de l'ordre de $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette variation en fonction de la distance à la surface est cohérente avec les observations FTIR discutées précédemment. Comme pour les observations FTIR, les résultats de GPC sur échantillons non renforcés conduisent à des résultats similaires, à la différence que la couche oxydée y est légèrement plus grande (de 50 à 100 μm) que pour les échantillons renforcés. De plus, pour une profondeur donnée dans la couche oxydée, une diminution progressive de M_n est observée en fonction du temps d'exposition, cohérent avec l'augmentation du gradient d'oxydation caractérisé en FTIR.

Par ailleurs, on note que la fraction insoluble augmente jusqu'à 60 % en masse pour les échantillons les plus vieillis (Fig. 3.7.c), ce qui révèle un mécanisme de réticulation, comme observé par d'autres auteurs sur du PA 6 [8] et du PA 6,6 [9,10]. La variation de fraction insoluble permet également de déduire des épaisseurs de couches oxydées, dont les valeurs sont similaires à celles obtenues à partir des évolutions de M_n et A_{1740} . Il est à noter qu'en plus de l'impossibilité de solubiliser les macromolécules réticulées au-dessus de leur point de gel, les chaînes solubles de plus de $2.2 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne peuvent pas être considérées dans nos calculs, car sortant du domaine de calibration de la colonne. Les mesures de M_n , moins impactées par les grandes chaînes, semblent donc plus fiables d'utilisation que celles de M_w .

La couche oxydée obtenue via M_w , pour laquelle $M_w \neq M_w^0$, est bien plus élevée que pour M_n ou pour la fraction d'insolubles, dépassant les 700 μm même pour les échantillons vieillis seulement 483 h. Les valeurs élevées de M_w à épaisseurs éloignées de la surface peuvent correspondre à une faible réticulation utilisant l'oxygène résiduel contenu initialement dans le matériau, en quantités assez faibles pour ne pas atteindre le point de gel. Le processus de réticulation est en effet favorisé par rapport à celui de coupures de chaînes quand l'oxygène est en défaut, typiquement dans la zone du cœur de l'échantillon.

Le nombre de scissions de chaînes et de réticulation peuvent être calculés grâce aux masses molaires à travers la relation de Saito (équation 3.2) [11]. Le nombre d'événements de réticulation peut également être déterminé en utilisant la théorie de Charlesby-Pinner (équation 3.3) une fois passé le point de gel, cette théorie s'appuyant sur les valeur de fraction de soluble (sol) [12]. Ces grandeurs sont tracées en fonction du temps de vieillissement et de la distance à la surface en Fig. 3.7.

$$s = \frac{2}{3} \cdot \left(2 \cdot \left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_n^0} \right) - \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_w^0} \right) \right) \quad 3.2$$

$$x = \frac{1}{3} \cdot \left(\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_n^0} \right) - 2 \cdot \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_w^0} \right) \right)$$

$$x = \frac{1}{M_w^0 \cdot (sol + \sqrt{sol})} \quad 3.3$$

où s est le nombre de scissions de chaînes, x le nombre d'événements de réticulation, et sol la fraction soluble.

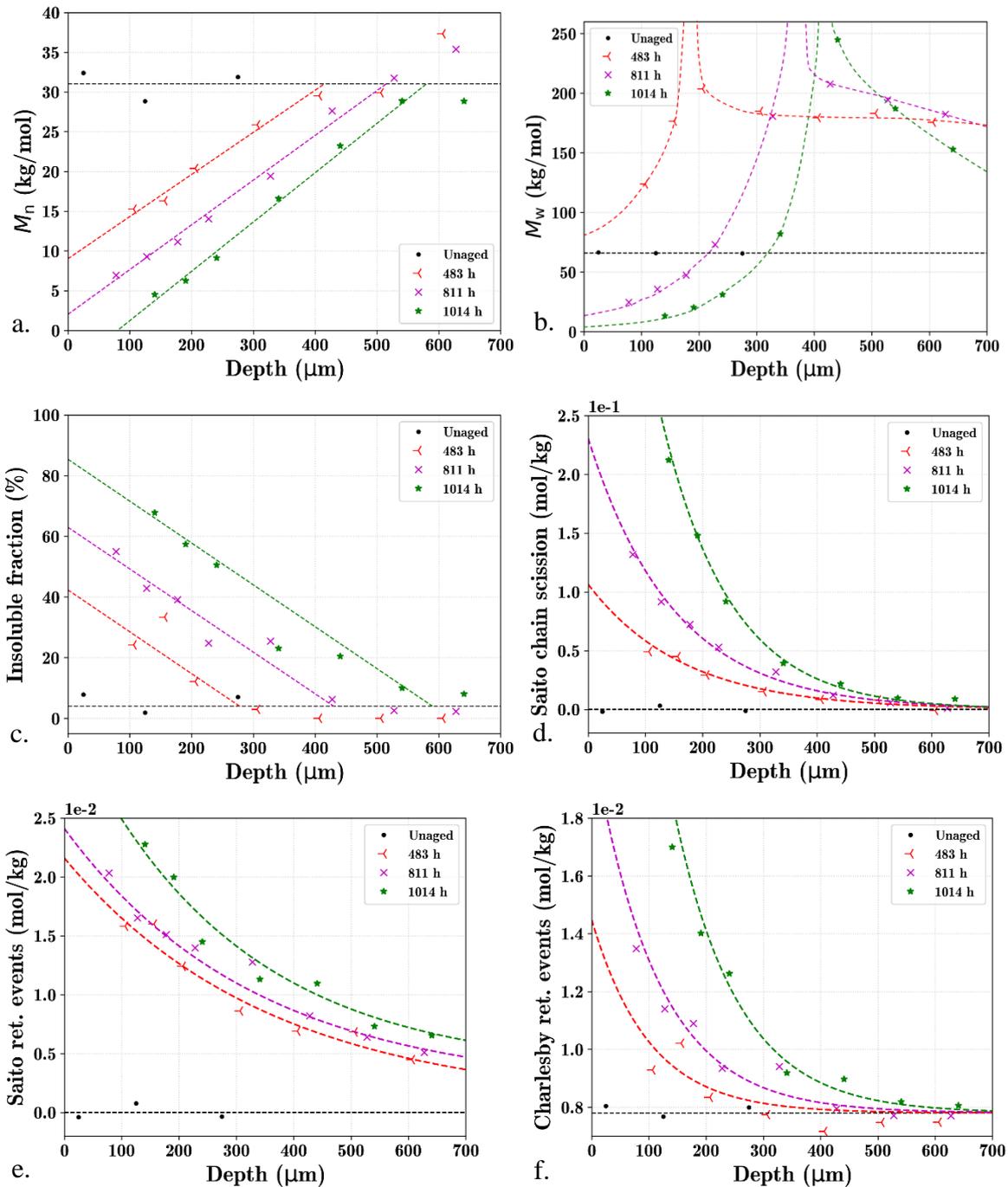


Fig. 3.7.a. Évolution de la masse molaire en nombre M_n , b. de la masse molaire en masse M_w , c. de la fraction insoluble, d. de la quantité de scissions de chaînes selon Saito, e. de la quantité d'événements de réticulation selon Saito et f. idem selon Charlesby en fonction de la profondeur des échantillons pour différents temps de vieillissement, avec des guides pour les yeux correspondants. Les lignes pointillées noires représentent respectivement la valeur de la masse molaire initiale (a. et b.) et la fraction insoluble initiale (~ 5 %) (c.).

Le paramètre de scission de chaîne de Saito est majoritairement piloté par M_n , et sera donc considéré comme valide malgré la présence d'insolubles. A l'inverse, le nombre d'événements de réticulation selon Saito est principalement piloté par M_w , et ne peut plus être utilisé que quand le taux d'insoluble devient non négligeable, c'est-à-dire au point de gel (approximativement $sol > 15\%$ au vu de l'erreur expérimentale). Au-delà de ces valeurs d'insolubles, la théorie de Charlesby-Pinner peut être utilisée. Pour les conditions de transition entre les deux théories ($sol \approx 15\%$), il peut être constaté que pour toutes les conditions de vieillissement, le nombre de réticulation issus de la relation de Saito est environ 25 % supérieur à celui de Charlesby, ce qui démontre une cohérence entre ces deux approches déjà observée dans la littérature sur du polyéthercétonecétone (PEKK) [13]. À noter qu'il y a environ dix fois plus de scissions de chaînes que d'événements de réticulation, des résultats également similaires à la littérature sur du PA 11 [14]. Les réactions de réticulation entraînent une augmentation de M_w , mais impactent peu M_n , qui est un critère moins dépendant des chaînes les plus longues. Ce point est un élément déterminant dans le choix d'utiliser M_n comme paramètre représentatif de la dégradation par vieillissement en oxydation dans notre étude.

Intéressons-nous maintenant aux possibles modifications de morphologie cristalline induite par l'oxydation. Pour cela une étude SAXS-WAXS de couches oxydées a été réalisée. Les intensités de diffusion SAXS et WAXS sont représentées sur la Fig. 3.8 pour différentes couches d'échantillons non vieillis et oxydés. La diffusion centrale observée en SAXS, à q inférieur à 0.04 \AA^{-1} , est principalement due à la présence de fibres de verre. Le pic de corrélation à q plus élevé, autour de 0.1 \AA^{-1} , est dû à l'organisation périodique des lamelles cristallines et de la phase amorphe. La position du maximum correspond à la longue période L (équation 2.3). Sur les profils WAXS (Fig. 3.8.b), cinq fins pics de Bragg sont observés, associés à la phase triclinique α du PA 6,6 [15]. L'indexation des pics de Bragg, reportée sur la Fig. 3.8.b, est déduite de la cellule triclinique de cette phase α . La position de ces pics de Bragg évolue dans l'épaisseur de l'échantillon et avec le vieillissement (Tableau 3.1). Une diminution des distances interplanaires est notamment observée lorsque la profondeur et le temps de vieillissement augmentent. A partir de cette diminution, l'évolution des paramètres et du volume de la cellule est calculée (voir Annexe A).

Tableau 3.1 Position des pics et des cellules tricliniques estimées en utilisant l'Équation A.1 pour différentes épaisseurs et conditions de vieillissement

Position, vieillissement	175 μm , non vieilli	175 μm , oxydé 811 h	425 μm , non vieilli	475 μm , oxydé 811 h
d_{002} (Å)	6.68	6.54	6.54	6.54
d_{100} (Å)	4.39	4.39	4.38	4.37
d_{010}/d_{110} (Å)	3.79	3.75	3.73	3.72
d_{211} (Å)	2.36	2.36	2.36	2.36
d_{200} (Å)	2.2	2.2	2.2	2.2
a estimé (Å)	4.92	4.93	4.91	4.9
b estimé (Å)	5.39	5.39	5.4	5.38
c estimé (Å)	17.2	17.2	17.2	17.2
α estimé ($^\circ$)	51.2	49.8	49.8	49.8
β fixé ($^\circ$)	77	77	77	77
γ fixé ($^\circ$)	63.5	63.5	63.5	63.5

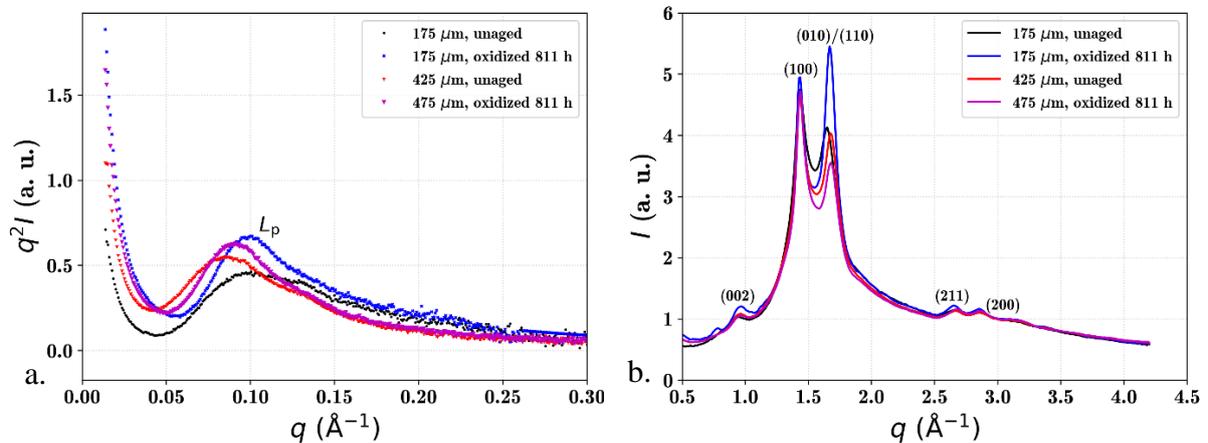


Fig. 3.8.a. $q^2 I$ en fonction de q pour du SAXS et b. I en fonction de q pour du WAXS, sur des échantillons non vieillis et vieillis, à proximité de la surface et dans le cœur de l'échantillon.

A partir de la déconvolution des profils WAXS, il est également possible d'extraire le degré de cristallinité (équation 2.4, Fig. 3.9). Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3.2. Le degré de cristallinité pour les échantillons non vieillis, que ce soit près de la surface ou au cœur de l'échantillon (entre 24 et 26 %), est cohérent avec les valeurs obtenues en DSC pour

des échantillons hydrolysés ou non vieillis (voir section 3.1.1). Loin de la surface, la cristallinité ne change pas avec le temps d'oxydation, ce qui confirme que l'oxydation n'affecte le matériau que près de la surface. L'exposition à une haute température et l'augmentation de la mobilité des chaînes qu'elle entraîne, permettant un recuit après la cristallisation, n'a donc pas d'impact sur la microstructure des échantillons. Plus près de la surface, le degré de cristallinité de l'échantillon oxydé augmente (de 24 % à 31 %), alors que le volume des cellules diminue légèrement, indiquant une densification de la phase cristalline.

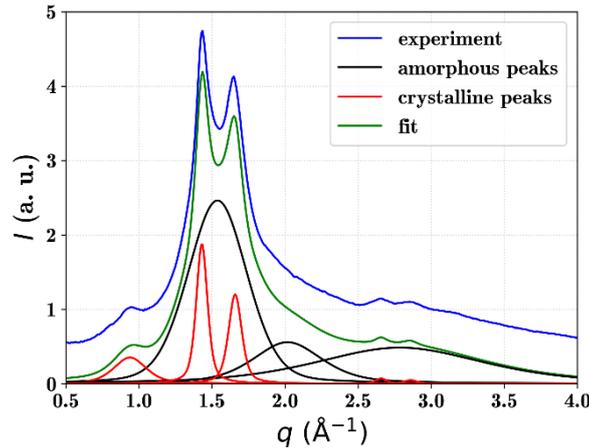


Fig. 3.9 Spectre WAXS de PA 6.6 non vieilli à 175 μm de la surface, et sa décomposition en pics amorphes et cristallins. La courbe verte est le spectre reconstruit.

Tableau 3.2. Analyse des mesures SAXS-WAXS pour différentes conditions d'oxydation et différentes profondeurs de couche.

Vieillessement	Profondeur (μm)	χ_c (%)	L (\AA)	Volume des cellules (\AA^3)
Non vieilli	175	24	63	317
Oxydation 811 h	175	31	63	311
Non vieilli	425	26	73	310
Oxydation 811 h	475	26	69	309

Les résultats obtenus confirment que le PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes est dégradé dans les conditions de vieillissement choisies, dans l'eau comme dans l'air. Comme attendu, la dégradation est homogène et liée à l'hydrolyse pour le vieillissement dans l'eau, alors qu'elle

est hétérogène et liée à l'oxydation pour le vieillissement dans l'air. La dégradation a pu être quantifiée, montrant en particulier une évolution de la masse molaire plus significative que celle du taux de cristallinité. Il a également été établi que des niveaux de dégradation plus importants sont atteints après oxydation qu'après hydrolyse dans les conditions choisies, mais uniquement à la surface de l'échantillon.

3.2 Essais mécaniques

Dans la partie suivante, nous allons décrire l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des temps et conditions de vieillissement, au travers de résultats de traction uniaxiale et surtout de fatigue.

3.2.1 Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sur échantillons vieillis sont un moyen de valider nos durées d'exposition et de comparer notre cinétique de fragilisation avec les résultats disponibles de la littérature.

3.2.1.1 Traction uniaxiale après hydrolyse à 80°C

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes hydrolysées, selon la norme ISO 527 comme précisé au Chapitre 2. Les courbes contrainte-déformation représentatives obtenues pour des échantillons à différents temps de vieillissement sont présentées en Fig. 3.10.a. Le vieillissement par hydrolyse des échantillons induit une fragilisation caractérisée par une diminution linéaire de la déformation à rupture (perte de 40 % en 1800 h d'exposition) et une légère diminution de la contrainte à rupture (perte de 15 % en 1800 h d'exposition). Le module d'Young ne semble pas affecté par l'hydrolyse, ce qui est également visible en Fig. 3.10.b, et paraît cohérent avec les faibles changements de cristallinité discutés précédemment (Fig. 3.3). Les changements de masses molaires, eux, expliquent la diminution de l'élongation et de la contrainte à rupture. Ces variations de propriétés sont en accord avec celles décrites dans la littérature pour du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, en prenant comme élément de comparaison la masse molaire [16] (Fig. 60) ou le temps d'exposition [17].

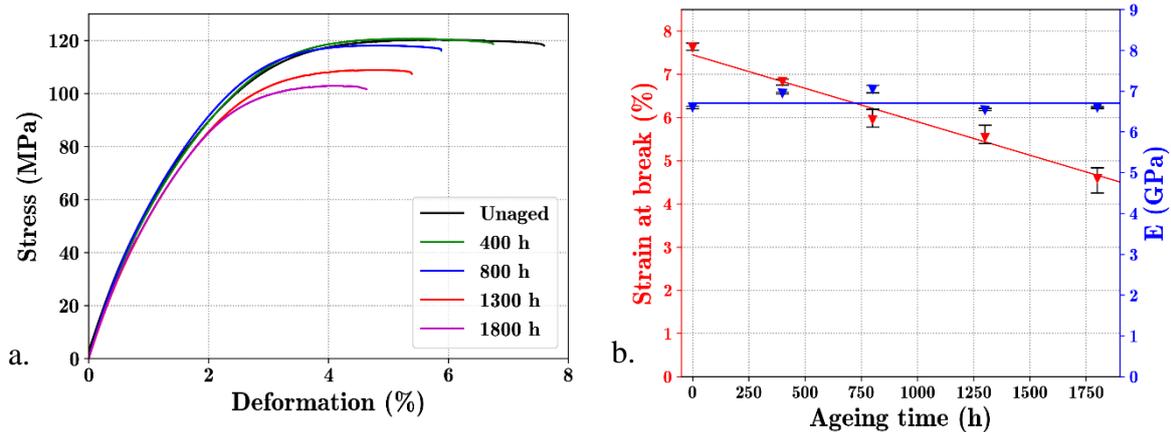


Fig. 3.10.a. Courbes contrainte-déformation caractéristiques b. évolution de la déformation à rupture et du module d'Young, en traction uniaxiale après vieillissement par immersion dans l'eau à 80°C entre 0 et 1800 h.

3.2.1.2 Traction uniaxiale après oxydation à 180°C

Les courbes contrainte-déformation en traction uniaxiale représentatives pour des échantillons oxydés à différents temps sont représentés en Fig. 3.11.a. Notez que la courbe du matériau non vieilli est la même que celle de la Fig. 3.10.a. Le vieillissement du matériau induit là aussi une fragilisation, visible via une diminution drastique de la déformation à rupture (perte de 80 % en 2000 h d'exposition). Contrairement aux échantillons hydrolysés, cette fragilisation s'accompagne d'une augmentation progressive du module d'Young (augmentation de 25 % en 2000 h d'exposition). L'augmentation du module peut être liée qualitativement à l'évolution de cristallinité reportée en Fig. 3.8, les deux paramètres étant liés [18]. Ce résultat implique que ces échantillons sont plus fragiles en traction que des échantillons non vieillis de section équivalente à la section non oxydée. Cela pourrait être le témoin d'un changement de mécanismes de rupture en traction lié à l'hétérogénéité et en particulier à l'état de surface de l'échantillon, ce qui sera discuté plus en détails dans la suite du manuscrit. Contrairement aux matériaux hydrolysés, l'ampleur des évolutions des propriétés en traction sur les matériaux oxydés indique un état de dégradation élevé en surface.

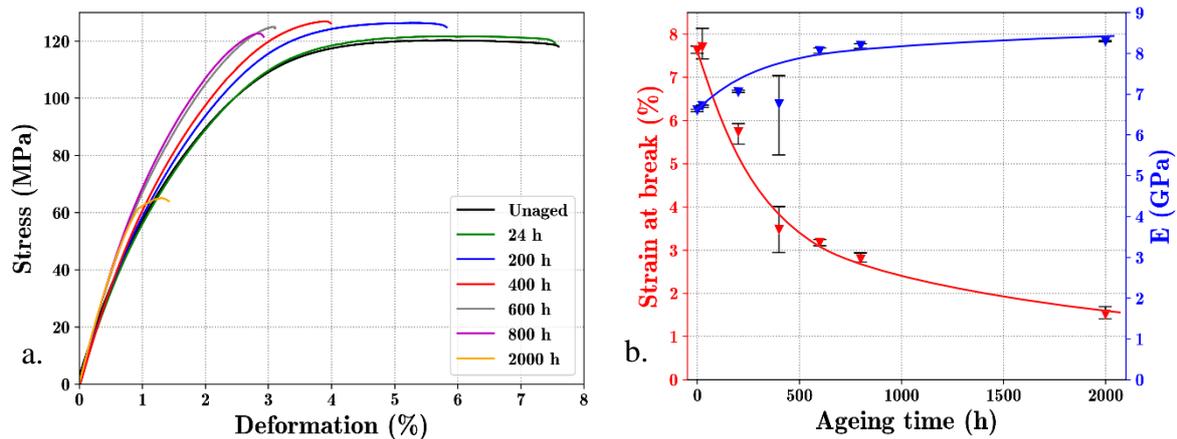


Fig. 3.11.a. Courbes contrainte-déformation caractéristiques b. évolution de la déformation à rupture et du module d'Young, en traction uniaxiale après vieillissement par exposition à l'air à 180°C entre 0 et 200 h.

3.2.1.3 Microindentation après oxydation à 180°C

D'autres techniques de caractérisation sont nécessaires pour mieux comprendre l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des échantillons après dégradation par oxydation. Des essais de microindentation ont été réalisés par Hiam Abou Khachfe au cours de son stage du master Chimie de Sorbonne Université – entre février et juillet 2022 – pour avoir un aperçu des propriétés mécaniques des échantillons oxydés dans l'épaisseur. Ces essais n'ont pas pu être réalisés sur le matériau chargé, la présence de fibres modifiant la déformation appliquée par l'indenteur pour une charge donnée, du fait de la densité de fibres dans le volume qui ne permet pas de tester une zone ne contenant que de la matrice. L'évolution du module d'indentation normalisé par la valeur avant oxydation est présentée en Fig. 3.12 en fonction de la profondeur de l'échantillon et de l'absorbance normalisée correspondante, telle qu'obtenue en Fig. 3.6. Le module diminue à proximité de la surface des échantillons non vieillis. L'évolution du module pour le matériau non vieilli est potentiellement due à une baisse de cristallinité en surface, étant donné que le matériau a été injecté et non recuit, autrement dit sa surface a été refroidie plus rapidement que son cœur lors de la mise en œuvre. Le module semble à l'inverse augmenter avec la dégradation liée au vieillissement (donc à proximité de la surface pour les échantillons vieillis), ce qui est probablement dû à l'augmentation locale du taux de cristallinité mesurée en WAXS.

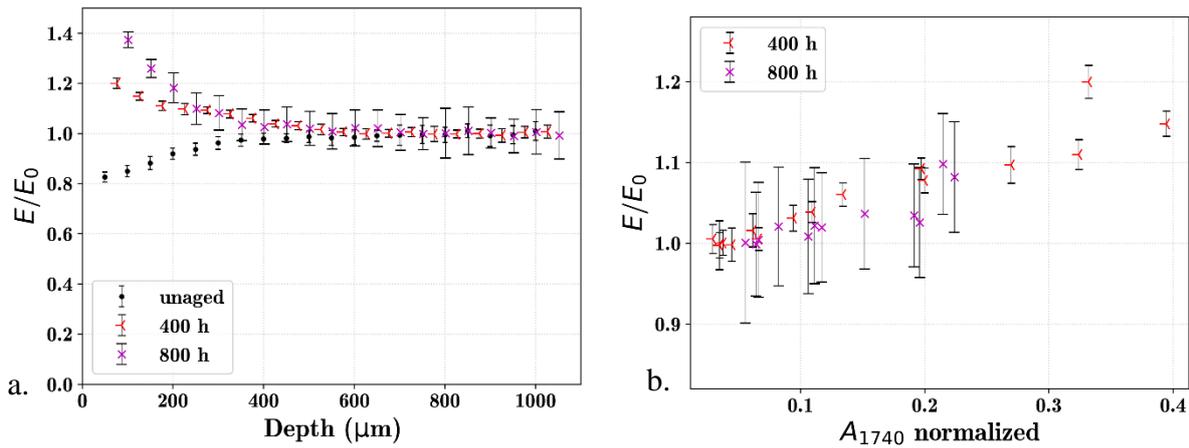


Fig. 3.12 Évolution du rapport du module élastique d'indentation en fonction de a. la distance à la surface b. l'absorbance normalisée pour différents temps d'exposition à 180°C.

Les évolutions des échantillons oxydés corroborent globalement l'augmentation de module observée en traction sur des échantillons renforcés en Fig. 3.11.b. Il est à noter que le module augmente en extrême surface de 20 % après 400 h de vieillissement, et de 40 % après 800 h. Il est observé qu'au-delà de 500 μm d'épaisseur, le module n'est plus impacté par le vieillissement.

3.2.2 Propriétés en fatigue

3.2.2.1 Après hydrolyse à 80°C

Les courbes de Wöhler pour les échantillons hydrolysés, présentées en Fig. 3.13, représentent l'évolution du nombre de cycles jusqu'à rupture (échelle logarithmique) en fonction de la contrainte ingénierie maximale appliquée à chaque cycle (voir chapitre 2). Dans le régime de vie fini et pour un ensemble spécifique de conditions, généralement pour $10^4 < N_R < 10^6$, les courbes de Wöhler suivent des lignes droites dans cette représentation semi-logarithmique. La courbe de Wöhler du matériau non vieilli est conforme aux résultats obtenus sur du PA 6,6 avec des fibres orientées [19]. Il est observé que la durée de vie en fatigue à iso contrainte imposée diminue avec le temps de pré-vieillessement. Pour une contrainte maximale appliquée de 90 MPa par exemple, les valeurs de N_R baissent d'un facteur 20 après 1800 h d'exposition. On peut noter que les courbes de Wöhler des échantillons non vieillis et hydrolysés 400 h coïncident presque, tout comme les courbes des échantillons hydrolysés 1300 h et 1800 h. Ces faibles évolutions peuvent être dues aux faibles évolutions de la masse molaire pour les échantillons correspondants (donc entre 0 h et 400 h – et entre 1300 h et 1800 h), ce qui sera

discuté ultérieurement dans ce chapitre. Le fait que la pente reste constante (*i.e.* les courbes de Wöhler restent parallèles) quelles que soient les conditions de vieillissement pourrait indiquer que les mécanismes d'endommagement en jeu n'évoluent pas lorsque le temps de vieillissement augmente.

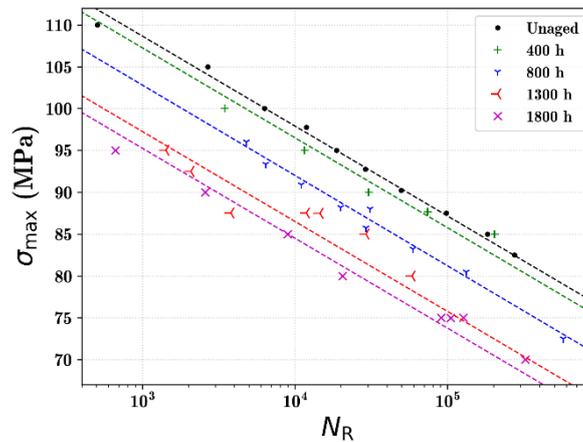


Fig. 3.13 Courbes de Wöhler ($R = 0.1$, $0.5 \text{ Hz} < f < 3 \text{ Hz}$) en fonction du temps d'hydrolyse, avec les guides pour les yeux correspondants pour chaque condition de vieillissement.

3.2.2.2 Après oxydation à 180 °C

Les courbes de Wöhler pour les échantillons oxydés sont présentées à la Fig. 3.14. Comme précédemment, il faut noter que la courbe non vieillie est la même que celle de la Fig. 3.13. L'effet du recuit induit par la température semble négligeable, puisque les courbes du matériau non vieilli et du matériau vieilli 24 h sont presque superposées. Comme prévu et comme observé pour les conditions d'hydrolyse, le nombre de cycles à rupture N_R diminue avec le temps de vieillissement pour une contrainte maximale donnée, jusqu'à un facteur 30 pour le matériau oxydé 800 h et un facteur estimé de 10^6 pour le matériau oxydé 2000 h. Le temps d'exposition a un effet significatif sur les 400 premières heures, puis un effet de perte de résistance à la fatigue bien moins significatif entre 400 et 800 h, et à nouveau un effet très significatif entre 800 et 2000 h. Comme dans le cas de l'hydrolyse, les données sont légèrement plus dispersées pour les matériaux vieillis, mais plus important encore et contrairement à l'hydrolyse, un changement drastique des pentes des courbes de Wöhler est observé lorsque le temps de vieillissement augmente.

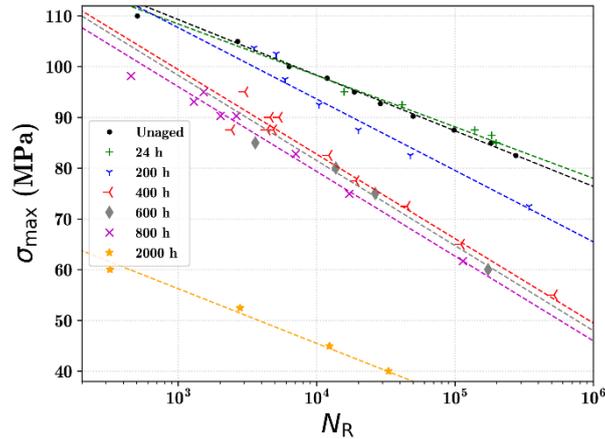


Fig. 3.14 Courbes de Wöhler ($R = 0.1$, $0.5 \text{ Hz} < f < 3 \text{ Hz}$) des échantillons à différents temps d'oxydation, avec les guides pour les yeux correspondants.

L'abatement des courbes suite au vieillissement est plus rapide dans la Fig. 3.14 que pour les échantillons étudiés récemment par Lellinger *et al.* [20] dans des conditions proches. Le matériau considéré est un PA 6,6 stabilisé renforcé de 50 % de fibres de verre courtes, exposé dans de l'air à 180°C jusqu'à 4000 h puis sollicités en fatigue jusqu'à rupture. Le ratio des contraintes maximales appliquées pour $N_R = 2 \cdot 10^4$ après et avant 2000 h d'exposition est de 73 % dans leur cas, contre 44 % pour nos essais. Cette évolution peut être expliquée par le taux de fibres plus élevé de leur étude, qui minimise l'impact de la dégradation de la matrice. Aucun changement de pente des courbes de Wöhler n'est observé après vieillissement, mais le faible nombre de points ne permet pas de s'en assurer. Des résultats similaires sont observés dans l'étude très récente d'Alexis *et al.* [21], dans laquelle du PA 6,6 stabilisé renforcé d'entre 35 et 50 % de fibres de verre courtes est exposé 500 h à 200°C, puis sollicité en fatigue à 200°C jusqu'à rupture. Un abatement des courbes de Wöhler est également constaté après vieillissement. Le ratio des contraintes maximales appliquées pour $N_R = 2 \cdot 10^4$ après et avant le vieillissement est de 68 % pour un taux de fibres de 35 %, et de 94 % pour un taux de fibres de 50 %. L'abatement est donc bien plus important pour des matériaux moins chargés, pour lesquels l'impact de la dégradation de la matrice est plus grand. Un changement de pente des courbes de Wöhler après vieillissement thermique similaire à celui observé ici est décrit sur le PA 6,6 renforcé de 35 % de fibres. Aucun changement de pente n'est observé après vieillissement de la matrice dans les matériaux renforcés de 50 % de fibres de verre.

