

# *Sommaire*

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I : étude bibliographique.....</b>	<b>21</b>
Introduction.....	22
I. Description du matériau composite SMC.....	22
II.1 Composition du SMC.....	24
II.1.1 La matrice thermodule : polyester insaturé.....	24
II.1.2 Les renforts : fibres de verre .....	26
II.1.3 Les charges .....	27
II.2 Procédés d'élaboration SMC.....	28
III. Comportement mécanique et endommagement des SMC.....	30
III.1 Mécanismes d'endommagements.....	30
III.2 Endommagement des composites SMC en traction monotone .....	32
III.3 Endommagement des composites SMC par fatigue .....	34
III.4 Indicateurs de l'endommagement.....	34
IV. Vieillessement hygrothermique .....	40
IV.1 Les modes de dégradation par vieillessement hygrothermique.....	41
IV.1.1 Vieillessement physique .....	41
IV.1.1.1 Approche volumique .....	42
a) au niveau du réseau polymère : théorie des volumes libres.....	42
b) au niveau des porosités : théorie de la pression osmotique.....	43
IV.1.1.2 Approche interactionnelle .....	47
IV.1.1.3 Cinétiques et modèles physiques de diffusion .....	51
a) Diffusion Fickienne .....	51
b) Diffusion non-Fickienne .....	53
IV.1.2 Vieillessement chimique .....	56
IV.1.2.1 Modèles de vieillessement chimique .....	58
V. Effet du vieillessement sur les propriétés des matériaux composites .....	60
V.1 Évolution des propriétés thermomécaniques .....	60
V.2 Évolution des propriétés mécaniques.....	62
VI. Couplage vieillessement / endommagement mécanique .....	66
Conclusion .....	70
<b>Chapitre II : Matériau et Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>72</b>
Introduction.....	73
I. Échantillonnage .....	73
II. Caractérisation de la microstructure type.....	74
II.1 Analyse qualitative de la microstructure .....	74
II.1.1 Tomographie X .....	75
II.1.2 Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	79
II.2 Analyse quantitative de la microstructure.....	82
II.2.1 Détermination de l'orientation des fibres de verre.....	82
II.2.1.1 Mesures ultrasonores .....	82
II.2.1.2 Analyse microscopique .....	86
II.2.2 Détermination du taux de porosités .....	90
II.2.2.2 par le MEB : méthode surfacique par traitement d'image .....	91

III.	Caractérisation physico-chimique .....	94
III.1	Analyse Mécanique Dynamique (DMA) .....	94
III.2	la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	97
III.3	Calorimétrie différentielle à balayage .....	99
IV.	Caractérisation mécanique et endommagement .....	100
IV.1	traction monotone .....	100
IV.2	Essais de charge-décharge .....	102
IV.3	Fatigue .....	104
IV.4	Essais in situ .....	106
	Conclusion .....	107
	Introduction .....	109
I.	Méthodes et conditions du vieillissement .....	109
II.	Vieillissement hygrothermique .....	111
II.1	Courbe d'absorption d'eau .....	111
II.1.1	Analyse de la zone [OA] .....	112
II.1.2	Analyse de la zone [AB] .....	114
II.1.3	Analyse de la zone [BC] .....	123
II.2	modélisation des courbes d'absorption .....	124
II.3	Dégradation hygrothermique des SMC .....	130
II.3.1	Analyse à l'échelle optique .....	130
II.3.2	Analyse à l'échelle microscopique .....	132
II.3.2.2	Analyse par MEB .....	143
a)	Endommagement matriciel : au niveau des porosités .....	150
b)	Endommagement interfacial .....	151
c)	Endommagement inter-mèche .....	153
II.3.3	Analyse à l'échelle moléculaire .....	154
II.3.3.1	Analyse Mécanique Dynamique .....	154
II.3.3.2	Analyse par Spectrométrie Infrarouge .....	162
II.4	La technique croisée : FTIR et gravimétrie .....	165
	Discussion .....	169

#### **Chapitre IV : Analyse de l'effet de l'endommagement hygrothermique sur les propriétés mécaniques**

<b>résiduelles du SMC.....</b>	<b>172</b>
Introduction.....	173
I. Caractérisation mécanique du SMC pré-endommagé par hygrothermie à l'échelle macroscopique	173
I.1 Étude du comportement mécanique en traction du SMC vieilli .....	174
I.2 Étude de l'endommagement macroscopique .....	179
I.3 étude du comportement mécanique en fatigue .....	183
I.3.1 Sélection par analyse d'endommagement .....	184
I.3.2 Courbes de Wöhler .....	185
I.4 Modes de rupture .....	188
II. Caractérisation mécanique des SMC pré-endommagé par hygrothermie à l'échelle microscopique	191
II.1 Essais de flexion 3 points in situ.....	191
II.2 Cinétique de l'endommagement local.....	195
III. Établissement d'une relation comportement mécanique / vieillissement humide .....	197
IV. Approche prédictive de la durée de vie en fatigue d'une microstructure vieillie .....	203

#### **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....212**

Conclusion Générale .....	213
Perspectives.....	216
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>218</b>

## *Liste des figures*

Figure I.1: Les différents types de SMC [3] .....	23
Figure I. 2 : Structure chimique de la résine polyester insaturé [7].....	25
Figure I. 3: Présence de particule de craie sous forme d'agglomérat .....	27
Figure I. 4: Procédé de fabrication d'une pièce en SMC [3].....	29
Figure I. 5: (a) Structure d'étude, (b) Forme des pièces livrées par le fournisseur .....	30
Figure I. 6: Les différents modes de ruine d'un composite: (1) Décohésion interfaciale (2) Fissuration de la fibre (3) Fissuration longitudinale-et (4) Fissuration transversale- de la matrice [1] .....	31
Figure I. 7: Courbe typique de traction monotone d'un composite SMC standard [14].....	32
Figure I. 8: Effet de la vitesse de déformation sur les propriétés en traction des SMC [32] .....	33
Figure I. 9: Facteurs influençant la tenue en fatigue des structure en composites [34].....	34
Figure I. 10: Étude expérimentale de l'endommagement en fatigue d'un matériau composite SMC (a) Illustration de l'endommagement interfaciale, (b) Évolution de la densité des fissures en fonction du nombre de cycles, et (c) Évolution de la baisse de rigidité en fonction du nombre de cycle [17] .....	36
Figure I. 11: Propagation des microfissures, (a) initiation, (b) propagation [39] .....	37
Figure I. 12: Évolution de l'endommagement micro et macro pour une configuration des SMC non flués, f-0° et F-90° [42] .....	37
Figure I. 13: Croissance de la fissure interlaminaire dans le SMC-R50 avec $R'=0.1$ [43] .....	38
Figure I. 14: Évolution de la température d'auto-échauffement d'un composite SMC standard sollicité en fatigue [19] .....	39
Figure I. 15: Courbes de Wöhler obtenues à différentes fréquences de sollicitation pour un A-SMC [46] .....	40
Figure I. 16: Schématisation de la diffusion d'eau dans les volumes libres du polymère [58].....	42
Figure I. 17: Schématisation du vieillissement osmotique au niveau des porosités [61] .....	43
Figure I. 18: Principe de la pression osmotique selon Van't Hoff [63] .....	44
Figure I. 19: Schéma des étapes successives de la formation d'une cloque [71] .....	45
Figure I. 20: Observation microscopique du composite polyester insaturée/ fibre de verre après 500 heures d'immersion à 100°C (x100) [74] .....	46
Figure I. 21: Évolution de (a) la fissuration matricielle, (b) La dégradation de l'interface et (c) la décohésion de l'interface fibre/matrice due à l'attaque de l'eau [76].....	46
Figure I. 22: Schématisation des liaisons (a) Simples, (b) Multiples entre l'eau et le réseau [84] .....	48
Figure I. 23: Schématisation du mécanisme de plastification d'un polymère par l'eau [61] .....	48
Figure I. 24: Principe de gonflement suite à la diffusion du solvant dans le réseau polymère [67].....	49
Figure I. 25: Comparaison entre le volume de gonflement et celui d'eau absorbé du polymère époxy immergé dans l'eau à 40°C [57] .....	49
Figure I. 26: (a) États des contraintes hygroscopique internes dans la fibre et la matrice dans le sens verticale du composite [88] .....	50
Figure I. 27: Effet de la vitesse d'écoulement de l'eau distillé à $T=25^{\circ}\text{C}$ sur la cinétique d'absorption d'humidité du composite polyester/fibre de verre (*0°, ■ 90°,-loi de Fick) [95].....	53
Figure I. 28: Illustration de la diffusion non Fickienne [92] .....	53
Figure I. 29: Identification de la prise de masse par l'application du modèle Carter et Kibler (Langmuir) [101].....	54



Figure I. 30: Mécanisme de diffusion de l'eau par la cinétique de Langmuir [90].....	54
Figure I. 31: Illustration des conditions aux limites pour le modèle de Carter et Kibler [98].....	55
Figure I. 32: Exemple de phénomène de lessivage traduit par une diminution de la masse [107].....	57
Figure I. 33: Réaction d'hydrolyse des fonctions esters, production d'acide carboxylique et d'alcool [109] .....	57
Figure I. 34: Influence de la terminaison des chaînes sur l'hydrolyse des groupements esters voisins [109] .....	58
Figure I. 35: Évolution de (a) la masse molaire moyenne et (b) du nombre de coupure de chaînes en fonction du temps de vieillissement à différentes températures [78] .....	59
Figure I. 36: Variation de la température de transition vitreuse sous l'effet de l'immersion à 50°C [119] .....	62
Figure I. 37: Amplitude des signaux de l'émission acoustique en fonction du temps de la traction des composite à fibres de verre, (a) Non vieilli, (b) Après 40 jours de vieillissement. Le signal A représente l'endommagement matriciel, le signal B est la décohésion interfaciale, et le signal C correspond à la rupture des fibres de verre [123] .....	63
Figure I. 38: (a) Courbe de Wöhler pour les 4 temps d'immersions, (b) Variation du taux de dégradation en fonction de temps d'immersion en eau de mer [125] .....	64
Figure I. 39: Dégradation des fibres de verre par attaque hydrolytique [134] .....	66
Figure I. 40: Évolution du module de cisaillement caoutchoutique ( $G_r$ ) en fonction la concentration des chaînes cassée (b) dans le réseau polyester-styrène [109] .....	67
Figure I. 41: Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) [78].....	67
Figure I. 42: Couplage endommagement mécanique/vieillissement sous chargement quasi-statique, (a) évolution de la contrainte à la rupture et (b) évolution de la cinétique d'endommagement interfacial en fonction de la concentration des groupes carbonyle [22] .....	69
Figure II. 1: (a) éprouvette de l'étude découpée du Hayon SMC, (b) forme et (c) dimensions des éprouvettes de l'étude.....	74
Figure II. 2 : tomographe à Rayons X .....	76
Figure II. 3 : principe de l'analyse par micro-tomographie [145].....	76
Figure II. 4 : (a) image des zones analysées de l'éprouvette, résultat d'analyse dans le plan (b) (y, z), (c) (x, y) et (d) (x, z) de la partie supérieure de l'éprouvette (encadrée en jaune dans (a)).....	78
Figure II. 5 : image 3D reconstruite d'une partie de l'échantillon (encadrée en jaune dans la figure 47 (a)) .....	79
Figure II. 6 : image microscopique de la structure du matériau d'étude.....	80
Figure II. 7 : micrographie obtenue par MEB qui montre la distribution des porosités dans la matrice.....	81
Figure II. 8 : distribution non-homogène des fibres et des particules de craie .....	81
Figure II. 9 : schématisation du dispositif des mesures par ultrasons .....	82
Figure II. 10 : principe de détermination de l'orientation des renforts (a) fibres longitudinales, (b) fibres perpendiculaires .....	83
Figure II. 11 : mesure ultrasonore illustrant l'orientation principale des fibres de verre dans le matériau .....	85
Figure II. 12 : variation de la valeur du coefficient de la biréfringence sur les 4 éprouvettes utilisées .....	85
Figure II. 13 : Surface d'observation au microscope tout au long de l'épaisseur de l'échantillon .....	86
Figure II. 14 : Caractérisation de l'orientation d'une fibre dans le matériau .....	87
Figure II. 15 : Distribution de la désorientation des mèches de fibres dans le composite SMC .....	88

Figure II. 16 : densité des fibres de verre dans le volume élémentaire représentatif du SMC-R .....	89
Figure II. 17 : distribution de la moyenne de densité de fibre en fonction de l'orientation .....	89
Figure II. 18: évolution de la fraction volumique moyenne des porosités en fonction de leurs tailles dans le SMC vierge .....	90
Figure II. 19: évolution de la distribution des porosités au sein du matériau SMC vierge suivant l'épaisseur de l'éprouvette.....	91
Figure II. 20 : étape de détermination de la distribution de la taille et du taux surfacique des porosités par rapport au plan (X,Y) .....	92
Figure II. 21 : détails du montage de la flexion en 3 points .....	96
Figure II. 22 : évolution du pic de $\tan(\delta)$ avant et après séchage à 65°C .....	96
Figure II. 23: principe de spectroscopie infrarouge: (a) transmission/absorption, (b) ATR [151] .....	97
Figure II. 24 : spectre infrarouge de la résine polyester insaturé de l'étude .....	98
Figure II. 25 : Illustration d'un test mécanique sur la machine MTS .....	100
Figure II. 26 : récapitulatif des essais de traction sur le SMC-R28.....	101
Figure II. 27 : suivi de l'évolution de la zone utile de l'éprouvette en traction filmé par la caméra ...	101
Figure II. 28 : Courbe $\sigma$ - $\epsilon$ d'un essai de traction en charge-décharge à une vitesse de 2mm/min sur les SMC .....	103
Figure II. 29 : évolution du module d'Young résiduel en fonction de la contrainte appliquée .....	103
Figure II. 30 : (a) stabilisation de la force pendant un essai en fatigue cyclique à une force imposée de 3000N, une fréquence de 10 Hz et avec un rapport $R=0.1$ , (b) identification du module au 22 <sup>ème</sup> cycle en fatigue cyclique.....	105
Figure II. 31 : état de référence (a) cinétique de baisse de raideur en fatigue à température ambiante, (b) courbe de Wöhler du matériau vierge à température ambiante .....	105
Figure II. 32 : (a) machine de flexion 3 points in situ, (b) zone d'observation in situ, (c) éprouvette de l'essai .....	106
Figure III. 1: dispositif expérimental du vieillissement dans l'eau distillée du composite SMC à différentes températures .....	110
Figure III. 2: évolution de la teneur globale en eau en fonction du temps et de la température d'immersion .....	111
Figure III. 3: Évolution du coefficient de diffusion D selon la loi d'Arrhenius .....	114
Figure III. 4: évolution de la perte de masse des échantillons après séchage à la même température que celle du conditionnement humide.....	115
Figure III. 5: évolution des spectres infrarouge à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C durant la période d'immersion correspondant à la zone [AB].....	116
Figure III. 6: Apparition d'une substance blanche sur les surfaces extérieures des éprouvettes de dimensions 60 x 15 x 2 mm <sup>3</sup> : comparaison de l'état de surface avant vieillissement et après 100 heures, 500 heures et 2500 heures de vieillissement à 25 °C, 50 °C, 70 °C et 90 °C .....	117
Figure III. 7: (a) presse hydraulique, (b) pastille après extraction du moule.....	117
Figure III. 8: Spectre infrarouge illustrant la présence des particules de craies .....	118
Figure III. 9: (a) zone de test choisie sur une éprouvette de dimension 120 x 20 x 2 mm <sup>3</sup> , Évolution de la distribution volumique des particules de craie dans le cas des éprouvettes (b) non vieilles, et vieilles dans l'eau à 90°C après (c) 100 heures, (d) 500 heures et (e) 2500 heures .....	119
Figure III. 10: évolution de l'épaisseur de la couche appauvrie en craie pour les échantillons vieillis à 90 °C après différents temps d'immersion .....	120

Figure III. 11: Décohésion entre les agglomérats de particules de craie et la matrice après 277 heures ( $\approx 500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) à $90^\circ \text{C}$ (a) observation au microscope, (b) et (c) un agrandissement des zones circulées.....	121
Figure III. 12: prévision de l'épaisseur de la couche de craie due au lessivage .....	122
Figure III. 13: représentation du modèle de Langmuir [98] .....	125
Figure III. 14: modélisation des courbes d'absorption par le modèle de Carter et Kibler à $25^\circ \text{C}$ , $50^\circ \text{C}$ , $70^\circ \text{C}$ et $90^\circ \text{C}$ (•) expérimentale, (-) modèle.....	127
Figure III. 15: évolution des paramètres $\beta$ et $\gamma$ suivant la loi d'Arrhenius.....	129
Figure III. 16: apparition et évolution des cloques sur les surfaces des éprouvettes vieilles après (a) 500 heures ( $\approx 670 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) et (b) 2500 heures ( $\approx 1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ).....	130
Figure III. 17: évolution de l'épaisseur des éprouvettes vieilles à $25^\circ \text{C}$ , $50^\circ \text{C}$ , $70^\circ \text{C}$ et $90^\circ \text{C}$ .....	131
Figure III. 18: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $90^\circ \text{C}$ à 15 % $M_s$ .....	133
Figure III. 19: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $90^\circ \text{C}$ à 30 % $M_s$ .....	134
Figure III. 20: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $90^\circ \text{C}$ à 60 % $M_s$ .....	135
Figure III. 21: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $50^\circ \text{C}$ à 15 % $M_s$ .....	136
Figure III. 22: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $50^\circ \text{C}$ à 30 % $M_s$ .....	137
Figure III. 23: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les — (x,y) , — (y,z), — (x,z) dans le cas des échantillons vieillis à $50^\circ \text{C}$ à 60 % $M_s$ .....	138
Figure III. 24: évolution de la fraction volumique des défauts par rapport au taux d'absorption d'eau .....	139
Figure III. 25: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 15 % $M_s$ en fonction de leurs tailles à $50^\circ \text{C}$ et $90^\circ \text{C}$ .....	140
Figure III. 26: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 30 % $M_s$ en fonction de leurs tailles à $50^\circ \text{C}$ et $90^\circ \text{C}$ .....	140
Figure III. 27: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 60% $M_s$ en fonction de leurs tailles à $50^\circ \text{C}$ et $90^\circ \text{C}$ .....	141
Figure III. 28: Évolution de la fraction moyenne des porosités à travers l'épaisseur de l'éprouvette à $T=90^\circ \text{C}$ .....	142
Figure III. 29: Évolution de la fraction moyenne des porosités à travers l'épaisseur de l'éprouvette à $T=50^\circ \text{C}$ .....	142
Figure III. 30: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à $25^\circ \text{C}$ après : (a) 10 % , (b) 15 % et (c) 20 % du taux de saturation.....	144
Figure III. 31: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à $50^\circ \text{C}$ après : (a) 15 % , (b) 30 % et (c) 60 % du taux de saturation.....	145
Figure III. 32: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à $70^\circ \text{C}$ après (a) 15 % , (b) 30 % , (c) 60 % du taux de saturation.....	146
Figure III. 33: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à $90^\circ \text{C}$ après : (a) 15 % , (b) 30 % , (c) 60 % du taux de saturation.....	147
Figure III. 34: illustration des différents types d'endommagements causés par l'hygrothermie au sein de la microstructure.....	149

Figure III. 35: évolution de la densité des porosités au cours du temps de vieillissement à différentes températures .....	150
Figure III. 36: évolution de la densité des fissures interfaciales associées aux fibres orientées aux alentours de (a) 45°, (b) 90° et (c) la densité globale des fissures au cours du temps d'immersion à différentes températures .....	153
Figure III. 37: Évolution de la densité des fissures inter-mèche en fonction du temps d'immersion à différentes températures .....	154
Figure III. 38: Spectres thermomécaniques du composite SMC vieilli à différentes températures ....	156
Figure III. 39: évolution de la température de transition vitreuse au cours du temps à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C.....	158
Figure III. 40: évolution du temps de fin de réticulation selon une loi de type Arrhenius.....	160
Figure III. 41: thermogramme établi par DSC présentant un pic exotherme qui reflète la présence de la réaction de réticulation secondaire .....	161
Figure III. 42: évolution des spectres infrarouge du polyester insaturé en fonction du temps à 90 °C.....	163
Figure III. 43: principe de déconvolution des pics infrarouges : exemples des échantillons vieillis à 90 °C à : (a) 250 s <sup>0.5</sup> /mm et (b) 1500 s <sup>0.5</sup> /mm.....	164
Figure III. 44: comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les données fournies par déconvolution des pics infrarouge à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C .....	167

Figure IV. 1: Évolution du comportement mécanique en traction du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C .....	176
Figure IV. 2: Évolution du (a) module élastique, (b) contrainte au seuil, (c) déformation à la rupture (d) contrainte à la rupture .....	178
Figure IV. 3: évolution du module résiduel en fonction de la contrainte appliquée à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C .....	181
Figure IV. 4: Évolution de la cinétique de baisse de raideur en charge-décharge du SMC vieilli à différents temps et températures d'immersion .....	183
Figure IV. 5: Principe de la méthodologie de sélections des essais en fatigue pour le cas des éprouvettes vieilles pendant 500 heures dans l'eau à 90°C.....	185
Figure IV. 6: courbe de Wöhler du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C .....	188
Figure IV. 7: 1 <sup>er</sup> mode de rupture .....	188
Figure IV. 8: 2 <sup>ème</sup> mode de rupture.....	189
Figure IV. 9: Orientation des fibres dans le plan de rupture montrant l'absence de la résine sur la couche extérieure de la fibre de verre (adhésion affaiblie par vieillissement humide) dans le cas d'un échantillon vieilli à 90°C après 500 heures .....	190
Figure IV. 10: rupture interfaciale dans le cas d'un échantillon non vieilli qui montre l'accrochage de la résine sur les fibres (bonne adhésion fibre/matrice) .....	190
Figure IV. 11: courbe force-déplacement pour un essai de flexion 3points in-situ sur une éprouvette non vieilli.....	192
Figure IV. 12: courbe force-déplacement pour un essai de flexion 3 points in-situ sur des éprouvettes vieilles à 50°C après (a) 1500 s <sup>0.5</sup> /mm et (b) 3250 s <sup>0.5</sup> /mm.....	193
Figure IV. 13: évolution de l'endommagement dans des échantillons vierge et vieillis à 50°C après 1500 s <sup>0.5</sup> /mm et 3250 s <sup>0.5</sup> /mm .....	194
Figure IV. 14: détermination des surfaces endommagées au cours d'un essai in situ : étape de traitement par ImageJ .....	196

Figure IV. 15: évolution de la cinétique des fibres et de surfaces endommagées dans le cas des éprouvettes non vieilles et vieilles dans l'eau à 50°C après 1500 s <sup>0.5</sup> /mm et 3250 s <sup>0.5</sup> /mm .....	197
Figure IV. 16: : évolution du module d'Young en traction en fonction de l'humidité .....	198
Figure IV. 17: évolution du module élastique en traction en fonction de la quantité d'eau absorbée à différentes températures .....	200
Figure IV. 18: évolution des propriétés mécanique en traction en fonction de la quantité d'eau absorbée à différentes températures .....	202
Figure IV. 19: principe de détermination des paramètres A et B .....	204
Figure IV. 20: courbe de Wöhler du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C .....	207
Figure IV. 21: illustration des différentes étapes de la méthodologie proposée.....	210

## *Liste des Tableaux*

Tableau I. 1: Propriétés mécaniques de la résine polyester insaturée.....	25
Tableau I. 2: Caractéristiques mécaniques des verres de type: A, E, R, S et D (mesurées sur un filament vierge) .....	26
Tableau I. 3: Propriétés mécaniques des fibres de verre E.....	26
Tableau II. 1: Les paramètres d'acquisitions utilisés dans les essais de micro-tomographie à rayons X .....	77
Tableau II. 2 : tableau récapitulatif des nombres d'ondes identifiés dans le spectre IR et la nature de la liaison chimique correspondante .....	98
Tableau II. 3 : récapitulatif des propriétés en traction des différents essais sur des éprouvettes vierges .....	102
Tableau III. 1: récapitulatif des valeurs du coefficient de diffusion à différentes température de vieillissement.....	113
Tableau III. 2: estimation des valeurs de l'épaisseur de la couche de craie après lessivage .....	123
Tableau III. 3: récapitulatif des valeurs utilisées pour décrire les courbes d'absorption d'eau .....	128
Tableau III. 4: récapitulatif des différentes énergies d'activation du matériau .....	129
Tableau IV. 1: paramètres du modèle de couplage .....	203

## *Résumé*

La présente étude traite la durabilité en milieu humide et l'endommagement par fatigue des matériaux composites à matrice organique (CMO). La diffusion d'eau dans un matériau SMC (matrice polyester renforcée par des fibres de verre et des particules de craies) est tout d'abord analysée expérimentalement. Puis elle est modélisée numériquement sous différentes conditions de vieillissement hygrothermique en immersion. Les mécanismes physiques à l'origine de l'endommagement hygrothermique sont alors identifiés. Des baisses de différentes propriétés mécaniques en fonction du temps et de la teneur en eau absorbée sont mises en évidence avec les phénomènes d'endommagement identifiés.

L'effet de l'endommagement hygrothermique sur la durée de vie en fatigue est alors étudié expérimentalement. Un modèle prédictif qui prend en compte les effets d'endommagements d'origine hydrique et mécanique est alors proposé. Un calcul couplé diffusion/mécanique permet de déterminer le comportement global du matériau. On montre qu'il est possible de simuler et de suivre en continu l'évolution de la durée de vie en fatigue du matériau vieilli quel que soit le temps et la température.

**Mots clés :** Composite SMC, vieillissement hygrothermique, endommagement, fatigue

## *Abstract*

The present study deals with the wet durability and fatigue damage of organic matrix composite (OMC) materials. The diffusion of water in a SMC material (polyester matrix reinforced with glass fibers and particles of chalks) is first analyzed experimentally. Then it is modeled numerically under different conditions of hygrothermal aging in immersion. The physical mechanisms causing the hygrothermal damage are then identified. Decreases of different mechanical properties as a function of time and of the absorbed water content are highlighted with the identified damage phenomena.

The effect of hygrothermal damage on fatigue life is then studied experimentally. A predictive model that takes into account the effects of waterborne and mechanical damage is then proposed. A coupled diffusion / mechanical calculation makes it possible to determine the overall behavior of the material. It is shown that it is possible to simulate and to follow continuously the evolution of the fatigue life of the aged material whatever the time and temperature.

**Keywords:** SMC Composite, hygrothermal aging, damage, fatigue



## *Introduction Générale*

Les matériaux Composites à Matrice Organique (CMO) ont été développés pour satisfaire aux besoins de secteurs d'activités nécessitant des structures à hautes performances. Citons par exemple l'aéronautique, l'automobile et le sport. En effet, leurs performances, leurs légèretés et leurs faibles coûts intéressent de plus en plus le secteur de l'automobile qui cherche à alléger les véhicules au maximum. Ceci a favorisé le déploiement des composites durant les dernières décennies. Une des problématiques peu étudiées est celle de l'évolution des pièces de structures au cours du temps. Le maintien des performances du composite qui les constituent lorsqu'ils sont soumis au vieillissement constitue donc un challenge important dans l'industrie automobile.



Par conséquent, l'extrapolation à 15 ans en termes de durée de service ne peut se faire qu'à partir de la maîtrise des mécanismes de dégradation, de leurs seuils, et de leurs cinétiques à une échelle appropriée.

Cependant, les CMO présentent deux points critiques :

Le premier se situe au niveau de l'hétérogénéité présente dans la microstructure. Ce caractère hétérogène est dû essentiellement à la présence de nombreux constituants qui sont la matrice, les renforts, les particules de charge et un autre constituant, au sens physique du terme, qui est l'interface et les défauts de fabrications.

Le deuxième concerne la sensibilité de ces matériaux aux contraintes environnementales, à savoir l'humidité, la température et les contraintes mécaniques. Ces

derniers peuvent engendrer des dégradations irréversibles et, par conséquent, rendre une pièce de structure inutilisable.

La méconnaissance au niveau du dimensionnement de la structure à base de ces matériaux est liée à la complexité des mécanismes de vieillissement mis en jeu. Les mécanismes de vieillissement des CMO varient en fonction du polymère, des conditions de mise en œuvre, des conditions du vieillissement et de la structure du matériau. D'où la nécessité de prendre en considération tous ces paramètres lorsqu'il s'agit de modéliser et de prédire le comportement des matériaux composites à matrice organique.

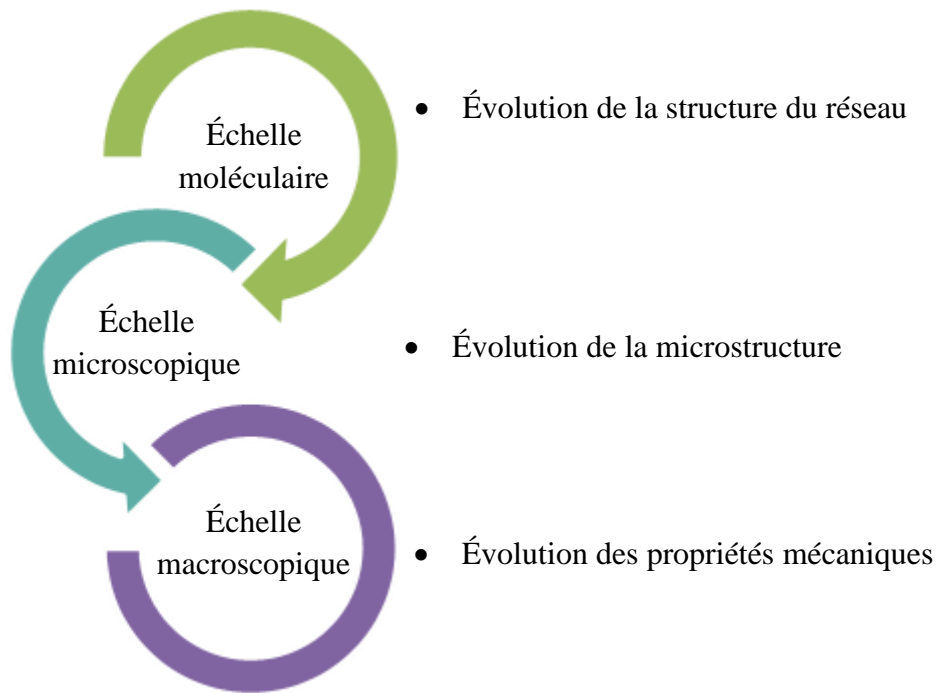
Ces problématiques soulèvent différentes questions dans le cas des structures automobiles en SMC :

- Quel est le mécanisme de dégradation qui gouverne la durabilité des structures en SMC ?
- Quel est l'élément le plus faible : la matrice, les renforts, les charges ou la zone interfaciale ?
- Quel est le critère le plus pertinent pour décrire la fin de vie de ces matériaux ?
- Dans quelles mesures la dégradation par vieillissement affecte-t-elle les propriétés mécaniques et la durée de vie des SMC ?
- Est-on capable de proposer des démarches prédictives adaptées ?

L'objectif de cette étude est de fournir des éléments de réponse aux questions décrites ci-dessus. Cela implique d'apporter une bonne compréhension des différents mécanismes impliqués dans le vieillissement hygrothermique de ces composites pour prédire leurs durées de vie.

Étant donné que la fatigue est aussi un mode de dégradation identifié pour les composites SMC, l'effet de la dégradation par vieillissement sur la durée de vie sous chargement cyclique fera l'objet d'un intérêt particulier.

La démarche adoptée consiste à développer des méthodes d'étude couplée entre le vieillissement humide et l'endommagement mécanique. Ceci est en utilisant la température comme étant un facteur accélérateur des phénomènes de dégradation. Cette étude s'appuie sur une démarche de caractérisation multi-échelles, allant de « l'échelle-moléculaire » à « l'échelle-macroscopique ». Elle est décrite par le schéma ci-dessous :



Le corps de ce manuscrit est donc constitué de quatre chapitres :

**Le premier chapitre** permet de présenter les travaux issus de la littérature sur les composites en général et sur les matériaux SMC en particulier. Sa mise en œuvre, sa composition, ainsi que les mécanismes mis en jeu par le vieillissement hygrothermique sont alors abordés. On décrira ensuite les conséquences de ce type de vieillissement sur les propriétés multi-échelles. Finalement, un aperçu bibliographique sur le couplage vieillissement/endommagement des matériaux composites sera exposé.

**Le deuxième chapitre** présente la microstructure des SMC utilisés dans cette étude. Les méthodes d'analyse expérimentale adoptées pour caractériser le comportement physico-chimique et mécanique sont exposées. Enfin, une illustration des principaux résultats obtenus sur le matériau vierge (non vieilli et non sollicité) pour définir l'état de référence du matériau.

**Le troisième chapitre** traite les conséquences du phénomène de vieillissement humide sur le matériau composite SMC. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de la cinétique d'absorption d'eau dans ces matériaux. Ensuite nous détaillons les différents scénarios mis en jeu qui ont contribué à l'évolution de la microstructure et des propriétés physico-chimiques. Un regard particulier sera porté sur l'effet endommageant lié au phénomène d'absorption d'eau.

**Le quatrième chapitre** vise en premier lieu à analyser l'effet de l'hygrothermie sur les propriétés mécaniques résiduelles du composite SMC à savoir le comportement sous

chargement monotone (en traction simple) et en fatigue. Ensuite une caractérisation microscopique du suivi de l'endommagement est abordée. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée au développement d'un modèle prédictif des propriétés mécaniques et de la durée de vie des SMC vieilliss.

Finalement, Une conclusion vient clôturer ce travail à travers une synthèse générale et la proposition des perspectives.

# *Chapitre I*

## *Étude bibliographique*

## **Introduction**

Depuis quelques années, l'utilisation des matériaux composites à matrice polymères se développe rapidement, offrant ainsi différentes possibilités de conception des structures, la réduction de leurs masses et l'amélioration de leurs propriétés. Ce chapitre a pour objectif de présenter une synthèse bibliographique sur les matériaux composite en général et les SMC (Sheet Molding Compound) en particulier. Bien que de nombreuses études portent sur les matériaux composites SMC, l'étude de leur vieillissement reste, de nos jours, insuffisante.

Dans un premier temps, une description du matériau utilisé dans ce projet est présentée. Chaque élément constituant ce matériau, à savoir la résine polyester insaturé, les fibres de verre et les charges, sera présenté d'une manière indépendante.

La deuxième partie, vise à mieux comprendre la cinétique de diffusion de l'eau dans une structure en composite et à analyser les différents types d'endommagement hygrothermique susceptibles d'avoir lieu. Finalement, une description des conséquences du vieillissement sur les propriétés du matériau est exposée.

La troisième partie présente un état de l'art sur le potentiel des SMC face à différents types de sollicitations (en régime monotone et en fatigue) et les mécanismes d'endommagement qui se présentent.

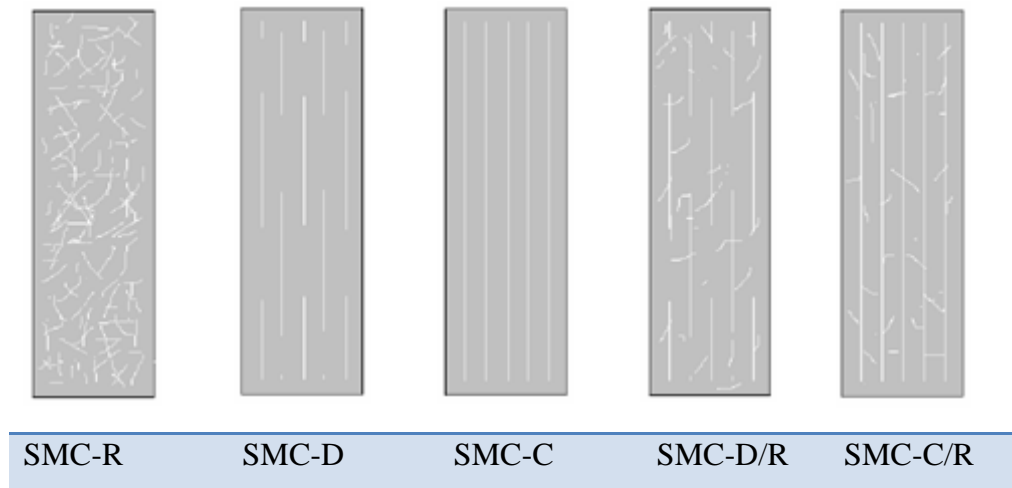
Pour finir, une discussion sur les différents types de couplage vieillissement / endommagement, issus de la littérature, est présentée.

### **I. Description du matériau composite SMC**

Les caractéristiques d'un composite dépendent généralement de celles de ses constituants : la matrice, le renfort, les charges ainsi que de leurs synergies.

Le choix d'une combinaison correcte des différents constituants s'impose afin d'accorder au matériau les propriétés mécaniques désirées. Selon la disposition des renforts, on distingue, comme l'indique la figure I.1, différents types de composite SMC [1], [2]:

- SMC-R : fibres coupées orientées aléatoirement (longueur 12 à 50 mm).
- SMC-D : fibres coupées unidirectionnelles (longueur 100 à 200mm).
- SMC-C : fibres continues unidirectionnelles.
- SMC-D/R : fibres coupées unidirectionnelles + fibres coupées orientées aléatoirement
- SMC-C/R : fibres continues + fibres orientées aléatoirement.



*Figure 1.1: Les différents types de SMC [3]*

Dans un composite, chaque constituant possède une fonction particulière. Ils peuvent être soumis chacun à des contrôles précis et faire l'objet d'un cahier des charges :

- la matrice apporte la bonne cohésion au matériau en distribuant les efforts, qui lui sont appliqués, sur toutes les fibres.
- le renfort garanti la bonne résistance mécanique étant donné que la structure est conçue pour que les contraintes soient supportées essentiellement par les fibres.
- Les charges qui ont un rôle d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la matrice (dureté et viscosité).

Contrairement aux constituants, l'interface qui est issue de leurs interactions, ne peut être analysée qu'après la mise en œuvre du matériau et en « in situ ».

Dans notre étude, nous nous intéressons aux matériaux composites SMC à matrice thermodurcissable renforcée par des fibres de verre courtes. Nous détaillons dans la section suivante les caractéristiques de ses différents constituants (matrice, renfort et charge) et nous précisons son procédé d'élaboration.

Du point de vue comportement mécanique, les composites SMC présentent une symétrie matérielle isotrope transverse d'axe ( $x_3$ ) perpendiculaire au plan de la plaque. De ce fait, il en résulte que seulement 5 coefficients de rigidité  $C_{ij}$  indépendants. Ces coefficients sont nécessaires pour caractériser le matériau et/à son état d'endommagement [4], [5].

$$\underline{\underline{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ (sym) & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & 1/2 (C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{21} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\gamma_{12}/E_1 & -\gamma_{13}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ & 1/E_1 & -\gamma_{13}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ & & 1/E_3 & 1/E_3 & 0 & 0 \\ & & & 1/E_3 & 1/E_3 & 0 \\ (sym) & & & & 1/E_3 & (1 + \gamma_{12})/2E_{13} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{32} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{21} \end{pmatrix}$$

Avec :

$$\gamma_{21} = \gamma_{12}, E_1 = E_2, \gamma_{ij} = 2 \varepsilon_{ij} \quad i \neq j \quad (ij=21, 32, 31)$$

Au-delà de la limite d'élasticité, ce type de matériau change de comportement et devient orthotrope. Ceci est dû aux effets de l'anisotropie induite par les différents mécanismes d'endommagement et qui évoluent en fonction de l'histoire de chargement du matériau.

## II.1 Composition du SMC

### II.1.1 La matrice thermodure : polyester insaturé

Les résines de polyesters insaturés sont utilisées essentiellement pour la fabrication des pièces de structure en composite dans le domaine aéronautique et automobile [6]. Elles sont obtenues par une polycondensation d'un ou de plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols. Elles sont fournies aux transformateurs sous forme liquide suite à la dissolution du pré-polymère polyester insaturé dans un diluant réactif co-polymérisable (Figure I. 2). La copolymérisation finale de la résine permet de la transformer en un objet thermo-durci.



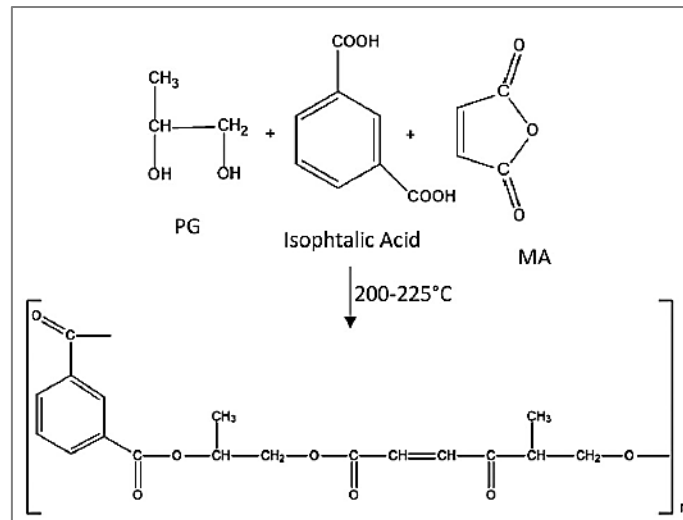


Figure I. 2 : Structure chimique de la résine polyester insaturé [7]

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques mécaniques de la résine polyester insaturé [1], [8], [9].

Module d'Young en traction 'E' (GPa)	Coefficient de Poisson 'ν'	Contrainte à rupture en traction 'σ <sub>ultime</sub> ' (MPa)	Déformation à rupture en traction 'ε <sub>ultime</sub> ' (%)	Masse volumique 'ρ' (kg/m <sup>3</sup> )	Module de cisaillement G (GPa)	A%	Tg (°C)
3,5	0.35	~80	~4.5	1200	1.4	2.5	120

Tableau I. 1: Propriétés mécaniques de la résine polyester insaturée

Il y a une tendance dans différentes études à considérer la matrice comme homogène, et que les matériaux composites associés ont une structure simple. Alors que ces matériaux sont très hétérogènes et complexes. En effet, en conséquence de la copolymérisation radicalaire, la matrice polyester présente des domaines hautement réticulés qui sont séparés par d'autres à faible degré de réticulation [10]. Cette hétérogénéité est un trait caractéristique de la résine polyester insaturé [11].

## II.1.2 Les renforts : fibres de verre

Le renfort assure la résistance aux sollicitations et contribue à l'amélioration de la rigidité de la structure. Le verre, en forme massive, se caractérise par une fragilité très élevée due principalement à sa sensibilité à la fissuration [12]. Lorsque le verre est sous forme de fibre, cette fragilité diminue du fait que les microfissures sont beaucoup moins nombreuses, ce qui lui accorde de bonnes performances au niveau de la résistance à la rupture.

Il existe plusieurs types de verres : les verres A, D, E, R et S, qui diffèrent en propriétés selon la composition du mélange (Tableau I. 2).

Le type E est employé pour les fibres de verre constituant le renfort du matériau composite faisant l'objet de ce travail. Ce dernier présente un comportement de type élastique fragile.

Caractéristique	Verre E	Verre A	Verre R ou S	Verre D
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2540	2460	2550	2160
Module d'Young (MPa)	72000	71000	86000	55000
Contrainte à la rupture (MPa)	3500	3100	4500	2500
Allongement à la rupture (%)	4,2	-	5,2	-

*Tableau I. 2: Caractéristiques mécaniques des verres de type: A, E, R, S et D (mesurées sur un filament vierge)*

Les caractéristiques mécaniques des fibres de verres sont illustrées dans le tableau suivant [1], [9], [12].

Module d'Young en traction 'E' (GPa)	Coefficient de poisson 'ν'	Contrainte à rupture en traction 'σ <sub>ultime</sub> ' (MPa)	Déformation à rupture en traction 'ε <sub>ultime</sub> ' (%)	Masse volumique 'ρ' (Kg/m <sup>3</sup> )	Module de cisaillement G (GPa)	A%
72-74	0,28	~ 2500	~ 3,5	2600	30	3.5

*Tableau I. 3: Propriétés mécaniques des fibres de verre E*

Les fibres subissent généralement un traitement de surface : l'ensimage. La fonction principale de l'ensimage est de protéger les filaments de verre contre l'abrasion durant les différentes étapes d'élaboration tout en assurant leurs bonnes cohésions. En outre, il permet d'améliorer la

mouillabilité des fibres et leurs raideurs lors de la mise en œuvre des composites. Rappelons que l'intérêt de l'ensimage est de garantir la bonne compatibilité entre le renfort et la matrice afin d'obtenir les meilleures performances du matériau final.

### II.1.3 Les charges

Les charges, faisant partie intégrante du composite, peuvent jouer un rôle important durant le chargement mécanique du matériau.

Dans les composites, on distingue principalement deux types de charges :

- *Les charges renforçantes* : elles favorisent l'augmentation de la rigidité de la matrice tout en diminuant d'une façon significative sa masse volumique. Ce sont généralement des microbilles de verre E (creuses ou pleines). La forme sphérique sert à éviter les concentrations de contraintes ce qui permet de diminuer la susceptibilité à la fissuration de la matrice.
- *Les charges non renforçantes* : elles permettent d'augmenter la dureté et la viscosité de la matrice et aussi de diminuer le prix du produit final. Ce sont généralement des charges minérales [13], [14]. En particulier, les particules de craie ( $\text{CaCO}_3$ ) comptent parmi celles fréquemment utilisées en grandes teneurs dans la composition du composite SMC. Par contre, les silicates (talc, kaolin, feldspath) et les silices sont généralement en faibles teneurs. Ces charges peuvent se présenter sous forme d'agglomérat de taille dépassant parfois celle de la fibre (Figure I. 3).

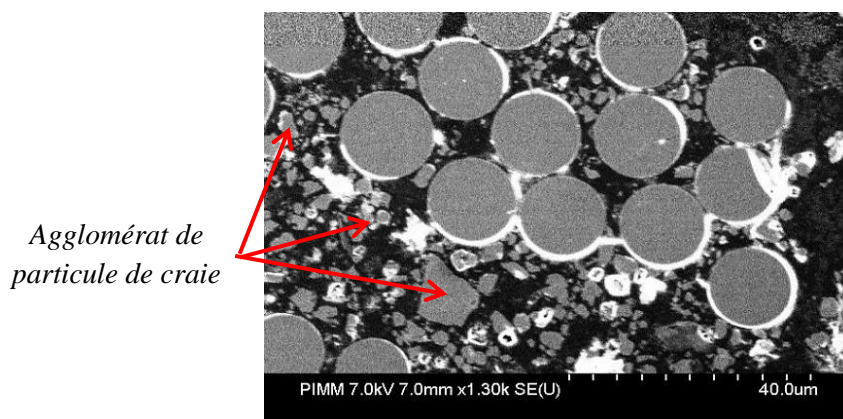


Figure I. 3: Présence de particule de craie sous forme d'agglomérat [42]

## II.2 Procédés d'élaboration SMC

Les composites SMC sont obtenus par moulage sous compression à haute température et leurs fabrications requièrent trois étapes essentielles.

### (1) La fabrication du pré-imprégné

Sur un tapis roulant horizontal de plus de dix mètres de long, est déroulé un film support en polyéthylène (Figure I. 4). Au début de la chaîne, pendant que la pâte mère (résine chargée) est déposée sur le film plastique, des mèches de fibre continue, contenant à peu près une centaine de fibres de verre ensimées, passent par un sectionneur cylindrique. Ce dernier va assurer leur découpage à la longueur désirée. Les bouts de mèche découpés tombent aléatoirement sur la pâte et commencent à s'imprégner dans la résine. À la sortie de la chaîne, un second film en polyéthylène est déposé sur le pré-imprégné. Pour assurer une bonne imprégnation, le pré-imprégné passe par un dispositif de compactage (rouleaux de calandrage).

Le semi-produit est ensuite stocké en rouleaux d'environ 500 kg ou plié dans des caisses en bois.

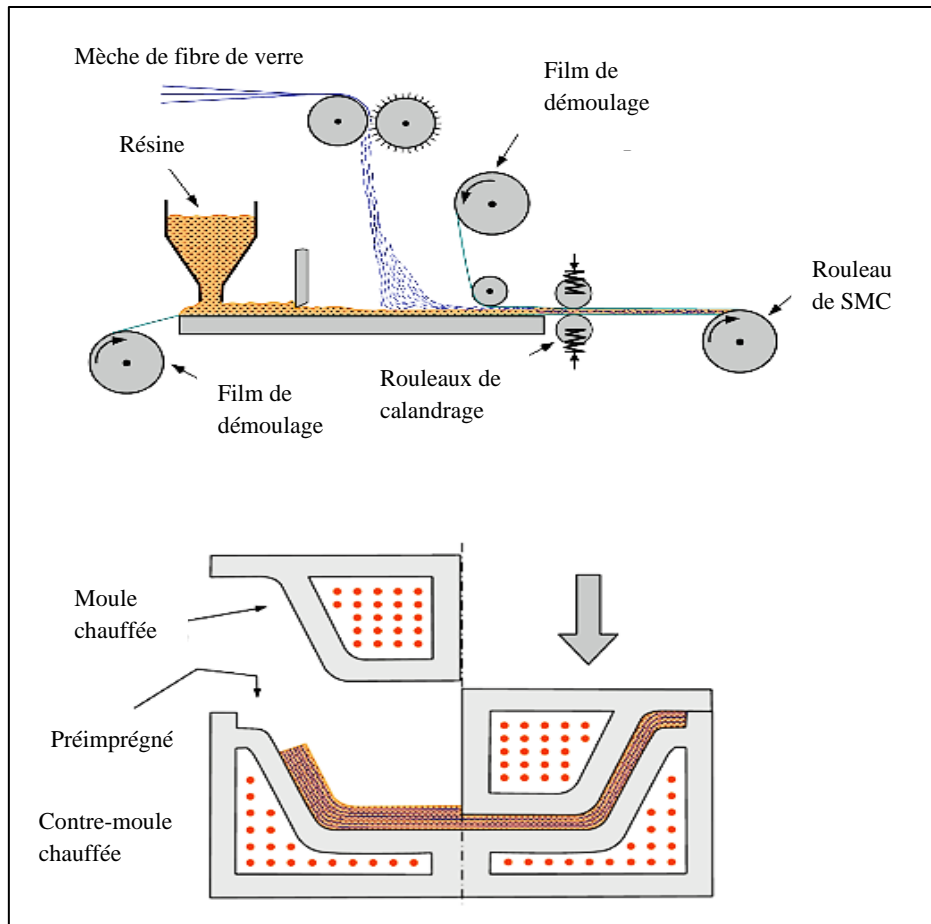
### (2) Le mûrissement du pré-imprégné

À la sortie du tapis roulant, le pré-imprégné reste difficilement manipulable puisque la résine est encore semi-fluide. De ce fait, le pré-imprégné est stocké pendant une période suffisamment longue dans une chambre de mûrissement à la température ambiante afin d'assurer une bonne pré-polymérisation de la résine et, par conséquent, la rigidification du semi-produit.

### (3) le moulage sous pression et réticulation

Pendant cette dernière étape, sous l'action du moulage à haute température ( $\approx 160^{\circ}\text{C}$ ) et sous une haute pression ( $\approx 30$  à  $100$  bars), le pré-imprégné finit de réticuler et épouse la forme du moule. La durée de cette opération est d'environ 20 secondes par millimètre d'épaisseur, ce qui permet d'aboutir à des cadences de production allant jusqu'à 1600 pièces par jour.

La Figure I. 4 schématise les différentes étapes d'obtention de pièce en SMC.



*Figure I. 4: Procédé de fabrication d'une pièce en SMC [3]*

Des études conduites par Kim et al [15] traitent les effets d'un certain nombre de paramètres sur le cycle du moulage par compression des composites SMC. Au moyen d'une approche comparative, ils ont constaté un effet marquant de la température et de la vitesse de compression sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

D'autres auteurs, ont constaté que l'écoulement de la résine entre les moules favorise des directions privilégiées et une répartition non-équilibrée des fibres essentiellement aux bords des pièces finies [9], [16], [17].

Berthelot [18] a montré que les renforts sont moyennement orientés au centre du moule et dans la direction transversale, et inversé au-delà. Ceci peut être expliqué par le fait que les charges extérieures, qui sont en contact avec le moule, coulent en premier. Ensuite celles-ci sont dirigées vers les bords par un écoulement des charges intérieures.

D'autre part, il en ressort que la microstructure du matériau est fortement poreuse sur certaines zones. L'origine de ces défauts est attribuée aux paramètres mis en jeu pendant le processus de fabrication. En effet, le fluage du pré-imprégné qui peut avoir lieu entre les deux moules

conditionne le taux et la taille de ces irrégularités. Les paramètres liés au procédé de fabrication, notamment le temps de mûrissement, sont difficiles à contrôler par l'industriel. En outre, les paramètres de mise-en-forme telles que la température et la pression peuvent avoir des conséquences non négligeables sur la microstructure finale. D'où la nécessité de bien choisir les paramètres de fabrication.

Un exemple du produit fini (*Hayon PSA PEUGEOT 3008*) est illustré par la Figure I. 5.



*Figure I. 5: (a) Structure d'étude, (b) Forme des pièces livrées par le fournisseur*

### **III. Comportement mécanique et endommagement des SMC**

Pour un matériau composite SMC, tout changement au sein de la microstructure résultant, d'une dégradation irréversible, est défini comme un état d'endommagement. Le développement de l'endommagement est largement dépendant de la géométrie et de la distribution des éléments qui le constituent. Ceci lui confère un caractère souvent anisotrope. Ce phénomène peut avoir lieu lorsqu'on dépasse une certaine limite au niveau de la contrainte locale définie par la contrainte seuil [9], [14], [19].

#### **III.1 Mécanismes d'endommagements**

Dans un composite SMC, on distingue trois types d'endommagements susceptibles d'avoir lieu à l'échelle locale (Figure I. 6) [16], [19], [20] :

- **Décohésion fibre/matrice** : Ce mécanisme est le plus répandu dans la littérature. Il dépend de la nature des éléments constituant le composite, la qualité d'adhésion entre eux et le type d'ensimage utilisé. C'est à ce niveau que la liaison entre les fibres et la matrice doit posséder de bonnes propriétés pour permettre la déviation de la fissuration.

- Fissuration de la matrice : cet endommagement est plus marqué lorsqu'il s'agit de défauts de fabrications (exemple : les microporosités). Les microfissures engendrées se propagent à la direction de la plus grande contrainte principale et leurs coalescences constituent des fissures de tailles variables.
- Fissuration des fibres : Ce phénomène apparaît juste avant la rupture totale du matériau lorsque tous les autres endommagements sont saturés. Ce type de fissuration est classé parmi les plus critiques car il conduit à une perte importante de la rigidité et donc la rupture de la structure.
- Délaminage et pseudo-délaminage : Ce type d'endommagement est souvent rencontré dans les matériaux stratifiés. Il est caractérisé par un décollement local entre deux plis suite à une sollicitation. Sa direction de propagation est dictée par l'orientation des fibres et elle devient facile dans le cas où la direction d'orientation des fibres entre deux plis successifs est différente.

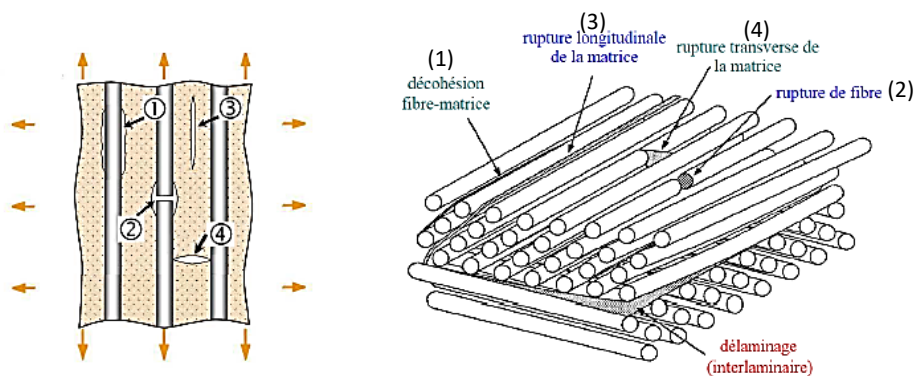


Figure 1. 6: Les différents modes de ruine d'un composite: (1) Décohésion interfaciale (2) Fissuration de la fibre (3) Fissuration longitudinale-et (4) Fissuration transversale- de la matrice [1]

Afin d'analyser les mécanismes d'endommagements à l'échelle microscopique, on a souvent recours aux essais « in situ » sous MEB (Microscope Électronique à Balayage) [21], [22]. Ces essais permettent de suivre en temps réel le développement des dommages et de caractériser les mécanismes qui ont eu lieu suite à l'application d'une sollicitation mécanique. Récemment, des essais in situ au sein d'un tomographe ont permis de suivre l'évolution des dommages non seulement à la surface de l'échantillon mais aussi au cœur du matériau [21], [23], [24].

À l'échelle macroscopique, l'endommagement se traduit souvent par une diminution progressive de la rigidité suivie d'une dégradation irréversible. Il est à noter que pour les composites à matrice thermodurcissable, on parle généralement d'un comportement élastique endommageable [3], [25]. Cependant, pour les matrices thermoplastiques, on parle du couplage



entre la viscoplasticité qui provient de la nature de la matrice et celle provenant de l'endommagement [22], [26].

### III.2 Endommagement des composites SMC en traction monotone

Une relation entre l'évolution macroscopique du comportement mécanique en traction et l'évolution microscopique des mécanismes d'endommagement est illustrée par la Figure I. 7.

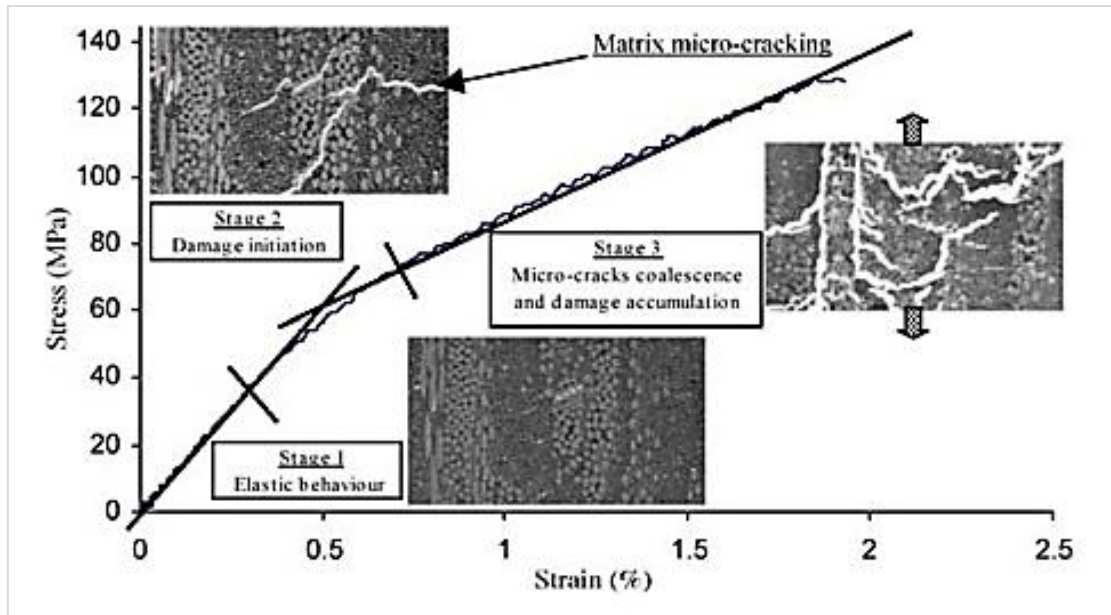


Figure I. 7: Courbe typique de traction monotone d'un composite SMC standard [14]

La courbe contrainte-déformation d'un SMC présente trois phases distinctes [9] :

La première partie est linéaire. Elle décrit le comportement élastique réversible du matériau. Elle est délimitée par la contrainte au seuil qui est généralement d'environ 20 à 30% de la contrainte à la rupture. On remarque ainsi qu'il n'y a aucun état d'endommagement significatif. Cependant, c'est à partir de la deuxième phase, non linéaire, que l'endommagement s'amorce. L'endommagement prédominant dans les SMC est la décohésion de l'interface fibre/matrice [14]. Cet endommagement apparaît généralement sur les fibres qui sont orientées entre 60° et 90° par rapport à la direction de sollicitation [3].

La troisième phase est relativement linéaire. Elle correspond à la multiplication des fissures en termes de nombre et de taille d'ouverture essentiellement au niveau de l'interface. Ces fissures se propagent et se coalescent ce qui conduit à la défaillance du matériau par pseudo-délaminage. D'autres mécanismes secondaires sont susceptibles d'avoir lieu dans les SMC à savoir la



fissuration matricielle et la rupture des fibres. Toutes ces dégradations conduisent à la ruine totale du matériau.

### ✓ *Effet de la déformation et de la vitesse*

L'étude du comportement en dynamique des composites SMC sont très rares vu la complexité de leurs modes opératoires [14], [27]–[31]. Différentes perturbations causées par la propagation des fissures peuvent gêner l'acquisition des données. En effet, la vitesse de déformation a une grande influence sur les caractéristiques mécaniques des SMC comme montré dans la Figure I. 8, et par conséquent elle doit être prise en considération dans le dimensionnement des structures.

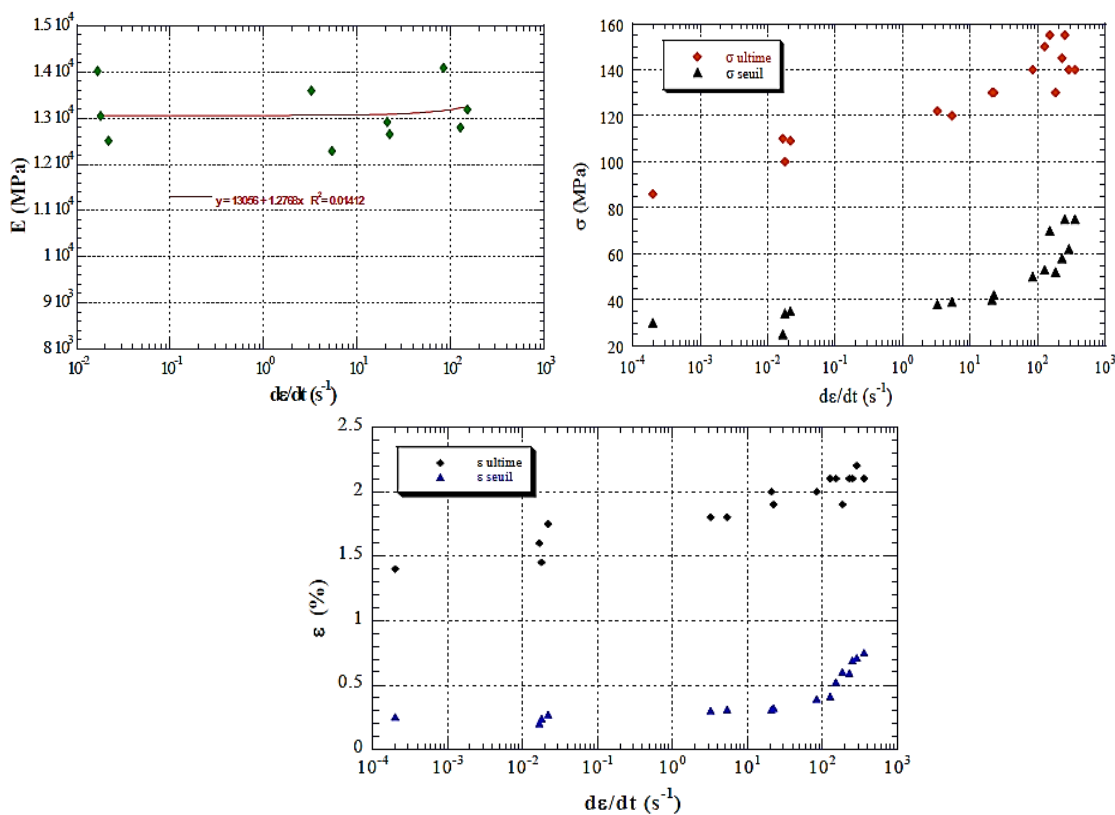


Figure I. 8: Effet de la vitesse de déformation sur les propriétés en traction des SMC [33]

En se basant sur les résultats issus des travaux de Jendli [33], on remarque que le module d'Young est insensible à la vitesse de déformation appliquée. Cependant elle entraîne une augmentation du seuil et de la déformation du matériau. Cet auteur a attribué ces changements à l'aspect visqueux de l'endommagement interfacial suite aux résultats issus de l'étude des essais interrompus.

### III.3 Endommagement des composites SMC par fatigue

L'utilisation des matériaux pour le dimensionnement des structures a engendré une grande demande au niveau de la compréhension de son comportement en fatigue. Plusieurs facteurs peuvent influencer la tenue en fatigue des matériaux composites. Ils sont répartis en 3 grandes familles comme illustrés dans la Figure I. 9.

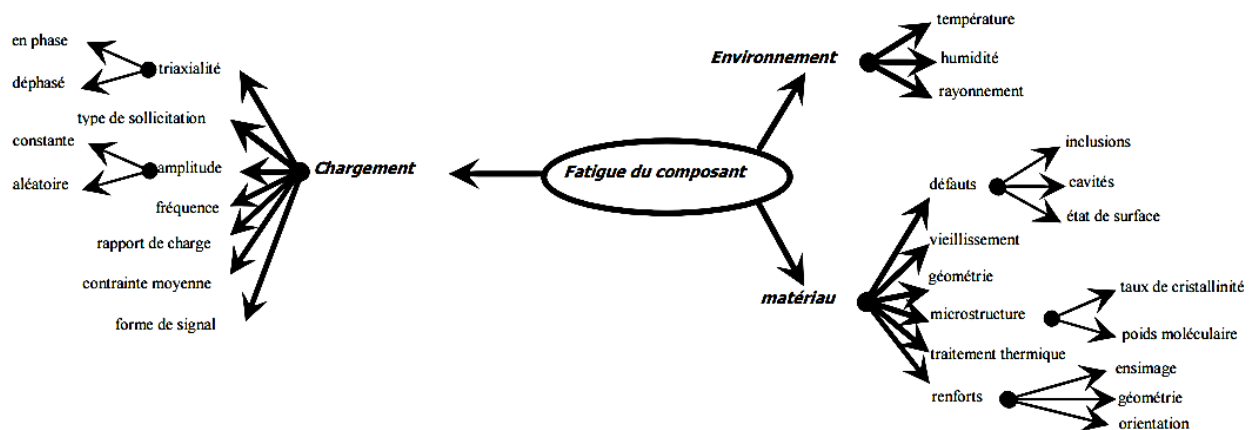


Figure I. 9: Facteurs influençant la tenue en fatigue des structure en composites [34]

On distingue ainsi des paramètres liés au matériau du point de vue composition (matrice, renfort, charge, etc.), répartition et procédé de fabrication. D'autres sont liés au type de chargement (fréquence, amplitude, etc.) et d'autres encore à l'environnement (humidité, ultraviolet, température).

Du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu et des nombreux paramètres qui influencent la microstructure des composites à renforts discontinus, différentes études se sont intéressées à étudier l'endommagement sous sollicitations cycliques de type fatigue [35]–[37]. Néanmoins, l'étude sur les matériaux SMC est de nos jours encore très rare.

### III.4 Indicateurs de l'endommagement

Les mécanismes d'endommagement décrits dans les paragraphes précédents ont un impact sur la variation des propriétés élastiques. L'évolution du comportement du matériau de son état initial jusqu'à sa rupture totale est donnée souvent par la théorie de l'endommagement. Cette théorie est fondée sur la définition des critères macroscopiques et microscopiques. Les indicateurs les plus pertinents pour caractériser progressivement l'endommagement dans les matériaux sont l'évolution du module résiduel, de la déformation, de l'aire correspondant aux boucles d'hystérésis, de la résistance résiduelle, et aussi de la densité des fissures.

Pour les matériaux composites, l'évolution de la baisse de raideur est l'un des indicateurs scalaires les plus utilisés pour décrire l'endommagement macroscopique. Il est déterminé suite aux essais de charge-décharge en traction. La variable d'endommagement macroscopique, noté  $D$ , est décrite par la relation suivante [16], [38] :

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \quad \text{Equation I. 1}$$

où  $E_0$  est le module initial (premier chargement à une contrainte donnée) et  $E$  est le module du cycle en cours.

L'objectif de cette étude est de comprendre les relations à différentes échelles. Il est donc de grande importance de définir les indicateurs d'endommagement à l'échelle microscopique qui sont généralement liés à l'évolution de la densité des microfissures, noté  $d$  [14], [30], [32]. On peut notamment décrire la densité d'endommagement relative à l'interface fibre/ matrice par la relation suivante [28], [30]:

$$d = \frac{f_d}{f_v} \quad \text{Equation I. 2}$$

Avec  $f_d$  est la fraction volumique des fibres décollées au niveau de l'interface,  $f_v$  est le pourcentage volumique des fibres dans un V.E.R (Volume Élémentaire Représentatif).