Les courbes de Wöhler s'inscrivent donc dans la continuité des résultats obtenus dans la littérature récente, en termes d'abatement des courbes suite au vieillissement. Il semblerait que

des taux de fibres plus faibles, comme ceux utilisés dans notre étude, exacerbent l'effet du vieillissement, ce qui est visible à la fois par un abattement plus élevé pour des matériaux moins renforcés, et par un changement de la pente des courbes.

Les résultats montrent ainsi que la dégradation liée au vieillissement chimique entraîne une fragilisation consécutive de la matrice du PA 6,6 renforcé, que ce soit en hydrolyse ou en oxydation. L'impact du vieillissement sur la physico-chimie est très différent sur les matériaux hydrolysés et oxydés, l'un étant homogène et peu intense dans nos conditions d'essais, l'autre hétérogène mais impliquant localement une dégradation considérable. Des niveaux de fragilisation en fatigue similaires sont cependant obtenus pour les échantillons pré-endommagés par les deux types de vieillissement, encore une fois pour nos conditions d'essais.

3.3 Corrélation entre la masse molaire et la fatigue

L'évolution des paramètres physico-chimiques et mécaniques ayant été quantifiée précédemment, on se propose ici d'essayer de les corrélérer à l'évolution des propriétés en fatigue. Notamment, nous allons chercher à relier l'évolution de la masse molaire en nombre (paramètre déjà utilisé dans la littérature pour expliquer l'évolution au cours du vieillissement des propriétés mécaniques en traction uniaxiale), aux contraintes maximales appliquées et nombres de cycles à rupture en fatigue.

3.3.1 Échantillons hydrolysés

Le taux de cristallinité n'étant pas modifié de manière significative lors de l'hydrolyse, nous ferons en première approche l'hypothèse que les changements de masse molaire sont seuls responsables de l'évolution des propriétés mécaniques en fatigue.

Dans une étude pionnière sur l'acétate de cellulose, Flory [22] a proposé que la contrainte à rupture de traction diminue linéairement avec $\frac{1}{M_n}$. Cette première approche a depuis été appliquée à diverses grandeurs physiques, mécaniques et thermiques, dont la plus connue est sans doute la T_g , connue sous le nom de relation de Fox-Flory [23] et donnée ci-dessous (équation 3.4).

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad 3.4$$

où T_g^∞ et K sont des constantes pour des conditions données.

Nous proposons ici d'utiliser cette approche pour décrire l'évolution de la contrainte maximale appliquée à un N_R donné, suivant l'équation (équation 3.5) :

$$\sigma_{\max} = \sigma_{\max}^{\infty} \left(1 - \frac{M_n^c}{M_n} \right) \quad 3.5$$

où σ_{\max}^{∞} est la contrainte maximale appliquée pour un N_R donné (en considérant une masse molaire infinie), et M_n^c une masse molaire critique sous laquelle le matériau peut être considéré totalement fragile (c'est-à-dire pour laquelle $\sigma_{\max} = 0$).

Chaque temps d'exposition a été associé à une masse molaire, à partir de la Fig. 3.2. Les intersections des courbes de Wöhler (donc les guides pour les yeux) avec trois valeurs de N_R – $2 \cdot 10^3$, $2 \cdot 10^4$ et $2 \cdot 10^5$ – permettent d'obtenir σ_{\max} pour les différentes masses molaires. Ces couples de points (σ_{\max} , M_n) pour différents N_R . L'équation 3.5 est alors corrélée à ces données pour chaque N_R , comme montré en Fig. 3.15. Les paramètres de régression linéaires correspondants sont présentés en Tableau 3.3.

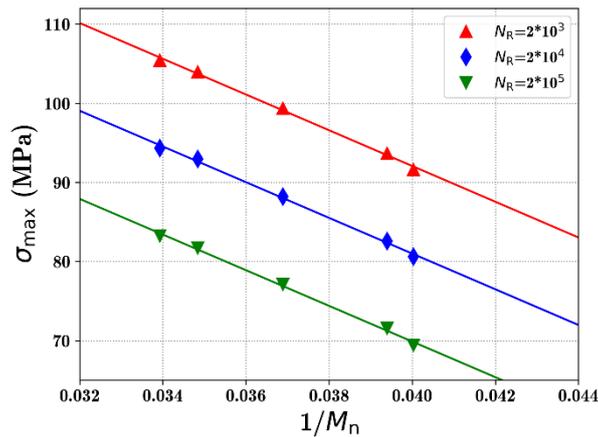


Fig. 3.15. Contrainte maximale des échantillons hydrolysés en fonction de l'inverse de la masse molaire pour différents nombres de cycles à la rupture.

Tableau 3.3 Paramètres de la régression linéaire de l'équation 3.5 en fonction du nombre de cycles à rupture considéré

N_R	σ_{\max}^{∞} (MPa)	M_n^c (kg·mol ⁻¹)	R^2
$2 \cdot 10^3$	182	12.4	0.98
$2 \cdot 10^4$	171	13.2	0.98
$2 \cdot 10^5$	160	14.1	0.97

L'approche de Flory proposée décrit de manière convaincante les résultats mécaniques obtenus et conduit à une masse molaire critique moyenne M_n^c de $13.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Suite à cette analyse, il est possible de créer une courbe maîtresse pour tous les essais de fatigue réalisés (c'est-à-dire pour toutes les valeurs de N_R obtenues) en appliquant un facteur de décalage vertical, comme décrit dans l'équation suivante (équation 3.6) :

$$\sigma_{\max}^{\text{corr}}(N_R) = \sigma_{\max}(N_R) \cdot \frac{(\sigma_{\max}^0)_{N_R=2\cdot 10^4}}{(\sigma_{\max})_{N_R=2\cdot 10^4}} \quad 3.6$$

où $\sigma_{\max}^{\text{corr}}(N_R)$ est la valeur corrigée (décalée) de la contrainte maximale pour toute valeur de N_R , et $\left(\frac{(\sigma_{\max}^0)_{M_n^0}}{\sigma_{\max}}\right)_{N_R=2\cdot 10^4}$ est le facteur de décalage déterminé à une valeur arbitraire de $N_R = 2\cdot 10^4$ (centrale dans la gamme des valeurs obtenues), avec $M_n^0 = 30.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fig. 3.2). On peut noter que des courbes maîtresses similaires seraient obtenues avec toute autre valeur arbitraire choisie pour le nombre de cycles à la rupture, au vu de la proximité des masses molaires critiques extraites et résumées dans le Tableau 3.3. Le facteur de décalage permet de recaler les points sur la courbe de Wöhler théorique d'un échantillon de masse molaire M_n^0 . La Fig. 3.16 permet de constater que toutes les données ainsi recalées se rejoignent bien sur cette courbe maîtresse, ce qui valide *a posteriori* l'approche de Flory d'une durée de vie en fatigue dépendant uniquement des variations des masses molaires dues à l'hydrolyse. Une valeur unifiée (indépendante de N_R) de $13.2 \pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ est obtenue pour M_n^c .

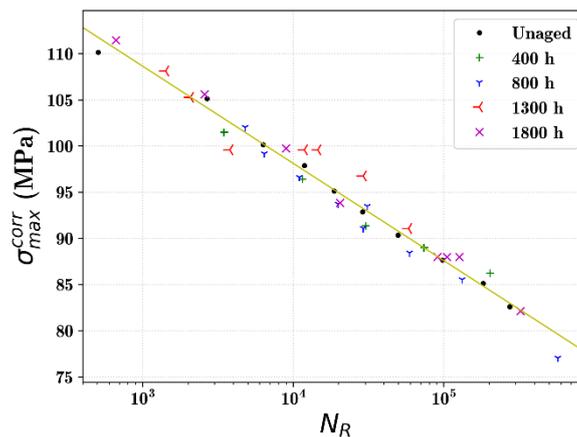


Fig. 3.16 Courbe maîtresse pour toutes les données de fatigue des échantillons hydrolysés, en utilisant l'équation 3.6.

Tout d'abord, nous pouvons signaler que la valeur obtenue pour M_n^c en fatigue est cohérente avec les masses molaires critiques associées à l'évolution des propriétés en traction uniaxiale

pour des matériaux similaires, où des valeurs allant de 13 à 20 kg·mol⁻¹ ont été répertoriées dans la littérature [1,16,17].

Enfin, nous pouvons rappeler qu'en appliquant l'approche de Flory au taux de libération d'énergie (*i.e.* la ténacité à la rupture) du PMMA, Kramer [24] a montré que la masse molaire critique associée à la transition ductile-fragile est directement liée à la masse molaire entre enchevêtrements M_e . Plus précisément, cette masse molaire critique est d'environ 5 à 10 M_e pour les polymères amorphes à l'état vitreux, comme l'ont rapporté Creton *et al.* [25], alors qu'elle vaut jusqu'à 50 M_e pour les polymères semi-cristallins dont la matrice est à l'état caoutchoutique. Selon Wu [26], la masse molaire entre les enchevêtrements pour le PA 6,6 est de 2 kg·mol⁻¹, ce qui conduit à $M_n^c = 13.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 6 M_e$. Cela constitue une indication que la fracture se produisant dans la phase amorphe vitreuse régit la durée de vie en fatigue du PA 6,6 renforcé hydrolysé. Ces éléments légitiment donc l'utilisation de la masse molaire en nombre comme paramètre régissant la durée de vie en fatigue, puisqu'ils rapprochent le comportement du PA 6,6 de celui de polymères amorphes vitreux [25].

3.3.2 Échantillons oxydés

Près de la surface des échantillons oxydés, les mesures de GPC ont montré des modifications de masse molaire drastiques (voir Fig. 3.7). Nous allons donc modéliser simplement l'hétérogénéité des masses molaires dans l'épaisseur de l'échantillon de la façon suivante : l'échantillon est considéré comme constitué d'une couche extrêmement oxydée et fragile près de la surface, d'épaisseur t^b , qui ne supportera aucune contrainte ; et une couche de cœur considérée en première approche comme n'étant pas affectée par l'oxydation et ayant donc les mêmes propriétés mécaniques que le matériau non vieilli. Les légères modifications de cristallinité observées dans l'épaisseur seront donc ignorées dans ce modèle simple à deux couches, d'autant plus que les modifications de cristallinité observées plus hauts sont situés majoritairement dans la zone fragile du modèle. La section effective de l'échantillon vieilli S^b est alors modifiée en considérant cette couche fragile d'épaisseur t^b , qui corrige également la contrainte maximale, en utilisant l'équation suivante (équation 3.7) :

$$\sigma_{\max}^{\text{corr}}(t^b, N_R) = \sigma_{\max} \cdot \frac{S}{S^b} = \sigma_{\max} \cdot \frac{t \cdot l}{(t - t^b) \cdot (l - t^b)} \quad 3.7$$

Ici, t^b est le seul paramètre d'ajustement utilisé pour unifier les courbes de Wöhler tracées en Fig. 3.17, et représente pour chaque condition de vieillissement l'épaisseur de la région de

contrainte nulle. Les valeurs obtenues aux différentes conditions de vieillissement sont $t^b(24 h) = 0 \mu\text{m}$, $t^b(200 h) = 120 \mu\text{m}$, $t^b(400 h) = 240 \mu\text{m}$, $t^b(600 h) = 265 \mu\text{m}$, $t^b(800 h) = 310 \mu\text{m}$, $t^b(2000 h) = 840 \mu\text{m}$. Ce modèle bicouche ne permet pas tout à fait d'unifier les données mais fait apparaître deux courbes de tendance : une décrivant le comportement des échantillons en dessous de 200 h de vieillissement, et l'autre le comportement au-dessus de 400 h. Cette différence peut être reliée au changement de pente des courbes de Wöhler observé dans la Fig. 3.14 pour des temps d'oxydation à partir de 200 h. On peut donc ici réémettre l'hypothèse d'un changement de mécanisme d'endommagement dû à un gradient de microstructure dans l'épaisseur, ce qui n'est pas pris en compte dans ce modèle bicouche, mais sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant.

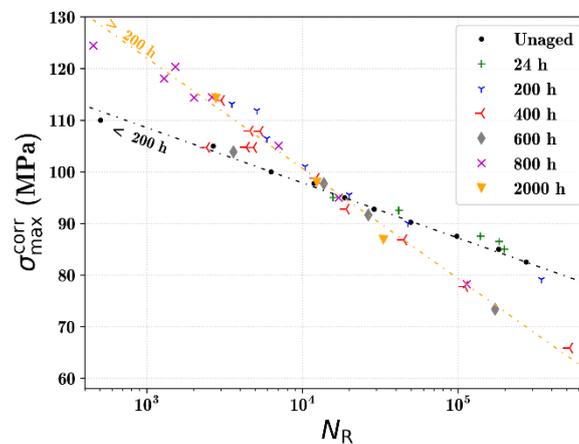


Fig. 3.17 Courbe maîtresse pour toutes les données de fatigue des échantillons oxydés à partir de l'équation 3.7 (modèle bicouche).

Les épaisseurs t^b utilisées ont été déterminées arbitrairement, de sorte à unifier les courbes de Wöhler pour les différents pré-vieillissements. t^b est comparé en Fig. 3.18 aux épaisseurs de couches oxydées obtenues en infrarouge et en GPC, et à une épaisseur de couche fragile, obtenues en GPC selon les protocoles suivants. En FTIR, l'épaisseur de couche oxydée est définie comme l'intersection des courbes d'absorbance avec un seuil arbitraire $A_{1740} = 0.15$, considéré comme la sensibilité à l'oxydation de la mesure infrarouge. L'épaisseur de couche oxydée en GPC est définie comme l'épaisseur à partir de laquelle $M_n = M_n^0 \approx 30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, qui correspond à la valeur de masse molaire de la matrice non vieillie. L'épaisseur de couche fragile en GPC est définie comme l'épaisseur pour laquelle $M_n = M_n^c = 13.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans la Fig. 3.7.a, c'est-à-dire la masse molaire en nombre critique sous laquelle le matériau est

complètement fragile d'après l'approximation de Flory réalisée sur les matériaux hydrolysés d'après 3.3.1.

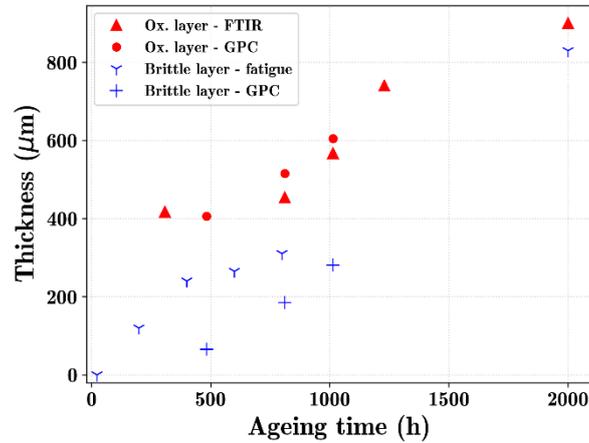


Fig. 3.18 Évolution des épaisseurs caractéristiques de couches fragiles et de couches oxydées obtenues selon différentes techniques de caractérisation en fonction du temps de vieillissement à l'air à 180°C.

Les épaisseurs de couche oxydée sont comme attendu plus grandes que les épaisseurs de couche fragile, puisque la couche fragile fait partie de la couche oxydée. La couche oxydée et la couche fragile augmentent de manière quasi-linéaire avec le temps d'oxydation. Cette linéarité peut être étonnante au premier abord pour la couche d'oxydée, puisque le temps d'oxydation influence habituellement sur le degré d'oxydation à une épaisseur donnée, mais peu sur la valeur de l'épaisseur de la couche d'oxydation égale à $\sqrt{\frac{D}{v_{ox}}}$ (D le coefficient de diffusion et v_{ox} la cinétique d'oxydation). Cependant, les épaisseurs reportées en Fig. 3.18 reflètent plutôt l'évolution de l'intensité au sein du gradient de dégradation s'étalant sur une même couche (Fig. 3.19). De plus, l'érosion, la saturation de l'extrême surface en oxygène et l'apparition de fissures entre 600 et 800 h d'oxydation expliquent la capacité du matériau à transporter de l'oxygène plus en profondeur, donc l'augmentation de la couche oxydée.

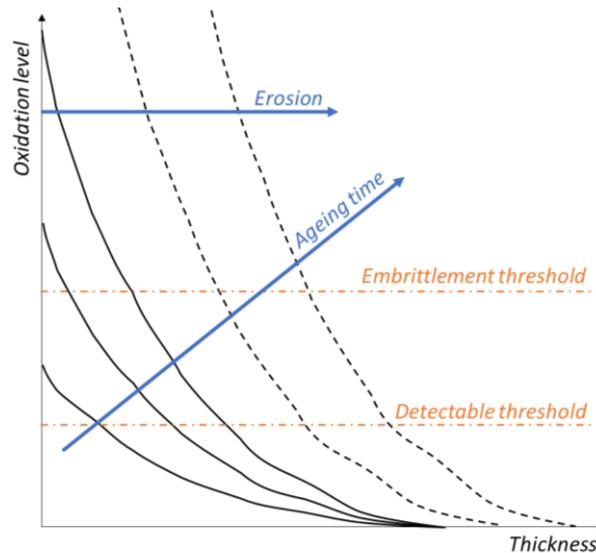


Fig. 3.19 Schéma de l'impact du temps de vieillissement sur la mesure de la couche oxydée et de la couche fragile.

Les valeurs de couche oxydée obtenues en FTIR et en GPC sont proches, ce qui était attendu, ces deux techniques expérimentales permettant de détecter des degrés d'oxydation similaires. Les valeurs de couche fragile obtenues en GPC et en fatigue sont également du même ordre de grandeur, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la masse molaire de la matrice régit les propriétés mécaniques de notre matériau renforcé. L'existence d'une couche intermédiaire, oxydée sans être encore totalement fragile et d'épaisseur environ 200 μm , souligne les limites du modèle bicouche établi ci-dessus. Néanmoins, comme énoncé précédemment, les différences de pentes observées dans les courbes de fatigue pourraient plutôt révéler une différence de mécanismes d'endommagement et de rupture entre les échantillons oxydés à temps courts et longs, hypothèse qui sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les effets de l'oxydation et de l'hydrolyse sur les propriétés de fatigue du PA 6,6 renforcé avec 30 % en masse ont été comparés.

Pour rappel, dans le cas de l'hydrolyse, la dégradation chimique est homogène dans l'épaisseur des échantillons et se produit via un mécanisme de scission de chaîne aléatoire, qui conduit à son tour à une diminution de la masse molaire lorsque le temps de vieillissement augmente. Pour l'oxydation, un gradient de dégradation sur des épaisseurs de l'ordre de 500 μm sous la surface a pu être mis en évidence, avec comme mécanismes une compétition entre la scission

de chaîne et la réticulation, entraînant également de légers changements de la cristallinité des échantillons au sein de la couche oxydée.

Malgré ces différences de distribution spatiale de la dégradation, une baisse significative du nombre de cycles à rupture pour une contrainte maximale donnée est observée dans les deux cas sur les essais de fatigue lorsque le temps de vieillissement augmente. Une corrélation directe a pu être établie entre l'inverse de la masse molaire et la contrainte maximale en fatigue pour les échantillons hydrolysés. A partir de cette approche, il nous a été possible de définir une masse molaire critique en dessous de laquelle le matériau peut être considéré comme totalement fragile. Cette masse molaire critique peut être reliée à la masse molaire entre enchevêtrements et est en bon accord avec les prédictions de la littérature.

En raison de l'hétérogénéité de la dégradation dans les échantillons oxydés, un modèle simple à deux couches a été proposé en première approche pour relier cette couche dégradée au comportement en fatigue. Une première couche est définie comme l'épaisseur de l'échantillon qui est totalement fragile et une seconde couche correspondant à ce qui est considéré comme une couche centrale non vieillie. Cette modélisation de base permet de décrire qualitativement la baisse mesurée des propriétés en fatigue, mais des différences dans les mécanismes d'endommagement semblent également en jeu, et leur étude fera l'objet du chapitre suivant.

3.5 Références

- [1] P.-Y. Le Gac, B. Fayolle, Impact of fillers (short glass fibers and rubber) on the hydrolysis-induced embrittlement of polyamide 6.6, *Composites Part B: Engineering*. 153 (2018) 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.028>.
- [2] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. ThomINETTE, J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water, *Polymer*. 43 (2002) 6439–6447. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00583-9).
- [3] M. Arhant, E. Lolive, T. BonnEMAINS, P. Davies, A study of pure hydrolysis of carbon fibre reinforced polyamide 6 composites tested under mode I loading, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 152 (2022) 106719. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106719>.
- [4] Q. DeshouLLES, M. Le Gall, C. Dreanno, M. Arhant, G. Stoclet, D. Priour, P. Le Gac, Origin of embrittlement in Polyamide 6 induced by chemical degradations: Mechanisms and

governing factors, *Polymer Degradation and Stability*. 191 (2021) 109657. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109657>.

[5] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation—Kinetic modeling, *Polymer Degradation and Stability*. 120 (2015) 76–87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2015.06.005>.

[6] M. Pliquet, M. Rapeaux, F. Delange, D. Bourgogne, J.L. Gardette, S. Therias, P.O. Bussiere, Multiscale analysis of thermal degradation of polyamide 6,6 - Influence of temperature on oxygen diffusion-limited oxidation profiles, *Polymer Degradation and Stability*. 192 (2021) 109695. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109695>.

[7] A.V. Cunliffe, A. Davis, Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*. 4 (1982) 17–37. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(82\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(82)90003-9).

[8] D. Chionna, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montaudo, A. Turturro, Thermal oxidation products of nylon 6 determined by MALDI-TOF mass spectrometry, *Macromolecular Rapid Communications*. 22 (2001) 524–529.

[9] M. Pliquet, M. Rapeaux, F. Delange, P.O. Bussiere, S. Therias, J.L. Gardette, Multiscale analysis of the thermal degradation of polyamide 6,6: Correlating chemical structure to mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*. 185 (2021) 109496. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109496>.

[10] Julie Dausseins, Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs, ENSAM, 2015.

[11] O. Saito, H. Kang, M. Dole, Theory of gel—dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission, *The Journal of Chemical Physics*. 46 (1967) 3607–3616.

[12] A. Charlesby, Sh. Pinner, Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 249 (1959) 367–386.

[13] S. Roland, M. Moghaddam, S. Tencé-Girault, B. Fayolle, Evolution of mechanical properties of aged poly(ether ketone ketone) explained by a microstructural approach, *Polymer Degradation and Stability*. 183 (2021) 109412. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109412>.

- [14] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, B. Fayolle, Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation, *Polymer*. 82 (2016) 49–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025>.
- [15] C.W. Bunn, E. Garner, W.L. Bragg, The crystal structures of two polyamides ('nylons'), *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 189 (1947) 39–68.
- [16] B. Ledieu, Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verre courtes pour l'application boite a eau de radiateur de refroidissement moteur, Thèse de doctorat, ENSAM, 2010.
- [17] K.J. Geretschläger, G.M. Wallner, Aging characteristics of glass fiber-reinforced polyamide in hot water and air, *Polymer Composites*. 39 (2018) 997–1005. <https://doi.org/10.1002/pc.24070>.
- [18] T. Bessell, D. Hull, J. Shortall, The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6, *Journal of Materials Science*. 10 (1975) 1127–1136.
- [19] Y. Zhou, P. Mallick, Fatigue performance of an injection-molded short E-glass fiber-reinforced polyamide 6, 6. I. Effects of orientation, holes, and weld line, *Polymer Composites*. 27 (2006) 230–237. <https://doi.org/10.1002/pc.20182>.
- [20] D. Lellinger, I. Alig, H. Oehler, K. Rode, F. Malz, L.M. Herkenrath, J.Y. Youn, 8 - Accelerated thermal aging of thermoplastic materials for the motor compartment: Characterization, degradation model and lifetime prediction, in: C.C. White, M.E. Nichols, J.E. Pickett (Eds.), *Service Life Prediction of Polymers and Coatings*, William Andrew Publishing, 2020: pp. 117–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818367-0.00008-4>.
- [21] F. Alexis, S. Castagnet, C. Nadot-Martin, G. Robert, P. Havet, Effect of severe thermo-oxidative aging on the mechanical behavior and fatigue durability of short glass fiber reinforced PA6/6.6, *International Journal of Fatigue*. 166 (2023) 107280.
- [22] P.J. Flory, Tensile strength in relation to molecular weight of high polymers, *Journal of the American Chemical Society*. 67 (1945) 2048–2050.
- [23] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell university press, 1953.
- [24] E.J. Kramer, L.L. Berger, Fundamental processes of craze growth and fracture, in: H.-H. Kausch (Ed.), *Crazing in Polymers Vol. 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990: pp. 1–68.

- [25] C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, C.-Y. Hui, Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers: from the molecular to the continuum scale, *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*. (2001) 53–136. https://doi.org/10.1007/3-540-45141-2_2.
- [26] S. Wu, Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 823–830.

Chapitre 4 :

Influence du vieillissement sur les mécanismes d'endommagement en fatigue du PA 6,6 + SGF

Les courbes de Wöhler présentées dans le chapitre 3 ne permettent d'appréhender que l'impact macroscopique du vieillissement sur le comportement en fatigue. La compréhension des phénomènes physiques et l'identification des variables mécaniques pertinentes pour le problème considéré en vue de l'établissement d'un critère de fatigue adapté nécessite des analyses complémentaires qui sont l'objet de ce chapitre.

4.1 Grandeurs caractéristiques

Des essais représentatifs des échantillons pour différentes conditions de vieillissement et différentes conditions d'essais sont utilisés dans ce chapitre. Ces conditions sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Conditions expérimentales des essais de fatigue à $R = 0.1$ utilisés comme exemples dans les graphes d'illustration.

Vieillessement	σ_{max} (MPa)	f (Hz)	N_R
Non vieilli	92.7	1	$2.9 \cdot 10^4$
	87.5	1	$9.8 \cdot 10^4$
Eau 80°C – 1800 h	80.0	0.95	$2.1 \cdot 10^4$
	75.0	1	$9.1 \cdot 10^4$
Air 180°C – 800 h	75.0	3	$1.7 \cdot 10^4$
	61.7	5	$1.1 \cdot 10^5$

4.1.1 Module apparent

Comme abordé dans la partie bibliographique, le module apparent noté E_{app} permet en première approche d'analyser l'évolution de l'endommagement au cours des cycles. Il faut noter que cette évolution n'est pas complètement reliée au développement de l'endommagement, puisqu'il est dépendant d'autres paramètres (par exemple la température d'essais [1] et la visco-élasticité). Ces effets seront négligés ici. E_{app} a été déterminé à partir de contraintes et déformations de l'ingénieur pour un cycle donné, comme explicité en équation 4.1.

$$(E_{app})_i = \frac{(\sigma_{max})_i - (\sigma_{min})_i}{(\varepsilon_{max})_i - (\varepsilon_{min})_i} \quad 4.1$$

avec i le cycle considéré.

L'évolution du module apparent pour deux essais représentatifs par condition de vieillissement (conditions d'essais décrite au Tableau 4.1) est donnée Fig. 4.1. Il est à noter que le module apparent pour les échantillons pré-oxydés est supérieur à celui des échantillons non vieillis, comme observé au chapitre 3 sur les modules de traction. Ce point sera rediscuté par la suite. La diminution importante du module en début d'essai est étudiée ultérieurement, et n'est donc pas considérée dans ce paragraphe. La diminution du module observée est cohérente avec la création d'endommagements au cours des cycles de fatigue. La chute de module est régulière tout au long de l'essai, puisque les endommagements s'initient et se développent dès le début de celui-ci [2]. Le module apparent est donc parfois pris comme référence pour déterminer un critère scalaire d'endommagement en fatigue. Ce critère est moins performant pour des matériaux à matrice polyamide puisqu'ils ont un comportement élasto-visco-plastique [3]. Il permet cependant un premier aperçu de l'évolution de l'endommagement. La chute de module rapportée au module initial est plus importante lors d'essais plus courts, ce qui laisse supposer un niveau d'endommagement plus important à rupture pour les essais aux plus hauts niveaux de contrainte, même pour un nombre de cycles d'essais plus court. Cette chute de module dépend du pré-vieillissement, étant environ 25 % plus faible pour des échantillons pré-oxydés que pour des non-vieillis, et environ 75 % plus faible pour des échantillons pré-hydrolysés que pour des non-vieillis. En se basant encore une fois sur le caractère représentatif de l'endommagement du module apparent, ces résultats suggèrent que les échantillons dont la matrice est pré-dégradée peuvent supporter une quantité d'endommagements plus faibles avant d'initier la rupture finale.

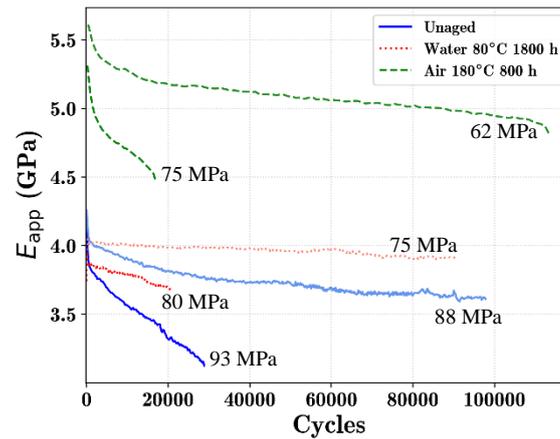


Fig. 4.1 Évolution du module apparent en fonction du cycle à T_a pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.

Une diminution brutale du module apparent est observée en début d'essai, qui correspond, en partie au moins, à l'auto-échauffement du matériau, la température nécessitant environ 1000 cycles pour se stabiliser (Fig. 4.2). La littérature reporte une diminution de module d'environ 0.7 % par degré (PA 6,6 renforcé de 20 % de fibres de carbone courtes) [1], ce qui dans le cas présenté en Fig. 4.2 induirait une diminution de module de 6 % après l'augmentation de température de 8°C lors des 1000 premiers cycles. La diminution de module observée en pratique est de 12 %, ce qui peut être expliqué par l'utilisation de fibres de verre, dont le module est plus faible que celui des fibres de carbone utilisées dans [1]. Le module du matériau renforcé de notre étude est donc plus dépendant des propriétés de la matrice que celui pris pour [1].

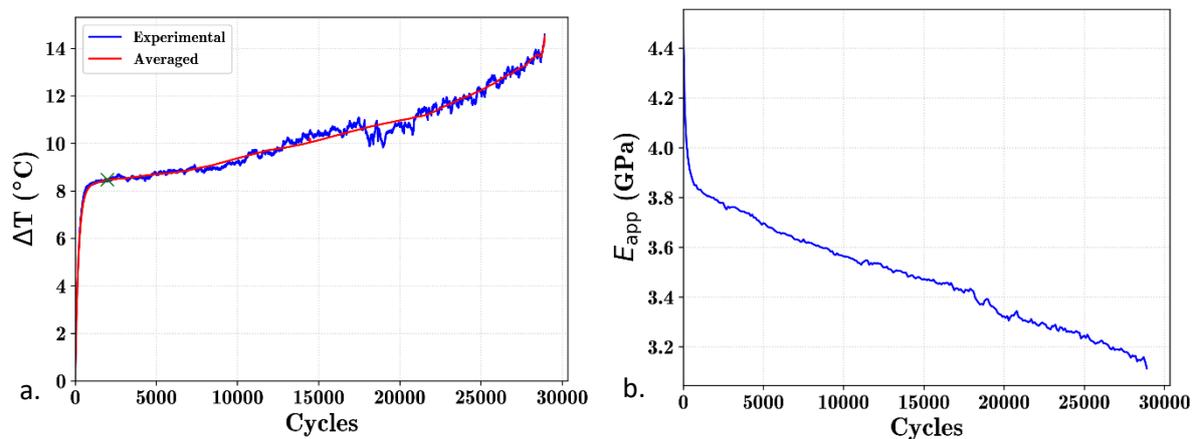


Fig. 4.2 Évolution a. de la température b. de E_{app} en fonction du nombre de cycles d'un essai de fatigue – $\sigma_{max} = 92.7 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 28912$.

En première approximation, les courbes de modules apparents sont décrites par la valeur du module à mi-vie et par la valeur de la pente à mi-vie $(\dot{E}_{app})_{\frac{N_R}{2}} = \left(\frac{dE_{app}}{dN}\right)_{\frac{N_R}{2}}$, appelée vitesse de module apparent.

Le module à mi-vie est calculé en réalisant la moyenne arithmétique des modules apparents calculés pour les cycles entre $\frac{2}{5}N_R$ et $\frac{3}{5}N_R$, et est tracé en fonction de la contrainte maximale imposée et du vieillissement en Fig. 4.3. Pour toutes les conditions de pré-vieillessement, le module apparent augmente avec le nombre de cycles à rupture (*i.e.* quand la contrainte diminue) car la composante visqueuse diminue.

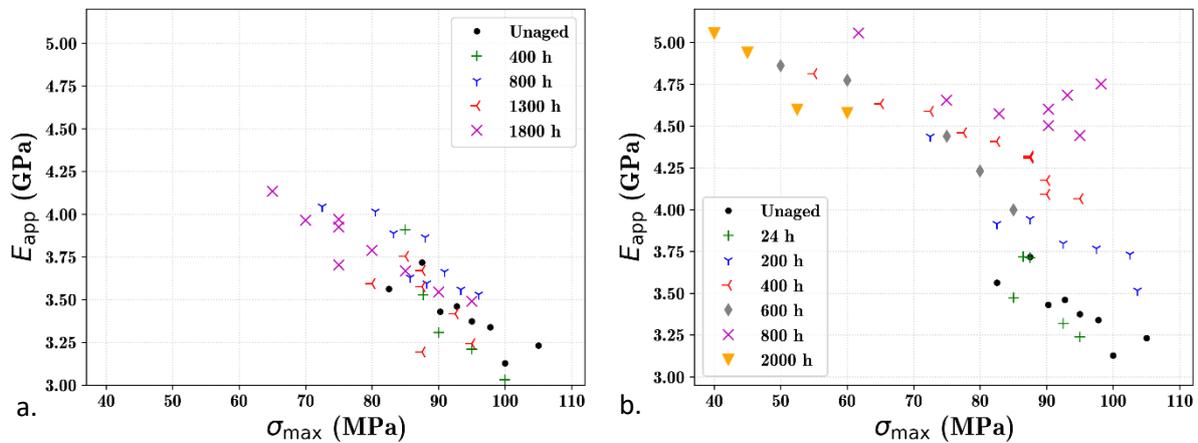


Fig. 4.3 Évolution du module apparent à demi-vie en fonction de la contrainte maximale appliquée pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.

Le pré-vieillessement par hydrolyse ne modifie pas la valeur à mi-vie du module apparent. Le pré-vieillessement par oxydation augmente par contre le module apparent quel que soit le nombre de cycles à rupture considéré (augmentation de près de 30 % après 800 h). A titre de comparaison, pour les matériaux hydrolysés, le module en traction ne varie pas en fonction du vieillissement, et augmente de 25 % après 800 h d'oxydation. Les évolutions du module apparent sont donc très similaires à celles observées en traction. Comme en traction, ces évolutions sont probablement associées à l'augmentation de la cristallinité liée à la dégradation chimique du matériau, comme observé dans le chapitre précédent. Il n'est pas expliqué actuellement que le module apparent soit plus faible sur des matériaux vieillis 2000 h que sur ceux vieillis 800 h, contrairement à ce qui était observé en traction uniaxiale. Il peut cependant être remarqué que la cristallinité et le module ne sont modifiés que sur une surface effective

faible comparé à la surface efficace de l'éprouvette (Tableau 3.2, Fig. 3.12), qui ne suffit pas à premier abord à expliquer une augmentation aussi forte du module global de l'échantillon.

La vitesse de module apparent est calculée grâce à l'équation suivante :

$$(\dot{E}_{app})_{\frac{N_R}{2}} = \frac{\overline{E_{app}} \left[\frac{7}{10} N_R, \frac{4}{5} N_R \right] - \overline{E_{app}} \left[\frac{1}{5} N_R, \frac{3}{10} N_R \right]}{\frac{1}{2} N_R} \quad 4.2$$

où $\overline{E_{app}}[i \cdot N_R, j \cdot N_R]$ est la moyenne des valeurs de modules apparents entre les cycles $i \cdot N_R$ et $j \cdot N_R$. Pour les échantillons dont la durée de vie est supérieure à $N_R = 2 \cdot 10^5$, le bruit inhérent aux mesures (en particulier celui causé par les évolutions de température de la pièce où sont réalisés les essais) empêche dans la plupart des cas d'obtenir une valeur pertinente. La valeur absolue de la vitesse de module apparent est tracée en fonction du nombre de cycles à rupture et du vieillissement en Fig. 4.4.

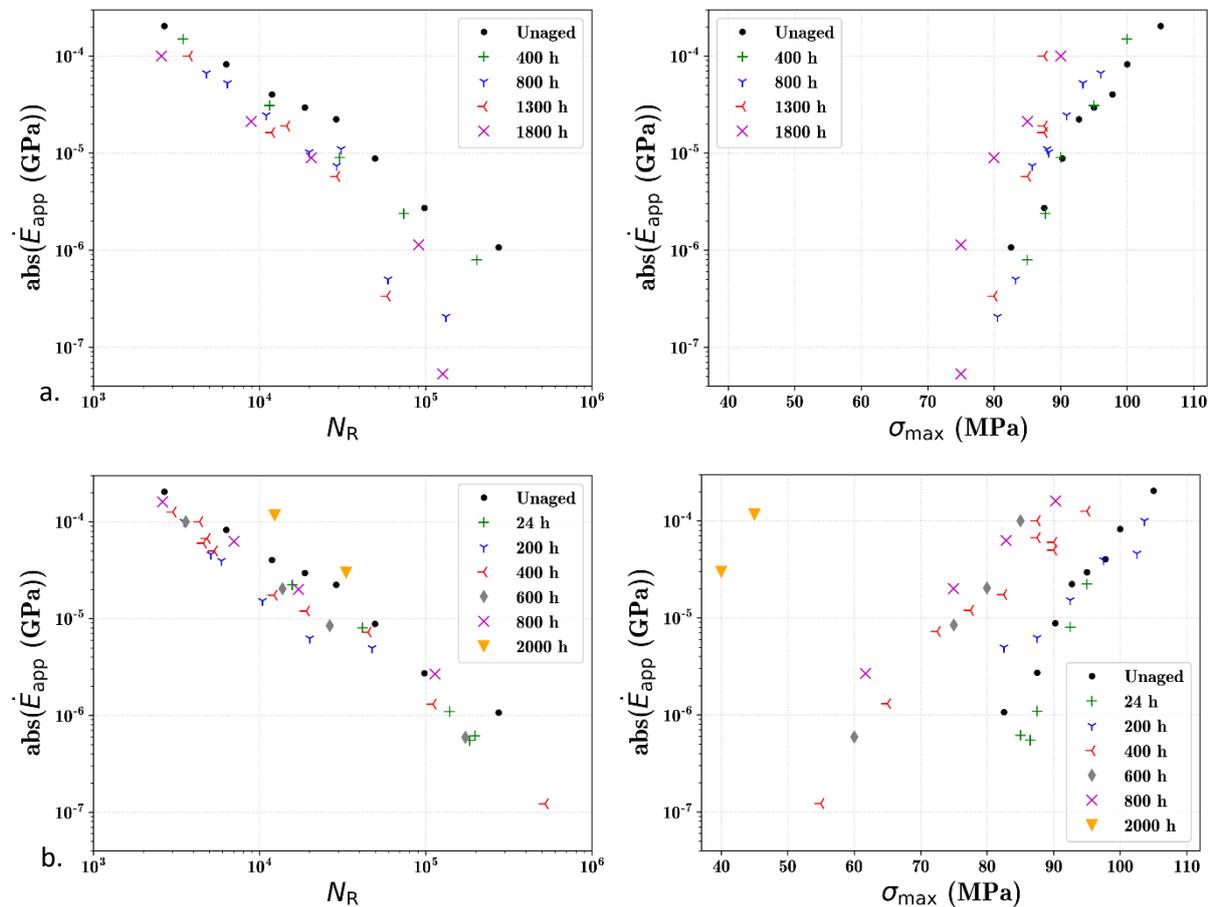


Fig. 4.4 Évolution de la valeur absolue de la vitesse de module apparent à demi-vie en fonction du nombre de cycles à rupture et de la contrainte maximale appliquée pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.

Les évolutions de la vitesse de module apparent à demi-vie semblent elles principalement pilotées par le nombre de cycles à rupture et faiblement sensibles au pré-vieillissement. A iso N_R , le pré-vieillissement des éprouvettes en oxydation diminue légèrement la valeur absolue de ce paramètre, sauf dans le cas des échantillons très oxydés (2000 h) où le comportement inverse est observé. Le pré-vieillissement des éprouvettes en hydrolyse entraîne une chute plus sévère de la vitesse de module apparent, jusqu'à une décade à haute durée de vie pour les échantillons vieillis au-delà de 800 h. Au vu de la relation entre l'évolution du module apparent et la formation d'endommagement, cette évolution semble signifier qu'à une durée de vie donnée, la quantité d'endommagements créée par cycle est plus faible après pré-dégradation de la matrice. L'effet du vieillissement est plus pertinent à iso contrainte appliquée, où la vitesse du module apparent est augmentée jusqu'à plus d'une décade après 1800 h de pré-vieillissement dans l'eau. Le matériau s'endommage donc plus vite après vieillissement, probablement du fait de la diminution de la masse molaire qui entraîne une diminution de la ductilité. De plus, la dégradation homogène de la matrice diminue dans nos conditions la capacité du matériau à s'endommager. Ces deux observations vont dans le sens de la diminution de la durée de vie avec le pré-vieillissement homogène lié à l'hydrolyse. La dégradation hétérogène de la matrice semble cependant moins modifier la cinétique de l'endommagement au cours de l'essai de fatigue : le volume d'endommagements développé par cycles est le même qu'un matériau non vieilli, mais à des contraintes bien inférieures.

4.1.2 Densité d'énergie élastique

La densité d'énergie élastique par cycle W_g (Fig. 4.5) est décrite par l'équation 4.3. Il est considéré en première approximation que cette densité d'énergie correspond à la densité d'énergie élastique fournie au matériau au cours d'un cycle.

$$(W_g)_i = \frac{1}{2} \cdot ((\sigma_{\max})_i + (\sigma_{\min})_i) \cdot ((\varepsilon_{\max})_i - (\varepsilon_{\min})_i) \quad 4.3$$

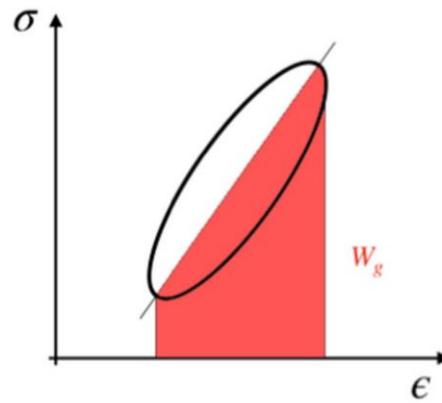


Fig. 4.5 Schématisation de la densité d'énergie élastique W_g pour un cycle, dans [3].

Ce paramètre est tracé en fonction du nombre de cycles pour plusieurs essais représentatifs en Fig. 4.6. Pour un même essai, W_g augmente au cours de l'essai. Pour une même condition de vieillissement, ce paramètre diminue avec le nombre de cycles à rupture. Ces évolutions correspondent à l'inverse des évolutions du module apparent, puisque pour un même essai, les évolutions de la contrainte sont fixées. Comme la plupart des paramètres d'énergie, ce paramètre est particulièrement sensible à la contrainte moyenne. Le rapport de charge restant constant dans notre étude, la densité d'énergie élastique sera directement comparée à la contrainte maximale imposée.

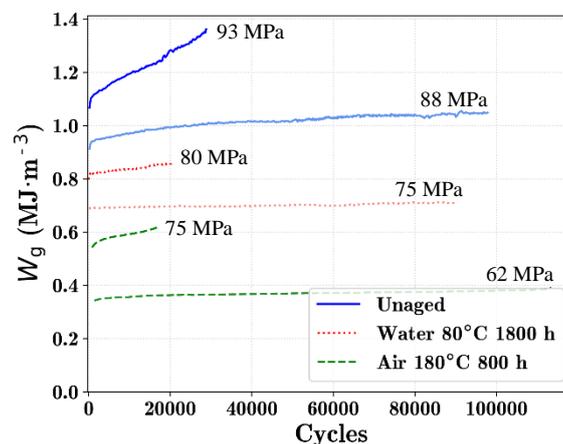


Fig. 4.6 Évolution de la densité d'énergie élastique en fonction du cycle pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.

Comme pour le module apparent, l'évolution de l'énergie élastique au cours des essais de fatigue permet d'étudier la valeur à mi-vie de cette grandeur. Cette valeur à mi-vie est également déterminée en moyennant les valeurs de l'énergie élastique par cycle entre les cycles $\frac{2}{5}N_R$ et $\frac{3}{5}N_R$. L'évolution de la densité d'énergie élastique à mi-vie en fonction de la contrainte pour différents temps de pré-vieillessement est donné Fig. 4.7. Les différents essais et pré-vieillessements sont unifiés par la contrainte. Le peu d'influence du pré-vieillessement par hydrolyse sur la densité d'énergie élastique à mi-vie est cohérent avec le peu d'influence du même pré-vieillessement sur le module apparent. La dégradation préalable par oxydation semble faire diminuer la densité d'énergie élastique à mi-vie à iso contrainte. Cette diminution de la densité d'énergie élastique observée sur les échantillons les plus oxydés (2000 h ici) peut être liée à l'augmentation de la cristallinité dans la couche oxydée, qui entraîne une rigidification du matériau et une diminution de la déformation à contrainte imposée. L'utilisation de la section mesurée expérimentalement et pas de la section effective (en supprimant la couche fragile définie au chapitre 3) peut également intervenir dans cette diminution.

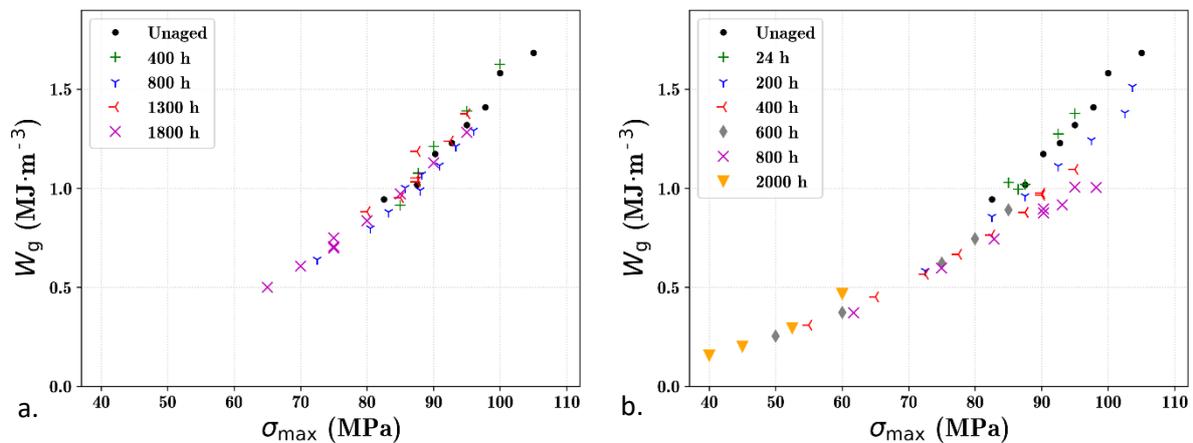


Fig. 4.7 Évolution de l'énergie élastique à demi-vie en fonction de la contrainte maximale du cycle pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.

4.1.3 Densité d'énergie anélastique

La densité d'énergie anélastique $W_{anelastic}$ est définie comme l'aire de l'hystérésis de la courbe contrainte-déformation sur un cycle i donné. Cette énergie est en partie dissipée thermiquement (auto-échauffement).

$$(W_{\text{anelastic}})_i = \int_i \sigma \cdot d\varepsilon \quad 4.4$$

L'évolution de cette grandeur pour différentes conditions d'essais est illustrée en Fig. 4.8. Pour un même essai, une légère augmentation de la densité d'énergie anélastique est observée avec la durée de vie. En moyenne, $W_{\text{anelastic}}$ diminue avec le nombre de cycles à rupture. Enfin, à iso durée de vie, la densité d'énergie anélastique à mi-vie diminue nettement quand les échantillons sont pré-vieillis, en particulier avec l'oxydation. L'évolution de la densité d'énergie anélastique au cours d'un essai peut être reliée aux endommagements, puisqu'elle constitue une trace des irréversibilités au sein du matériau. Le pré-vieillissement a d'ailleurs le même impact sur son évolution que sur celle du module apparent.

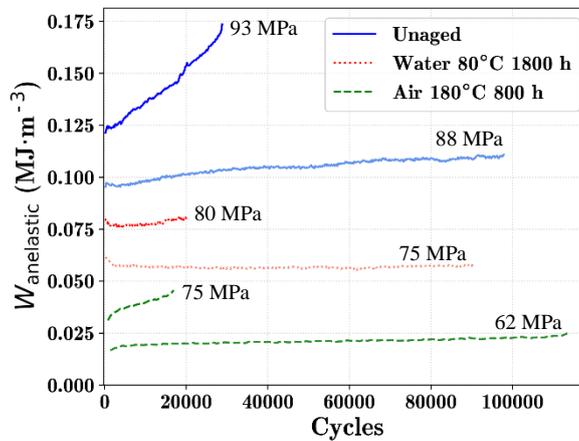


Fig. 4.8 Évolution de la densité d'énergie anélastique en fonction du nombre de cycles pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.

L'évolution de l'énergie anélastique est similaire aux autres quantités énergétiques. Comme pour les autres grandeurs étudiées, l'évolution de l'énergie anélastique à mi-vie (moyenne de l'énergie anélastique entre les cycles $\frac{2}{5}N_R$ et $\frac{3}{5}N_R$) est tracée en fonction de la contrainte appliquée (Fig. 4.9). Comme pour l'énergie élastique, la contrainte maximale appliquée au cours du cycle permet d'unifier les résultats peu importe le degré de vieillissement des échantillons considérés pour les échantillons hydrolysés. Le vieillissement par oxydation semble légèrement abaisser la courbe de E_{anel} pour une σ_{max} donnée (pour 200 et 400 h en particulier), mais cette tendance est inversée pour les échantillons les plus oxydés (2000 h). Pour ces échantillons pré-oxydés, le comportement est beaucoup plus dispersé au-delà de 80

MPa de contrainte max et de 200 heures d'oxydation. Il faut rappeler ici que l'hydrolyse est un vieillissement homogène alors que l'oxydation introduit un vieillissement hétérogène depuis la surface, pouvant mener à des hétérogénéités de contraintes et de déformations locales à travers la création d'un endommagement initial (apparition de fissures en surface à temps de vieillissement suffisant). Ces hétérogénéités se retrouvent nécessairement dans les quantités énergétiques, et peuvent également introduire de nouveaux mécanismes de dissipation dans la zone endommagée. Leurs effets à l'échelle de l'analyse macroscopique présentée ici peut être délicate sans une analyse approfondie de la nature de l'endommagement initial et de l'impact de l'oxydation sur la physique de l'endommagement par fatigue.

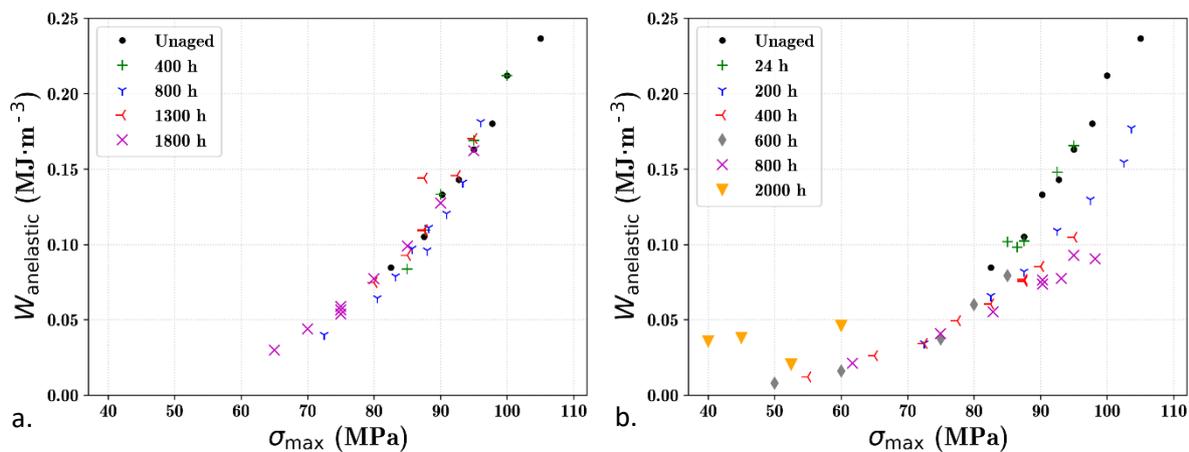


Fig. 4.9 Évolution de l'énergie anélastique à demi-vie en fonction de la contrainte pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.

4.1.4 Vitesse de déformation

La vitesse de déformation correspond à l'évolution de la déformation moyenne au cours des cycles, tel qu'explicité dans l'équation 4.5. Cette grandeur est notée $\dot{\epsilon}$ pour un cycle i donné :

$$(\dot{\epsilon})_i = \left(\frac{d\epsilon}{dN} \right)_i \quad 4.5$$

Cette grandeur a été introduite dans des essais de fatigue sur polymère renforcé par Raphaël *et al.* [3], comme grandeur caractéristique de l'endommagement permettant d'unifier les résultats d'essais de fatigue sur PA 6,6 + SGF non vieilli sous différentes conditions de fréquence, de rapport de charges et d'orientations de fibres. La Fig. 4.10 illustre l'évolution de la vitesse de déformation en fonction du nombre de cycles pour différents essais. La vitesse de déformation diminue au cours de l'essai, en particulier au début de l'essai. Une contrainte imposée plus

basse diminue l'augmentation de la déformation par cycles, donc diminue la valeur de la vitesse de déformation.

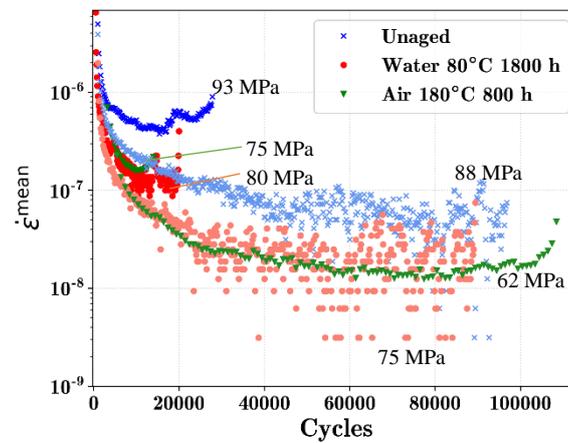


Fig. 4.10 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie en fonction du cycle pour des éprouvettes selon différents pré-vieillissements et pour différentes conditions d'essai (Tableau 4.1). Les contraintes maximales appliquées sont rappelées pour chaque courbe.

L'incidence du vieillissement par hydrolyse et par oxydation sur la vitesse de déformation est étudiée plus en détail en Fig. 4.11, où est tracée la vitesse de déformation à mi-vie en fonction du nombre de cycles à rupture N_R correspondant. Comme pour les autres paramètres étudiés précédemment, la valeur à mi-vie est obtenue en moyennant la vitesse de déformation entre les cycles $\frac{2}{5}N_R$ et $\frac{3}{5}N_R$. Cette représentation permet d'unifier les résultats d'essais en détectant deux familles de résultats : les essais correspondant à un faible niveau d'hydrolyse ($\leq 400h$) ou d'oxydation ($\leq 24h$) et les essais à plus haut niveaux de vieillissement. Dans le cas de l'oxydation l'approche permet de particulièrement bien décrire les résultats d'essais malgré des niveaux d'oxydation et un pré-endommagement (décrit dans la suite du document par les analyses par microtomographie et fractographies MEB) très différents.

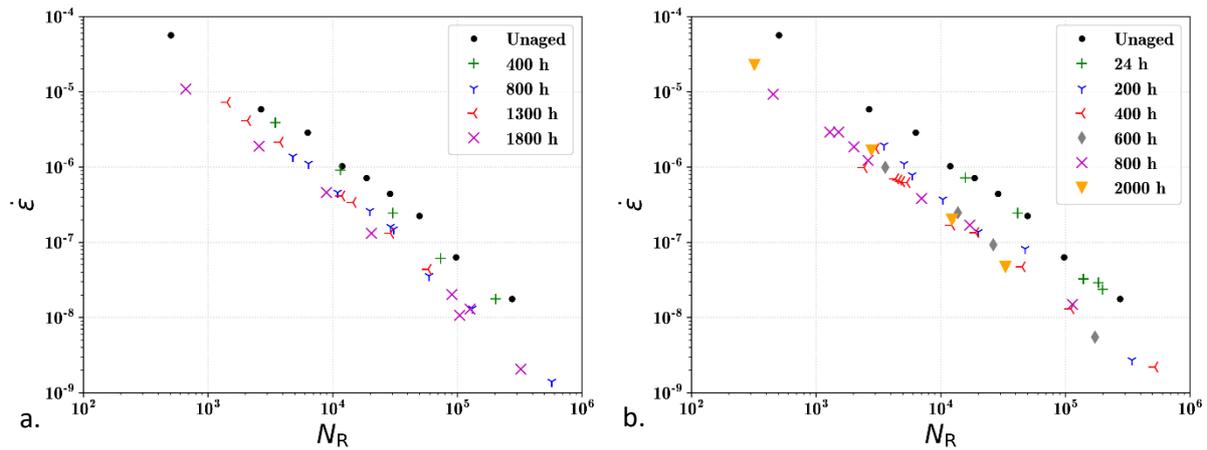


Fig. 4.11 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie en fonction du nombre de cycles à rupture pour des échantillons vieillis a. en hydrolyse b. en oxydation.

Le vieillissement par hydrolyse diminue légèrement la valeur de vitesse de déformation à mi-vie pour un nombre de cycles à rupture donné. Si l'on considère que les mécanismes d'endommagements sont fortement liés au comportement mécanique à l'échelle intrasphérolitique (cavitation dans la phase amorphe inter-lamellaire), ils sont sans nul doute modifiés par l'hydrolyse et la chute de masse molaire correspondante.

Le vieillissement par oxydation diminue de manière plus marquée la valeur de vitesse de déformation à mi-vie. Deux comportements sont observés :

- Soit le pré-endommagement lié à l'oxydation est très minime (temps de vieillissement de 24 h) et la relation entre la vitesse de déformation et la durée de vie se superpose à celle du matériau non vieilli ;
- Soit le pré-endommagement lié à l'oxydation est suffisant (au-delà de 200 h de temps de vieillissement) et la courbe de vitesse de déformation est baissée d'environ 0.6 décade. Ce décalage ne dépend pas du temps d'oxydation.

A l'inverse de la dégradation par hydrolyse, l'oxydation provoque une chute des propriétés qui n'est pas sensible à la durée d'oxydation et donc à un niveau de dégradation plus important. Cette modification de processus est sans doute liée à l'hétérogénéité de la dégradation, et est étudiée dans la suite du chapitre.

Les différents paramètres mécaniques étudiés semblent montrer que le vieillissement affecte les mécanismes d'endommagement. En particulier, l'analyse du module apparent et de la vitesse de déformation à mi-vie permet de supposer que le vieillissement par hydrolyse modifie

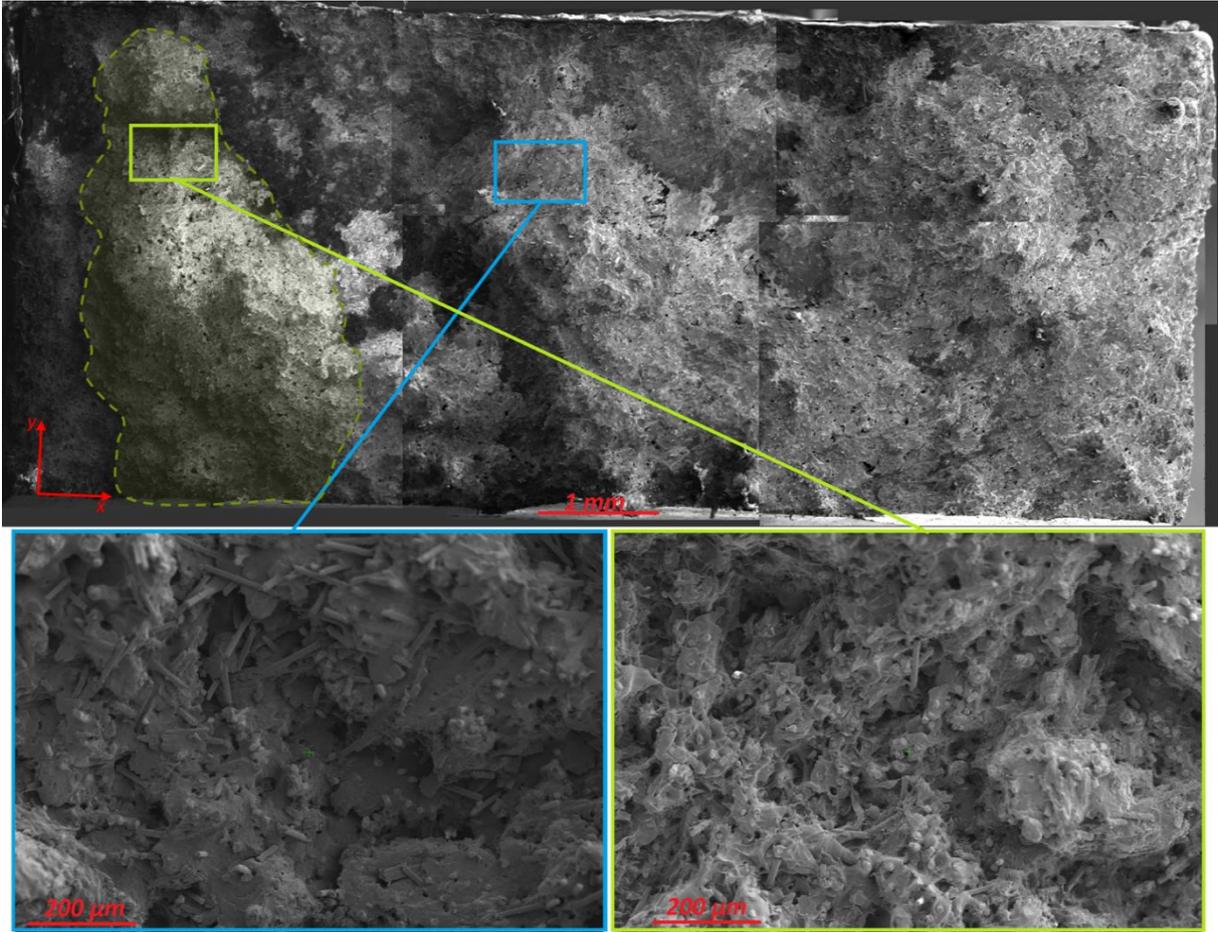
les cinétiques d'endommagement à un niveau de sollicitation donné. Le vieillissement par oxydation n'impacte pas la quantité d'endommagements créés par cycle à une contrainte donnée, mais diminue également la quantité d'endommagements supportable par le matériau avant rupture.