Pour les matériaux composites,  $d$  peut être directement déterminé par une étude microscopique sous MEB. Cette méthode consiste à dénombrer les fibres présentant une décohésion interfaciale dans une mèche choisie. En outre, l'influence de l'orientation des mèches de fibre à un angle  $\theta$  par rapport à la direction de chargement peut être décrite par la loi suivante :

$$d_\theta = \frac{f_d^\theta}{f_\theta} \quad \text{Equation I. 3}$$

$f_d^\theta$  est la fraction volumique des fibres endommagées qui sont orientées à  $\theta$ , et  $f_\theta$  est la fraction volumique des mèches orientées à  $\theta$  ( ou encore le nombre de fibres présentes dans une mèche orientée à  $\theta$ ).

Certaines études se sont intéressées au suivi de l'évolution de la fissuration. Dans ce cadre, Tamboura [17] a étudié et quantifié l'évolution de la densité de fissuration interfaciale pendant le chargement en fatigue des SMC (Figure I. 10 – (b)). La quantification du taux de fissure, en se basant sur des essais interrompus couplés à des observations microscopiques sous MEB, a montré que l'endommagement interfacial fibre/matrice est le mécanisme le plus marqué (Figure I. 10 – (a)). En effet, l'augmentation du nombre de cycles appliqué fait augmenter

progressivement la taille et le nombre de fissuration interfaciale. Celle-ci commence par les interfaces associées aux renforts qui présentent une forte contrainte normale locale. Ensuite, elle se propage sur les interfaces qui correspondent aux renforts orientés dans la même direction que la charge (couplage contrainte normale et cisaillement interfacial). Il est à noter que cette dégradation est conforme à celle observée en traction monotone. Ce résultat est de grande importance dans la méthodologie de la prédiction de la durée de vie [42].

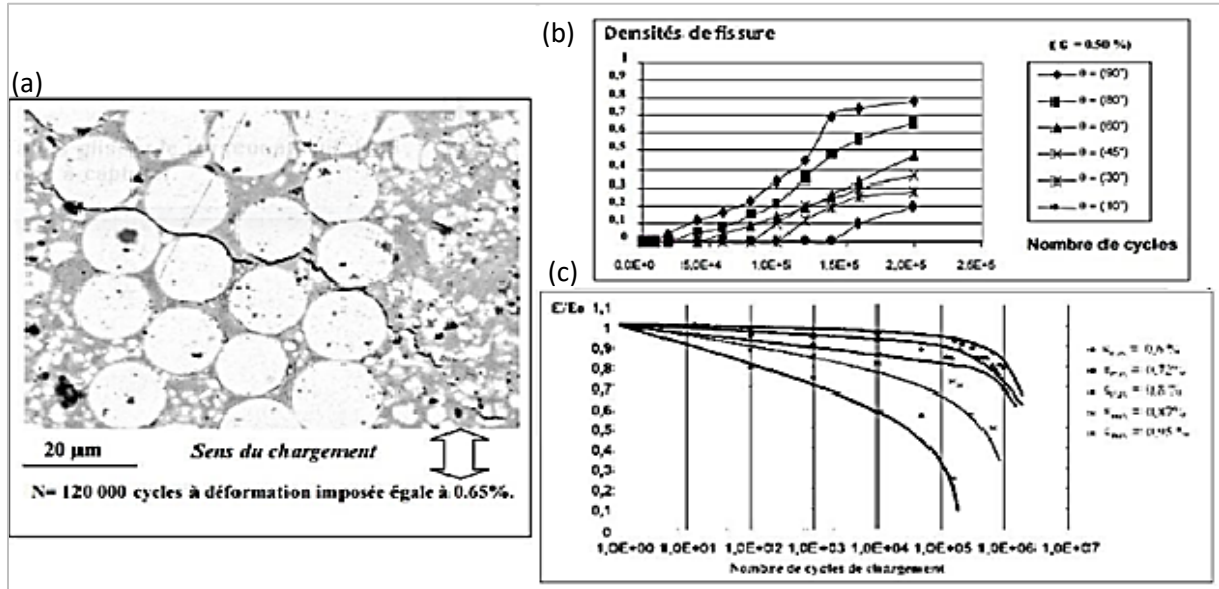


Figure I. 10: Étude expérimentale de l'endommagement en fatigue d'un matériau composite SMC (a) Illustration de l'endommagement interfacial, (b) Évolution de la densité des fissures en fonction du nombre de cycles, et (c) Évolution de la baisse de rigidité en fonction du nombre de cycle [17]

Dano [39] a montré que la microfissure au niveau de la matrice, le décollement de l'interface et la rupture des fibres se produisent à la fois dans le cas d'une dégradation anisotrope des propriétés élastiques. Il a conclu qu'initialement la microfissure apparaît autour des bulles d'air et au niveau de l'extrémité des fibres, puis elle se propage le long de l'interface fibre/matrice et à travers la matrice. En outre, il a affirmé que la présence des fibres fait retarder la croissance des microfissures comme illustré dans la Figure I. 11.

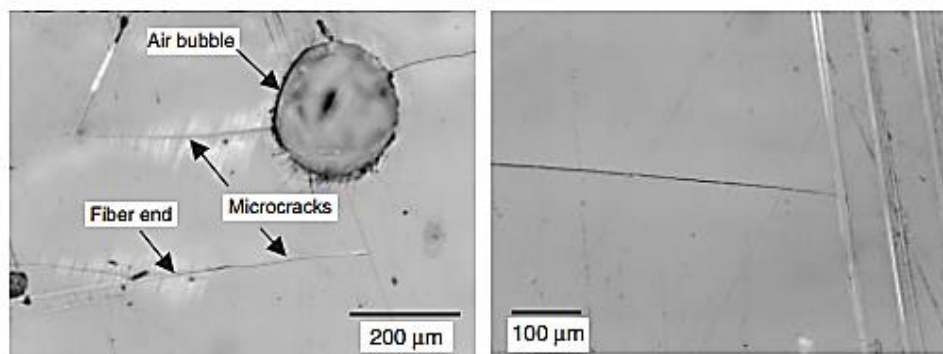


Figure I. 11: Propagation des microfissures, (a) initiation, (b) propagation [39]

D'autres parts, Mallick [40] a montré que le développement des fissurations dans les composites SMC-R est largement dépendant de la nature de la matrice. Il a enregistré une diminution plus importante du module des SMC à matrice polyester que celle de vinylester.

D'autres études se sont intéressées au suivi de l'évolution de l'endommagement macroscopique et microscopique au cours du cycle de vie de l'éprouvette. Dans ce cadre, Laribi [42] s'est intéressé à étudier la relation entre ces deux types d'endommagement en tenant compte de l'effet de la microstructure. Les résultats illustrés dans la Figure I. 12 montrent une grande dispersion qu'il a attribuée à la dispersion de la microstructure. Cette constatation a fait l'objet de son modèle prédictif de la durée de vie en fatigue.

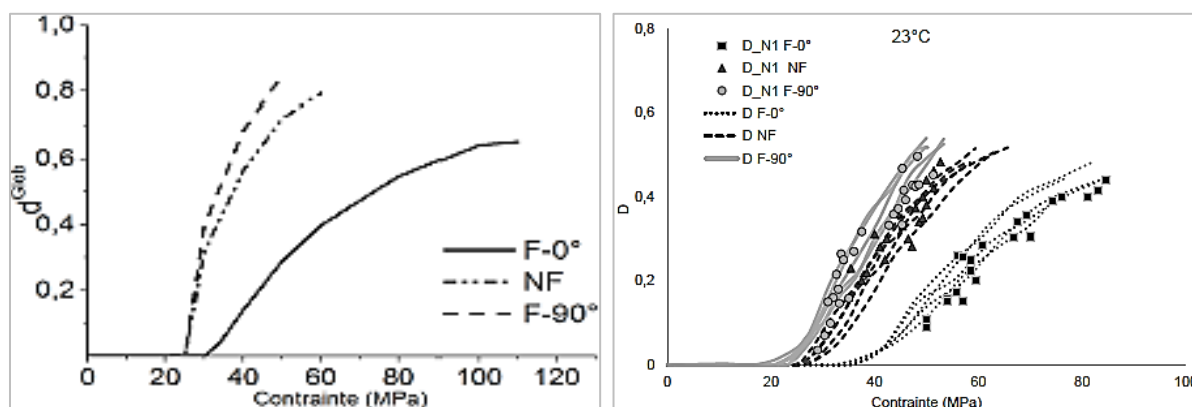


Figure I. 12: Évolution de l'endommagement micro et macro pour une configuration des SMC non flués, f-0° et F-90° [42]

Wang et al [43], [44], ont montré dans leurs études sur les composites SMC-R50 à renforts courts que la croissance des fissure sous sollicitation cyclique suit la loi de Paris (Figure I. 13) :

$$\frac{da}{dN} = CK_I^m \quad \text{Equation I. 4}$$

Avec « a » la longueur de la fissure, «  $\frac{da}{dN}$  » est le taux de croissance des fissurations (mm/cycle),  $K_I$  est un facteur d'intensité de contrainte en mode I, m et c sont des constantes qui dépendent du matériau.

En outre, il a conclu que la variation de l'endommagement en fatigue  $dD/dN$  diminue exponentiellement avec le chargement en fatigue. Ceci a été attribué à l'épuisement rapide des zones d'initiation de la fissure interlaminaire et aussi à la présence de nombreux mécanismes qui tendent à accélérer leurs développements croissants.

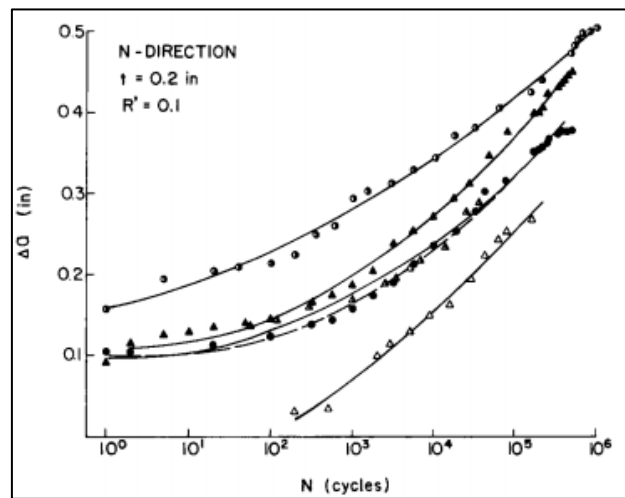


Figure I. 13: Croissance de la fissure interlaminaire dans le SMC-R50 avec  $R'=0.1$  [43]

### Fatigue thermomécanique et endommagement

L'auto-échauffement est un phénomène souvent rencontré dans les composites à base d'une matrice thermoplastique. Ce phénomène peut être présent dans les composites à matrice thermodurcissable lorsque l'amplitude de chargement et la fréquence sont élevées [16]. Le couplage thermomécanique met en compétition deux types de phénomène : la fatigue mécanique (liée au phénomène d'endommagement) et la fatigue thermique (liée à l'auto-échauffement) [36], [45]. L'auto-échauffement met en évidence d'une part la nature viscoélastique du polymère (frottement des chaînes macromoléculaires), et d'autre part l'échauffement local par frottement induit par l'apparition des endommagements. Ces endommagements se présentent sous forme de micro-discontinuités (décohésion d'interfaces, microfissures, etc.) et sont souvent localisées à l'interface fibre/matrice.

Dans un SMC, l'état de la contrainte locale est influencé par l'augmentation de la température ce qui peut modifier les seuils et les cinétiques d'endommagements (Figure I. 14). Par

conséquent, l'échauffement au niveau de l'interface peut enregistrer des températures de transition, ce qui engendre par la suite une déformation locale très ductile. On parle dans ce cas d'une transition fragile/ductile au niveau de l'interface. Cependant, à basse amplitude de chargement et à faible fréquence, l'auto-échauffement est quasiment absent dans le matériau, et sa durée de vie est donc conditionnée par la fatigue mécanique uniquement [46]. Finalement, il est à noter que la fréquence de sollicitation et l'amplitude du chargement conditionnent l'endommagement.

En effet, ces deux paramètres entraînent un changement dans la durée de vie du matériau par l'intermédiaire du phénomène d'auto-échauffement.

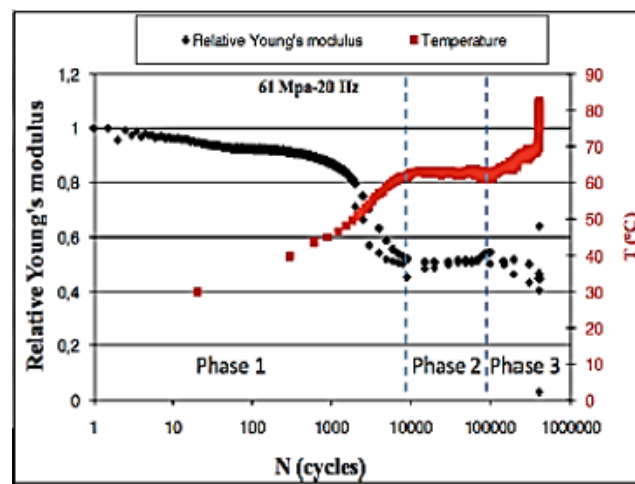


Figure I. 14: Évolution de la température d'auto-échauffement d'un composite SMC standard sollicité en fatigue [19]

Dans ce cadre, Handa [47] a enregistré une diminution de durée de vie des composites à matrice polyamide renforcée par des fibres de verre en augmentant la fréquence de 5Hz à 50Hz.

Dentsoras et Kouvaritakis [48] ont conclu que les propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques varient avec la fréquence de sollicitation.

Récemment, une étude établie par Shirinbayan sur un A-SMC a montré qu'à faible amplitude de sollicitation, la différence entre les résultats obtenus à 10 Hz et à 50Hz est faible [46]. Cependant à haute sollicitation, les résultats des courbes de Wöhler étaient décalés l'une par rapport à l'autre comme montrés dans la Figure I. 15.

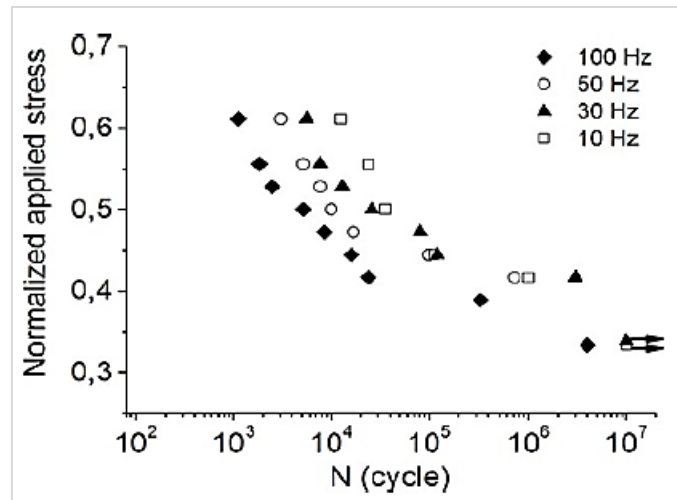


Figure I. 15: Courbes de Wöhler obtenues à différentes fréquences de sollicitation pour un A-SMC [46]

L'auteur a attribué ce changement au phénomène d'auto-échauffement de la matrice polyester insaturée causé par sa haute viscosité. Il a conclu qu'à des fréquences et des amplitudes élevées, le frottement intermoléculaire est la cause principale de la diminution de la rigidité et de la durée de vie en fatigue.

#### IV. Vieillessement hygrothermique

L'emploi des matériaux composites à matrice polymère dans les applications structurales nécessite, d'une part, la compréhension des mécanismes de vieillissements hygrothermiques et, d'autre part, le développement des modèles analytiques prédictifs des durées de vie. En effet, le comportement mécanique de tels matériaux en présence de l'humidité est un véritable challenge qu'il faut relever. Ceci permet de les faire entrer dans les différentes études quand il s'agit de construire des pièces de structures légères et fiables.

Le vieillissement hygrothermique fait intervenir un solvant, généralement l'eau, à une température donnée. Quand le matériau composite à matrice polymère est placé dans un milieu humide ou en immersion, il peut absorber de l'eau à l'état moléculaire ou bien liquide jusqu'à atteindre une teneur maximale appelée saturation [49]. Ce type de vieillissement se manifeste par des changements dans la microstructure. Il s'agit des dommages temporaires quand le matériau retrouve ses propriétés initiales ou des dommages irréversibles lorsque l'endommagement persiste après la suppression des causes responsables du vieillissement (humidité).

Il convient alors de définir en première étape le comportement du matériau et de ses constituants suite à la diffusion de l'eau. Cette étape permet non seulement de déterminer les mécanismes



et les cinétiques de pénétration de l'eau, mais aussi d'analyser son effet, local et global, sur le comportement de la structure vieillie [50], [51].

Le vieillissement des composites dans ses conditions d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation très lentes. Pour des structures utilisées dans le secteur de l'aéronautique, l'automobile ou sous-marins, la durée de vie est estimée à une dizaine d'années de vieillissement. Mais en laboratoire, ces données expérimentales sont hors d'atteinte. Par conséquent, le recours à des essais accélérés, en termes de temps, est une exigence pour quantifier le vieillissement en laboratoire. Il est donc possible d'évaluer la durabilité d'une structure donnée à conditions que ces essais soient les plus représentatifs possibles des conditions d'utilisation réelles [52].

Nous présentons, ci-après, le processus de diffusion de l'eau dans les matériaux composites ainsi que l'influence des paramètres de vieillissement (température, eau, etc.) sur ses propriétés multi-échelles. Finalement, nous exposons les lois de diffusion qui mettent en évidence la cinétique de sorption de l'eau par ces matériaux à savoir la diffusion « Fickienne » et « non-Fickienne ».

#### **IV.1 Les modes de dégradation par vieillissement hygrothermique**

Dans cette partie, l'état de l'art sur les deux modes de dégradations physique et chimique est exposé. Dans un premier temps, une description des deux mécanismes de vieillissement humide des composites à matrice thermodurcissable est donnée. Ensuite, des modèles de diffusion et d'hydrolyse sont présentés.

##### **IV.1.1 Vieillissement physique**

Le vieillissement physique regroupe tous les changements qui se produisent au sein d'un matériau sans modifier sa structure chimique. Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que le matériau peut retrouver ses propriétés et sa configuration initiale après l'élimination des molécules d'eau.

Les molécules du solvant se présentent, ainsi, sous deux états distincts :

- un état dit « libre » lorsque les molécules d'eau n'ont aucune interaction physique avec les constituants du matériau.

- un état dit « lié » qui correspond au cas où les molécules d'eau interagissent avec la structure moléculaire à travers des liaisons hydrogènes [49], [53], [54].

Dans la littérature, la description de ces deux mécanismes est représentée par des approches volumiques et structurales.

#### IV.1.1.1 Approche volumique

L'absorption d'humidité par les matériaux polymères peut avoir lieu soit dans les zones singulières (les défauts de structure) soit au sein des réseaux macromoléculaires de la matrice. Ceci va provoquer un changement des propriétés suite aux phénomènes physiques et chimiques qui vont avoir lieu dans le matériau.

##### a) Au niveau du réseau polymère : théorie des volumes libres

Les volumes libres sont assimilés aux espaces inoccupés par les vibrations des atomes qui constituent les chaînes macromoléculaires. Ils sont les conséquences de la configuration structurale du réseau tridimensionnel des polymères thermodurcissables [55].

En présence d'une structure désordonnée dite « amorphe », la configuration spatiale du réseau présente des volumes importants autour des chaînes moléculaires. La diffusion de l'eau au sein des volumes inoccupés est principale [49]. Ces volumes dépendent essentiellement de l'état thermodynamique du réseau. Ils se multiplient lorsque la température de vieillissement est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère [56].

La Figure I. 16 montre que les volumes inoccupés constituent des chemins préférentiels de diffusion de l'eau à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le solvant peut se déplacer dans les inter-sites [55], [57], [58].

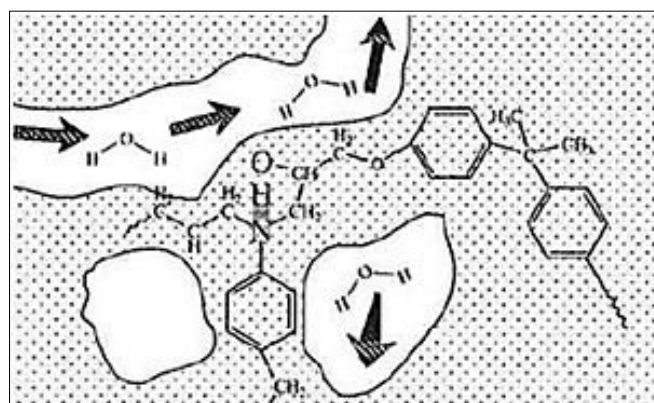


Figure I. 16: Schématisation de la diffusion d'eau dans les volumes libres du polymère [58]

### b) Au niveau des porosités : théorie de la pression osmotique

Au-delà de la structure moléculaire, les polymères peuvent présenter des espaces libres beaucoup plus importants en tailles et en nombres à l'échelle microscopique et macroscopique. Ces volumes se présentent sous forme de porosités qui sont principalement dû à la mise en œuvre du matériau (procédé, conditions thermique, dégazage, etc.) [59], [60].

En s'insérant dans les microvides, la solution d'eau, étant riche en molécules organiques, va avoir tendance à absorber d'avantage l'eau afin d'égaliser les concentrations entre la solution intérieure et extérieure. La dissolution des molécules organique dans les poches d'eau créées va augmenter la pression au sein de celles-ci. Cette pression est appelée pression osmotique (Figure I. 17).

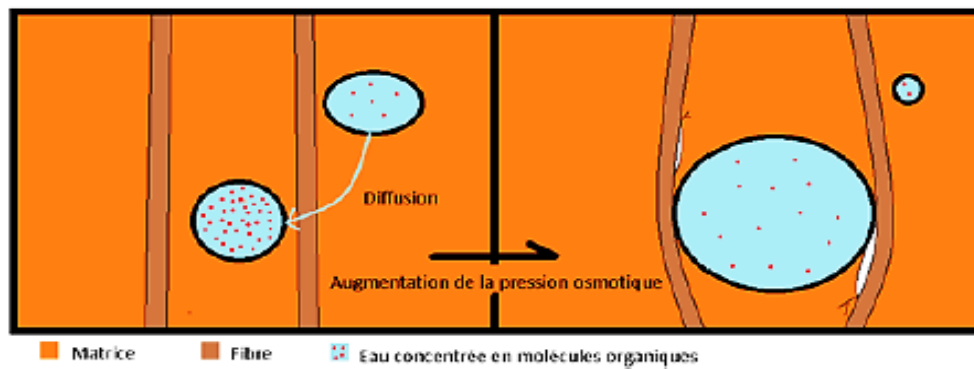


Figure I. 17: Schématisation du vieillissement osmotique au niveau des porosités [61]

Fedors [62] s'est basé sur une approche osmotique pour expliquer la forte diffusion d'eau remarquée dans les caoutchoucs. Il a été établi que la matrice polymère, qui contient des inclusions qui ne sont pas solubles dans le polymère mais très solubles dans l'eau, peut jouer le rôle d'une membrane semi-perméable. Le polymère tend à absorber une très grande quantité d'eau par osmose. Le volume de la cavité sera donc égal au volume des molécules du solvant qui y sont présentes. Des fortes contraintes locales peuvent être créées autour des inclusions. Cette pression constitue un endommagement permanent vue qu'elle conduit à la formation des fissures.

Afin de mieux comprendre ce que représente la pression osmotique, Van't Hoff [63] a décrit le schéma présenté dans la Figure I. 18.

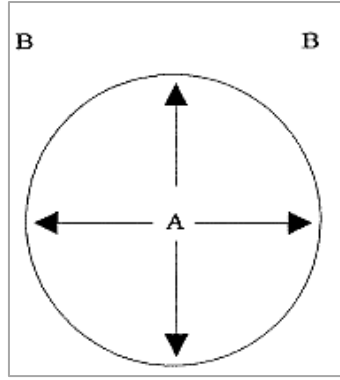


Figure I. 18: Principe de la pression osmotique selon Van't Hoff [63]

« imaginez un récipient A rempli complètement d'une solution aqueuse de sucre, placé dans l'eau B. Si l'on considère que les parois du récipient sont perméables à l'eau mais imperméables au sucre dissous, alors grâce à l'attraction de la solution pour l'eau, l'eau va rentrer dans A jusqu'à une certaine limite, augmentant ainsi la pression sur les parois du récipient. Un équilibre se crée alors, grâce à la pression qui empêche toute entrée supplémentaire d'eau. C'est cette pression que nous avons appelé pression osmotique ».

Si on considère  $P_1$  la pression dans la poche et  $P_0$  la pression dans le milieu humide, la pression osmotique  $P$  peut s'exprimer comme suit :

$$P = P_1 - P_0 = R T \sum_i^n C_i \quad \text{Equation I. 5}$$

Avec  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $C_i$  est la concentration en molécules organiques dans la poche numéro  $i$

L'endommagement osmotique fait réunir les trois conditions suivantes: l'immersion dans l'eau, l'existence des molécules organiques (réticulation incomplète) et des microvides préexistants dans la structure qui jouent le rôle des sites préférentiels pour l'absorption de l'humidité [64]–[66].

Dans un matériau composite, le mécanisme osmotique peut être localisé évidemment au niveau de l'interface. Ceci entraîne la décohésion entre la fibre et la matrice et aussi la formation des cloques au niveau de la surface du matériau (Figure I. 19) [64], [67], [68].

Certains auteurs [69], [70] ont montré dans leurs études que l'apparition des poches est causée par l'apparition de la pression osmotique au niveau de l'interface époxy/verre E.

Ils ont attribué ce changement à la migration des ions alcalins,  $\text{Ca}^{+}$  ou  $\text{K}^{+}$ , provenant du verre et aussi à la présence des impuretés résultant des durcisseurs qui n'ont pas réagi.

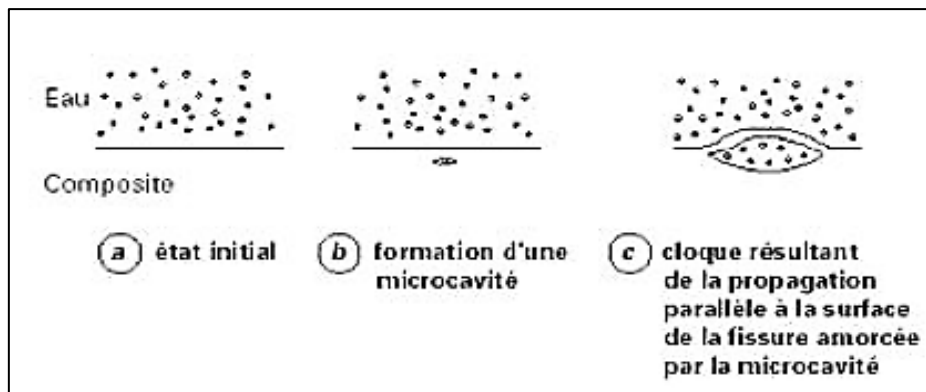
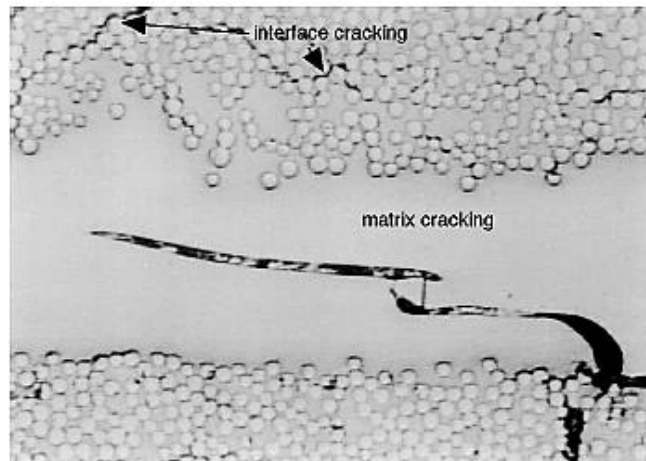


Figure I. 19: Schéma des étapes successives de la formation d'une cloque [71]

Dans la littérature, il a été montré que ce phénomène constitue un problème majeur pour les composites à matrice thermodurcissable à fonction esters. Il a été montré que dans le cas d'une immersion dans l'eau, les matériaux à base de polyester insaturé sont beaucoup plus enclins à cet endommagement que les matrices vinylester [67], [72].

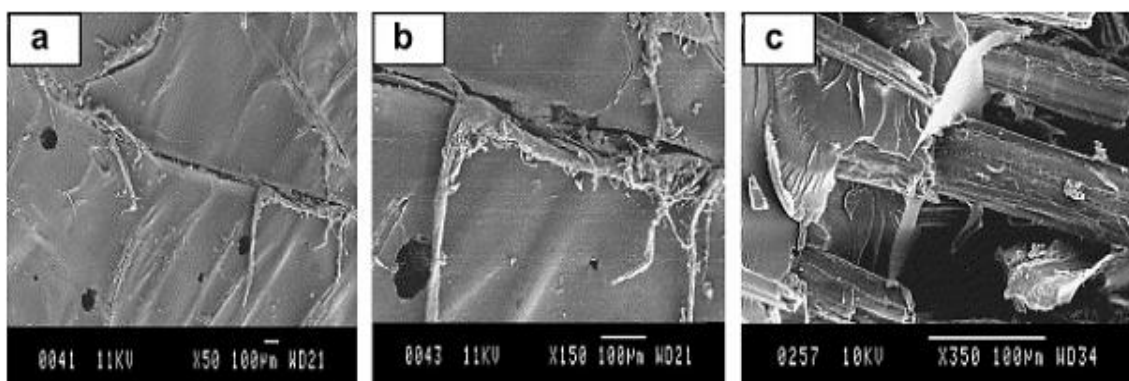
Dans le cas d'une résine polyester insaturé, en plus de ces phénomènes, les volumes libres créés suite au vieillissement peuvent être à l'origine du développement de l'osmose [64], [70]. La propagation des fissures issues des sites où la pression osmotique est bien importante permettra au solvant de s'infiltrer davantage dans la structure. En outre, la présence d'un renfort fibreux dans le cas d'un matériau composite peut accentuer ce phénomène par la formation de défauts aux interfaces fibre/matrice. La présence de ces défauts va engendrer des chemins privilégiés à la diffusion de l'eau, sans pour autant causer des gonflements macroscopiques. Cependant, une faible adhésion entre la fibre et la matrice peut avoir lieu [60], [73], [74] comme montré dans la Figure I. 20 à l'issue des travaux de Gautier [74]. Cette dégradation va se traduire par une augmentation de la masse d'eau absorbée.



*Figure I. 20: Observation microscopique du composite polyester insaturée/fibre de verre après 500 heures d'immersion à 100°C (x100) [74]*

Plusieurs auteurs ont montré, grâce à des observations microscopiques, une forte dégradation du matériau suite à la présence de l'eau [75]–[79]. Ils ont constaté un changement au niveau de l'adhésion entre les fibres et la matrice avant et après vieillissement.

Mercier [75] a observé une décohésion entre les deux composants dans le cas d'une immersion à 40 et 80°C. Ce changement peut être expliqué par la création des chemins préférentiels par les molécules d'eau pour se localiser au niveau des interfaces plastifiées fibre/matrice (Figure I. 21). Un autre type de dégradation peut être aussi observé qui est la fissuration de la matrice. Ce type d'endommagement est beaucoup plus marqué dans les zones qui sont riches en résine en raison de la dilatation thermique [80].



*Figure I. 21: Évolution de (a) la fissuration matricielle, (b) La dégradation de l'interface et (c) la décohésion de l'interface fibre/matrice due à l'attaque de l'eau [76]*

Un effet de gonflement important dans la matrice à cause de la pénétration de l'eau peut engendrer de fortes sollicitations en cisaillement au niveau de l'interface. Les paramètres d'apparition des décohésions dépendent essentiellement du matériau considéré.

À titre indicatif, Dubois [79] a observé une décohésion interfaciale après 6 semaines de vieillissement dans l'eau à 80°C et après des durées plus longues à 50°C. Cependant, cet endommagement n'était pas marqué dans le cas d'un vieillissement moins sévère (à faibles température et humidité relative)

Weitsman [81] a remarqué que la décohésion apparaît au cœur du matériau composite. Cependant, Dewimille [82] les a observées dans des zones proches de la surface (où la concentration en eau est très importante).

#### **IV.1.1.2 Approche interactionnelle**

En milieu sec, les sites hydrophiles d'un polymère existent sous deux formes : l'une liée au réseau à travers des liaisons hydrogènes, l'autre libre sans interactions avec celui-ci. Ainsi les groupements chimiques sont généralement classés selon l'importance de leurs polarités :

- groupements peu polaires : (-CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>) et les cycles aromatiques ;
- groupements moyennement polaires : -O-, O=C-, O=C-O-, -CN ;
- groupements polaires et susceptibles de créer des liaisons hydrogènes : O=C-NH-, O=C-OH, -OH, -NH-

Les matériaux polymères sont sensibles à l'humidité du fait de la nature polaire des groupements chimiques qui les constituent [83]. Ce caractère hydrophile se traduit par la pénétration des molécules d'eau dans le réseau suivant des chemins préférentiels. Comme les molécules d'eau interagissent avec les groupements hydrophiles du polymère, l'absorption d'eau est assurée par la création des liaisons hydrogènes avec les groupements chimiques polaires [83].

Des essais de désorption, réalisés par Zhou et Lucas [84], ont montré que ces liaisons peuvent se présenter sous deux formes selon l'énergie d'activation comme le montre la Figure I. 22. Le premier type, noté « type I », est caractérisé par la formation d'une liaison simple qui possède une faible énergie d'activation (10 kcal/mol). Le deuxième type, noté « type II », est caractérisé par la formation d'une liaison hydrogène multiple (formant ainsi un pont) de forte énergie d'activation (15 kcal/mol) [85][75].

Les liaisons de type I sont généralement les plus nombreuses et les plus fréquentes. Alors que, l'apparition des liaisons de type II est toujours favorisée après un temps d'immersion assez long, c'est à ce stade de temps que les liaisons formées seront difficiles à rompre.

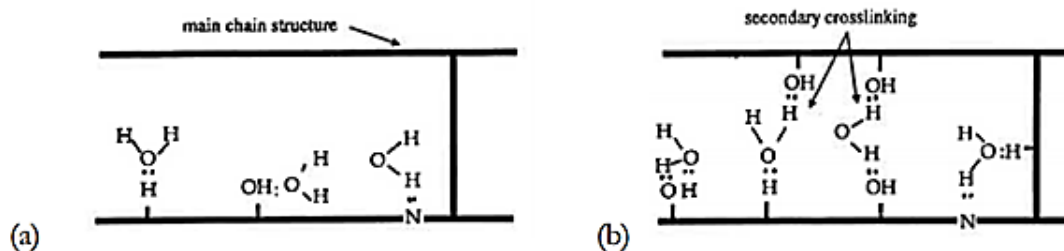


Figure I. 22: Schématisation des liaisons (a) Simples, (b) Multiples entre l'eau et le réseau [84]

Ces deux types de liaisons sont à l'origine de deux phénomènes La plastification et le gonflement.

La plastification est la conséquence directe de la pénétration des molécules d'eau. Ces molécules organiques vont préalablement se fixer sur les groupes hydrophiles du polymère à travers la formation des liaisons secondaires de type Van der Waals (ou hydrogène) comme montré dans la Figure I. 23.

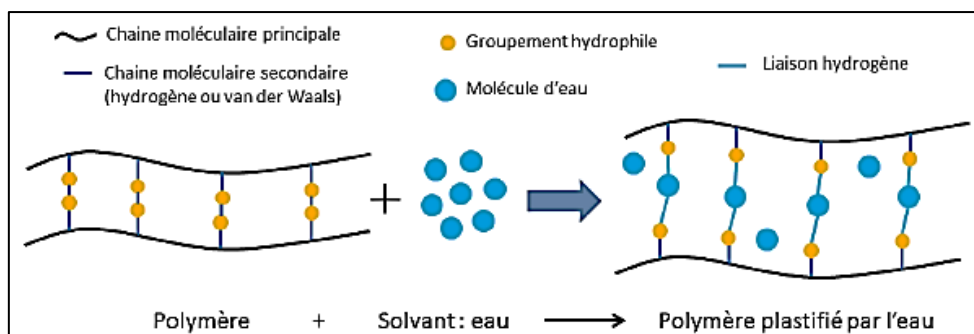


Figure I. 23: Schématisation du mécanisme de plastification d'un polymère par l'eau [61]

Ce phénomène entraîne une forte augmentation de la mobilité au niveau des segments de chaînes macromoléculaires qui se traduit par un comportement ductile de la structure et une diminution au niveau de la température de transition vitreuse.

Cependant , le gonflement est principalement causé par la diffusion de l'eau à l'intérieur du réseau moléculaire. Le principe de gonflement hygroscopique est illustré par la Figure I. 24.

Dans leurs études sur les polymères époxydes et polyester insaturé, Adamson et Bélan [57], [86] ont décrit deux comportements de gonflement: Un gonflement faible, lorsque l'eau est principalement absorbée par les pores, et un gonflement de plus en plus fort lorsque l'eau diffuse progressivement dans la structure moléculaire.



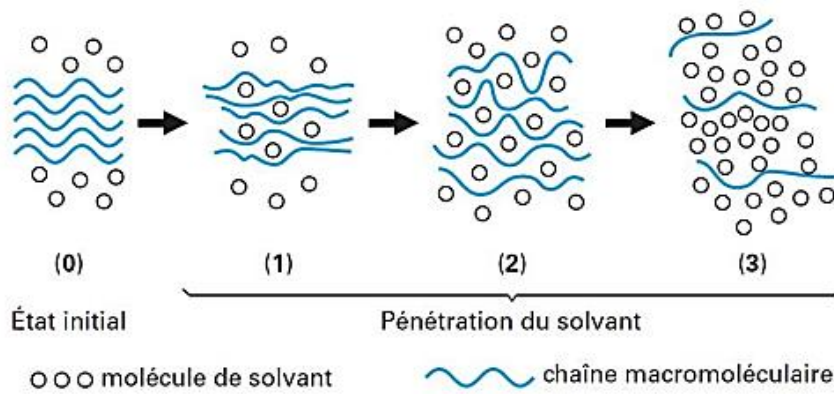


Figure I. 24: Principe de gonflement suite à la diffusion du solvant dans le réseau polymère [67]

Ces auteurs ont observé un gonflement volumique très inférieur à celui qui correspond au volume d'eau absorbée. En effet, selon la Figure I. 25, on remarque qu'à courte période d'immersion (régime 1), le volume de gonflement est inférieur à celui d'eau absorbée. Ceci est expliqué par l'insertion des molécules d'eau par diffusion dans les volumes libres sans autant exercer des contraintes sur le réseau. Cependant, une fraction des molécules d'eau absorbées va se lier au polymère par des liaisons hydrogènes (plastification). Ceci va engendrer un enchevêtrement des chaînes et donc une augmentation du gonflement.

Dès la saturation du volume libre en eau, le mécanisme de plastification va dominer. Ainsi, chaque molécule du solvant qui va se lier au réseau va laisser un nouveau site vacant dans le volume libre. Ces nouveaux sites seront comblés par de l'eau qui viendra de l'extérieur. Dans cette phase (régime 2), le volume de gonflement est environ égal à celui de l'eau absorbée. A long terme, (régime 3), le matériau tend à se rapprocher de son état d'équilibre.

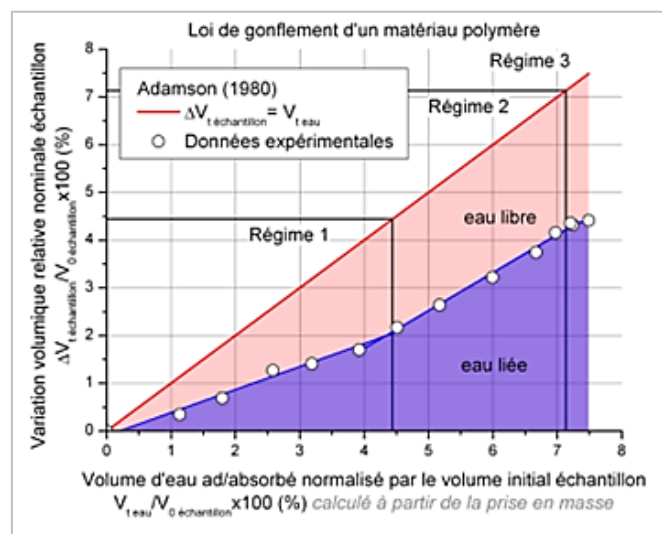
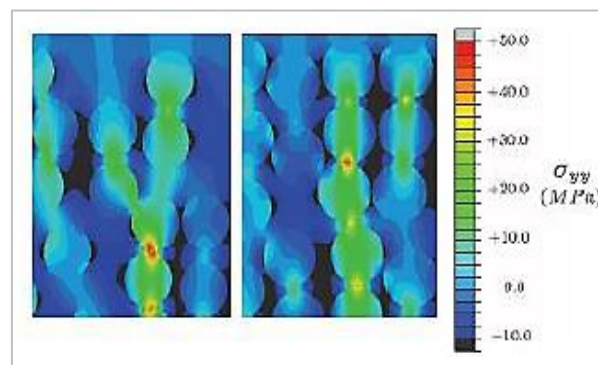


Figure I. 25: Comparaison entre le volume de gonflement et celui d'eau absorbé du polymère époxy immergé dans l'eau à 40°C [57]

Théoriquement, il est à noter que ces deux phénomènes sont réversibles. En effet, la dessiccation de l'eau fait disparaître le gonflement volumique en même temps que le phénomène de plastification. Néanmoins, le mécanisme de gonflement provoque d'autres mécanismes de vieillissement tels que : une relaxation des contraintes, une augmentation du taux de volume libre et une réticulation induite par le réarrangement morphologique.

En outre, dans le cas des composites, la mise en jeu de divers constituants, aux caractères hydrophiles différents, entraîne un gonflement différentiel entre eux. Ceci sera à l'origine des contraintes résiduelles internes localisées essentiellement dans l'interface fibre-matrice [64], [70], [87]–[89].

Dans ce contexte, Péret et al [90] ont montré dans le cas des composites que le gonflement de la matrice est limité par la présence des fibres (comme la fibre de verre n'absorbe pas l'eau). Ils ont expliqué le développement des contraintes par le fait que les fibres sont soumises à des contraintes de tractions tandis que la matrice est soumise à des contraintes de compression (Figure I. 26). Ces contraintes développées peuvent engendrer une dégradation qui sera à son tour l'origine d'un accueil supplémentaire des molécules d'eau.



*Figure I. 26: (a) États des contraintes hygroscopique internes dans la fibre et la matrice dans le sens verticale du composite [88]*

Ces phénomènes peuvent entraîner un endommagement de la résine et/ou une décohésion fibre/matrice [76]. Par conséquent, l'augmentation du taux des vides à l'interface et/ou au niveau de la matrice engendre des chemins préférentiels pour une migration rapide du solvant au sein de la structure.

#### IV.1.1.3 Cinétiques et modèles physiques de diffusion

La cinétique de dégradation des composites sous l'action de l'humidité est proportionnelle à la concentration en eau. Il est donc important de suivre l'évolution temporelle de la teneur en eau dans ces matériaux.

Dans la pratique, cette évolution est contrôlée par des mesures gravimétriques des éprouvettes en immersion ou sous atmosphère humide. De nombreux auteurs ont étudié la cinétique de diffusion de l'eau dans les polymères en commençant par Fick en 1855 [91] qui a démontré les équations de diffusion du solvant en se basant sur le principe de transfert de chaleur/ de charges par conduction. Depuis, ces équations ont servi de base pour l'obtention de nouveaux modèles [92], [93].

##### a) Diffusion Fickienne

La diffusion Fickienne est basée sur le principe de pénétration de l'eau proportionnellement au gradient de concentration. Durant la diffusion, les surfaces extérieures en contact direct avec l'environnement humide peuvent être à l'état caoutchoutique (vu l'équilibre instantané de la concentration). Cependant, les couches internes sont encore à l'état vitreux. La diffusion Fickienne admet que lorsque l'eau diffuse dans le polymère de la couche caoutchoutique vers celle vitreuse, les chaînes du polymère atteignent un nouvel état d'équilibre configurationnel. Par conséquent, la contrainte caoutchoutique interne est relâchée et donc un nouvel état d'équilibre mécanique est atteint [94].

Selon ce principe, l'absorption d'eau est continue jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La deuxième loi de Fick est donnée par la proportionnalité entre le flux entrant et le gradient de concentration comme suit

$$\delta C / \delta t = \text{div} (D. \text{grad} (C)) \quad \text{Equation I. 6}$$

$$\left( \frac{dC}{dt} = D. \left( \frac{dC^2}{dx^2} \right) \text{ à une dimension} \right) \quad \text{Equation I. 7}$$

La résolution de cette loi, permettant de déterminer la cinétique d'absorption, nécessite la vérification de diverses hypothèses :

- Pour négliger les effets des bords, il faut considérer une diffusion dans une plaque mince dont l'épaisseur est très faible par rapport à la longueur et la largeur.
- Matériau isotrope

- Le coefficient de diffusion ne dépend que de la température et non pas de la concentration en eau.
- La diffusivité ne dépend pas de la direction de diffusion.

La solution de l'équation précédente dans le cas d'une plaque mince, homogène et isotrope est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{M_s}{M_t} = 1 - \left( \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \right) \quad \text{Equation I. 8}$$

Où  $M_s$  est la masse d'eau à la saturation,  $M_t$  est la masse d'eau absorbée à un instant  $t$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $h$  est l'épaisseur de la plaque.

Cette équation peut être simplifiée selon le temps de vieillissement. A court terme, la partie linéaire qui va servir à calculer le coefficient de diffusion peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{M_s}{M_t} = \sqrt{\frac{D \cdot t}{h^2}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \quad \text{Equation I. 9}$$

À long terme, l'Equation I.8 devient :

$$\frac{M_s}{M_t} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{D T \pi}{h^2}\right) \quad \text{Equation I. 10}$$

Dans ce cadre, Harchay et Ben Daly [95] ont étudié l'effet de la variation des vitesses d'écoulement de l'eau distillée à 25°C et 65°C sur le degré d'humidité absorbée dans un composite polyester/fibre de verre.

Les résultats illustrés dans la Figure I. 27 montre qu'une augmentation de la vitesse de l'écoulement n'affecte pas les caractéristiques de la courbe de sorption (présence de la région linéaire et la région asymptotique. Cependant, ce paramètre agit sur l'étendue des deux régions de la courbe d'absorption : une augmentation de la vitesse de diffusion fait augmenter la pente de la partie linéaire et le niveau de saturation.

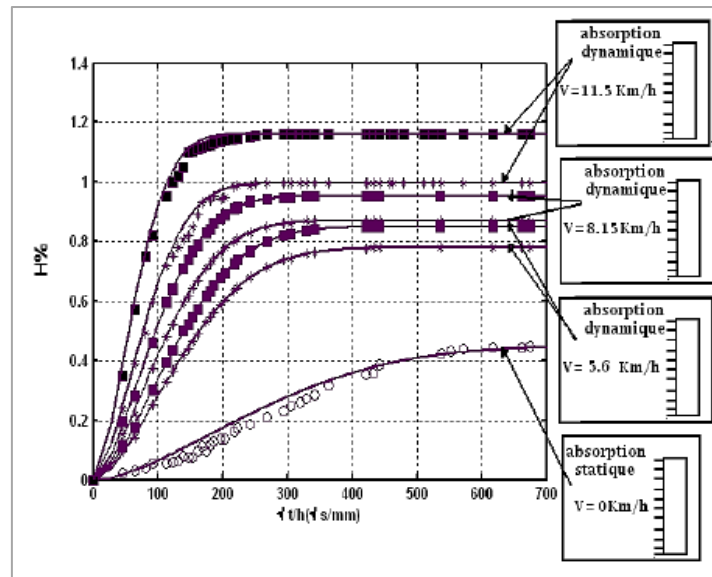


Figure I. 27: Effet de la vitesse d'écoulement de l'eau distillé à  $T = 25^{\circ}\text{C}$  sur la cinétique d'absorption d'humidité du composite polyester/fibre de verre (orientation à (\*)  $0^{\circ}$ , orientation à (■)  $90^{\circ}$ , (-) modèle de Fick) [95]

### b) Diffusion non-Fickienne

Le comportement d'absorption de l'humidité dans les matériaux à base des polymères peut ne pas souvent être décrit par le modèle Fickien monophasé. La Figure I. 28 illustre un comportement non-Fickien où la loi de Fick (upper Fickien) surestime la concentration en eau au niveau de l'épaule.

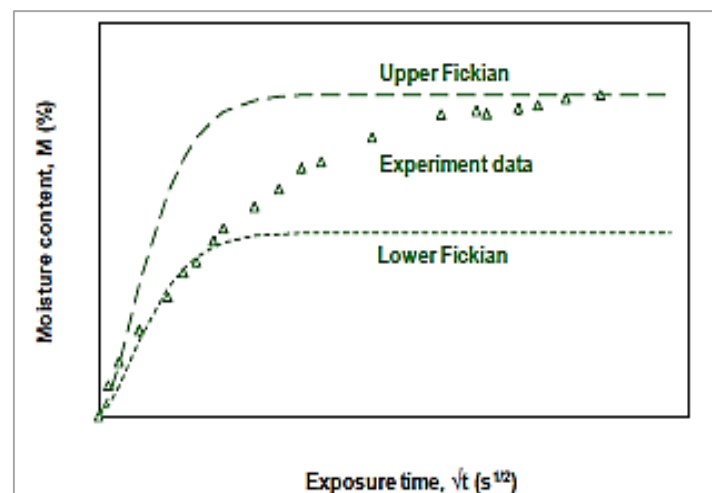


Figure I. 28: Illustration de la diffusion non Fickienne [92]

De nombreuses études sur des matériaux polymères et / ou composites ont montré une bonne corrélation du modèle de Fick avec les résultats expérimentaux. Mais d'autres ont montré une

déviations en appliquant ces équations [92], [93], [96]–[101]. La Figure I. 29 montre la différence entre une modélisation de type Fickienne et non Fickienne.

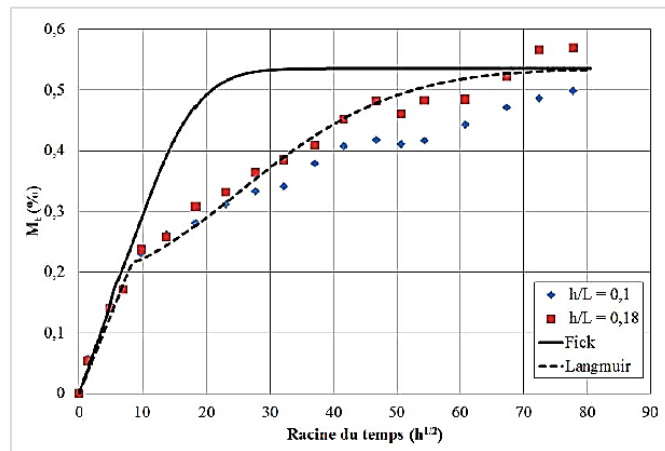


Figure I. 29: Identification de la prise de masse par l'application du modèle Carter et Kibler (Langmuir) [101]

Les raisons majeures donnant lieu à une diffusion anormale peuvent être liées soit au coefficient d'absorption qui dépend largement du temps ou de la concentration en eau [102], soit aux défauts présents dans les matériaux, ou encore à la dégradation intense du matériau suite au traitement subi avant conditionnement [103].

Dans cette étude, le modèle élaboré par Carter et Kibler (1978) semble le plus pertinent [93]. Ces auteurs considèrent que l'eau absorbée dans le matériau peut se trouver sous deux phases (Figure I. 30).

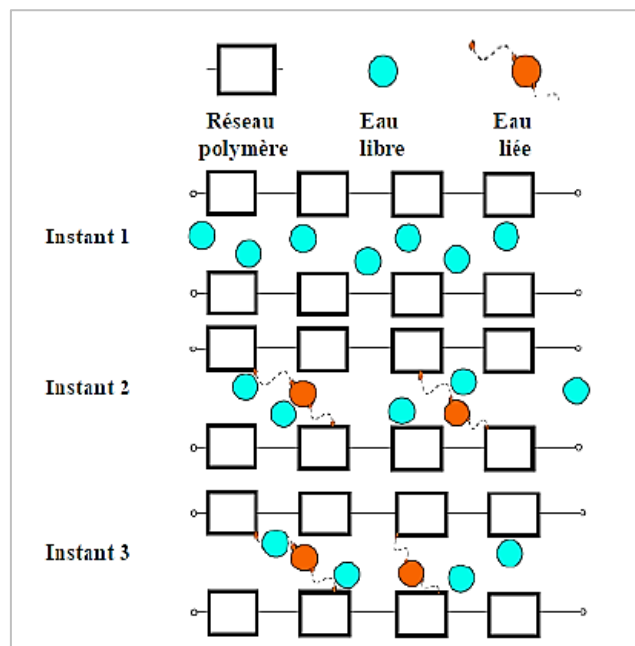


Figure I. 30: Mécanisme de diffusion de l'eau par la cinétique de Langmuir [90]

La première phase correspond à la phase liée constituée de  $N$  molécules d'eau, et la deuxième phase est la phase mobile constituée de  $n$  molécules d'eau. Ces molécules, diffusant avec un coefficient  $D$ , sont absorbées avec deux probabilités différentes par unité de temps : certaines ont la probabilité de devenir liées à des sites spécifiques, elles sont caractérisées par le terme  $\gamma$  (exprimé en  $s^{-1}$ ). D'autres ont la probabilité de se libérer, et ainsi devenir mobiles, et elles se caractérisent par une probabilité  $\beta$  (exprimé en  $s^{-1}$ ).

Dans le cas 1D (une dimension) et à une position  $z$  donnée, l'échange des molécules d'eau au cours du temps est exprimé comme suit :

$$D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \quad \text{Equation I. 11}$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \gamma \cdot n - \beta \cdot N \quad \text{Equation I. 12}$$

Avec  $M = n + N$

À l'équilibre, lorsque le nombre des molécules mobiles et liées, notés  $n_\infty$  et  $N_\infty$  respectivement, tendent vers leurs valeurs d'équilibre on a la relation suivante :

$$\gamma n_\infty = \beta N_\infty \quad \text{Equation I. 13}$$

Pour une plaque d'épaisseur  $e = 2\delta$  exposée à l'humidité au temps  $t = 0$ , les conditions aux limites, décrites par la Figure I. 31, sont données par :  $n(z, 0) = 0$  et  $N(z, 0) = 0$  pour  $|z| < \delta$  et  $n(\delta, t) = n_\infty$  et  $n(-\delta, t) = n_\infty$  quel que soit le temps  $t$ .



Figure I. 31: Illustration des conditions aux limites pour le modèle de Carter et Kibler [98]

En conséquence sur ce principe, on peut montrer que, à un temps de conditionnement  $t$  donné, l'absorption totale de l'eau par le matériau peut être exprimée par la relation suivante [93]:

$$\begin{aligned} n(z, t) = n_\infty \left\{ -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)(r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot \left[ r_{2n+1}^+ e^{-r_{2n+1}^- t} - \right. \right. \\ \left. \left. r_{2n+1}^- e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cos \left( \frac{\pi (2n+1)z}{2\delta} \right) \right\} + \\ n_\infty \frac{4}{\pi \beta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)(r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} (r_{2n+1}^+ \cdot r_{2n+1}^-) \left[ e^{-r_{2n+1}^- t} - e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cos \left( \frac{\pi (2n+1)z}{2\delta} \right) \end{aligned} \quad \text{Equation I. 14}$$

Et

$$N(z, t) = \frac{\gamma}{\beta} n_{\infty} \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1) \cdot (r_{2n+1}^+ - r_{2n+1}^-)} \cdot \left[ r_{2n+1}^+ e^{-r_{2n+1}^- t} - r_{2n+1}^- e^{-r_{2n+1}^+ t} \right] \cdot \cos \left( \frac{\pi (2n+1) z}{2\delta} \right) \right\} \quad \text{Equation I. 15}$$

Avec  $0 < z < \delta$

$$\text{et } r_{2n+1}^{\pm} = \frac{1}{2} (k (2n+1)^2 + \gamma + \beta) \pm \sqrt{(k (2n+1)^2 + \gamma + \beta)^2 - 4k\beta(2n+1)^2} \quad \text{Equation I. 16}$$

Avec

$$k = \frac{\pi^2 D}{(2\delta)^2} \quad \text{Equation I. 17}$$

Ce modèle permet d'examiner séparément les contributions liées et libres,  $N(z, t)$  et  $n(z, t)$  respectivement. Si nous considérons  $M$  comme le nombre total de molécules d'eau au temps  $t$  ( $M(t) = n(t) + N(t)$ ) par unité de surface, perpendiculaire à  $z$  dans le matériau, on obtient avec des approximations utiles et quand  $\beta$  et  $\gamma \ll k$ :

$$\frac{n(t)}{M} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-kt} \right\} \quad \text{Equation I. 18}$$

$$\frac{N(t)}{M} = \frac{\gamma \beta}{\beta + \gamma} e^{-\beta t} \left\{ \frac{1}{\beta} (e^{\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 k} (e^{-kt} - 1) \right\} \quad \text{Equation I. 19}$$

L'Equation I.19 peut être simplifiée, ce qui donne l' Equation I. 20 :

$$\frac{N(t)}{M} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\beta}{\gamma + \beta} m_{\infty} \right) \sqrt{kt} \quad \text{Equation I. 20}$$

#### IV.1.2 Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique regroupe tous les phénomènes qui produisent des changements irréversibles dans la structure moléculaire du matériau [104]. Le vieillissement chimique dépend essentiellement des fonctions chimiques et de la squelette du réseau (configuration spatiale de la structure). Pendant l'absorption, les molécules d'eau vont créer des liaisons avec les groupements hydrophiles du polymère ayant une forte polarité. Ceci implique une coupure des chaînes et une substitution des liaisons déjà présentes [71], [105]. La coupure des chaînes peut avoir lieu sur les chaînes macromoléculaires qui constituent le réseau et aussi sur les chaînes latérales. Les produits formés, issus généralement d'une réaction incomplète ou de



liaisons faibles, peuvent être extraits du matériau par lessivage créant ainsi de nouveaux sites vacants qui favorisent à leurs tours une absorption supplémentaire d'eau. Le lessivage peut être analysé via un suivi gravimétrique de l'absorption (Figure I. 32) ou par le contrôle de la masse après séchage des échantillons vieillis [106] ou évidemment par l'analyse du bain d'immersion.

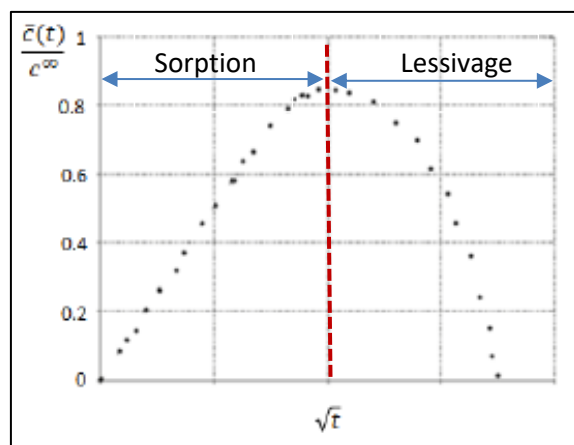


Figure I. 32: Exemple de phénomène de lessivage traduit par une diminution de la masse [107]

L'hydrolyse des matrices polyester insaturé se produit principalement au niveau des groupements esters ( $R-(C=O)-OR'$ ) qui sont sensible à l'eau [71], [108] (Figure I. 33).

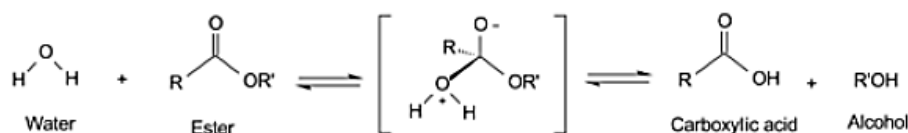


Figure I. 33: Réaction d'hydrolyse des fonctions esters, production d'acide carboxylique et d'alcool [109]

Cette réaction produit des alcools ( $R'-OH$ ) et des acides carboxyliques ( $R-(C=O)-OH$ ) qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur pour accélérer l'hydrolyse des groupements ester restants (réaction auto-entretenue).

Dans ce contexte, Ganem [72] a montré que la résine vinylester présente une bonne résistance à l'hydrolyse par rapport à la résine polyester. Elle a attribué cette différence à la présence des fonctions esters qui donne une meilleure stabilité chimique au polymère. En effet, les fonctions esters qui réagissent avec les molécules du solvant selon la réaction ci-dessus sont beaucoup moins nombreuses dans le vinylester que dans la résine polyester.

D'autre part, Bellenger [109] a remarqué que la scission des chaînes de la résine polyester insaturée n'est pas aléatoire. En effet, certains groupes situés près de l'extrémité de la chaîne

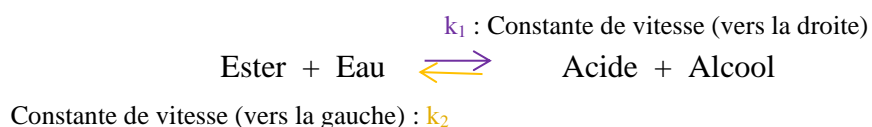
pourraient être très réactifs. Elle a expliqué que l'autocatalyse par l'acide terminal, qui sensibilise les esters voisins à s'hydrolyser, pouvait justifier une certaine localisation de la dégradation en bout des chaînes (qui sont des sites particulièrement hydrophiles). Un exemple est illustré par la Figure I. 34.



Figure I. 34: Influence de la terminaison des chaînes sur l'hydrolyse des groupements esters voisins [109]

#### IV.1.2.1 Modèles de vieillissement chimique

Deroine [78] a mis en évidence une approche mécanistique pour étudier et décrire la cinétique de coupure des chaînes dans les polymères linéaires. En se basant sur l'équation de l'hydrolyse montrée ci-dessous, on peut définir deux constantes de vitesse :  $k_1$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse et  $k_2$  est la constante de vitesse de la réaction d'estérification. Dans cette étude, la réaction d'estérification est considérée négligeable en supposant que la réaction de l'hydrolyse est non réversible pour simplifier les calculs.



La vitesse de coupure de chaînes peut s'écrire comme suit :

$$\frac{ds}{dt} = k. [\text{eau}]. [\text{ester}] = k. [\text{eau}][[\text{ester}]_0 - s] \quad \text{Equation I. 21}$$

Avec

$[\text{eau}]$  est la concentration en eau dans le polymère

$[\text{ester}]$  est la valeur de la concentration des fonctions ester au temps  $t$

$[\text{ester}]_0$  est la valeur initiale de la concentration en fonction ester

$s$  est le nombre de coupure des chaînes

Le nombre de coupure des chaînes,  $s$ , peut être déterminé expérimentalement par la relation suivante :

$$s = \frac{1}{\overline{M}_{n_t}} - \frac{1}{\overline{M}_{n_0}} \quad \text{Equation I. 22}$$

Avec  $\overline{M}_{n_t}$  est la masse molaire moyenne en nombre à un temps  $t$

$\overline{M}_{n_0}$  est la masse molaire moyenne en nombre à  $t = 0$

Un exemple issu des travaux de Deroine [78], illustré par la Figure I. 35, montre l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et le nombre de coupures des chaînes  $n_t$  en fonction du temps d'immersion à différentes températures. Cet auteur met en évidence l'augmentation du nombre de scissions des chaînes en fonction de l'augmentation de la température et du temps d'exposition à l'humidité.

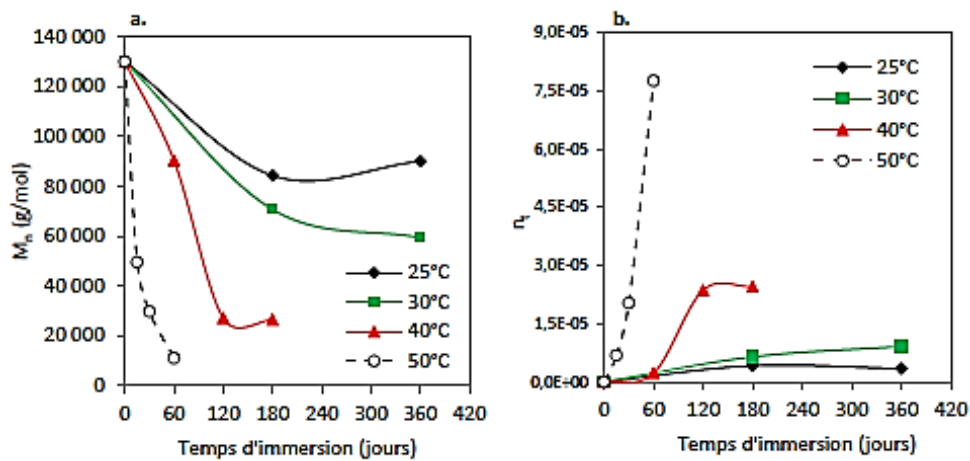


Figure I. 35: Évolution de (a) la masse molaire moyenne et (b) du nombre de coupure de chaînes en fonction du temps de vieillissement à différentes températures [78]

D'autres part, Bellenger [109] a montré que cette affaire est plus difficile à discuter pour les polymères réticulés essentiellement pour deux raisons: l'approche analytique de scission des chaînes est très critique et le choix de critère de fin de vie est moins évident . En principe, l'approche analytique peut être basée sur les mesures de densité de réticulation comme suit :

$$n_t = \frac{1}{\overline{M}_{c_0}} - \frac{1}{\overline{M}_{c_t}} \quad \text{Equation I. 23}$$

Avec  $\overline{M}_c$  est le poids moléculaire moyen entre les liaisons réticulées, ce qui peut être déduit par la Loi de Flory du module caoutchoutique :

$$G = \frac{RT\rho}{M_c}$$

*Equation I. 24*

Où G est le module de cisaillement et  $\rho$  est la densité du matériau.

L'étude de l'approche cinétique basée sur les réactions chimiques qui interviennent dans la dégradation du matériau par hydrolyse a fait l'objet de plusieurs études. Dans diverses circonstances, il a été montré que la présence des molécules d'eau dans le réseau du polymère diminue sa durée de vie. Ceci est attribué à l'augmentation du nombre de coupure de chaîne au niveau des liaisons covalentes [78], [108]. Nous n'avons pas trop approfondi la recherche dans ce domaine vu qu'il ne fait pas l'objet de cette étude.

## **V. Effet du vieillissement sur les propriétés des matériaux composites**

Après avoir décrit les cinétiques de diffusion de l'eau dans les matériaux composites et les différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu au cours du vieillissement, il est également intéressant de savoir les conséquences de l'absorption d'eau sur ces matériaux. La durabilité des matériaux composites est principalement examinée à travers un vieillissement hydrique (température ambiante) et hygrothermique (milieu à haute température) connu par le vieillissement accéléré. Ce dernier permet d'activer thermiquement les différents mécanismes d'endommagement pour pouvoir étudier le comportement du matériau en question.

### **V.1 Évolution des propriétés thermomécaniques**

La température de transition vitreuse est une des caractéristiques les plus sensibles à l'humidité. Par conséquent, il est primordial de connaître son évolution au cours du vieillissement hygrothermique.

Différents auteurs ont souligné une diminution importante dans les valeurs de la transition vitreuse lors du vieillissement humide allant de quelques dizaines de degrés jusqu'à 50°C environ [75], [96], [110]. Cette diminution est justifiée par l'effet plastifiant des molécules d'eau évoqué dans le paragraphe IV.1.1.2.

En effet, la multiplication de coupure des chaînes engendre une augmentation de mobilité des segments moléculaires et ainsi une diminution au niveau de la température de transition vitreuse étant donné que, en fonction de la quantité d'eau absorbée, le matériau devient de plus en plus déformable [67].

Dans le cas des résines polyesters insaturés, Mortaigne et Marais [86], [108], [111] ont constaté une diminution de la  $T_g$  d'environ 20°C par pourcent d'eau absorbée. D'autres auteurs ont montré qu'une baisse de l'ordre de 30 à 50 % par rapport à la valeur initiale dépend de la nature du matériau et de la teneur en eau à saturation [54], [64], [75], [87], [96], [110], [112]–[115]. En outre, selon Colombini et al. [116], l'effet de plastification peut être accentué par l'existence des renforts fibreux. Ils ont constaté une diminution importante de la  $T_g$  pour une résine époxy renforcée par des fibres de verre par rapport à la résine seule (une baisse d'environ 30°C et 8°C respectivement).

D'après certains auteurs [117], la chute de la  $T_g$  peut être décrite par la loi des mélanges en se basant sur le modèle de Fox appliqué sur le mélange polymère/solvant comme suit:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Equation I. 25}$$

Où  $T_g$ ,  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  sont respectivement la température de transition vitreuse du mélange, du matériau polymère et du solvant et  $w_1, w_2$  sont les pourcentages massiques des composants.