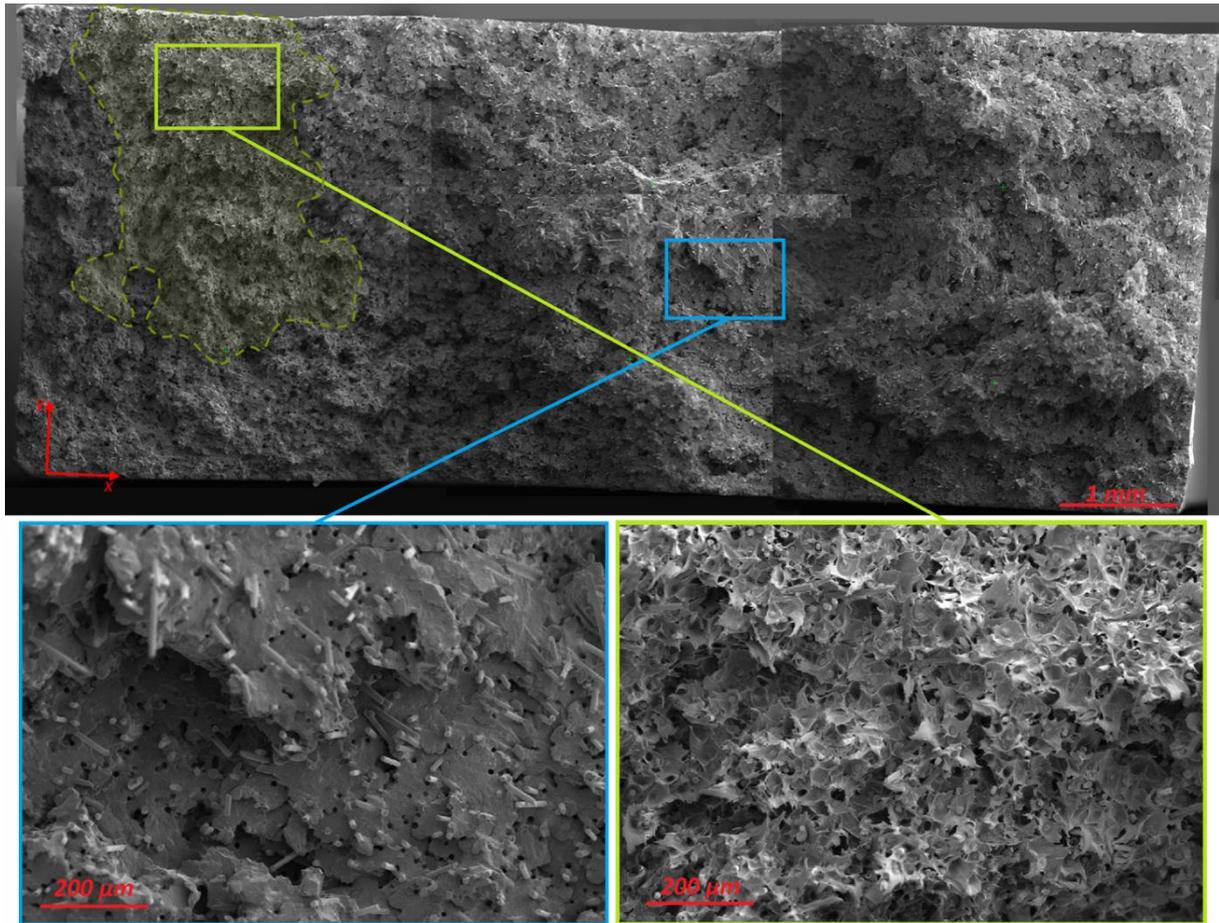
Ces conclusions sont cependant contraintes par l'hypothèse forte que le module apparent et la vitesse de déformation à mi-vie sont représentatifs directement de l'endommagement, et ne sont pas affectés par d'autres paramètres. Donc même si ces éléments vont dans le sens d'une modification des mécanismes d'endommagement par la pré-dégradation en hydrolyse et en oxydation, une étude plus poussée se basant sur des observations à l'échelle microscopique est nécessaire pour s'en assurer.

4.2 Impact d'une dégradation homogène sur les mécanismes d'endommagement

Le vieillissement par hydrolyse entraîne une dégradation homogène de l'échantillon, qui conduit à la chute de propriétés mécaniques comme observé en traction (Fig. 3.10) et en fatigue (Fig. 3.13). L'étude du comportement en fatigue a montré qu'à nombre de cycles à rupture égal, la contrainte maximale admissible mais aussi la quantité d'endommagement avant rupture diminuent avec le vieillissement. Le chapitre 3 a également permis de relier le décalage des courbes de Wöhler à la chute de masse molaire. On propose par la suite d'étudier les mécanismes de rupture associés.

Des observations des faciès de rupture après fatigue d'échantillons sous différentes conditions de vieillissement ont été réalisées afin d'identifier la nature des mécanismes à l'origine de l'amorçage ainsi que des modifications éventuellement dues au vieillissement. Comme observé dans la littérature et dans notre étude sur des matériaux non vieillis (Fig. 4.12.a.), une petite zone (moins de 20 %) du faciès de rupture des échantillons hydrolysés contient des signes caractéristiques de ductilité (Fig. 4.12.b). Pour les échantillons non vieillis comme pour ceux hydrolysés, la matrice présente des signes de déformation plastique importantes. Le reste du faciès de rupture est caractéristique d'une rupture fragile. Les zones de rupture matricielles y sont planes, signe d'un très faible niveau de déformation avant rupture, et les fibres se décohésionnent de la matrice.





b. *Fig. 4.12 Reconstruction du faciès de rupture et clichés en microscopie électronique à balayage pour des éprouvettes de PA 6,6+SGF après rupture en fatigue a. non vieillée ($\sigma_{\max} = 100 \text{ MPa}$, $f = 0.7 \text{ Hz}$, $N_R = 2.8 \cdot 10^3$) b. hydrolysée 1300 h ($\sigma_{\max} = 80 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 5.8 \cdot 10^4$). Les zones présentant des signes de ductilité sont entourées en pointillés.*

Aucune différence notable entre les échantillons non vieillis et hydrolysés n'a été détectée. La dimension de la zone ductile, la déformation plastique de la matrice au sein de cette zone et l'aspect de la zone fragile semblent similaires. Il était attendu que la pré-dégradation limite la capacité de la matrice à se déformer et donc la localisation de la déformation, mais ces changements ne semblent pas pouvoir être détectés par l'analyse des faciès de rupture au MEB. Des essais de microtomographie ont été réalisés pour observer la microstructure au cœur des échantillons vieillis, loin de la zone de rupture. Des clichés représentatifs des échantillons non sollicités et sollicités sont montrés respectivement en Fig. 4.13 et Fig. 4.15. Il est possible d'y faire la distinction entre les zones de faible densité en noir (vide correspondant à de la porosité ou à de l'endommagement), la matrice et les fibres à partir des niveaux de gris, représentatifs

de la densité électronique locale. La matrice est comprise dans les niveaux de gris intermédiaires, entre les fibres blanches et le vide en sombre. Dans les cas où elle est présente, la surface est délimitée par la bande sombre sur la gauche du cliché.

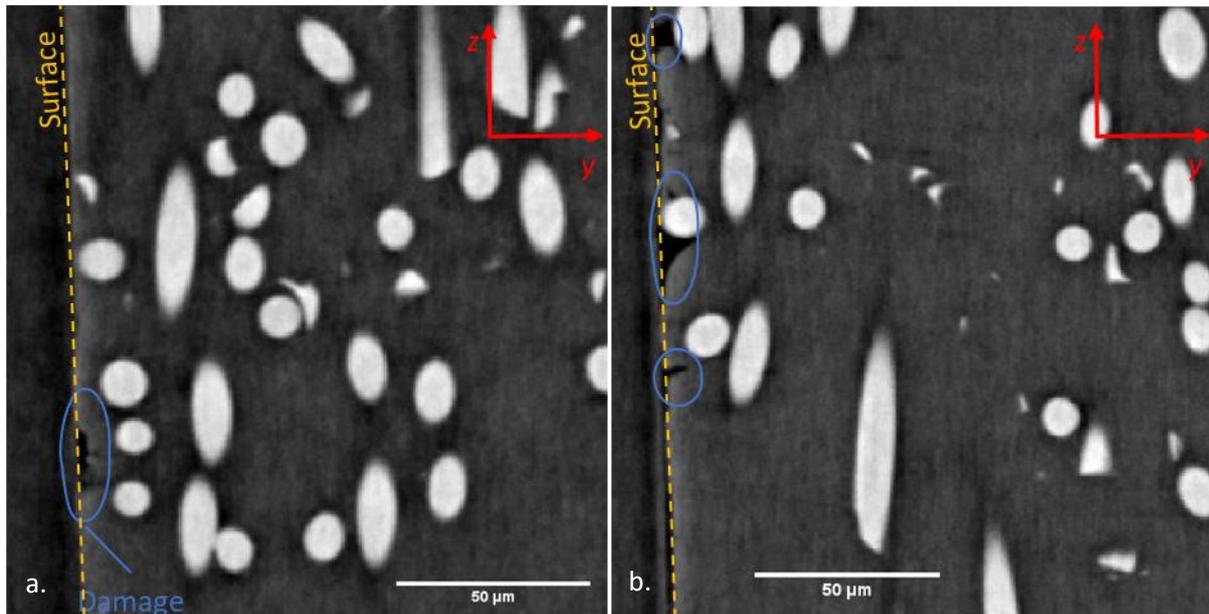


Fig. 4.13 Clichés en microtomographie normaux au travers pour des échantillons non sollicités a. non vieilli b. hydrolysé 1300 h.

Les échantillons non sollicités mécaniquement présentent très peu de cavités, donc d'endommagements initiaux. Les seules traces d'endommagement visibles sont présentes sur les premières dizaines de micromètres les plus proches de la surface, et correspondent à des défauts de surface. Cette quasi-absence de défauts dans l'échantillon correspond à la qualité attendue d'un grade industriel. Il peut être noté également que comme attendu, les fibres sont globalement orientées dans la direction d'injection. La taille et la quantité des défauts de surface augmente avec l'hydrolyse. Cette analyse est confirmée quantitativement par la Fig. 4.14, qui trace pour un échantillon non vieilli et un échantillon hydrolysé le pourcentage d'endommagement en volume (défini en 2.5.3.3.4) en fonction de la distance à la surface.

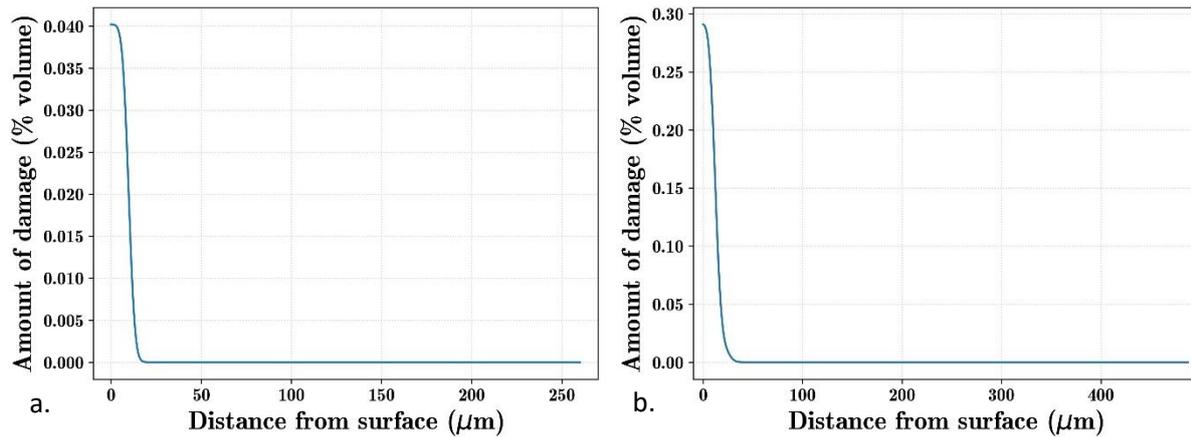


Fig. 4.14 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des sous-volumes d'échantillons non sollicités a. non vieilli b. hydrolysé 1300 h.

L'endommagement détecté est presque 10 fois plus important après 1300 h d'hydrolyse, et s'étend sur une distance à la surface doublée, de 20 μm à 40 μm . La fragilisation liée au vieillissement chimique a donc facilité la création et propagation d'endommagements de surface en diminuant la résistance locale du matériau.

Des clichés similaires ont été réalisés sur des échantillons pré-dégradés puis sollicités en fatigue (Fig. 4.15), à une distance suffisante de la zone de rupture finale pour considérer que la microstructure observée est due à la sollicitation en fatigue et pas aux derniers stades de fissuration.

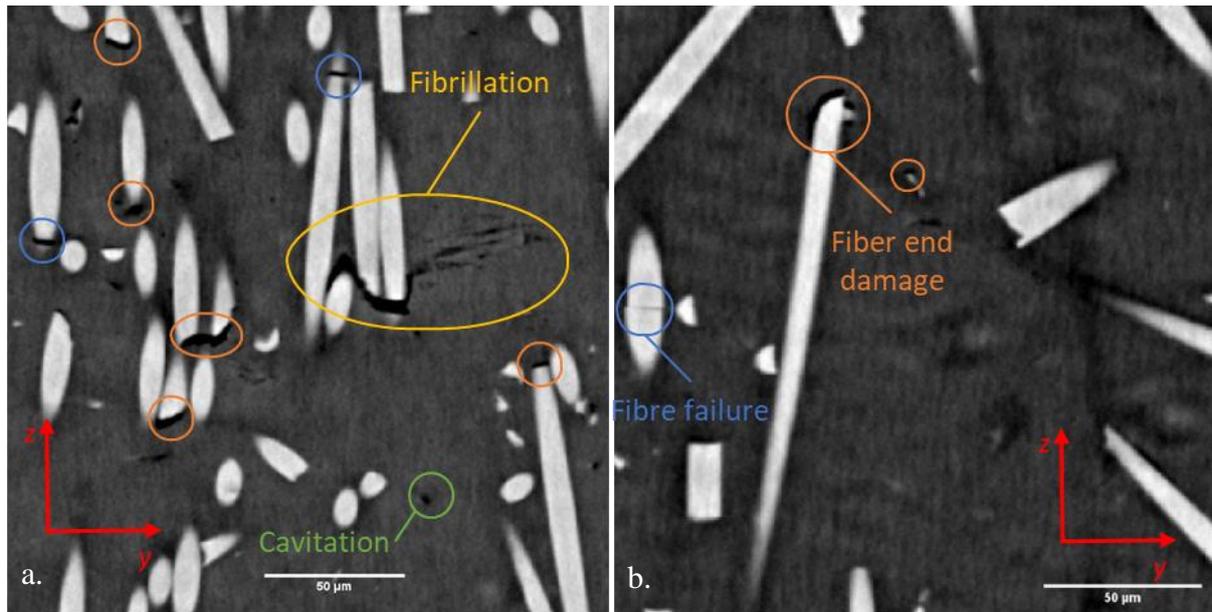


Fig. 4.15 Clichés représentatifs des zones endommagées en microtomographie, normaux au travers pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 1.5 \cdot 10^4$).

Comme observé en Fig. 4.15, les endommagements observés sur des échantillons non vieillis, après chargement de fatigue, sont les mêmes que ceux observés par Rolland *et al.* [2] sur le même matériau. Les endommagements présents sont de différentes natures : cavitation, endommagement en bout de fibres, rupture de fibres, décohésion fibres matrice, et fibrillation. La majeure partie des endommagements sont regroupées dans des zones restreintes de quelques centaines de μm^3 . La localisation de ces zones d'endommagement privilégié ne dépend pas de la distance à la surface.

Dans le cas de l'hydrolyse, cette étude s'est limitée à l'acquisition de données tomographiques d'éprouvettes vieilles 800 h et 1300 h. L'évolution de l'endommagement en fonction du temps d'hydrolyse n'a donc pas été analysée, seule la comparaison au matériau non vieilli est effectuée (et dans la suite du document aux échantillons oxydés).

Des zones d'endommagement sont également présentes sur les échantillons hydrolysés. Certains endommagements sont similaires à ceux observés sur les échantillons non-vieillis (Fig. 4.15.b.), mais sont présents en quantité bien inférieure.

Des zones très endommagées ont été analysées, permettant de quantifier le pourcentage de zone endommagée en fonction de la distance à la surface pour les éprouvettes hydrolysées (Fig. 4.16). L'axe des abscisses a été normalisé pour les échantillons hydrolysés puisque le scan de

microtomographie a été réalisé au cœur de l'éprouvette, le niveau d'endommagement ne dépendant pas de distance à la surface.

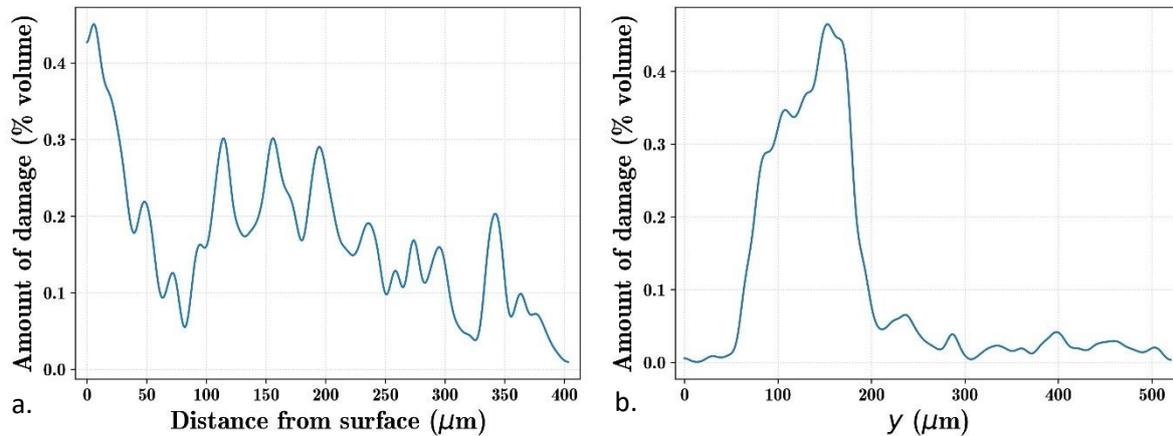


Fig. 4.16 Pourcentage d'endommagement pour des zones endommagées d'échantillons sollicités en fatigue a. non vieilli en fonction de la distance à la surface ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 9.8 \cdot 10^4$) b. hydrolysé 1300 h ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 1.5 \cdot 10^4$) en fonction de la position par rapport à la surface.

Comme attendu, la part de zone endommagée est bien plus élevée pour les échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture que pour les échantillons témoins non sollicités. Des niveaux d'endommagement similaires semblent être atteints avec et sans pré-vieillissement par hydrolyse (plus de 0.4 % en volume, en considérant la définition proposée au chapitre 2). Cependant, l'endommagement pour $50 \mu\text{m} < y < 200 \mu\text{m}$ correspond très majoritairement à la cavitation présentée au paragraphe 2.6 du chapitre 2. De plus, les zones considérées comme très endommagées sont beaucoup moins fréquentes dans nos clichés pour les échantillons pré-hydrolysés. Ces observations mènent à penser que le volume total d'endommagement à rupture est moins important d'environ un ordre de grandeur après 1300 h d'hydrolyse.

4.3 Impact d'une dégradation hétérogène sur les mécanismes d'endommagement

La présence de fissures à la surface des échantillons suffisamment oxydés a été observée et discutée au chapitre précédent. L'impact de ces fissures sur les propriétés mécaniques a été abordé au chapitre 3, en considérant en première approximation que les zones les plus fissurées peuvent être considérées comme mortes – c'est-à-dire ayant un module nul – et le reste du processus d'endommagement et de rupture étant considéré comme inchangé. L'étude des

différents paramètres des essais de fatigue en début de chapitre, en particulier de la vitesse de déformation, a suggéré que la présence de fissures en surface impacte les mécanismes d'endommagement et de rupture de l'échantillon. Une analyse de la répartition des fissures et de leurs évolutions au fur et à mesure du vieillissement et des essais de fatigue est nécessaire pour une compréhension de l'impact de l'oxydation sur l'endommagement en fatigue.

4.3.1 Analyse des faciès de rupture

Les faciès de rupture des échantillons pré-oxydés puis sollicités en fatigue jusqu'à rupture sont observés au MEB pour mieux comprendre les mécanismes d'endommagement associés à ce vieillissement. Un exemple pour un échantillon oxydé 800 h est montré Fig. 4.17. A cœur de l'échantillon, les faciès sont similaires à ceux étudiés dans la littérature et plus haut dans ce chapitre, la majeure partie étant la zone de rupture finale, caractéristique d'une rupture fragile, tandis qu'une zone plus petite montre des signes de ductilité importants (en pointillés), correspondants à une zone s'étant endommagée au cours de l'essai. A proximité de la surface cependant, seul un comportement fragile est observé.

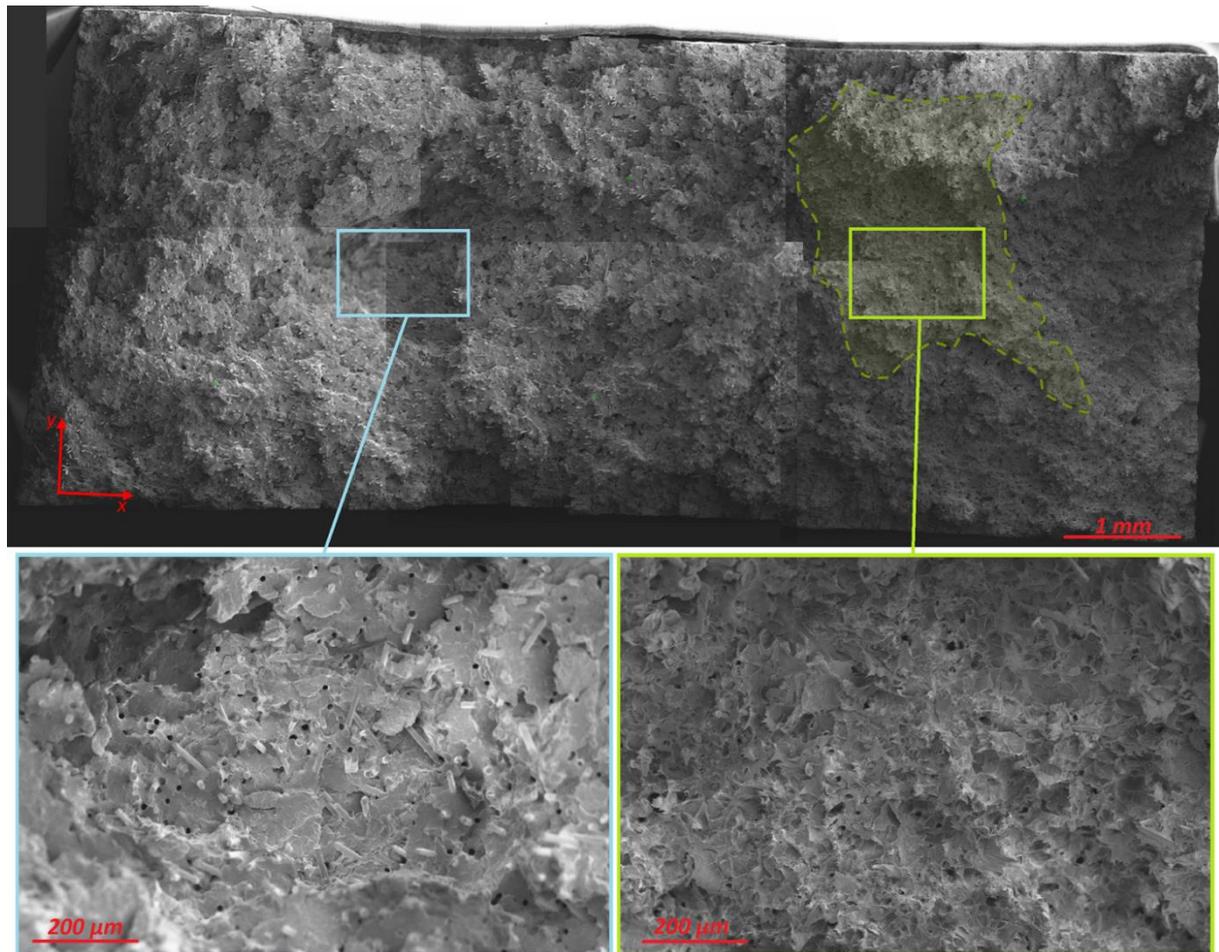


Fig. 4.17 Reconstruction du faciès de rupture et clichés en microscopie électronique à balayage pour des éprouvettes de PA 6,6+SGF après rupture en fatigue et pré-oxydation 800 h ($\sigma_{\max} = 75 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.5 \cdot 10^4$). La zone présentant des signes de ductilité est entourée en pointillés.

Les zones fragiles à cœur et fragiles en surface plus zoomées sont montrées en Fig. 4.18 pour différents temps de vieillissement. La surface de l'échantillon est située vers le bas pour tous ces clichés. La proximité de la surface, donc la pré-fragilisation de la matrice, modifie le profil de la zone fragile. À cœur, les zones de rupture matricielle fragile sont constituées de zones planes en terrasse normales à la direction de sollicitation (direction axiale), et qui sont globalement très lisses. Dans des zones dégradées chimiquement, par endroits, des imperfections apparaissent, donnant à la matrice un aspect rêche (entouré en orange en Fig. 4.18 et Fig. 4.19.a). Les épaisseurs pour lesquelles ces caractéristiques sont présentes augmentent avec le temps de vieillissement. Ce changement d'aspect peut être dû à la perte de ductilité qui peut modifier le mode d'endommagement local, ou être dû à l'augmentation du

module. Dans les zones dégradées par l'oxydation, la rupture matricielle perd son aspect planaire et possède de nombreux plans de rupture. Dans les zones très dégradées enfin, à partir de 800 h d'oxydation, des fissures sont visibles qui segmentent la matrice polymère (Fig. 4.19.b).

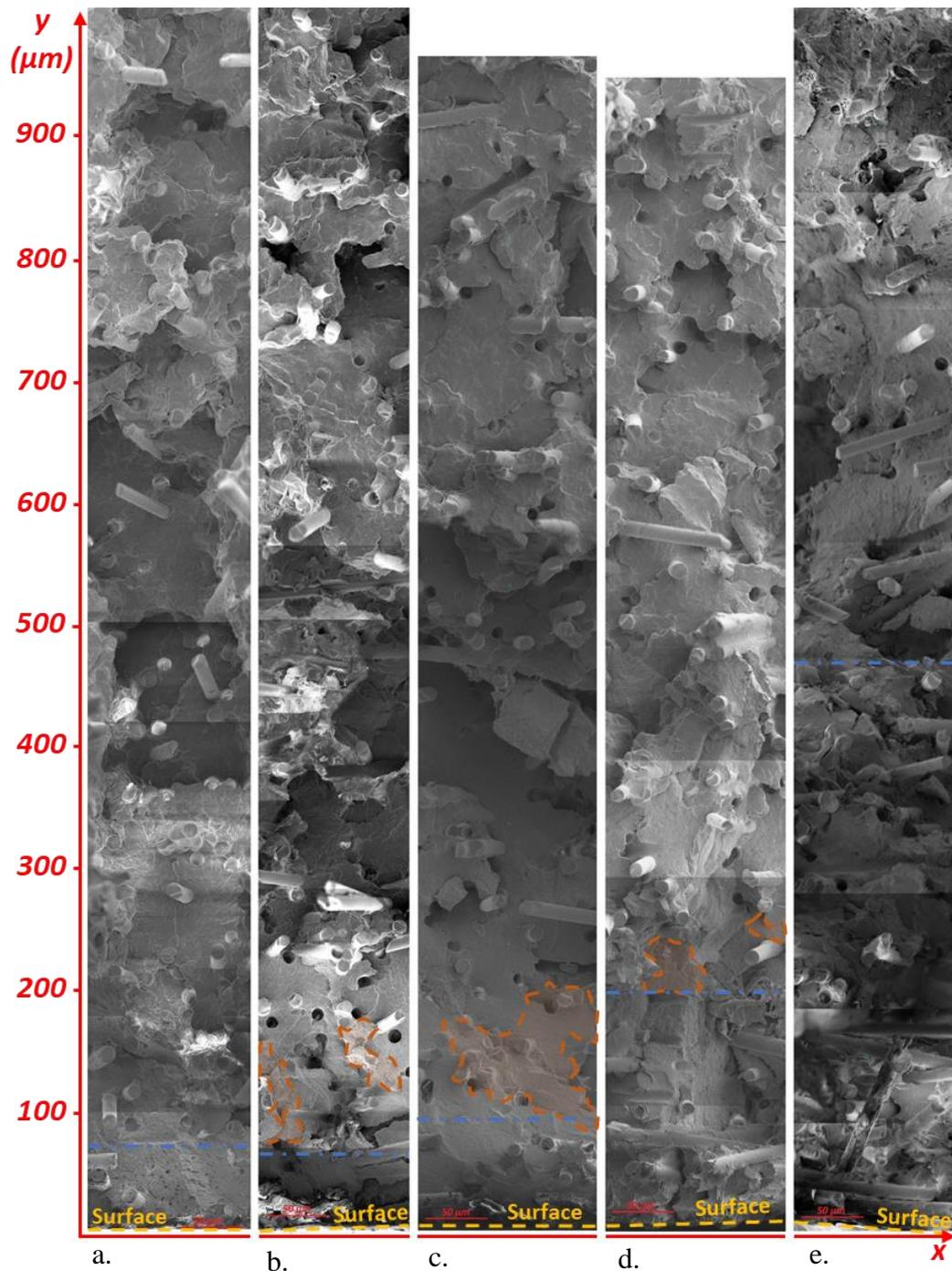


Fig. 4.18 Reconstruction de clichés de zones fragiles proche surface de faciès de rupture d'éprouvettes de PA 6,6+SGF oxydés a. 200 h ($\sigma_{\max} = 92.5 \text{ MPa}$, $f = 0.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.0 \cdot 10^4$) b. 400 h ($\sigma_{\max} = 82.5 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.2 \cdot 10^4$) c. 600 h ($\sigma_{\max} = 80 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 1.4 \cdot 10^4$) d. 800 h ($\sigma_{\max} = 75 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.5 \cdot 10^4$) e. 2000 h ($\sigma_{\max} = 40 \text{ MPa}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $N_R = 3.3 \cdot 10^4$). Les changements d'aspect du profil sont délimités par des pointillés, oranges pour les zones non parfaitement planes, et bleues pour les zones anguleuses.