D'autres auteurs [118] se sont basés sur le principe d'additivité des volumes libres par rupture des liaisons hydrogène (modèle de Kelley-Bueche). Dans ce cas, l'expression de la  $T_g$  est donnée par :

$$T_g = \frac{\alpha_p \cdot V_p \cdot T_{gp} + \alpha_d \cdot (1 - V_p) \cdot T_{gd}}{\alpha_p \cdot V_p + \alpha_d \cdot (1 - V_p)} \quad \text{Equation I. 26}$$

Où  $T_{gp}$  et  $T_{gd}$  sont respectivement la température de transition vitreuse du matériau sec et du diluant (4°C),  $\alpha_p$  et  $\alpha_d$  sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du matériau polymère ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) et du solvant ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) et  $V_p$  étant la fraction volumique du polymère donnée par :  $V_p = \frac{1}{1 + (0.01 M) \frac{\rho_p}{\rho_d}}$  qui dépend de la masse d'eau M absorbée à l'équilibre.

La  $T_g$  de l'eau est différente d'une étude à une autre. Cela pose un problème dans l'utilisation de ces modèles qui dépendent largement de cette valeur.

Dans quelques cas, en raison d'un manque de mobilité un certain nombre de pontages qui n'ont pas pu s'effectuer peut avoir lieu après la mise en œuvre du matériau. En conséquence, il peut apparaître un phénomène de post réticulation au cours du vieillissement. Ce phénomène correspond, en effet, à la création des nouveaux pontages. Ceci permet au matériau de finir sa réticulation suite à l'arrangement des macromolécules qui n'ont pas pu réagir. Ce cas de figure se traduit par une augmentation au niveau de la  $T_g$ .

Dans ce contexte, Marouani [119] a enregistré, sur des composites époxy/fibre de carbone, une augmentation de la valeur de  $T_g$  au début de la période de vieillissement suivi d'une baisse importante de cette grandeur. Un exemple de la variation de la  $T_g$  suite à une immersion à 50°C est illustré dans la Figure I. 36.

La variation de cette température est généralement attribué aux paramètres de conditionnement : Une diminution est liée à l'augmentation du volume libre par la plastification du réseau. Une croissance est liée à l'amélioration de la densité de réticulation et le durcissement de la structure.

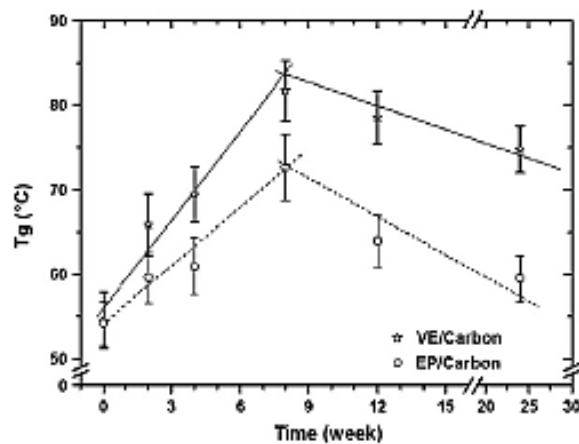


Figure I. 36: Variation de la température de transition vitreuse sous l'effet de l'immersion à 50°C [119]

## V.2 Évolution des propriétés mécaniques

L'action de l'humidité sur le comportement mécanique des matériaux composites est très complexe. En effet, les effets de l'eau sur un matériau à matrice polymère, comme décrits dans la partie IV de ce chapitre, ont des conséquences majeures sur ses propriétés mécaniques de ces matériaux. Divers travaux ont attribué la dégradation à l'endommagement de la matrice, puis la dégradation de l'interface fibre/matrice (délaminage) et finalement la rupture des fibres [25], [120], [121].

La propriété de l'interphase a un rôle primordial dans la résistance au vieillissement humide des composites. Le choix de la nature de la matrice polymère et sa sensibilité à l'humidité, le taux de réticulation et la présence des défauts de fabrication sont des paramètres à prendre en compte pour étudier les composites qui en résultent et leurs durabilités sous immersion dans l'eau.

Cette section est dédiée à présenter les travaux issus de la littérature qui ont abordé cette thématique.

Menail [122] montre dans ses études sur les matériaux composites à résine époxy que la dégradation de la structure est induite par la fragilisation de la structure suite à l'augmentation de la pression osmotique dans les fissures et les défauts [76], [123].

Castaing et al. [64] ont mis en évidence l'effet du délaminage résultant de l'effet osmotique sur les propriétés mécaniques des stratifiés polyester insaturé/fibres de verre « ortho » et « iso ». Ils en ressortent qu'après 5000 heures d'immersion dans l'eau distillée à une température de 60°C, les matériaux « ortho » perdent environ 60% à 90% de leurs propriétés initiales alors que pour une structure « iso », la perte enregistrée a été en moyenne de 30% à 40%.

Assarar et al.[123] reportent dans leurs études sur un matériau composite verre/époxy une diminution de la rigidité de 10% et de la contrainte à la rupture de 25% après seulement 40 jours en immersion à température ambiante. Ces auteurs ont conclu suite à des analyses par émission acoustique (Figure I. 37) que la fragilisation de la zone interfaciale est le mécanisme majeur responsable de cette dégradation.

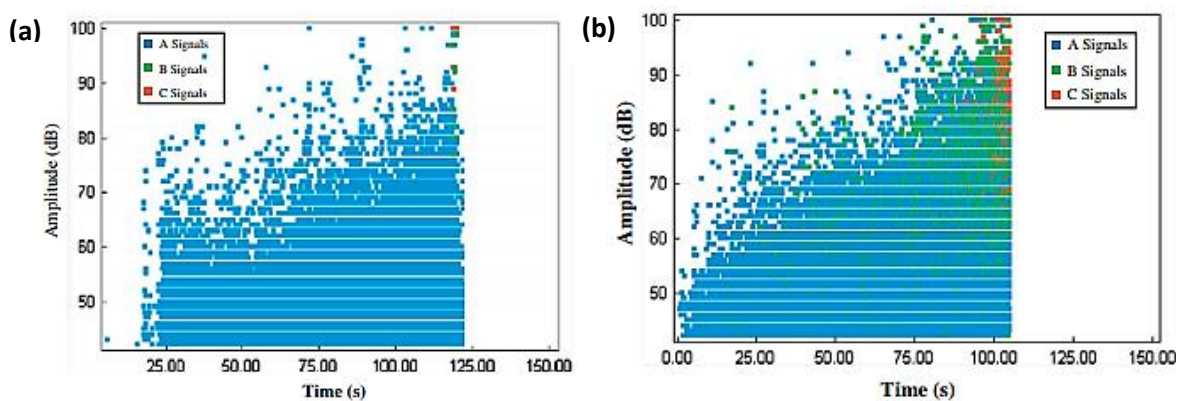


Figure I. 37: Amplitude des signaux de l'émission acoustique en fonction du temps de la traction des composite à fibres de verre, (a) Non vieilli, (b) Après 40 jours de vieillissement.

Le signal A représente l'endommagement matriciel, le signal B est la décohésion interfaciale, et le signal C correspond à la rupture des fibres de verre [123]

Quant à Boukhoulou [124], il a montré que pour les stratifiés polyester/verre, le vieillissement améliore l'adhésion entre la fibre et la matrice. Il a déduit que la zone de délaminage a diminué après le vieillissement conduisant ainsi à une augmentation de la déflexion des plaques stratifiées et une diminution de la force d'impact.

De leur côté, Redjel et Djeghader [125] ont étudié l'effet du temps d'immersion dans l'eau de mer des polyesters renforcés par des fibres de verre courtes et orientées aléatoirement sur la tenue en fatigue. Les résultats montrent une grande dispersion au niveau de la durée de vie en traçant les courbes de Wöhler (Figure I. 38-(a)). Ils attribuent cette dégradation au décollement

des fibres par délaminage suite à la microfissuration de la matrice qui sont de plus en plus marquant que le temps de vieillissement est important (Figure I. 38-(b)).

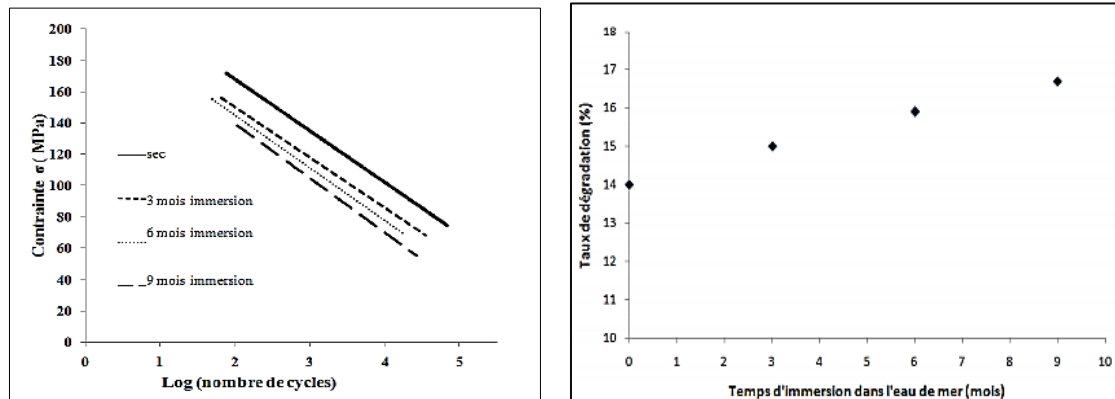


Figure I. 38: (a) Courbe de Wöhler pour les 4 temps d'immersions, (b) Variation du taux de dégradation en fonction de temps d'immersion en eau de mer [125]

Jones et al [126] ont montré, sur les composites verre/époxy immergés dans l'eau bouillante, que la résistance de fatigue en flexion est beaucoup plus importante que le chargement de fatigue en traction.

Dans ses études sur les composites vinylester/fibre de verre vieilli dans l'eau salée à 65°C, Bagonluri [127] a conclu qu'à court terme, la rupture des composites due à l'évolution des endommagements par fatigue est indépendante du taux d'humidité absorbée. Mais à long terme, le vieillissement semble affecter les performances en fatigue.

Cependant, Patel [128] a comparé l'endommagement du matériau composite époxy/carbone vieilli à 85% HR et non vieilli. Il a montré qu'il n'y a pas d'influence importante de l'humidité sur l'endommagement de ces matériaux vu que pendant la fatigue, la variation de la densité de fissures transversales est légèrement plus faible pour la structure vieillie.

Dewimille [82] s'est intéressé dans ses études sur des composites unidirectionnels verre- époxy à suivre l'évolution des propriétés mécaniques en flexion à différentes températures et taux d'humidité absorbée. Il a remarqué que la chute de la résistance en flexion pour des échantillons vieillis à 80°C et 100 °C est proportionnelle au taux d'humidité absorbée (entre 1.6 % et 1.8 %) par rapport à une très faible diminution enregistrée à 0.5 % d'humidité. Ceci a été expliqué par le fait qu'il faut atteindre une quantité d'eau suffisante au cœur de l'échantillon ce qui va causer des ruptures par cisaillement responsable à la diminution des propriétés en flexion.

D'autres études menées par Peyser, Duigou et Rouch [61], [88], [129] ont souligné l'effet de la plastification du matériau par une augmentation de la déformation à la rupture, mais, en



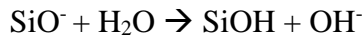
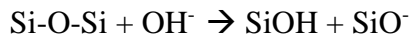
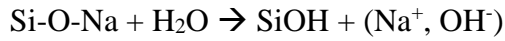
revanche une diminution du module élastique et de cisaillement ainsi que de la contrainte à la rupture.

Dans le cas du polyester insaturé isophtalique, Apicella [130] montre qu'après 50 jours de vieillissement en immersion à 23°C, le module d'élasticité n'a pas été affecté. Cependant elle a remarqué une baisse de 32% au niveau de la résistance à la rupture. A 90°C et après uniquement 15 jours de vieillissement, elle a enregistré une baisse d'environ 60% au niveau du module d'élasticité et d'environ 45% au niveau la résistance à rupture. Cet auteur explique que l'augmentation de la température entraîne des modifications structurales importantes qui affectent directement ces propriétés. En effet, plus la température du conditionnement est proche de la température de transition vitreuse du matériau, plus la mobilité des chaînes qui le constitue augmente. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux favorise l'apparition des volumes libres entre les chaînes macromoléculaires [131]. Sous sollicitation mécanique, ce changement d'état se traduit par un assouplissement du matériau et une augmentation au niveau de la déformation à rupture.

Toutefois, Springer [132] observe une élévation du module d'élasticité des composites vinylester et polyester renforcés par des fibres de verre au début vieillissement, suivie d'une perte quasiment faible. Il attribue cette augmentation à la présence du phénomène de post-réticulation des chaînes moléculaire qui rigidifie la structure. D'autre part, il relève une diminution de la contrainte à la rupture qui l'a attribué à la présence des phénomènes irréversibles étant donné que les propriétés initiales du matériau n'étaient pas recouvertes après séchage.

Dans ses travaux sur les polyesters insaturés isophtaliques, Gautier [70] enregistre une perte de la résistance à la rupture de 75% après 240 heures et 2000 heures de vieillissement dans l'eau à 100°C et à 70°C respectivement. Ils attribuent cette perte à l'amorçage et à la propagation des fissures dans le matériau. Ils démontrent qu'il existe une relation de type linéaire entre la diminution de la résistance à la rupture et l'augmentation de la longueur de fissure. D'autres auteurs [133], en étudiant le même type de matériau, ont conclu que la perte des propriétés peut être associée à la dégradation chimique du polymère par hydrolyse, ou à la dégradation physique par la formation des cloques.

Suite à l'éventuelle dégradation de la zone interfaciale, les fibres de verre sont ainsi fragilisées ce qui va entraîner leurs fissurations et leurs dégradations par l'attaque humide. Cette dégradation peut être détectée par une analyse du milieu d'immersion. En effet, l'eau dégrade la fonction silice comme suit [134] :



Cet échange ionique génère des contraintes de traction au niveau de la surface de la fibre conduisant ainsi à sa rupture (Figure I. 39).

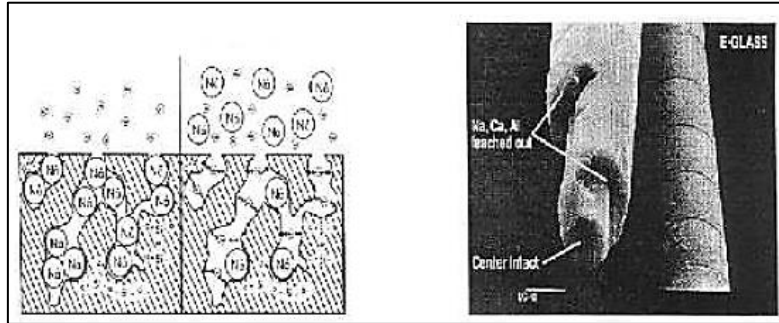


Figure I. 39: Dégradation des fibres de verre par attaque hydrolytique [134]

## VI. Couplage vieillissement / endommagement mécanique

Diverses études ont analysées l'effet du vieillissement sur l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux composites. Cependant, peu d'entre elles se sont intéressées au couplage pour étudier leurs durées de vie.

Camino [135] a mis en évidence une relation exponentielle qui décrit la diminution du module élastique dans les SMC suite à la diffusion de l'eau. Cette relation est donnée par l'équation suivante :

$$E_0 = E_{00} \exp(-k_g C_w) \quad \text{Equation I. 27}$$

Où  $E_0$  et  $E_{00}$  sont respectivement le module élastique à l'état sec et humide déterminés par une Analyse Dynamique Mécaniques (DMA) ou à travers des essais de traction,  $C_w$  est la concentration de l'eau dans le matériau et  $k_g$  est la constante d'hydrolyse.

Bellenger [109] a étudié l'évolution du module de cisaillement à l'état caoutchoutique en fonction de la concentration des chaînes cassées dans le cas de la résine polyester insaturé comme le montre la Figure I. 40. Elle a montré que le plus le réseau est dégradé plus le module diminue.

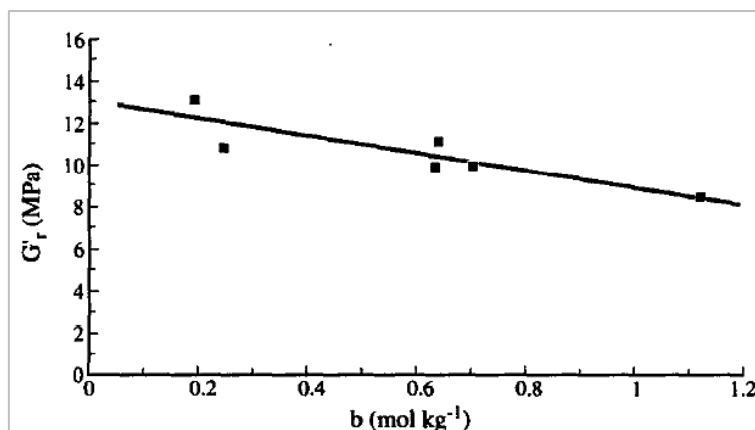


Figure I. 40: Évolution du module de cisaillement caoutchoutique ( $G_r$ ) en fonction la concentration des chaînes cassée ( $b$ ) dans le réseau polyester-styrène [109]

Deroine [78] s'est intéressé à traiter la cinétique des coupures de chaînes dans les PLA en se basant sur une approche mécanistique. Il a établi une relation qui met en évidence l'évolution de la masse molaire ( $\overline{M}_n$ ) au cours du vieillissement humide dans l'eau en partant du principe du mécanisme d'hydrolyse des groupements ester. Cette entité, qui correspond à une propriété physico-chimique, est ensuite couplée à la déformation à la rupture. Les résultats obtenus montrent une relation linéaire entre ces deux paramètres jusqu'à une valeur critique de  $\overline{M}_n$  où une rupture de pente est observée (Figure I. 41).

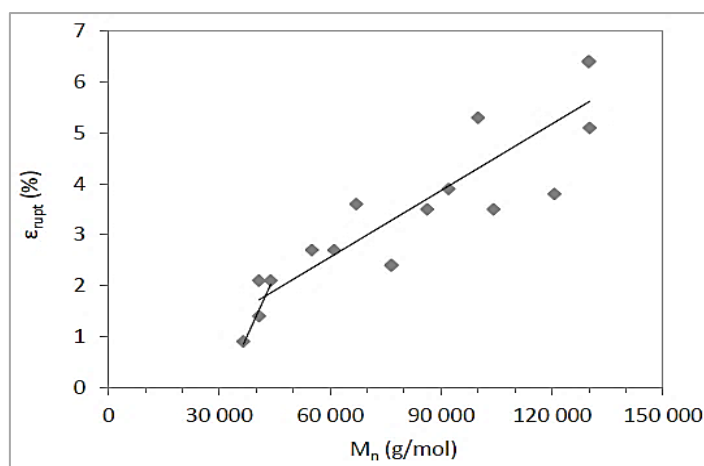


Figure I. 41: Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ) [78]

Il a attribué le changement au niveau de la pente à la dégradation et à la fragilisation du PLA qui annonce la limite d'utilisation de ces matériaux. Il a conclu qu'il est possible d'estimer la durée de vie des PLA en se basant sur ce critère. Ce dernier est donné par l'équation suivante :

$$t_f = \frac{1}{k_1} \frac{1}{[eau]} \frac{c_f}{DP_0 f}$$

Equation I. 28

Avec :

$t_f$  la durée de vie

$k_1$  constante de vitesse d'hydrolyse

$[eau]$  concentration en eau

$c_f$  nombre de coupure de chaînes à la fragilisation

$DP_0$  degré de polymérisation moyen en nombre initial

$f$  nombre de groupement hydrolysable par unité constitutive répétitive (UCR)

D'autre part, dans ses études sur les matériaux thermoplastique, Meftah [22] a établi une relation directe entre l'endommagement en quasi-statique et le produit d'oxydation (groupe carbonyle) comme montré dans la Figure I. 42-(a). Ce couplage a permis d'identifier un critère local au niveau de l'endommagement interfacial qui est affecté par le produit d'oxydation Ce critère est donné par :

$$df = 1,1066 \ln([CO]) + 25,664$$

Equation I. 29

Avec

$df$  la cinétique d'endommagement interfaciale

$[CO]$  est la concentration en groupe carbonyle

La Figure I. 42-(b) montre l'évolution de la cinétique d'endommagement à l'interface fibre/matrice en fonction de la variation de la concentration des carbonyles.

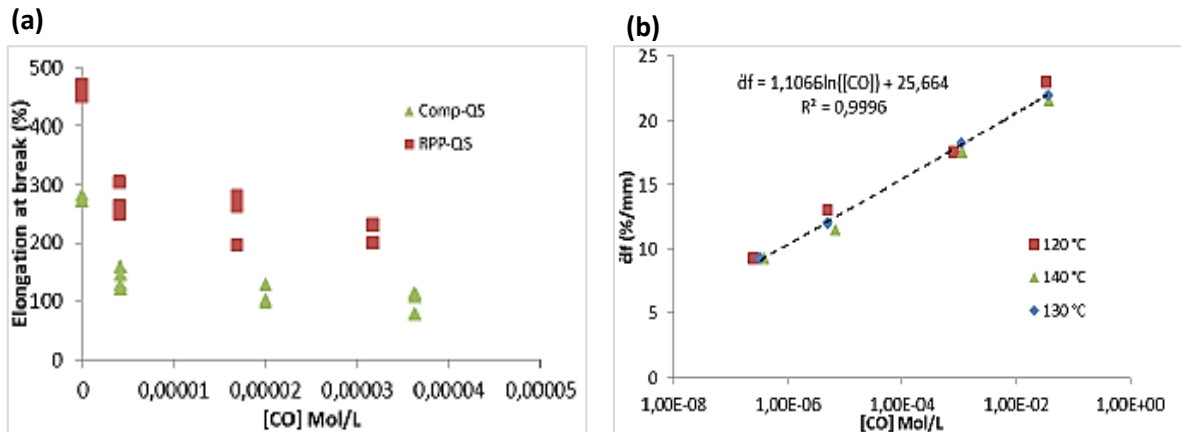


Figure I. 42: Couplage endommagement mécanique/vieillesse sous chargement quasi-statique, (a) évolution de la contrainte à la rupture et (b) évolution de la cinétique d'endommagement interfacial en fonction de la concentration des groupes carbonyle [22]

### Méthodologie de travail

L'analyse du couplage vieillissement humide / endommagement mécanique par sollicitation en traction monotone et en fatigue est l'objectif primordiale de cette étude.

Ce travail vise à étudier l'évolution de la durée de vie des composites SMC soumis à des conditions hygrothermiques puis à des endommagements par fatigue.

Pour aboutir à une description réaliste de la dégradation des structures en SMC utilisées dans les hayons des automobiles, on propose la démarche suivante :

La première partie de cette étude est dédiée à la caractérisation du matériau composites SMC polyester insaturé/verre à l'état vierge. Dans ce but, deux échelles d'étude ont été choisies: l'échelle microscopique pour étudier l'aspect morphologique du matériau, et l'échelle macroscopique afin d'évaluer ses propriétés mécaniques.

L'environnement et les propriétés initiales des matériaux composites jouent un rôle prépondérant dans l'évolution des endommagements lorsqu'ils sont exposés à l'humidité. Dans ce cadre, des tests de vieillissement sont réalisés pour suivre l'évolution du comportement du composite SMC exposé aux conditions humides.

Différentes sources de dommages influencent le comportement des composites en immersion: la sorption d'eau, la température, la fatigue mécanique et la combinaison de plusieurs de ces phénomènes [136].

De nombreuses études se réfèrent au rôle de l'eau sur l'évolution des propriétés mécaniques des composites à fibres de verre. Ces études peuvent être classées en trois approches conceptuelles. La première repose sur les mécanismes de pénétration de l'eau (cinétique de diffusion), la seconde concerne la surveillance de la dégradation morphologique de la structure et la troisième approche traite de la diminution des propriétés mécaniques par rapport à l'état initial [137]. La méthodologie adoptée dans ce travail applique ces trois approches et concerne la caractérisation du comportement des composites SMC en immersion dans l'eau distillée à différentes température et soumis, ensuite, à des sollicitations mécaniques.

La partie finale porte sur la modélisation du couplage. Elle vise à prédire la durée de vie des SMC après un temps et une température de vieillissement donnés. Ceci est établi en se basant sur deux modèles. Un premier modèle pour décrire la diffusion de l'eau dans le SMC et un deuxième modèle pour prédire la variation des propriétés mécanique en fatigue.

## **Conclusion**

Les composites SMC sont des matériaux très complexes. Cette complexité est liée à la non-homogénéité de ses constituants (fibres et matrice) et aux différents facteurs qui interviennent pendant la phase de l'élaboration des pièces.

Selon le processus de fabrication des composites SMC, le matériau final présente une répartition non homogène des porosités, des épaisseurs peu variables et une distribution des fibres plus importante dans des zones que dans d'autres, etc. Il est à noter que la présence des porosités dans le matériau réduit ses propriétés mécaniques et peut même intervenir sur la modification du comportement diffusif.

Les composites à base de matrice organique interagissent avec le milieu extérieur (humidité et température) à travers le composant hydrophile (la matrice). Les fibres de verre sont considérées comme des composants hydrophobes.

L'absorption de l'humidité par la matrice entraîne des changements dans la morphologie du matériau. Les contraintes causées par ces changements sont les premières responsables de l'apparition des microfissures et leurs propagations dans la matrice et dans la zone interfaciale. Tous ces effets, qui sont à l'origine du procédé de fabrication et de l'environnement, peuvent engendrer une dégradation irréversible avant la durée de fin de vie prévue du matériau.

Pour cette raison, l'étude du vieillissement des composites SMC apparaît importante pour prévoir le comportement à long terme des pièces de structure lors de leurs mises en service.



# *Chapitre II*

## *Matériau*

*et*

## *Méthodes de caractérisation*



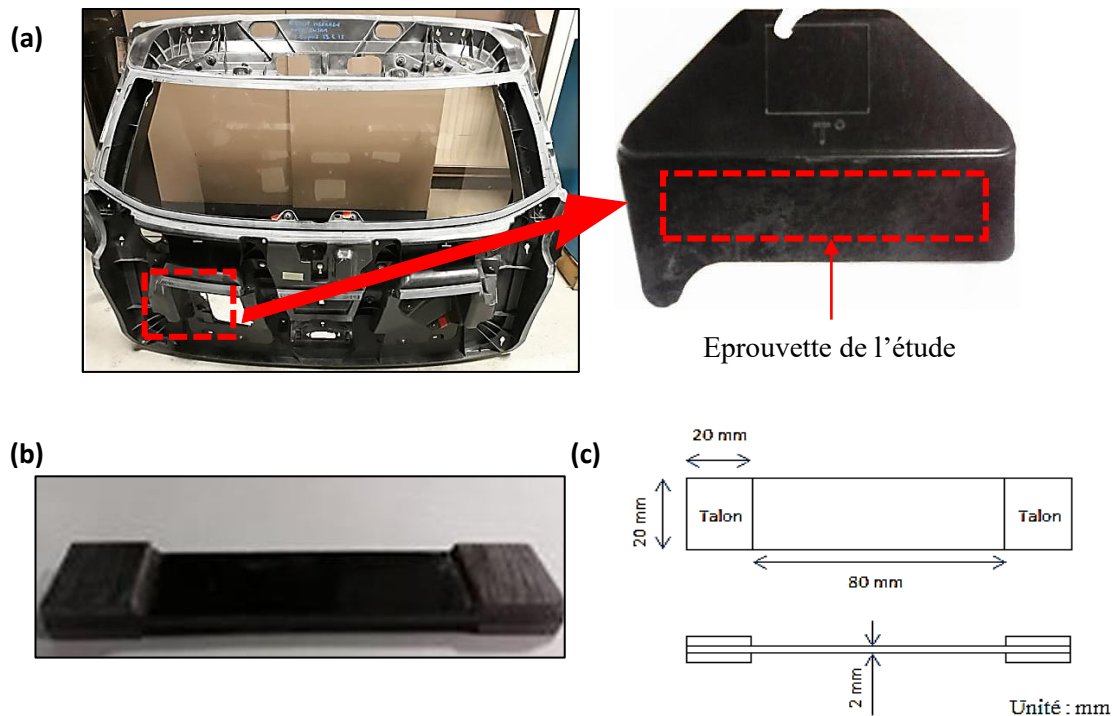
## **Introduction**

Ce chapitre a pour objectif de décrire le matériau de cette étude et de présenter les techniques d'analyses utilisées pour le caractériser. Dans un premier temps, une étude de la microstructure du matériau composite SMC est réalisée pour définir son état initial de référence avant de le conditionner en vieillissement humide. Ensuite, une caractérisation de son comportement mécanique initial est présentée en détaillant les techniques d'analyses mises en jeu lors des essais.

### **I. Échantillonnage**

Le matériau d'étude est fourni par l'entreprise «Faurecia». Ce dernier est de type SMC à matrice polyester insaturé. Il est chargé par 37% des particules de craie ( $\text{CaCO}_3$ ) et renforcé par 28% des fibres de verre courtes. Le renfort se présente sous forme de mèches de fibres contenant chacune environ 200 fibres de diamètre  $15\mu\text{m}$  et disposées de façon aléatoire dans le pré-imprégné.

Les échantillons destinés aux essais mécaniques et physico-chimiques ont été découpés de la même zone à partir des plaques extraites directement du Hayon SMC (Figure II. 1-(a)) pour éviter la dispersion des résultats. La longueur utile des échantillons est de 80 mm tandis que la largeur est de 20 mm. L'épaisseur moyenne est de  $2 \pm 0.2$  mm (Figure II. 1-(c)). Des talons en composite SMC ont été collés de part et d'autre de l'éprouvette comme le montre la Figure II. 1-(b).



*Figure II. 1: (a) éprouvette de l'étude découpée du Hayon SMC, (b) forme et (c) dimensions des éprouvettes de l'étude*

## II. Caractérisation de la microstructure type

L'utilisation des matériaux composites est généralement conditionnée par la capacité du constructeur à dimensionner les différentes structures automobiles sous des chargements souvent complexes comme par exemple la fatigue et le crash. Néanmoins, les procédés de mise en forme de ces matériaux mettent en évidence un écoulement de la matière qui, finalement, conditionne la microstructure de la pièce. Dans la pratique, une pièce en composite SMC présente souvent une microstructure variable d'une pièce à une autre suite à la compression à chaud du pré-imprégné.

### II.1 Analyse qualitative de la microstructure

Il est de première importance de déterminer les échelles d'étude pour analyser la microstructure du matériau, notamment la notion du VER (Volume Élémentaire Représentatif) énoncé par Hill [138]–[140]. Différentes études issues de la bibliographie se sont intéressées à mieux définir le rôle de cette première étape dans la caractérisation des matériaux à caractère hétérogène [141]–[143].

Une représentation du matériau à l'échelle macroscopique sur quelques dizaines de millimètres ne permet pas de prendre en compte le rôle des différents constituants. Ainsi, il est nécessaire de définir une échelle plus fine telle que l'échelle mésoscopique ou l'échelle microscopique [33], [143].

Dans le cas d'un matériau composite de type SMC, Jendli [32] a défini l'échelle mésoscopique au niveau des mèches de fibres (de l'ordre de quelques millimètres), et l'échelle microscopique au niveau des fibres, des porosités et des particules de charges.

Le passage d'une échelle à une autre dans la caractérisation du comportement mécanique des composites permet non seulement d'établir un lien entre les phénomènes locaux (l'échelle des constituants) et le type de chargement appliqué (l'échelle de la structure), mais aussi de choisir et valider les approches proposées [143]. D'où la nécessité de bien définir le Volume Élémentaire Représentatif (VER).

Un VER doit contenir les différentes échelles à considérer dans l'étude, ou autrement dit toutes les hétérogénéités présentes dans la microstructure (porosités, orientation des renforts et leurs distributions).

### **II.1.1 Tomographie X**

La micro-tomographie à rayons X est une technique d'analyse tridimensionnelle de la structure interne des matériaux. Elle est très utilisée dans le domaine des matériaux composites pour évaluer quantitativement et qualitativement la microstructure [144]. Le dispositif expérimental de cette technique est montré dans la Figure II. 2. Les essais ont été réalisés en utilisant le micro-tomographe (MicroXCT-400) du LEM3 à l'ENSAM de Metz.



Figure II. 2 : tomographe à Rayons X

Le principe de cette technique est basé sur la reconstruction d'une image tridimensionnelle à partir d'un nombre fini d'image radiographique (2D). La technique expérimentale consiste à placer l'échantillon (de taille moyennes de  $120 * 10 * 2 \text{ mm}^3$ ) sur un porte échantillon tournant entre une source émettrice des rayons X et une source détectrice sensibles aux photons X. De nombreuses images sont obtenues en faisant tourner l'échantillon. Leurs résolutions dépendent essentiellement de l'angle et du pas de rotation du porte-échantillon. Le rapport entre le nombre de photons incidents et détectés par les sources émettrice et réceptrice respectivement, définit le coefficient d'absorption. Le principe général de cette méthode est illustré par la Figure II. 3.

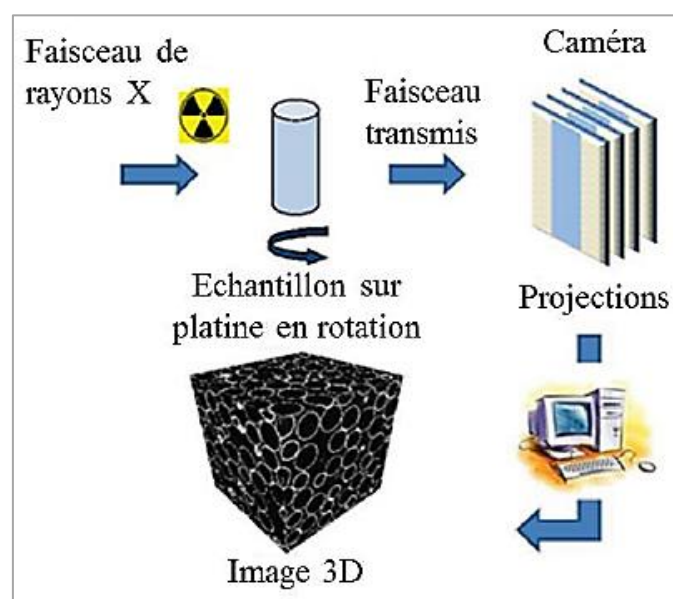


Figure II. 3 : principe de l'analyse par micro-tomographie [145]

Pour les acquisitions actuelles de tomographie à rayons X, la taille du voxel est d'environ 2,3  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est fixée selon l'échelle d'observation envisagée. Dans notre cas, c'est l'échelle de l'interface fibre/matrice. La technique nous permet d'étudier un volume de 6 mm x 6 mm x 2 mm. Les paramètres de la radiographie X sont résumés dans le Tableau II. 1.

Resolution de la caméra	2320 X 2336
Voltage	95 kv
courant	53 $\mu\text{A}$
Taille de voxel	2,3 $\mu\text{m}$
Distance par rapport à la source	30 mm
Zoom	x 22,4

*Tableau II. 1: Les paramètres d'acquisitions utilisés dans les essais de micro-tomographie à rayons X*

L'absorption des photons X est différente dans les régions denses du matériau par rapport aux régions vides contenant uniquement de l'air, ce qui explique l'effet du contraste observé. On distingue donc les porosités (noir), la matrice (gris), les fibres (gris clair) et les particules de craie (blanc). Ainsi, Les images sont enregistrées sous forme de carte de niveaux de gris, fonction de l'absorption des rayons X par les éléments qui constituent le matériau composite. Le logiciel Xact est ensuite utilisé pour effectuer une reconstruction de l'échantillon testé.

Deux zones de chaque éprouvette ont été scannées par rayons X comme montré par la Figure II. 4-(a). Ces zones sont référenciées par le dépôt d'un point de colle sur la partie de l'éprouvette envisagée.

Les images (b) et (c) et (d) de la Figure II. 4 sont des images 2D qui ont été reconstruites par le logiciel Xact suivant les plans (x, y) ; (y, z) et (x, z) respectivement afin de déterminer les dimensions et le taux des défauts présents dans le volume étudié de la structure.



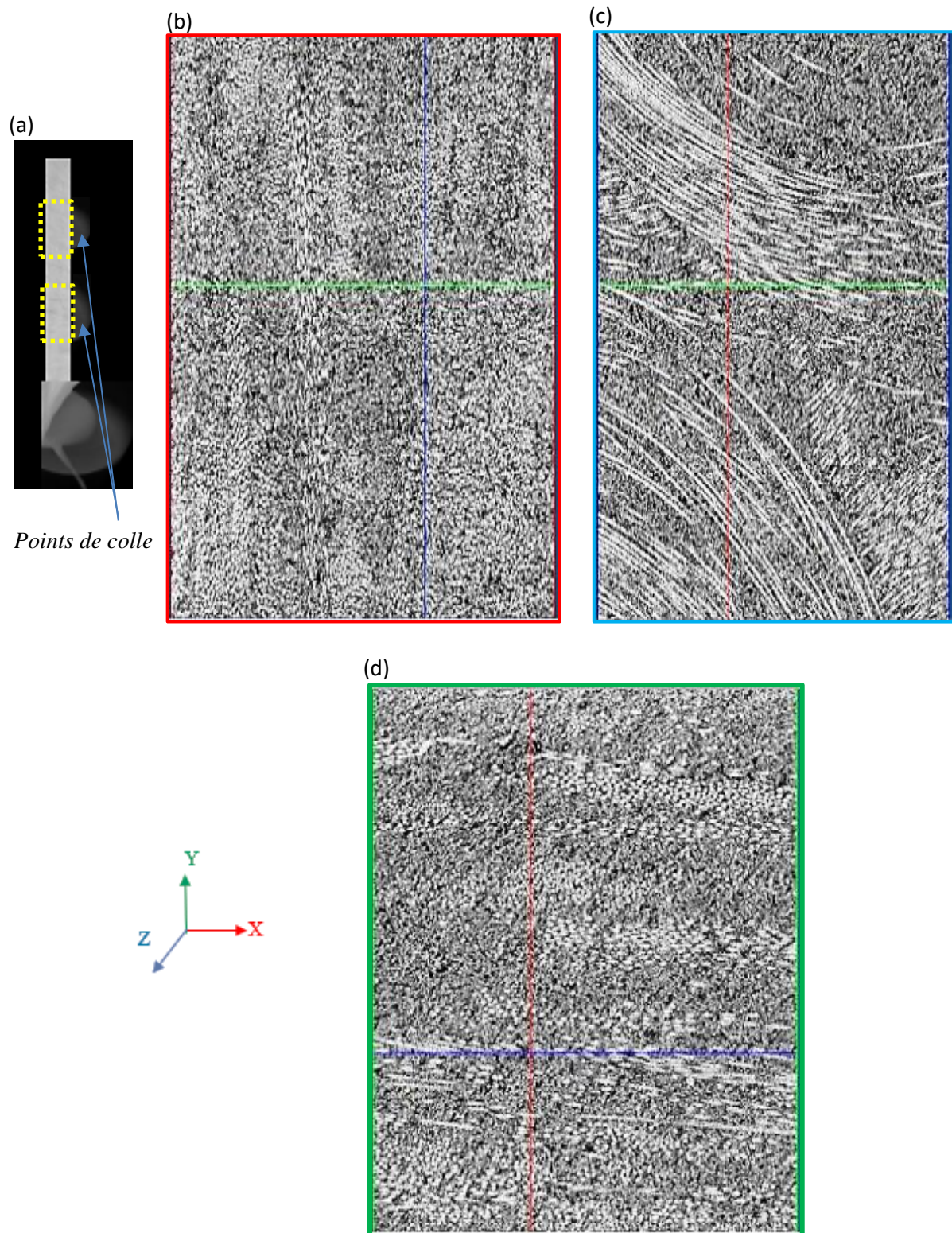
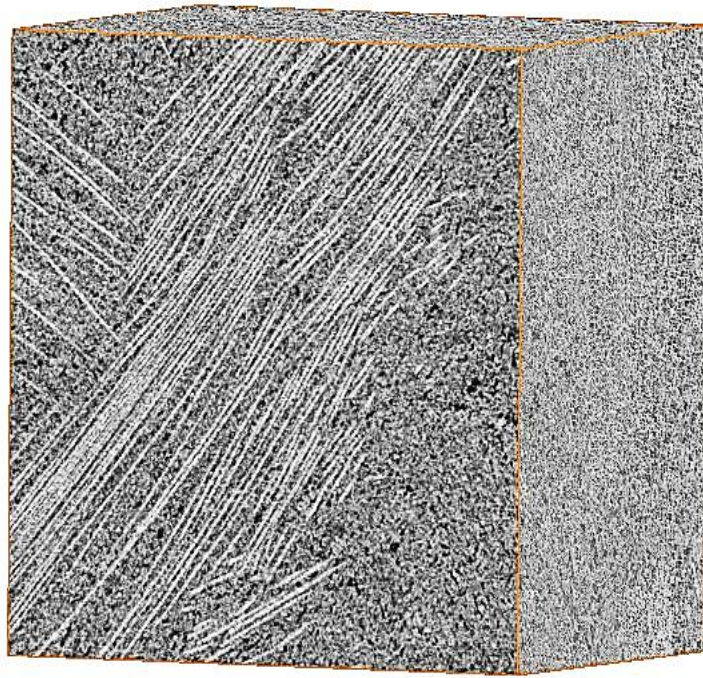


Figure II. 4 : (a) image des zones analysées de l'éprouvette, résultat d'analyse dans le plan (b) (y, z), (c) (x, y) et (d) (x, z) de la partie supérieure de l'éprouvette (encadrée en jaune dans (a))

Ensuite, différents filtres de traitement d'image sont appliqués, à l'aide du logiciel Avizo, pour supprimer le bruit dans les images. Tout d'abord, un filtre médian est utilisé sur les images brutes afin de réduire la contribution majeure du bruit. Un filtre antitaches est ensuite appliqué sur les images de filtres pour éliminer la plupart des bruits d'interférence restants. La reconstruction 3D des images issues de la micro-tomographie donne le résultat illustré par la Figure II. 5.



*Figure II. 5 : image 3D reconstruite d'une partie de l'échantillon (encadrée en jaune dans la figure II.4-(a))*

D'après ces résultats, on constate que les microporosités se localisent essentiellement dans la matrice mais aussi au niveau des mèches de fibres avec une très faible tendance. Ceci a été prouvé par les travaux de Scott [146] et Uhry [147] qui ont montré que les porosités peuvent se localiser dans les mèches et évidemment dans les zones de leurs croisements. Ces défauts présentent souvent une forme circulaire ou elliptique de différentes tailles. La fraction volumique moyenne des défauts a enregistré une valeur de  $6,5 \% \pm 20\%$ .

## **II.1.2 Microscope Électronique à Balayage (MEB)**

Une deuxième analyse microstructurale conduite à partir des images micrographiques est présentée dans cette section.



Les échantillons sont tout d'abord découpés à l'aide d'une scie à ruban. Ensuite, ils sont polis en passant par des papiers de polissage à gros grains (1000 grains par unité de surface) jusqu'à celui à grains fins (4000 grains par unité de surface) pour obtenir un bon état de surface d'observation.

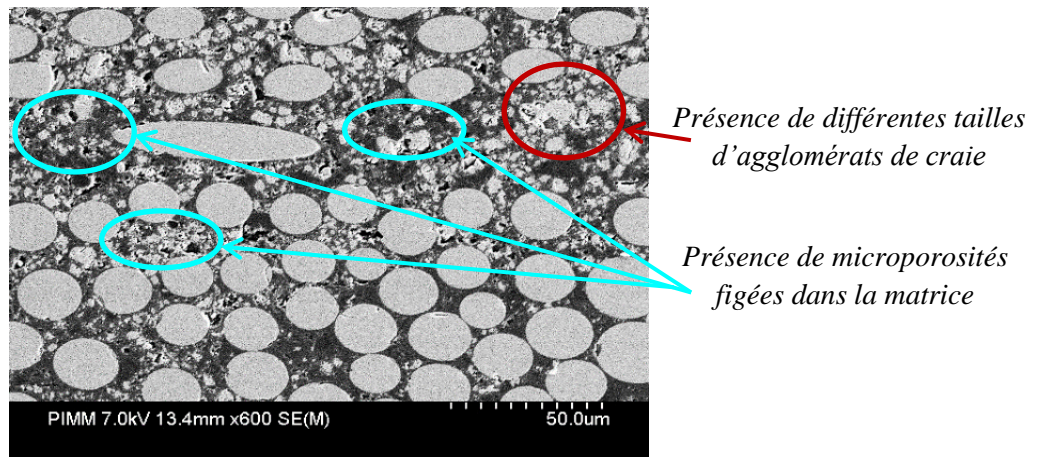
Les observations microscopiques au MEB permettent non seulement d'avoir une idée sur l'aspect microstructural mais aussi de vérifier l'existence ou non des endommagements comme par exemple les microfissures qui peuvent être présentes suites aux manipulations et à la découpe. La Figure II. 6 montre une observation de la microstructure du SMC.



*Figure II. 6 : image microscopique de la structure du matériau d'étude*

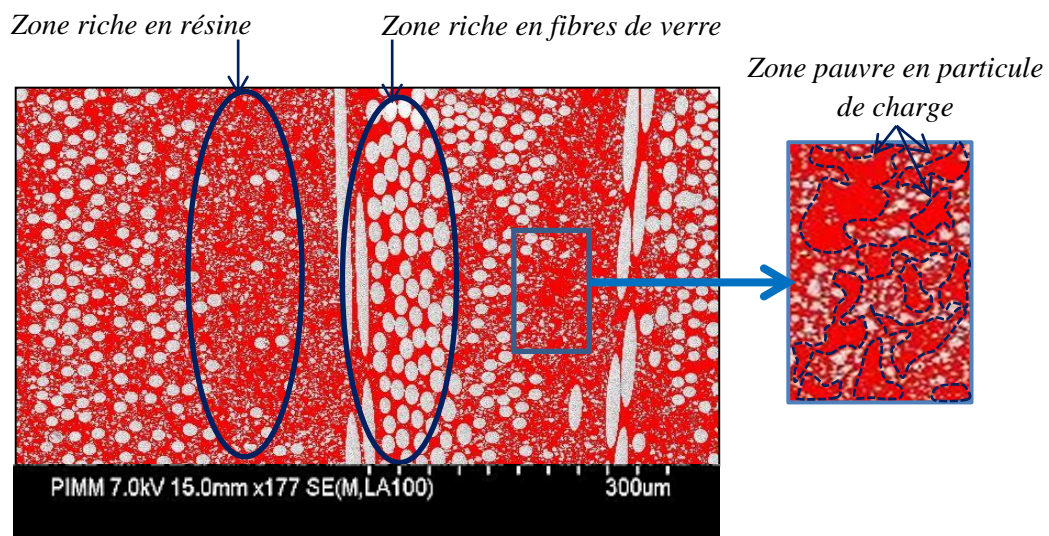
Le composite SMC peut contenir diverses hétérogénéités non désirées qui sont due au procédé d'élaboration [148]. Il s'agit, dans la plupart des cas, de microporosités ou bien de particules de charge minérales sous formes d'agglomérats, comme montré dans la Figure II. 7.





*Figure II. 7 : micrographie obtenue par MEB qui montre la distribution des porosités dans la matrice*

Le procédé de fabrication peut aussi engendrer un appauvrissement en charges minérales et en fibres dans certains endroits favorisant ainsi des régions riches en résines uniquement. Un exemple de cartographie microscopique est donné par la Figure II. 8.



*Figure II. 8 : distribution non-homogène des fibres et des particules de craie*

Les observations de la microstructure au MEB montrent des formes elliptiques plus ou moins allongées des fibres et d'autres circulaires. Pour cette raison, une étude sur l'orientation des fibres est présentée dans la section suivante.

## II.2 Analyse quantitative de la microstructure

### II.2.1 Détermination de l'orientation des fibres de verre

La caractérisation quantitative de l'orientation des fibres a été réalisée par deux méthodes différentes :

- ✓ Technique ultrasonore.
- ✓ Observation microscopique.

#### II.2.1.1 Mesures ultrasonores

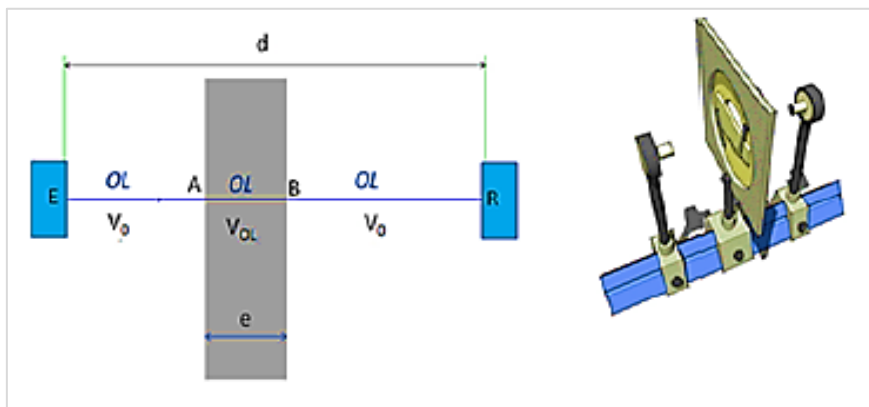
Cette technique vise à déterminer l'anisotropie existante dans le matériau. Elle consiste à immerger, face à face dans l'eau, deux sondes : une émettrice (E) et une réceptrice (R). La distance « d » entre ces deux sondes est connue (mesurée ou imposée) et demeure constante durant toute la manipulation.

Dans un premier temps, il s'agit de mesurer la vitesse de propagation des ondes dans le liquide seul. Pour cela, à l'aide d'un oscilloscope, on détermine le temps  $t_0$  défini comme étant le temps mis par l'onde pour passer de la sonde (E) à la sonde (R). Connaissant la distance qui sépare les deux sondes, on en déduit la vitesse de propagation de l'onde dans l'eau, notée  $V_0$  :

$$V_0 = \frac{d}{t_0}$$

*Equation II. 1*

Dans un second temps, on dispose sur le trajet ultrasonore l'éprouvette d'épaisseur  $e$  à étudier. Cette éprouvette est disposée perpendiculairement au faisceau ultrasonore. Nous mesurons alors, à l'aide d'un oscilloscope, le nouveau temps «  $t_e$  » mis par l'onde pour parcourir la distance « d » entre les deux sondes. Le principe de cette méthode est illustré par la Figure II. 9.



*Figure II. 9 : schématisation du dispositif des mesures par ultrasons*

Le temps «  $t_e$  » est alors égal à :

$$t_e = \frac{d - e}{V_0} + \frac{e}{V_{OL}} \quad \text{Equation II. 2}$$

Où  $V_{OL}$  est la vitesse des ondes longitudinales dans l'échantillon

Finalement, on obtient

$$V_{OL} = \frac{e}{t_e - \frac{d - e}{V_0}} \quad \text{Equation II. 3}$$

Ensuite, on fait tourner l'échantillon d'un angle «  $i$  » (angle d'incidence) pour faire apparaître des ondes transversales (OT), ayant une vitesse  $V_{OT}$ , qui vont se propager en passant par l'échantillon dans une direction «  $r$  » comme illustré dans la Figure II. 10-(a).

Cette direction est déterminée par la loi de Snell Descartes :

$$\frac{\sin(i)}{V_0} = \frac{\sin(r)}{V_{OT}} \quad \text{Equation II. 4}$$

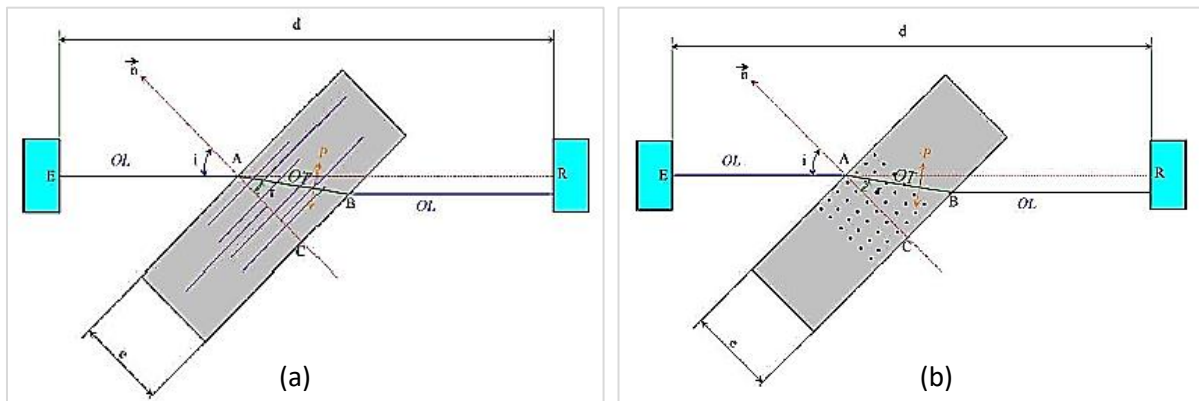


Figure II. 10 : principe de détermination de l'orientation des renforts (a) fibres longitudinales, (b) fibres perpendiculaires

Sur l'oscilloscope, nous lisons le nouveau temps «  $t_e$  » de  $V_{OL}$  entre les deux sondes. En tenant compte des parcours EA et BR qui se font à la vitesse  $V_0$  et le parcours AB qui, lui, s'effectue à la vitesse  $V_{OT}$  (Figure II. 10-(a)). On peut exprimer «  $t_e$  » alors comme suit :

$$t_e = \frac{EA + BR}{V_0} + \frac{AB}{V_{OT}} \quad \text{Equation II. 5}$$

Finalement, Cette dernière relation couplée à celle de Snell Descartes, présentée ci-dessus, nous donne l'expression de la vitesse  $V_{OT}$  :

$$V_{OT} = \frac{e V_0}{\sqrt{e^2 + 2eV_0 (t_e - t_0) \cos(i) + V_0^2 (t_e - t_0)^2}} \quad \text{Equation II. 6}$$

La variation de la vitesse  $V_{OT}$  est directement liée à l'orientation des fibres. Elle est suivie par la rotation de l'éprouvette autour de son axe normal. Si les fibres possèdent une orientation dans le plan de cisaillement (Figure II. 10-(a)), celles-ci donnent naissance à une section de cisaillement plus élevée et donc à des valeurs de  $V_{OT}$  plus importantes. Cependant, si les renforts fibreux possèdent une orientation perpendiculaire comme illustrée dans la Figure II. 10-(b), dans ce cas la vitesse de l'onde et la section cisailée enregistrent des valeurs plus faibles. De ce fait, la variation de la vitesse transversale autour de l'axe normale et par rapport à l'angle de rotation permet la détermination de l'orientation principale des fibres. En outre, un indicateur  $K$  (%), appelé coefficient de biréfringence acoustique, peut être défini à partir de ces essais. Ce coefficient est lié à « l'intensité » d'orientation des renforts et il est donné par la formule suivante :

$$K = \frac{V_{OT \max} - V_{OT \min}}{V_{OT \text{ moy}}} \quad \text{Equation II. 7}$$

Où  $V_{OT \text{ moy}}$  est la valeur moyenne de l'onde transversale,  $V_{OT \min}$ ,  $V_{OT \max}$  sont respectivement la valeur minimale et maximale de la vitesse de l'onde transversale.

Les résultats de la caractérisation par la méthode des ultrasons des composites SMC sont illustrés dans la Figure II. 11. La détermination de l'orientation des fibres au sein de ce matériau a été réalisée sur différentes éprouvettes. Les résultats montrent une orientation privilégiée des fibres de verre aux alentours de 60 ° par rapport à l'axe horizontale de l'éprouvette. Ceci est prouvée par la présence des pics à des angles entre 50 ° et 60 ° et leurs symétriques entre 230 ° et 270 ° correspondant à l'orientation des fibres.

Néanmoins, le coefficient de biréfringence enregistre un appauvrissement relatif en fibres vu que sa valeur ne dépasse pas 8 % comme montrée dans la Figure II. 12.

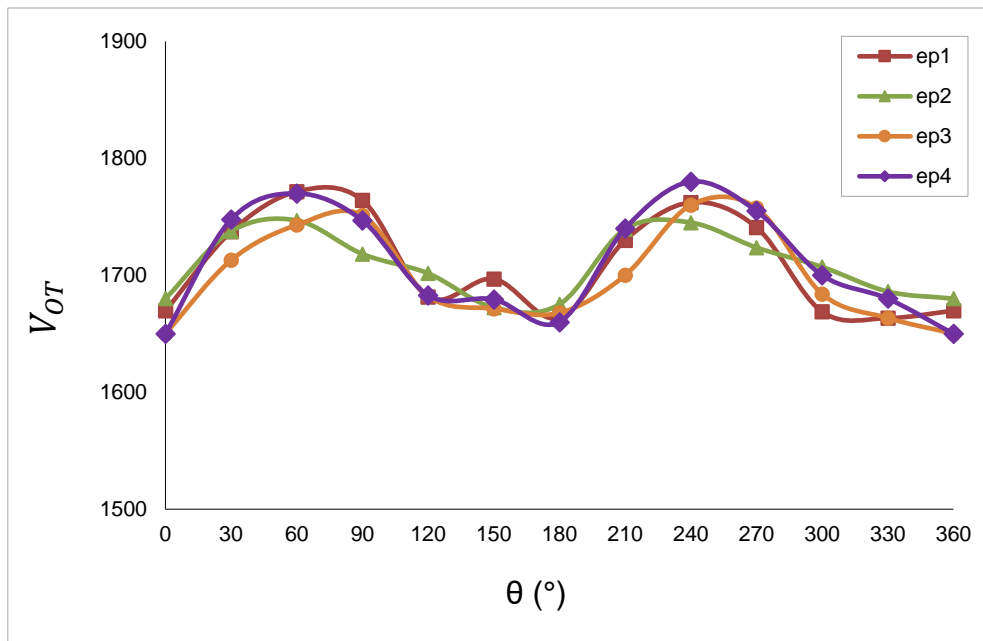


Figure II. 11 : mesure ultrasonore illustrant l'orientation principale des fibres de verre dans le matériau

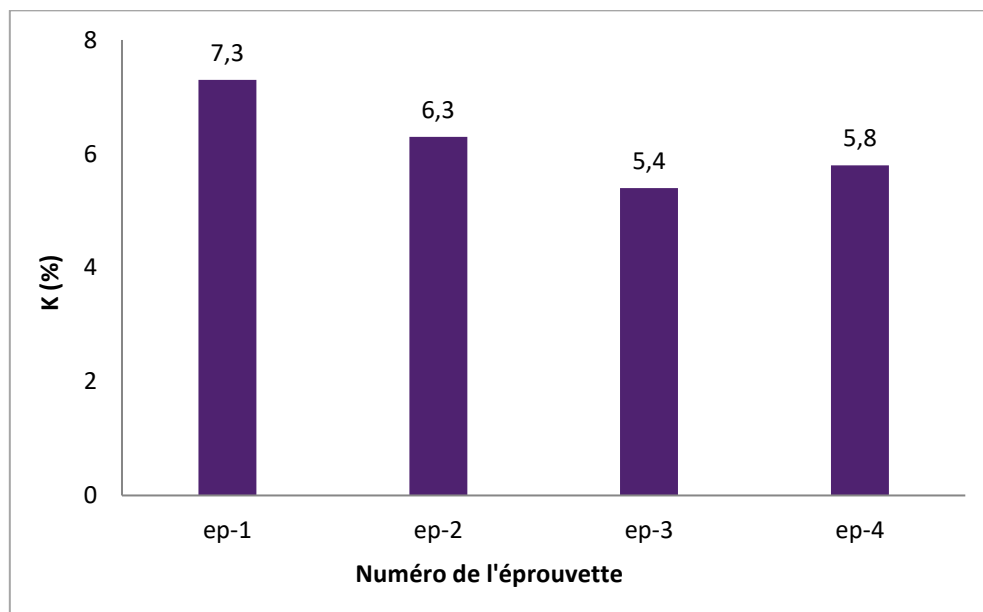


Figure II. 12 : variation de la valeur du coefficient de la biréfringence sur les 4 éprouvettes utilisées

Ces informations sont de première-importance étant donnée la forte dépendance du comportement mécanique à la microstructure pour le dimensionnement des structures en SMC.

### II.2.1.2 Analyse microscopique

La première étape de l'étude quantitative par MEB pour la détermination de l'orientation des fibres est de regrouper quelques micrographies de l'échantillon à étudier.

Il est important de procéder de manière rigoureuse pour mieux estimer la densité et la distribution des fibres dans la structure. Ceci est possible à travers une analyse des images micrographiques représentatives du matériau [9]. Pour ce cela, trois zones différentes (zone 1, zone 2, zone 3) des éprouvettes à étudier, qui correspondent à la surface élémentaire représentative (SER), ont été observées. Chacune de ces trois zones d'observations ont été partagées en des micrographies de tailles environ  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$  pour bien distinguer les différentes orientations des fibres. la Figure II. 13 montre les détails de cette méthode.

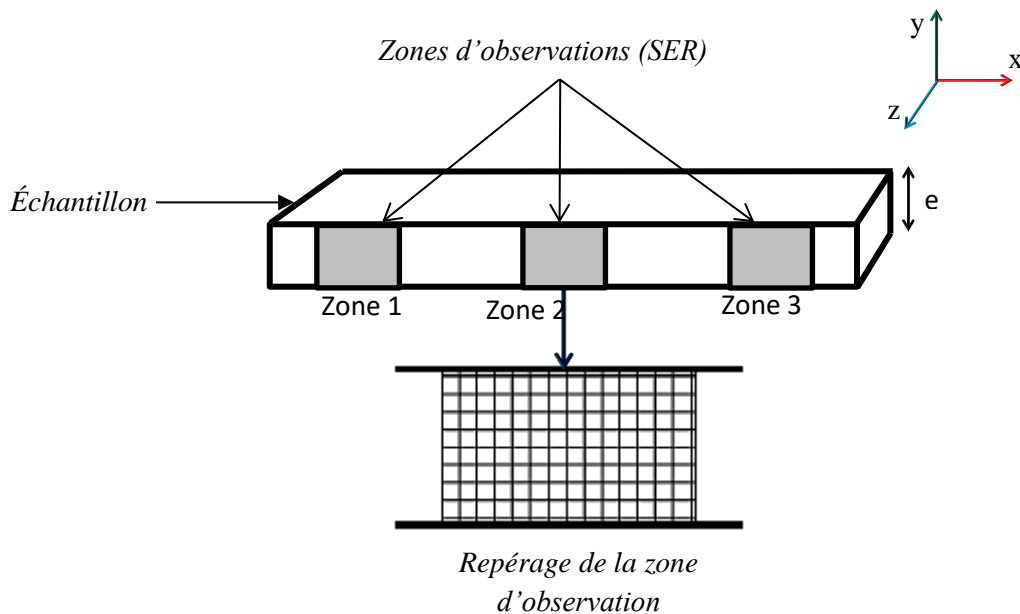


Figure II. 13 : Surface d'observation au microscope tout au long de l'épaisseur de l'échantillon

Puis, par une analyse d'images de la cartographie, on détermine l'orientation des mèches selon le degré d'ellipticité de la surface d'intersection de la fibre appartenant à cette mèche avec la surface d'observation. Ceci est montré par la Figure II. 14.

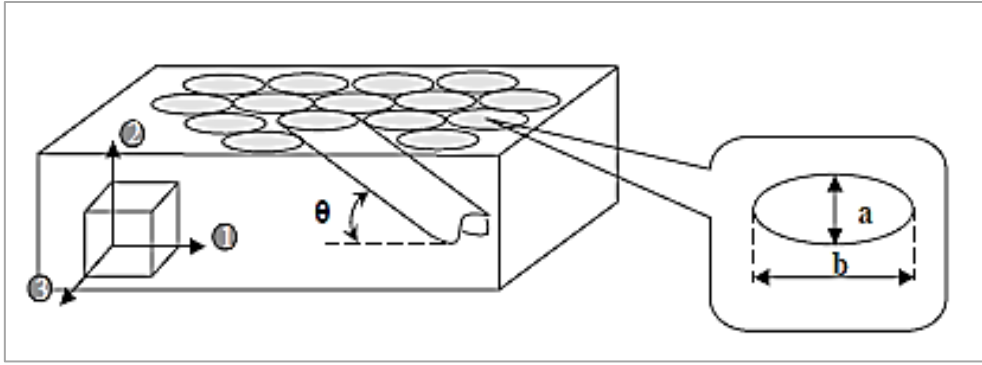


Figure II. 14 : Caractérisation de l'orientation d'une fibre dans le matériau

L'orientation  $\theta$  de la fibre est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \arcsin\left(\frac{a}{b}\right) \quad \text{Equation II. 8}$$

Avec 'a' et 'b' sont les valeurs du petit et grand axe de l'ellipse respectivement et qui peuvent être déterminés par un logiciel de traitement d'image.

Ces manipulations nécessitent une bonne précision qui est généralement tributaire des moyens d'observations et de mesures.

pour des mesures les plus représentatives possibles, il est conseillé de considérer des intervalles de confiance de  $5^\circ$  ou même de  $10^\circ$  [33]. C'est-à-dire, il est plus convenable de traiter la disposition des renforts en famille d'orientation : par exemple f1 :  $[0^\circ-10^\circ]$ , f2 :  $[11^\circ-20^\circ]$ ,... f9 :  $[81^\circ-90^\circ]$ . Par conséquent, il suffit de calculer l'angle d'orientation d'une seule fibre d'une mèche pour dire qu'il s'agit de la même orientation pour toutes les fibres appartenant à la même mèche [17].

Cette méthode a été appliquée sur les différentes mèches de fibres présentes dans le S.E.R comme illustrée dans la Figure II. 15. Cette approche permet de décrire les différentes familles d'orientation et, par conséquent, de représenter la distribution des fibres de verre dans l'échantillon.



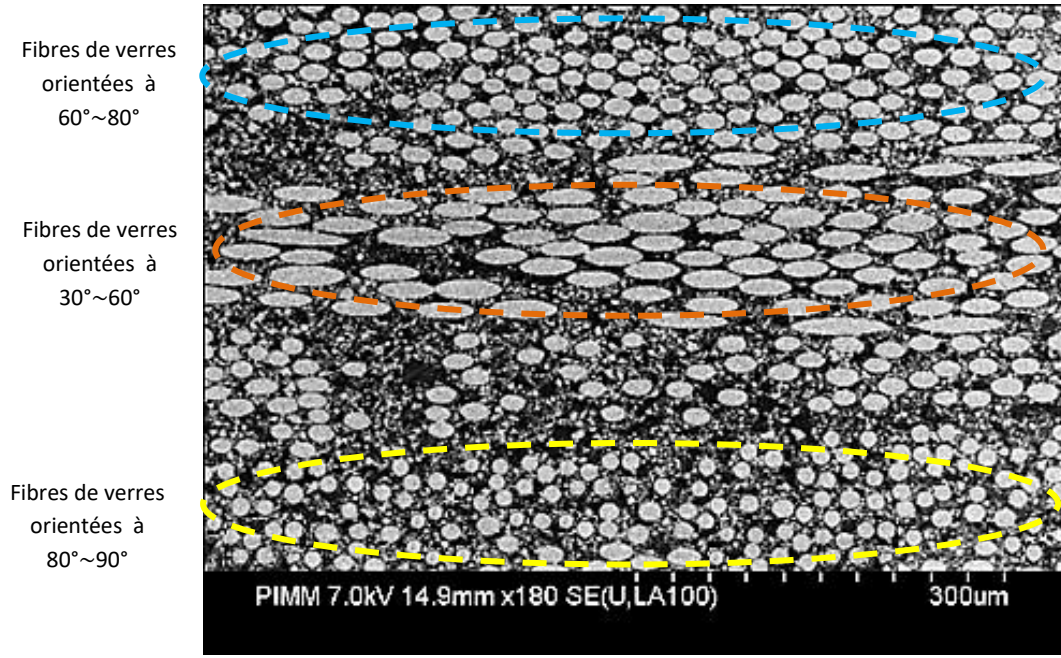


Figure II. 15 : Distribution de la désorientation des mèches de fibres dans le composite SMC

On peut déterminer une fonction de distribution d'orientation des fibres dans le volume de référence (V.E.R) appelée fraction volumique des fibres et notée  $f(\theta)$ .

Cette fraction est définie comme étant le rapport entre le nombre des fibres orientées à  $(\theta)$  et le nombre total de fibres dans le V.E.R. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$f(\theta) = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot s}{S} = \frac{N_1 \cdot f_m(\theta) \cdot s(\theta)}{S} \quad \text{Equation II. 9}$$

Où  $N_1$  et  $N_2$  sont respectivement les nombres de fibres orientées à  $\theta$  et dans une mèche,  $S$  et  $s$  sont respectivement la surface totale (SER) et celle de l'ellipse qui correspond à l'intersection du renfort avec le plan d'observation,  $f_m(\theta)$  est fraction volumique de fibres dans la mèche orientée à  $\theta$ .