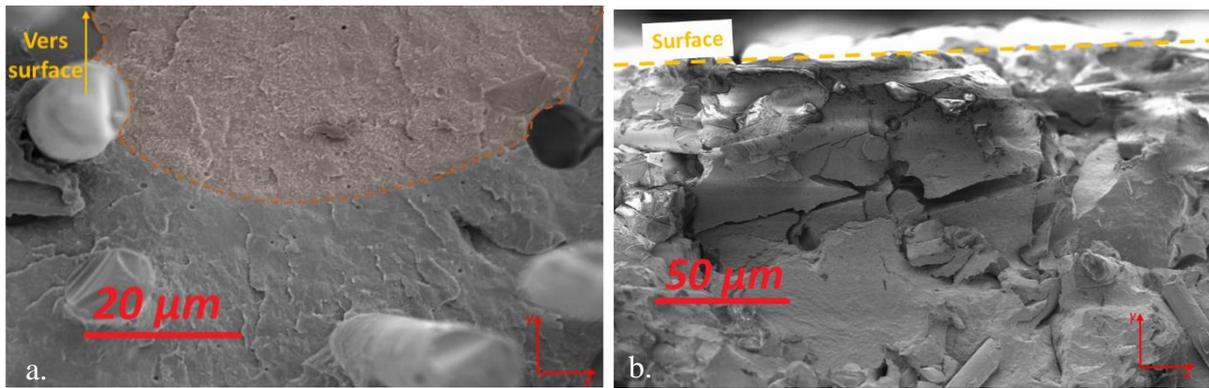


Fig. 4.19 Clichés a. d'une zone de transition entre deux profils fragiles du faciès de rupture d'une éprouvette de PA 6,6 + SGF pré-oxydée 600 h ($\sigma_{\max} = 75$ MPa, $f = 2$ Hz, $N_R = 2.7 \cdot 10^4$) b. d'une zone de surface fissurée du faciès de rupture d'une éprouvette de PA 6,6 + SGF pré-oxydée 800 h ($\sigma_{\max} = 82.8$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $N_R = 7.0 \cdot 10^3$).

Des reconstructions similaires sont présentées en Fig. 4.20 dans la zone de transition fragile (proche surface) – ductile (à cœur). La zone fragile en surface évolue vers une zone ductile en passant par des états intermédiaires présentant une mixité des modes de rupture. L'absence de traces de déformation dans les zones proche surface démontre la fragilisation en surface du matériau, qui va jusqu'à induire de la fissuration (entre les surfaces et les lignes bleues sur la Fig. 4.20). Une dégradation suffisante du matériau avant essais mécaniques entraîne la fissuration de surface de l'échantillon avant et en début d'essai, que l'essai de fatigue va ensuite propager.

Les épaisseurs e_{fragile} de transition de couches fragiles à intermédiaires (lignes bleu clair sur la Fig. 4.20) et les épaisseurs $e_{\text{oxydation}}$ de transition de couches intermédiaires à ductiles (lignes vertes sur la Fig. 4.20), augmentent comme attendu avec le temps d'oxydation et sont répertoriées dans le Tableau 4.2. Plusieurs mesures sont effectuées sur différents échantillons pour obtenir ces épaisseurs caractéristiques. Aucune évolution avec la contrainte appliquée ou le nombre de cycles à rupture n'a été observée à temps de dégradation identique, ce qui indique que ces transitions sont bien pilotées par la dégradation chimique et non par le niveau de contrainte local.

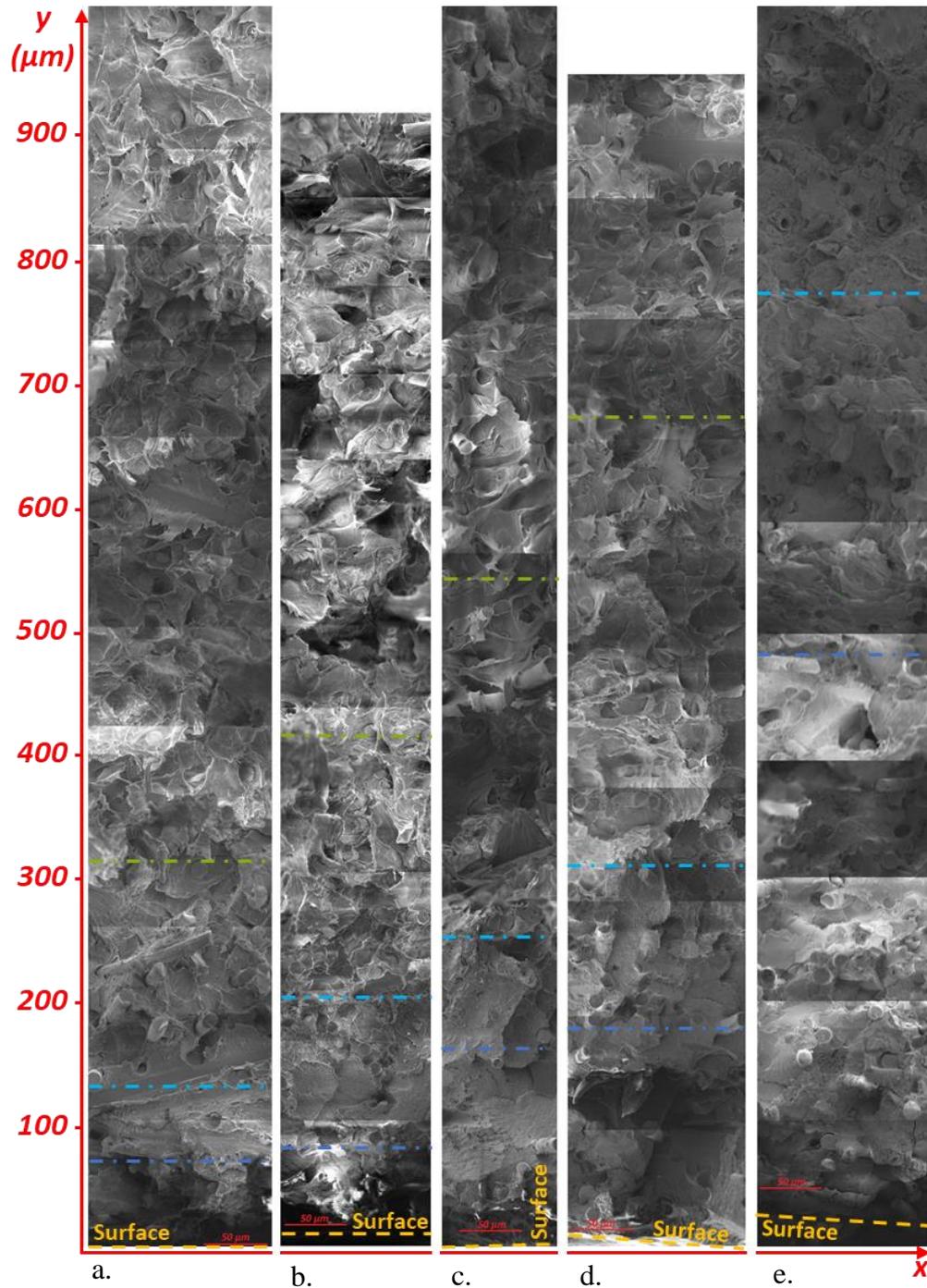


Fig. 4.20 Reconstruction de clichés de zones ductiles proche surface de faciès de rupture d'éprouvettes de PA 6,6+SGF oxydés a. 200 h ($\sigma_{\max} = 92.5 \text{ MPa}$, $f = 0.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.0 \cdot 10^4$) b. 400 h ($\sigma_{\max} = 82.5 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.2 \cdot 10^4$) c. 600 h ($\sigma_{\max} = 80 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 1.4 \cdot 10^4$) d. 800 h ($\sigma_{\max} = 75 \text{ MPa}$, $f = 1.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.5 \cdot 10^4$) e. 2000 h ($\sigma_{\max} = 40 \text{ MPa}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $N_R = 3.3 \cdot 10^4$). Les changements d'aspect du profil sont délimités par des pointillés, bleus pour les zones anguleuses, bleu clair pour les zones montrant des signes de ductilité, et vert pour les zones présentant des signes de ductilité similaires à ceux observés à cœur.

Tableau 4.2 Épaisseurs de transitions observées au MEB en fonction du temps de vieillissement.

t_{ox} (h)	200	400	600	800	2000
$e_{fragile}$ (μm)	140	230	275	330	840
$e_{oxydation}$ (μm)	310	415	610	660	1100

La présence d'une couche fragile en surface et de couches fragiles et ductiles à cœur justifie l'approche de couche morte utilisée au chapitre précédent. Cependant, ces observations ne permettent pas d'expliquer la différence de mécanisme d'endommagement décelée par l'analyse de la vitesse de déformation à mi-vie. Des études plus poussées sont nécessaires, qui se basent sur la microtomographie.

4.3.2 Analyse de la fissuration spontanée par microtomographie

Après acquisition, moyennage, segmentation et filtrage (voir Chapitre 2), les paramètres géométriques des endommagements sont exploités. Dans cette section, une attention toute particulière sera portée aux endommagements assimilés à des fissures. En effet, les clichés de microtomographie des échantillons (Fig. 4.21 et Fig. 4.26) montrent que pour les échantillons oxydés, avant ou après sollicitation mécanique, les fissures correspondent à la majeure partie du volume considéré comme de l'endommagement.

Un vieillissement suffisamment long par thermo-oxydation du matériau non renforcé (résultats non rapportés) laisse apparaître des fissures profondes de quelques dizaines de micromètres et longues de plusieurs centimètres, principalement le long de la direction d'injection. Cette fissuration spontanée est la conséquence du retrait induit par l'oxydation [4] (que l'on peut considérer isotrope dans le plan parallèle à la surface) et des contraintes résiduelles maximales dans la direction d'injection induites par la mise en œuvre. A matrice et conditions de vieillissement équivalentes, la présence de fibres retarde l'apparition de ces longues fissures, sachant que les fibres conduisent à une redistribution spatiale des contraintes maximales induites par la mise en œuvre. En effet, des observations par microscopie optique suffisent à révéler que la matrice en surface présente des signes d'endommagement significatifs. Ces endommagements correspondent majoritairement à des fissures d'ouverture similaires à celles

observées sur du PA 6,6 seul (moins de 10 μm en surface), mais de longueurs très inférieures (quelques centaines de micromètres au maximum).

Des clichés de microtomographie ont été réalisés d'abord sur des échantillons non sollicités en fatigue (Fig. 4.21). Pour les faibles temps de vieillissement (non vieillis et oxydés 400 h), les clichés sont similaires à ceux pris sur des échantillons hydrolysés (Fig. 4.13) : quelques rares traces d'endommagement sont visibles à moins de 10 μm de la surface, et leur nombre augmente avec le temps de vieillissement. Dès 400 h d'oxydation, il est même possible de détecter une certaine érosion. Cette érosion et son évolution avec le temps de vieillissement est en accord avec les résultats observés en Fig. 3.1. Quand la dégradation est suffisante, entre 400 et 800 h d'oxydation, des fissures ouvertes apparaissent depuis la surface. Après 800 h de vieillissement, ces fissures sont larges d'environ 10 μm , longues jusqu'à plusieurs centaines de micromètres et profondes d'en moyenne 100 μm . L'orientation du plan de ces fissures est variable, mais généralement normal au travers (longueur d'Euler secondaire perpendiculaire à \vec{z} dans la Fig. 4.23). En plus des fissures, d'autres endommagements sont observables à proximité de la surface, principalement de la cavitation, et de la décohésion fibres-matrice. Aucune trace d'endommagement n'a été détectée au-delà de 250 μm après la surface.

Après 2000 h d'oxydation, la surface est érodée, ce qui est mis en évidence par la présence de fibres seules jusqu'à 100 μm au-delà de la surface de la matrice. Les fissures observées pour les éprouvettes vieilles 800 h sont toujours présentes, plus nombreuses, plus larges et plus profondes. Ces fissures sont larges d'environ 30 μm , longues jusqu'à plusieurs millimètres (direction axiale) et profondes d'en moyenne 400 μm (travers court). D'autres fissures sont également observables, moins longues et moins épaisses, normales à la direction axiale (direction de sollicitation). Comme pour les échantillons oxydés 800 h, même si les endommagements sont très majoritairement des fissures, certaines zones proche surface contiennent d'autres types d'endommagements. De la décohésion fibres-matrice, de la fibrillation, et surtout de la cavitation sont observées. Aucun endommagement n'est observé à plus de 600 μm de la surface. Un aperçu plus représentatif de la quantité de fissures dans les échantillons oxydés 800 et 2000 h est donné en Fig. 4.22.

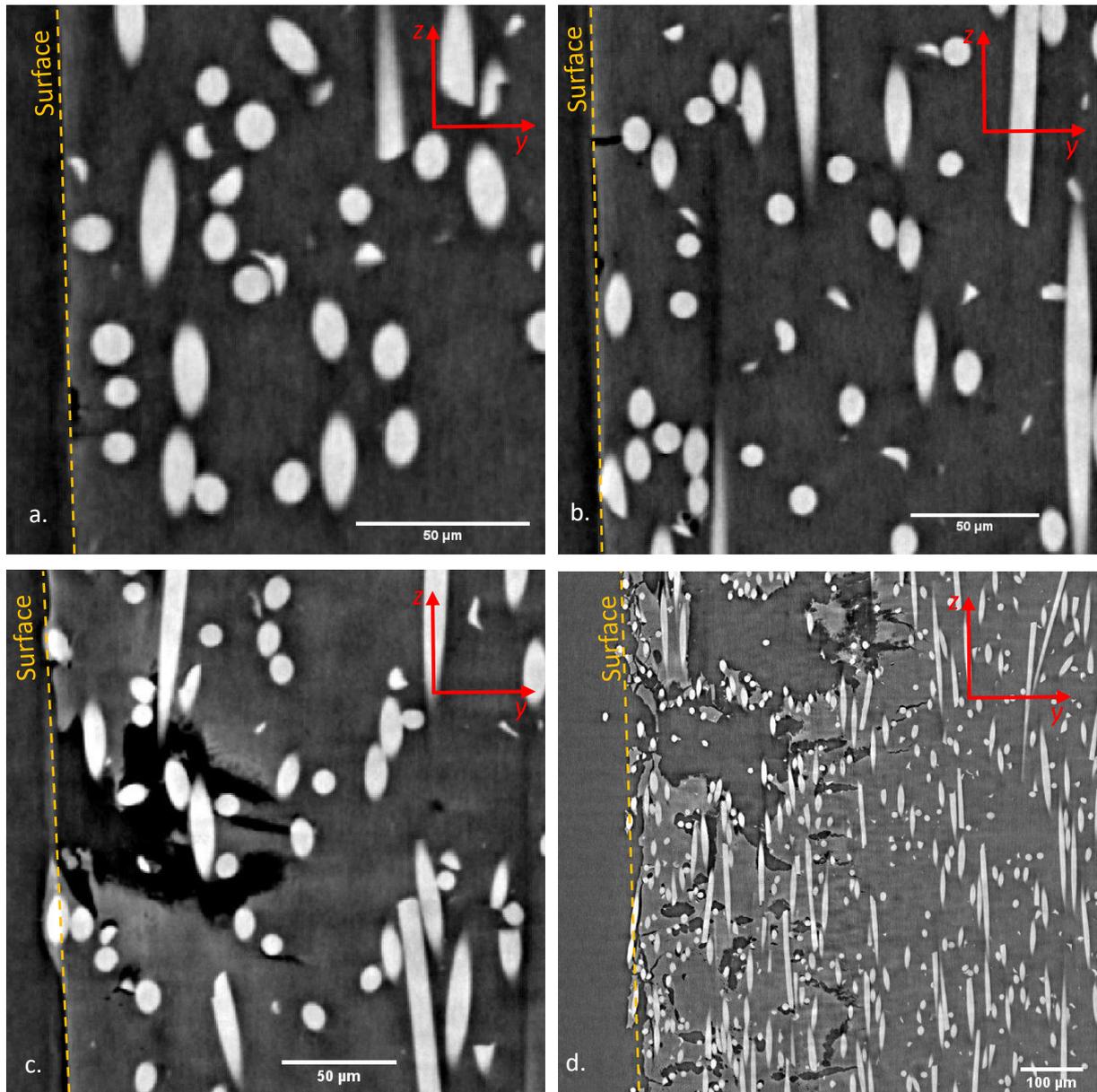


Fig. 4.21 Clichés en microtomographie normaux au travers pour des échantillons non sollicités a. non vieilli b. oxydé 400 h c. oxydé 800 h d. oxydé 2000 h.

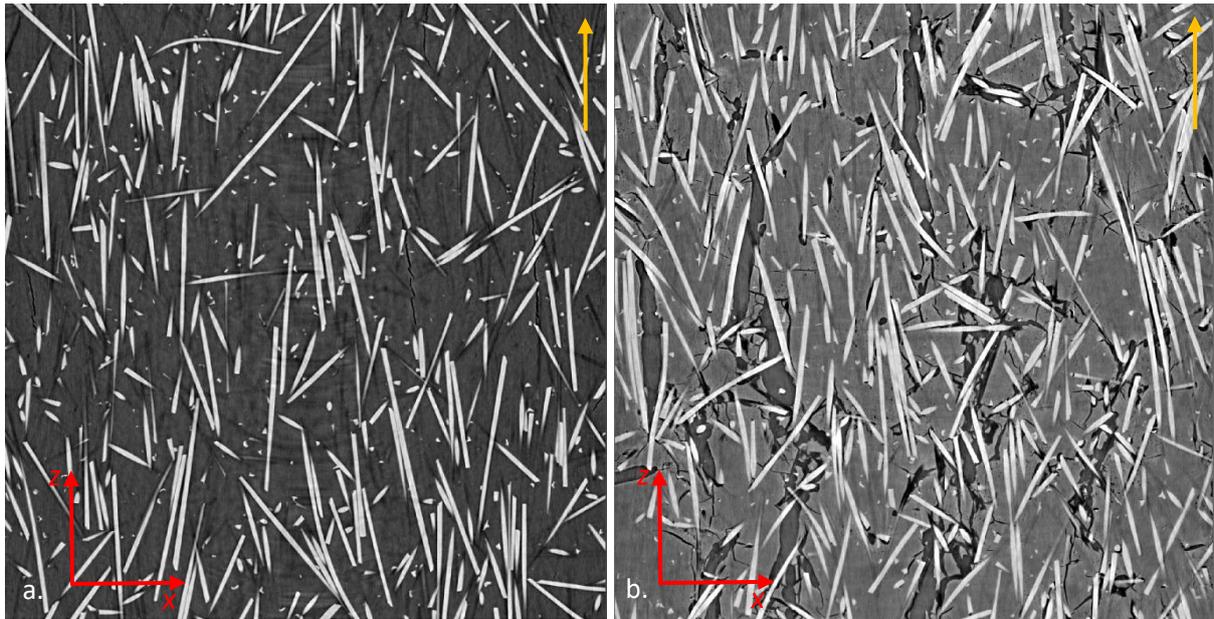


Fig. 4.22 Clichés en microtomographie normaux au travers court pour des échantillons non sollicités vieillis a. 800 h b. 2000 h, proches de la surface. La direction d'injection est donnée par la flèche jaune.

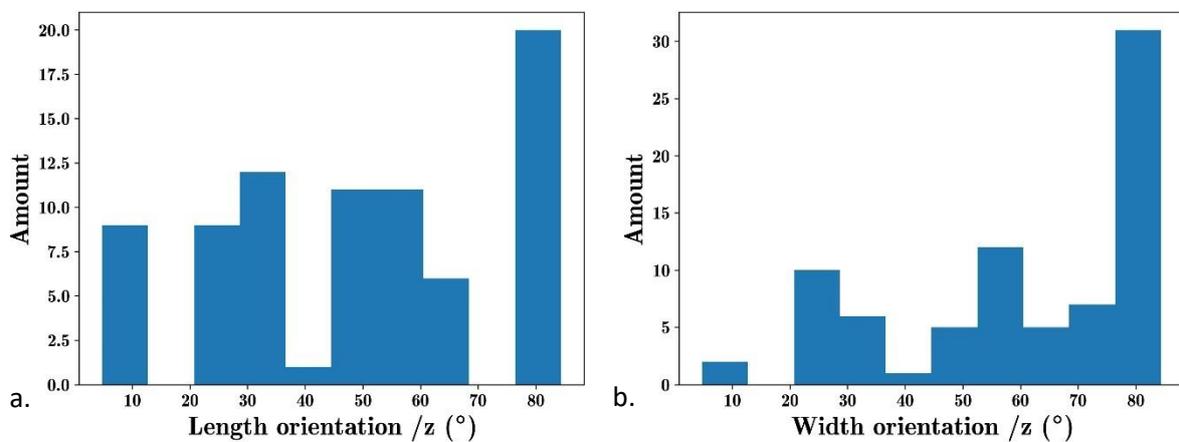


Fig. 4.23 Distribution de l'orientation de la direction a. principale d'Euler b. secondaire d'Euler des endommagements sur une zone proche de la surface d'un échantillon pré-oxydé 800 h. Un angle de 0 degrés correspond à une direction principale d'endommagement dans le sens de la sollicitation.

Pour les matériaux moins oxydés (400 h), on peut noter l'absence de fissures malgré l'érosion de la surface de la matrice. Pour ces valeurs de vieillissement, l'érosion dans le sens de variation géométrique n'est donc pas due à un effritement de surface lié à la fragilisation, mais plutôt à un phénomène de retrait (Fig. 4.24). Ce phénomène de retrait correspond à la perte de masse

due à la production de volatils associés aux produits d'oxydation. Pour les matériaux les plus oxydés (2000 h), l'état de surface très dégradé laisse supposer que l'érosion n'est plus uniquement due au départ de ces produits volatils, mais également à la perte de blocs de matrice dense du fait d'une fissuration trop importante.

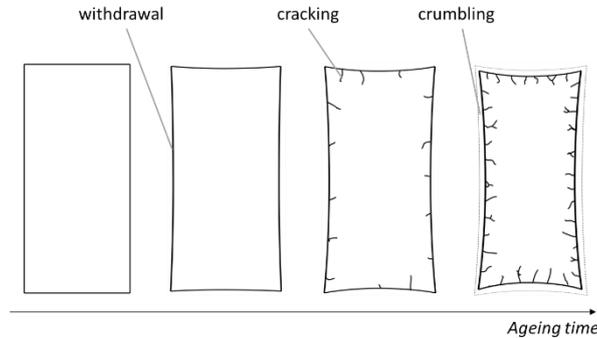


Fig. 4.24 Schéma supposé du retrait, de la fissuration et de l'effritement des matériaux oxydés.

800 h de pré-dégradation par oxydation créent donc dans la surface de la matrice des contraintes résiduelles suffisantes pour déclencher un processus de fissuration, qui s'accompagne en moindre mesure de cavitation et de décohésion fibres-matrice. Ceci correspond aux observations d'échantillons oxydés au MEB présentées plus haut, dans lesquelles les premières fissures de surface étaient visibles à 800 h de dégradation et au-delà. Le nombre et la taille des fissures augmentent avec la durée de vieillissement considérée, comme démontré par la quantification du pourcentage de volume endommagé en Fig. 4.25.

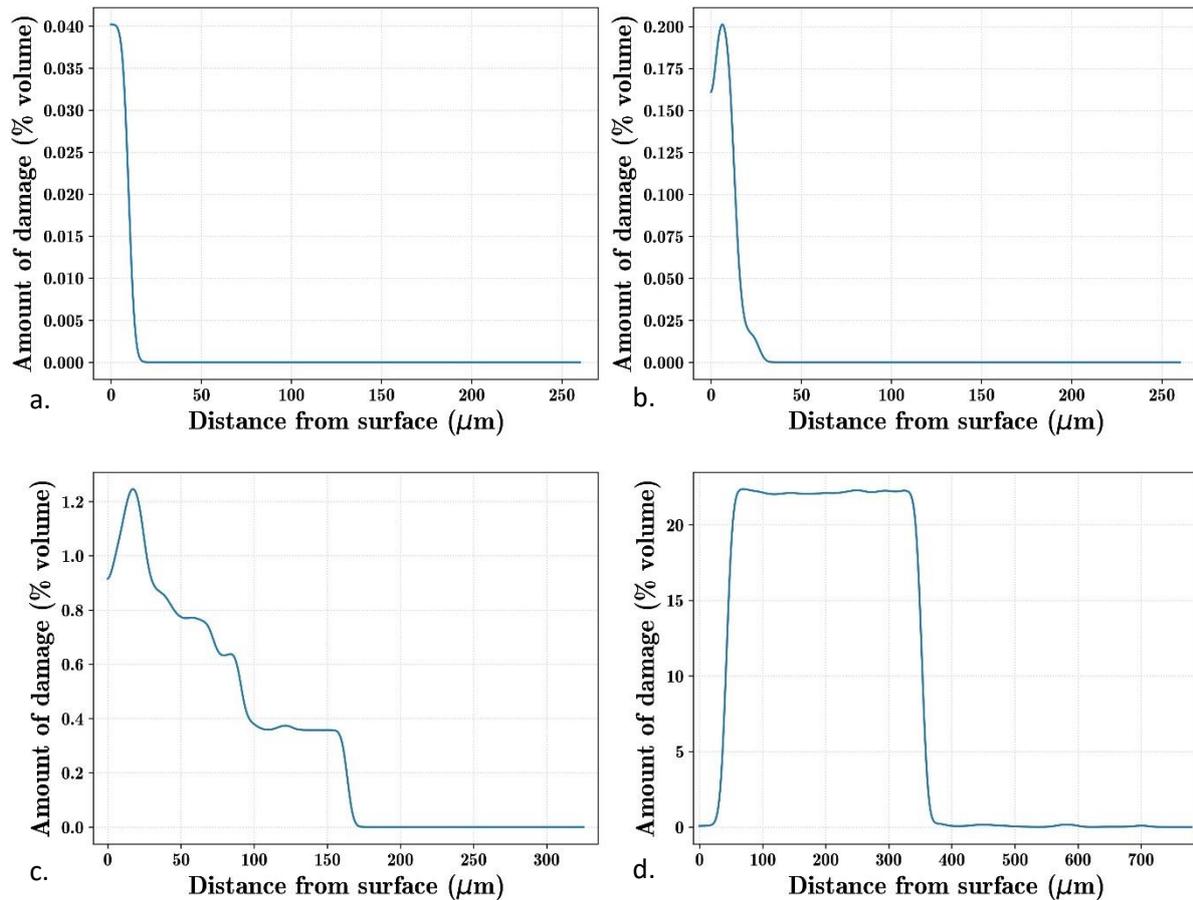


Fig. 4.25 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons non sollicités a. non vieilli b. oxydé 400 h c. oxydé 800 h d. oxydé 2000 h.

400 h d'oxydation suffisent à multiplier par 5 le volume d'endommagements associé aux défauts de surface de l'échantillon, et d'étendre la distance à la surface à laquelle ils se trouvent de 20 μm à 35 μm . Ces résultats sont très similaires à ceux présentés précédemment sur les échantillons hydrolysés 1300 h non sollicités mécaniquement : la dégradation chimique augmente le nombre et la taille des endommagements dans les zones pré-endommagées de surface. Après 800 h d'oxydation, l'apparition de fissures démultiplie le volume endommagé et confirme l'absence d'endommagement au-delà de 200 μm . Le pourcentage de volume endommagé diminue quand la distance à la surface augmente, puisque le nombre et l'épaisseur des fissures diminue également. Après 2000 h d'oxydation, l'endommagement occupe une place encore plus importante de la zone proche surface du matériau renforcé. Des traces d'endommagement sont détectées jusqu'à plus de 600 μm de la surface. Les résultats quantitatifs sur ces échantillons oxydés 2000 h sont cependant moins fiables que les autres, le protocole de calcul du volume endommagé n'étant pas adapté au réseau de fissures

correspondant. Les croisements des fissures font recenser au logiciel un endommagement plus volumineux que ce qu'il est réellement. Le pourcentage de volume endommagé est donc surestimé. La distance à la surface à partir de laquelle aucun endommagement n'est détecté est cependant correcte.

Des clichés de tomographie d'échantillons oxydés puis sollicités en fatigue jusqu'à rupture sont illustrés Fig. 4.26. Pour les échantillons non vieillis ou dégradés de manière homogène (voir Fig. 4.15), les endommagements liés à la fatigue, bien que matriciels, sont principalement situés à proximité des fibres et la densité d'endommagements ne dépend pas de la proximité à la surface. Les échantillons rompus en fatigue après oxydation présentent au contraire une forte hétérogénéité de localisation de l'endommagement, qui est situé uniquement à proximité de la surface. Les endommagements sont principalement des micro-fissures qui n'étaient pas visibles sur les échantillons hydrolysés. Après 400 h d'oxydation, la sollicitation mécanique crée des fissures fermées (larges d'environ 2 μm) et normales à la direction d'injection. Ces fissures sont longues de moins de 200 μm (travers) et profondes d'en moyenne 120 μm (travers court). Ces fissures sont segmentées, en particulier en bout de fissures, où des segments d'environ 25 μm de long sont observés. Ces segments correspondent très probablement à la fissuration sphérolitique observée par Raphael *et al.* sur le même matériau (non vieilli) [5]. D'autres formes d'endommagements sont visibles, majoritairement des ruptures de fibres en bout de fissures et au-delà. Des fissures similaires apparaissent sur les échantillons oxydés 800 h, normales à la direction de sollicitation et relativement fermées (larges d'environ 2 μm). Ces fissures sont assez courtes également, moins de 300 μm (travers), mais profondes d'en moyenne 200 μm (travers court). Ces fissures sont également segmentées, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de plusieurs micro-fissures. La valeur de 25 μm peut être retrouvée pour plusieurs de ces segments. Les fissures d'oxydation, normales au travers (Fig. 4.28), sont à peu près inchangées par la sollicitation mécanique. D'autres types d'endommagement, principalement de la cavitation, sont observables, majoritairement autour des pointes des différents segments de fissures. Enfin, sur des échantillons oxydés 2000 h, il est difficile de distinguer visuellement les fissures qui sont apparues du fait de la sollicitation mécanique de celles qui étaient déjà présentes du fait du vieillissement chimique. Les fissures normales à la direction de sollicitation sont profondes d'en moyenne 400 μm , alors que les fissures normales au travers sont profondes d'environ 500 μm . D'autres types d'endommagement (majoritairement de la cavitation) sont visibles jusqu'à 400 μm de la surface. Un aperçu plus représentatif de la quantité de fissures dans les échantillons oxydés 800 et 2000 h est donné en Fig. 4.27.