Finalement, la fraction volumique totale des renforts fibreux est :  $f = \sum_{\theta} f(\theta)$

La distribution de l'orientation est donc donnée par la formule suivante :

$$\frac{f(\theta)}{f} = \frac{(\text{nombre de mèche à } \theta) \cdot s(\theta)}{\sum ((\text{nombre de mèche à } \theta) \cdot s(\theta))} \quad \text{Equation II. 10}$$

L'analyse décrite ci-dessus conduit alors à définir une distribution de la densité des renforts fibreux dans la SER considéré par rapport à l'orientation  $\theta$ .

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante :



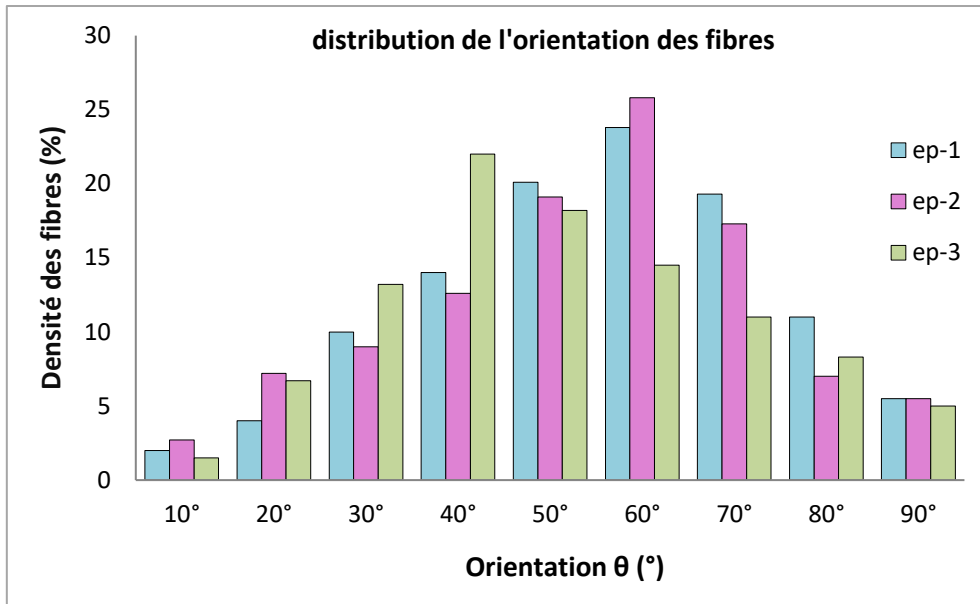


Figure II. 16 : densité des fibres de verre dans le volume élémentaire représentatif du SMC-R

La Figure II. 17 illustre la moyenne de la densité des fibres sur les 3 éprouvettes découpées de la plaque en SMC. L'analyse de ces résultats montre une forte densité d'orientation de fibres aux alentours de  $60^\circ \pm 5^\circ$ .

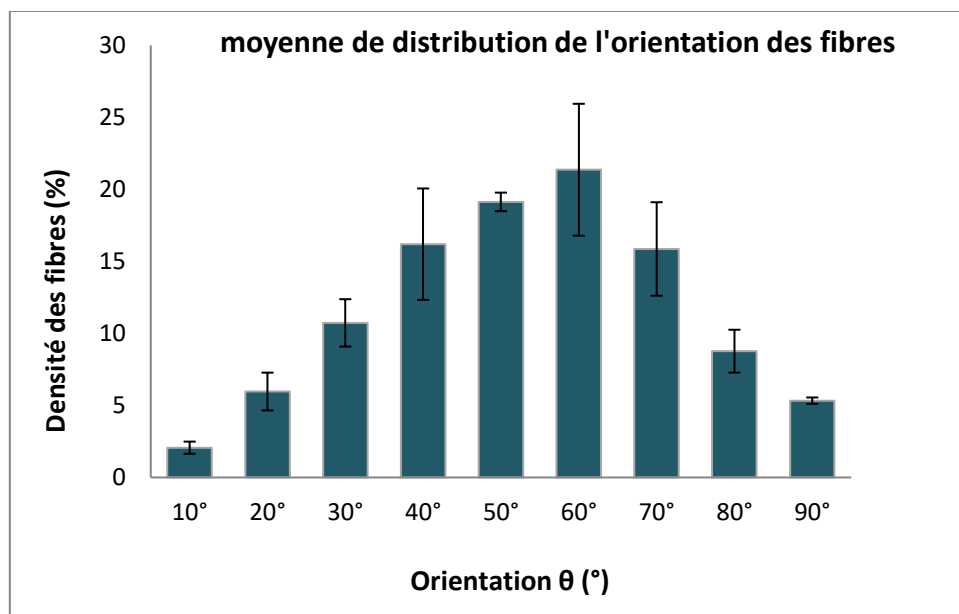


Figure II. 17 : distribution de la moyenne de densité de fibre en fonction de l'orientation

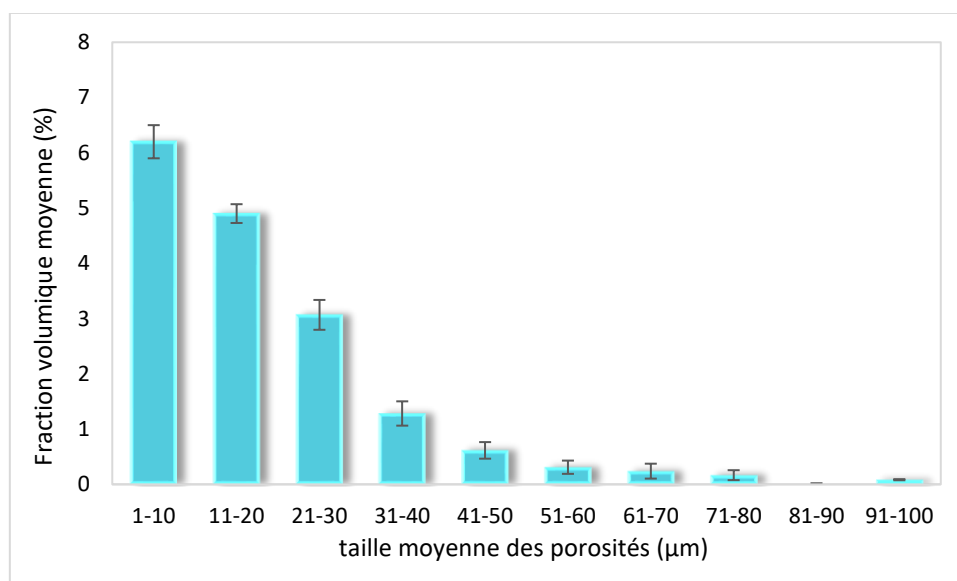
Cette variation d'orientation des fibres est attribuée généralement à leurs réorientations au cours du procédé de moulage sous pression. Cet aspect a été observé par différents auteurs qui ont étudié les matériaux composites SMC [9], [14], [17], [149]. Ceci a été expliqué par le fait que

l'écoulement de la résine entraîne une orientation des renforts fibreux dans des directions privilégiées. Ceci peut conduire à une répartition déséquilibrée des fibres essentiellement aux bords des plaques favorisant, par conséquent, des régions plus riches en fibres que d'autres dans le matériau.

## II.2.2 Détermination du taux de porosités

### II.2.2.1 Etude la micro-tomographie : étude volumique

La Figure II. 7 montre que porosités se présentent souvent sous forme d'une ellipse de tailles variables. Les résultats obtenus par analyse des images issues de la technique de tomographie montrent que la fraction volumique moyenne des porosités enregistre une valeur de  $6,2\% \pm 1\%$  avec une taille moyenne allant de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (cette fraction est la moyenne obtenu sur les deux zones étudiées). D'autres tailles de vides sont aussi présentes mais avec des fractions moins importantes comme montrée dans la Figure II. 18.



*Figure II. 18: évolution de la fraction volumique moyenne des porosités en fonction de leurs tailles dans le SMC vierge*

Il apparait évident de déterminer l'emplacement des porosités au sein du matériau.

La Figure II. 19 présente l'évolution de la fraction volumique moyenne des porosités en allant du cœur de l'échantillon vers sa surface extérieure.

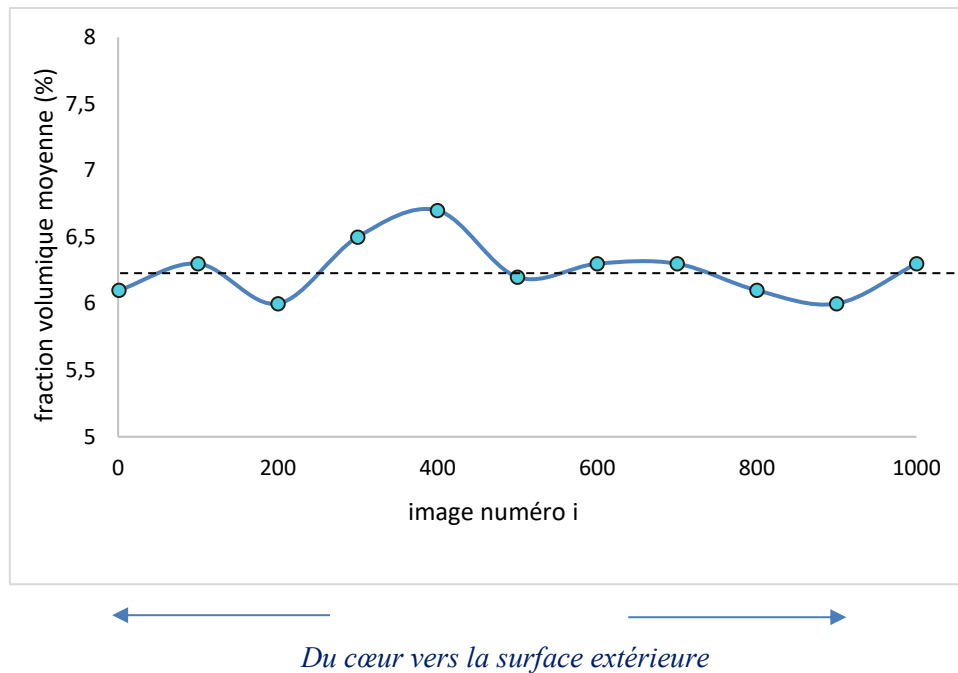


Figure II. 19: évolution de la distribution des porosités au sein du matériau SMC vierge suivant l'épaisseur de l'éprouvette

Ces résultats montrent que les porosités sont disposées d'une façon hétérogène dans toute la structure du matériau. Il s'avère que certaines d'entre-elles sont « débouchantes » et communiquent, directement, avec le milieu extérieur.

#### II.2.2.2 par le MEB : méthode surfacique par traitement d'image

La première étape de la détermination du taux des porosités consiste à regrouper quelques micrographies de l'échantillon à étudier. Le principe montré dans la Figure II. 13 a été appliqué pour cette étude.

Le traitement et l'analyse des images issues des observations microscopiques se déclinent en quatre étapes décrites ci-dessous. Ces étapes ont été appliquées sur chacune des images de la Surface Élémentaire Représentative (SER). Le principe de cette technique est montré par la Figure II. 20.

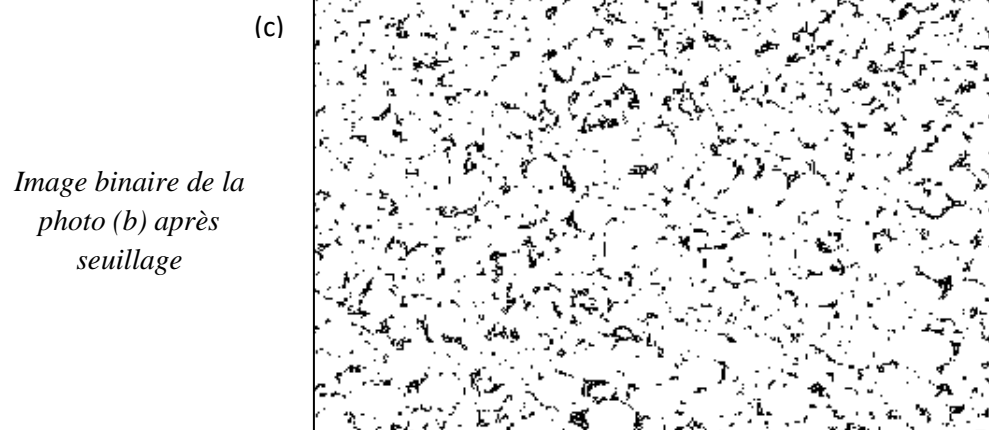
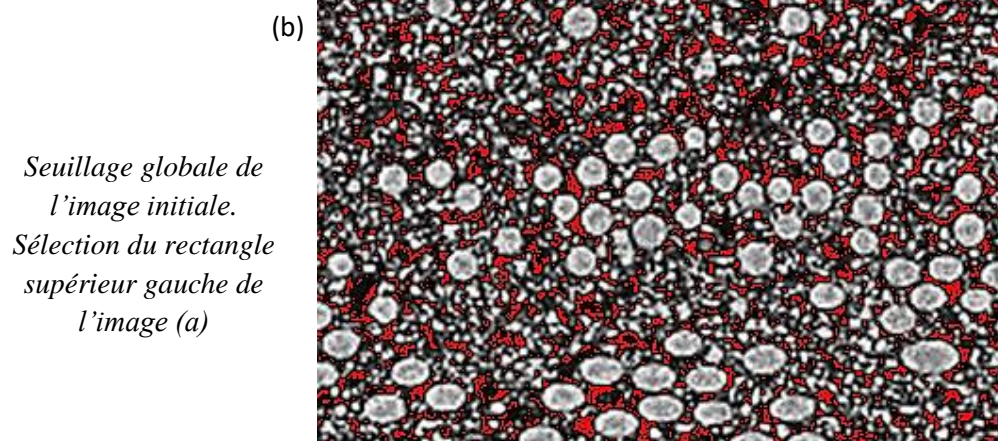
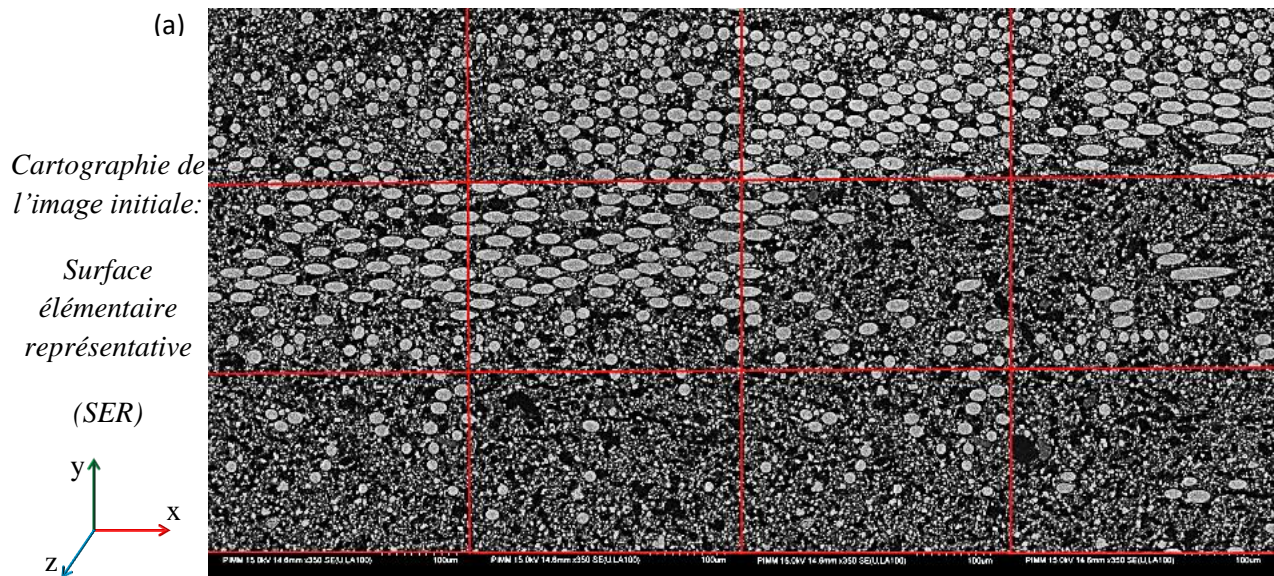


Figure II. 20 : étape de détermination de la distribution de la taille et du taux surfacique des porosités par rapport au plan (X,Y)

1- D’abord, Chaque image de la cartographie est rognée de 50 pixels de chaque côté dans le but de réduire les effets de bords.

2- La deuxième étape consiste à appliquer un seuillage global à chaque image du SER comme montré dans la Figure II. 20–(b) moyennant l’outil « *thresholding* » du logiciel « *image J* ». Le seuillage permet de choisir une valeur seuil de sorte à ce que chaque pixel de l’image inférieur à cette valeur soit considéré comme une classe. Les pixels supérieurs à cette valeur seuil sont considérés comme une autre classe. L’objectif de cette étape est de seuiller les microvides présents en couleur noir dans l’image microscopique initiale.

3- La troisième étape est la transformation de l’image seuillée en une image binaire en noir et blanc comme montré dans la Figure II. 20-(c). L’image obtenue contient les porosités en noirs et les autres éléments du matériau (fibre, matrice et charge) sont montrés en blanc.

4- La dernière étape consiste à effectuer le calcul au moyen de l’outil « *analyse particles* » pour déterminer le pourcentage et la surface moyenne des porosités ainsi que le diamètre de chaque élément trouvé.

Le pourcentage surfacique des microporosités ( $S_{\%}$ ) est obtenu par l’équation suivante :

$$S_{\%} = \frac{S_{porosités}}{SER} * 100 \quad \text{Equation II. 11}$$

Où  $S_{porosités}$  est la surface des porosités,  $SER$  est la surface élémentaire représentative.

L’analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence une distribution des porosités non négligeable dans le matériau SMC. Le tableau suivant résume la taille (diamètre moyen) et le taux surfacique des porosités observées sur les 2 échantillons.

		Taille (µm)	Taux (%)
Échantillon 1	Zone 1	8,11	6,42 ± 0.3
	Zone 2	7,88	7,15 ± 0.4
	Zone 3	7,1	6,92 ± 0.2
Échantillon 2	Zone 1	7.69	6,38 ± 0. 7
	Zone 2	8,38	7,6 ± 0.2
	Zone 3	7,95	7,02 ± 0.5
Moyenne		7.85	7,68 ± 0.4

*Tableau 1: récapitulatif de la taille moyenne et du taux de porosités dans les 2 échantillons suite aux observations microscopiques*

### III. Caractérisation physico-chimique

Dans ce projet, on fait appel à une analyse physico-chimique par deux techniques.

La première technique est l'Analyse Mécanique Dynamique (DMA) pour caractériser les propriétés thermiques du matériau d'étude. La deuxième technique est la Spectroscopie Infrarouge (FTIR) pour suivre l'évolution des liaisons et des groupements au cours du vieillissement hygrothermique.

#### III.1 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La visco-élasticimétrie est une technique très fréquente pour analyser les polymères. Elle permet d'étudier la variation des propriétés mécaniques d'un matériau donné en fonction de la température et/ou de la fréquence du chargement mécanique imposé. Les propriétés viscoélastiques sont obtenues en interprétant la réponse de l'échantillon suite aux sollicitations périodiques sinusoïdales appliquées. Cette réponse se traduit par la modification de la taille des éléments en mouvement (segments de chaînes, liaisons interatomiques).

La déformation appliquée est donnée par :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

*Equation II. 12*



Du fait des phénomènes visqueux qui se produisent dans le matériau, la contrainte qui en résulte présente un déphasage, dénoté  $\delta$ , par rapport à la déformation imposée, son expression est donnée par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Equation II. 13}$$

Le module d'élasticité complexe est donné ainsi par la formule suivante :

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad \text{Equation II. 14}$$

Donc, on déduit les composantes élastiques,  $E'$ , et visqueuses,  $E''$ , du polymère définit aussi par le module de conservation et le module de perte respectivement. Leurs expressions sont données par :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \text{ et } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad \text{Equation II. 15}$$

Le module complexe total est donné ainsi par la somme de deux composantes élastique et visqueuse :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equation II. 16}$$

On cherche à déterminer la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui est donnée par le maximum du pic de  $\tan\delta = E''/E'$ . La température de transition vitreuse est une caractéristique des polymères amorphes. Elle traduit la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Elle dépend essentiellement de la rigidité du squelette moléculaire, du taux de réticulation et de la masse moléculaire.

La température vitreuse du matériau a été déterminée suivant des tests thermomécaniques en flexion 3 points sur la machine DMA Q800. Les échantillons, de forme parallélépipédique et de dimensions  $60 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ , sont soumis à un chargement de 1 N, une amplitude de  $25 \mu\text{m}$  sous une fréquence constante de 1 Hz en présence de l'azote liquide. La température varie de  $(-50^\circ\text{C})$  jusqu'à  $(150^\circ\text{C})$  avec une vitesse d'augmentation de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . La distance séparant les deux mors mobiles est de 17 mm. Afin d'assurer une bonne répétabilité des essais, les vis qui servent à encastrier l'éprouvette ont été serrées avec une clé dynamométrique réglée à 5 daN.m. Le principe de l'essai et le montage adapté à cette étude sont illustrées par la Figure II. 21

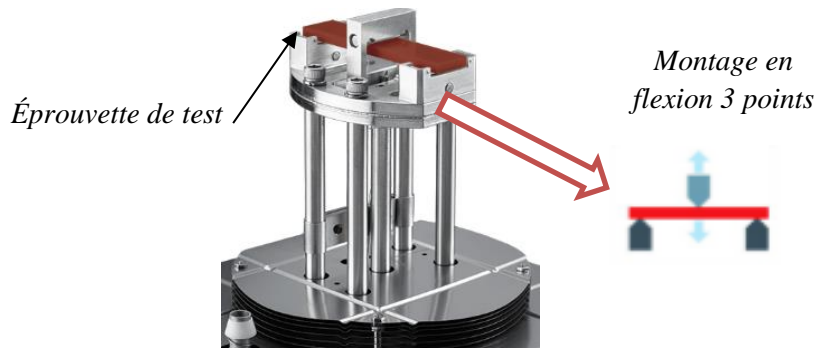


Figure II. 21 : détails du montage de la flexion en 3 points

Pour les éprouvettes de l'étude, un pré-conditionnement a été appliqué dans une étuve sous vide à 65°C pendant 5 jours jusqu'à la stabilisation totale de leurs poids. Ceci est fait dans le but d'éliminer la quantité d'humidité présente qui aurait pu être absorbée lors du processus de fabrication et de stockage.

La Figure II. 22 illustre les deux spectres de  $\tan(\delta)$  du matériau avant et après conditionnement.

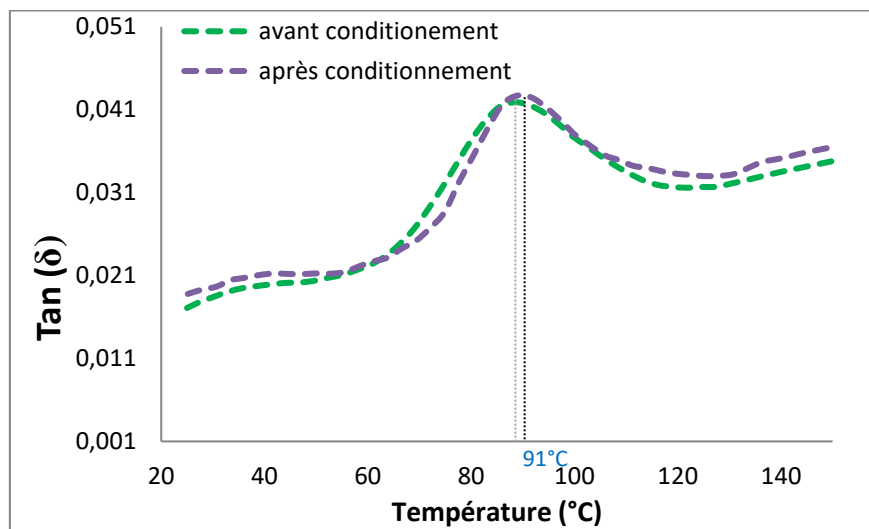


Figure II. 22 : évolution du pic de  $\tan(\delta)$  avant et après séchage à 65°C

Après le séchage, on a remarqué une augmentation de la température de transition vitreuse de 3 degrés ce qui a donné une  $T_g = 91^\circ\text{C}$ . Cette valeur sera considérée comme la température de référence durant toute l'étude.

Il est clair d'après ces résultats que le matériau n'est pas totalement séché et que le traitement de séchage proposé permet d'obtenir la valeur exacte de la transition vitreuse. Ce traitement thermique a donc été appliqué à toutes les éprouvettes avant le conditionnement hygrothermique. Les éprouvettes, séchées, ont été ensuite placées dans des sacs étanches en



plastique et fermés hermétiquement pour éviter toute absorption avant leurs mises en vieillissement hygrothermique dans l'eau distillée.

### III.2 la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est utilisée pour identifier les différentes liaisons chimiques du matériau par l'absorption du rayonnement infrarouge. La IRTF est fréquemment utilisée pour identifier la composition chimique des matériaux et de ses constituants (résine, durcisseur, accélérateur etc.). Elle permet de suivre l'évolution des liaisons chimiques grâce à la détection des vibrations qui caractérise chacune des liaisons chimiques [150].

La méthode de spectroscopie dépend largement du type du matériau. On trouve la méthode de transmission/absorption et celle de la réflexion totale atténuée (ATR). La première méthode consiste à faire traverser l'échantillon un faisceau de rayon infrarouge. La deuxième consiste à positionner l'échantillon sur un cristal transparent aux infrarouges avec un indice de réfraction plus élevé (germanium, diamant). Selon cette méthode, le rayon infrarouge ne pénètre que sur une profondeur (dp) de l'échantillon.

La Figure II. 23 illustre les deux méthodes de la spectroscopie infrarouge (IR).

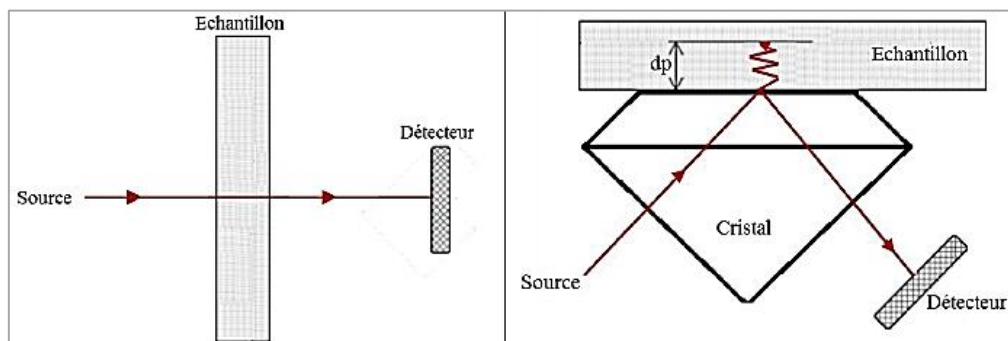


Figure II. 23: principe de spectroscopie infrarouge: (a) transmission/absorption, (b) ATR [151]

Divers travaux ont utilisé la technique IR pour détecter les sites d'absorption d'humidité et leurs évolutions durant le vieillissement [99], [152],[153].

Afin de suivre la nature chimique de la résine polyester insaturé, on a recourt à la méthode de réflexion totale atténuée. Les spectres ont été enregistrés en effectuant 16 balayages entre les longueurs d'ondes  $600$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Les mêmes réglages sont appliqués sur toutes les éprouvettes de test. Le spectre infrarouge du matériau d'étude est représenté dans la Figure II. 24.

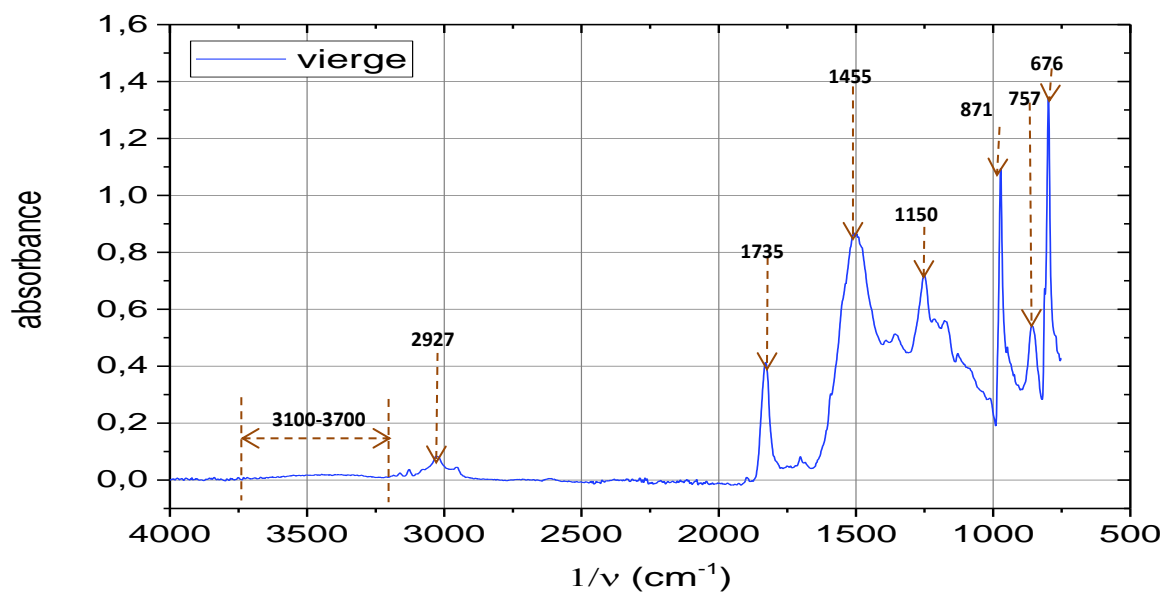


Figure II. 24 : spectre infrarouge de la résine polyester insaturé de l'étude

En se basant sur les travaux de Grammatikos, Dinakaran et Fraga [154]–[157], chaque bande du spectre est attribuée à la vibration de la liaison composant la structure du matériau. Le récapitulatif des bandes identifiées sur le spectre est listé dans le Tableau II. 2.

Nombre d'Onde (cm <sup>-1</sup> )	Nature de la liaison chimique
3700-3100	O-H
2960-2870	CH (vibration d'allongement)
1750-1730	C=O (ester)
1500-1450	C=C aromatique
1125-1085	C-O (élongation)
871	Vibration du cycle aromatique hors plan
757	Mono-substitution du cycle aromatique
676	Déformation hors plan de la liaison OH

Tableau II. 2 : tableau récapitulatif des nombres d'ondes identifiés dans le spectre IR et la nature de la liaison chimique correspondante

Théoriquement, le noyau aromatique, constitué des liaisons ( $-C = C-$ ) et situé à la bande d'absorption  $1455\text{ cm}^{-1}$ , est peu sensible à l'humidité. En effet, ce groupement chimique est peu polaire, d'où sa bande d'absorption n'évolue que très peu au cours du vieillissement. Donc, on

peut ramener une correction du spectre en le normalisant par rapport à l'absorbance du noyau aromatique comme suit :

$$Absorbance\ normalisée = \frac{Absorbance\ à\ x\ (cm^{-1})}{Absorbance\ à\ 1455(cm^{-1})} = \frac{A}{A_{ref}} \quad \text{Equation II. 17}$$

Les pics remarquables sur ce spectre caractérisent plusieurs fonctions chimiques. On distingue nettement les liaisons qui correspondent à la vibration des groupements hydroxyle O-H présentées par un pic large dans la région de  $3100\text{ cm}^{-1}$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Ces groupements moléculaires peuvent être affectés par l'absorption d'eau [154]. Le pic à  $1735\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des groupes esters dans le polyester.

Le vieillissement hygrothermique du composite SMC conduit à une modification de son spectre infrarouge qui se traduit essentiellement par l'évolution de la bande située entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ . L'évolution de cette bande suppose la formation de deux types de molécules d'eau. À faibles longueurs d'ondes ( $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ) l'eau est appelé eau liée car elle établit des liaisons avec le réseau du polymère. Cependant l'eau libre qui ne présente pas d'interaction avec le matériau est définie entre les longueurs d'ondes fortes ( $3590\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ ). L'évolution de ces deux types de molécule d'eau (libre et liée) seront suivis durant le vieillissement.

### III.3 Calorimétrie différentielle à balayage

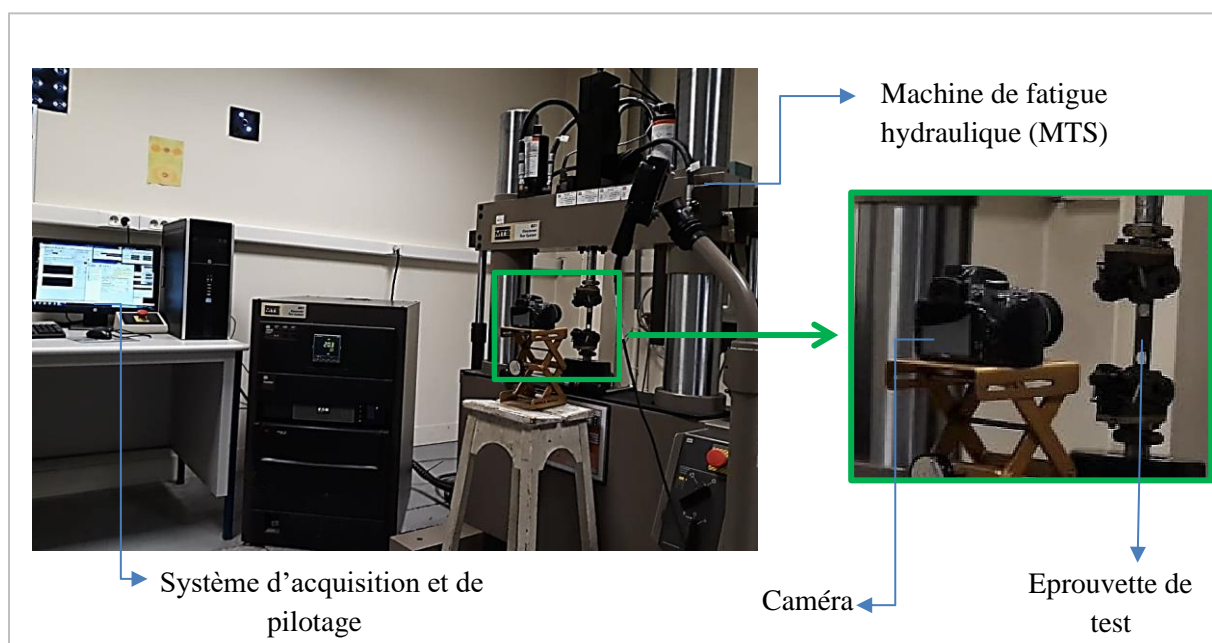
La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de détecter les différentes transitions d'un matériau en fonction de la température. Pour ce faire, le dispositif va mesurer le flux de chaleur de l'échantillon en fonction de sa température et le comparer à celui d'une référence. Les variations de flux donnent des informations sur les températures de transitions ainsi que sur la quantité de chaleur absorbée ou émise par le matériau dans le cas d'une fusion ou d'une cristallisation: ceci se traduit par des pics endothermique ou exothermiques sur le thermogramme.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une DSC Q1000 de chez TA Instruments. Afin de réaliser les essais, la DSC est calibrée pour des températures allant de  $20$  à  $250^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}$  par minute. La masse des échantillons utilisés varie entre  $8$  et  $10\text{ mg}$ .

Les tests ont été effectués sur des échantillons vieillis dans l'eau et non vieillis afin de pouvoir expliquer les variations qui sont observées sur les courbes de variation de la transition vitreuse obtenues par DMA.

## IV. Caractérisation mécanique et endommagement

Dans cette section, une description des moyens d'essais est présentée en détails pour la caractérisation mécanique des matériaux composites SMC. Sur la Figure II. 25 est présentée la machine servo-hydraulique (MTS) type 810 qui va servir à réaliser ces essais.



*Figure II. 25 : Illustration d'un test mécanique sur la machine MTS*

### IV.1 Traction monotone

Une série d'essais de traction uni-axiale jusqu'à la rupture est réalisée pour déterminer les propriétés mécaniques de référence du matériau d'étude. Comme précisé dans la partie I de ce chapitre, les éprouvettes sont de forme rectangulaire avec une partie utile de dimensions 80 mm x 20 mm et d'épaisseur  $2 \pm 0.2$  mm. Les essais ont été réalisés sur 4 éprouvettes par soucis de reproductibilité. La Figure II. 26 montre l'évolution de la courbe contrainte-déformation pour une vitesse de sollicitation de 2 mm/min.

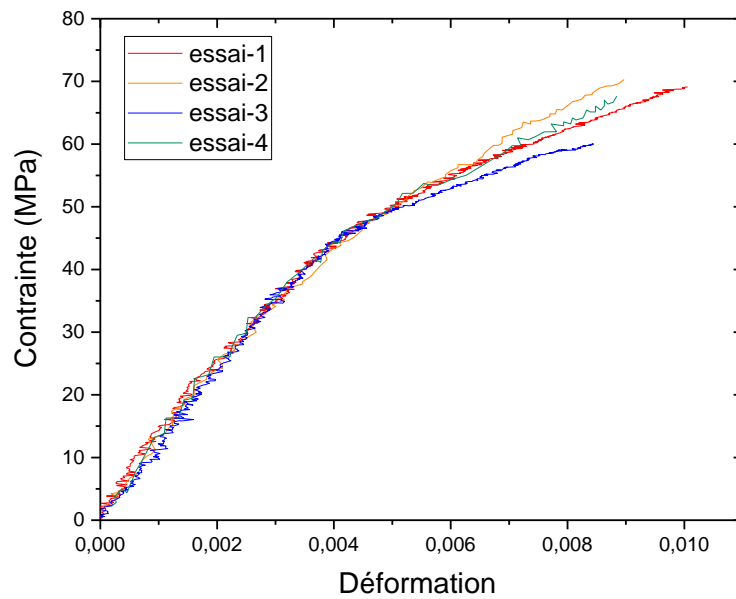


Figure II. 26 : récapitulatif des essais de traction sur le SMC-R28

La déformation réelle de la zone utile des éprouvettes a été déterminée en utilisant la méthode sans contact (avec une caméra). Deux marquages blancs sont tracés sur la surface de l'éprouvette à filmer comme montrée dans la Figure II. 27. Une analyse des vidéos récupérées, par ImageJ, permet de déterminer la déformation en se basant sur le déplacement relatif des deux centres géométriques des marquages. La synchronisation avec l'effort permettra ensuite de tracer les courbes de traction monotone. Cette méthode a été appliquée pour tous les essais de traction.

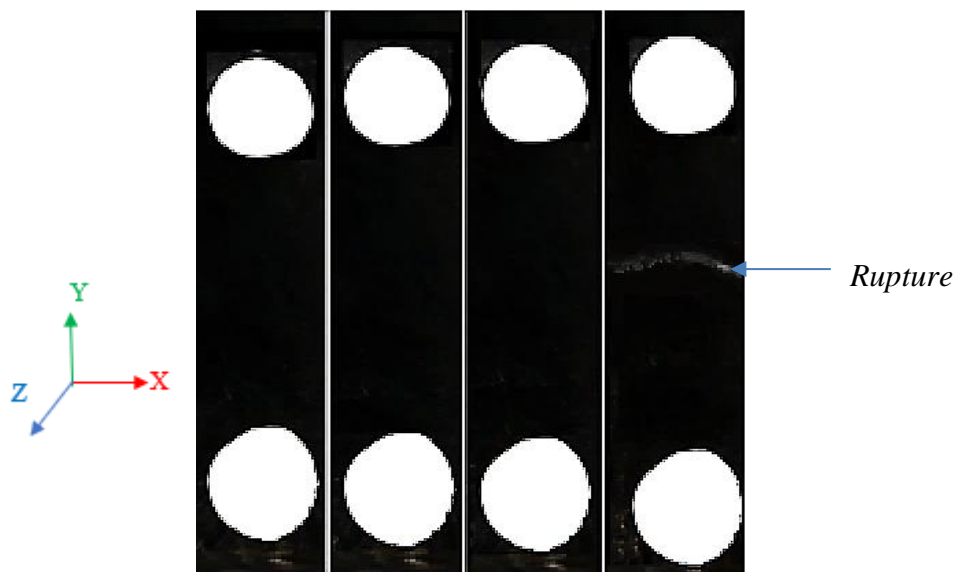


Figure II. 27 : suivi de l'évolution de la zone utile de l'éprouvette en traction filmé par la caméra

Sur les courbes  $\sigma = f(\varepsilon)$  de la Figure II. 26, on remarque une dispersion relativement importante. Ceci est attribué à l'hétérogénéité présente dans la structure du SMC. Le tableau suivant résume les propriétés en traction à l'état vierge (non vieilli) effectuées sur 4 éprouvettes différentes. La moyenne des valeurs est considérée comme l'état de référence du matériau.

	E (MPa)	$\sigma_s$ (MPa)	$\varepsilon_s$	$\sigma_r$ (MPa)	$\varepsilon_r$
Essai-1-	12500	31.448	0.00335	69.7953	0.010057
Essai-2-	12200	34.231	0.00356	70.303	0.00896
Essai-3-	11800	29.562	0.00318	60.032	0.008445
Essai-4-	12300	35	0.00343	67.6	0.00874
moyenne	$12000 \pm 200$	$30 \pm 2$	$0.00335 \pm 2.10^{-4}$	$67 \pm 3$	$0.0099 \pm 3.10^{-4}$

*Tableau II. 3 : récapitulatif des propriétés en traction des différents essais sur des éprouvettes vierges*

Sur les courbes de traction on distingue trois régions différentes [9]. La première est linéaire réversible et correspond au comportement élastique du composite.

La deuxième partie est non linéaire, elle est associée à l'apparition de phénomènes d'endommagements microscopiques. Au cours de cette phase, l'amorçage des microfissures à l'interface fibre/matrice est le plus prépondérant. Cet endommagement produit ainsi une baisse au niveau de la raideur du matériau composite.

Finalement la troisième partie, qui est plus ou moins linéaire, se prolonge jusqu'à la rupture totale. Cette phase traduit la multiplication des microfissures, ensuite leurs propagations en macro-fissures. Cette dégradation provoque la ruine du matériau à cause du pseudo-délaminage généré. Dans ce cadre, différents auteurs se sont basés sur ces observations pour mettre en évidence ces différents aspects [9], [149], [158]. Ils ont montré un ordre chronologique de l'apparition de chacun des mécanismes d'endommagements selon les trois phases décrites ci-dessus : la rupture de l'interface, la fissuration matricielle et puis la rupture des fibres. Ces constatations soulignent l'effet des fissurations sur la dégradation du comportement mécanique global du composite SMC.

## **IV.2 Essais de charge-décharge**

Des essais de traction en charge – décharge ont été effectués sur les éprouvettes en SMC à une vitesse de sollicitation de 2 mm/min tout en respectant la même démarche de détermination de la déformation réelle (méthode sans contact). Ce type de chargement consiste à appliquer

différents niveaux de contrainte de plus en plus importants à chaque remise en charge suivi d'une décharge à 10% par rapport à la contrainte maximale atteinte ( $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = 10\%$ ).

La Figure II. 28 illustre les courbes contrainte-déformation obtenues.

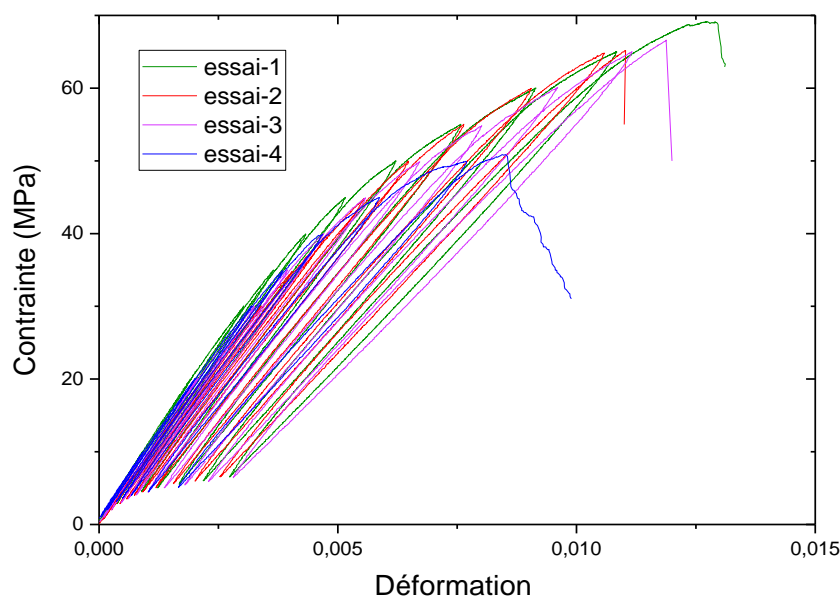


Figure II. 28 : Courbe  $\sigma$ - $\epsilon$  d'un essai de traction en charge-décharge à une vitesse de 2mm/min sur les SMC

L'analyse de l'évolution du module d'Young résiduel ( $E/E_0$ ) en fonction de la contrainte macroscopique appliquée permet d'estimer la perte de rigidité dans le matériau qui résulte de l'action de l'endommagement (Figure II. 29).

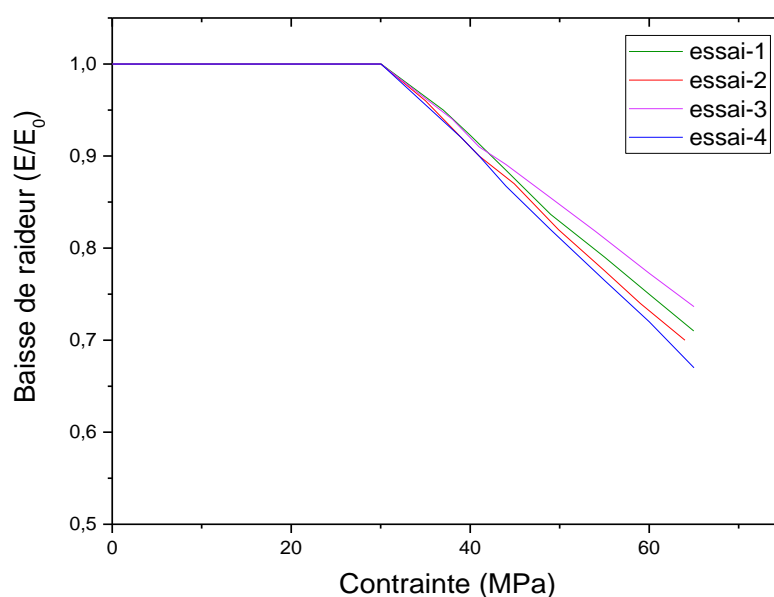


Figure II. 29 : évolution du module d'Young résiduel en fonction de la contrainte appliquée

L'évolution de la baisse de raideur peut varier de 10 à 20%. Cette variation est liée à la dispersion de la microstructure étudiée. Cet aspect est d'une importance majeure dans la détermination de la durée de vie en fatigue puisqu'il caractérise la contrainte au seuil à partir de laquelle la structure commence à s'endommager. La microstructure joue un rôle prépondérant dans la tenue des propriétés mécaniques (seuils et cinétiques de baisse de raideur). Par conséquent, les analyses dans cette étude doivent prendre en considération l'effet dispersif de la microstructure d'étude sur les seuils et les cinétiques de baisse de raideurs pour bien décrire l'état du matériau.

### IV.3 Fatigue

Pour mettre en évidence l'évolution de la baisse de raideur en fatigue et la variation de la cinétique d'endommagement, des essais en fatigue ont été réalisés à température ambiante et à une fréquence constante de 10Hz. Les cycles de sollicitations à charge imposée sont appliqués avec un rapport de charge  $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = 0,1$ . La contrainte maximale imposée sur les éprouvettes est choisie sur la base des résultats des essais en charge-décharge qui ont servi à déterminer la contrainte au seuil et la contrainte à la rupture.

Lorsque l'essai est lancé, la force atteinte par la machine suite à l'application d'une contrainte macroscopique ne correspond pas exactement à la contrainte imposée (Figure II. 30-(a)). Dans notre cas d'étude, cette contrainte n'est atteinte et n'est stabilisée qu'après 22 cycles environ (Figure II. 30-(a)). Durant la phase transitoire (avant la stabilisation de l'effort), on admet que le matériau n'a subi aucun endommagement significatif, et que la baisse de raideur mesurée au 22<sup>ème</sup> cycle est équivalente à celle mesurée lors de la 1<sup>ère</sup> recharge après le 1<sup>er</sup> cycle de charge-décharge.

Donc, comme décrit dans la Figure II. 30-(b), on peut écrire que  $(\frac{E}{E_{22}}) \sim (\frac{E}{E_1})$  où E est le module d'Young en fatigue,  $E_{22}$  est le module d'Young au 22<sup>ème</sup> cycle et  $E_1$  est le module d'Young résiduel du premier cycle [9]. Pour cette raison, les courbes de baisse de raideur en fonction du nombre de cycles à rupture sont tracées à partir du 22<sup>ème</sup> cycle défini comme le 1<sup>er</sup> cycle de stabilisation et noté par  $N_5$ .



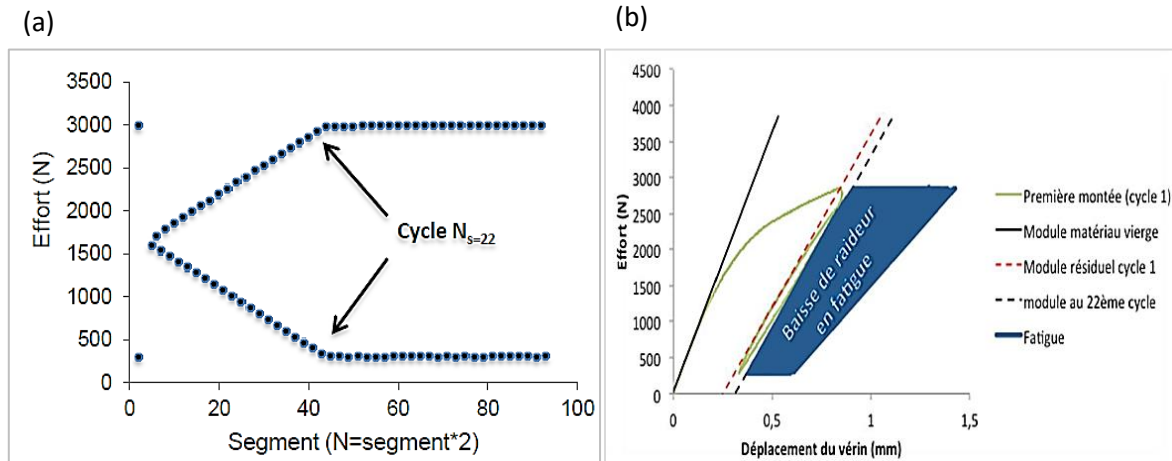


Figure II. 30 : (a) stabilisation de la force pendant un essai en fatigue cyclique à une force imposée de 3000N, une fréquence de 10 Hz et avec un rapport  $R=0.1$ , (b) identification du module au 22<sup>ème</sup> cycle en fatigue cyclique

Afin de suivre la variation de leurs cinétiques, les baisses de raideur en fatigue, ramenées au 22<sup>ème</sup> cycle, ont été tracées en fonction du nombre de cycles à rupture et illustrées par la Figure II. 31-(a). D'après ces résultats, il apparaît que quel que soit la contrainte appliquée pendant le chargement en fatigue, la cinétique de baisse présente une légère hétérogénéité. Par conséquent, on peut définir une cinétique moyenne comme étant la cinétique de référence du composite SMC. En se basant sur ces résultats, on peut établir la courbe de Wöhler du matériau vierge. Cette courbe définit l'état de référence du matériau d'étude (Figure II. 31-(b)).

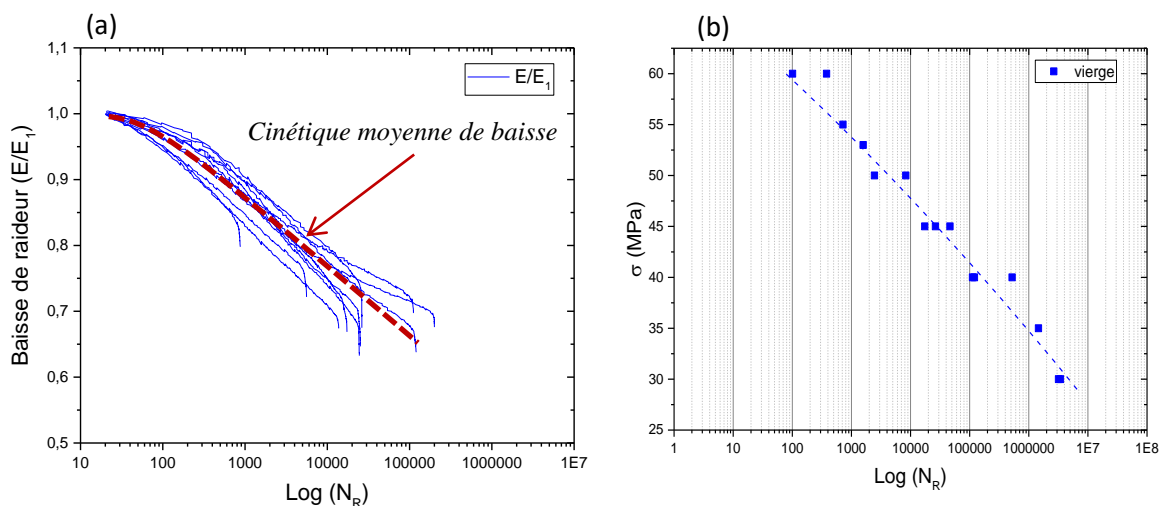


Figure II. 31 : état de référence (a) cinétique de baisse de raideur en fatigue à température ambiante, (b) courbe de Wöhler du matériau vierge à température ambiante

Une légère dispersion est enregistrée sur les courbes de Wöhler du SMC. En effet, pour une même contrainte imposée, on remarque que le nombre de cycles à la rupture ( $N_R$ ) peut varier. Par exemple pour une contrainte de sollicitation égale à 40 MPa, le  $N_R$  peut aller de  $4,6 \times 10^4$  à

$5,9 \times 10^5$ . Cette variation s'avère très dépendante de la variation de la microstructure en admettant que les seuils et les cinétiques de baisses de raideurs sont fonctions du type de microstructure [159].

#### IV.4 Essais in situ

Afin d'étudier les mécanismes d'endommagement au sein des composites SMC, des observations dans l'épaisseur des échantillons en in situ ont été réalisées en mode de flexion 3 points (Figure II. 32-(c)). La sollicitation est assurée par une mini-machine (Figure II.32-(a)) de portée de 35 mm dans une chambre à vide du microscope électronique à balayage (HITACHI 4800).

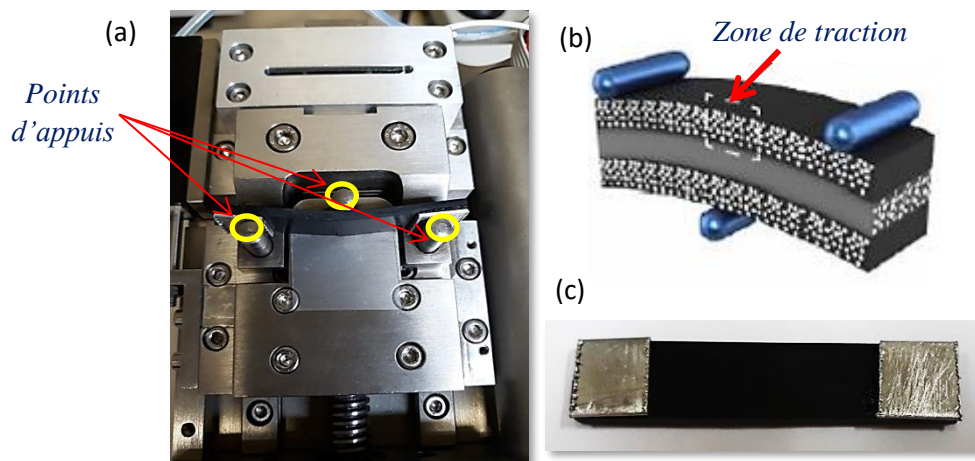


Figure II. 32 : (a) machine de flexion 3 points in situ, (b) zone d'observation in situ, (c) éprouvette de l'essai

Tous les échantillons ont subi les mêmes étapes de préparation de polissage tout en passant par les papiers abrasifs de (1000 grains par unités de surface) à (4000 grains par unités de surface). Puis ils ont été revêtus par une fine couche d'or pour assurer un bon contraste et une bonne définition des images.

Ensuite, des talons métalliques ont été collés sur l'éprouvette des deux côtés des points d'appuis (Figure II. 32 - (b)) pour homogénéiser la distribution des efforts afin de pouvoir suivre l'avancement des microfissures essentiellement dans la zone de traction. Les mesures expérimentales sont récupérées par des capteurs d'effort et de déplacement reliés à un système d'acquisition numérique. La vitesse d'application de la charge a été fixée à 0.01 mm/min afin d'assurer une bonne acquisition des images.

Durant le chargement des arrêts n'excédant pas les deux minutes sont faits pour acquérir les images de l'éprouvette.

Vu que l'objectif de cette étude est d'étudier et quantifier les mécanismes d'endommagements, il est important d'effectuer des observations microscopiques avec un grossissement élevé. Différentes prises de vues ont été récupérées afin d'analyser la dégradation de la microstructure et caractériser son évolution à la présence d'une charge mécanique. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV et sont comparés aux différents états vieillis.

## **Conclusion**

Le premier objectif de ce chapitre était de présenter l'état de référence du matériau composite SMC. Une étude de la morphologie complexe de ce matériau a montré la présence d'une grande hétérogénéité dans la microstructure.

D'autres part, la disposition des fibres verres fait de sorte qu'on se retrouve dans des zones plus riches en fibres que d'autres. Ces fibres possèdent une orientation privilégiée aux alentours  $60^\circ$  par rapport à l'axe horizontale de l'éprouvette.

En outre, il apparaît une distribution importante des porosités dont la taille moyenne est d'environ  $8\ \mu\text{m}$  ( $\pm 0,3\ \mu\text{m}$ ) avec un taux volumique de  $7\%$  ( $\pm 0,5\%$ ).

La deuxième partie de ce chapitre visait à présenter les différentes analyses expérimentales pour caractériser les propriétés physique et mécanique du SMC à l'état initial.

Les résultats mécaniques ont montré une dispersion significative. Cette variation est à attribuer aux hétérogénéités présentes dans la structure du matériau.

Dans la suite du travail, on s'intéressera dans un premier temps à décrire et modéliser le phénomène d'absorption de l'eau dans les composites SMC.

Dans un deuxième temps, on étudiera les effets du vieillissement hygrothermique sur la microstructure afin de décrire les scénarios de dégradations osmotiques.

## *Chapitre III*

# *Analyse de l'endommagement par hygrothermie*

## **Introduction**

La compréhension des différents mécanismes de vieillissement hygrothermique est importante pour l'emploi des matériaux composites SMC dans le domaine automobile.

L'évolution des propriétés des matériaux composites en présence de l'humidité est un challenge majeur que les bureaux d'études doivent en tenir compte pour le dimensionnement des structures. En effet, les mécanismes de dégradation des matériaux composites à matrices organiques (CMO) en présence de l'humidité sont multiples et complexes. D'où la difficulté d'identifier tous les mécanismes d'endommagement qui entrent en jeu. Par ailleurs, il faut prendre en considération les synergies possibles qui peuvent avoir lieu pour bien suivre l'évolution de ces matériaux au cours du temps.

Le but de ce chapitre est de présenter certains de ces mécanismes dans le cas d'un composite polyester/fibres de verre en immersion dans de l'eau distillée à différentes températures.

Nous discuterons :

- Premièrement les cinétiques de diffusion de l'eau dans le composite SMC suite à une exposition prolongée dans l'eau portée à différentes températures.
- Deuxièmement, les mécanismes d'endommagements causés par cette immersion et l'évolution de la microstructure vieillie.

### **I. Méthodes et conditions du vieillissement**

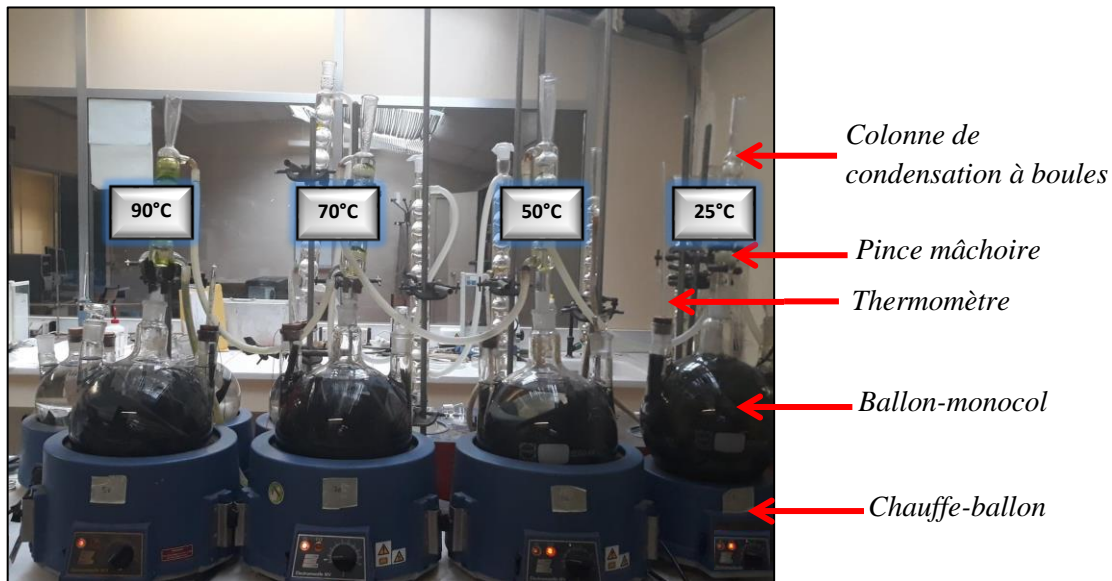
Le vieillissement naturel est généralement très lent. Afin de prévoir le comportement du matériau SMC sur des délais relativement raisonnables, on a souvent recours à des vieillissements accélérés. La manière la plus utilisée pour accélérer ces vieillissements est d'augmenter la température d'immersion.

Dans ce travail, et après quelques études préliminaires, nous avons opté pour un vieillissement en immersion dans l'eau distillée portée à 25°C, 50°C, 70°C, et 90°C.

Notre objectif sera à la fois de caractériser la cinétique de diffusion et d'analyser les mécanismes d'endommagements du SMC au fur et à mesure qu'on s'approche de la température de transition vitreuse de sa matrice (91°C).

La température du milieu d'immersion est assurée par un chauffe-ballon réglé à la température souhaitée qui est contrôlée par un thermomètre.

Un système de reflux a été mis en place pour limiter l'évaporation de l'eau contenue dans les ballons. Le dispositif expérimental est illustré par la Figure III. 1.



*Figure III. 1: dispositif expérimental du vieillissement dans l'eau distillée du composite SMC à différentes températures*

L'absorption a été suivie par des mesures gravimétriques au cours du temps. Avant chaque mesure, la quantité d'eau présente sur la surface des échantillons a été éliminée précautionneusement en utilisant des papiers absorbants.

La masse des échantillons est mesurée en utilisant une balance électronique (METTLER AT250). Sa sensibilité est de  $1.10^{-5}$ g. La teneur en eau présente dans les échantillons essuyés est ensuite déterminée en utilisant la relation suivante:

$$M_t(\%) = \frac{m_{\text{éprouvette}}(t) - m_{\text{éprouvette}}(0)}{m_{\text{éprouvette}}(0)} \quad \text{Equation III. 1}$$

Où  $M_t(\%)$  est la teneur globale en eau,  $m_{\text{éprouvette}}(0)$  et  $m_{\text{éprouvette}}(t)$  sont respectivement la masse initiale et la masse à un instant  $t$  de l'éprouvette.

Afin d'assurer les mêmes conditions de pesée, les éprouvettes vieilles à 50 °C, 70 °C et 90 °C ont été refroidies à la température ambiante selon la norme NF EN ISO 62. Cette étape est nécessaire étant donné que la température de vieillissement et celle de mesure sont différentes.

Pour chaque milieu d'immersion, la moyenne de 3 éprouvettes a été retenue afin d'appréhender au maximum la dispersion des mesures. Dans ce travail, le résultat indiqué est la moyenne de ces trois mesures.

Une fois pesées, les éprouvettes sont replacées de nouveau dans leurs milieux d'immersion.

## II. Vieillissement hygrothermique

### II.1 Courbe d'absorption d'eau

La représentation classique des courbes d'absorption consiste à tracer la variation de la teneur globale en eau,  $M_t(\%)$ , obtenue par des mesures gravimétriques en fonction du temps normalisé ( $t^{0.5}/e$ ) exprimé en ( $s^{0.5}/mm$ ) où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon (en millimètre) et  $t$  est le temps du vieillissement (en seconde).

La Figure III.2 représente les résultats obtenus suite à une immersion à 25 °C, 50 °C, 70 °C et 90 °C. Comme indiqué dans la littérature [61], [75], [78], [92], [99], nos résultats montrent que le processus de diffusion de l'eau distillée dans le composite à matrice thermodurcissable est un phénomène thermoactif. En effet, plus la température augmente, plus la quantité d'humidité absorbée est importante.

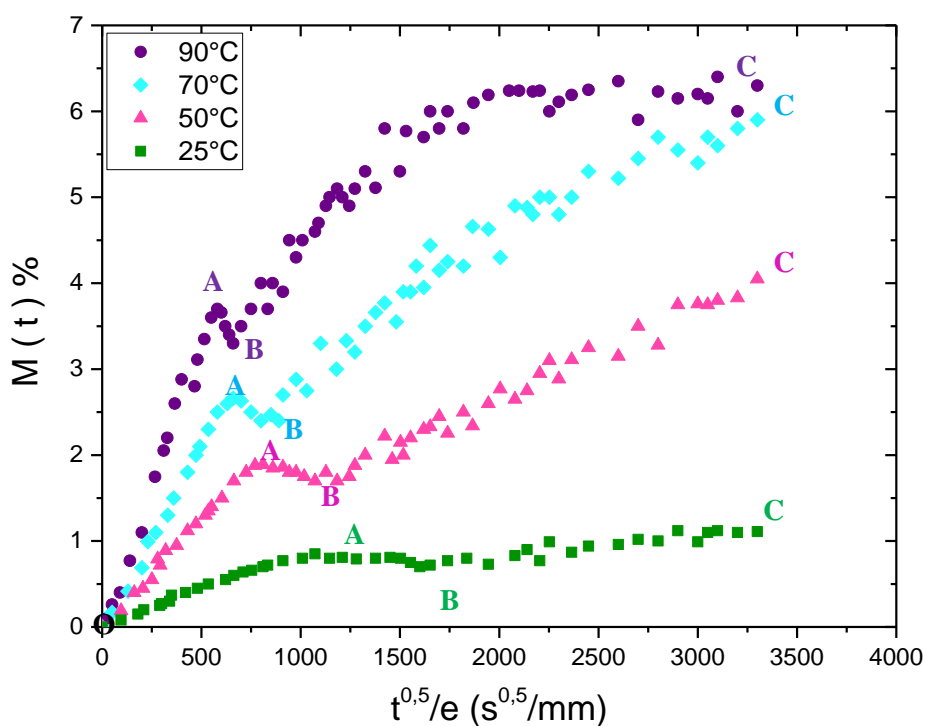


Figure III. 2: évolution de la teneur globale en eau en fonction du temps et de la température d'immersion

Nos résultats indiquent que les courbes d'absorption peuvent être découpées en trois zones, comme suit:

- Une première zone [OA], correspondant à la partie linéaire de la courbe. Il est évident que plus la température d'immersion augmente plus la pente de cette courbe devient importante.
- Une deuxième zone [AB], marquée par une diminution progressive de la masse de l'échantillon exposé. Ce phénomène est d'autant plus significatif que la température d'immersion est plus élevée. En effet, les échantillons vieillies à 90 °C ont enregistré une diminution de 0,7 % de leur masse après seulement 400 heures (correspondant à  $600 \text{ s}^{0.5} / \text{mm}$ ) dans de l'eau. À 70 °C, la masse de l'éprouvette diminue d'environ 0,45% après 544 heures (soit  $\approx 700 \text{ s}^{0.5} / \text{mm}$ ) de vieillissement. Cependant pour les températures de vieillissement de 50 et 25 °C, une diminution de 0,3 % et de 0,15 % a été observée après, respectivement, 985 heures et 2336 heures dans l'eau (correspondant respectivement à  $942 \text{ s}^{0.5} / \text{mm}$  et  $1450 \text{ s}^{0.5} / \text{mm}$ ).
- Une troisième zone de la courbe appelée [BC]. Celle-ci indique que le matériau vieilli reprend son absorption jusqu'à la saturation. Comme l'absorption est thermiquement activée, le temps de saturation est loin d'être atteint pour les éprouvettes vieilles à 25 °C et 50 °C.