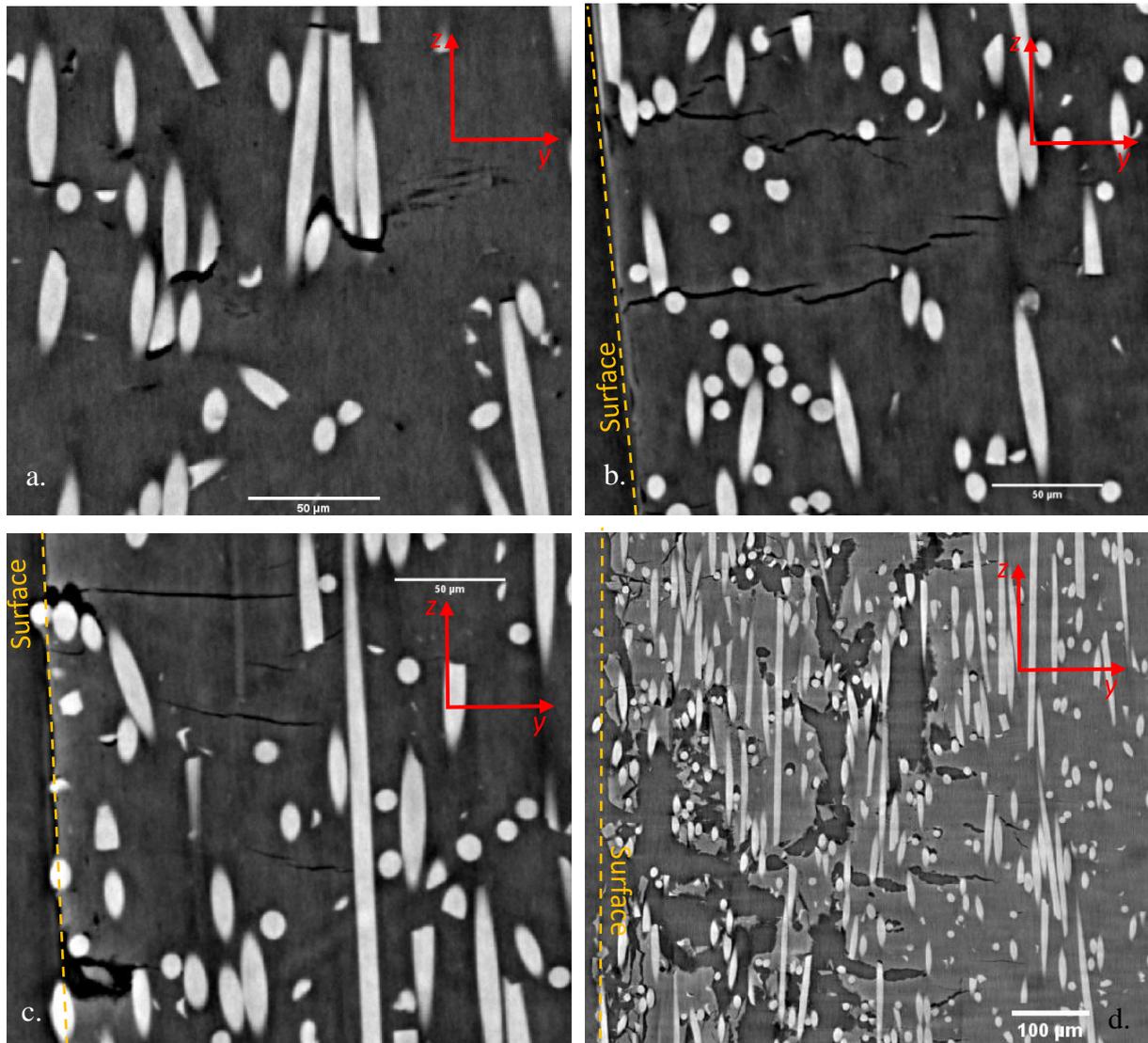


Fig. 4.26 Clichés en microtomographie normaux aux travers pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 9.8 \cdot 10^4$) b. oxydé 400 h ($\sigma_{\max} = 77.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 1.9 \cdot 10^4$) c. oxydé 800 h ($\sigma_{\max} = 90.3 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 2.6 \cdot 10^3$) d. oxydé 2000 h ($\sigma_{\max} = 45 \text{ MPa}$, $f = 7.5 \text{ Hz}$, $N_R = 1.2 \cdot 10^4$).

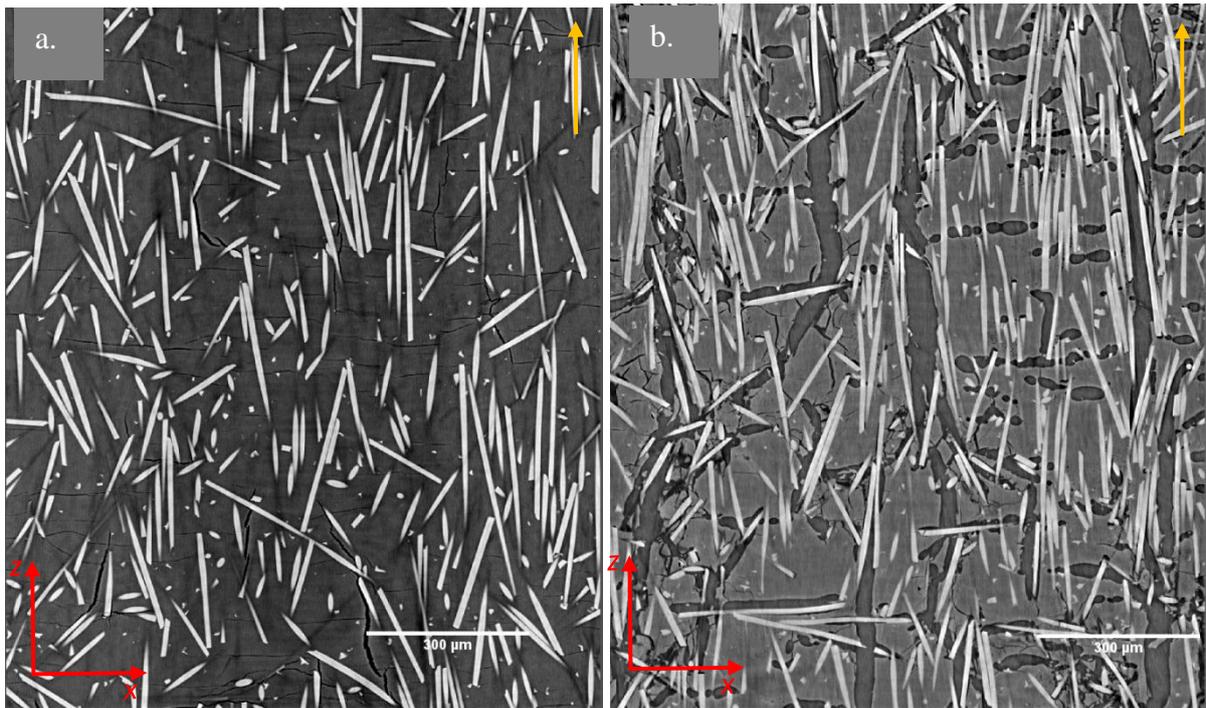


Fig. 4.27 Clichés en microtomographie normaux aux travers courts pour des échantillons sollicités vieillis a. 800 h ($\sigma_{\max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $N_R = 2.6 \cdot 10^3$) b. 2000 h ($\sigma_{\max} = 45$ MPa, $f = 7.5$ Hz, $N_R = 1.2 \cdot 10^4$), proches de la surface. La direction d'injection et de sollicitation est donnée par la flèche.

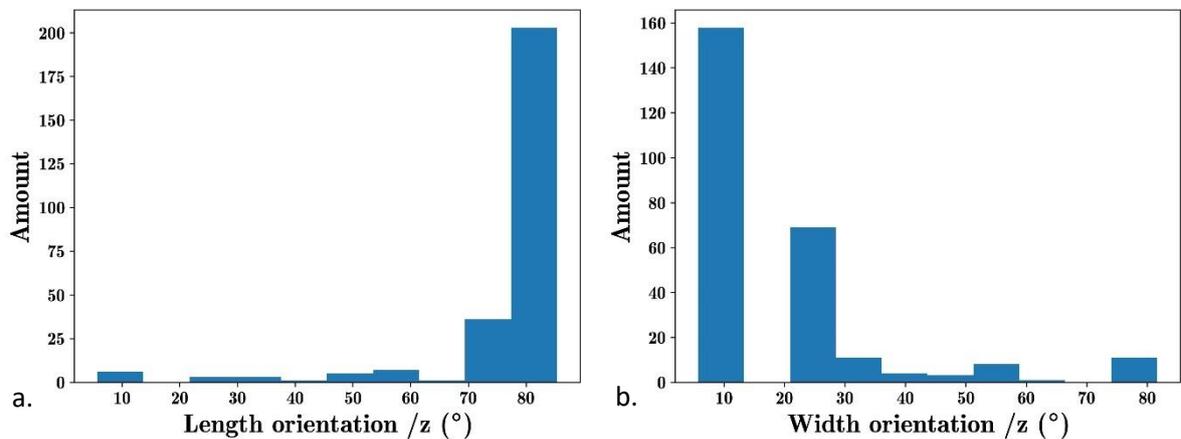


Fig. 4.28 Distribution de l'orientation de la direction a. principale d'Euler b. secondaire d'Euler des endommagements sur une zone proche de la surface d'un échantillon pré-oxdé 800 h et sollicité en fatigue à rupture ($\sigma_{\max} = 90.3$ MPa, $f = 1$ Hz, $N_R = 2.6 \cdot 10^3$).

Le volume total d'endommagements est très important comparé aux échantillons non vieillis, et encore plus comparé aux échantillons vieillis en hydrolyse. Les fissures d'oxydation,

normales au travers, sont assez peu impactées par la sollicitation mécanique. Que l'on considère les fissures d'oxydation ou les fissures de fatigue qui apparaissent au cours des essais mécaniques, l'endommagement est uniquement localisé en surface. Ceci est particulièrement remarquable : la présence d'une couche oxydée localise l'endommagement par fatigue dans la zone de transition entre la matrice non oxydée et la zone de surface.

Ces résultats obtenus qualitativement par l'observation des clichés de tomographie sont confirmés par l'analyse quantitative du volume d'endommagements en fonction de la distance à la surface (Fig. 4.29) pour les échantillons sollicités en fatigue. À la surface de l'échantillon, le pourcentage volumique d'endommagements augmente significativement avec le temps de vieillissement. La distance à la surface maximale contenant de l'endommagement augmente avec le temps d'oxydation. Comme pour les échantillons non sollicités, les résultats sur le matériau vieilli 2000 h après sollicitation ne sont pas exploitables quantitativement, mais permettent d'estimer l'épaisseur de couche fissurée.

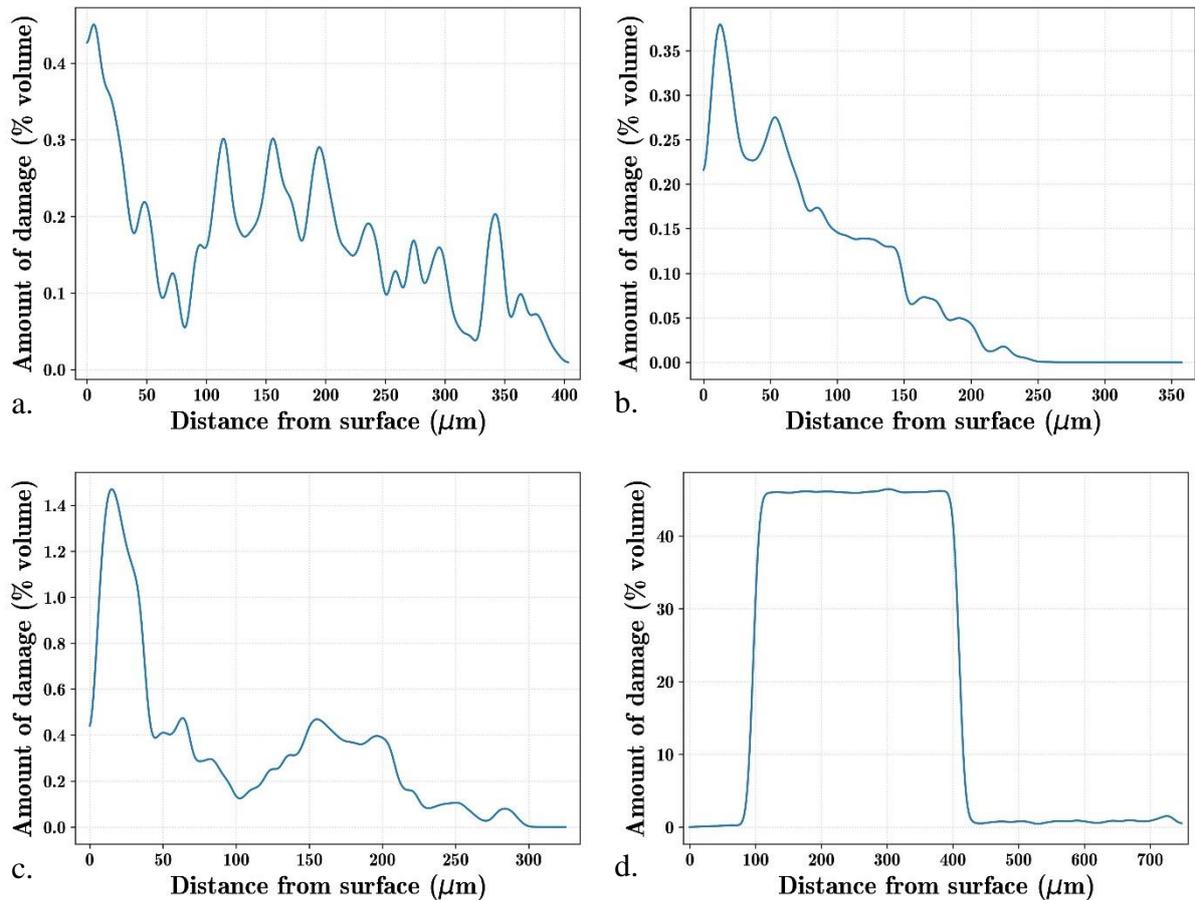


Fig. 4.29 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons sollicités en fatigue jusqu'à rupture a. non vieilli ($\sigma_{\text{max}} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_{\text{R}} = 9.8 \cdot 10^4$) b. oxydé 400 h ($\sigma_{\text{max}} = 77.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_{\text{R}} = 1.9 \cdot 10^4$) c. oxydé 800 h ($\sigma_{\text{max}} = 75 \text{ MPa}$, $f = 3 \text{ Hz}$, $N_{\text{R}} = 1.7 \cdot 10^4$) d. oxydé 2000 h ($\sigma_{\text{max}} = 45 \text{ MPa}$, $f = 7.5 \text{ Hz}$, $N_{\text{R}} = 1.2 \cdot 10^4$).

Ces résultats démontrent le changement de mécanismes d'endommagement supposé en partie 4.1 : après oxydation, les mécanismes d'endommagement observés en volume sur des échantillons non vieillis se développent majoritairement de la zone pré-endommagée vers l'intérieur de l'éprouvette. Cette propagation s'effectue donc à travers un matériau à gradient de propriétés du fait de la variation du niveau d'oxydation entre la surface et le cœur de l'éprouvette.

Des échantillons dont les essais de fatigue ont été interrompus avant rupture ont également été analysés (Fig. 4.30). Comme les endommagements étudiés sur des échantillons non vieillis par Rolland *et al.* [2], la fissuration en surface intervient tout au long de l'essai. La quantité de

fissuration semble être linéaire avec le temps. Il est cependant délicat d'établir si la profondeur des fissures (distance à la surface maximale sur les graphes) augmente au cours de l'essai.

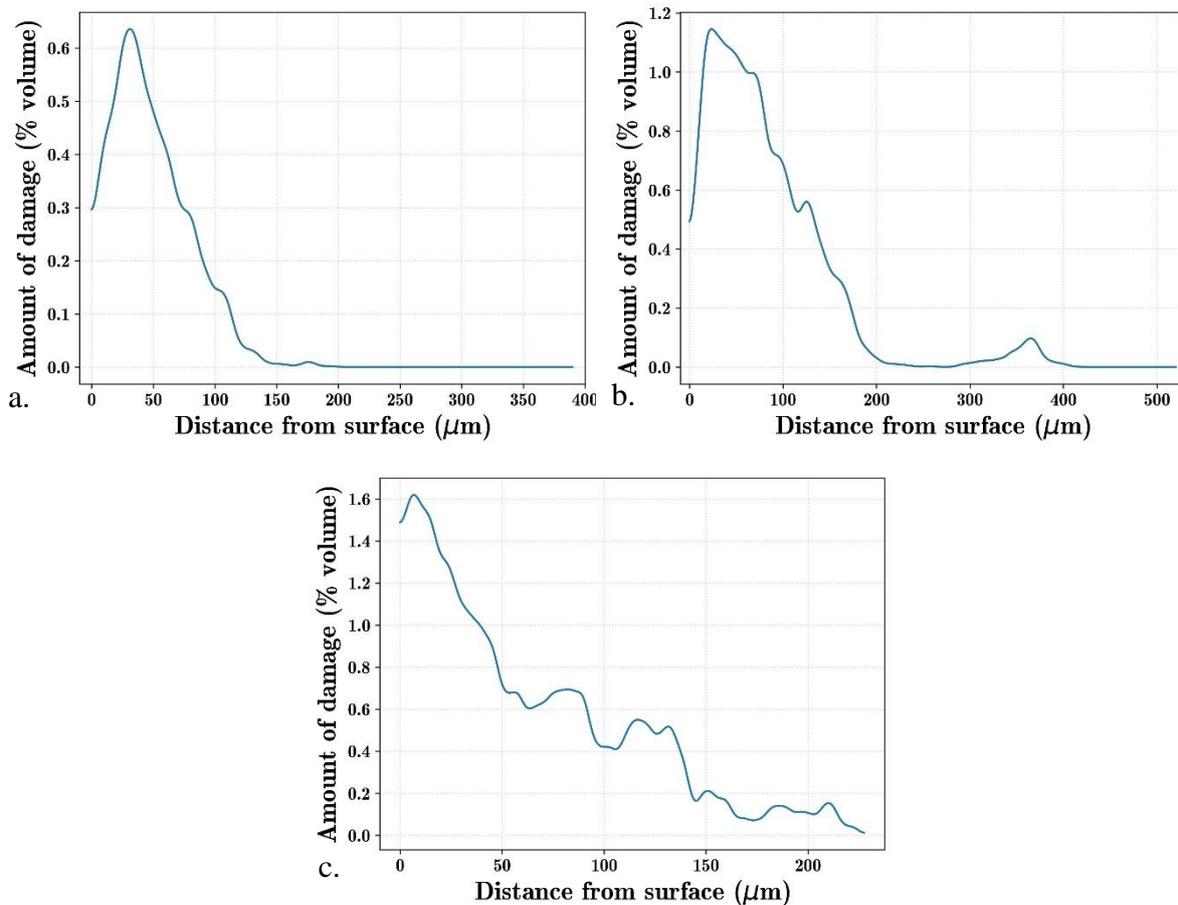


Fig. 4.30 Pourcentage d'endommagement en fonction de la distance à la surface pour des échantillons oxydés 800 h sollicités en fatigue jusqu'à a. 50 % N_R ($\sigma_{\max} = 90.3 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_{\text{int}} = 1.3 \cdot 10^3$) b. 90 % N_R ($\sigma_{\max} = 90.3 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_{\text{int}} = 2.4 \cdot 10^3$) c. N_R ($\sigma_{\max} = 87.5 \text{ MPa}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $N_R = 2.6 \cdot 10^3$).

4.4 Comparaison des épaisseurs caractéristiques

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans les deux chapitres précédents ont toutes permis de définir des tailles de couches oxydées et/ou fragiles, qui sont répertoriées dans la Fig. 4.31.

Les épaisseurs de couches oxydées en FTIR et en GPC sont déterminées selon les conditions décrites en 3.3.2. Les dernières valeurs d'épaisseurs de couches oxydées sont les valeurs données en Tableau 4.2, déterminées au MEB comme étant l'épaisseur la plus éloignée de la surface comportant des signes de fragilité au bord d'une zone ductile.

L'épaisseur de couche fragile obtenue par MEB est également issue du Tableau 4.2, et correspond à l'épaisseur la plus proche de la surface comportant des signes de ductilité. L'épaisseur de couche fragile de GPC et de fatigue sont obtenues comme décrit en 3.3.2. Enfin, les épaisseurs de couches oxydées obtenues en tomographie correspondent aux épaisseurs pour lesquelles la quantité d'endommagement dans les matériaux oxydés après sollicitation mécanique est inférieure à un seuil arbitraire de respectivement 0.05 et 0.1 %. La valeur exacte du seuil est peu critique concernant la valeur d'épaisseur associée, puisqu'à partir de l'épaisseur pour laquelle le pourcentage d'endommagement atteint 0.1 %, 50 μm suffisent généralement à atteindre un pourcentage nul.

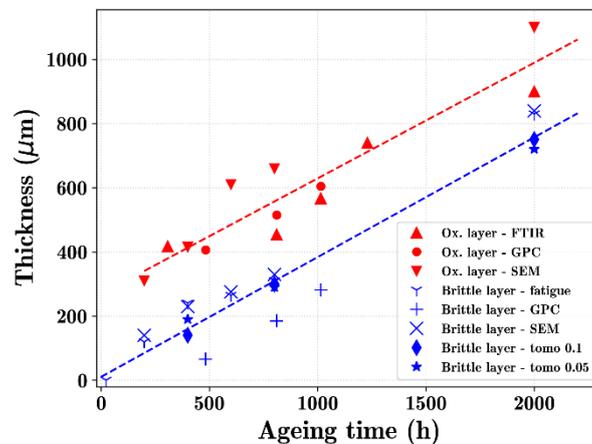


Fig. 4.31 Évolution des épaisseurs caractéristiques de couches fragiles et de couches oxydées obtenues selon différentes techniques de caractérisation en fonction du temps de vieillissement à l'air à 180°C, et courbes directrices.

Les différentes techniques utilisées pour caractériser les épaisseurs de couches oxydées en fonction du vieillissement donnent des résultats très similaires entre elles, les points étant compris entre $\pm 100 \mu\text{m}$ de la courbe de tendance. De même, les épaisseurs de couches fragiles sont comprises entre $\pm 130 \mu\text{m}$ de la courbe de tendance pour toutes les techniques de caractérisation, pour un vieillissement donné. Ceci semble confirmer que la dégradation des propriétés physico-chimiques liée au vieillissement est directement corrélée aux propriétés mécaniques en fatigue.

Comme sur les résultats préliminaires exposés en Fig. 3.18, la longueur caractéristique de la couche fragile est plus faible que celle de la couche oxydée, étant donné que le matériau a besoin d'être suffisamment oxydé pour être considéré comme fragile selon les différents critères utilisés ici. La taille de la couche fragile est systématiquement 250 μm plus petite que la taille de couche oxydée. La constance de cet écart peut être expliquée par la diffusion de l'oxygène,

qui est quasi-stationnaire à partir d'une frontière de plus en plus profonde dans l'échantillon (Fig. 3.19). Il est à noter que la valeur d'épaisseur de couche fragile moyenne correspond à une masse molaire en nombre d'environ $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est plus élevé que la valeur limite déterminée en hydrolyse ou dans la littérature pour des matériaux renforcés [6–8]. Cette valeur de $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ est cependant proche de la valeur limite de fragilité déterminée dans la littérature pour des échantillons de matrice pure de polyamide [6,9,10].

Les analyses par MEB et par tomographie permettent d'apporter des éléments de réponse à l'hypothèse de différence de mécanismes d'endommagement réalisée au vu des résultats de vitesse de déformation. Dans les échantillons non vieillis, l'endommagement se développe de manière homogène sur l'ensemble du volume de la zone utile de l'éprouvette. La situation est similaire pour les matériaux hydrolysés, mais la dégradation de la matrice facilite l'apparition d'endommagements et diminue la quantité d'endommagements entraînant une rupture de l'échantillon. Pour les matériaux oxydés, il existe toujours des zones d'endommagement hors fissures durant l'essai de fatigue (de la ductilité étant observée sur une partie des faciès de rupture au MEB), mais elles sont beaucoup plus rares (aucune n'a été observée sur les clichés de tomographie, pris loin de la zone de rupture). La majeure partie de l'endommagement s'effectue à proximité de la surface, sous forme de fissures. Ces fissures sont arrêtées pendant l'essai par la présence d'une couche plus ductile, la couche intermédiaire entre la surface et le cœur. Les concentrations de contraintes principales dans l'échantillon se situeront alors au niveau du bout de ces fissures, et plus précisément à l'intersection entre ces bouts de fissures et des zones endommagées plus classiquement à cœur. A partir du moment où une zone oxydée suffisante existe, cette position de la zone contrôlant la rupture n'est donc pas modifiée par le temps d'oxydation. Seule la distance à la surface de cette zone est modifiée, puisqu'elle dépend de la distance de la couche fragile à la surface. La structure sphérolitique du matériau ne semble pas être modifiée.

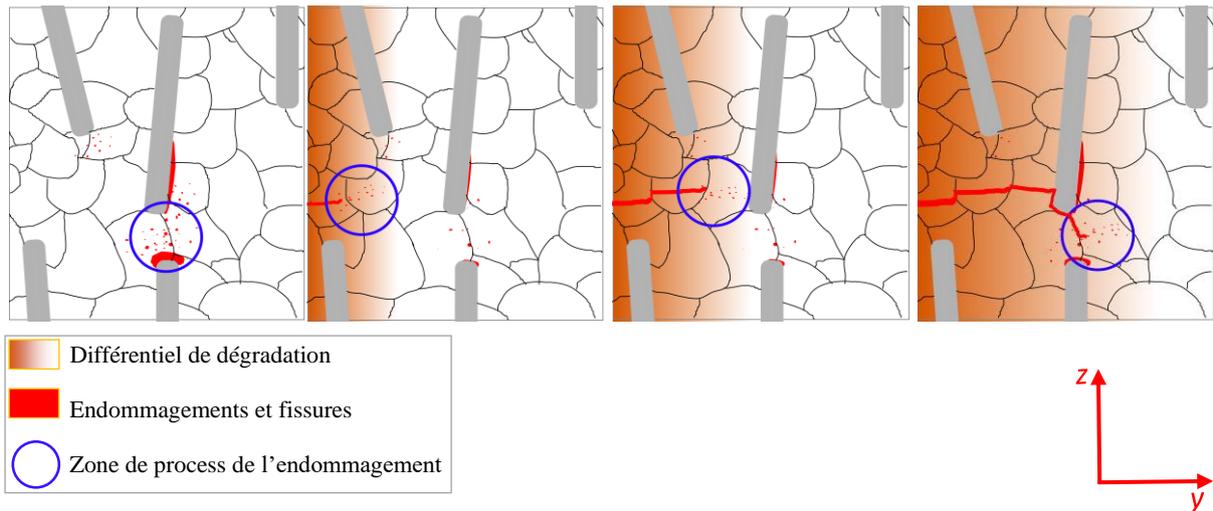


Fig. 4.32 Estimation du processus d'endommagement pour le matériau en fonction de l'homogénéité du vieillissement pour un échantillon a. non vieilli ou hydrolysé b. légèrement oxydé c. oxydé d. très oxydé.

4.5 Conclusion

L'étude des paramètres mécaniques des essais de fatigue permet d'obtenir un aperçu macroscopique de l'endommagement, qui sont ensuite vérifiés par des essais de microscopie et de microtomographie. La dégradation homogène causée par l'hydrolyse modifie peu les mécanismes d'endommagement du matériau, en dehors du fait que la rupture est déclenchée pour un niveau d'endommagement plus faible que pour les matériaux non vieillis. La dégradation hétérogène causée par l'oxydation a un impact bien plus important, puisqu'elle déplace les zones d'initiation et de croissance de l'endommagement au niveau de la zone de transition entre surface fragile et cœur ductile. C'est dans ce cas le bout des fissures causées par la fatigue dans la zone fragilisée par l'oxydation qui détermine le départ du processus de rupture, à la frontière d'une zone de cœur endommagée au cours de l'essai.

4.6 Références

- [1] M. Kawai, H. Takeuchi, I. Taketa, A. Tsuchiya, Effects of temperature and stress ratio on fatigue life of injection molded short carbon fiber-reinforced polyamide composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 98 (2017) 9–24.
- [2] H. Rolland, N. Saintier, I. Raphael, N. Lenoir, A. King, G. Robert, Fatigue damage mechanisms of short fiber reinforced PA66 as observed by in-situ synchrotron X-ray

microtomography, *Composites Part B: Engineering*. 143 (2018) 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.051>.

[3] I. Raphael, N. Saintier, H. Rolland, G. Robert, L. Laiarinandrasana, A mixed strain rate and energy based fatigue criterion for short fiber reinforced thermoplastics, *International Journal of Fatigue*. 127 (2019) 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.06.003>.

[4] E. Ernault, J. Dirrenberger, E. Richaud, B. Fayolle, Prediction of stress induced by heterogeneous oxidation: Case of epoxy/amine networks, *Polymer Degradation and Stability*. 162 (2019) 112–121.

[5] I. Raphael, N. Saintier, G. Robert, J. Béga, L. Laiarinandrasana, On the role of the spherulitic microstructure in fatigue damage of pure polymer and glass-fiber reinforced semi-crystalline polyamide 6.6, *International Journal of Fatigue*. 126 (2019) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.04.036>.

[6] P.-Y. Le Gac, B. Fayolle, Impact of fillers (short glass fibers and rubber) on the hydrolysis-induced embrittlement of polyamide 6.6, *Composites Part B: Engineering*. 153 (2018) 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.028>.

[7] B. Ledieu, *Vieillissement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforce fibres de verre courtes pour l'application boite a eau de radiateur de refroidissement moteur*, Thèse de doctorat, ENSAM, 2010.

[8] K.J. Geretschläger, G.M. Wallner, Aging characteristics of glass fiber-reinforced polyamide in hot water and air, *Polymer Composites*. 39 (2018) 997–1005. <https://doi.org/10.1002/pc.24070>.

[9] C. El-Mazry, O. Correc, X. Colin, A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 1049–1059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003>.

[10] C. El-Mazry, M.B. Hassine, O. Correc, X. Colin, Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 22–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.002>.

Chapitre 5 :

Vieillessement chimique et sollicitation en fatigue simultanés

Dans les conditions d'usage, les sollicitations mécaniques de fatigue et les sollicitations de dégradation chimique que subissent les pièces sont généralement simultanées. Cependant, dans les chapitres précédents, ces sollicitations ont été artificiellement découplées pour des besoins de compréhension et de quantification : tout d'abord une dégradation chimique (hydrolyse ou oxydation) puis une sollicitation mécanique de fatigue.

Implicitement, il est alors fait l'hypothèse que les endommagements générés par ces sollicitations sont dits « cumulatifs ». Que ce soit d'un point de vue du dimensionnement ou d'un point de vue plus fondamental, cette hypothèse dite cumulative repose sur le fait qu'une sollicitation mécanique ne va pas modifier la cinétique de dégradation chimique. Si une interaction est présente, elle peut alors être source de rupture précoce. Pour répondre à cette question, il convient d'étudier d'une part l'influence d'une sollicitation mécanique cyclique sur les processus chimiques mais également l'impact des phénomènes de dégradation sur les processus de déformation et endommagement pendant leur développement. Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'il n'existe pas à notre connaissance de preuves d'une telle interaction, et ce sans doute pour deux raisons :

- i Les sollicitations mécaniques – que ce soit en termes de contrainte ou de déformation – sont trop faibles pour générer des forces conduisant, par exemple, à des ruptures de chaînes pouvant générer des radicaux accélérant un processus d'oxydation. La sollicitation mécanique aurait ici le même rôle qu'un amorçage radiochimique.
- ii Dans les conditions accélérées de laboratoire, les conditions de sollicitations mécaniques ont des échelles de temps différentes de celles des mécanismes chimiques. Les sollicitations mécaniques correspondent à des temps de sollicitation « courts » par rapport aux temps caractéristiques d'une réaction ou d'un mécanisme chimique. On notera que se pose également le problème d'extrapolation de ces

cinétiques aux conditions réelles. Ceci étant, plusieurs exemples existent pour lesquels les couplages forts mécanique - environnement sont observés malgré des temps caractéristiques très différents (comme le cas de la fatigue corrosion dans les matériaux métalliques [1]).

Ce chapitre a pour but de mettre en évidence l'interaction entre une sollicitation mécanique ayant un temps caractéristique τ_m et dégradation chimique ayant un temps caractéristique τ_c . Dans un premier temps, l'absence de littérature sur le sujet nous a conduit à choisir les fenêtres de conditions de sollicitation telles que $\tau_m \sim \tau_c$, et ce pour des temps expérimentaux raisonnables. Pour les sollicitations en fatigue, outre le niveau de contrainte, la durée d'essais sera gouvernée par la fréquence de sollicitation. Concernant l'accélération des processus chimiques, la seule voie possible est celle qui consiste à augmenter la température. Une autre voie possible dans le seul cas de l'oxydation serait d'augmenter la concentration d'oxygène par l'utilisation de pression (absolue ou partielle) d'oxygène élevée mais elle aurait nécessité des moyens expérimentaux plus lourds. Dans le Chapitre 3, nous avons choisi les conditions et les cinétiques suivantes :

- 1 80°C pour l'immersion : l'immersion à des températures supérieures conduirait, outre la vaporisation de l'eau, à risquer de dégrader les fibres de verre et leur ensimage. Pour rappel, l'immersion conduit à une amorce de chute de masse molaire pour $\tau_c > 200$ h, et à une chute significative à partir de 400 h (Fig. 3.2). Il conviendra alors de réaliser des essais de fatigue d'au moins $\tau_m > 100$ h pour favoriser un éventuel couplage.
- 2 180°C pour l'oxydation pour favoriser l'établissement d'une couche oxydée en moins de 100 h (Fig. 3.6, Fig. 3.7). On notera ici que le choix de 180°C permet aussi un écart à T_g similaire que dans le cas de l'immersion à 80°C. Dans le chapitre 3, l'oxydation est caractérisée dans le temps et l'épaisseur en utilisant la masse molaire M_n obtenue par GPC et les produits d'oxydation obtenus en FTIR. Les deux analyses permettent d'établir qu'une couche oxydée s'établit sur 400 μm en moins de 100 heures, que ce soit au travers des chutes de M_n ou de l'apparition des produits d'oxydation à 1740 cm^{-1} dans les spectres infrarouges. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque le polyamide ne présente pas de période d'induction. La vitesse d'oxydation initiale (v_{ox}) étant maximale dès le début de l'exposition (i.e au-delà de 24h), la couche oxydée apparaît très rapidement sur des profondeurs de l'ordre de $\sqrt{\frac{D}{v_{ox}}}$, avec D le coefficient de diffusion d'oxygène.

Il apparaît donc que les essais de fatigue doivent nécessairement durer au moins $\tau_m = 100$ h pour mettre en évidence une possible interaction avec l'hydrolyse. Le cas de l'oxydation est plus complexe, puisque τ_c peut être défini de différentes manières : le temps caractéristique pour l'établissement de la couche oxydée, autour de 50 h à 180°C, et l'intensité de l'oxydation en surface, qui est pilotée par la vitesse d'oxydation v_{ox} . Dans ce dernier cas, on peut imaginer atteindre des niveaux significatifs d'oxydation ($M_n < 20$ kg·mol⁻¹ d'après le chapitre 3) pour des temps d'essais $\tau_m > 200$ h.

On notera pour finir l'étude récente d'Alexis *et al.* (2022) [2], qui ont réalisé des essais de fatigue à 200°C avant et après une exposition de 500 h à 200°C sur des éprouvettes et un PA 6,6 renforcé similaire à celui de cette étude. Il est observé que l'exposition de 500 h à 200°C modifie clairement le comportement par un glissement vers le bas de la courbe de Wöhler. Ce glissement est dû selon nous à l'établissement d'une couche oxydée préalable à l'essai (cause non proposée par les auteurs). Leurs essais de fatigue se limitant à des durées inférieures à 24 h, aucune conclusion ne peut être tirée concernant de possibles interactions entre fatigue et oxydation.

5.1 Influence de la sollicitation mécanique cyclique sur les cinétiques de vieillissement

5.1.1 Fatigue dans l'eau à 80°C

L'impact de la sollicitation en fatigue a en premier lieu été étudiée en milieu liquide chauffé à 80°C, permettant la dégradation par hydrolyse de la matrice polyamide. Des essais mécaniques à $\sigma_{max} = 47.5$ MPa avec des durée d'essais de plus de 200 h ont été réalisés dans cet environnement, jusqu'à rupture. En particulier, deux essais longs sont étudiés dans cette partie : un premier a été réalisé à $f = 0.5$ Hz durant 215 h, pour un nombre de cycles à rupture $N_R = 3.9 \cdot 10^5$ cycles. Le deuxième essai a été réalisé à $f = 0.25$ Hz durant 239 h, pour $N_R = 2.1 \cdot 10^5$. Les éprouvettes correspondantes et leurs références non sollicitées mécaniquement ont été caractérisées en GPC et comparées aux masses molaires obtenues au chapitre 3 (Fig. 5.1).

Après 200 h dans l'eau à 80°C, M_n descend autour de 28.5 kg·mol⁻¹. Cette valeur est légèrement plus basse qu'attendu (Fig. 3.2), ce qui peut correspondre à un écart de calibration en GPC et à une différence de température de bain. La sollicitation mécanique ne semble néanmoins pas

induire de différence de masse molaire, et par extension ne semble pas affecter la cinétique d'hydrolyse dans ces conditions expérimentales. Les mêmes résultats sont obtenus sur M_w , menant à une indépendance de \bar{D} en fonction du temps de vieillissement ($\bar{D} = 2.3 \pm 0.1$).

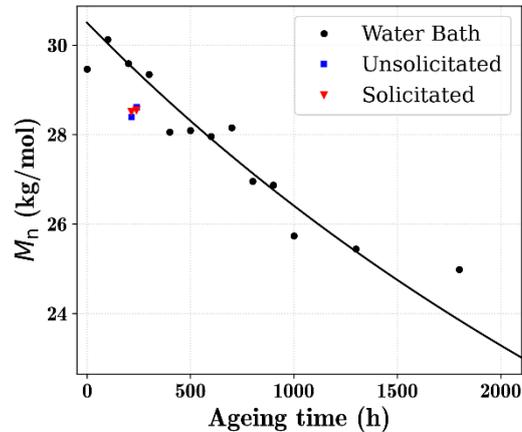


Fig. 5.1 Masse molaire en nombre d'échantillons vieillis en bain-marie, vieillis dans l'enceinte d'essais de fatigue et vieillis en étant sollicités en fatigue, dans de l'eau à 80°C.

5.1.2 Fatigue dans l'air à 180°C

Des essais similaires ont été réalisés dans l'air à 180°C par Hiam Abou Khachfe pour étudier l'impact de la sollicitation en fatigue sur la cinétique d'oxydation. Des éprouvettes ont été sollicitées suivant différents niveaux de sollicitation, menant à différentes durées de vie et donc différents temps d'exposition avant rupture. Les éprouvettes et leurs références ont ensuite été microtomées dans l'épaisseur suivant le protocole en 2.1.3, permettant une analyse infrarouge couche à couche pour évaluer le niveau d'oxydation dans l'épaisseur (Fig. 5.2).

La normalisation est réalisée en soustrayant à la valeur d'absorbance la moyenne d'un échantillon non vieilli et non sollicité. Les valeurs normalisées négatives (pas de sens physique) sont liées au bruit de mesure (de l'ordre de ± 0.05). L'augmentation du degré d'oxydation avec l'épaisseur peut tout de même être constatée. On n'observe aucune différence significative entre les éprouvettes sollicitées mécaniquement et les éprouvettes référence : la taille de la couche oxydée et les niveaux d'oxydation en surface sont similaires. Il semblerait donc que la sollicitation en fatigue n'influence pas la vitesse d'oxydation ni sur l'épaisseur de couche oxydée. En effet, on rappelle que si l'épaisseur de couche oxydée suit la loi d'échelle $\sqrt{\frac{D}{v_{ox}}}$ et que le coefficient de diffusion d'oxygène D reste constant, la vitesse d'oxydation n'est nécessairement pas affectée par la sollicitation mécanique.

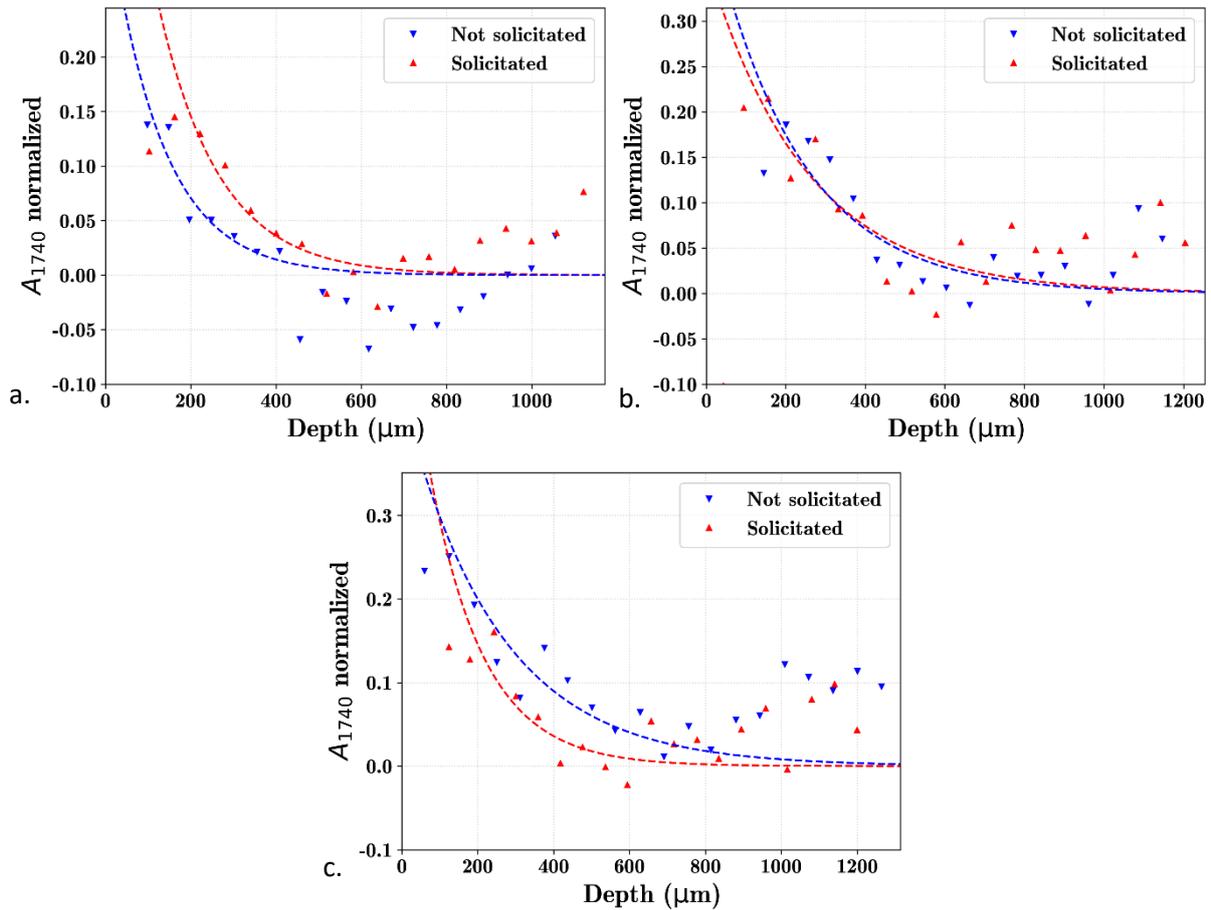


Fig. 5.2 Absorbance normalisée en fonction de la profondeur de l'échantillon pour différents temps d'exposition a. 46 h ($\sigma_{\max} = 50$ MPa, $f = 1.5$ Hz, $N_R = 2.5 \cdot 10^5$) b. 113 h ($\sigma_{\max} = 42$ MPa, $f = 2$ Hz, $N_R = 8.1 \cdot 10^5$) c. 153 h ($\sigma_{\max} = 42$ MPa, $f = 0.5$ Hz, $N_R = 2.7 \cdot 10^5$).

Il serait là aussi intéressant d'effectuer des essais sur des temps plus longs. En particulier, il est envisagé que l'apparition de fissures ouvertes liées à l'oxydation autour de 700 h à 180°C favorise l'apport d'oxygène à des profondeurs plus importantes, entraînant une épaisseur de couche oxydée plus importante.

5.2 Influence du vieillissement sur le comportement en fatigue

Le comportement en fatigue de matériaux pré-vieillis a été étudié au cours des chapitres précédents. Cette partie permet de franchir une étape supplémentaire dans la compréhension de

ce couplage en étudiant les propriétés mécaniques d'échantillons vieillis simultanément à la sollicitation mécanique.

5.2.1 Fatigue dans l'eau à 80°C

Des essais dans l'eau ont été réalisés sur la machine C (Tableau 2.) pour observer l'influence de l'hydrolyse sur le comportement mécanique en fatigue du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes. À RH 100 et à 80°C, la matrice est environ 100°C au-dessus de sa T_g , donc la phase amorphe est dans un état caoutchoutique. Seule une référence sur un élastomère de type PDMS mentionne l'accélération de la vitesse de propagation des fissures de fatigue dans l'eau attribuée à l'hydrolyse [3]. Le polymère amorphe étudié dans cet article peut être comparé à notre matériau d'étude car les endommagements se situent majoritairement dans la phase amorphe. A iso contrainte, la déformation au cours de l'essai est plus importante pour les essais à T_a du fait du passage de la phase amorphe à un état caoutchoutique.

La courbe de Wöhler des essais en milieu liquide est tracée en Fig. 5.3, la couleur des points correspondant au temps de l'essai de fatigue, donc au temps approximatif de maintien de l'échantillon dans l'eau à 80°C. La contrainte maximale imposée en fatigue pour un N_R donné est comme attendu plus faible que pour le matériau non vieilli testé à T_a et RH 50, de 30 %. Des essais à des fréquences plus basses permettent d'atteindre des temps d'exposition plus longs, et diminuent la durée de vie comparé à des essais plus rapides. La fréquence d'essais étant supposée ne pas impacter la durée de vie de nos échantillons d'après 3.2.2, cette perte de durée de vie peut être attribuée à l'augmentation du temps d'exposition, donc à l'hydrolyse. La perte de durée de vie N_R est très rapide, puisqu'environ 100 h de durée d'essai supplémentaire suffisent à faire perdre une demi-décade, ce qui correspondrait à 800 h de vieillissement lors des essais successifs du chapitre 3 (Fig. 3.13).

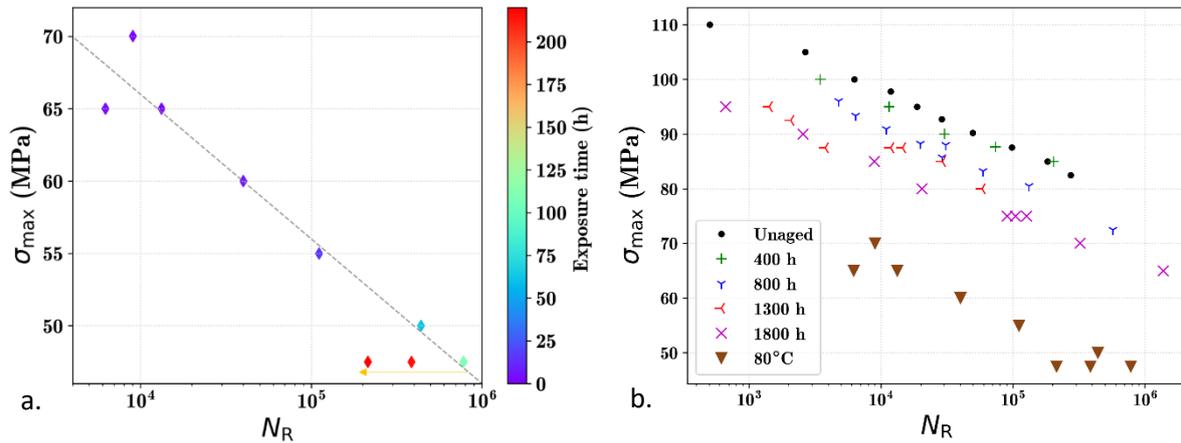


Fig. 5.3.a. Courbe de Wöhler des échantillons sollicités à 80°C dans de l'eau selon leur temps d'essai, $R = 0.1$, $0.25 \text{ Hz} < f < 2 \text{ Hz}$ b. Même courbe comparée aux courbes de Wöhler des échantillons sollicités à T_a après vieillissement dans l'eau.

5.2.2 Fatigue dans l'air à 180°C

Des essais dans l'air à 180°C ont été réalisés sur les machines B et C. Comme pour les essais effectués dans l'eau à 80°C, les essais à 180°C dans l'air sont environ 100°C au-dessus de la T_g de la matrice PA 6,6.

Les points sur la courbe de Wöhler des essais à l'air à 180°C sont plus dispersés pour les faibles contraintes appliquées (Fig. 5.4). Cette dispersion serait due aux différences de durée de vie des différents essais, et donc aux différences des états de dégradation dus à l'oxydation. En effet, des échantillons soumis aux mêmes contraintes mais à différentes fréquences auront des temps d'essais différents, et au vu des résultats des chapitres 3 et 4, il est fait l'hypothèse que les différences de fréquence dans nos conditions d'essais n'impactent pas la durée de vie. Ces dernières peuvent en effet varier de 50 à plus de 200 h ce qui est l'ordre de grandeur nécessaire pour atteindre des niveaux d'oxydation significatif (*i.e.* $M_n < 20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette conclusion ne permet cependant pas d'expliquer les écarts observés à hauts σ_{\max} , pour lesquels les temps d'exposition sont similaires entre eux et ne mettent pas en évidence de différence significative de dégradation du fait de l'oxydation. On peut noter que pour les hauts niveaux de contrainte, la dispersion observée reste du même ordre de grandeur que celle observée dans les essais à T_a sur matériaux pré-oxydés.

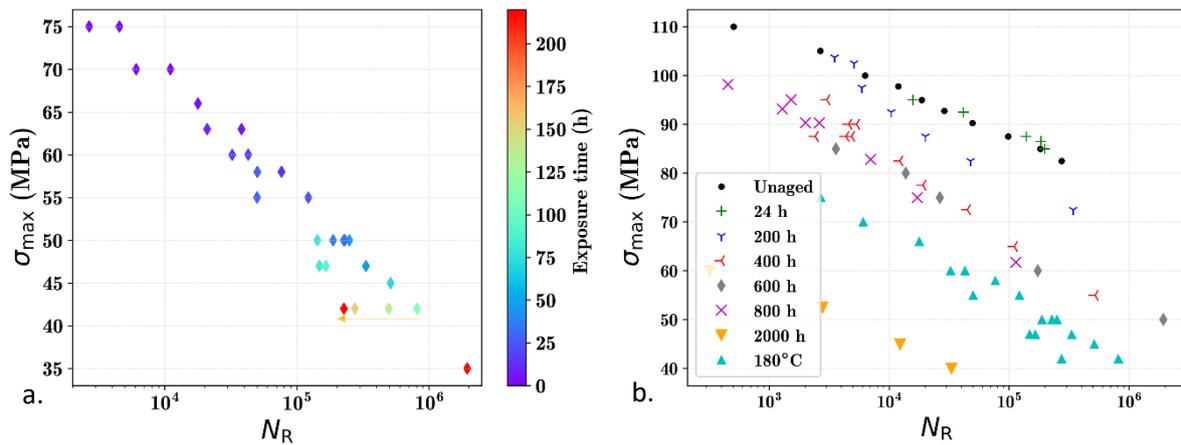


Fig. 5.4.a. Courbe de Wöhler des échantillons sollicités à 180°C dans l'air selon leur temps d'essai, $R = 0.1$, $0.25 \text{ Hz} < f < 1.5 \text{ Hz}$ b. Même courbe comparée aux courbes de Wöhler des échantillons sollicités à T_a après vieillissement dans l'air.

L'écart à la T_g étant le même pour les matériaux dans l'eau à 80°C et dans l'air à 180°C, il est logique que leurs courbes de Wöhler soient superposables (Fig. 5.5). Cette superposition est attribuable au phénomène de plastification (*i.e.* augmentation de la mobilité) par l'eau, qui explique la diminution de la T_g et la modification des propriétés mécaniques dans l'eau à température d'essai égale.

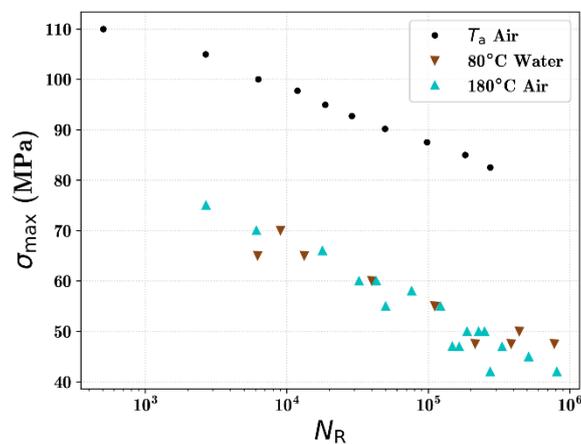


Fig. 5.5 Superposition des courbes de Wöhler des échantillons non vieillis sollicités dans l'air à T_a , sollicités dans l'eau à 80°C et sollicités dans l'air à 180°C.

5.2.3 Effets de couplage

L'impact du vieillissement semble observable via la diminution de la durée de vie avec l'augmentation du temps d'essai à σ_{\max} fixé. Cette conclusion n'est cependant valide qu'à condition que les effets de fréquence soient négligeables. Les courbes de Wöhler des Fig. 5.3.a et Fig. 5.4.a ont donc été retracées, en indiquant les fréquences des essais via la couleur des points correspondants (Fig. 5.6).

Alors que la fréquence n'avait pas d'impact apparent sur la durée de vie dans les conditions utilisées à T_a dans les chapitres précédents, un passage de 0.5 Hz à 1.5 Hz pour les essais à 180°C dans l'air multiplie par 2.5 la durée de vie en fatigue. Un comportement similaire est observé pour les essais à 80°C dans l'eau. Une représentation de type Wöhler en contrainte ne permet donc pas de proposer une représentation unifiée des résultats, et doit être tracée pour chaque condition de fréquence.

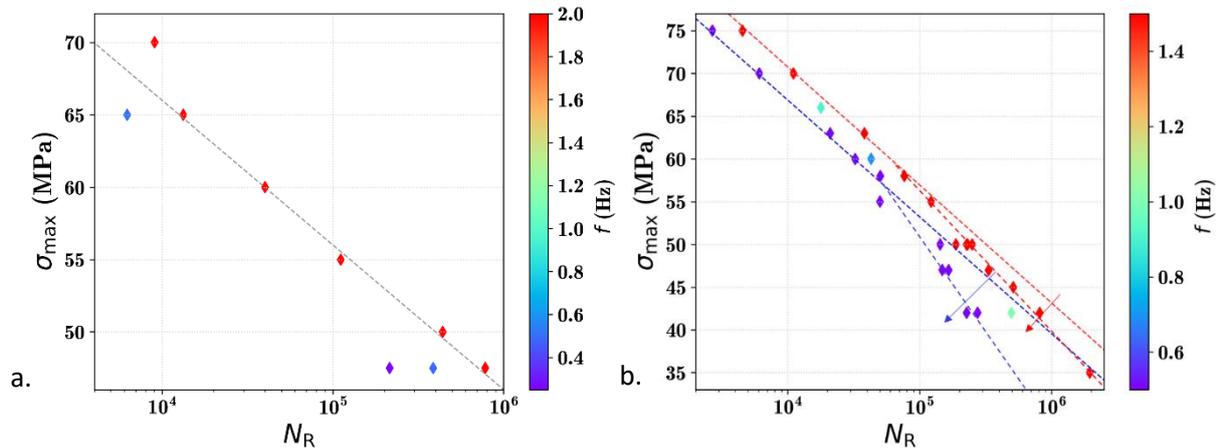


Fig. 5.6 Courbe de Wöhler des échantillons sollicités a. à 80°C dans l'eau b. à 180°C dans l'air selon leur fréquence d'essai, et guides pour les yeux.

La diminution de la durée de vie des échantillons sollicités dans l'eau à 80°C à $\sigma_{\max} = 47.5$ MPa, qui avait été imputée dans la partie précédente à l'augmentation du temps d'essai et donc à l'hydrolyse de l'échantillon, est uniquement un effet de fréquence. Les conditions d'essais ne permettent donc pas à la matrice de s'hydrolyser, comme attendu au vu des essais effectués à T_a , pour lesquels 400 h de pré-vieillesse dans l'eau affectaient peu la durée de vie en fatigue.

L'impact du vieillissement chimique sur la durée de vie en fatigue est cependant visible pour les essais dans l'air à 180°C. L'oxydation entraîne une diminution de la durée de vie à partir d'environ 65 h d'exposition. L'écart à la courbe de Wöhler associée est observable pour les

fréquences de 0.5 et 1.5 Hz de manière comparable. Les essais durant autour de 200 h peuvent être comparés aux essais réalisés à T_a après un pré-vieillissement de 200 h dans l'air. L'abatement de la durée de vie pour les essais successifs comme pour les essais simultanés est d'un facteur 3 à un facteur 5. Cet abatement ne peut pas être quantifié précisément, en premier lieu du fait de la dispersion des résultats de fatigue (bien que faibles comparativement à ce que l'on peut rencontrer dans le domaine de la fatigue des métaux par exemple), et du fait du changement de pente des droites de Wöhler des échantillons pré-oxydés comparativement aux échantillons non vieillis.

La vitesse de déformation est comme établi dans la littérature et au chapitre 4 un paramètre représentatif de l'endommagement. Pour les essais en température dans l'air et dans l'eau, la vitesse de déformation diminue avec l'augmentation du nombre de cycles à rupture comme attendu (Fig. 5.7). Les courbes des essais en température dans l'air à 180°C et dans l'eau à 80°C se superposent, ce qui témoigne comme pour les courbes de Wöhler de la similarité du comportement mécanique à écart à la T_g égal. La vitesse de déformation joue le rôle de critère unificateur des durées de vie en fatigue même en environnement. À N_R égal, la vitesse de déformation est légèrement plus élevée que pour la courbe pour les tests à T_a , mais y reste parallèle. En suivant la logique du chapitre précédent, on peut en déduire que les essais en température suivent les mêmes mécanismes d'endommagement que ceux listés pour les tests référence, mais que la tolérance à l'endommagement avant rupture est plus importante du fait de l'augmentation de la mobilité des chaînes.

Un effet de couplage est observable, sous la forme d'un écart à la linéarité identifié à haut niveau de contrainte pour les essais dans l'air durant plus de 75 h. Cet écart s'observe pour les essais dans l'air, et pas pour les essais dans l'eau qui ne durent pas assez longtemps pour atteindre des niveaux de dégradation par hydrolyse suffisants. Ceci confirme que le décrochage observé pour les essais à l'air est bien un effet du vieillissement, et pas un effet de la contrainte appliquée.

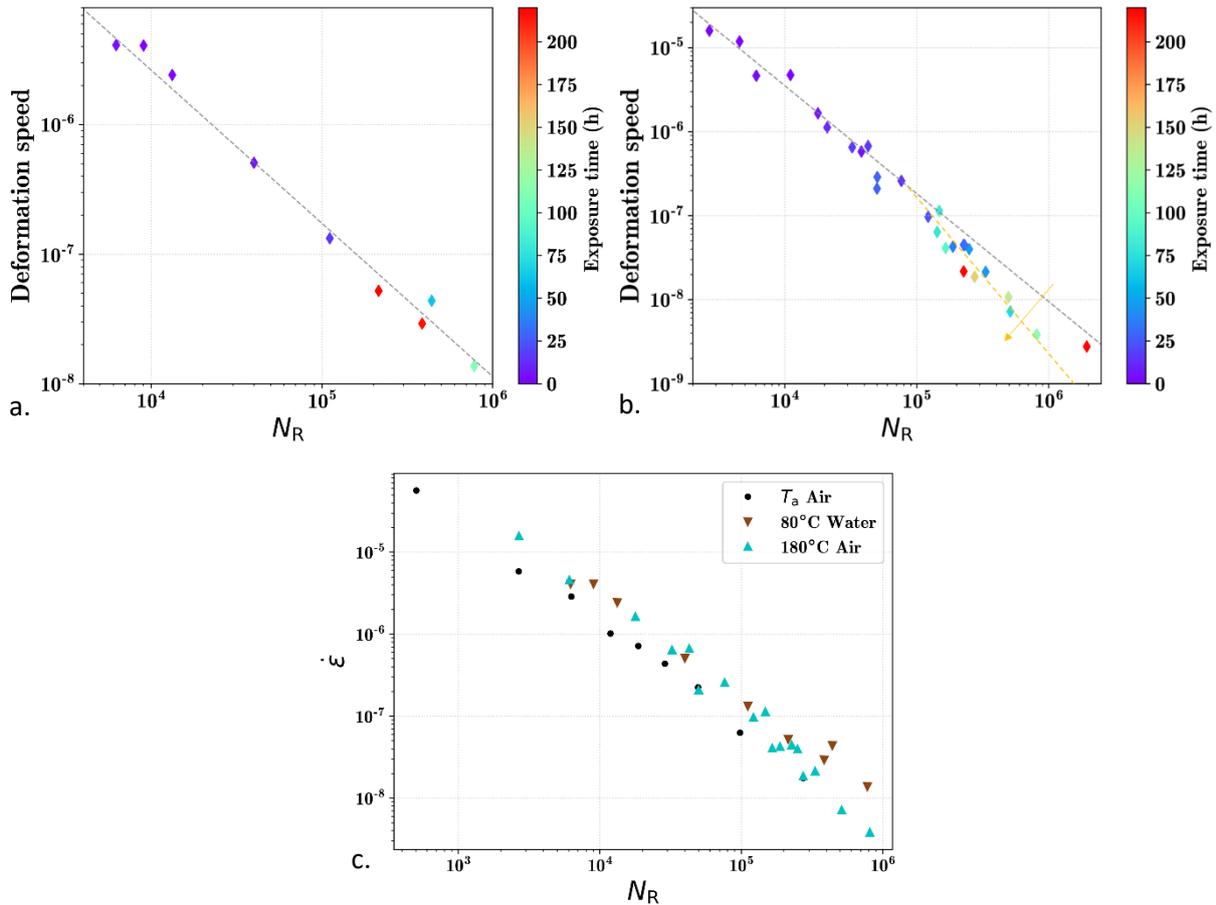


Fig. 5.7 Évolution de la vitesse de déformation à demi-vie des échantillons sollicités a. à 80°C dans de l'eau b. à 180°C dans de l'air selon leur temps d'essai, et guides pour les yeux c. Superposition de ces courbes avec la courbe de vitesse de déformation à demi-vie des échantillons non vieillis sollicités à T_a dans l'air.

Comme vu concernant les dégradations successives au chapitre 4 (Fig. 4.11), un pré-vieillissement par oxydation de 200 h entraîne une chute de la vitesse de déformation d'un facteur 5. Les essais en dégradations simultanées atteignant les 200 h sont trop peu nombreux pour permettre une quantification précise de cette variation dans ces conditions. Les quelques données en notre possession (Fig. 5.7.b.) indiquent cependant que cette chute de vitesse de déformation pour les essais simultanés est du même ordre de grandeur que pour les essais successifs. Cela implique que les mécanismes d'endommagement et de rupture sont les mêmes que la dégradation chimique de la matrice soit présente tout au long de l'essai ou majoritairement en fin d'essai. L'étude des mécanismes d'endommagement au chapitre précédent a permis de conclure que la création d'une couche fragile en surface des échantillons oxydés entraînait l'apparition de fissures au cours de l'essai, qui étaient responsables de la

rupture finale. Ces fissures apparaissent donc probablement autour de 75 h d'oxydation, puisque c'est à partir de ce temps d'essai que les courbes de vitesse de déformation s'écartent de la tendance des échantillons considérés non vieillis.