### II.1.1 Analyse de la zone [OA]

Telle que discuté précédemment, la première partie de la courbe de sorption montre un comportement linéaire. Selon les travaux publiés dans la littérature, cela signifie qu'aucune réaction chimique n'a eu lieu entre le matériau et l'eau durant cette phase [96], [99], [130]. Par contre, on peut assister dans cette zone à un gonflement des échantillons exposés et un changement dans ses dimensions initiales.

En utilisant la loi de Fick suivante, il est possible de définir le coefficient de diffusion d'humidité en fonction de la température d'immersion.

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{2}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Equation III. 2}$$

Où «  $M_t$  » est la masse de l'échantillon à un instant « t », «  $M_s$  » est la masse à la saturation, « e » est l'épaisseur de l'échantillon, « D » est le coefficient de diffusion et « t » est le temps.



L'utilisation de cette équation ne tient pas compte les effets de bords qui résultent de la sorption d'eau par les bords de l'éprouvette. Dans le cas contraire, il faut définir un coefficient de diffusion corrigé en utilisant l'expression suivante [160], [161] :

$$D_{corrected} = D \cdot \left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right)^{-2} \quad \text{Equation III. 3}$$

Où e, L et l sont respectivement l'épaisseur, la longueur et la largeur de l'échantillon.

A partir des résultats présentés dans la Figure III.2, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion  $D$  en fonction de la température d'immersion. Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau III. 1.

	25°C	50°C	70°C	90°C
D (mm <sup>2</sup> /s)	$6,9 \pm 0,3 \times 10^{-7}$	$5,3 \pm 0,2 \times 10^{-6}$	$1,4 \pm 0,2 \times 10^{-5}$	$3,4 \pm 0,1 \times 10^{-5}$

Tableau III. 1: récapitulatif des valeurs du coefficient de diffusion à différentes températures de vieillissement

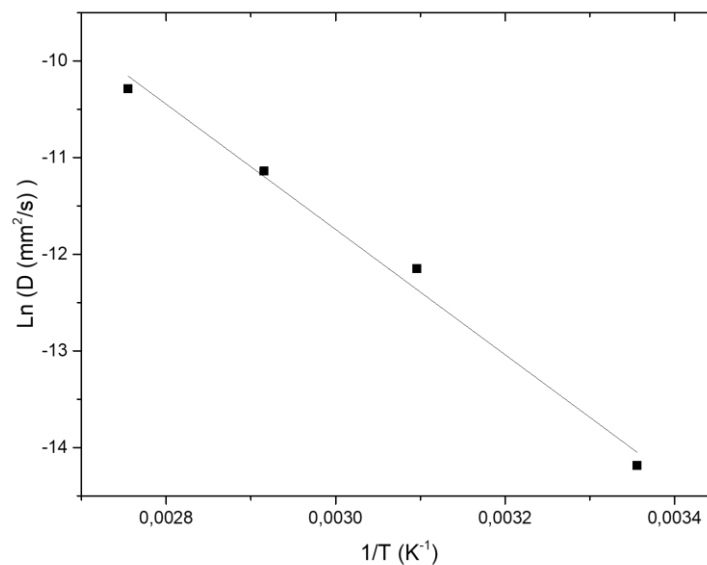
Il est bien clair que l'élévation de la température augmente considérablement ce coefficient. Nous pensons que les hautes températures d'immersion augmentent l'énergie cinétique des molécules d'eau au voisinage de l'échantillon. Ceci permet donc à ces molécules d'entrer beaucoup plus rapidement dans les échantillons.

Pour caractériser l'énergie d'activation du phénomène de diffusion d'eau dans le matériau d'étude, plusieurs auteurs utilisent une relation de type Arrhenius entre la température et le coefficient  $D$  [75], [78], [96], [114]. La forme générale de cette relation est donnée par l'Equation III. 4.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E^D}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 4}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion [m<sup>2</sup>/s] ;  $D_0$  est une constante [m<sup>2</sup>/s],  $T$  est la température [°K] ;  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314$  [J/mol.K]) et  $E$  est l'énergie d'activation [J/mol].

La Figure III. 3 représente le résultat obtenu. Il est bien clair que le logarithme népérien du coefficient de diffusion varie linéairement avec la baisse de la température présentée en  $(1/T)$ . Selon la loi d'Arrhenius, la pente de cette courbe représente le rapport  $(E^D/R)$ . Pour la valeur de  $R$  indiquée ci-dessus, l'énergie  $E^D$  est égale à  $59,6 \text{ kJ/mol}$ .



*Figure III. 3: Évolution du coefficient de diffusion  $D$  selon la loi d'Arrhenius*

### **II.1.2 Analyse de la zone [AB]**

Une perte de masse a été enregistrée dans la zone [AB] de la courbe d'absorption. Pour comprendre l'origine de cette chute de masse, il est intéressant de suivre la désorption du matériau préalablement vieilli. Pour cela, les éprouvettes vieilles, ayant atteint le point B, ont été introduites dans une étuve sous vide où la température est constante et est égale à celle du conditionnement dans l'eau.

L'évolution de la masse dans ces conditions de désorption a été suivie continuellement par des mesures gravimétriques et les résultats obtenus sont indiqués dans la Figure III. 4.

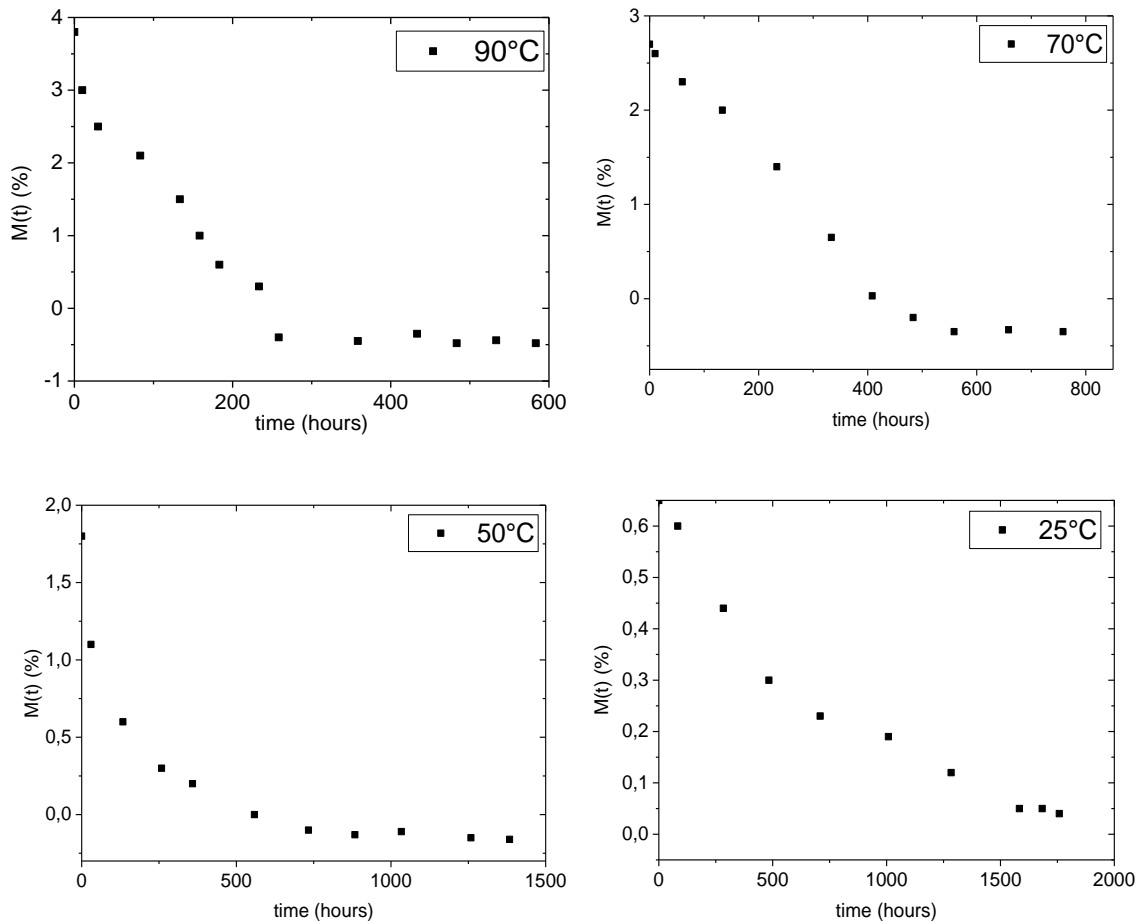


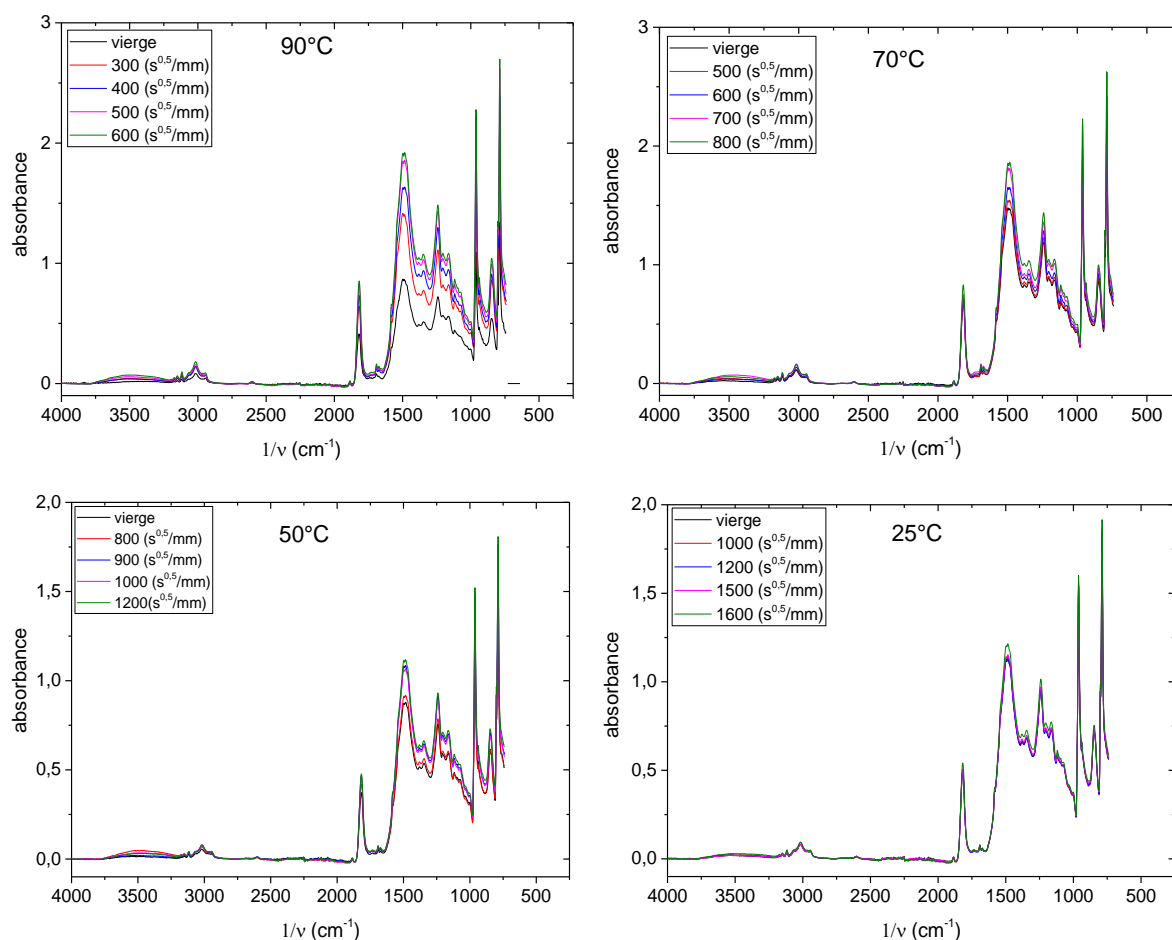
Figure III. 4: évolution de la perte de masse des échantillons après séchage à la même température que celle du conditionnement humide

Il est bien évident que le phénomène de séchage fait diminuer la masse des échantillons préalablement vieillis. Ce phénomène paraît être évident et on peut l'associer au processus de dégagement de l'humidité emprisonnée dans les échantillons.

A partir d'un certain temps de séchage, on remarque une stabilisation de la masse de ces échantillons à une masse inférieure à celle de l'état initial ( $M(t) < M(t = 0)$ ). Cela suggère, et d'une manière claire, que le processus de vieillissement a causé des dégradations irréversibles dans le SMC vieilli.

Selon la littérature, la diminution de la masse est souvent attribuée au phénomène de lessivage (départ vers l'extérieur) des segments du réseau moléculaires. Ce phénomène est généralement rencontré durant la phase de l'hydrolyse du matériau [162].

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé la technique de spectroscopie infrarouge pour caractériser les possibles changements morphologiques au niveau des chaînes moléculaires des échantillons exposés. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure III. 5.



*Figure III. 5: évolution des spectres infrarouge à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C durant la période d'immersion correspondant à la zone [AB]*

Principalement, aucun changement n'a été remarqué au niveau des spectres, comparativement à ceux obtenus sur des échantillons non vieillis. Ces résultats suggèrent que, durant la phase d'immersion, aucun phénomène de lessivage par hydrolyse de l'ester n'a été généré.

Parallèlement, les surfaces extérieures des éprouvettes vieilles ont été contrôlées visuellement après différents temps et températures d'immersion. Nos observations sont illustrées sur la Figure III. 6.

Une substance blanche est observée sur les surfaces des échantillons dont on ignore son origine.

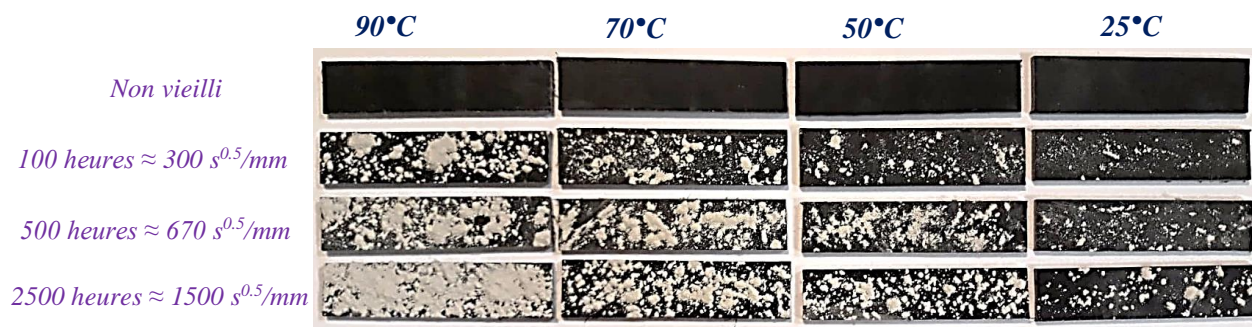


Figure III. 6: Apparition d'une substance blanche sur les surfaces extérieures des éprouvettes de dimensions  $60 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ : comparaison de l'état de surface avant vieillissement et après 100 heures, 500 heures et 2500 heures de vieillissement à  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$

Pour une fine caractérisation de cette substance, 1 à 2 mg de cette dernière a été mélangée avec 100 mg de poudre de bromure de potassium (KBr) couramment utilisée en tant qu'un produit qui n'absorbe pas les rayons IR. Le mélange obtenu, finement broyé dans un mortier en agate, est ensuite placé dans une pastilleuse. Le mélange est finalement soumis à une forte pression dans une presse hydraulique pour former des pastilles prêtes à l'analyse par spectroscopie Infrarouge (IR) comme le montre la Figure III. 7.

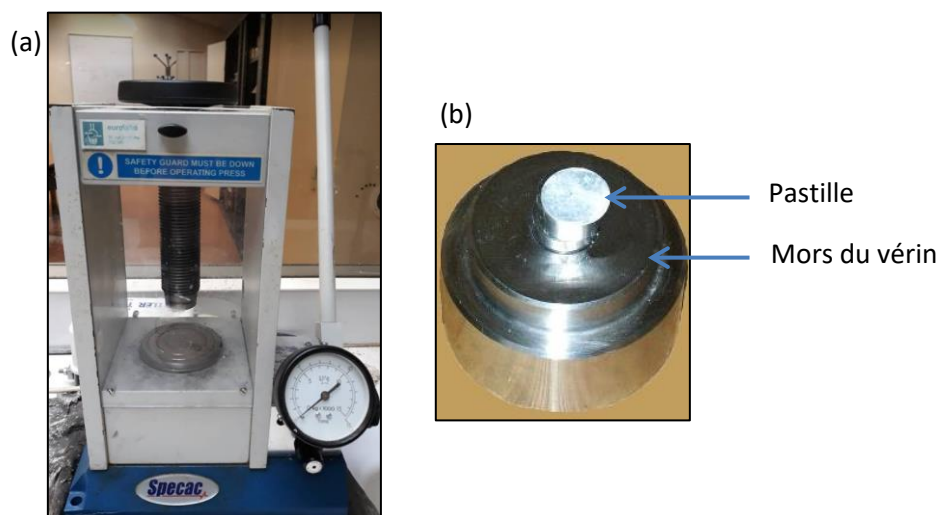
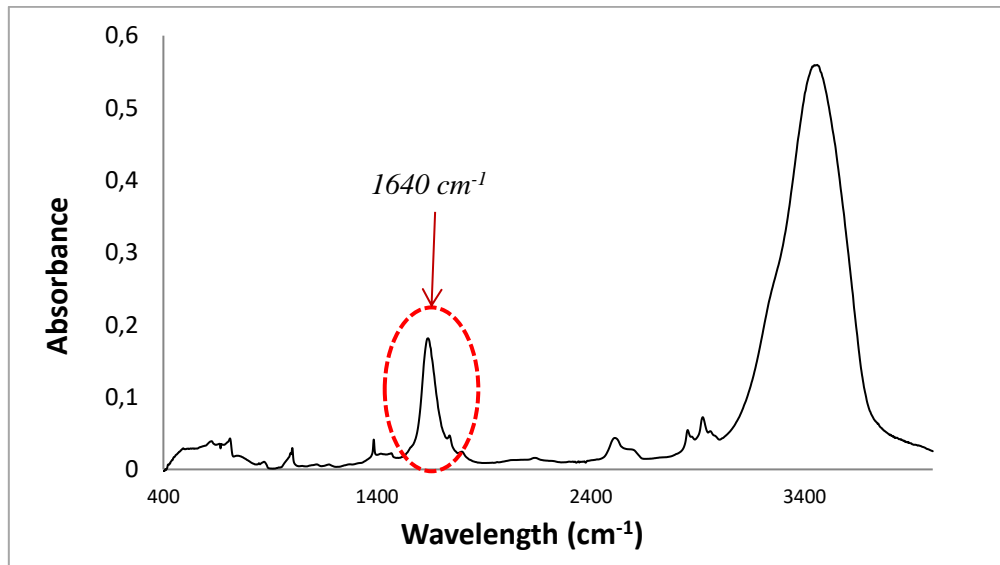


Figure III. 7: (a) presse hydraulique, (b) pastille après extraction du moule

Le spectre obtenu est présenté dans la Figure III. 8. Deux principaux pics ont été identifiés. Le premier est situé sur une plage de longueur d'onde allant de  $3500$  à  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et correspondant à la présence des molécules d'eau. Le deuxième pic est identifié à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et il correspond à la longueur d'onde des carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) [163]. Sachant que les surfaces

exposées sont saturées en eau, il devient évident ainsi de conclure que la substance blanche correspond à la présence de fines particules de craie sur ces surfaces. Apparemment, et durant le phénomène de vieillissement, ces particules migrent du centre des échantillons pour venir s'installer sur ses surfaces extérieures.



*Figure III. 8: Spectre infrarouge illustrant la présence des particules de craies*

Pour mieux comprendre cette hypothèse, une deuxième étude par micro-tomographie à rayons X a été conduite sur des échantillons vierge (non vieilli) et vieillis pendant 100, 500 et 2500 heures dans l'eau distillée portée à 90 °C.

Par cette technique, il nous est possible d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la distribution des charges dans le VER considéré comme le montre la Figure III. 9.

Dans le cas d'une éprouvette non vieillie, cette technique montre, et d'une manière évidente, une forte concentration des particules de craie à la fois au cœur et dans les zones proches de la surface extérieure de l'éprouvette utilisée. Puis, suite à un vieillissement à 90 °C, un appauvrissement de la densité de ces charges est observé, particulièrement, dans les zones proches de la surface externe. Cet appauvrissement est d'autant plus important que le temps d'exposition augmente. A l'inverse, la densité de la craie au cœur des échantillons vieillis nous semble être affectée qu'après une très longue exposition à l'environnement humide.



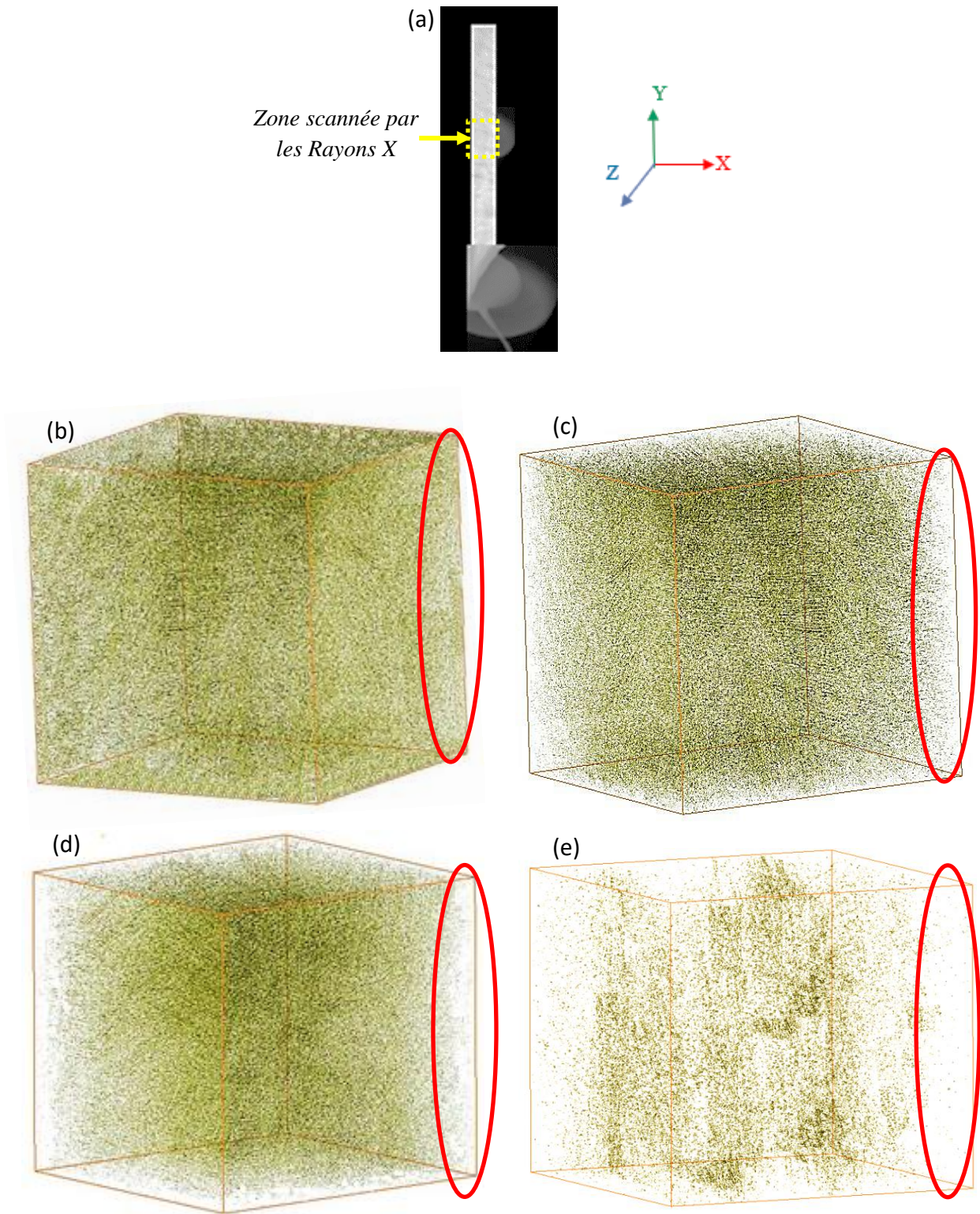
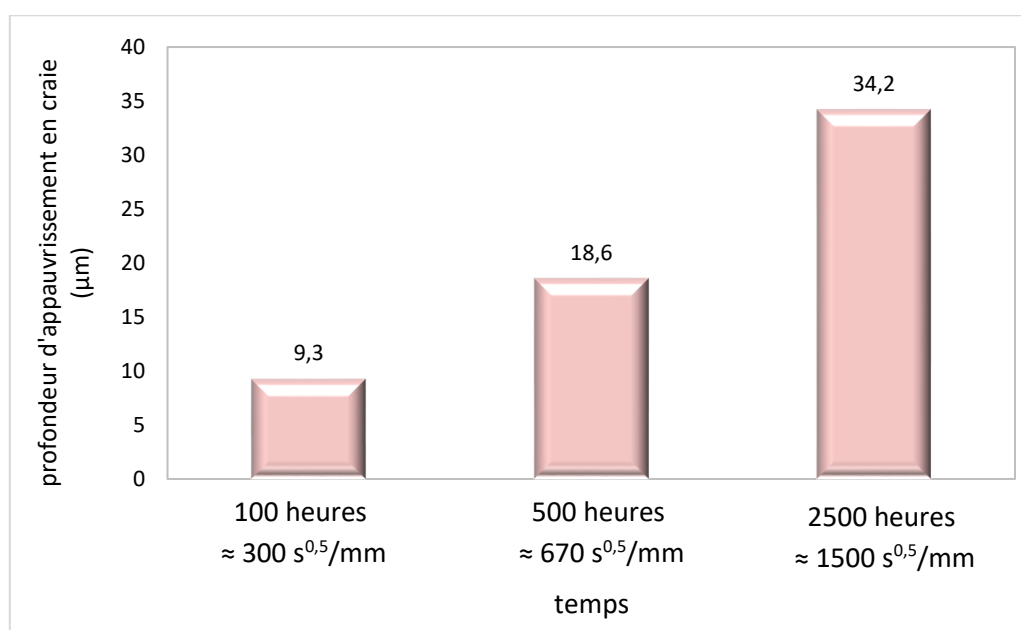


Figure III. 9: (a) zone de test choisie sur une éprouvette de dimension  $120 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ , Évolution de la distribution volumique des particules de craie dans le cas des éprouvettes (b) non vieilles, et vieilles dans l'eau à  $90^\circ\text{C}$  après (c) 100 heures, (d) 500 heures et (e) 2500 heures

Ces résultats confirment l'hypothèse proposée auparavant, et indiquent que la substance observée sur la surface des échantillons vieilliss est dûe, bel et bien, à la migration des particules de craie des surfaces extérieures des échantillons vers le milieu d'immersion. Ce phénomène de migration semble être encouragé par l'augmentation du temps d'immersion. En effet, plus ce temps augmente plus la quantité d'eau qui s'infiltre dans les échantillons augmente. Cela facilite la migration des particules de craie vers l'extérieur et participe ainsi à l'augmentation du nombre des porosités dans le matériau.

Dans notre étude, l'épaisseur de la couche appauvrie en craie a été caractérisée. Les résultats obtenus à partir de l'étude par micro-tomographie sont montrés dans la Figure III. 10.



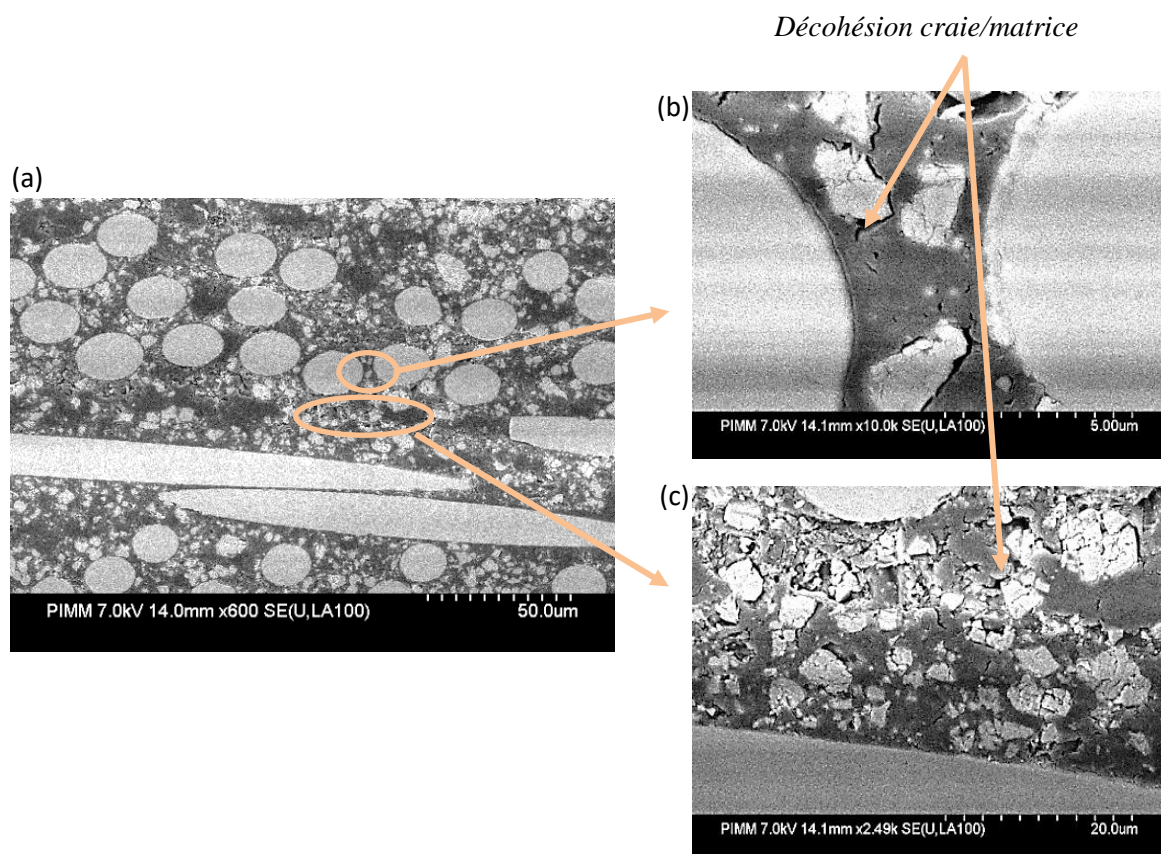
*Figure III. 10: évolution de l'épaisseur de la couche appauvrie en craie pour les échantillons vieilliss à 90 °C après différents temps d'immersion*

Ce phénomène de migration (lessivage) peut être dû au phénomène d'osmose. En effet, l'insertion des molécules d'eau dans les porosités existantes dans la matrice entraîne leurs croissances. Une fois saturées en eau (croissance maximale), la forte tension générée sur les parois des porosités induit des contraintes locales associées au gonflement différentiel entre le milieu intérieur (porosité) et le milieu extérieur (matrice). Ce flux de contraintes entraîne la création d'une pression appelée « pression osmotique ». Cette pression, qui augmente progressivement, va affecter les zones voisines de la matrice, riches en particules de craie, ce qui contribue à les faire pousser de leurs places initiales vers l'extérieur.



Ce phénomène de lessivage est aussi encouragé par l'absorption d'humidité par les particules de craie. En effet, il se peut que la qualité interfaciale entre ces particules et la résine polyester utilisée soit affaiblie par la présence de l'eau. Ceci engendre alors une diminution de la qualité d'adhésion entre ces deux éléments, permettant ainsi une dissociation plus facile des particules et une migration plus aisée vers le milieu extérieur.

Pour confirmer ce dernier point, des analyses par MEB ont été conduites au niveau des interfaces craie/matrice, Figure III. 11. Il est bien clair que l'eau absorbée se loge particulièrement entre les agglomérats de craie et la matrice, diminuant ainsi la qualité du lien entre ces deux dernières. Cela a pour effet de permettre aux fines particules de craie de se libérer progressivement au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente.



*Figure III. 11: Décohésion entre les agglomérats de particules de craie et la matrice après 500 heures ( $\approx 670 \text{ s}^{0.5} / \text{mm}$ ) à  $90^\circ \text{C}$  (a) observation au microscope, (b) et (c) un agrandissement des zones circulées*

Une approche analytique est proposée dans cette étude pour caractériser la migration de ces particules à différentes températures d'immersion (25 °C, 50 °C, 70 °C).

En effet, considérons un échantillon de dimension L x l x e (longueur x largeur x épaisseur) contenant x% en pourcentage massique de charge minérale (craie) tel que :

$$x\% = \frac{m_{craie}}{m_{tot}} \quad \text{Equation III. 5}$$

Où  $m_{craie}$  est la masse de la craie, et  $m_{tot}$  est la masse totale de l'échantillon.

Si on considère que la couche des particules de craie, observée sur les surfaces des éprouvettes vieilles, est répartie sur toute les surfaces d'une façon homogène, et si on suppose que cette couche est d'épaisseur « c » telle que illustrée par la Figure III.12, le volume total de cette couche,  $V_{tot}^c$ , peut être exprimé comme suit :

$$V_{tot}^c = 2c (Ll + eL + el) \quad \text{Equation III. 6}$$

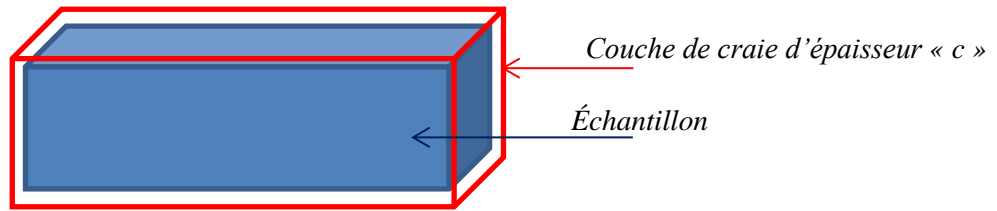


Figure III. 12: prévision de l'épaisseur de la couche de craie due au lessivage

D'autre part, la masse volumique du matériau composite est donnée par la relation suivante :

$$\rho^{comp} = \frac{m_{tot}}{V_{tot}^c} \quad \text{Equation III. 7}$$

où  $\rho^{comp} = \frac{d^{comp}}{\rho_{eau}}$  et la densité de composite noté  $d^{comp} = \frac{1}{\frac{\% fibre}{d_{fibre}} + \frac{\% matrice}{d_{matrice}} + \frac{\% craie}{d_{craie}}}$

Avec  $d_{fibre}$ ,  $d_{matrice}$ ,  $d_{craie}$  sont respectivement la densité des fibres de verre, de la matrice et des particules de craie.

En combinant ces équations, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'appauvrissement en utilisant la relation suivante :

$$m_{craie} = 396.4 * c * x\% \quad \text{Equation III. 8}$$

À partir de cette relation et en se basant sur la perte de masse obtenue sur les courbes d'absorptions (Figure III. 4), nous avons estimé le paramètre  $c$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III. 2.

	25 °C	50 °C	70 °C	90 °C
$c$ (μm)	9	14.5	19.1	32

*Tableau III. 2: estimation des valeurs de l'épaisseur de la couche de craie après lessivage*

Par voie de comparaison, la taille de cette couche obtenue en utilisant l'approche analytique proposée est égale à environ 32 μm alors qu'elle est de l'ordre de 35μm lorsqu'elle est caractérisée expérimentalement par analyse tomographique.

Nous remarquons que l'épaisseur de la couche de craie augmente d'une manière significative avec la température d'immersion. Ce résultat confirme notre supposition de base. En effet, l'augmentation de la température d'immersion augmente l'agitation thermique des molécules d'eau. Ceci leurs permettent de diffuser d'une manière plus énergétique dans le matériau vieilli. Par conséquent, on assiste à un endommagement plus remarquable au sein de la structure (pression osmotique plus importante, taille des porosités plus importante). La migration des particules de craie vers l'extérieur est ainsi accentuée ce qui fait augmenter l'épaisseur de la couche appauvrie.

### **II.1.3 Analyse de la zone [BC]**

À partir du point B, on note une augmentation progressive de l'humidité en fonction du temps d'immersion. Le taux de cette augmentation est d'autant plus important que la température d'immersion est importante. Pour les températures élevées, particulièrement à 90 °C, un phénomène de saturation paraît prendre place. Ce phénomène semble aussi être de plus en plus retardé que la température est plus faible.

Selon la littérature, les composites polyester/fibres de verre vieillissent dans l'eau distillée portée à 90 °C atteignent cette saturation dans un temps avoisinant 4 mois ( $\cong 1600 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) [124], [130]. Dans notre étude, ce temps a été largement dépassé et nous avons remarqué une saturation presque à 6 mois ( $\cong 2100 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ). De plus, notre étude montre qu'à une température de 90 °C

le matériau absorbe une quantité maximale de 6 % qui est supérieure ou égale à la valeur notée par certains auteurs (4%) pour le composite polyester/fibres de verre [76].

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette différence. Nous pensons que la présence des particules de craie, de caractère fortement hydrophile, au sein de notre matériau lui permet d'absorber une quantité d'humidité plus importante. En outre, l'aire de la surface non couverte par ces particules devrait diminuer suite à la migration de la craie vers les surfaces extérieures des échantillons exposés. Ceci peut ainsi retarder le phénomène de diffusion des molécules d'eau et, par conséquent, augmenter le temps pour atteindre la saturation.

## II.2 modélisation des courbes d'absorption

Dans le cadre de cette étude, on peut dire que la diffusion d'eau au sein du SMC s'écarte du processus Fickien. En effet, pour ce type de processus la courbe d'absorption doit présenter une partie linéaire suivie d'un plateau de saturation où l'humidité atteint une valeur constante.

Pour un comportement de type non Fickien, généralement le modèle de Langmuir peut être utilisé. Ce dernier est basé sur le développement proposé par Carter et Kibler [93] qui considèrent que l'eau au sein du matériau se présente sous deux formes : libre et liée.

En considérant ce modèle, l'absorption de l'humidité à un temps « t » donné est décrite comme suit :

$$\frac{m(t)}{m(\infty)} = \frac{m_{liée}(t)}{m_{eau}(\infty)} + \frac{m_{libre}(t)}{m_{eau}(\infty)} \quad \text{Equation III. 9}$$

En utilisant cette équation, et à partir de l'

Equation I. 14 donnée dans le chapitre I, des modèles approximatifs permettent d'obtenir les équations simplifiées suivantes:

- Pour les temps courts :

$$\frac{M_t}{M_s} \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \sqrt{kt} \quad \text{Equation III. 10}$$

Où  $k = \frac{\pi^2 D}{h^2}$ , h est l'épaisseur de la plaque,  $M_s$  est la masse à la saturation.

- Pour les temps longs :

$$\frac{M_t}{M_s} \cong \left(1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} e^{(-\beta t)}\right) \quad \text{Equation III. 11}$$

- La pseudo-saturation peut être décrite comme suit :

$$\frac{M_t}{M_s} \cong \frac{\beta}{\beta + \gamma} \quad \text{Equation III. 12}$$

Avec  $\gamma$  et  $\beta$  sont respectivement la probabilité qu'une molécule d'eau soit présente à l'état libre et liée

La méthode classique adoptée pour déterminer les paramètres  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $k$  du modèle est illustrée par la Figure III. 13.

La première étape, consiste à déterminer la valeur de  $k$  (ou  $D$ ) à partir de l'Equation III. 10 et en se référant aux mesures expérimentales. Au pseudo-équilibre, le rapport  $\frac{\beta}{\beta + \gamma}$  est déterminé à partir de l'Equation III. 12. Ensuite, à très long terme, on peut calculer  $\beta$  en utilisant l'Equation III. 11. Finalement, la valeur de  $\gamma$  est déduite de l'Equation III. 12.

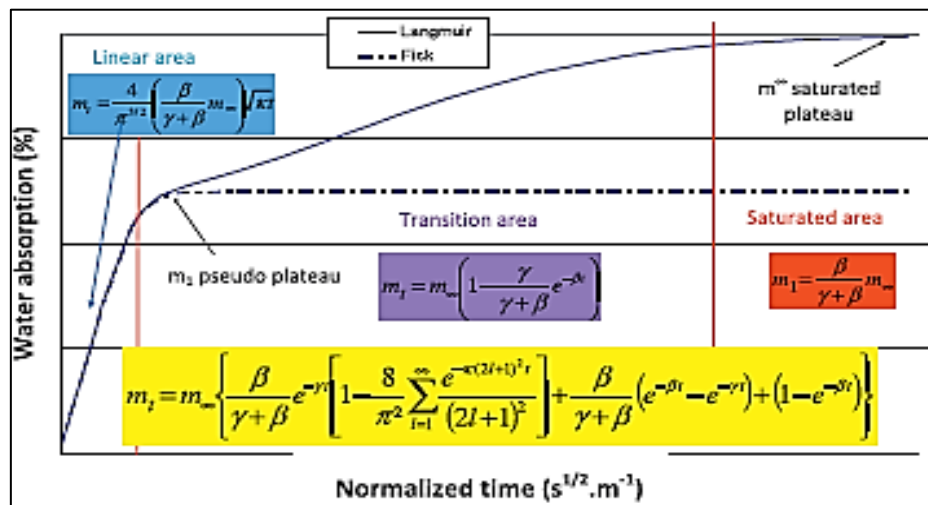
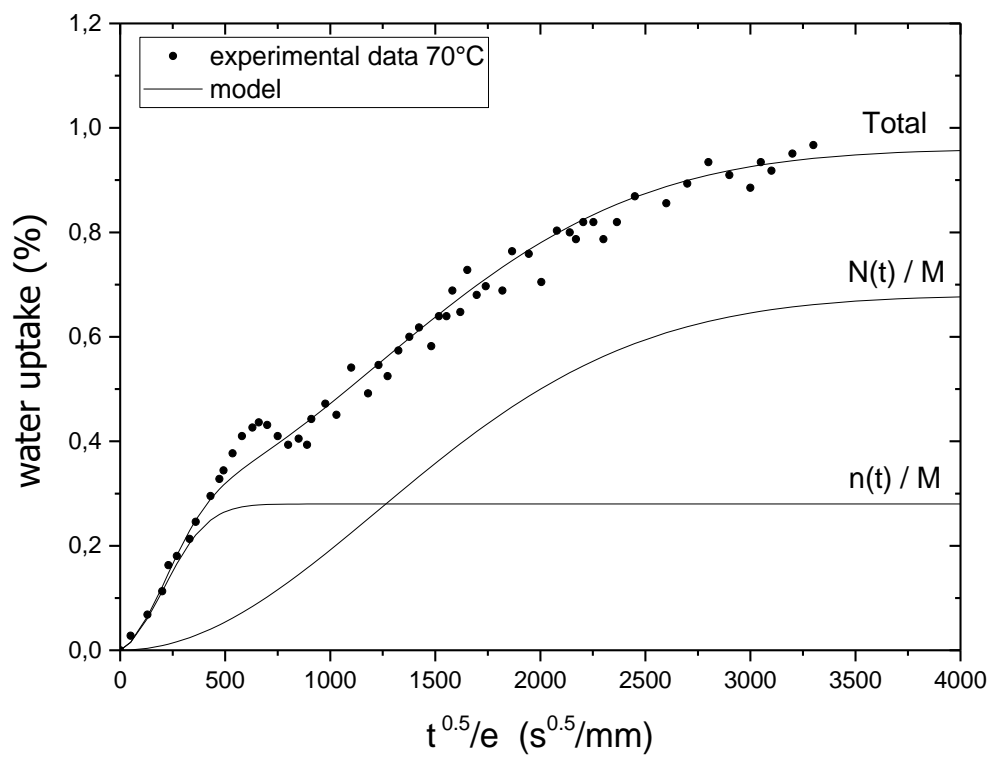
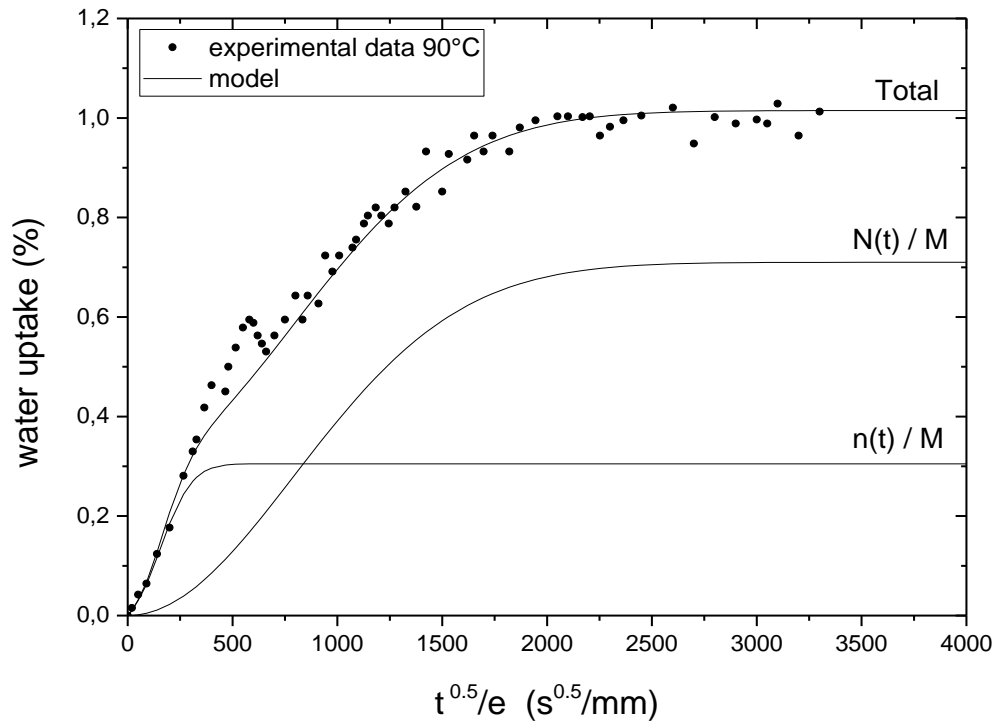


Figure III. 13: représentation du modèle de Langmuir [98]

En utilisant le code de calcul « Matlab », plusieurs simulations ont été développées pour prédire les courbes d'absorption. La Figure III. 14 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle décrit précédemment.



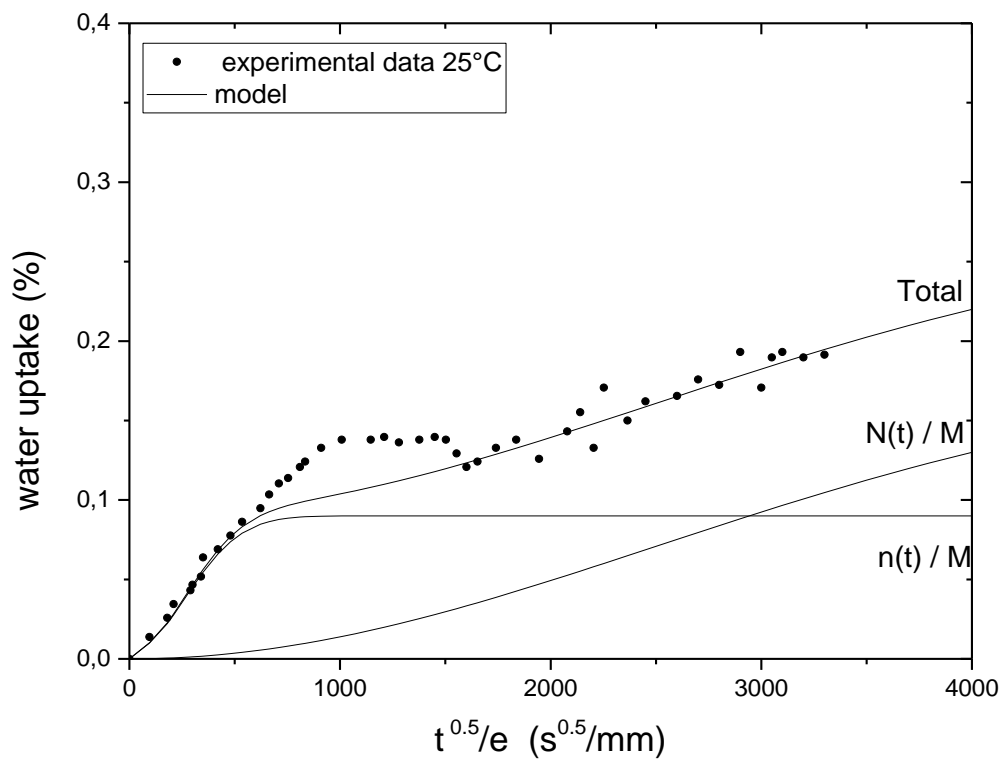
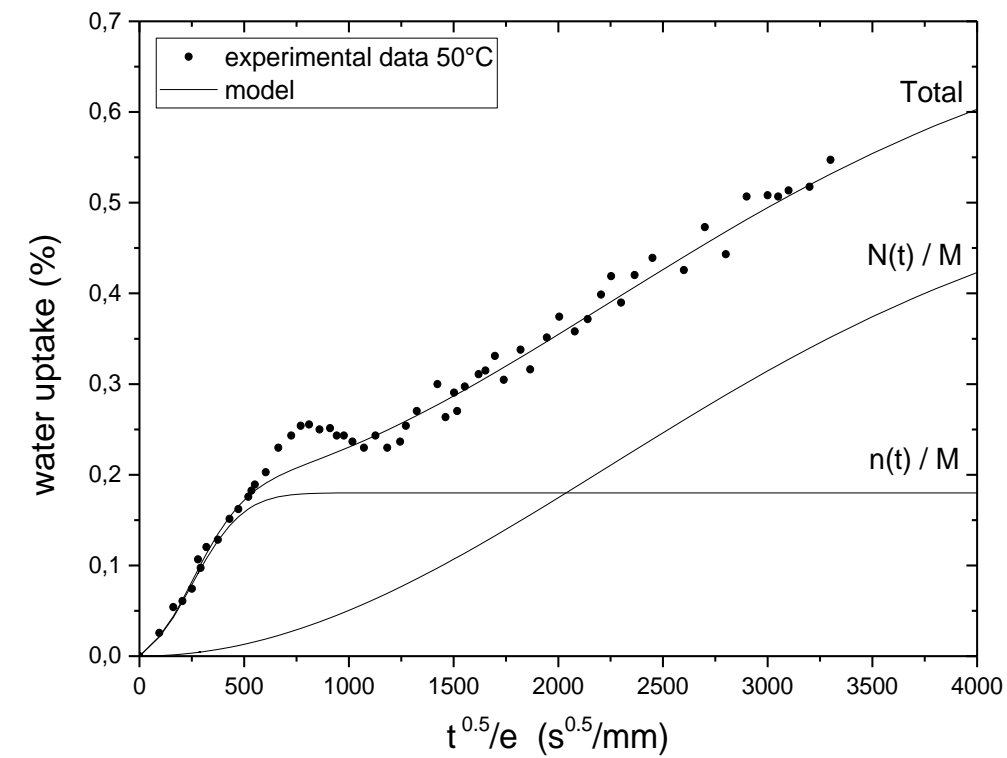


Figure III. 14: modélisation des courbes d'absorption par le modèle de Carter et Kibler à 25 °C, 50 °C, 70 °C et 90 °C (•) expérimentale, (-) modèle



On peut remarquer une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Le modèle utilisé dans ce travail permet de déterminer la masse relative des deux phases d'eau, à savoir la phase libre notée  $(n(t)/M)$  et la phase liée notée  $(N(t)/M)$ , en fonction du temps. La somme des deux masses représente la masse d'eau totale absorbée par l'échantillon ( $M = n + N$ ).

La seule divergence entre ces résultats est notée au niveau de la zone [AB]. En effet, le modèle de Langmuir ne paraît pas être capable de prédire correctement la courbe d'absorption dans cette zone. Ce résultat nous paraît être logique car un tel modèle est développé pour estimer la quantité d'humidité qui s'infiltre dans le matériau composite. Cependant, la zone [AB] est affecté par la migration des particules de craie vers la surface extérieure des échantillons vieilliss tel que discuté précédemment.

Les meilleurs paramètres obtenus sont résumés dans le Tableau III. 3 :

	25 °C	50 °C	70 °C	90 °C
Masse à saturation (%)	$5.9 \pm 0.2$	$6.1 \pm 0.2$	$6.15 \pm 0.2$	$6.22 \pm 0.2$
masse au pseudo-eq (%)	$0.6 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$1.67 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$
$\beta$ (s <sup>-1</sup> )	$4 \pm 0.1 \times 10^{-9}$	$1.5 \pm 0.1 \times 10^{-8}$	$4.5 \pm 0.1 \times 10^{-8}$	$1.97 \pm 0.1 \times 10^{-7}$
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	$1.08 \pm 0.1 \times 10^{-8}$	$1.13 \pm 0.1 \times 10^{-7}$	$2.5 \pm 0.1 \times 10^{-7}$	$5.17 \pm 0.1 \times 10^{-7}$

*Tableau III. 3: récapitulatif des valeurs utilisées pour décrire les courbes d'absorption d'eau*

L'évolution des paramètres  $\gamma$  et  $\beta$  obéit à la loi d'Arrhenius tel que :

$$\beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-E_a^\beta}{RT}\right) \text{ et } \gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{-E_a^\gamma}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 13}$$

Où  $E_a^\gamma$  est l'énergie d'activation du processus de séparation et  $E_a^\beta$  est l'énergie d'activation du processus de liaison.

Les résultats de la variation de  $\ln(\beta)$  et  $\ln(\gamma)$  en fonction de  $1/T$  est montrée par la Figure III. 15.



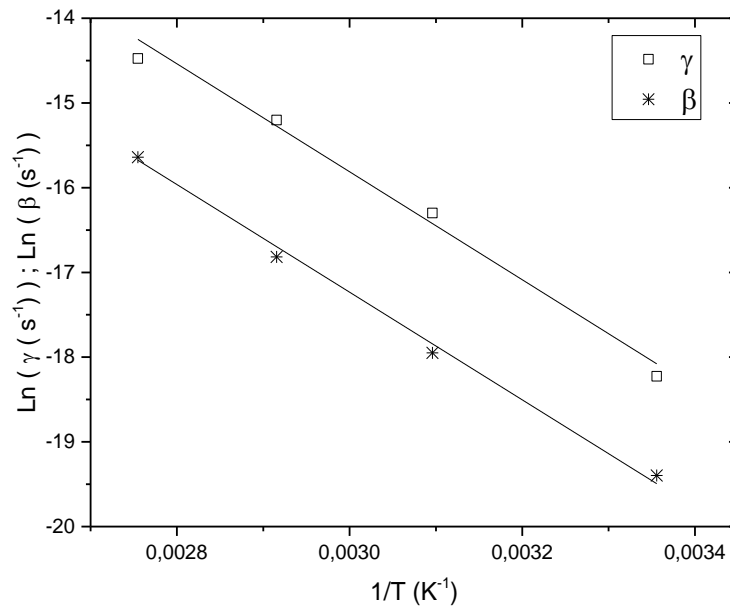


Figure III. 15: évolution des paramètres  $\beta$  et  $\gamma$  suivant la loi d'Arrhenius

Une variation linéaire pour chacun de ces paramètres a été obtenue. A partir des pentes des deux droites, il est possible de déterminer les énergies d'activation  $E_a^\beta$  et  $E_a^\gamma$ . Les valeurs de ces énergies sont regroupées dans le Tableau III. 4.

$E_a^\beta$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_a^\gamma$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Error (kJ.mol <sup>-1</sup> )
58.4	59.3	$\pm 1$

Tableau III. 4: récapitulatif des différentes énergies d'activation du matériau

Ces deux énergies d'activation  $E_a^\beta$  et  $E_a^\gamma$  sont environ égales à 60 kJ/mol. Cette valeur est très semblable à l'énergie d'activation déterminée pour le coefficient de diffusion  $E_a^D$ . Apparemment l'énergie d'activation pour se lier ou se libérer du réseau est celle qu'a utilisée la molécule d'eau pour diffuser dans le matériau composite est la même.

Des résultats semblables ont été publiés par Popineau [96], mais aucune interprétation physique n'a été proposée pour expliquer les concordances entre ces énergies. D'autres essais s'avèrent donc indispensables en utilisant d'autres matériaux et milieux d'immersion pour confirmer ce résultat.

Une fois la cinétique de diffusion de l'eau dans le SMC est discutée expérimentalement et numériquement, il est d'une importance capitale d'étudier l'effet l'humidité absorbée sur le mécanisme de dégradation de ce matériau.

Le but du paragraphe suivant est de discuter et de comprendre les différents scénarios qui peuvent être présents et qui sont responsables de l'endommagement progressif du matériau.

## II.3 Dégradation hygrothermique des SMC

### II.3.1 Analyse à l'échelle optique

L'évolution de l'aspect des surfaces extérieures des éprouvettes vieillies à 25 °C, 50 °C, 70 °C et 90 °C a été suivie visuellement en fonction du temps d'immersion tel que montré par la Figure III. 16.

Sur cette figure, nous ne montrons que les résultats obtenus après 500 heures et 2500 heures d'immersion ( $\approx 670 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  et  $1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  respectivement). Il est évident que ces surfaces ont été observées après le nettoyage de la couche de craie déposée par lessivage.

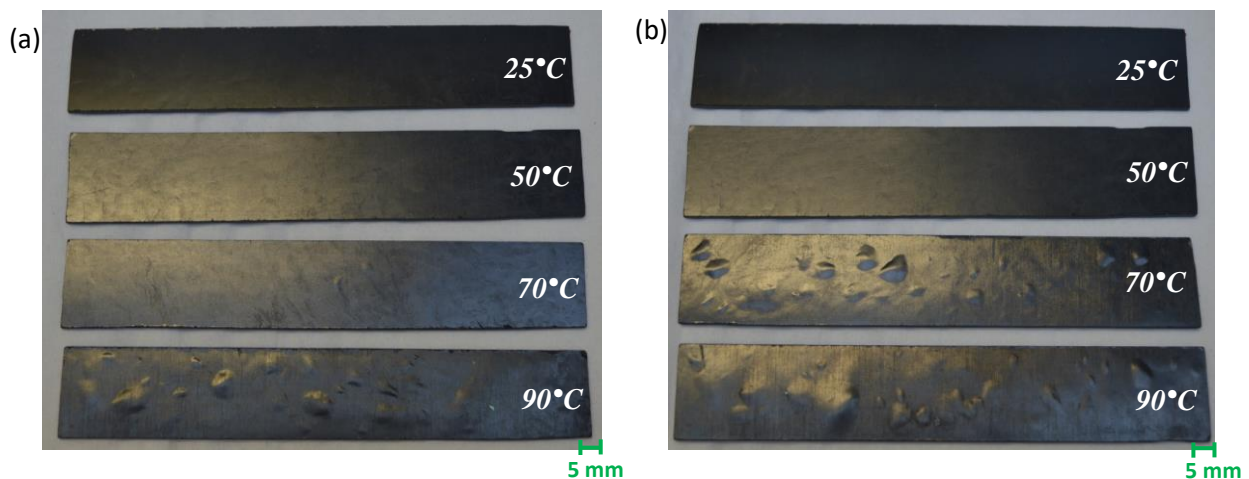


Figure III. 16: apparition et évolution des cloques sur les surfaces des éprouvettes vieillies après (a) 500 heures ( $\approx 670 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ) et (b) 2500 heures ( $\approx 1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ )

On remarque que la taille des cloques est de plus en plus marquée quand on se rapproche de la température de transition vitreuse de la résine polyester utilisée (dans ce travail  $T_g = 91 \text{ °C}$ ).

Pour les températures d'immersion égales à 50 °C et 25 °C, ce phénomène de cloquage ne semble pas se manifester. Probablement celui-ci apparaîtra pour des temps d'immersion beaucoup plus longs, surtout qu'à ces températures nous sommes à l'état vitreux de la résine polyester.

D'une manière générale, on peut noter que l'augmentation de la température ( $T$ ) et du temps d'immersion ( $t$ ) augmente le nombre des cloques présentes sur la surface externe des éprouvettes exposées. Ce résultat est en réalité attendu. En effet, l'augmentation des paramètres d'immersion ( $t, T$ ) accroît à la fois la diffusion et la quantité d'humidité introduite dans

l'échantillon. Au fil du temps, la pression de l'eau à l'intérieur de ces défauts, appelée pression osmotique, augmente et peut ainsi atteindre une valeur critique donnant lieu à un endommagement local aux alentours de ces défauts. Si ces derniers sont proches les uns des autres, on assistera à une coalescence des porosités, donnant lieu à des défauts de tailles de plus en plus importantes. Dans ce cas, plus la quantité d'humidité absorbée est importante au niveau des surfaces des échantillons, plus ce phénomène de coalescence est important sur les surfaces. Certains auteurs attribuent l'apparition des cloques à la réorganisation moléculaire du réseau [164]. Cette réorganisation attaque a priori les zones amorphes du polymère par la coupure des chaînes macromoléculaires ce qui favorise la formation des micro-poches [78], [165]. D'autres auteurs affirment que ce type de changement ne peut avoir lieu que dans des systèmes mal réticulés et qui peut être dû à un processus physicochimique très complexe [108].

La variation des dimensions des éprouvettes vieilles causée par l'apparition des cloques à la surface a été suivie au cours du temps. La Figure III.17 montre l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps d'immersion. Cette valeur a été normalisée par rapport à celle à l'état sec (échantillon non vieilli).

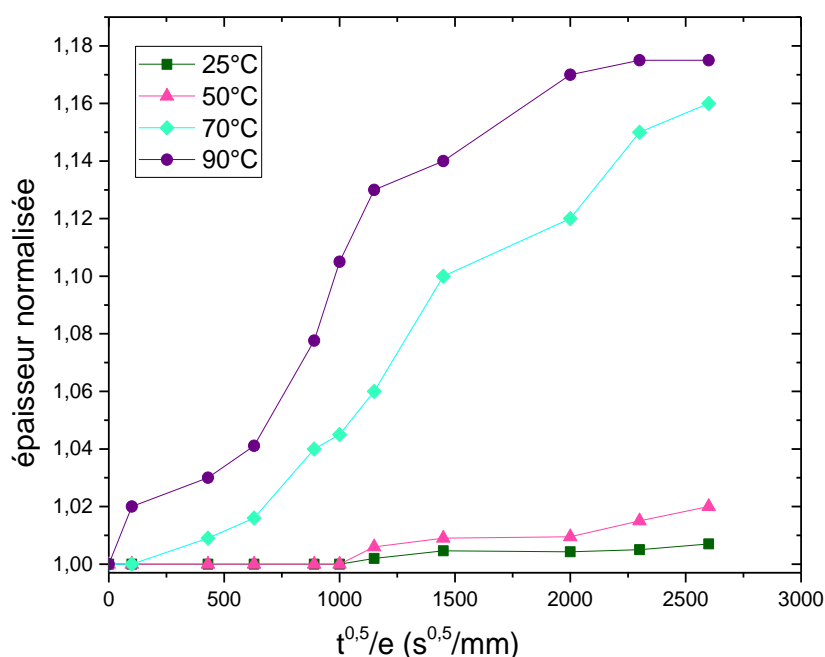


Figure III. 17: évolution de l'épaisseur des éprouvettes vieilles à 25 °C, 50 °C, 70°C et 90°C

Il est bien évident que plus la température d'immersion augmente, plus l'épaisseur de l'échantillon vieilli augmente. En supposant que les fibres présentent une bonne qualité interfaciale avec la matrice et que ses dimensions ne sont pas affectées par la température, nous pouvons supposer que l'augmentation de cette épaisseur est principalement due au gonflement

et à l'augmentation des dimensions de la matrice ( la croissance de la taille des porosités, les micro-fissures, le volume libre, etc.).

## **II.3.2 Analyse à l'échelle microscopique**

### **II.3.2.1 Analyse par micro-tomographie ( $\mu$ CT)**

Les mécanismes d'endommagement dans le composite SMC vieilli en immersion ont été évalués à l'aide de la technique de  $\mu$ CT. Cette technique offre une fine caractérisation des dommages induits par l'hygrothermie car elle peut révéler leurs présences dans tout le volume analysé de l'échantillon.

Les essais de tomographie sont réalisés uniquement sur des échantillons vieillis à 50 °C et à 90 °C. Trois niveaux d'absorption par rapport à la saturation ( $M_s$ ) sont choisis pour étudier les mécanismes de dommages : 15 %  $M_s$ , 30 %  $M_s$ , et 60 %  $M_s$ .

Les Figure III. 18 - Figure III. 20 montrent l'évolution de l'endommagement hygrothermique selon la quantité d'humidité absorbée après une immersion à 90 °C.

Sur ces figures, nous représentons l'état d'endommagement en 3D, puis suivant 3 plans mutuellement perpendiculaires.

Dans le cas d'une faible quantité d'humidité absorbée (15%  $M_s$  ), les résultats obtenus indiquent la présence, à la fois, d'une faible décohésion interfaciale fibre/matrice et d'une dégradation matricielle.

À 30 %  $M_s$ , on note la présence d'une nette décohésion interfaciale et la formation de craquelures de taille de plus en plus importante au sein de la matrice.

Lorsque la quantité d'humidité atteint 60 %  $M_s$ , l'endommagement du matériau composite devient remarquable et se caractérise par une dégradation interfaciale et matricielle très significatives. Ces deux phénomènes peuvent se propager simultanément vers la surface extérieure de l'échantillon vieilli provoquant, ainsi, la formation de cloques telles que celles montrées à la Figure III. 16.

Les résultats obtenus faisant suite à une immersion à 50 °C sont présentés sur les Figure III.21 – Figure III.23 . Des résultats semblables au cas d'immersion à 90 °C sont obtenus mais avec un taux d'endommagement beaucoup plus faible. Cela est dû au fait que le phénomène de diffusion de l'humidité est beaucoup plus lent lorsque le matériau se trouve dans un état plus



vitreux (structure plus rigide) ce qui lui permet de mieux résister au phénomène d'endommagement.

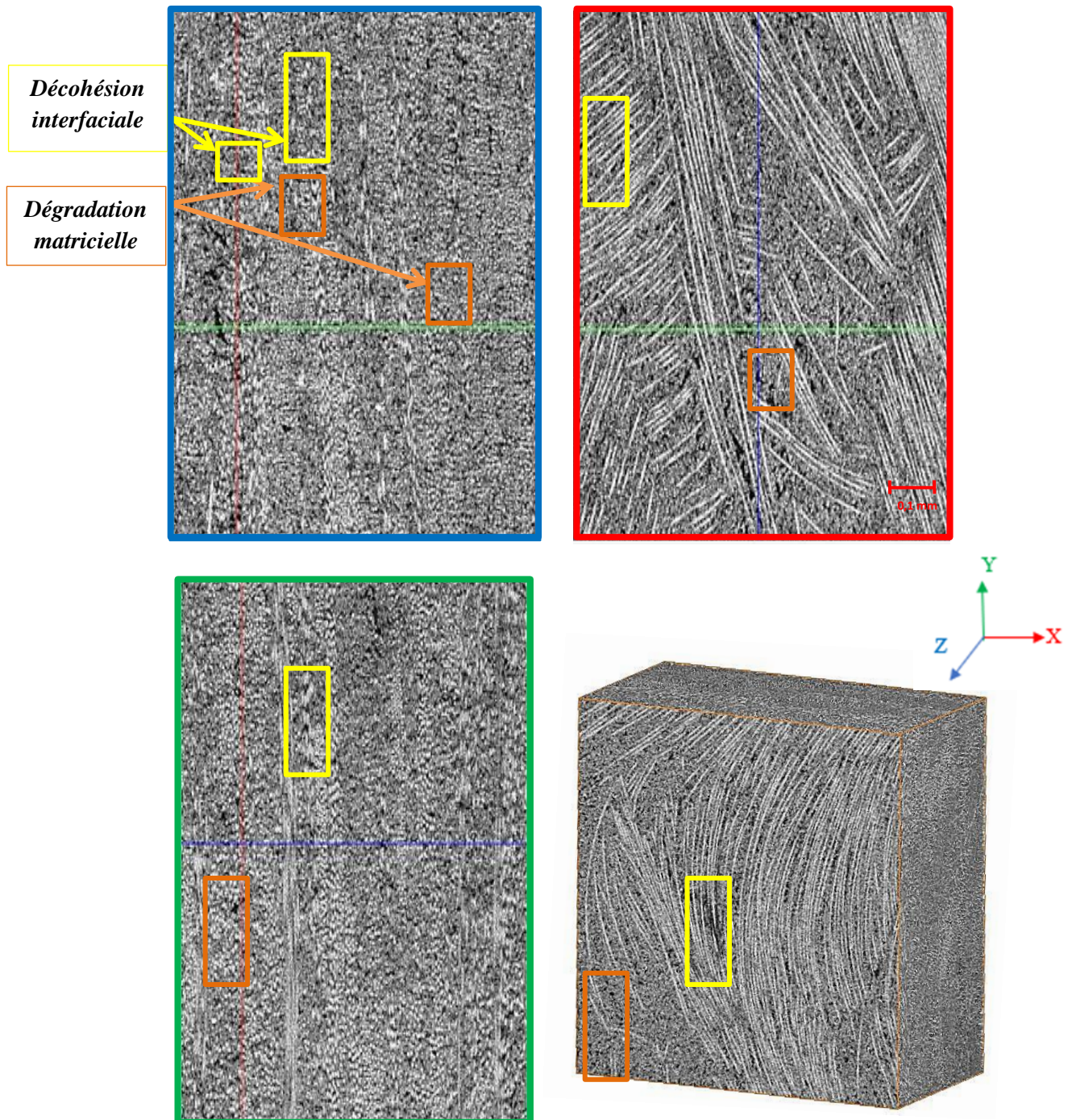


Figure III. 18: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à  $90^\circ\text{C}$  à 15 %  $M_s$



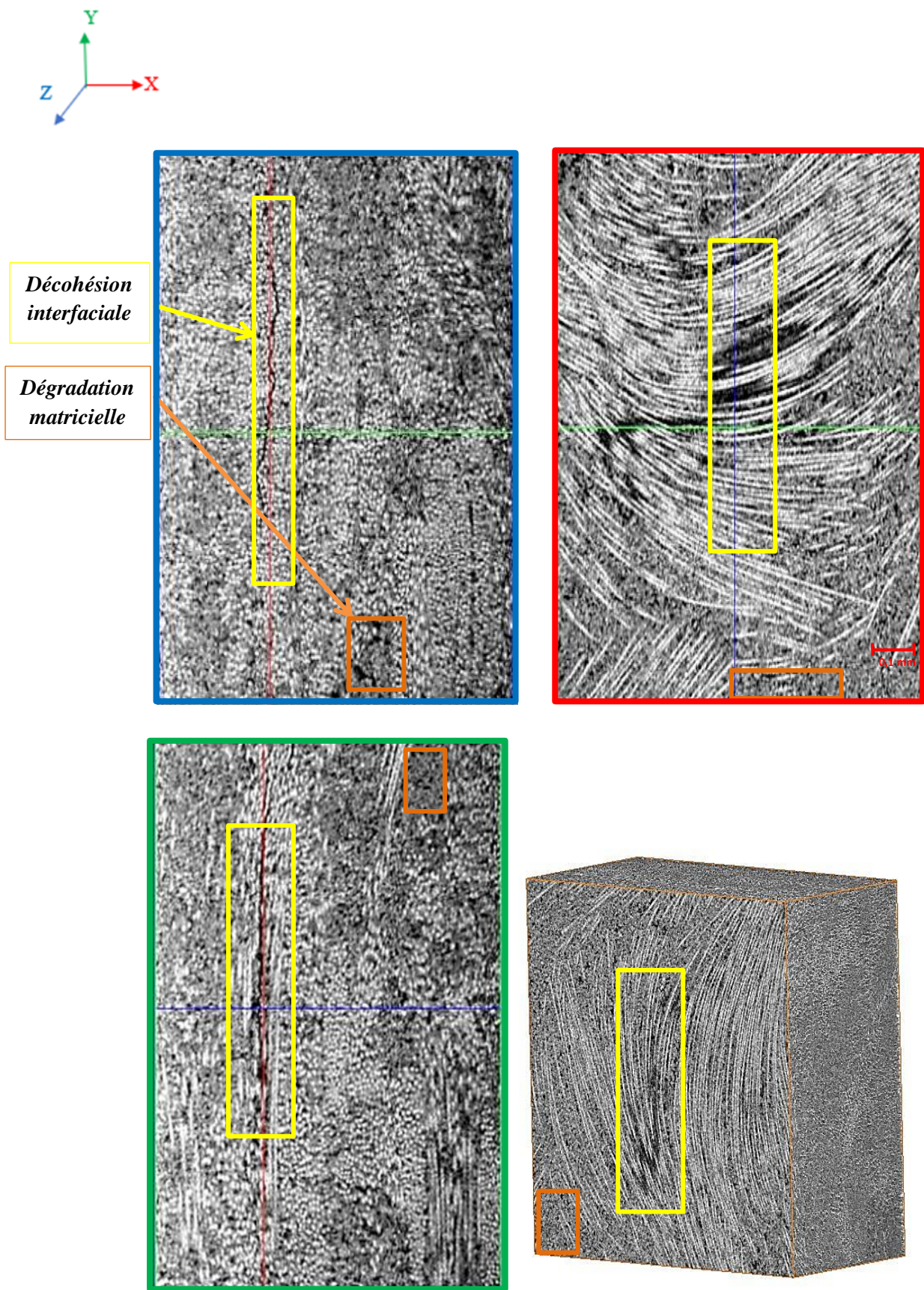


Figure III. 19: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à 90 °C à 30 % Ms



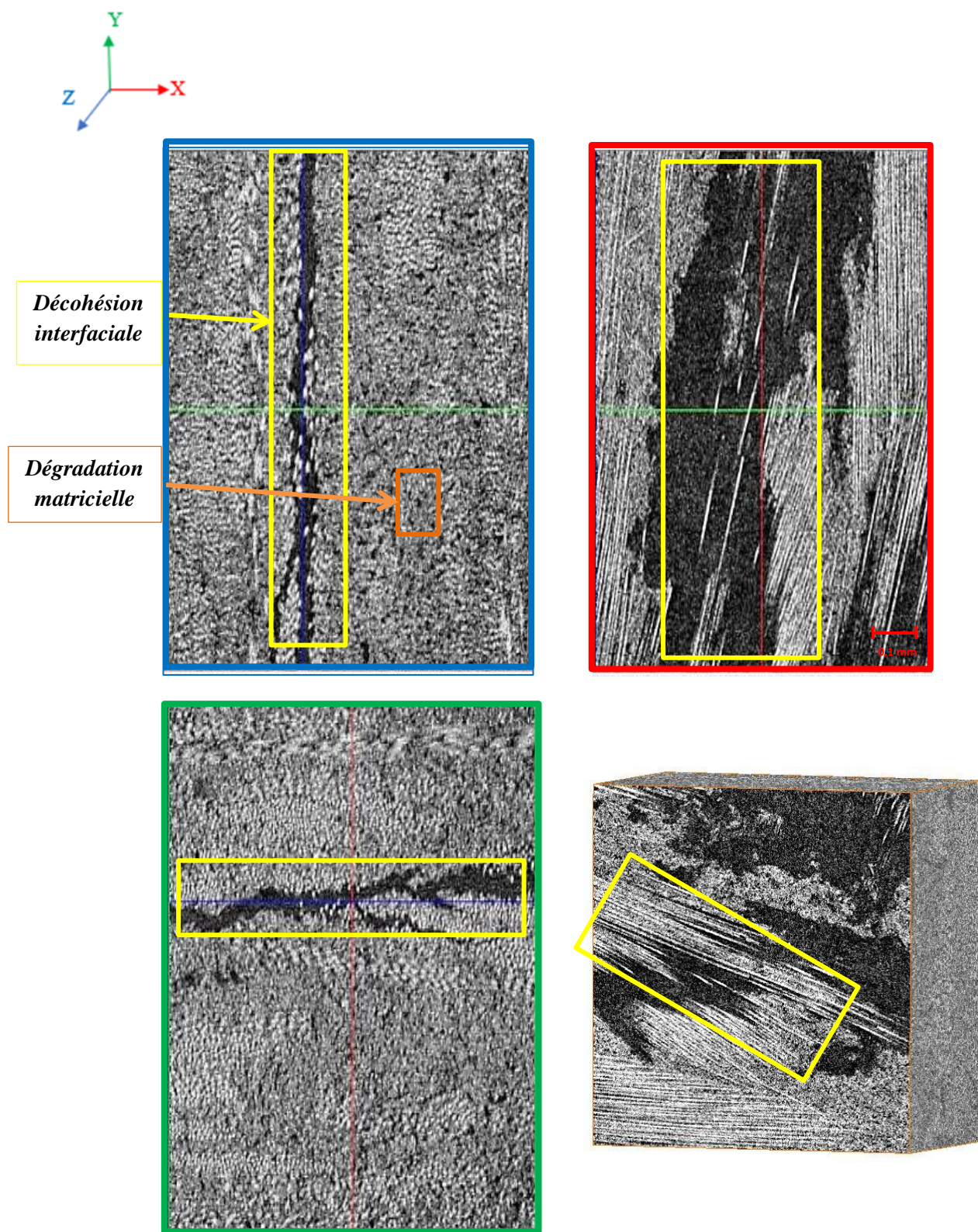


Figure III. 20: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à  $90^\circ\text{C}$  à 60 % Ms



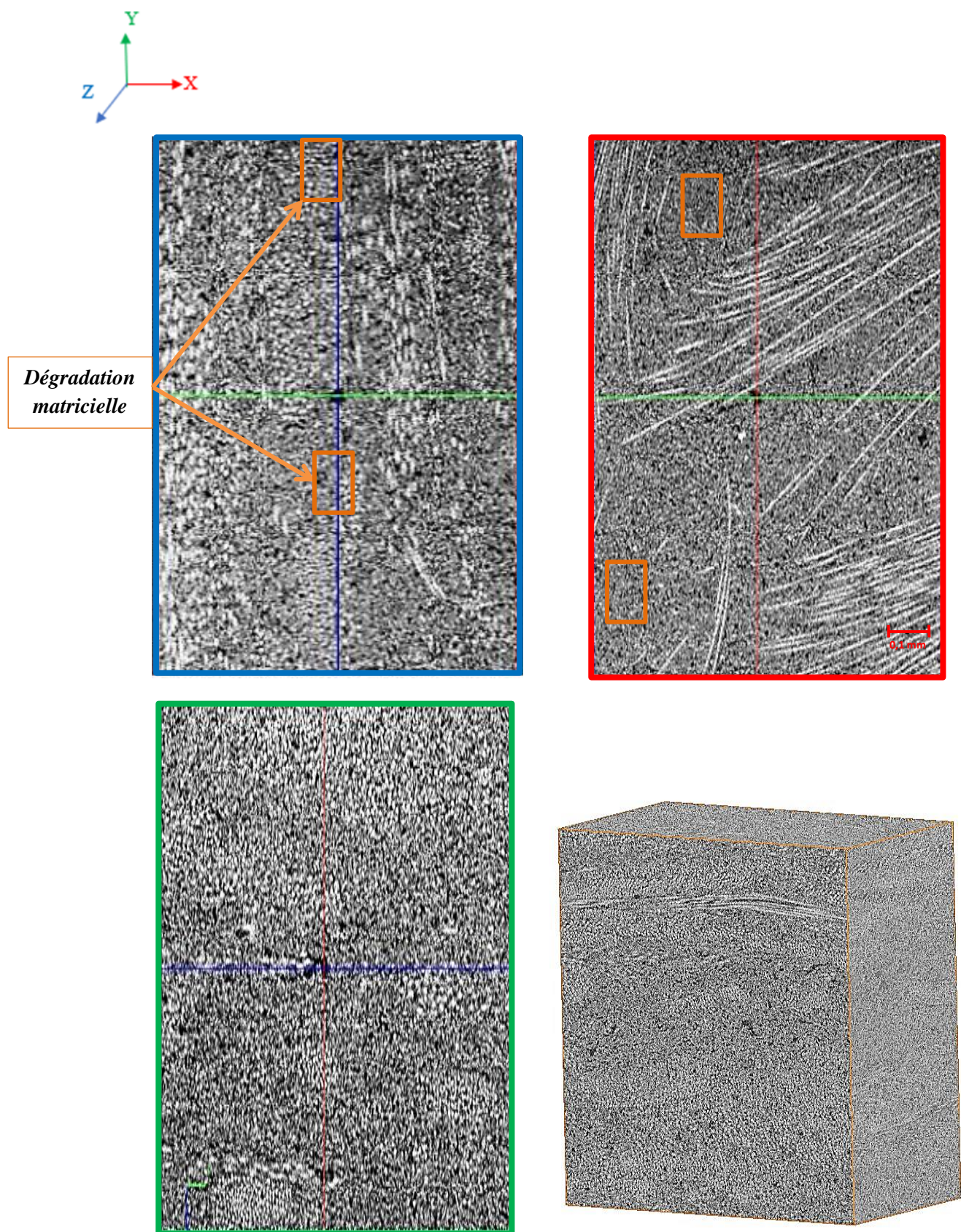


Figure III. 21: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à 50 °C à 15 % Ms



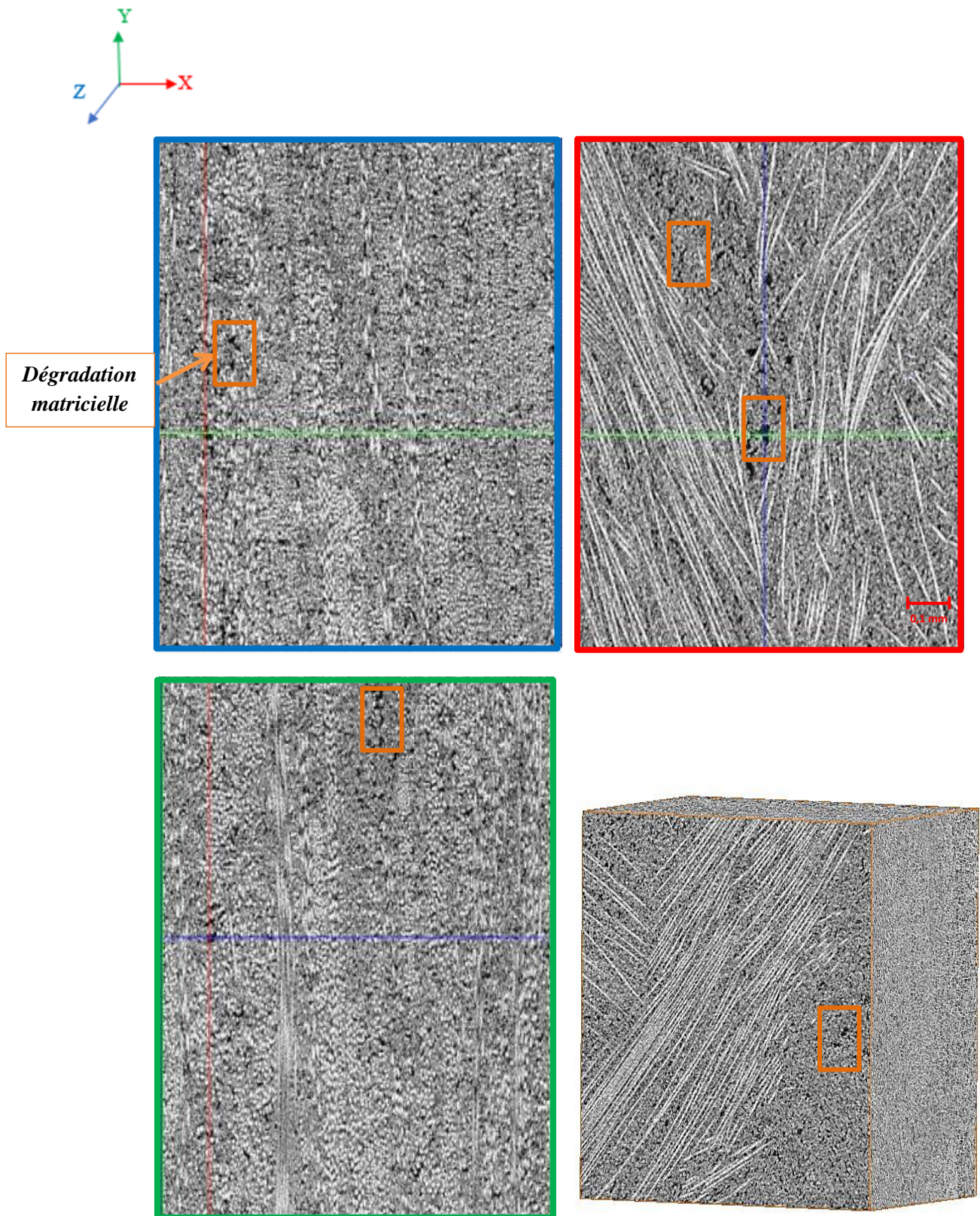


Figure III. 22: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à 50 °C à 30 % Ms



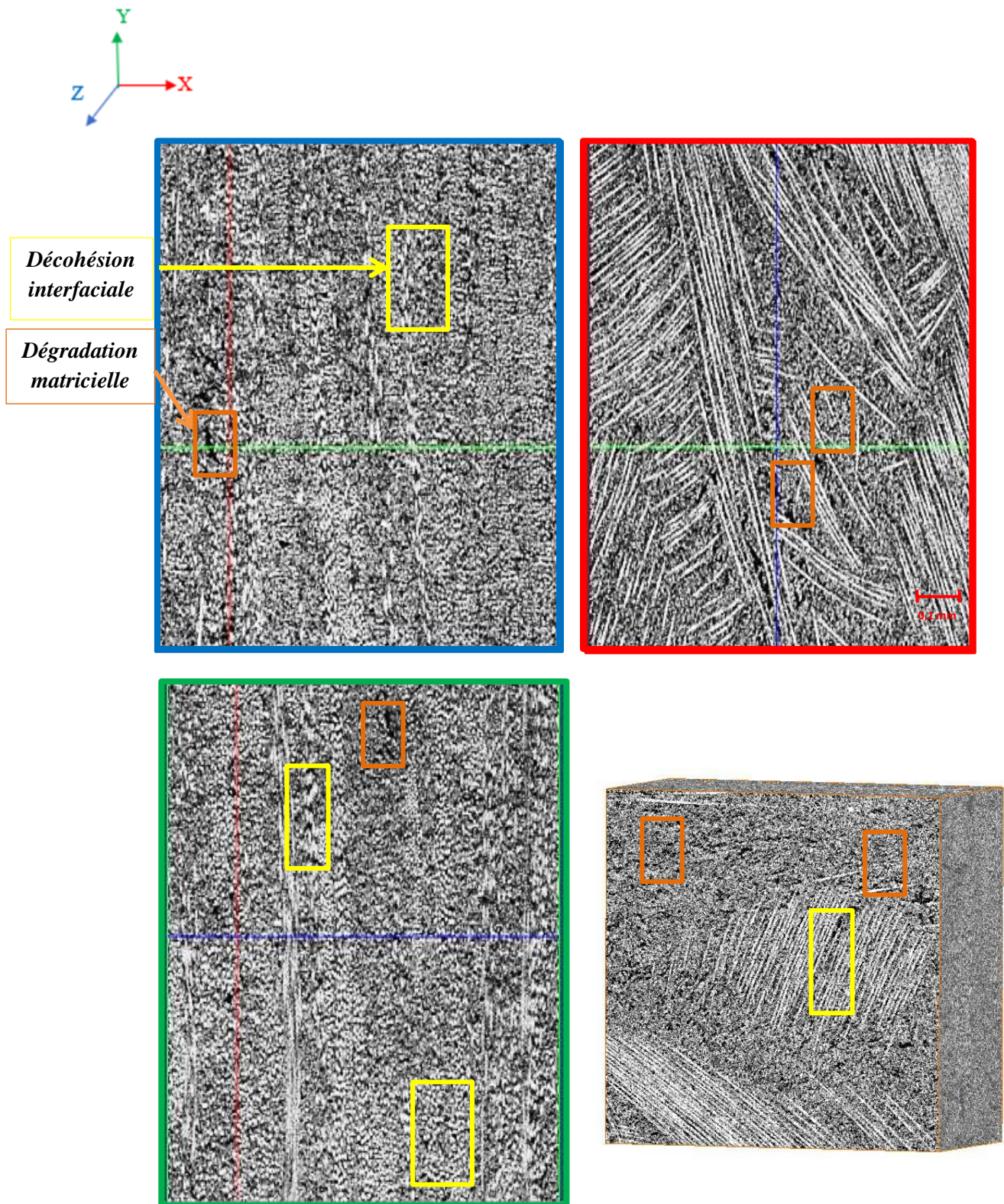
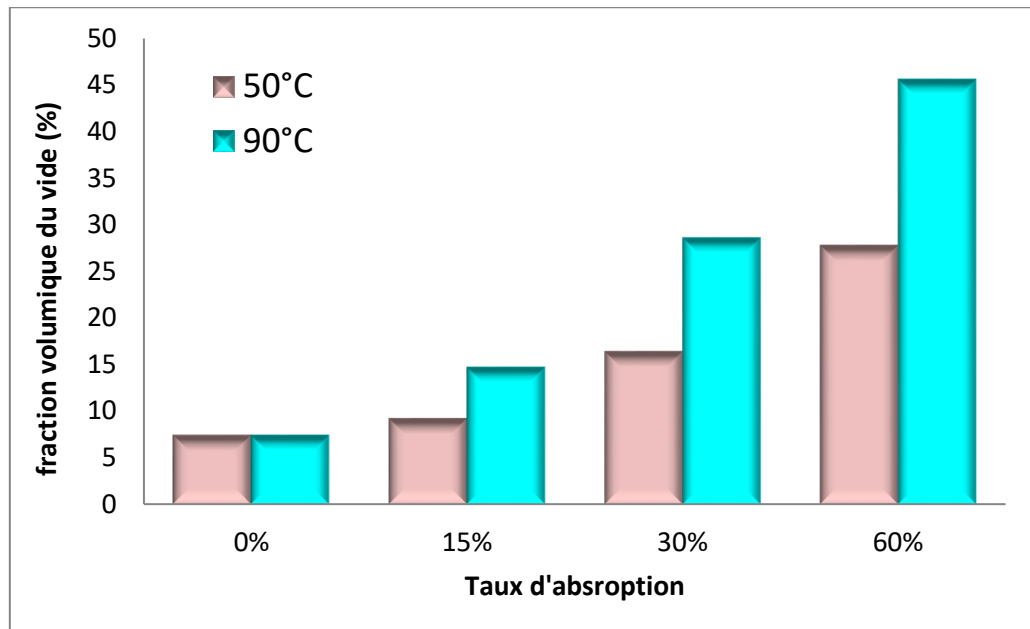


Figure III. 23: observation des endommagements en 3D et sur coupes suivant les  $(x,y)$ ,  $(y,z)$ ,  $(x,z)$  dans le cas des échantillons vieillis à 50 °C à 60 % Ms

À partir de ces résultats, la fraction volumique des défauts présents dans le SMC vieilli à 50°C et à 90°C a été estimée en fonction de la quantité d'humidité absorbée.

Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure III. 24.



*Figure III. 24: évolution de la fraction volumique des défauts par rapport au taux d'absorption d'eau*

Comme discuté précédemment, l'augmentation de la quantité d'humidité augmente le taux de dégradation dans les échantillons vieillis. Il en est de même avec la température d'immersion.

En utilisant les images 2D obtenus par la technique de la micro-tomographie et par un traitement d'image selon la méthode illustrée dans la Figure II.20, nous avons déterminé l'évolution de la fraction volumique des défauts matriciels en fonctions de leurs tailles.

Les Figure III.25 - Figure III. 27 illustrent les résultats obtenus.

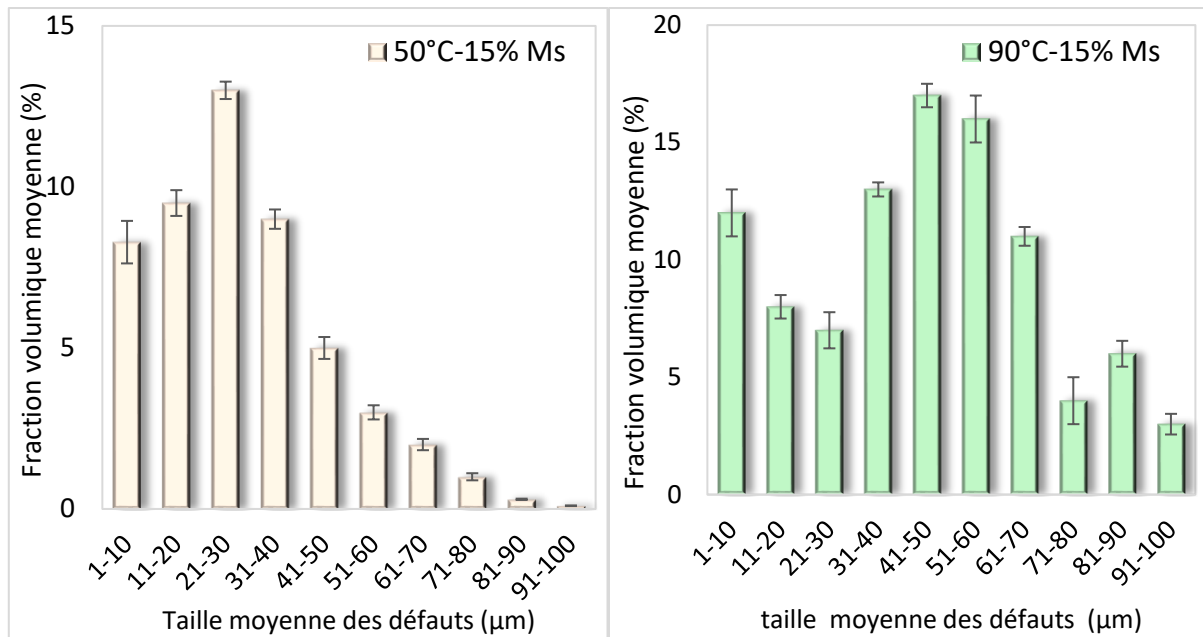


Figure III. 25: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 15 % Ms en fonction de leurs tailles à 50 °C et 90 °C

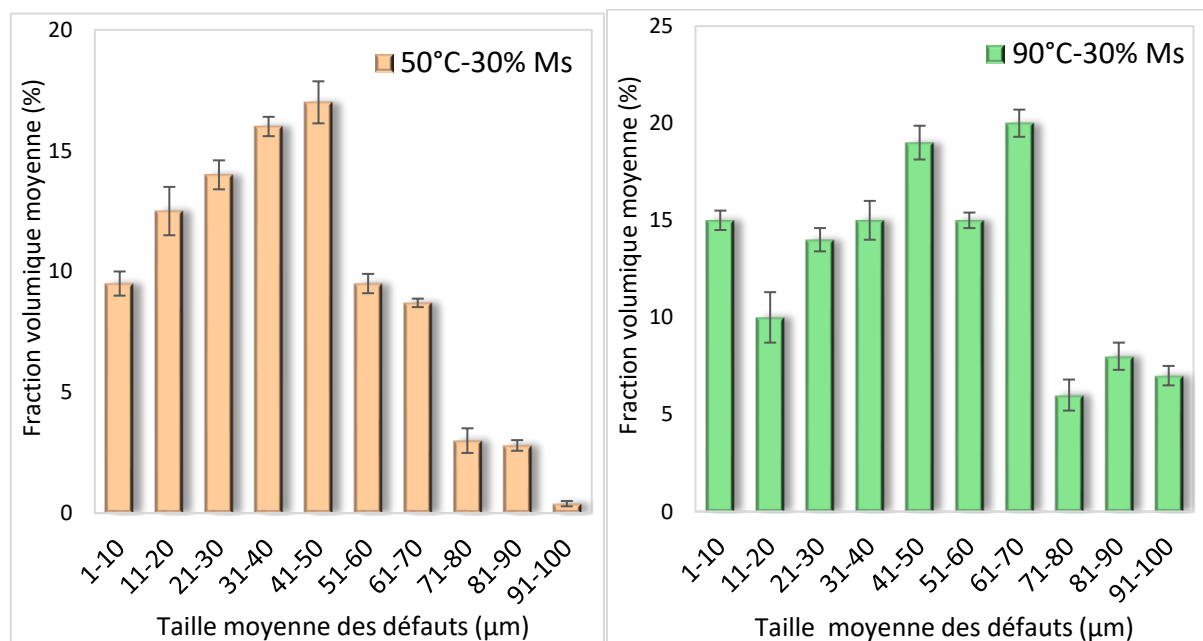


Figure III. 26: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 30 % Ms en fonction de leurs tailles à 50 °C et 90 °C

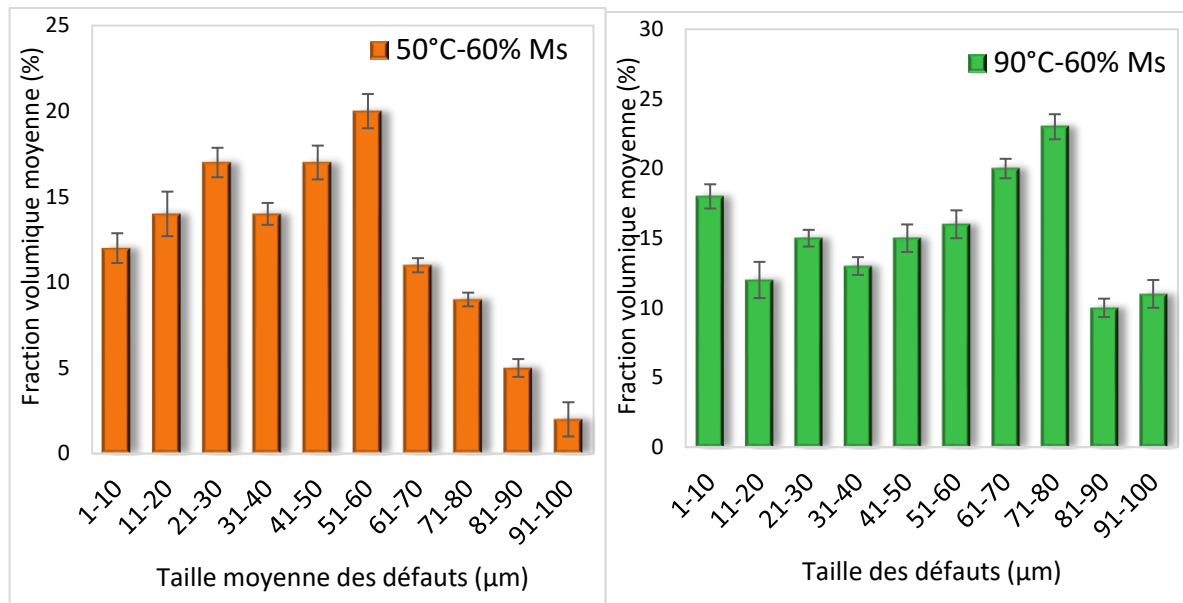


Figure III. 27: évolution de la fraction volumique moyenne des défauts présents dans la structure à 60%  $M_s$  en fonction de leurs tailles à 50 °C et 90 °C

La taille moyenne notée pour un faible taux d'absorption à 50 °C est à peu près de 6 %  $\pm$  0,5 % comparée à 13%  $\pm$  1 % lorsque la température passe à 90 °C. Cependant, si le taux d'absorption atteint 60 %  $M_s$ , cette valeur moyenne devient égale à 11 %  $\pm$  1 % pour une température de 50 °C, comparée à 17 %  $\pm$  2 % pour la température de 90 °C.

Principalement, à faible taux d'humidité absorbée les zones endommagées se trouvent dans la matrice du SMC vieilli tel que montré dans les Figure III.18 - Figure III.23. La dégradation est attribuée à la pression osmotique exercée au sein des porosités et les volumes libres contenus dans la matrice.

L'accumulation des molécules d'eau dans ces sites exerce une contrainte sur les parois de ces derniers. Cela a pour rôle d'augmenter la taille des porosités et des volumes libres en fonction du temps et/ou la température d'exposition.

Une deuxième analyse a été conduite pour caractériser la distribution des défauts à travers l'épaisseur de l'échantillon vieilli. La Figure III. 29 et la Figure III. 29 la montrent l'évolution de la fraction volumique moyenne des porosités selon la quantité d'humidité absorbée à 50 °C et à 90 °C en allant du cœur vers les surfaces extérieures.

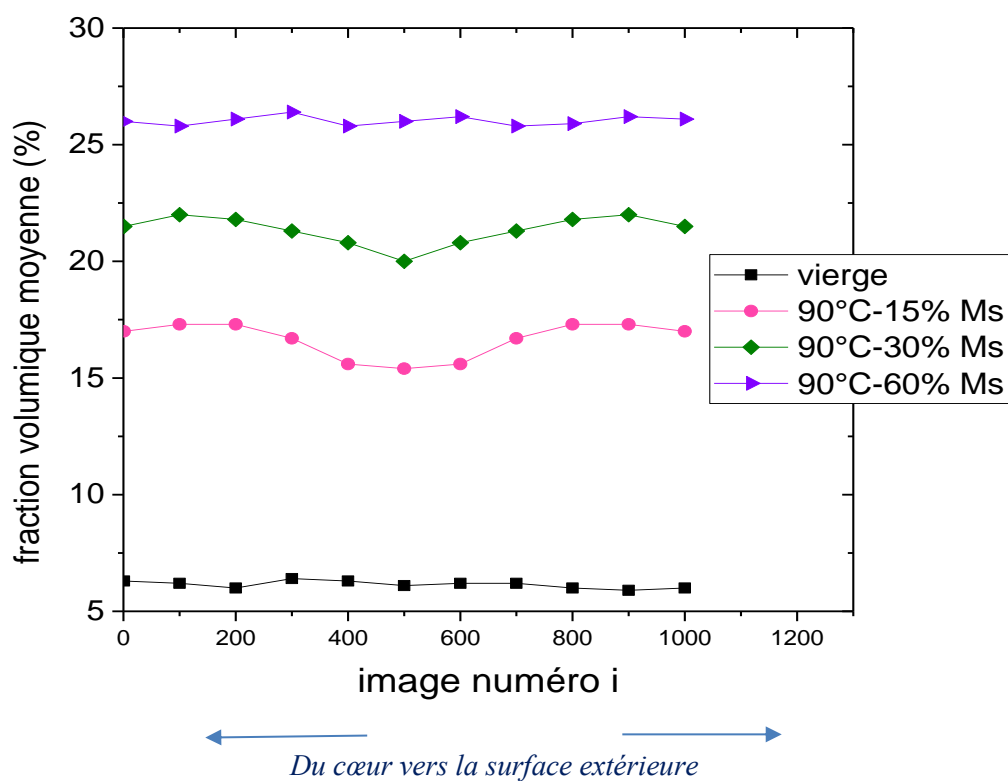


Figure III. 28: Évolution de la fraction moyenne des porosités à travers l'épaisseur de l'éprouvette à  $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$

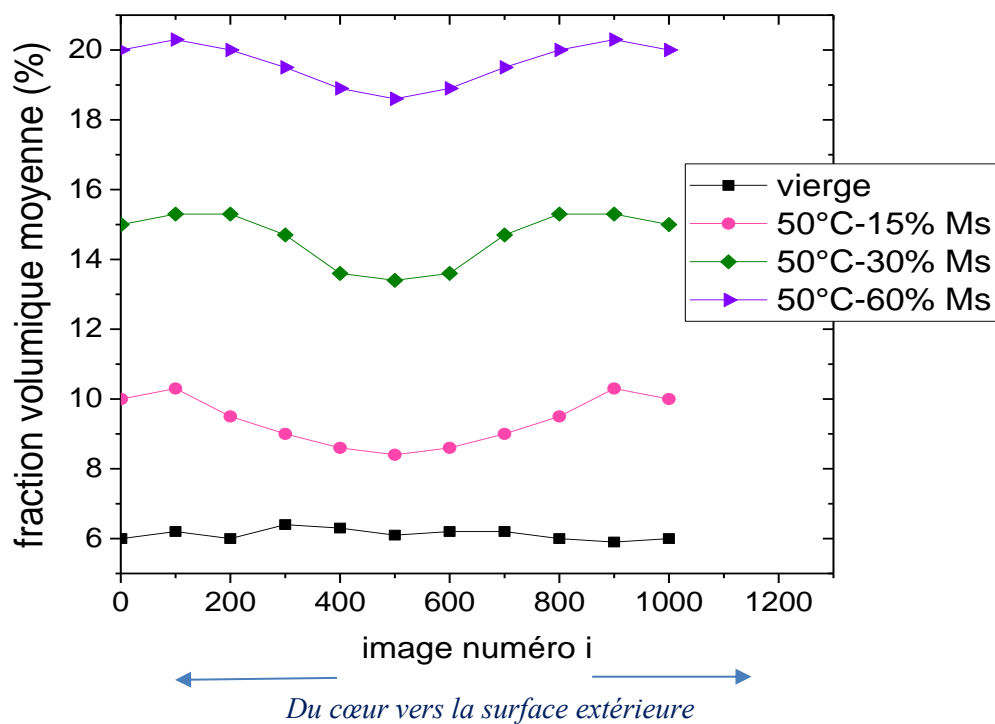


Figure III. 29: Évolution de la fraction moyenne des porosités à travers l'épaisseur de l'éprouvette à  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$



Pour les échantillons secs, la porosité initiale est quasi constante à travers l'épaisseur avec une valeur moyenne d'environ 6 %. Nous notons aussi que l'infiltration de l'humidité dans le matériau d'étude accroît la taille des porosités à travers l'épaisseur avec un profil parabolique. En effet, les surfaces intérieures absorbent moins d'humidité et par conséquent leurs défauts possèdent des dimensions plus faibles par rapport à ceux qui se trouvent dans les surfaces directement exposées au milieu d'immersion. Ce résultat nous paraît évident, car ce sont ces surfaces qui absorbent la quantité d'humidité la plus importante, donnant lieu ainsi à une taille de porosités plus grande.

A 60 %  $M_s$ , le profil de la fraction moyenne des défauts à travers l'épaisseur devient quasi constant. Ceci s'explique par le fait que l'eau s'est infiltrée dans la totalité de l'échantillon.

Pour une température d'immersion égale à 50 °C, les mêmes constatations peuvent être proposées mais avec des dimensions de porosités moins importantes étant donnée que la température d'immersion est moins sévère.

#### **II.3.2.2 Analyse par MEB**

Les analyses par micro-tomographie, discutées dans le paragraphe précédent, sont complétées par une étude microscopique pour mieux identifier les phénomènes et les mécanismes d'endommagement hygrothermique dans le matériau SMC. Les résultats obtenus à différents taux d'humidité absorbée et à différentes températures d'immersion sont montrés dans les Figure III. 30 - Figure III. 33.

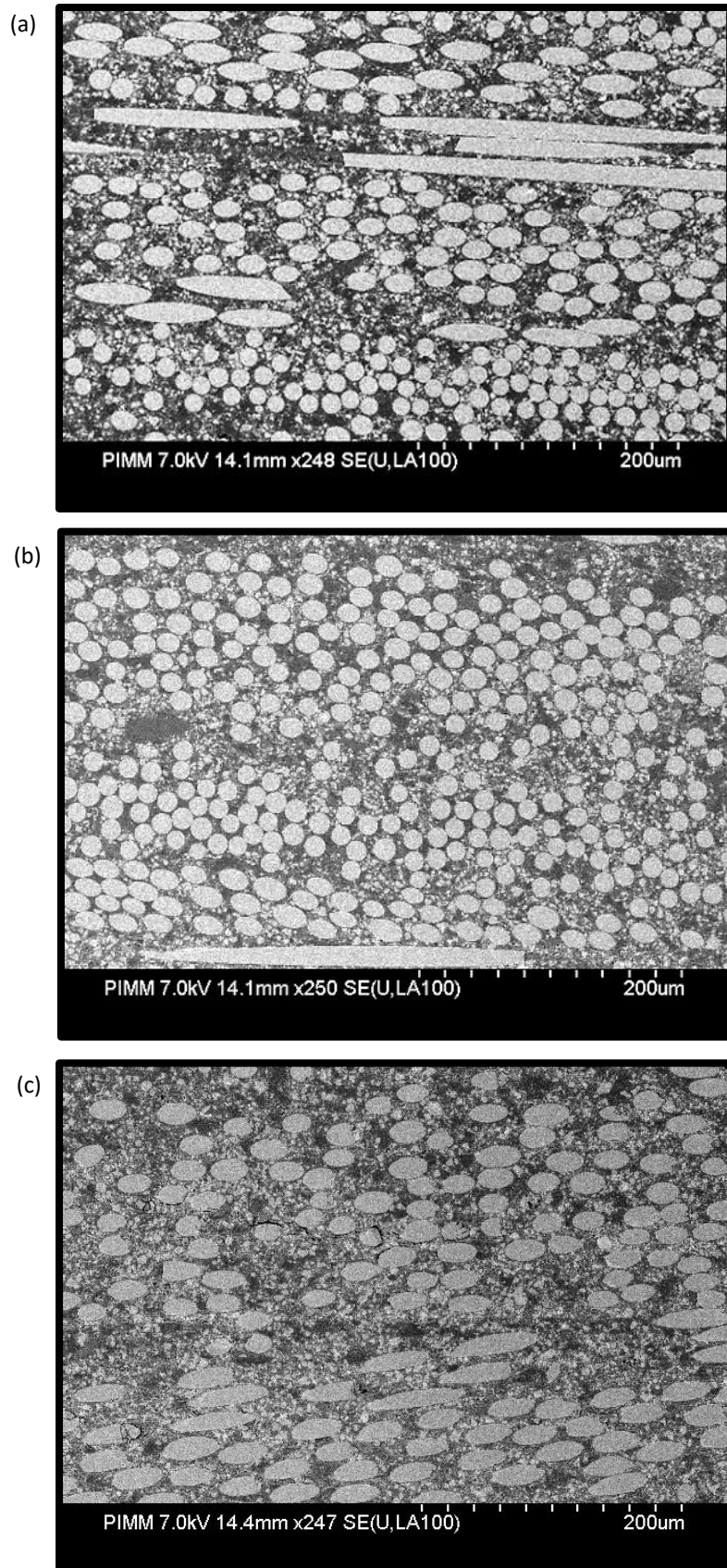
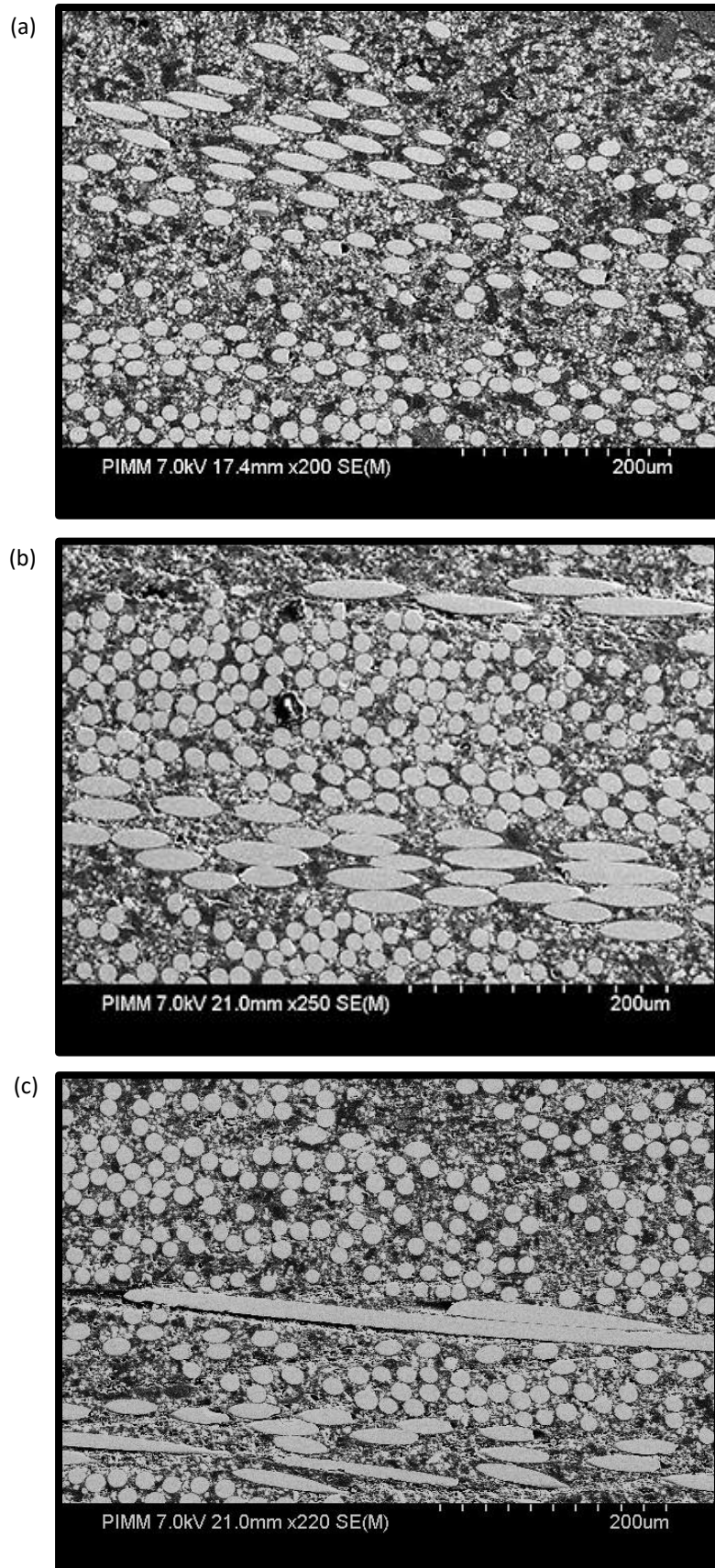
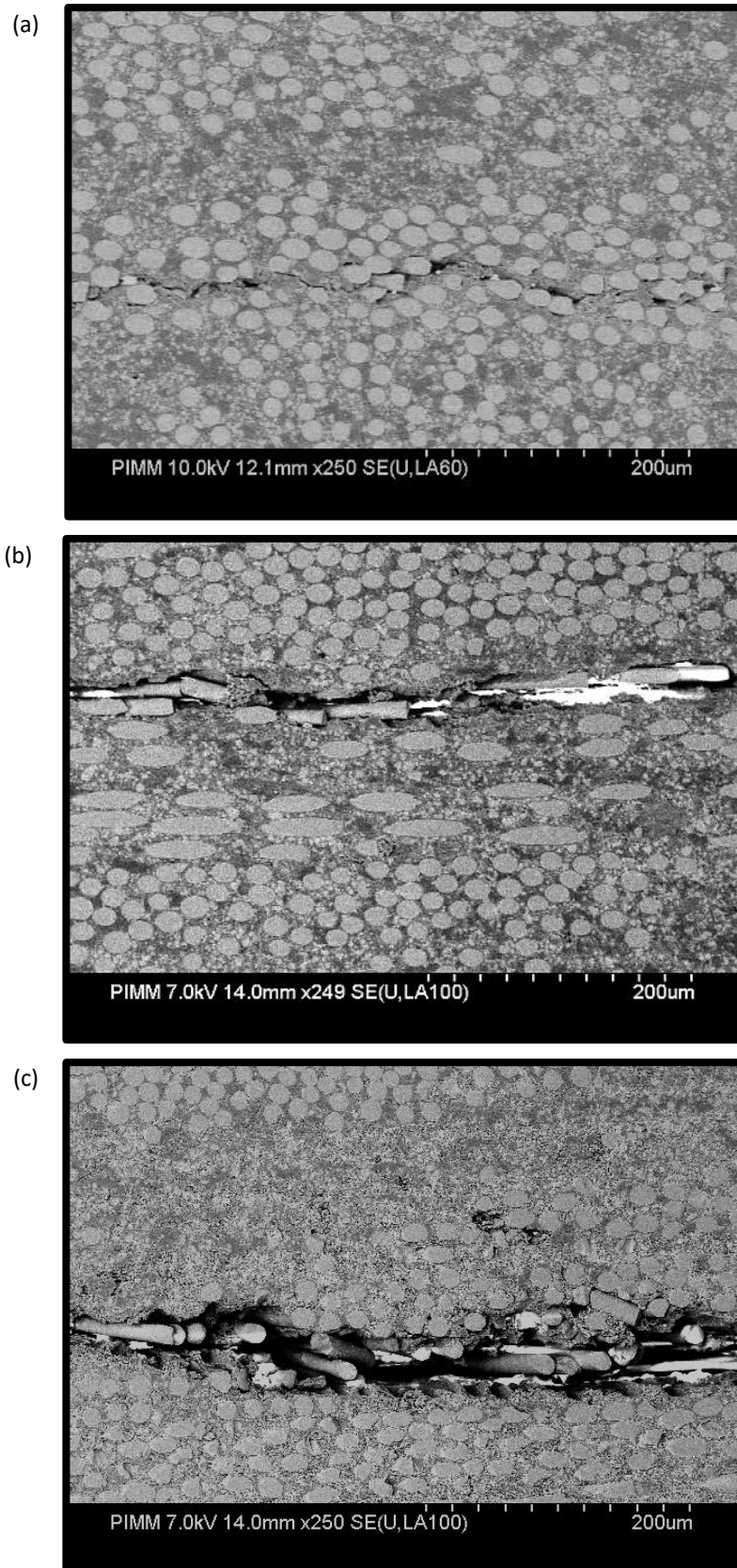


Figure III. 30: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à 25 °C après : (a) 10 %, (b) 15 % et (c) 20 % du taux de saturation



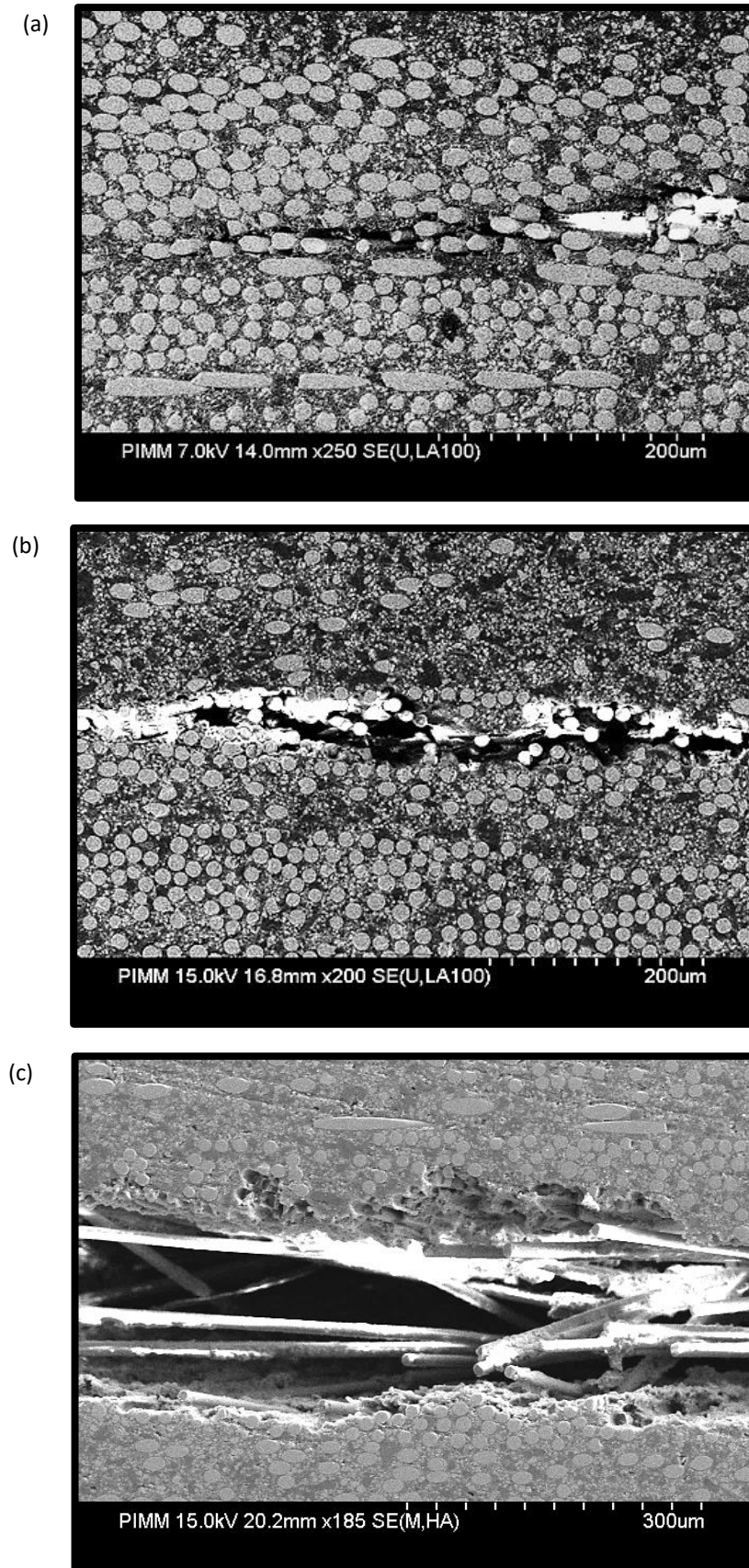


*Figure III. 31: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à 50 °C après : (a) 15 %, (b) 30 % et (c) 60 % du taux de saturation*



*Figure III. 32: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à : 70 °C après (a) 15 %, (b) 30 %, (c) 60 % du taux de saturation*





*Figure III. 33: évolution de la microstructure du composite SMC vieilli à 90 °C après : (a) 15 %, (b) 30 %, (c) 60 % du taux de saturation*

Comme précisé dans le chapitre précédent, le composite non vieilli est caractérisé par une faible porosité présente dans la matrice et par une bonne adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice.

Une comparaison entre les résultats montrés dans les Figure III. 30 - Figure III. 33 met en évidence les points suivants :

- Pour une faible température d'immersion (25 °C) et un faible taux d'humidité absorbée (15 %), l'endommagement dans le matériau composite ne peut être décelé. L'humidité absorbée n'a engendré aucun endommagement additionnel.
- Pour une augmentation de la température d'immersion (50 °C), on peut noter la présence des porosités de tailles relativement importantes au niveau de la matrice et la naissance d'un endommagement interfaciale fibre/matrice à des taux d'humidité relativement importants (60 % Ms).
- Lorsque la température d'immersion se rapproche de la température de transition vitreuse de la matrice (70 °C et 90 °C), nous notons, en plus de la dégradation matricielle, un endommagement interfacial très significatif prenant place à des taux d'humidité absorbée mêmes relativement faibles.

Ces résultats, obtenus par microscopie, confirment ceux obtenus par la micro-tomographie. Ils montrent clairement que l'endommagement hygrothermique des SMC commence par une dégradation matricielle suivie d'un endommagement interfacial fibre/matrice. Les analyses conduites par ces deux techniques montrent une combinaison des deux endommagements après une immersion dans l'eau distillée portée à haute température.

Ces constatations confirment ceux publiés dans la littérature. En effet, selon Dubois [79], la décohésion interfaciale dans les échantillons vieillis dans l'eau portée à 80 °C n'est observée qu'après 6 semaines, mais après une durée beaucoup plus longue pour une immersion à 50 °C. Cependant, ce phénomène n'a pas été remarqué sur des échantillons vieillis dans un milieu moins sévère.

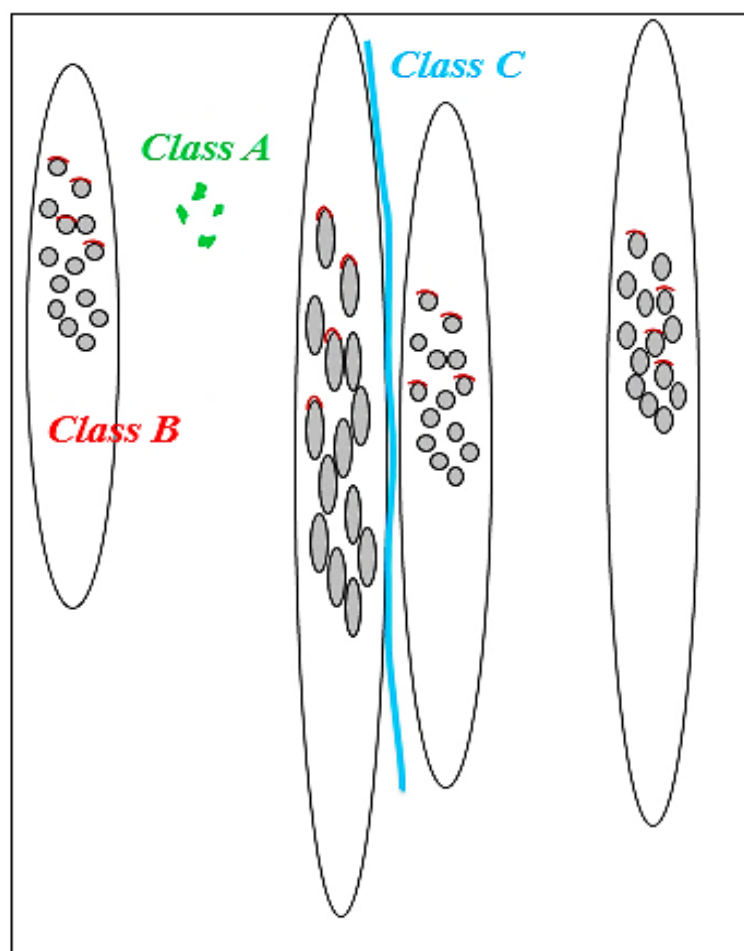
Après une immersion à 65 °C, Dewimille [82] n'a observé que très peu de dégradations et qui ne prennent place, principalement, que dans les zones proches de la surface extérieure, là où la concentration en humidité est très importante.

Dhakar [76] a montré dans son étude sur les composites polyester/ fibres de chanvre, que l'absorption d'humidité augmente avec l'augmentation du taux de fibre. Ceci a été associé à la dégradation qui a lieu au niveau de l'interface fibre/matrice.

En se basant sur les résultats obtenus par l'étude microscopique, on peut distinguer trois types d'endommagements principaux (Figure III. 34) :

- Endommagement de type A : caractérisé par une dégradation matricielle (au niveau des porosités)
- Endommagement de type B : caractérisé par une dégradation de la qualité interfaciale entre les fibres et la matrice (décohésion fibre/matrice).
- Endommagement de type C : se produisant entre les mèches de fibres d'orientations différentes (fissure inter-mèche).

Dans ce qui suit nous discuterons plus en détails chacun de ces types d'endommagements.



*Figure III. 34: illustration des différents types d'endommagements causés par l'hygrothermie au sein de la microstructure*

### a) Endommagement matriciel : au niveau des porosités

La méthodologie de repérage, décrite dans le chapitre II, pour estimer le taux des microporosités présentes dans la structure, a été appliquée dans cette partie pour suivre l'évolution du taux de ces défauts au cours du vieillissement.

A partir de cette technique, nous avons estimé la densité des porosités en utilisant l'équation suivante :

$$D_p = \frac{n_p * S_p}{SER} \quad \text{Equation III. 14}$$

Où  $D_p$  est la densité de porosités,  $n_p$  est le nombre des porosités,  $S_p$  est la surface moyenne d'une porosité, et SER est la surface élémentaire représentative.

L'utilisation de cette équation nous a permis d'obtenir les résultats montrés dans la Figure III. 35.

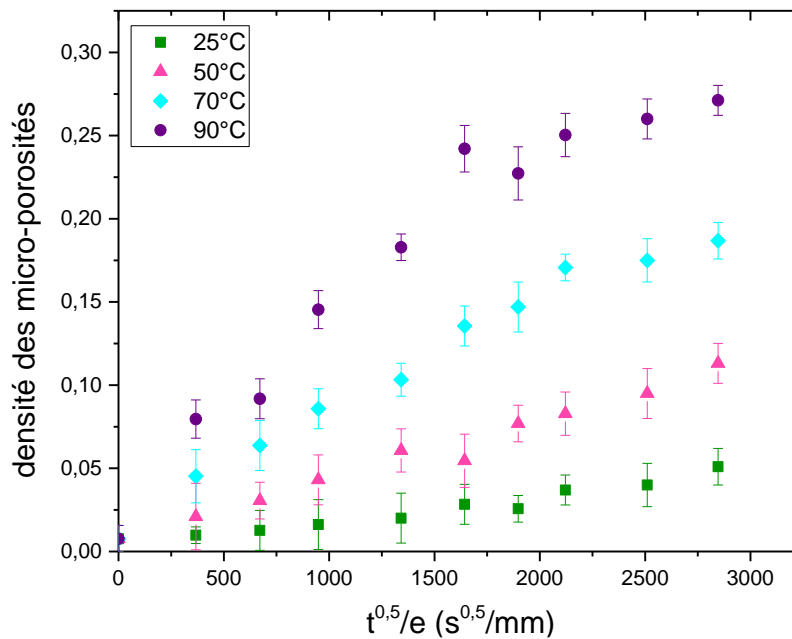


Figure III. 35: évolution de la densité des porosités au cours du temps de vieillissement à différentes températures

Il est bien clair que plus les paramètres d'immersion ( $t, T$ ) augmentent, plus la densité des cavités présentes dans la matrice augmente. Cette croissance est liée à l'augmentation de la quantité d'humidité diffusée dans l'échantillon qui entraîne :

- Une augmentation du nombre des porosités liée au lessivage des craies

- Une augmentation de la taille des porosités liée à l'augmentation de la pression osmotique à l'intérieur de ces sites.

### **b) Endommagement interfacial**

Les observations par MEB décrites précédemment ont également montrées l'apparition de fissures au niveau de l'interface fibre/matrice. Ces interfaces, de faible résistance mécanique, se transforment en des sites préférentiels de pénétration des molécules d'eau.

La croissance de ces décohésions interfaciales en fonction du temps d'immersion a été contrôlée par l'évolution de leurs densités. En effet, Pour une orientation des fibres  $\theta$  donnée, la densité de fissures interfaciales est estimée comme étant le rapport entre le nombre des fibres décollées appartenant à une mèche et le nombre total de fibres contenu dans cette mèche. Ceci est décrit par l'équation suivante :

$$D_{fi} = \frac{N_f}{N_m} \quad \text{Equation III. 15}$$

Avec  $D_{fi}$  est la densité de fissures interfaciales,  $N_f$  est le nombre de fibres décollées à  $\theta_1 < \theta < \theta_2$  et  $N_m$  est le nombre de fibre dans ces mèches orientées  $\theta_1 < \theta < \theta_2$ .

La densité totale des fissures interfaciales,  $D_t$ , est égale ainsi à la somme des densités obtenues pour chaque orientation des mèches.

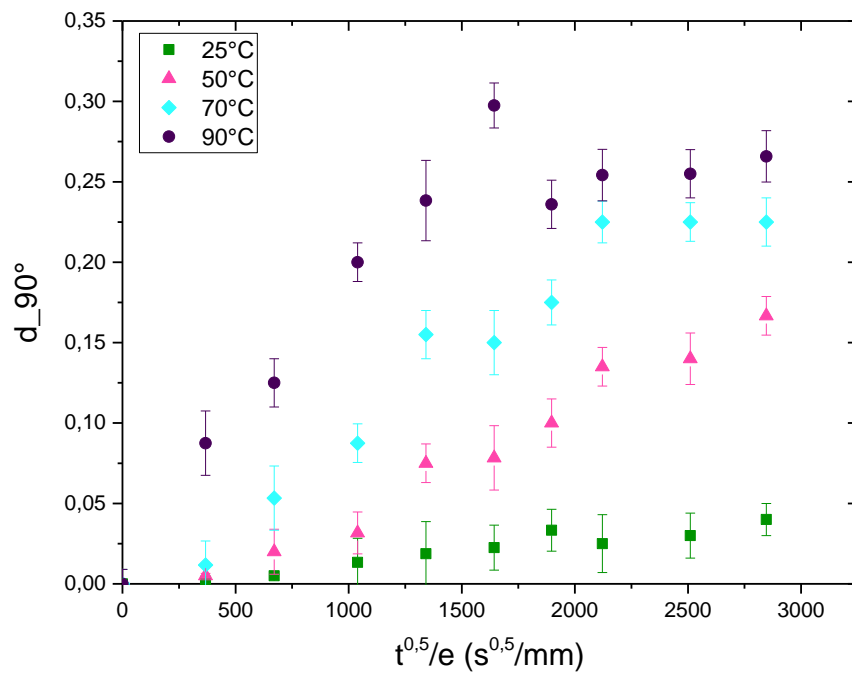
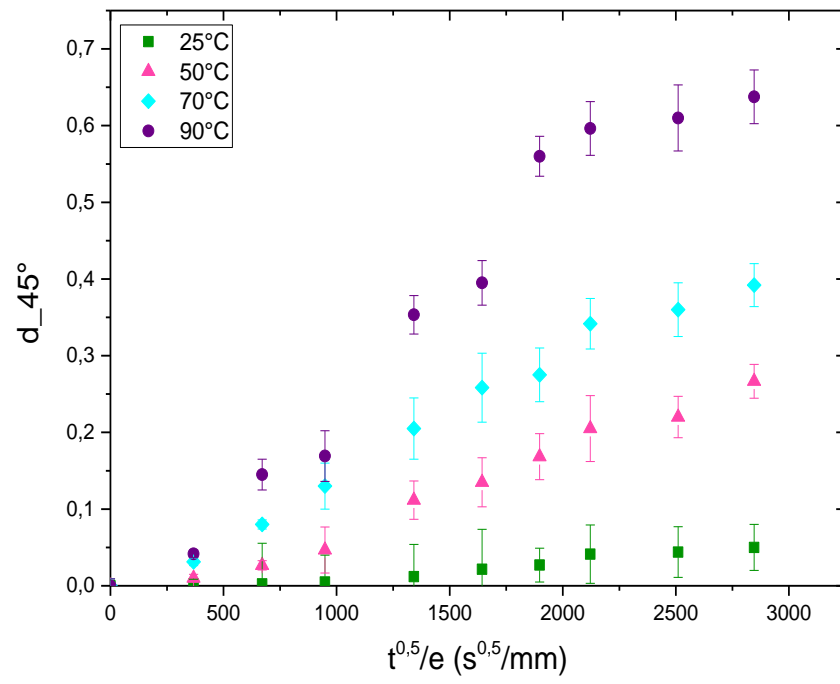
$$D_t = \sum D_{fi} \quad \text{Equation III. 16}$$

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux fibres orientées entre  $30^\circ$  et  $60^\circ$  pour caractériser une densité moyenne appelée  $d_{45^\circ}$ , et dans un deuxième temps nous avons étudié les fibres orientées entre  $65^\circ$  et  $90^\circ$  pour caractériser une densité moyenne appelée  $d_{90^\circ}$ .

À partir de ces deux densités, nous avons défini une densité globale qui est égale à la somme de  $d_{90^\circ}$  et  $d_{45^\circ}$ .

Les résultats obtenus sont montrés à la Figure III. 36.





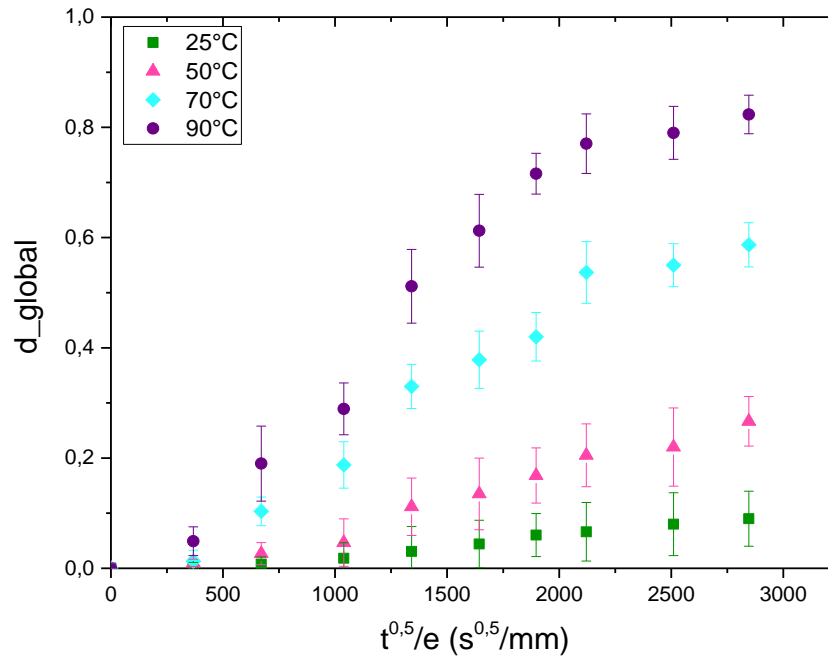


Figure III. 36: évolution de la densité des fissures interfaciales associées aux fibres orientées aux alentours de (a) 45°, (b) 90° et (c) la densité globale ( $d_{glob}$ ) des fissures au cours du temps d'immersion à différentes températures

Nous pouvons remarquer que la densité globale,  $d_{global}$ , augmente avec le temps et la température d'immersion.

L'augmentation de cette densité en fonction de la quantité d'humidité absorbée nous paraît être évidente car cette humidité peut, entre autres, se loger entre les fibres et la matrice. Par la suite, elle peut contribuer à la dégradation du lien interfacial et être, ainsi, à l'origine d'un décollement progressif de la fibre.

Ces résultats constituent une première contribution pour quantifier le pourcentage des fibres décollées de la matrice. Ils pourraient être injectés dans différents modèles mécaniques pour prédire l'évolution d'un tel comportement en fonction du temps d'immersion.