5.3 Conclusion

Concernant les interactions fatigue-hydrolyse, les essais dans l'eau à 80°C ont permis seulement d'établir des courbes de référence du matériau à $T-T_g$, puisque les essais sont trop courts pour que la dégradation chimique soit significative. De plus aucune chute significative de M_n n'est détectée sur les échantillons sollicités. Si augmenter la durée des essais est nécessaire pour confirmer, aucune interaction entre sollicitation mécanique et hydrolyse n'est mise en évidence. Concernant les interactions fatigue-oxydation, les essais à l'air à 180°C ont permis d'atteindre des états de dégradation impactant les propriétés mécaniques du matériau, comme observé dans les essais de fatigue suivant un pré-vieillissement de 200 h. L'étude de la courbe de Wöhler et de la vitesse de déformation dans ces cas ne montre pas d'effet de couplage, c'est-à-dire de synergie ou d'anti-synergie des deux mécanismes de dégradation. L'impact de l'oxydation sur la durée de vie en fatigue est décelé, mais semble avoir un effet comparable qu'elle soit appliquée avant ou pendant l'essai, du fait de l'apparition de fissures en surface responsables de la rupture dans les deux cas.

Des essais plus longs sont nécessaires dans l'eau pour obtenir un impact significatif de l'hydrolyse sur la fatigue, et dans l'air pour étudier l'apparition d'une fissuration plus importante sur le comportement mécanique.

5.4 Références

- [1] C. Rousseau, A. Oudriss, R. Milet, X. Feugas, M. El May, N. Saintier, Q. Tonizzo, M. Msakni-Malouche, Effect of aging treatment on apparent hydrogen solubility and trapping in a new generation maraging steel, *Scripta Materialia*. 183 (2020) 144–148.
- [2] F. Alexis, S. Castagnet, C. Nadot-Martin, G. Robert, P. Havet, Effect of severe thermo-oxidative aging on the mechanical behavior and fatigue durability of short glass fiber reinforced PA6/6.6, *International Journal of Fatigue*. 166 (2023) 107280.
- [3] X. Yang, J. Yang, L. Chen, Z. Suo, Hydrolytic crack in a rubbery network, *Extreme Mechanics Letters*. 31 (2019) 100531.

Conclusions générales

Dans cette conclusion générale, nous allons revenir sur les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse en lien avec la durabilité de pièces automobiles en thermoplastique renforcés. Comme décrit dans l'introduction, les pièces sont soumises à de multiples sollicitations de nature différente au cours de leur cycle de vie. Si l'impact de chaque sollicitation, prise indépendamment, sur l'évolution des propriétés mécaniques dans les conditions standard d'utilisation est aujourd'hui bien quantifié, les potentiels effets de couplage entre les différentes sollicitations ne sont pas pris en compte. La problématique de ce projet était donc de mieux comprendre ces potentiels effets de couplage, en se concentrant dans un premier temps sur l'impact du vieillissement chimique et de l'endommagement en fatigue sur la durée de vie de l'un des matériaux les plus utilisés par Renault dans les compartiments moteurs, le PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes.

L'état de l'art nous a permis de rappeler que les mécanismes de vieillissement par oxydation et hydrolyse du PA 6,6 ont été déjà largement étudiés, ainsi que les mécanismes d'endommagement en fatigue. Les principaux points à retenir étaient que, dans des échantillons épais de quelques millimètres, l'hydrolyse conduit à des scissions de chaînes réparties d'une façon homogène dans le matériau. L'oxydation, elle, cause des scissions de chaînes et des événements de réticulation à proximité de la surface uniquement, créant une couche oxydée en surface et une couche non dégradée à cœur. Ces dégradations impactent la masse molaire et la cristallinité de la matrice, qui sont deux paramètres directement liés aux propriétés mécaniques du polymère. Concernant le comportement en fatigue du PA 6,6 renforcé de fibres de verre courtes, des endommagements principalement issus de cavitation s'initient et croissent tout au long de l'essai, jusqu'à amorcer des fissures déclenchant la rupture macroscopique. S'il est attendu que l'hydrolyse et l'oxydation du matériau fragilisent la matrice, une approche quantitative est nécessaire. En particulier, si l'existence d'une masse molaire critique de fragilisation a été observée par plusieurs auteurs en traction uniaxiale, aucune corrélation précise entre masse molaire et durée de vie en fatigue n'a pu être identifiée dans la littérature existante. Enfin, il est apparu que l'étude des interactions entre des sollicitations mécaniques réalisées simultanément à un vieillissement chimique constitue toujours un domaine à peu près vierge.

À la lumière de cette analyse de l'état de l'art, une démarche a été proposée, prévoyant de réaliser des essais de fatigue après différentes conditions de vieillissement chimique, et simultanément à du vieillissement. Un matériau a été choisi pour la majeure partie de l'étude, le PA 6,6 renforcé de 30 % de fibres de verre, sous forme d'haltère ISO-527 pour les essais mécaniques, de sorte à homogénéiser l'orientation des fibres dans une direction. Les essais d'hydrolyse et d'oxydation ont été réalisés à une seule température pour chaque type de vieillissement, mais à différents temps pour atteindre des niveaux de dégradation distincts. Ces températures, 80°C pour l'hydrolyse et 180°C pour l'oxydation, ont été définies pour que la dégradation soit suffisante pour avoir un impact sur la durée de vie en fatigue.

Les dégradations induites par les deux types de vieillissement ont été caractérisées dans un premier temps. Comme attendu, l'hydrolyse se produit de manière homogène dans l'épaisseur, diminuant la masse molaire par scission de chaînes d'au maximum 15 % dans les conditions d'essai de l'étude. Ces niveaux de dégradation modérés ne modifient pas significativement le taux de cristallinité de la matrice. Le vieillissement oxydatif entraîne pour sa part l'apparition d'une couche oxydée d'environ 500 μm à la surface de l'échantillon, que l'on peut caractériser par infrarouge et par GPC. Les niveaux de dégradation atteints ici en surface sont bien plus importants qu'après hydrolyse – jusqu'à 85 % en M_n – ce qui est suffisant pour détecter une chimi-cristallisation, qui reste néanmoins peu prononcée. Du fait de l'état vitreux de la phase amorphe de la matrice à T_a et du faible impact des vieillissements sur la cristallinité, nous avons pu identifier que la masse molaire M_n était le paramètre macromoléculaire pilotant principalement l'évolution des propriétés mécaniques selon le vieillissement.

En effet, les essais de fatigue montrent une diminution de la durée de vie avec le vieillissement par hydrolyse et le vieillissement par oxydation. Nous avons alors voulu relier quantitativement l'impact de ces vieillissements chimiques sur la durée de vie en fatigue.

La diminution de σ_{max} à N_R constant est directement reliée à M_n pour les échantillons pré-hydrolysés, avec une relation similaire à celle proposée par Flory pour l'évolution de la température de transition vitreuse. L'extrapolation de la relation entre σ_{max} et M_n permet de définir une masse molaire critique de fragilisation en fatigue de 13 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, cohérente avec des résultats de la littérature où cette masse molaire critique était liée à la transition ductile-fragile observée au cours du vieillissement via des essais de traction uniaxiale.

Cette approche est ensuite appliquée au cas des échantillons oxydés, pour lequel une partie de l'épaisseur proche surface est considérée comme trop fragile pour supporter des contraintes (donc dans laquelle la masse molaire est inférieure à cette masse critique), tandis que le reste de l'échantillon est considéré comme ayant des propriétés équivalentes au matériau non vieilli.

Cependant, cette première approche ne prend pas en compte les changements de mécanismes de rupture et probablement d'endommagement après vieillissement thermo-oxydatif.

Dans un second temps, des grandeurs en énergie, en contrainte et en déformation à demi-vie obtenues au cours des essais de fatigue sont donc étudiées plus en détails et confirment que les mécanismes d'endommagement sont affectés par le pré-vieillessement de la matrice, en particulier par l'oxydation. En particulier, la vitesse de déformation à demi-vie est utilisée avec succès pour unifier les essais en fonction de leur durée de vie, et est révélatrice des mécanismes d'endommagement correspondants. Des observations des faciès de rupture en microscopie électronique à balayage et des zones endommagées en microtomographie permettent une meilleure compréhension de ces mécanismes, tel que détaillé ci-dessous.

L'impact du pré-vieillessement par hydrolyse sur les faciès de rupture au MEB n'est pas visible. La microtomographie révèle cependant que le volume total d'endommagement de fatigue dans l'échantillon au moment de la rupture est plus faible après hydrolyse. Ce résultat suppose que la fragilisation due au pré-vieillessement en hydrolyse déclenche le phénomène de rupture à des niveaux d'endommagements plus faibles que pour les matériaux non vieillis.

L'observation des faciès de rupture d'échantillons pré-oxydés fait apparaître clairement la couche fragile à la surface de l'échantillon. Cette couche ne possède aucune trace de déformation ductile avant rupture, et des niveaux de pré-dégradation suffisants y initient des fissures dans le sens de la direction d'injection qui ne semblent pas dues aux sollicitations de fatigue. La microtomographie de ces échantillons permet de confirmer que les échantillons suffisamment oxydés fissurent en surface, et que le volume de fissuration correspondant augmente avec le niveau d'oxydation. L'application des sollicitations mécaniques dès le début des essais de fatigue crée en surface des fissures normales à la direction de sollicitation, toujours dans la couche oxydée. Si de la cavitation et d'autres endommagements sont observés dans cette couche oxydée, les endommagements présentent un volume bien plus faible que les fissures. L'endommagement de fatigue au cœur de l'échantillon est rare.

Pour les échantillons pré-oxydés, les analyses de FTIR, de GPC, de microscopie, de fatigue et de tomographie permettent toutes d'établir des épaisseurs caractéristiques de couches oxydées et/ou de couches fragiles. Les valeurs obtenues respectivement pour ces deux épaisseurs caractéristiques pour les différents temps de vieillissement considérés sont proches, malgré la grande diversité des techniques utilisées pour les déterminer. Ceci semble confirmer les liens établis entre les paramètres physico-chimiques représentatifs du vieillissement (en particulier la masse molaire) et le comportement en fatigue. Ces résultats permettent également de proposer un mécanisme d'endommagement piloté par la propagation de fissures de surface dans

la couche oxydée intermédiaire entre la zone très oxydée et la zone de cœur non affectée par l'oxydation.

Une fois l'impact du pré-vieillessement sur la fatigue analysé aux niveaux macroscopiques et microscopiques, la dégradation liée au vieillissement chimique et aux essais de fatigue est étudiée de manière simultanée. Cela est passé tout d'abord par la réalisation d'un dispositif expérimental *ad hoc* complexe, notamment pour la réalisation d'essais de fatigue en milieu aqueux et en température. Les premiers essais obtenus tendent à montrer que les cinétiques d'oxydation et d'hydrolyse ne sont pas affectées par la sollicitation mécanique cyclique. Dans nos conditions, la cinétique d'hydrolyse et donc les niveaux de dégradation atteints au cours d'un essai dans l'eau sont faibles, et ne semblent pas avoir d'impact sur la durée de vie en fatigue du matériau. Les niveaux de dégradation atteints dans l'air sont plus élevés et ont un impact sur la durée de vie en fatigue des échantillons. Cependant, ces effets ne diffèrent pas significativement des effets observés lors des essais de fatigue sur des échantillons pré-oxydés. Aucun effet de couplage significatif n'est observé dans nos conditions. Autrement dit, les conséquences des vieillissements chimiques et celles associées à une sollicitation de fatigue pourraient être considérées comme simplement cumulatives.

Perspectives

Pour pousser plus loin les résultats obtenus au cours de cette thèse, il faudrait développer des méthodes expérimentales permettant d'atteindre des niveaux de dégradation liés à l'hydrolyse et à l'oxydation plus importants. Ceci permettrait de statuer de façon plus conclusive sur les possibles effets de synergie entre un vieillissement chimique et une sollicitation de fatigue simultanés. Un moyen pour mettre en évidence une possible synergie serait de diminuer σ_{max} pour augmenter N_R afin d'atteindre des niveaux de dégradation chimique plus élevés que ceux que nous avons obtenus. Cependant, l'augmentation du temps d'essai est coûteuse en termes de temps d'utilisation de machine, et augmente les risques d'interruptions imprévues d'essais. Augmenter la température de l'enceinte permettrait d'atteindre des niveaux de dégradation plus importants en oxydation et en hydrolyse, mais un comportement favorisant le caractère ductile de la matrice (et en particulier celle de la phase amorphe caoutchoutique) risque de modifier drastiquement les mécanismes d'endommagement en fatigue. De plus, l'eau au-delà de 85°C risque, en plus de rapidement s'évaporer et de dégrader le verre constituant les fibres. Il est également possible d'enrichir les milieux en oxygène en utilisant des expositions sous des pressions partielles d'oxygène supérieures à celle de l'air. Enfin, les scissions de chaînes peuvent être favorisés par l'exposition à d'autres liquides que l'eau, comme de l'eau acidifiée ou de l'eau glycolée.

Il serait intéressant de confirmer les résultats obtenus sur d'autres types de matériaux, notamment différentes matrices utilisées dans l'industrie automobile, le PP ou le PA6 par exemple. Des essais préliminaires de fatigue à température ambiante, à 180°C dans l'air et à 80°C dans l'eau sur le PA 6 renforcé de 30 % de fibres de verre courtes ont été réalisés au cours de cette étude et sont présentés en Annexe C. La validité de la relation en fatigue équivalente à la loi de Flory, l'utilisation de la vitesse de déformation comme critère unificateur et la modification des mécanismes d'endommagement après oxydation pourraient être vérifiées dans d'autres conditions. Le taux de fibres, leur orientation pourraient également être variés, comme il avait pu être fait dans une étude précédente sur la soudure de pièces thermoplastique renforcées.

Ces résultats ouvrent également la voie à de nouveaux axes de recherche. Des éprouvettes entaillées oxydées peuvent être sollicités en fatigue de manière à étudier la propagation de la fissure. Cette expérience permettrait une meilleure compréhension de la modification des

mécanismes d'endommagement par la pré-dégradation en surface. Des éprouvettes entaillées non vieilles et hydrolysées serviraient de références pour quantifier l'impact d'une diminution homogène de masse molaire sur la propagation de fissure en fatigue.

Pour approfondir cette étude sur la propagation de fissure sur des éprouvettes entaillées oxydées, des essais de microtomographie *in situ* seraient pertinents. Réaliser des analyses 3D de l'endommagement avant, pendant et après un essai de fatigue permettrait d'observer l'évolution de l'endommagement au cours de cet essai, et la propagation des fissures dans les zones de transition entre les couches fragiles et les couches de cœur décrites dans cette étude. Un frein majeur à ces expériences est la surface utile des éprouvettes, qui doit être de l'ordre du mm² pour être scannée, mais doit être suffisamment large après entaille pour qu'une zone de cœur non dégradée existe.

La quantification de la masse molaire et de la cristallinité en fonction de l'épaisseur des échantillons oxydés permettrait enfin de réaliser un modèle numérique des essais de fatigue pendant et après oxydation, appuyé sur la quantification du comportement en fatigue du PA 6,6 renforcé pour différentes masses molaires apportées par notre étude sur les matériaux pré-hydrolysés. Ce type de simulation semble réalisable par éléments finis, et permettrait de mieux déterminer la répartition des contraintes au sein de l'échantillon. Une meilleure compréhension des contraintes internes avant et après vieillissement et des phénomènes de retrait pourraient découler de la création de ce genre de modèle.

Annexes

Annexe A – Calcul des paramètres de maille de la phase cristalline du PA 6,6 à partir des données SAXS-WAXS

Les paramètres de la maille triclinique du PA 6,6 ont été déterminés par Bunn *et al.* [1] et sont répertoriés dans le Tableau A.3.

Tableau A.3 Paramètres de la maille triclinique du PA 6,6 selon Bunn *et al.*

Paramètres	Valeurs
a (Å)	4.9
b (Å)	5.4
c (Å)	17.2
α (°)	48.5
β (°)	77
γ (°)	63.5

L'Équation A.1 permet d'obtenir la distance interplanaire d_{hkl} , qui est la distance entre les plans (hkl), dans la maille triclinique de paramètres a , b , c et d'angles α , β et γ .

$$d_{hkl} = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} \cdot \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \cdot \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \cdot \sin^2 \gamma - \frac{2kl}{bc} \cdot (\cos \alpha - \cos \beta \cdot \cos \gamma) - \frac{2lh}{ca} \cdot (\cos \beta - \cos \gamma \cdot \cos \alpha) - \frac{2hk}{ab} \cdot (\cos \gamma - \cos \alpha \cdot \cos \beta)}}$$

Équation A.1

Ces distances interplanaires d_{hkl} sont à l'origine des pics de Bragg observés en WAXS. Dans le spectre WAXS du PA 6,6, cinq pics sont identifiés : les deux principaux sont attribués aux plans (100) et (010)/(110), tandis que les trois plus petits sont associés aux plans (002), (211) et (200).

L'Équation A.1 permet d'estimer les paramètres de la maille triclinique à partir des distances interplanaires d_{002} , d_{100}/d_{110} , d_{211} et d_{200} déduits des positions des pics de Bragg. Du fait du nombre de pics de Bragg (5) et du nombre important de paramètres de maille (6) de la structure triclinique, tous les paramètres ne peuvent pas être déterminés. Il a donc été décidé de conserver les paramètres de maille c , β et γ constants aux valeurs publiées dans la littérature [2] et d'ajuster uniquement a , b et α .

Tableau A.4 Position des pics et paramètres de la maille triclinique estimés à partir de l'Équation A.1 pour les différentes épaisseurs et conditions de vieillissement.

Position, ageing	175 μm , unaged	175 μm , oxidized 811 h	425 μm , unaged	475 μm , oxidized 811 h
d_{002} (Å)	6.68	6.54	6.54	6.54
d_{100} (Å)	4.39	4.39	4.38	4.37
d_{010}/d_{110} (Å)	3.79	3.75	3.73	3.72
d_{211} (Å)	2.36	2.36	2.36	2.36
d_{200} (Å)	2.2	2.2	2.2	2.2
Estimated a (Å)	4.92	4.93	4.91	4.9
Estimated b (Å)	5.39	5.39	5.4	5.38
Set c (Å)	17.2	17.2	17.2	17.2
Estimated α (°)	51.2	49.8	49.8	49.8
Set β (°)	77	77	77	77
Set γ (°)	63.5	63.5	63.5	63.5

Annexe B – Analyses physico-chimiques du PA 6,6 non renforcé

Plusieurs analyses réalisées sur le PA 6,6 renforcé et présentées dans le chapitre 3 ont été faites sur des éprouvettes sans renforts à titre de comparaison. Ces essais permettent en particulier d'étudier l'impact de la présence de fibres sur les cinétiques de vieillissement et la cinétique de diffusion de l'oxygène. Les échantillons de PA 6,6 sont synthétisés par Domo Chemicals, vieillis, préparés et caractérisés tel que décrit dans le chapitre 2 pour le matériau renforcé.

Des analyses de GPC ont été réalisées après immersion du PA 6,6 dans de l'eau à 80°C. La masse molaire en nombre et la polydispersité sont tracées en fonction du temps d'exposition en Fig. B.1. Les résultats sont très similaires à ceux obtenus en Fig. 3.2. Il est donc à noter que la dégradation semble également être constituée de scissions de chaînes, être homogène dans l'épaisseur et que la cinétique d'hydrolyse ne semble pas altérée par la présence de fibres.

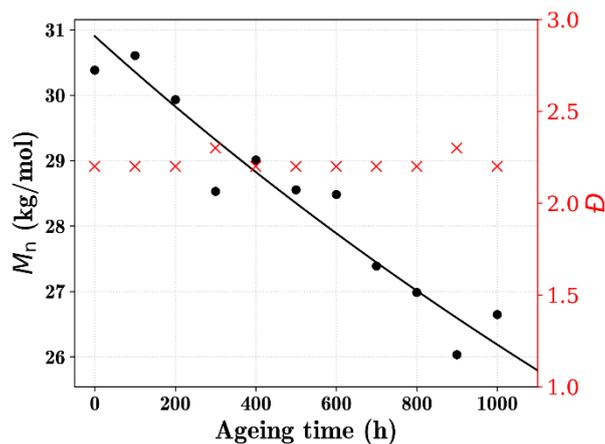


Fig. B.1 Évolution de la masse molaire moyenne en nombre et de la dispersité en fonction du temps d'hydrolyse. M_n est ajusté à l'aide de l'équation.3.1.

Des films microtomés de PA 6,6 vieillis à l'air à 180°C, considérés comme homogènes dans l'épaisseur, ont ensuite été analysés en FTIR. L'absorbance normalisée des carbonyles est tracée en fonction de l'épaisseur en Fig. B.2. Une couche oxydée plus épaisse que celle du matériau renforcé (Fig. 3.6) peut être observée : plus de 800 μm après 1230 h contre environ 700 μm pour le matériau renforcé dans les mêmes conditions. Les valeurs d'absorbance normalisée ne semblent pas pouvoir être comparées.

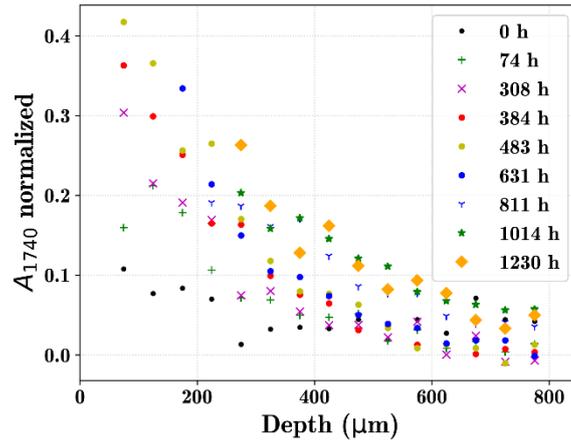


Fig. B.2 Absorbance normalisée en fonction de la profondeur de l'échantillon pour différents temps d'exposition.

Les analyses GPC de ces mêmes films microtomés de PA 6,6 sont tracées en fonction de l'épaisseur en B.3. La masse molaire en nombre tracée en Fig. .a permet de conclure que les niveaux de dégradation atteints en surface des échantillons sont très proches de ceux obtenus sur le PA 6,6 renforcé (Fig. 3.7). Il semblerait donc que la cinétique de la réaction d'oxydation n'est pas non plus affectée par la présence de fibres de verre courtes. L'épaisseur de couche oxydée est elle 100 μm plus élevée pour le PA 6,6 que pour le PA 6,6 renforcé, et ce peu importe le temps de vieillissement considéré. Ce résultat sur l'épaisseur de la couche oxydée est en accord avec les observations de l'absorbance obtenue en FTIR en Fig. B.2. La masse molaire en masse tracée en fonction de l'épaisseur en Fig. B.3.b peut être analysée de la même manière que pour le matériau renforcé, en particulier pour mettre en avant la présence d'événements de réticulation dus à l'oxydation.

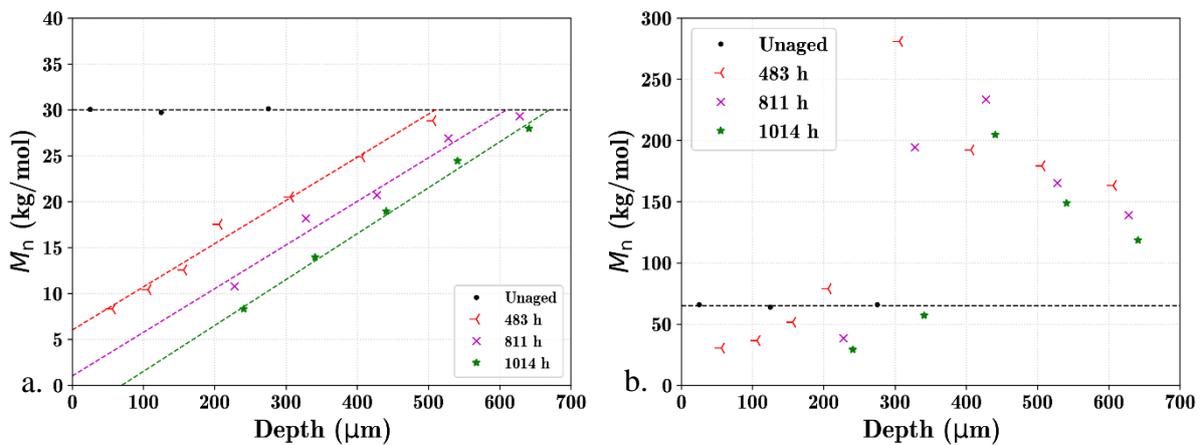


Fig. B.3.a. Évolution de la masse molaire en nombre et b. de la masse molaire en masse.

Annexe C – Fatigue et vieillissement simultanés du PA 6 + SGF

Les conditions d'essai (dimensions d'éprouvette et conditions du test de fatigue) sont les mêmes que celles décrites en chapitre 2 pour le PA 6,6 + SGF. A noter que les éprouvettes de PA 6 sont de l'Ultramid B3WG6 GPX Bk 23238 renforcé de 30 % de fibres, fournies par BASF.

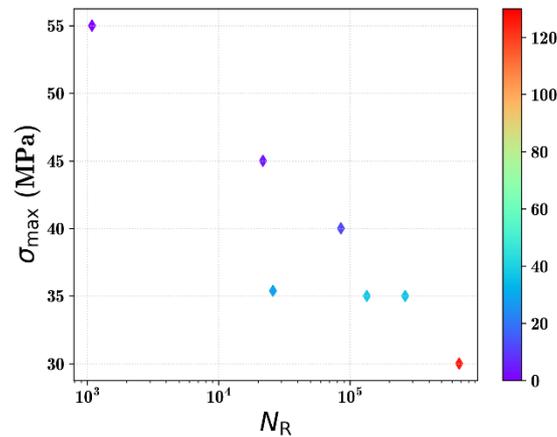


Fig. C.1 Courbe de Wöhler d'échantillons de PA 6 + SGF sollicités à 80°C dans de l'eau selon leur temps d'essai, $R = 0.1$, $0.25 \text{ Hz} < f < 2 \text{ Hz}$.

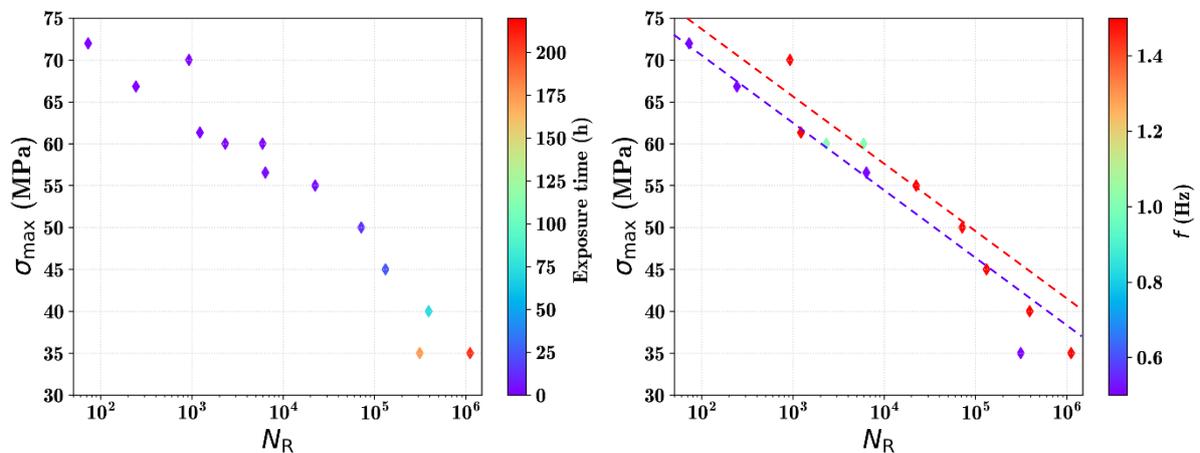


Fig. C.2 Courbe de Wöhler et guides pour les yeux d'échantillons de PA 6 + SGF sollicités à 180°C dans de l'air selon a. leur temps d'essai b. leur fréquence d'essai, $R = 0.1$, $0.5 \text{ Hz} < f < 1.5 \text{ Hz}$.

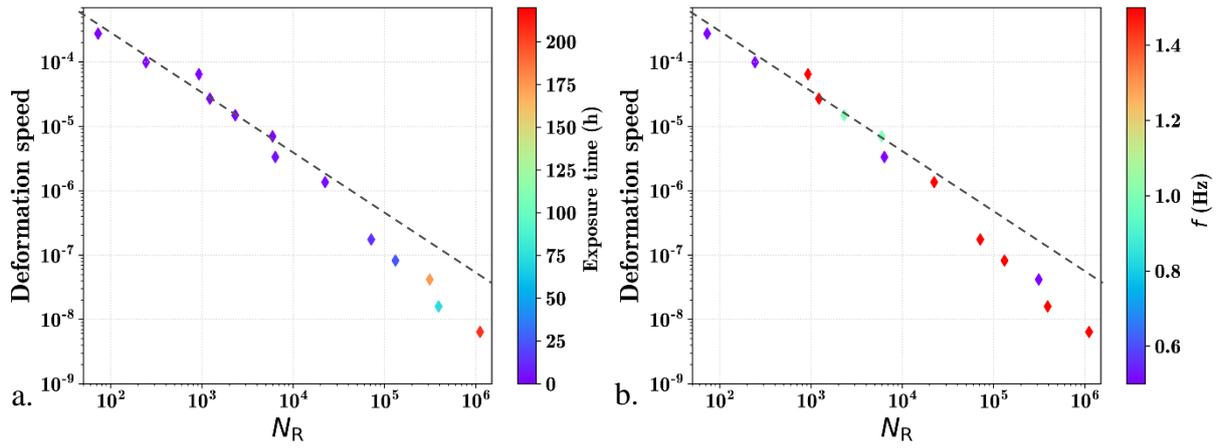


Fig. C.3 Vitesse de déformation à demi-vie et guides pour les yeux d'échantillons de PA 6 + SGF sollicités à 180°C dans de l'air selon a. leur temps d'essai b. leur fréquence d'essai, $R = 0.1, 0.25 \text{ Hz} < f < 1.5 \text{ Hz}$.

Simon LOTTIER

Étude du vieillissement chimique sur le comportement en fatigue et l'endommagement du PA 6,6 renforcé

Résumé

Les pièces présentes dans le compartiment moteur sont exposées à du vieillissement chimique (hydrolyse, oxydation) et mécanique (simulé par des tests de fatigue). Cette étude se penche sur les interactions entre ces deux types de dégradation pour du polyamide 6,6 renforcé de 30 % de fibres de verre courtes. Les matériaux sont d'abord vieillis, ce qui les fragilise dans tout l'échantillon ou uniquement en surface selon les conditions utilisées. Cette pré-dégradation diminue la durée de vie en fatigue. La chute des propriétés en fatigue est corrélée principalement à la chute des masses molaires dues à la pré-dégradation. Les mécanismes d'endommagement en fatigue sont affectés par le pré-vieillissement : en particulier l'endommagement se développe en surface dans le cas d'une dégradation hétérogène. Aucune différence n'est observée entre des vieillissements chimique et mécanique successifs et simultanés.

Mots-clés : Thermoplastiques, Composites, Fatigue, Vieillissement chimique, Endommagement, Polymère

Résumé en anglais

Parts in the engine compartment are exposed to chemical (hydrolysis, oxidation) and mechanical (simulated by fatigue tests) aging. This study investigates the interactions between these two types of degradation for polyamide 6,6 reinforced with 30% short glass fibers. The materials are first aged, which weakens them in the whole sample or only on the surface depending on the conditions used. This pre-degradation reduces the fatigue life. The drop in fatigue properties is mainly correlated to the drop in molar masses due to pre-degradation. Fatigue damage mechanisms are affected by pre-aging: in particular, damage develops on the surface in the case of heterogeneous degradation. No difference is observed between successive and simultaneous chemical and mechanical aging.

Keywords: Thermoplastics, Composites, Fatigue, Chemical ageing, Damage, Polymer