### c) Endommagement inter-mèche

De la même manière, nous avons défini dans le cadre de ce travail une densité de fissure inter-mèche comme suit :

$$D_I = \frac{n_I * S_I}{SER} \quad \text{Equation III. 17}$$

$D_I$  est la densité des fissures intermèches,  $n_I$  est le nombre de ces fissures,  $S_I$  est la surface moyenne d'une porosité et SER la surface élémentaire représentative.

La Figure III. 37 illustre la variation de ce type de fissure en fonction du temps et de la température d'immersion.

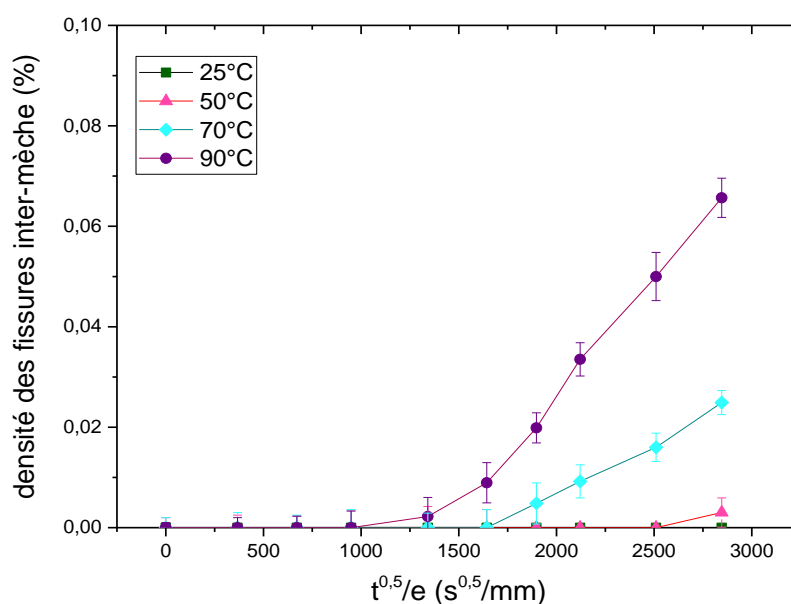


Figure III. 37: Évolution de la densité des fissures inter-mèche en fonction du temps d'immersion à différentes températures

Les résultats obtenus mettent en évidence une tendance faible d'évolution des fissures inter-mèche par rapport à la dégradation matricielle et interfaciale.

Même pour les plus hautes températures, cet endommagement n'apparaît pas au début du vieillissement.

Finalement, on peut dire que la microstructure attribue l'ordre d'amorçage des fissures sous l'effet de la pénétration de l'eau comme suit :

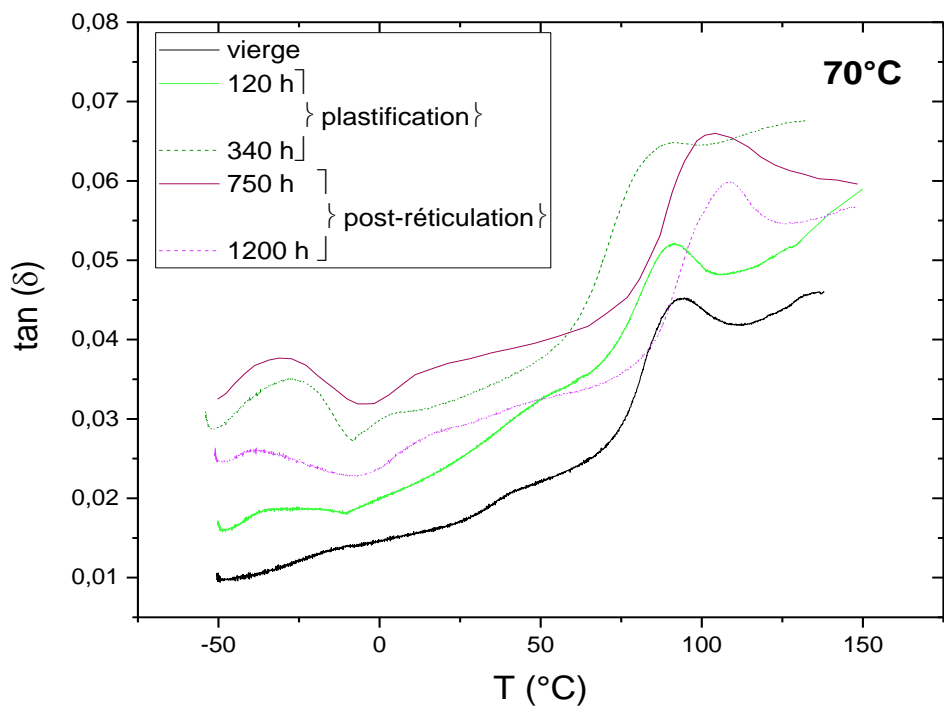
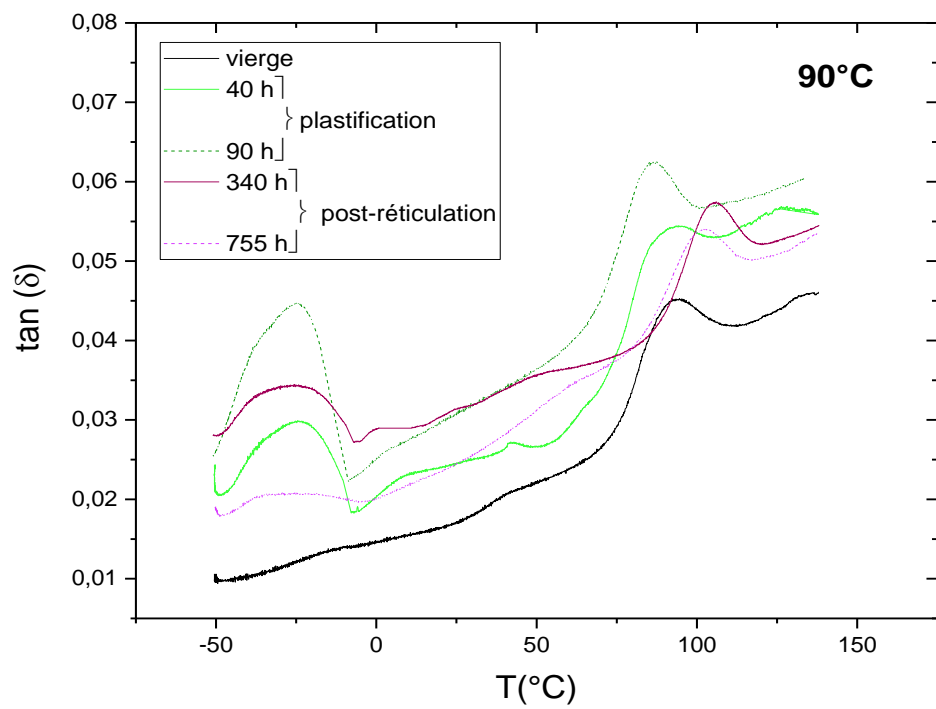
- 1) Les porosités situées au niveau de la matrice
- 2) Les interfaces craie/matrice
- 3) Les interfaces fibres/matrice

### II.3.3 Analyse à l'échelle moléculaire

#### II.3.3.1 Analyse Mécanique Dynamique

L'objectif de cette partie est de caractériser l'évolution des propriétés thermomécaniques ( $\tan(\delta)$ ,  $T_g$ ) du composite SMC en fonction du temps et de la température d'immersion.

La Figure III.38 représente l'évolution de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température, pour différents temps d'immersion.



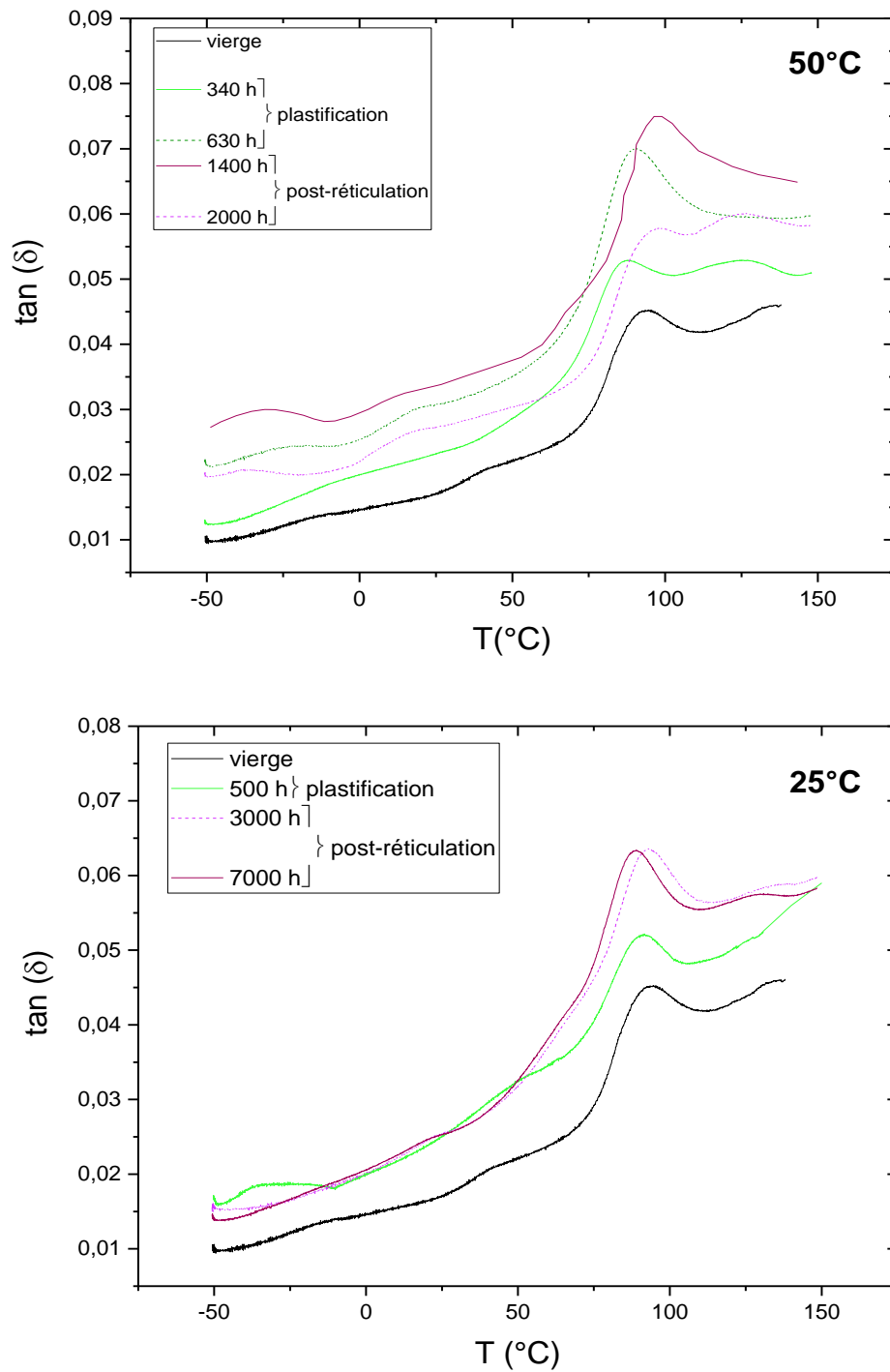


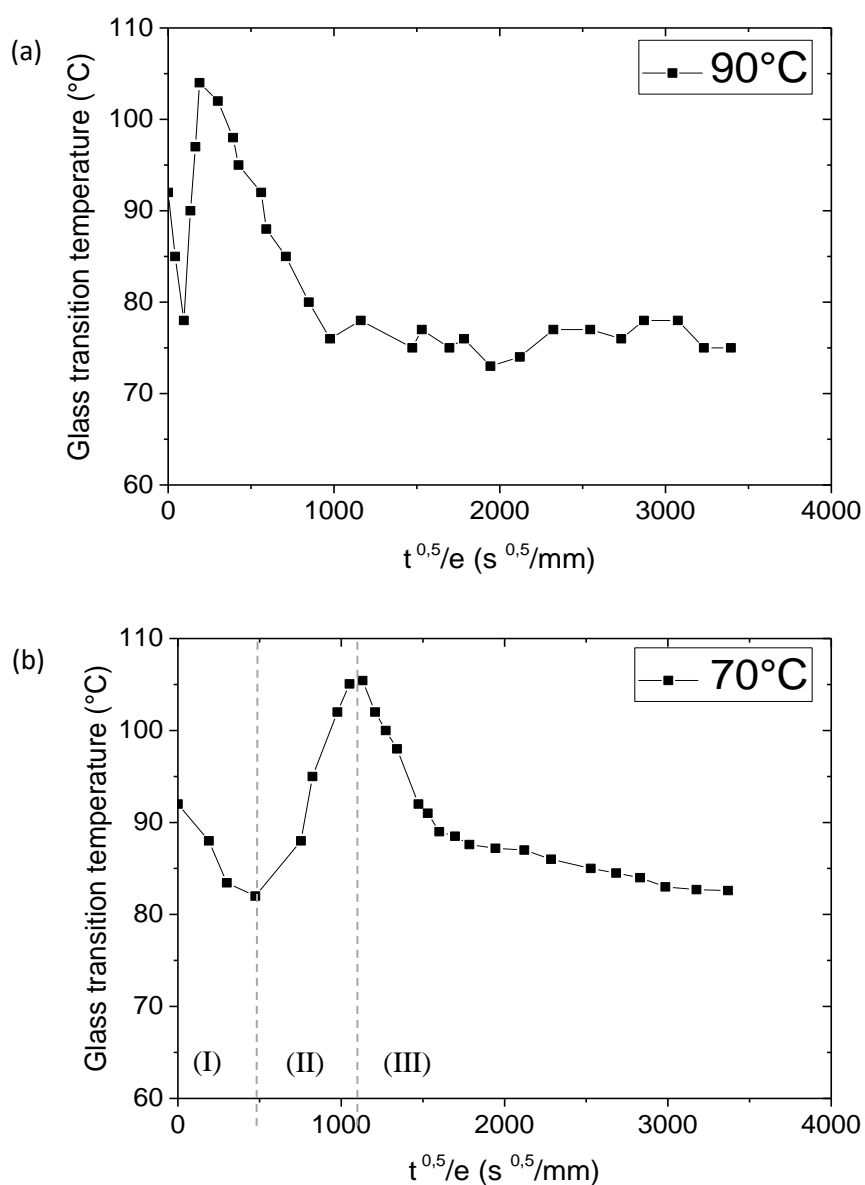
Figure III. 38: Spectres thermomécaniques du composite SMC vieilli à différentes températures

Sur ces figures, différents changements liés à des évolutions au niveau du réseau moléculaire de la résine polyester peuvent être distingués. Un premier pic est noté à une température au voisinage de 90 °C et qui a été attribué à la température de transition vitreuse du polyester. Un deuxième pic, observé à une température aux alentours de -28°C, est associé au phénomène de

relaxation secondaire des chaînes moléculaires de la résine et est désigné par  $T_{\omega}$  [67], [86], [108], [111].

D'après les résultats obtenus, la relaxation est plus marquée dans le cas du vieillissement à haute température et s'intensifie au cours du temps de vieillissement. Plusieurs interprétations ont été proposées dans la littérature pour expliquer cette relaxation [101], [110] [166]. Cependant, cette dernière confirme les résultats décrits précédemment car : plus le temps d'immersion augmente et la température d'immersion devient importante, plus la quantité d'humidité absorbée devient significative ce qui permet, ainsi, aux chaînes d'adopter un phénomène de relaxation de plus en plus prononcé.

L'évolution de la température de transition vitreuse est résumée sur la Figure III. 39.





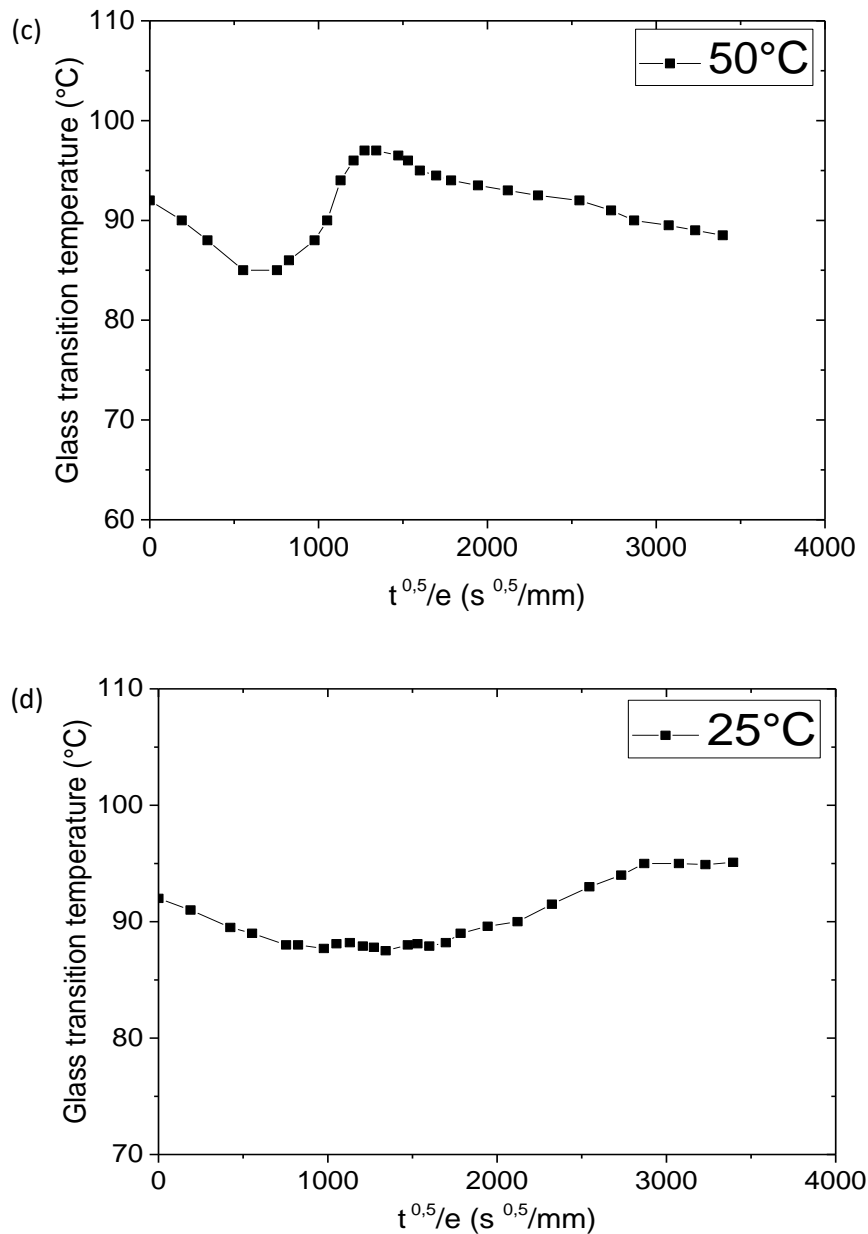


Figure III. 39: évolution de la température de transition vitreuse au cours du temps à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C

La courbe d'évolution de la  $T_g$  présente trois zones de changement différent :

Zone (I) : Pour une température d'immersion, on remarque une diminution de la température de transition vitreuse au cours des premiers temps d'exposition. Ceci revient à l'effet plastifiant des molécules d'eau. En effet, la pénétration des molécules d'eau dans le réseau moléculaire du polyester entraîne la rupture des liaisons de faibles énergies. Par conséquent, le degré de liberté des chaînes augmente par l'augmentation du volume libre entre elles. Ce phénomène se traduit par une diminution la température de transition vitreuse.

Zone II : Si l'humidité absorbée devient plus importante, essentiellement à haute température d'immersion, un phénomène inverse est noté. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène. Nous pensons que cela est dû à un phénomène inverse de la plastification : la post-réticulation ou encore la réticulation secondaire du réseau moléculaire. Ce phénomène de réticulation bloque le mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres ce qui se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse.

Un phénomène semblable a été présenté dans la littérature et a été expliqué comme suit [100], [167] [84]:

La plastification, qui doit avoir lieu durant les premiers temps de vieillissement, introduit un degré de mobilité supplémentaire au niveau des chaînes moléculaires. Par ailleurs, les molécules qui n'ont pas pu réagir pendant la phase de fabrication (moulage), vont pouvoir se combiner lorsqu'elles auront cette mobilité supplémentaire. Cette hypothèse semble être le cas pour le SMC utilisé dans ce travail étant donné que le temps de polymérisation durant le procédé de moulage est suffisamment court pour leur permettre une réticulation complète.

Apparemment lorsque l'humidité s'est introduite dans le réseau moléculaire, les chaînes initialement non réticulées sont davantage libres. Par la suite, ces dernières peuvent subir un nouveau processus de réticulation qui complètera celui initié durant la phase du moulage en présence d'une haute température d'immersion. Ce blocage au niveau du mouvement des chaînes moléculaires doit donc augmenter la température de transition vitreuse.

Ce phénomène de réticulation est d'autant plus important et rapide que la température d'immersion s'approche de la température de transition vitreuse. La Figure III. 40 montre la variation du logarithme du temps correspondant à la fin du phénomène de réticulation en fonction de l'inverse de la température d'immersion ( $1/T$ ).

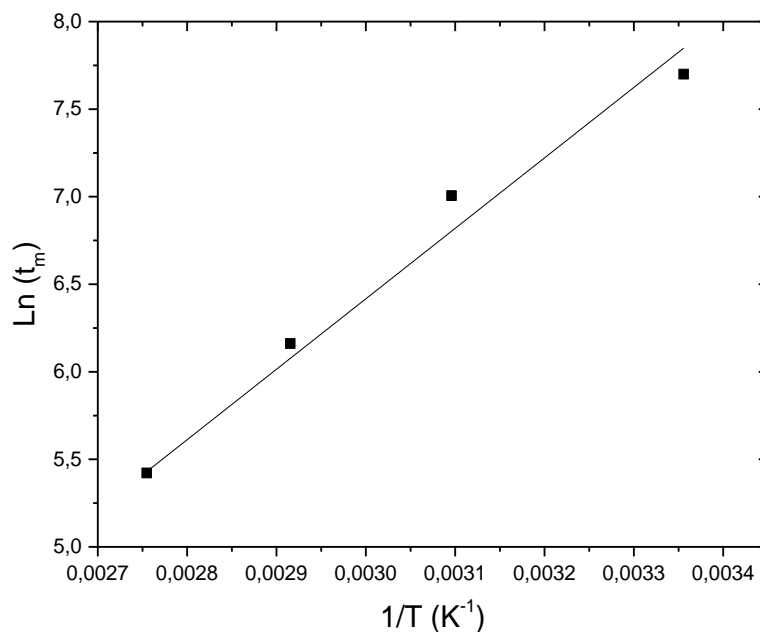


Figure III. 40: évolution du temps de fin de réticulation selon une loi de type Arrhenius

Une variation quasi-linéaire est obtenue indiquant que ce phénomène obéit à une loi du type d'Arrhenius. Elle est donnée par la relation suivante :

$$t_m = t_{m_0} \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \quad \text{Equation III. 18}$$

Où  $t_m$  est le temps nécessaire pour finir la réaction de réticulation (en heures),  $t_{m_0}$  est une constante,  $E_m$  est l'énergie d'activation de la réaction (en kJ/mol).

À partir de la pente de cette courbe, une énergie d'activation  $E_m$  a été estimée : elle est égale à 40,24 kJ/mol indiquant, et tel qu'attendu, que le processus de mouvement des chaînes moléculaires est thermiquement activé.

Afin de valider l'hypothèse de la présence de la réaction de « post-réticulation » durant le phénomène de vieillissement, des analyses thermiques par DSC ont été réalisées sur des échantillons non vieillis et vieillis à 90 °C après 120 heures (soit 320 s<sup>0.5</sup>/mm).

Les spectres obtenus sont montrés par la Figure III. 41.

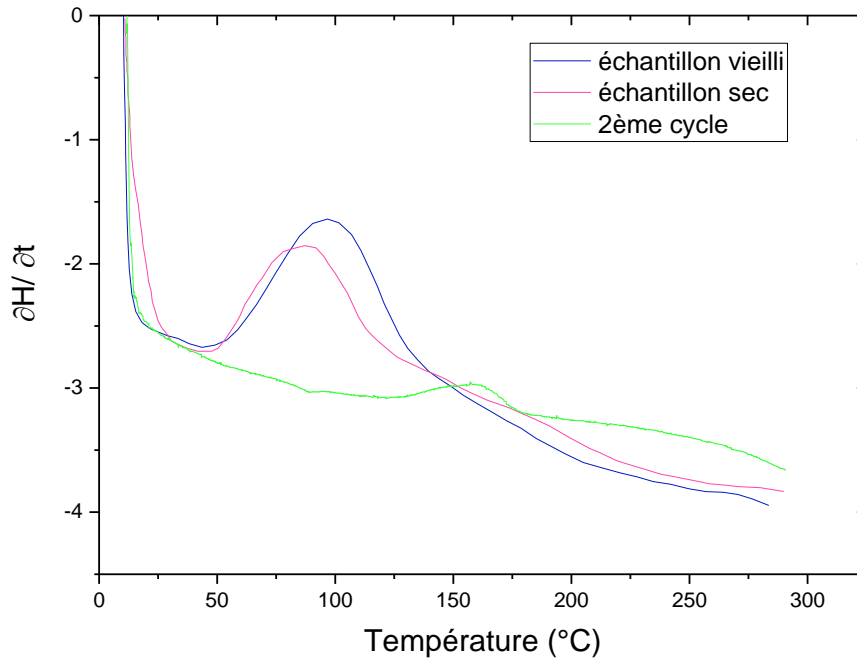


Figure III. 41: thermogramme établi par DSC présentant un pic exotherme qui reflète la présence de la réaction de réticulation secondaire

En comparant les thermogrammes obtenus, on note l'apparition d'un pic exotherme qui se produit dans une plage de température allant de 30 à 95 °C (courbe en rose et en bleu). Selon Testoni et al [168] et Salmoria et al [169], ce pic est associé à la présence d'une réticulation secondaire du réseau moléculaire. Ces auteurs affirment qu'un tel phénomène est présent comme étant le résultat d'une polymérisation incomplète du matériau lors de la phase de mise en œuvre.

Le premier cycle appliqué à l'éprouvette vieillie a été suivi d'un deuxième cycle de chauffage identique au premier (courbe en vert). Le résultat ne présente aucun signe de réaction exothermique (absence du pic exothermique). Ceci montre qu'en effet le système a été bien réticulé.

Zone (III) : Finalement, une augmentation excessive de la quantité d'humidité absorbée, malgré le phénomène de réticulation, entraîne l'apparition de la plastification du réseau, et on assiste alors à une diminution de la  $T_g$ .

Pour la température d'immersion de 25°C, on n'assiste pas à cette deuxième diminution de la  $T_g$  même pour des temps d'immersion très importants. Ceci peut être dû au fait qu'à cette température la quantité d'humidité absorbée n'est pas suffisante pour assurer une diminution de la température de transition vitreuse.

### **II.3.3.2 Analyse par Spectrométrie Infrarouge**

Les résultats présentés précédemment indiquent clairement que le phénomène d'absorption d'humidité affecte les propriétés morphologiques (porosités, qualité interfaciale, et mouvement relatif des chaînes moléculaires) sans pour autant caractériser les propriétés de ces chaînes après immersion. Dans cette partie, une étude détaillée est menée pour élucider l'effet de la quantité d'humidité absorbée sur les groupements moléculaires.

La modification au niveau des bandes d'absorption du spectre IR montre une forte interaction chimique entre les sites polaires du réseau moléculaire de la matrice et les molécules d'eau. De nombreux travaux se sont intéressés à étudier l'interaction entre le polyester et les molécules d'eau [154], [168], [170].

Néanmoins, cette interaction peut être perturbée par la présence des zones plus réticulées que d'autres. Ceci peut causer un ralentissement de la diffusion du solvant ou encore privilégier d'autres phénomènes.

Dans ce travail, une série d'éprouvettes a été analysée après différents temps d'immersion en utilisant la technique de la « réflexion totale atténuée (ATR) ». Un exemple des résultats est montré par la Figure III. 42 pour une température d'immersion égale à 90 °C. Sur cette figure, les spectres IR ont été normalisés par rapport à la bande d'absorption à 1445  $\text{cm}^{-1}$ , puis superposés pour montrer leurs évolutions au cours du temps d'immersion. Des résultats semblables sont obtenus à 70 °C, 50 °C et 25 °C mais avec des intensités moins importantes.

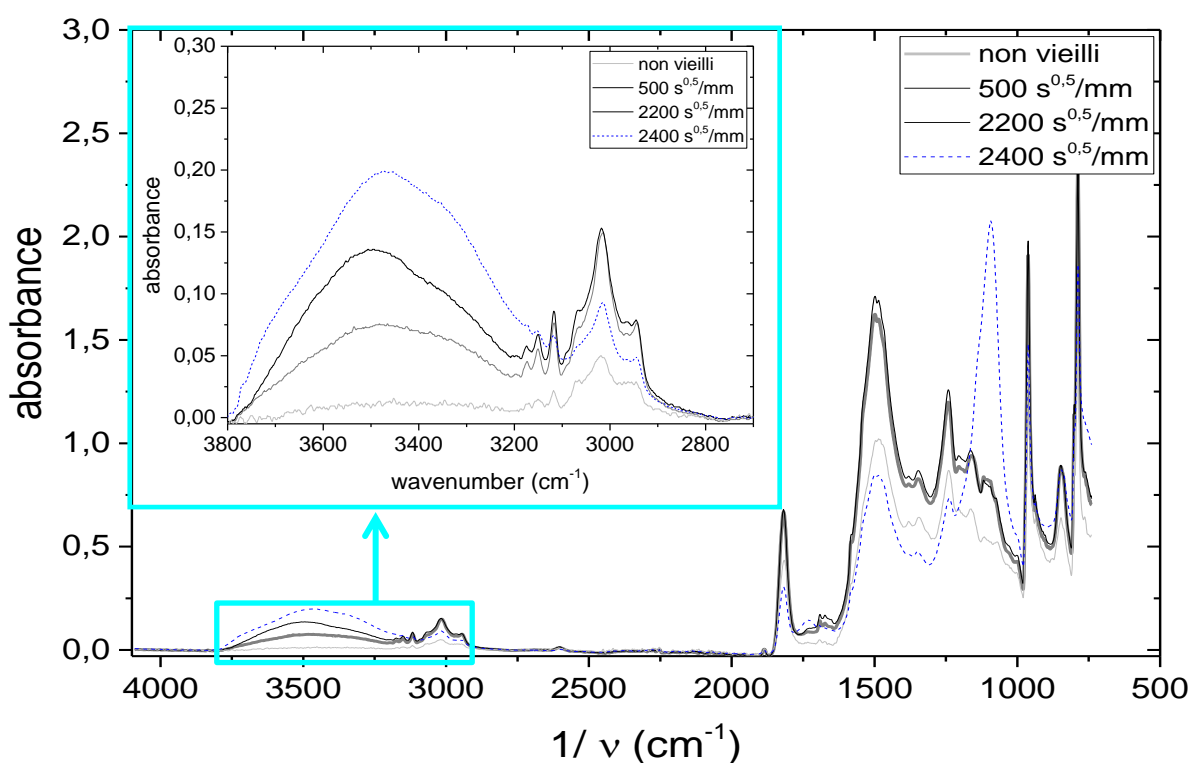


Figure III. 42: évolution des spectres infrarouge du polyester insaturé en fonction du temps à 90 °C

L'analyse de ces spectres montre une augmentation des intensités des différentes bandes d'absorption par rapport à la référence (état vierge). On peut noter particulièrement celle comprise entre les longueurs d'onde 3650 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations des groupes hydroxyles. Cette augmentation est associée à la présence d'eau dans la matrice.

Pour une meilleure interprétation des résultats montrés dans la Figure III. 43, une méthode de « déconvolution » a été appliquée à la bande d'absorption située entre 4000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette méthode permet de décomposer les pics qui se chevauchent et, ainsi, extraire les informations sur les pics « cachés ». Le principe de cette méthode est illustré par la Figure III. 43.



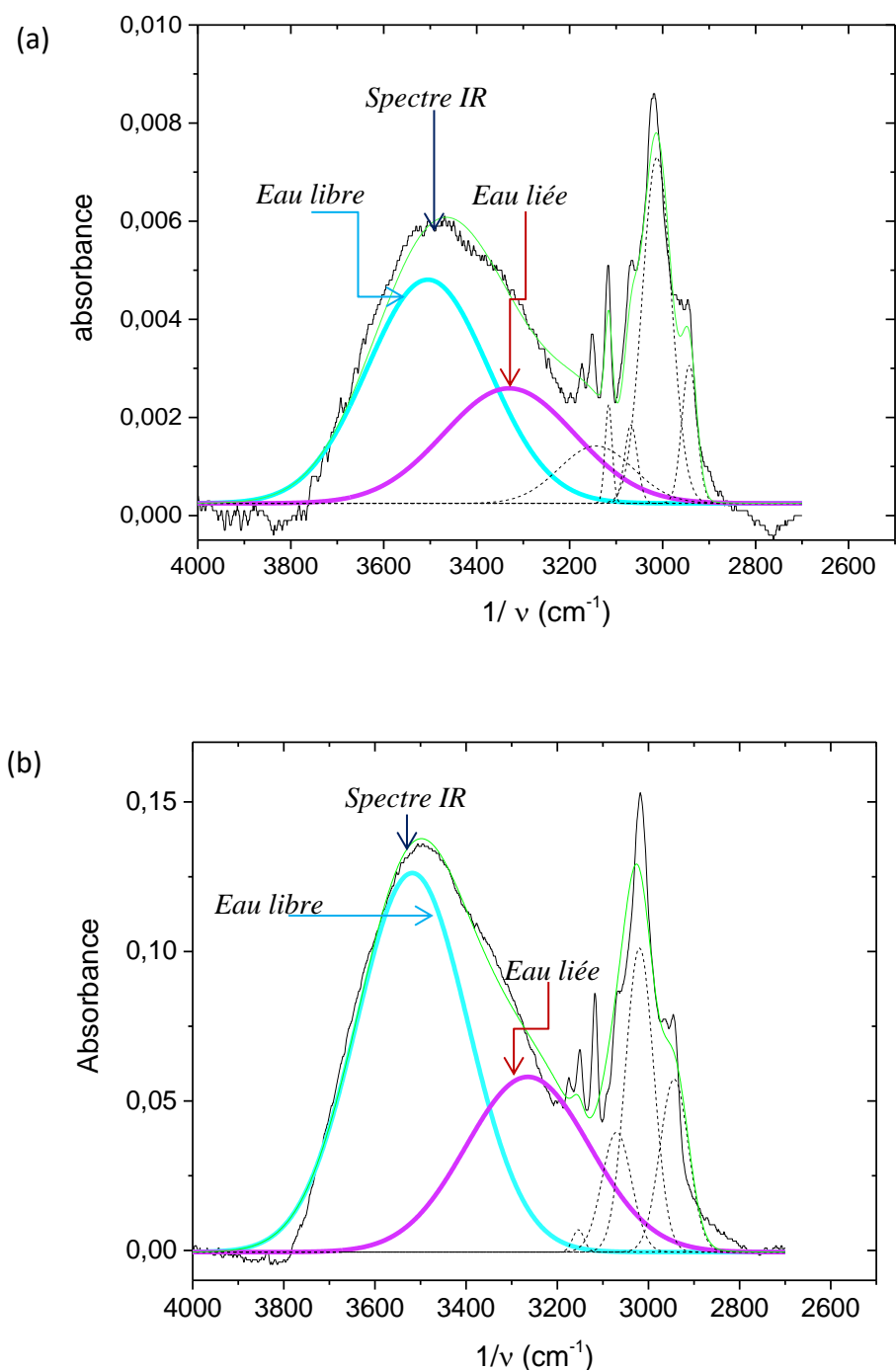


Figure III. 43: principe de déconvolution des pics infrarouges : exemples des échantillons vieillis à 90 °C à : (a) 250 s<sup>0,5</sup>/mm et (b) 1500 s<sup>0,5</sup>/mm

En appliquant cette procédure, deux pics ont été identifiés sur la bande d'absorption large. Un premier pic, situé à 3528 cm<sup>-1</sup>, attribué à la vibration des groupes hydroxyles libres (non liés chimiquement au réseau polymère). Un deuxième pic, situé aux alentours de 3340 cm<sup>-1</sup>, généralement associé à la présence des groupes hydroxyles liés aux groupements polaires du polyester [156].

Cette décomposition confirme ainsi la modélisation décrite précédemment (modèle de Carter et Kibler) qui a prévu que l'eau qui diffuse dans le matériau peut être décomposée en une quantité d'eau libre et une quantité d'eau liée dont la somme doit correspondre à la quantité totale d'eau absorbée.

D'autre part, nous notons, à 90°C, l'apparition d'un nouveau pic à 1100 cm<sup>-1</sup> pour des temps d'immersion relativement importants ( $t \geq 2400 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ ). Ce dernier témoigne la formation des fonctions alcools et indique le début de la dégradation par hydrolyse des fonctions ester. Le mécanisme de dégradation par hydrolyse provoque des ruptures de chaînes au niveau de la liaison covalente ce qui conduit à la formation des fonctions alcools et acides au bout de la chaîne. Selon d'autres auteurs, l'hydrolyse de la résine polyester est signalée par l'apparition d'un nouveau pic aux alentours de 1670-1530 cm<sup>-1</sup> qui est dû à la présence des groupes carboxylates produits par la réaction d'hydrolyse des esters [156]. Dans ce travail, nous n'avons pas approfondi l'étude de l'hydrolyse des ester étant donné qu'il ne fait pas l'objet de cette étude.

#### **II.4 La technique croisée : FTIR et gravimétrie**

Les molécules d'eau diffusent dans le matériau selon le principe de concentration, c'est-à-dire du milieu le plus concentré (milieu d'immersion) vers le milieu le moins concentré (les espaces vides existants dans le matériau composite).

Tel que discuté précédemment, il est possible, en utilisant la méthode de déconvolution, de quantifier la quantité d'eau libre par rapport à celle liée. Ceci peut se faire en suivant l'évolution de l'aire des deux pics qui ont été identifiés par cette méthode.

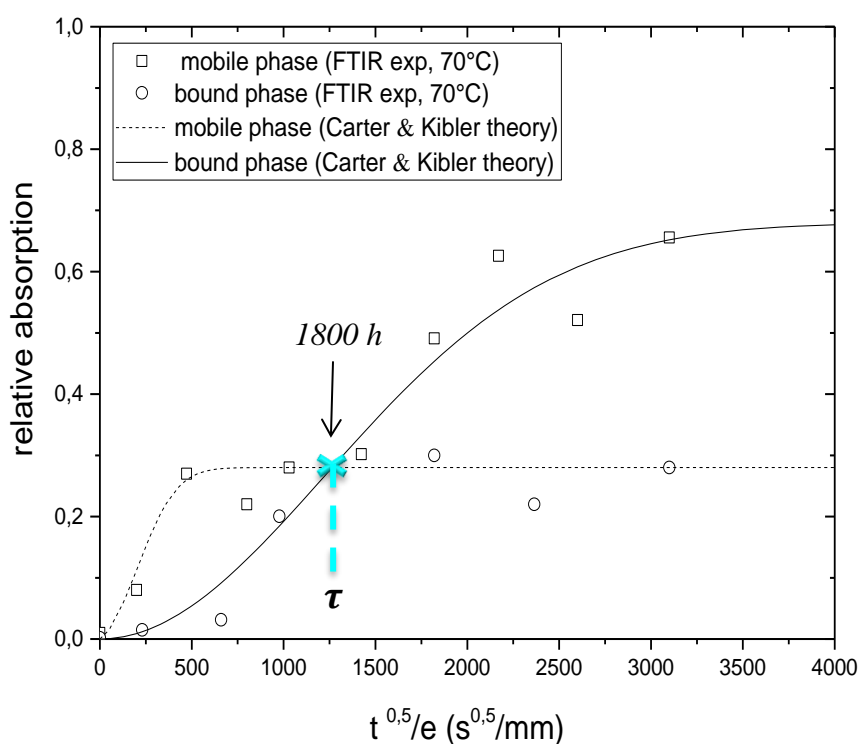
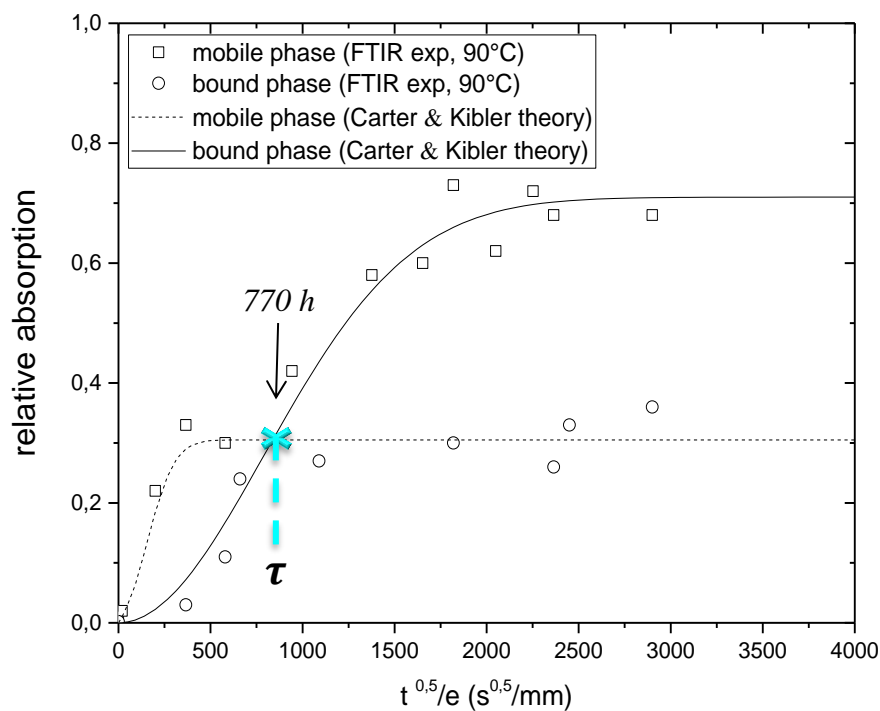
Si on suppose que, à un instant  $t$ , l'aire totale de la bande large correspond à 100 % d'eau absorbée, et que les deux phases d'eau sont présentes avec les proportions  $y$  et  $(1-y)$ , on peut déterminer la quantité d'eau absorbée par chacune des deux phases.

Par conséquent, si on calcule l'aire du pic correspondant à une phase donnée divisée par l'aire totale de la bande, on peut déterminer le ratio  $\left(y * \frac{m(t)}{m_{\infty}(t)}\right)$  correspondant à l'absorption relative de la première phase et le ratio  $\left((1 - y) * \frac{m(t)}{m_{\infty}(t)}\right)$  correspondant à l'absorption relative de la deuxième phase d'eau. Ce principe se traduit par l'équation suivante :

absorption relative d'eau libre (ou liée) (t) =

$$= \frac{\text{aire du pic d'eau libre (ou liée)}}{\text{aire totale de la bande}} * \frac{\text{absorption d'eau (t)}}{\text{absorption d'eau } (\infty)} \quad \text{Equation III. 19}$$

Les résultats expérimentaux obtenus pour différents temps et différentes températures d'immersion sont comparés à ceux prédits en utilisant le modèle de Carter et Kibler. Une telle comparaison est montrée sur la Figure III. 44.



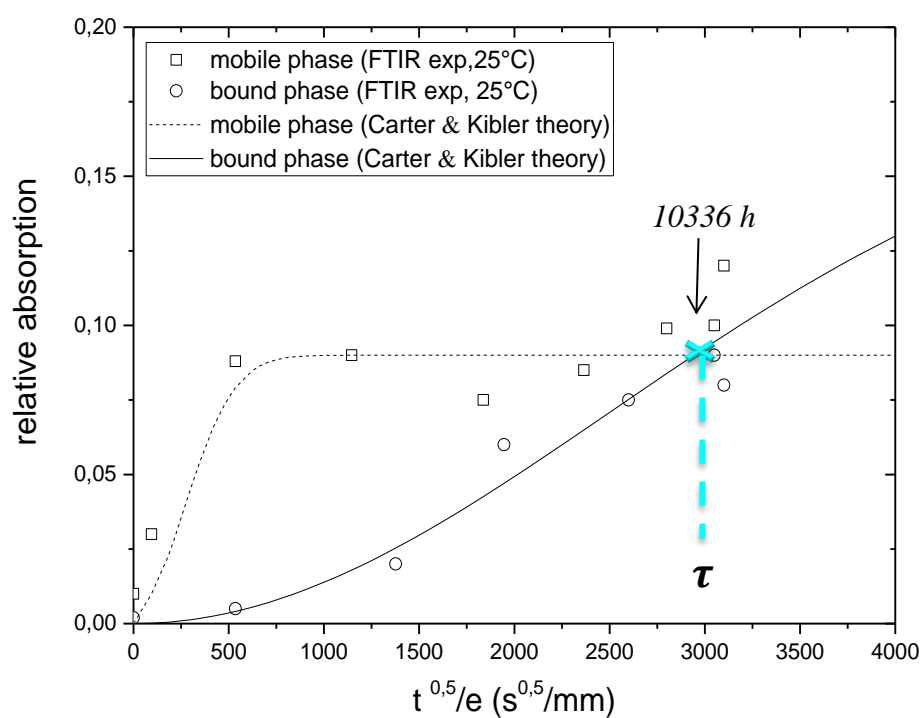
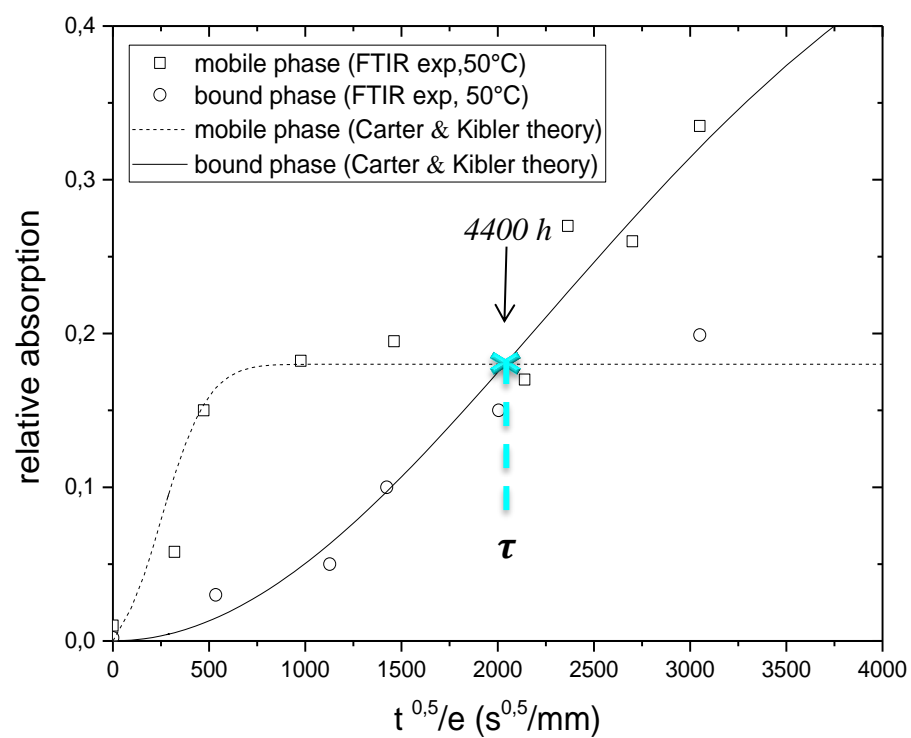


Figure III. 44: comparaison entre le modèle de Carter et Kibler et les données fournies par déconvolution des pics infrarouge à 90 °C, 70 °C, 50 °C et 25 °C

Sur cette figure le symbole « carré » indique la quantité d'eau libre déterminée expérimentalement par IR et le symbole « cercle » indique la quantité d'eau liée au réseau polymère.

On définit un temps caractéristique, noté  $\tau$ , comme étant l'intersection des deux courbes théoriques du modèle Carter et Kibler montré en trait continue et interrompue dans la Figure III.44.

Pour des faibles temps d'immersion ( $t < \tau$ ) les résultats expérimentaux coïncident bien avec les courbes théoriques. À partir de ce temps ( $t = \tau$ ), nous assistons à une tendance inverse et les résultats expérimentaux décrivant l'eau liée coïncident avec la courbe théorique de l'eau libre et vice versa.

D'après notre recherche bibliographique, peu de travaux ont été présentés pour discuter d'un tel phénomène. Dans ce qui suit, quelques explications seront proposées pour mieux comprendre cette tendance.

Pour des temps  $t < \tau$ , on remarque que la quantité d'eau libre est supérieure à celle liée. Ce résultat nous paraît être évident car durant la première phase de diffusion, un nombre important de porosités initiales est disponible dans le matériau. De ce fait, l'eau diffuse plus simplement dans ces porosités sans pour autant choisir de se lier chimiquement aux réseaux moléculaires de la matrice. Il faut aussi remarquer que durant cette première période de diffusion, le lien chimique entre les molécules d'eau et le réseau moléculaire n'est pas instantané. Cette réaction exige un temps non négligeable pour s'établir ce qui favorise une diffusion de l'eau libre.

Apparemment, au-delà du temps  $\tau$  ( $t > \tau$ ), on assiste à un phénomène inverse. En effet, durant la première phase de diffusion, l'eau initialement présente dans les espaces libres va ensuite chercher à se lier au réseau moléculaire et à suivre la cinétique théorique de l'eau liée. Cependant, si l'eau est initialement liée au réseau matriciel, elle cherchera, lorsque le temps d'immersion devient important, à se libérer et à suivre ultérieurement la cinétique de diffusion de l'eau libre. Ces interprétations, qui restent encore à valider et à justifier, peuvent dans un premier temps expliquer les résultats montrés dans la Figure III. 44.

D'une manière générale, on remarque que la quantité d'eau liée (évaluée expérimentalement par IR) augmente rapidement au début de l'immersion mais atteint une valeur de saturation relativement faible. Par contre, l'eau libre diffuse beaucoup plus rapidement durant les

premières périodes d'immersion et atteint un maximum beaucoup plus important après des longs temps d'immersion.

## **Discussion**

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont pour intérêt de prédire le comportement hygrothermique du matériau polyester/fibre de verre et d'élucider son effet sur les caractéristiques physico chimiques de ce matériau. Ces résultats se résument comme suit :

- l'humidité absorbée après une immersion dans l'eau distillée atteint une saturation pour les hautes températures, ce qui n'est pas le cas pour les faibles températures. Pour celles-ci, il faudrait augmenter le temps d'immersion pour atteindre une telle saturation.

Le modèle de Langmuir basé sur le développement de Carter et Kibler a été utilisé pour prédire les résultats expérimentaux à différentes températures d'immersion. À partir de ce modèle, on était capable d'estimer les quantités d'eau libre et liée qui diffusent dans le matériau composite à chaque instant.

- Deux techniques ont été utilisées pour suivre l'évolution pour déterminer des endommagements hygrothermiques dans le SMC vieilli : La tomographie et le MEB. L'analyse tomographique a clairement montré que le taux d'endommagement dans un élément de volume du matériau augmente avec la température et le temps d'immersion sans pour autant déterminer leurs natures. En utilisant les observations sous MEB, nous avons remarqué que l'endommagement n'est qu'une compétition entre l'augmentation de la taille de porosités dans la matrice et le décollement interfaciale fibre/matrice. Ce sont ces deux types d'endommagements qui ont permis au matériau composite d'absorber davantage l'humidité lorsque les paramètres d'immersion (temps, température) augmentent.

- les résultats obtenus par DMA ont montré une diminution initiale de la  $T_g$  lorsque la quantité d'humidité augmente puis une brusque augmentation de cette température. Par contre, lorsque le temps d'immersion devient suffisamment grand, nous avons noté un deuxième phénomène de diminution de la  $T_g$ , essentiellement à haute température d'immersion.

- l'analyse par spectroscopie IR suggère une dégradation du réseau moléculaire de la matrice par hydrolyse à des temps et des températures d'immersion suffisamment élevées. Cela a été constaté par l'apparition des groupements alcools dans les spectres IR, produit de la réaction d'hydrolyse des esters.

- par la méthode de la technique croisée, nous avons remarqué que durant les premières phases d'immersion, les quantités d'eau liée et libre diffusant dans le matériau composite suivent la loi

de Langmuir. Lorsque le temps d'immersion devient suffisamment important, une cinétique de diffusion inverse a été notée, contrairement à ce qui a été discuté dans la littérature.

Nous interprétons ces résultats comme suit :

Une fois immergé dans de l'eau distillée, une quantité d'humidité va se diffuser au sein de l'échantillon riche en porosités selon le principe de concentration et par capillarité. Les molécules d'eau qui se diffusent peuvent se présenter sous deux formes. On distingue d'une part les molécules d'eau libre qui ne peuvent initialement diffuser que dans l'espace disponible (volume libre/porosité). d'autre part, on trouve et les molécules d'eau liée définies comme étant un ensemble de molécules qui interviennent suite à la rupture des liaisons intermoléculaires (liaison hydrogène et liaison de Van Der Waals).

La quantité d'eau libre présente dans les échantillons vieillissants se trouve beaucoup plus importante que celle en phase liée. En effet, la quantité d'eau absorbée augmente au fur et à mesure que les paramètres d'immersion augmentent. D'un côté, la température contribue à une excitation significative des molécules d'eau leur permettant, ainsi, d'acquérir une énergie cinétique de plus en plus importante. Ceci permettra à l'eau de se diffuser plus facilement et plus rapidement dans l'échantillon.

D'autre côté, avec l'augmentation de la quantité d'humidité absorbée au cours du temps, la pression à l'intérieur des volumes libres, porosités et interfaces fibre/matrice augmente progressivement. Par conséquent, on assiste à une croissance de la taille de ces défauts qui, dans plusieurs cas, favorise soit leurs propagations, soit leurs coalescences, ou encore les deux phénomènes simultanément.

Si le matériau composite contient une deuxième phase de renfort telle que la craie, la diffusion de l'humidité dans un tel matériau est alors accélérée dû au caractère hydrophile de cette deuxième phase. Dans ce cas, l'eau peut aussi agir sur l'interface polymère/craie favorisant le détachement des craies de la matrice et par la suite leurs migrations vers la surface extérieure de l'échantillon.

L'augmentation de la quantité d'humidité absorbée facilite le mouvement des chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres. Ce phénomène est appelé la plastification du matériau. Il est généralement observé lorsque la température d'immersion est plus faible que la  $T_g$ . Cependant si cette température se rapproche de la  $T_g$ , on assiste à l'apparition de deux phénomènes contradictoires. Une plastification du polymère qui fait diminuer la  $T_g$  suivie d'un phénomène de réticulation du réseau qui augmente cette température. Lorsque ce phénomène



de réticulation atteint son maximum, la température de transition vitreuse tend à diminuer une deuxième fois au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente.

Le mécanisme de diffusion de l'eau dans le matériau composite à matrice polymérique change au cours de l'immersion. Les études menées dans le cadre de ce travail ont montré que si l'eau diffuse librement durant les premières périodes d'immersion, elle tend à changer de mécanisme pour se lier aux chaînes moléculaires de la matrice. Nos études ont aussi montré que le phénomène inverse est possible. En effet, si l'eau a initialement établie des liaisons avec les groupements moléculaires de la matrice, elle tend par la suite de se libérer de ces sites pour s'insérer dans les cavités et les porosités du matériau composite. Des études beaucoup plus spécifiques seraient à mener pour conforter ces résultats.

*Chapitre IV*

*Analyse de l'effet de*

*l'endommagement*

*hygrothermique sur les*

*propriétés mécaniques*

*résiduelles du SMC*

## **Introduction**

Le composite SMC à matrice polymère présente une haute sensibilité à l'humidité, ce qui lui caractérise par une capacité de sorption assez importante. Ceci peut s'interpréter par des endommagements précoces dans le matériau en cas de sollicitations mécaniques. Par conséquent, ses propriétés mécaniques sont potentiellement affectées ce qui réduit sensiblement sa durabilité. Il a été prouvé que ces dégradations influencent les propriétés élastiques et celles à la rupture d'un matériau composite exposé à l'humidité [75], [78], [96], [99].

Toutes les activités de recherche sur les matériaux composites à matrice polymère ont montré que l'étude des conséquences de l'absorption d'eau est primordiale pour leurs développements.

L'objectif de la première partie de ce chapitre consiste à évaluer l'impact du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques en traction et en fatigue du SMC et les mécanismes de dégradation mis en jeu.

Dans la deuxième partie, Il s'agit de développer un modèle mathématique et numérique qui tient en compte le couplage diffusion/propriétés mécanique pour prédire la durée de vie des composites SMC quel que soit le temps et la température d'immersion.

### **I. Caractérisation mécanique du SMC pré-endommagé par hygrothermie à l'échelle macroscopique**

Le chapitre III a permis de mettre en relation l'effet de l'hygrothermie sur la structure du matériau sans chargement. L'objectif de cette section est de progresser dans la caractérisation mécanique du composite SMC vieilli en immersion en mettant en œuvre des conditions proches de celles rencontrées en service, notamment pour les hayons d'automobile.

En service, ces matériaux sont rarement sollicités sous chargement monotone uniquement. Des charges statiques et dynamiques peuvent être aussi rencontrées.

Dans cette partie, le travail est présenté en trois volets. Le premier consiste à évaluer le comportement mécanique sous chargement monotone et répétitifs du matériau dans différents états vieillis définis par un couple (temps, température).

Le deuxième consiste à analyser l'endommagement du matériau sous chargement quasi-statique à travers l'analyse de la baisse de raideur.

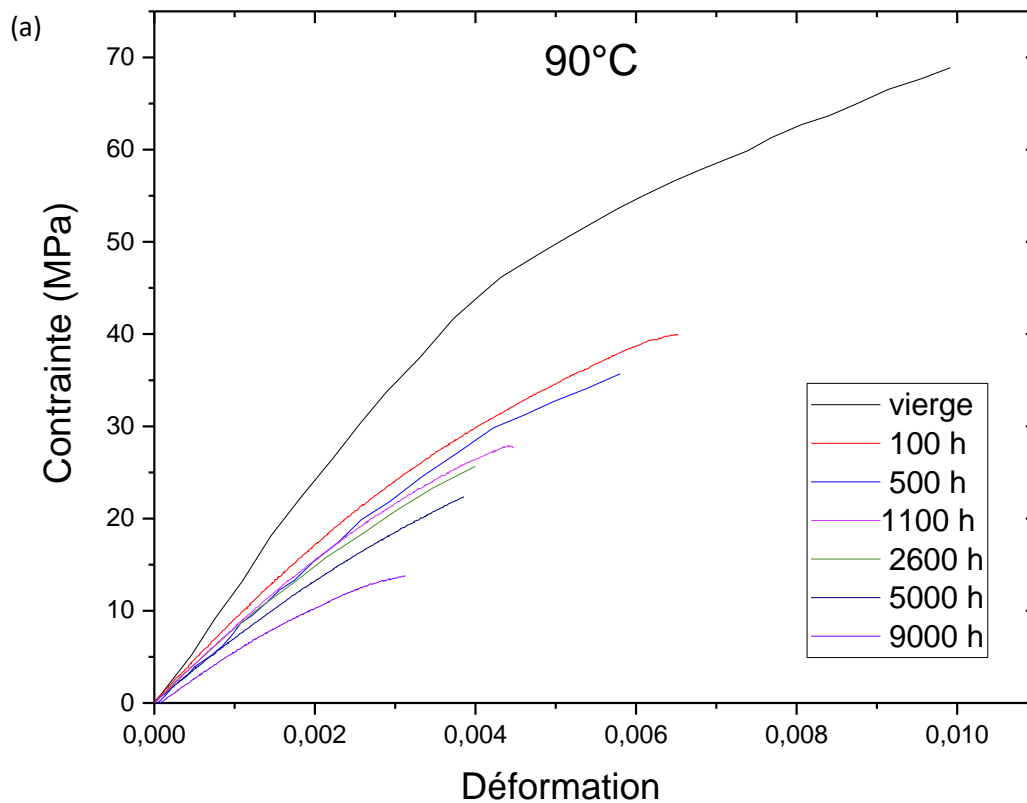
Finalement, le troisième volet se focalise sur l'étude de la durée de vie du SMC vieilli sous chargement cyclique.

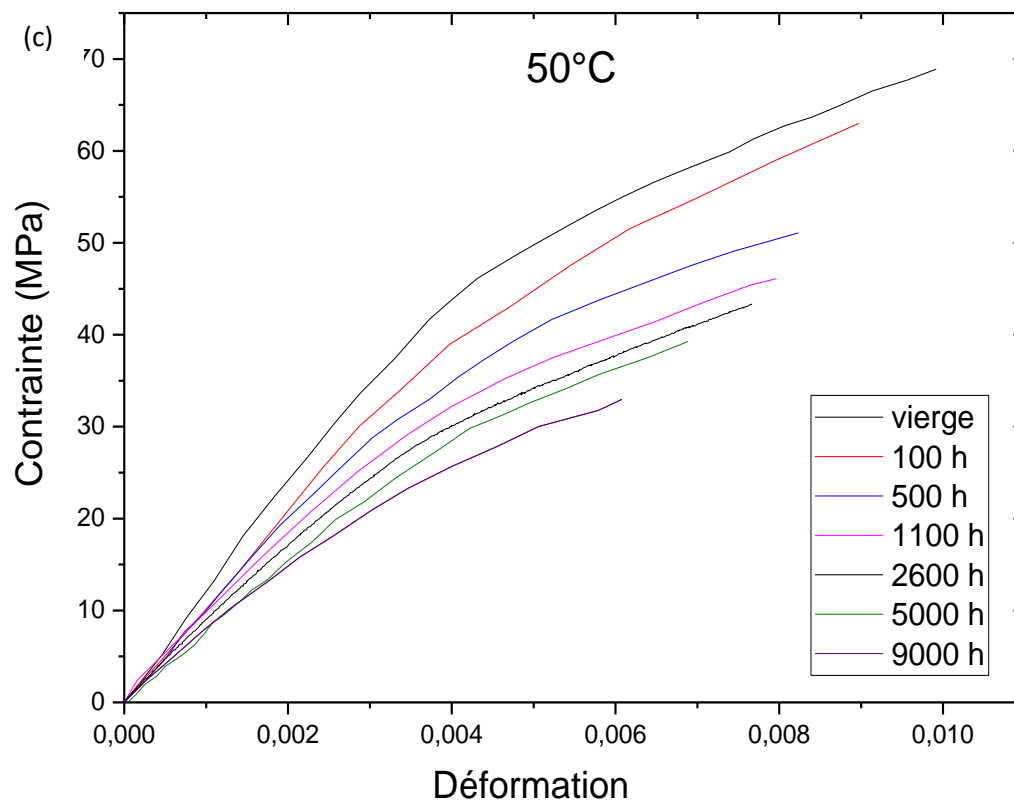
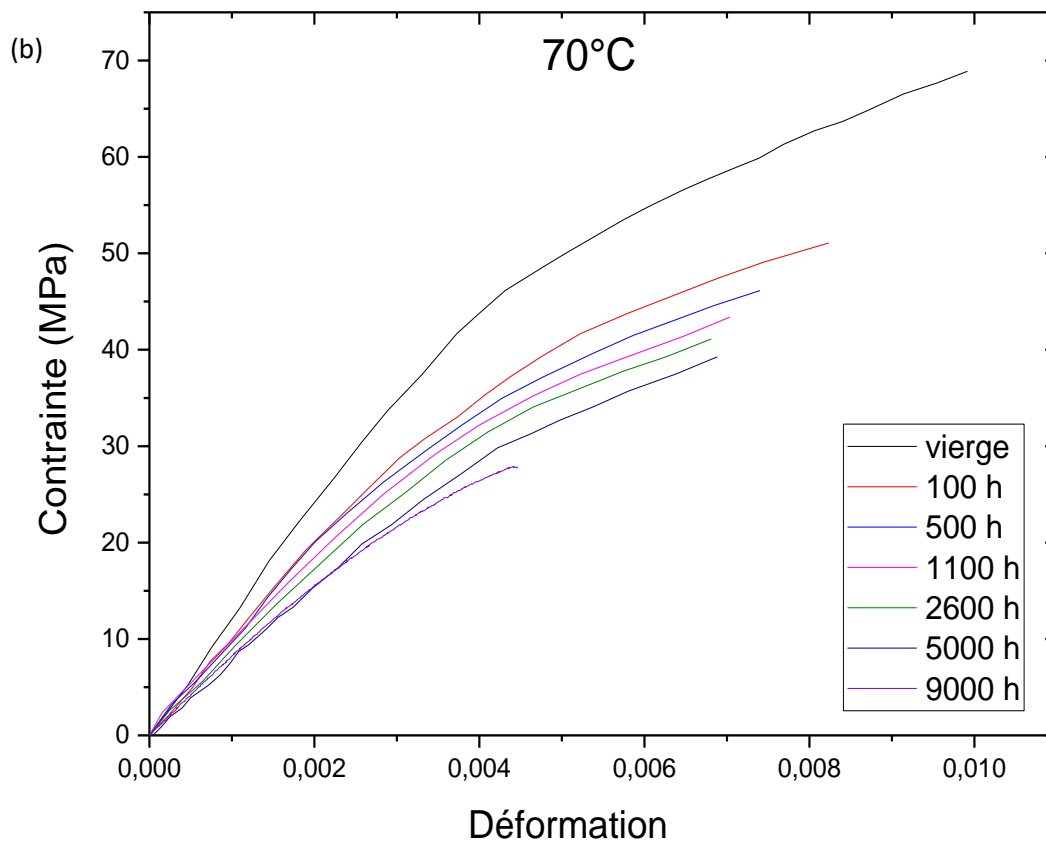
## I.1 Étude du comportement mécanique en traction du SMC vieilli

Les propriétés mécaniques du SMC vieilli ont été étudiées au moyen d'essais de traction uniaxiale. Le protocole utilisé pour cet essai est décrit dans le chapitre II.

La dispersion est déterminée sur la base des résultats obtenus sur 5 échantillons vieillis dans les mêmes conditions. Une valeur moyenne est alors déterminée ainsi qu'un écart type.

La Figure IV. 1 présente les courbes de traction représentatives de cette moyenne pour différents états de vieillissement.





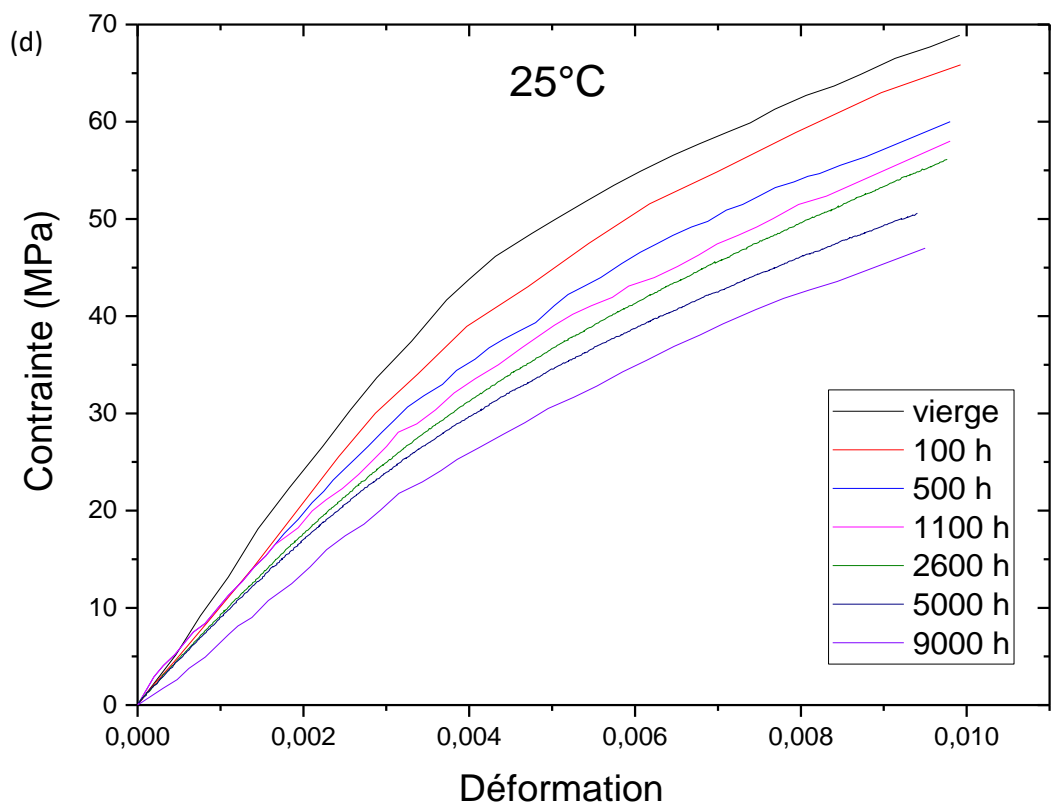
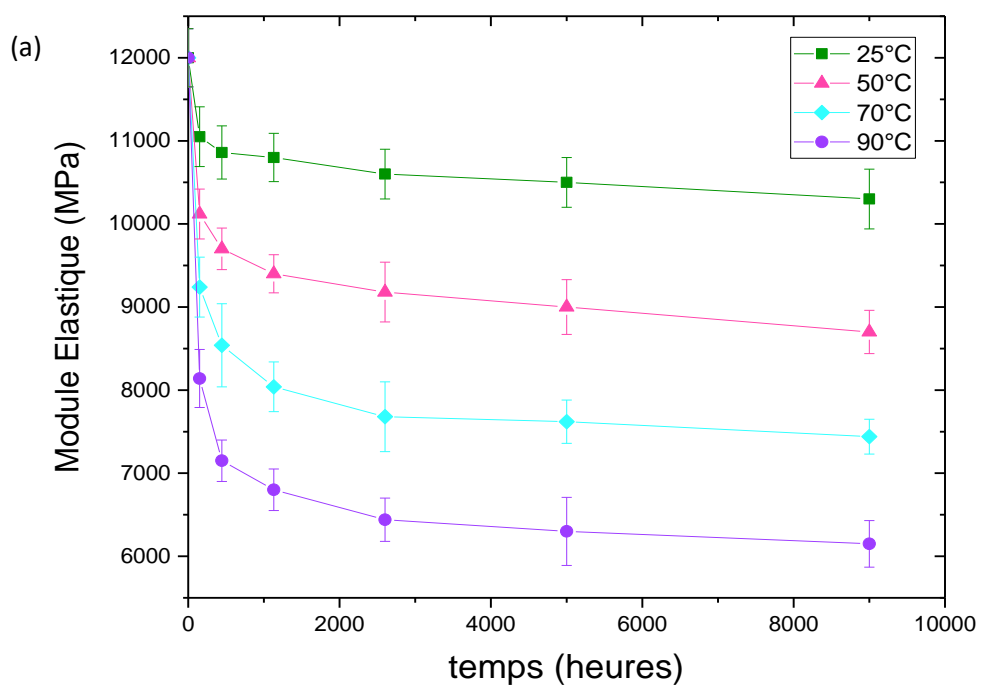
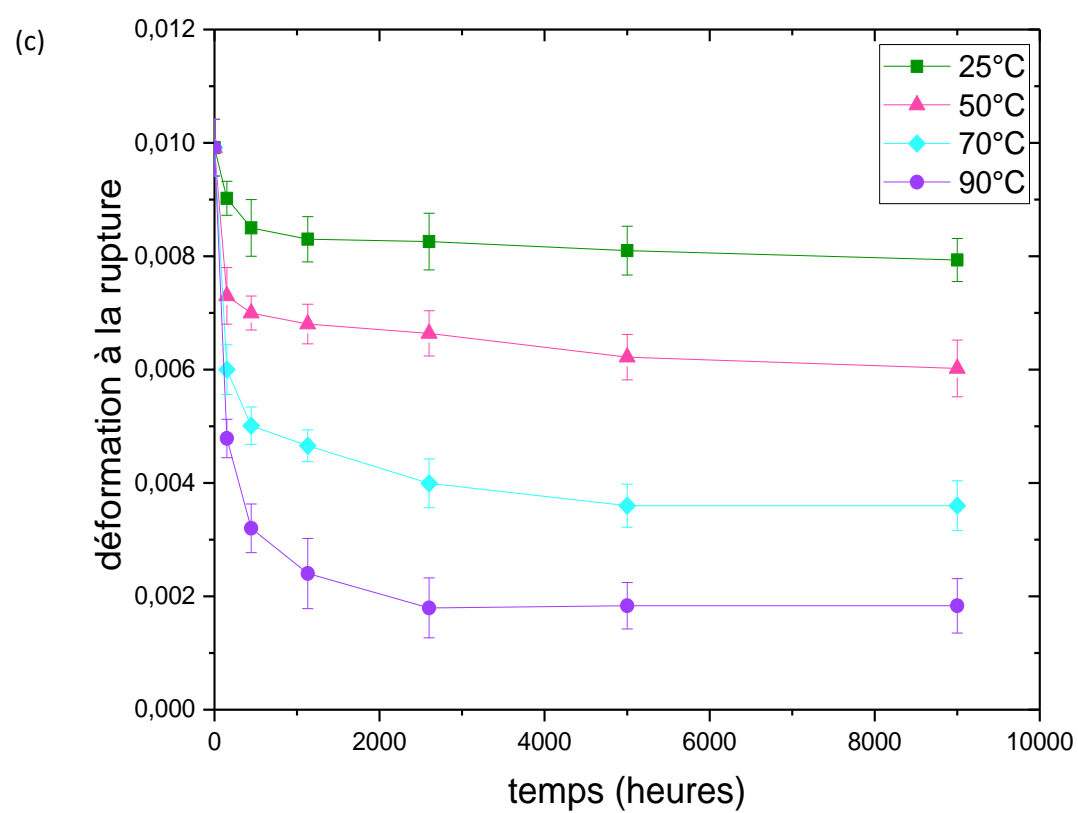
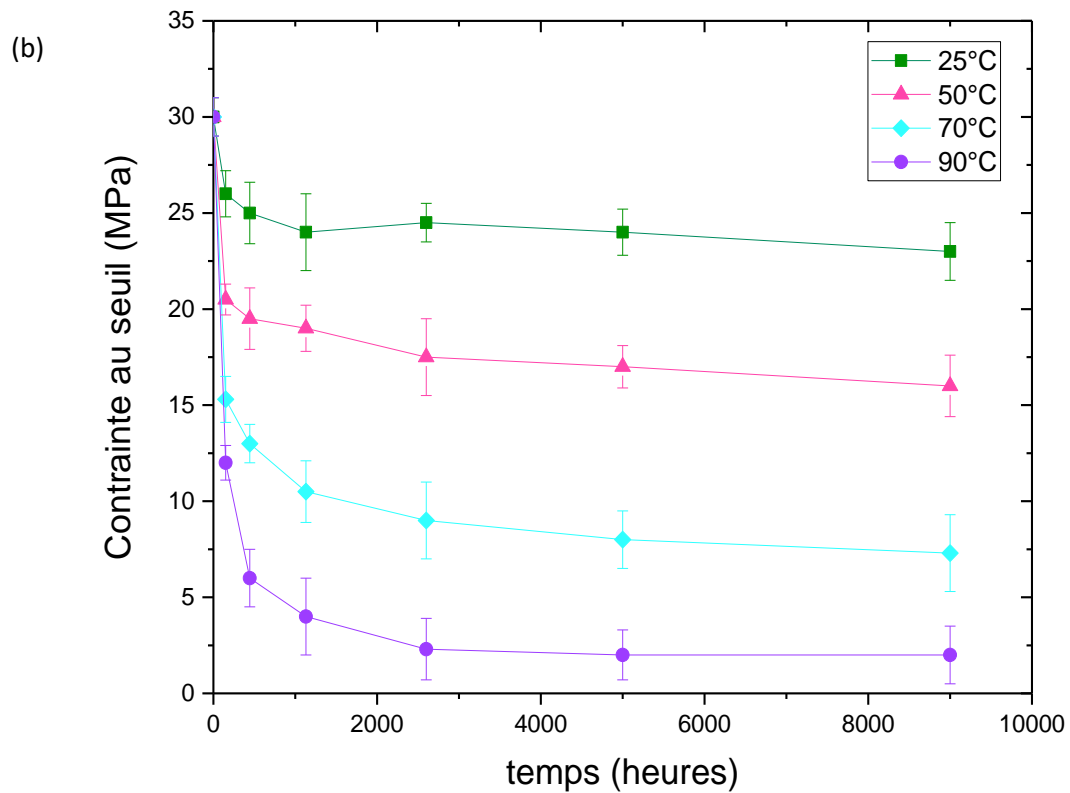


Figure IV. 1: Évolution du comportement mécanique en traction du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C

La Figure IV. 2 reporte l'évolution du module élastique, la déformation et la contrainte à la rupture et au seuil en fonction du temps d'immersion, déterminées à partir des courbes de traction.







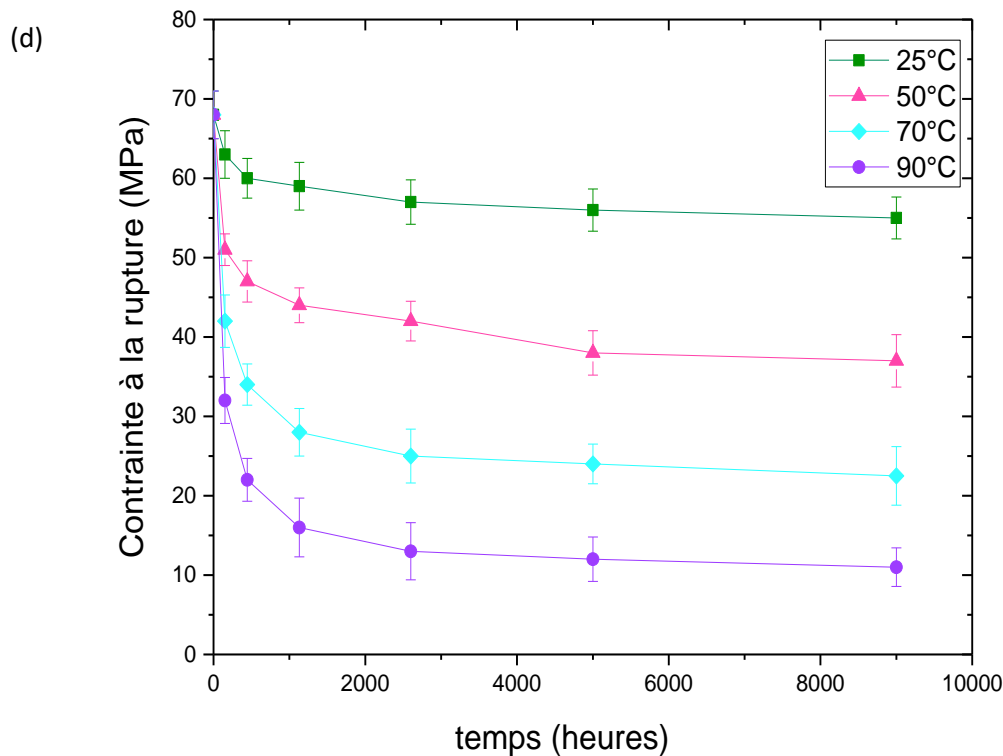


Figure IV. 2: Évolution du (a) module élastique, (b) contrainte au seuil, (c) déformation à la rupture (d) contrainte à la rupture

Globalement, les courbes de traction suivent le même type d'évolution quel que soit la température considérée. On retrouve deux domaines d'évolution des propriétés mécaniques en traction :

- Dans les premiers temps du vieillissement ( $t < 2000$  heures), une diminution notable des propriétés a été observée quels que soient la température considérée. En effet, le module élastique ( $E$ ) et la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) diminuent en moyenne de 77% et de 60% pour les échantillons vieillis à 90°C et 70°C, tandis que leurs variations à 50°C et 25°C sont respectivement de 37% et 15%. Cette perte de propriétés mécaniques peut être liée au phénomène de plastification du réseau polyester par les molécules d'eau absorbées au cours du vieillissement humide. Or la plastification du réseau devrait, également, se traduire par une augmentation de l'allongement à la rupture en traction (effet de ductilisation). Cependant, c'est le contraire qui est observé pour le matériau SMC où une diminution notable de la capacité de déformation a été observée.

D'après certains auteurs [171], cette perte pourrait résulter de la présence du gradient de concentration en eau au sein des éprouvettes vieilles, ce qui induirait un « gonflement différentiel » entre sa surface et son cœur, fragilisant ainsi les éprouvettes.

Dans notre cas d'étude, Ce comportement peut être attribué, d'une part, à la cinétique d'absorption de l'eau qui conduit à des pressions internes de plus en plus importantes, et d'autre part, à l'évolution de l'endommagement dans la structure à l'échelle locale.

L'analyse de la microstructure explique clairement ces évolutions. En effet, l'étude par microtomographie a mis en évidence la présence des vides figés et distribués aléatoirement dans la matrice (Figure III.18-Figure III.23). En revanche, l'étude par MEB montre que la densité de ces défauts évolue en termes de nombre et de taille (Figure III. 35).

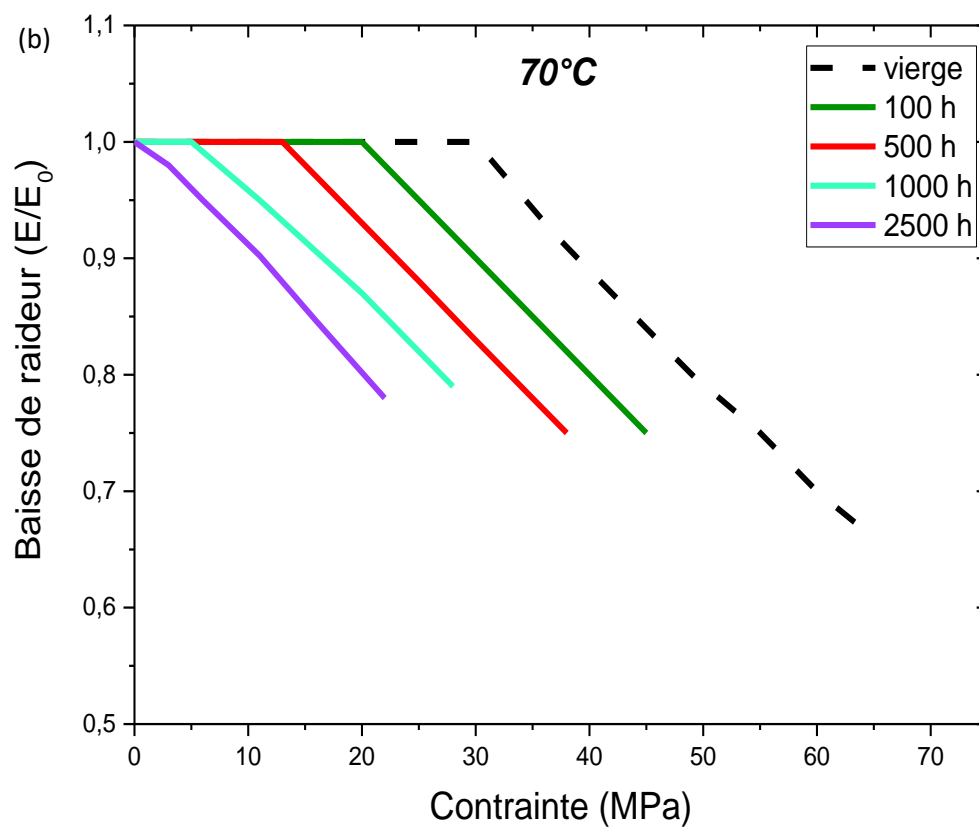
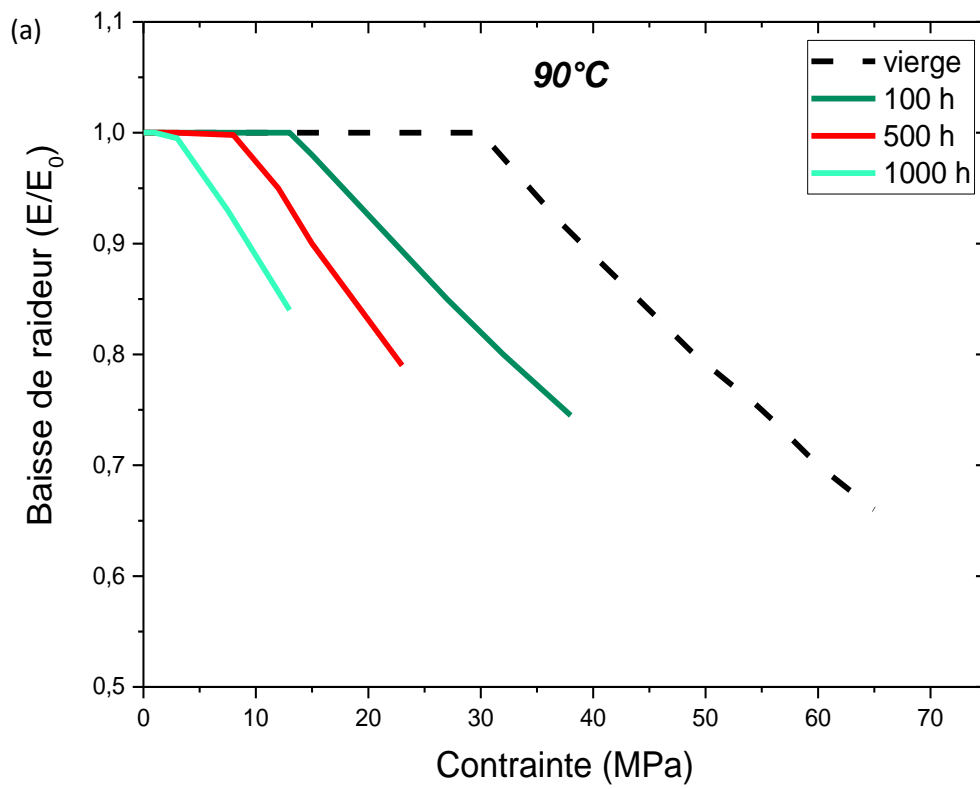
Il semble que la variation de l'allongement à la rupture est gouvernée par deux phénomènes qui se produisent simultanément : la plastification et la dégradation matricielle et interfaciale liés au phénomène d'osmose.

Il s'avère que la dégradation par capillarité est bien plus importante comparée aux modifications qui se produisent au niveau du réseau moléculaire, ce qui fait que la déformation diminue globalement au cours du temps. En effet, les défauts causés par l'absorption des molécules d'eau (décohésion et augmentation du taux des porosités) agissent comme des sites d'amorçage des fissures et ils sont plus pénalisant vis-à-vis du comportement mécanique.

- Au-delà de 2000 heures, on observe une stabilisation de ces propriétés quel que soit la température d'immersion. Le plateau de stabilisation des propriétés dans le cas des éprouvettes vieilles à 70°C et à 90°C est inférieur à celui des éprouvettes vieilles à 25°C et à 50°C. Cette stabilisation peut être associée au fait que le matériau est endommagé au maximum.

## **I.2 Étude de l'endommagement macroscopique**

Parallèlement aux essais de traction simple, des essais de charge-décharge (appelés aussi traction cyclée) sont effectués sur les éprouvettes vieilles. Ce type d'essai est classiquement utilisé pour étudier l'évolution de la rigidité en fonction du chargement mécanique imposé. Étant donnée la forte dispersion de la microstructure du matériau d'étude, on ne peut s'appuyer que sur des valeurs moyennes. Ainsi, sur les graphes de la Figure IV. 3, on distingue les allures correspondantes à l'évolution moyenne de cette rigidité notée  $\left(\frac{E}{E_0}\right)$  obtenus sur le matériau initial (état non-vieilli) et sur les échantillons vieillis au cours du temps et à différentes températures. La variable « E » considérée est le module à un chargement donné, «  $E_0$  » est le module du matériau non sollicité mais endommagé par le vieillissement hygrothermique.



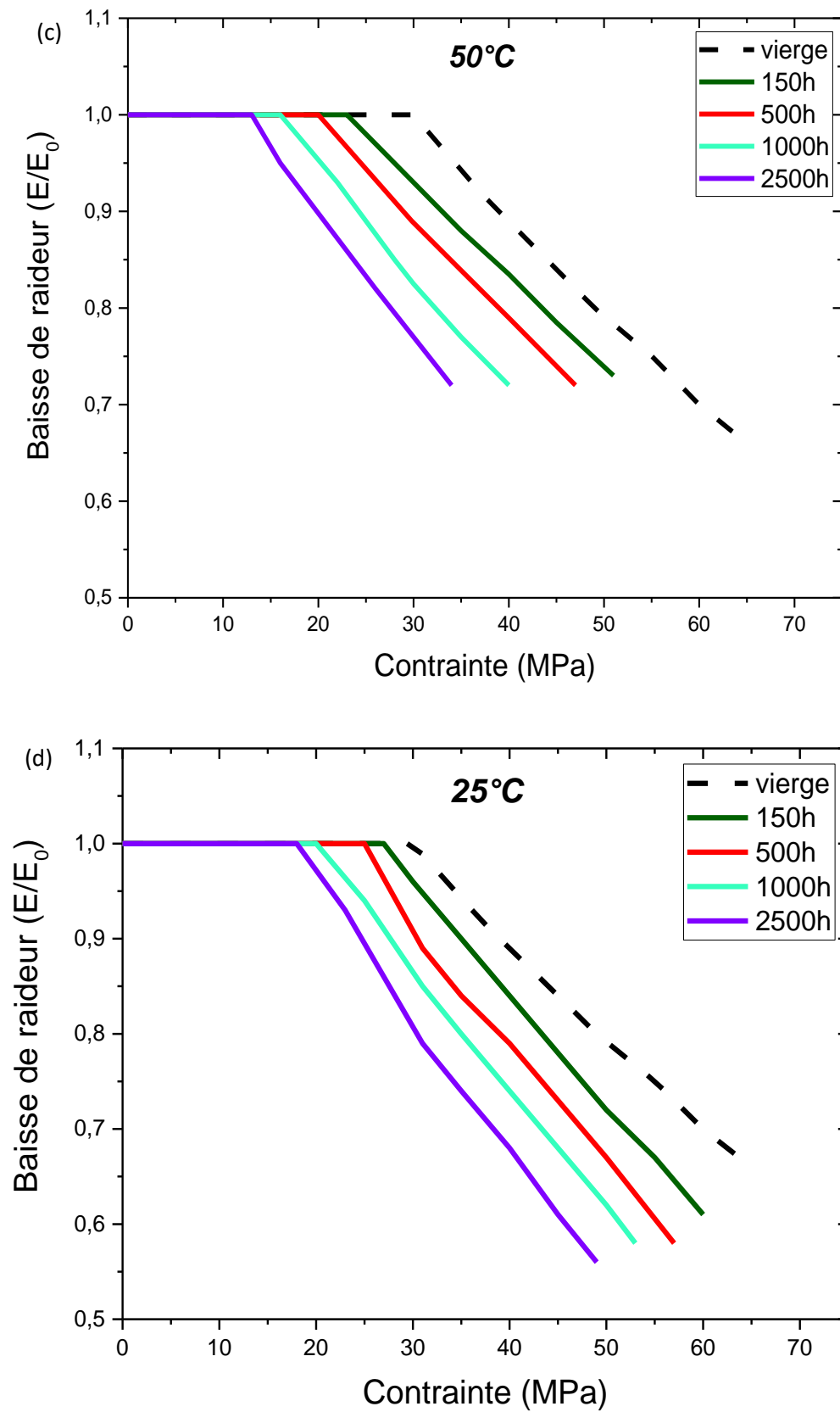


Figure IV. 3: évolution du module résiduel en fonction de la contrainte appliquée à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C

La rigidité du matériau commence à baisser à partir d'une valeur caractéristique de contrainte appelée la contrainte au seuil. Elle baisse ensuite de manière régulière si le chargement augmente, à mesure que les fissures se multiplient pour atteindre une valeur finale correspondant à la rupture totale du matériau.

Concernant l'effet du milieu d'immersion, on s'aperçoit dans la Figure IV. 3 que la baisse de seuil est sensible à l'augmentation du temps et de la température. Ainsi, elle peut diminuer de 73%, 56% 33% et 16% par rapport à l'état initial (non vieilli) respectivement pour les températures 90°C, 70°C, 50°C et 25°C après uniquement 500 heures d'immersion. Pareillement pour une température donnée, cette contrainte diminue au cours du temps et on enregistre, par exemple, pour des échantillons vieillis à 90°C une diminution de 20%, 33%, 46% et 55% à 50°C après respectivement après 150, 500, 1000 et 2500 heures.

Ceci est finalement logique. En effet, la fraction de matériau fissuré par hygrothermie est plus importante dans le cas des hautes températures et pour des temps d'immersions prolongés. La baisse globale de la rigidité, qui est la moyenne des rigidités des différents éléments qui constituent le composite SMC, est ainsi d'autant plus importante que le milieu d'immersion est plus sévère.

Bien sûr, ces évolutions de rigidités sont irréversibles, car les fissures créées lors de la mise en charge ne disparaissent pas après décharge. Dans ce cas, on peut définir un paramètre d'endommagement  $D$  lié à la baisse de raideur. Selon la relation suivante [172] :

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} = 1 + a(\sigma - \sigma_s) \quad \text{Equation IV. 1}$$

Avec  $D$  est l'endommagement macroscopique ( $0 < D < 1$ ),  $E_0$  est le module du matériau non sollicité,  $E$  est le module du matériau sollicité, «  $a$  » est la cinétique de baisse de raideur,  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $\sigma_s$  est la contrainte au seuil.

La cinétique de baisse de raideur, notée «  $a$  », paraît être relativement constante quel que soit les conditions du vieillissement. La Figure IV. 4 illustre la variation de «  $a$  » au court du temps à différentes températures.

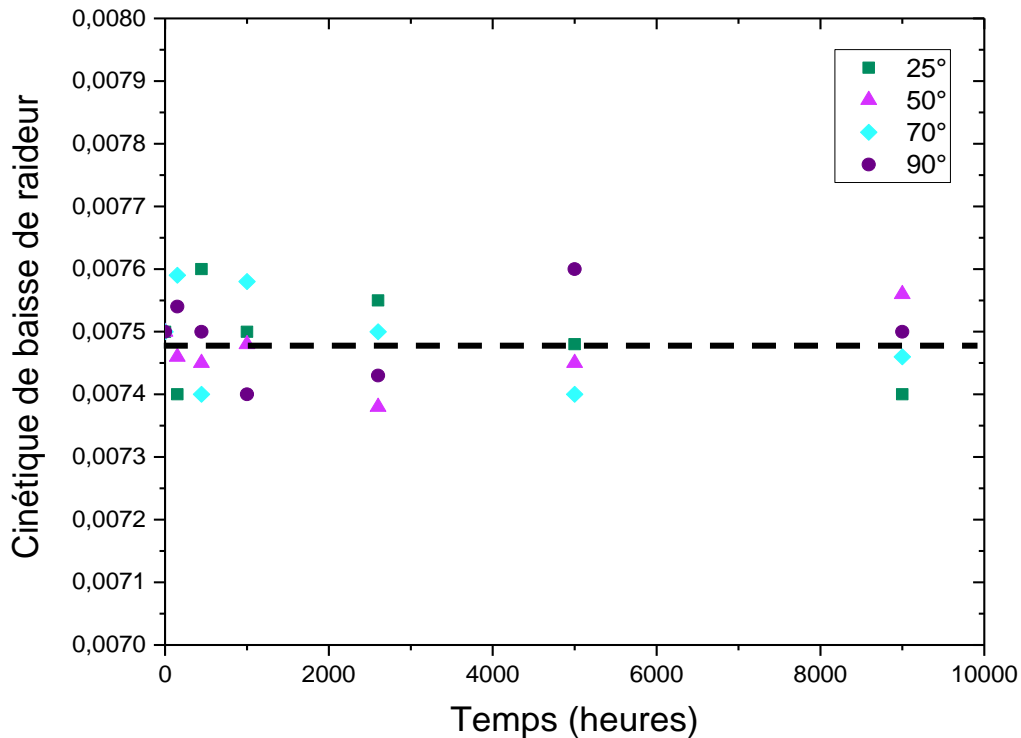


Figure IV. 4: Évolution de la cinétique de baisse de raideur en charge-décharge du SMC vieilli à différents temps et températures d'immersion

Selon ces résultats, il apparaît que les valeurs de la baisse varient légèrement d'un état vieilli à un autre mais autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0,00748. Cette valeur sera prise en considération dans la reconstruction du modèle de prédiction et du couplage.

### I.3 Étude du comportement mécanique en fatigue

La rupture par fatigue représente une des causes majeures de ruine des structures. L'objectif de cette section est d'étudier la durée de vie du SMC vieilli sous sollicitation mécanique cyclique. Il est évident de mettre en relief les phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de la fatigue du composite SMC pour une utilisation en conditions réelles. Le but est donc d'étudier l'influence du temps et de la température d'immersion sur les propriétés en fatigue (courbe de Wöhler).

La Figure IV. 5 illustre une synthèse des points expérimentaux dans un diagramme S-N. Bien que les échantillons soient découpés de la même zone des plaques, on peut constater une forte dispersion des résultats. En réalité, on peut s'attendre à ce que dans le cas des composites à fibres courtes tels que les SMC, cet effet soit largement augmenté en raison de la grande variabilité de la microstructure générée au cours du processus de moulage tel que discuté par

Barnard, Shirinbayan et Laribi [16], [42], [159]. Ces auteurs montrent que les seuils et la cinétique d'endommagement sont fonction des variations de la microstructure.

Afin de remédier à ce problème de dispersion de la microstructure souvent rencontré dans ce type de matériaux, il apparaît nécessaire de proposer une méthodologie complémentaire de sélection des échantillons. Cette méthodologie permettra d'assurer la cohérence de la microstructure des échantillons utilisés en fatigue et en chargement monotone.

### 1.3.1 Sélection par analyse d'endommagement

Les essais de charge-décharge réalisés avec augmentation progressive de la charge maximale nous permettent de déterminer l'évolution de la perte de la rigidité  $\left(\frac{E}{E_0}\right)_\sigma$  où  $E$  est le module de Young à la contrainte imposée et  $E_0$  est le module de Young du composite non endommagé.

D'autre part, des essais de fatigue traction traction à plusieurs niveaux de contraintes maximales appliqués ont été réalisés. Chaque essais de fatigue réalisé a été précédé d'un cycle quasi statique de charge décharge-recharge élastique (Figure II. 31-(b)). On peut donc définir la perte de la rigidité en fatigue correspondant au premier cycle par  $\left(\frac{E}{E_0}\right)_{N=1}$ .

Étant donné que le module de Young est un paramètre directement lié à la microstructure, cette procédure préliminaire permet de vérifier si l'échantillon, utilisé en fatigue, possède une microstructure identique ou proche de la microstructure moyenne.

En effet, les valeurs de la baisse de raideurs mesurées en fatigue doivent être cohérentes avec celles déterminées par les essais de charge-décharge jusqu'à la rupture. Dans le cas contraire, l'éprouvette testée ne sera pas prise en considération dans l'étude du comportement en fatigue. Cette méthodologie est illustrée par la Figure IV. 5 dans le cas d'un échantillon vieilli à 90 °C après 500 heures.

Sur cette figure les valeurs préliminaires de  $\left(\frac{E}{E_0}\right)_{N=1}$  mesurées sur les échantillons à différentes contraintes maximales appliquées se placent dans le faisceau de l'évolution de  $\left(\frac{E}{E_0}\right)_\sigma$  déterminée par des essais de charge-décharge jusqu'à la rupture.



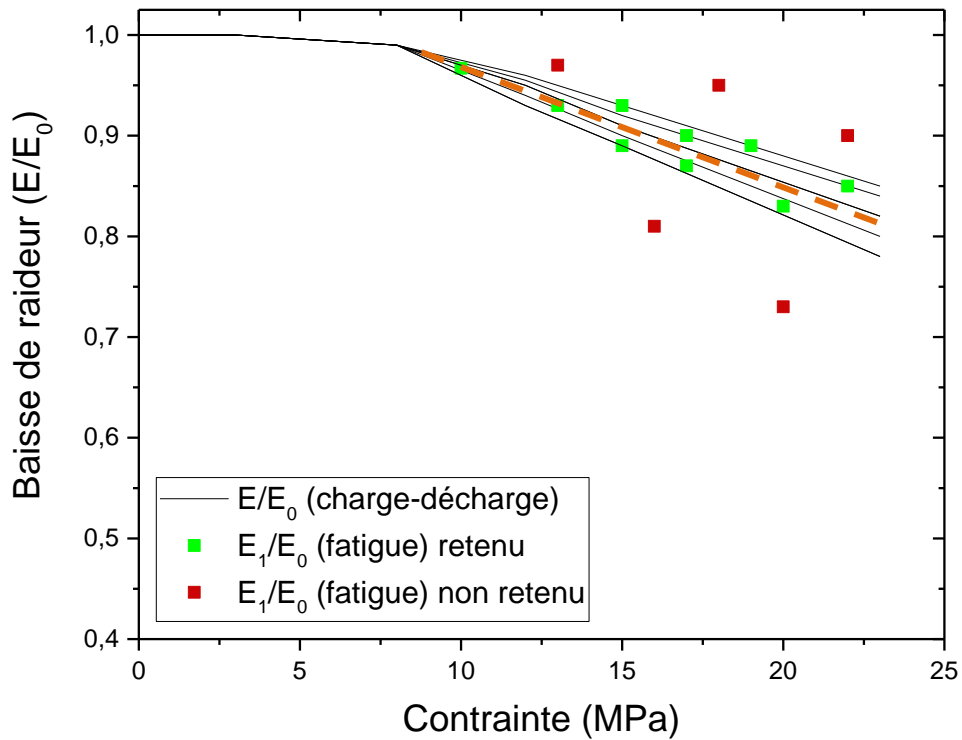


Figure IV. 5: Principe de la méthodologie de sélections des essais en fatigue pour le cas des éprouvettes vieilles pendant 500 heures dans l'eau à 90°C

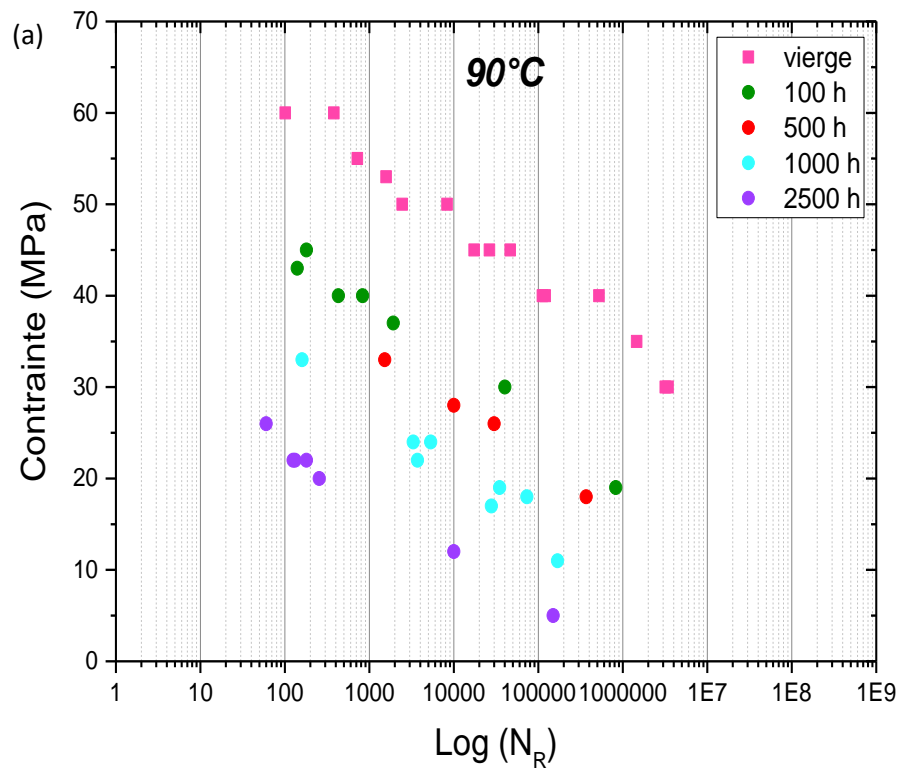
### I.3.2 Courbes de Wöhler

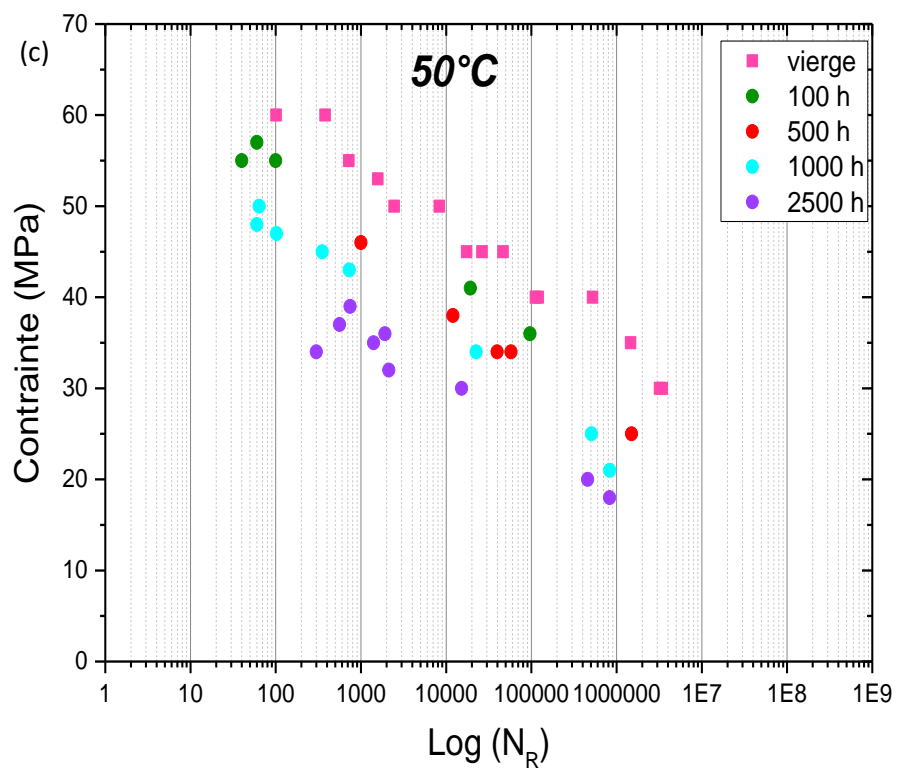
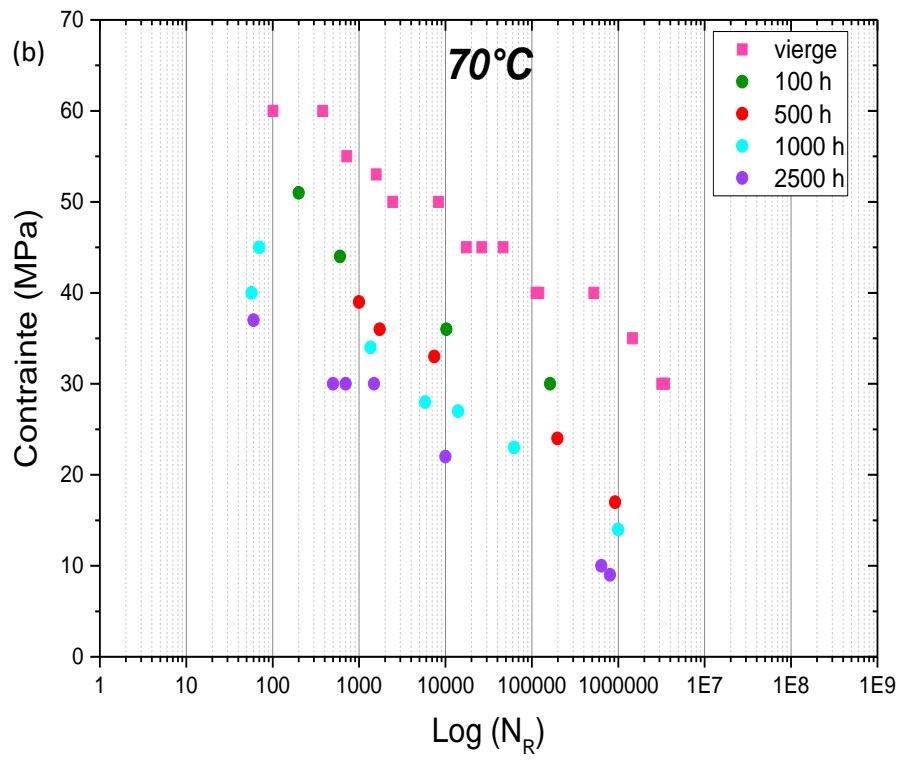
Les résultats de la Figure IV. 6 indiquent que la résistance sous chargement cyclique en fatigue diminue linéairement en fonction du logarithme du nombre de cycles à la rupture pour les différentes conditions considérées.

Pour chaque niveau de contrainte et pour un couple (temps, température) donné, il est possible d'observer une dispersion non négligeable du nombre de cycles à rupture. Cette observation expérimentale a également été confirmée dans le cas des autres configurations de microstructure dans le travail de Laribi [42]. Cet auteur explique que la dispersion observée sur la cinétique d'endommagement et sur la durée de vie en fatigue est essentiellement due à la dispersion de la microstructure et également aux imperfections présentes dans le matériau.

D'autre part, pour une durée d'immersion donnée, il est possible de remarquer que la résistance en fatigue des éprouvettes vieilles à hautes températures est inférieure à celles des éprouvettes vieilles à basses températures. En effet, pour des échantillons prélevés après un même temps de vieillissement, la rupture ne se produit pas au même niveau. Ainsi, le nombre de cycle ( $N_R$ )

maximal pour une contrainte de 40 MPa est de 522428 cycles pour un échantillon non vieilli par hygrothermie. Cependant, après 500 heures dans l'eau, le nombre de cycle à rupture enregistre des valeurs de l'ordre de 47 cycles, 1000 cycles, 4000 cycles et 25000 cycles pour les échantillons conditionnés à 90°C et 70°C 50°C et 25°C respectivement. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sous chargement monotone jusqu'à la rupture. Ceci est attribué à la différence du milieu de conditionnement qui met en jeu une différence au niveau de la cinétique de dégradation de la structure du SMC.





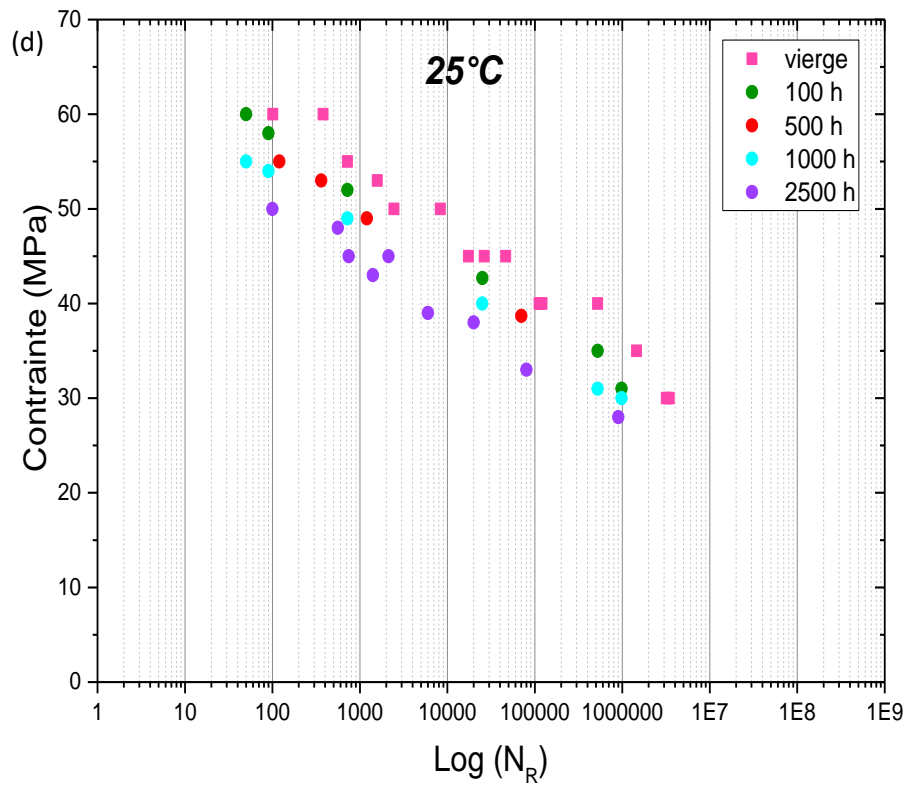


Figure IV. 6: courbe de Wöhler du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C

#### I.4 Modes de rupture

Les examens des faciès de rupture en traction et en fatigue révèlent nettement deux modes de rupture. Le premier est le résultat d'une propagation rapide, localisée, d'une fissure laissant apparaître un faciès relativement plat, quasiment perpendiculaire à l'axe de chargement, traduisant une rupture fragile (Figure IV. 7).

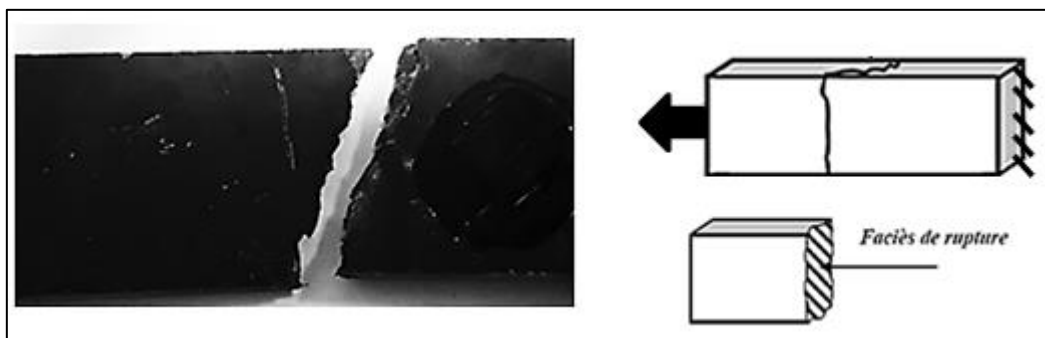
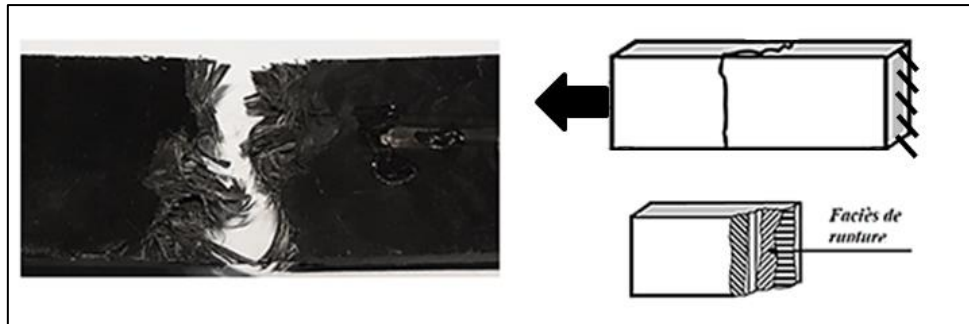


Figure IV. 7: 1<sup>er</sup> mode de rupture

Le second mode de rupture s'effectue en cascades à travers différents plans laissant apparaître un faciès en escalier sur une surface plus ou moins étendue (Figure IV. 8). Ceci revient la fragilisation de l'interface fibre/matrice malgré la contribution du renfort à cette résistance.



*Figure IV. 8: 2<sup>ème</sup> mode de rupture*

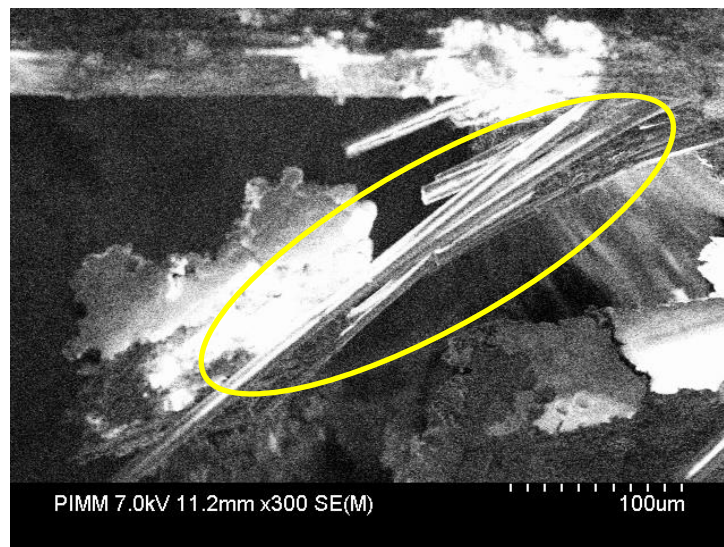
Les investigations micro-fractographiques effectuées à plus fort grossissement au MEB des faciès de rupture révèlent la présence de plusieurs mèches de fibres orientées perpendiculairement à l'axe de chargement. Une fraction plus faible qui apparaît parallèle ou légèrement désorientée par rapport à cet axe. Cette distribution, majoritairement constituée de fibres orientées suivant l'axe de chargement, semble constituer un affaiblissement inhérent à la structure du matériau dans le sens où l'interface fibre/matrice se trouve sévèrement sollicitée sans grande contribution du renfort à la résistance mécanique du composite SMC (Figure IV. 9). Il en résulte une rupture franche à travers ce plan qui devient le maillon faible du volume de matériau chargé en sollicitation mécanique.

La rupture finale est la conséquence de la superposition de ces mécanismes répétée des décohésions interfaciales et de croissance par coalescence au sein d'une même mèche puis tout au long des inter-mèches.

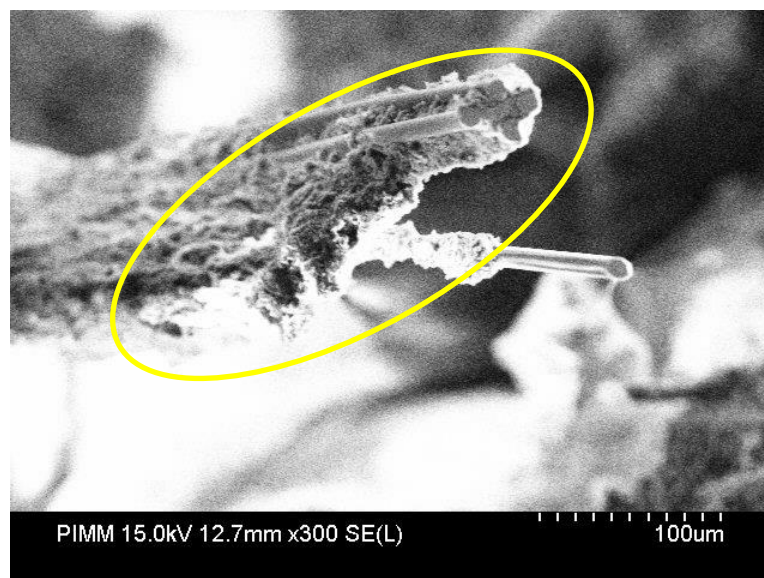
Les propriétés physico-chimiques des interfaces fibres/matrice sont plus mises en cause que la distribution d'orientations de fibres même si les fibres à 90° apparaissent plus sensibles aux dommages mécaniques. Ce constat est partagé par un bon nombre d'études ayant traité l'évolution de l'endommagement en fatigue des matériaux composites en général [173]–[175] et des SMC en particulier [9], [17], [33], [42].

Une autre remarque peut être discutée. Les micrographies de la surface de rupture observées montrent qu'il y a accrochage de la résine sur les fibres de verre dans le cas des éprouvettes non vieilles (Figure IV. 10). Cependant, les micrographies observées dans les cas des échantillons vieillis montrent qu'il n'y a aucun accrochage de la matrice sur les fibres après

la rupture du composite (Figure IV. 9). Ceci peut mettre en évidence l'effet de la diminution de la cohésion entre la fibre et matrice après le vieillissement dans l'eau.



*Figure IV. 9: Orientation des fibres dans le plan de rupture montrant l'absence de la résine sur la couche extérieure de la fibre de verre (adhésion affaiblie par vieillissement humide) dans le cas d'un échantillon vieilli à 90°C après 500 heures*



*Figure IV. 10: rupture interfaciale dans le cas d'un échantillon non vieilli qui montre l'accrochage de la résine sur les fibres (bonne adhésion fibre/matrice)*

À ce niveau, toutes les analyses qui ont été menées sur le SMC vieilli ont permis de mettre en évidence les deux phénomènes qui conduisent à la ruine du matériau SMC. D'une part, on

trouve la dégradation par hygrothermie, et, d'autre part, la fissuration due à une sollicitation mécanique.

Il est alors intéressant de caractériser la cinétique d'endommagement à l'échelle microscopique. C'est ce qui fait l'objet de la section suivante.

## **II. Caractérisation mécanique des SMC pré-endommagé par hygrothermie à l'échelle microscopique**

Une fois la fissuration amorcée, la propagation des microfissures est irréversible et entraîne la ruine du matériau. Elle procède par un mécanisme osmotique généré par la présence de solutés dans les cavités. La description de la cinétique et des mécanismes de propagation restant tout de même succincte. La question qui se pose ainsi : *Est-ce que le vieillissement hygrothermique modifie le mécanisme d'endommagement mécanique ? Si oui, dans quelle proportion ?*

Afin de répondre à ces questions, nous avons choisi de mener une étude expérimentale de l'influence du temps d'immersion sur les mécanismes de défaillance suite à une immersion à 50 °C (température intermédiaire).

### **II.1 Essais de flexion 3 points in situ**

Les propriétés mécaniques des composites sont généralement liées à la défaillance qui se produit à l'échelle microscopique. Par conséquent, l'étude des mécanismes locaux d'endommagement est importante si on cherche à maîtriser, voire améliorer, les propriétés et la fiabilité des matériaux.

Dans cette section, nous cherchons à étudier le lien entre l'humidité, l'endommagement hygrothermique et l'endommagement mécanique. En effet, comme nous l'avons précisé plus haut, notre objectif est de savoir dans quelle mesure le vieillissement humide modifie le mode et/ou la cinétique d'endommagement.

Pour cela, des essais in situ en flexion trois points ont été réalisés dans l'enceinte du microscope. Seules les éprouvettes vierges et vieillis en milieu humide à 50°C sont analysées dans cette étude. Le principe et le protocole expérimental de ces essais sont détaillés dans chapitre II.

Étant donné que la contrainte maximale se situe en regard du point de flexion, la zone d'observation correspond à toute la surface de l'épaisseur se situant dessous. On portera un



intérêt particulier sur la zone en traction de l'éprouvette, notamment la zone de peau située à une distance comprise entre 200 et 250  $\mu\text{m}$  de la surface externe en traction. En effet, le chargement en flexion trois points entraîne une contrainte maximale dans la région de traction, ce qui présente l'avantage d'affiner l'observation dans cette zone où l'on peut s'attendre à un endommagement maximal.

Lors de l'acquisition des images, l'essai a été interrompu pendant 2 à 3 min tout en maintenant la force constante pour minimiser le phénomène de relaxation du matériau.

La Figure IV. 11 représente la courbe force-déplacement d'un essai in situ pour un échantillon vierge (non vieilli) tout en mettant l'accent sur les interruptions du déplacement pour l'acquisition des images de l'évolution de l'endommagement dans le matériau.

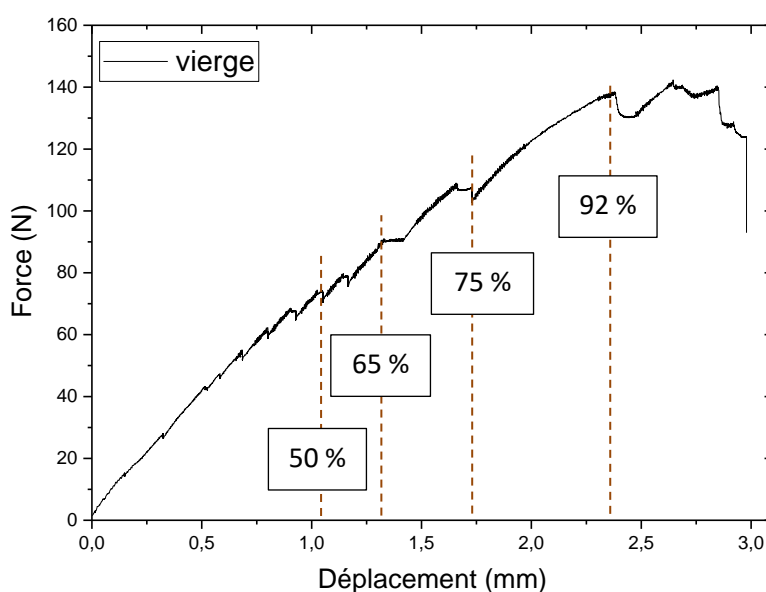


Figure IV. 11: courbe force-déplacement pour un essai de flexion 3points in situ sur une éprouvette non vieillée

Afin de bien définir les temps de prélèvement des échantillons pour les essais in situ, des observations MEB sur des échantillons prélevés à différents temps d'exposition ont été réalisées. Ces observations ont montré qu'avec l'augmentation du temps d'exposition, des «microfissures» commencent à apparaître autour des fibres et dans la zone matricielle.

Les résultats de la courbe force en fonction du déplacement effectués sur le matériau vieilli à 50°C après 1500  $\text{s}^{0.5}/\text{mm}$  et 3250  $\text{s}^{0.5}/\text{mm}$  (correspondant respectivement à 2500 heures et 11700 heures) sont illustrés- sur la Figure IV. 12.

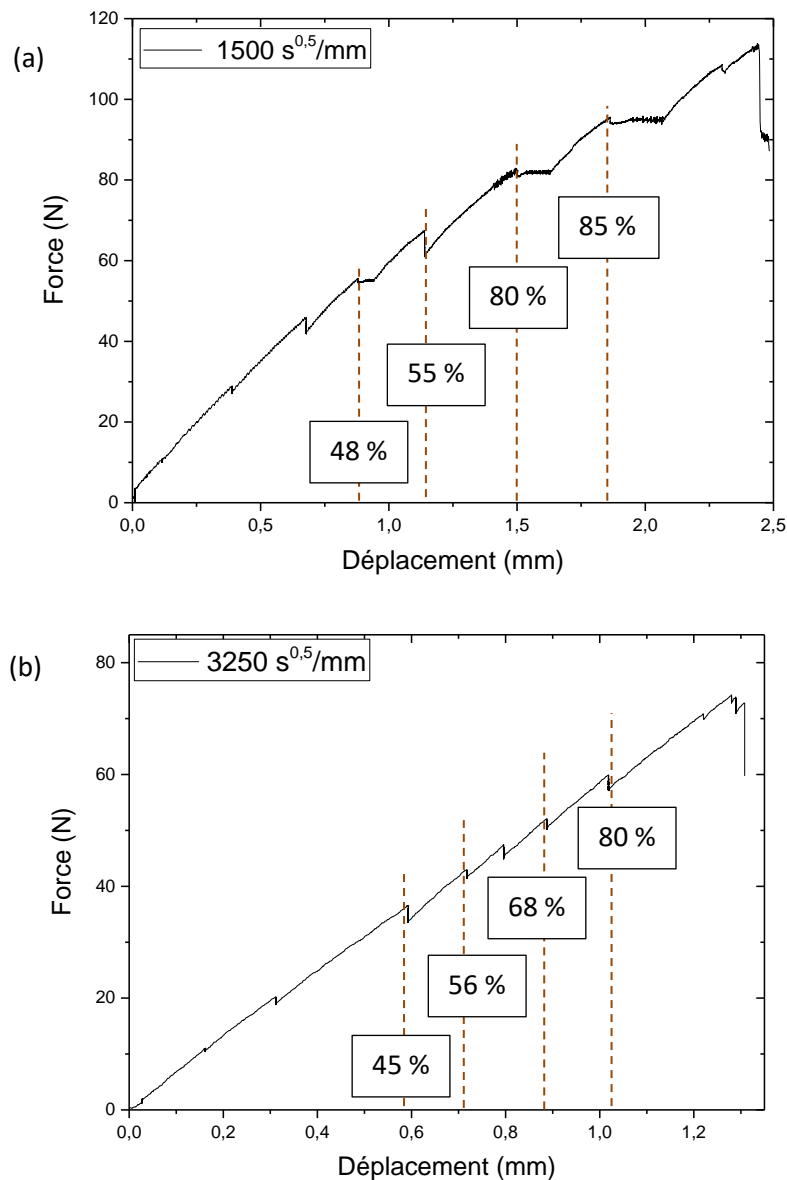


Figure IV. 12: courbe force-déplacement pour un essai de flexion 3 points in situ sur des éprouvettes vieilles à  $50^\circ\text{C}$  après (a)  $1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  et (b)  $3250 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$

On peut clairement noter qu'après un temps d'exposition de  $1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$ , ce qui correspond  $30\% M_s$ , des microfissures apparaissent déjà et occupent approximativement 10 à 15% de l'interface fibre/matrice (Figure III. 36). Une fois que la concentration en eau commence à augmenter ( $60\% M_s$ ), un endommagement de plus que 20% est susceptible d'avoir lieu dans la zone interfaciale.

La Figure IV. 13 décrit le scénario d'endommagement observé dans la zone en traction du matériau d'étude.

Le scénario d'évolution de l'endommagement pour un échantillon prélevé après environ  $1500 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  et  $3250 \text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  de vieillissement à  $50^\circ\text{C}$  est décrit par les Figure IV. 13- (e)-(l).



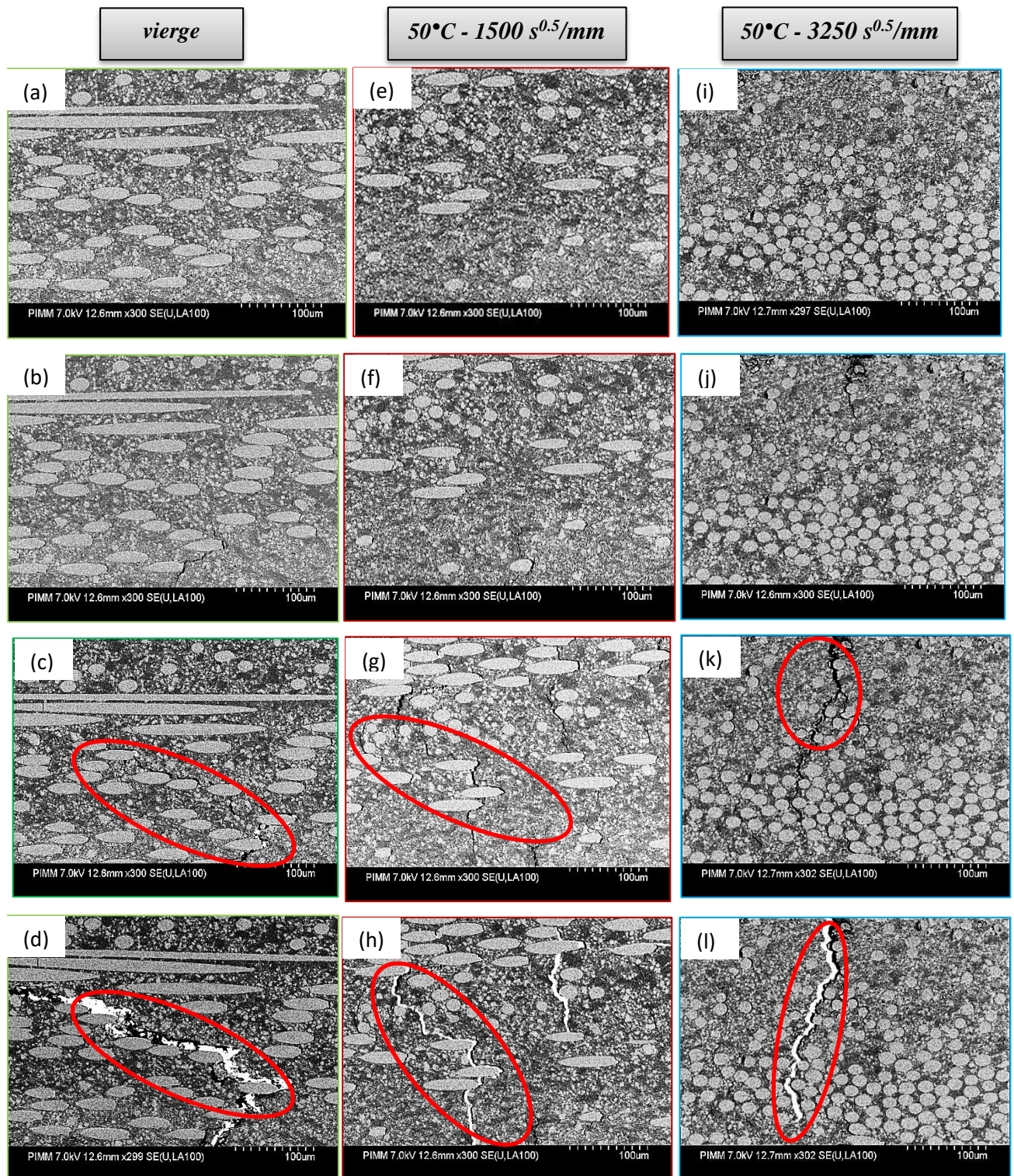


Figure IV. 13: évolution de l'endommagement dans des échantillons vierge et vieillis à  $50^{\circ}\text{C}$  après  $1500\text{ s}^{0.5}/\text{mm}$  et  $3250\text{ s}^{0.5}/\text{mm}$

Ces observations montrent que le dommage débute sous forme de décollement des fibres de la matrice, un phénomène assez répandu dans le cas des composites en raison de l'affaiblissement de l'adhésion à l'interface [16], [17].

Cette apparition des microfissures autour du renfort permet la pénétration de l'eau durant le vieillissement étendant, par conséquent, le taux d'absorption. Certains auteurs [22], [168] ont traité l'effet de l'humidité sur les mécanismes d'endommagement in situ. Ils ont montré que la génération de microfissures à l'interface fibre/matrice crée des chemins préférentiels de pénétration des molécules d'eau.

Conformément à ce qui a été remarqué dans la Figure IV. 13-(c), les Figure IV.16-(g), (k) montrent que la décohésion interfaciale entre la fibre et la matrice s'amplifie et commence à être évidente avec l'augmentation du temps du vieillissement. Ainsi, l'adhésion à l'interface devient de plus en plus faible ce qui favorise l'initiation précoce des fissures et leurs ouvertures.

D'autres nouvelles microfissures commencent à apparaître provoquant la genèse de nouvelles zones endommagées [22]. Par la suite, une propagation de microfissures commence liant celles autour des interfaces voisines à travers un craquellement de la matrice. Enfin, lorsque les fissures atteignent une taille critique, une propagation rapide de ces dernières se produit et conduit à la rupture comme décrit par les Figure IV. 13- (d), (h), (l).

Ainsi, on peut conclure que trois mécanismes se produisent simultanément :

- 1) Une dégradation de l'interface fibre/matrice
- 2) Une dégradation de la matrice
- 3) L'ouverture et la coalescence des microfissures.

Par conséquent, on peut définir deux indicateurs de l'endommagement local : le premier est lié à l'évolution de la densité des fibres soumises à la dégradation de l'interface et le second est lié à la surface globale ouverte des micros-fissures.

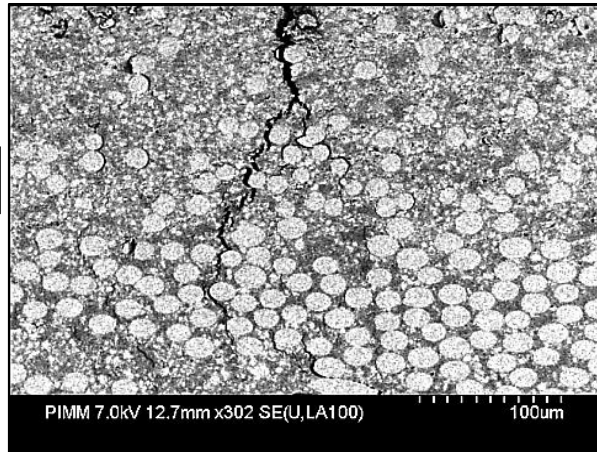
## **II.2 Cinétique de l'endommagement local**

Une analyse des images acquises lors des essais in situ a permis d'étudier l'évolutions des densités de fibres endommagées ( $df$ ) et de la surface totale endommagée ( $dS$ ) dans la zone de traction pour le matériau non vieilli et vieilli à 50 °C.

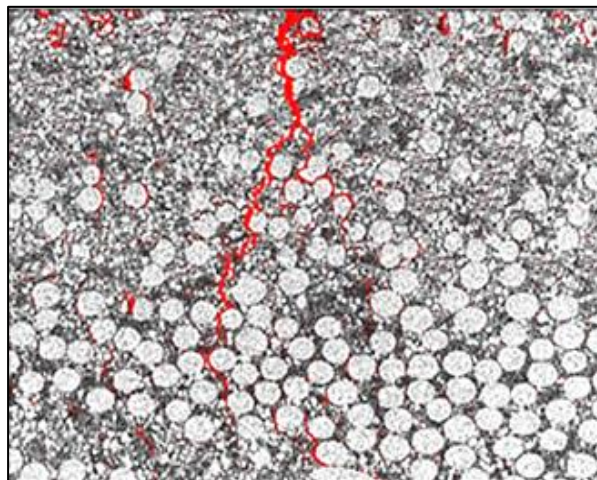
Un exemple des étapes de ces traitements par le logiciel « *Image J* » sont illustrées par la figure suivante. Toutes les autres figures ont subi le même traitement d'image.



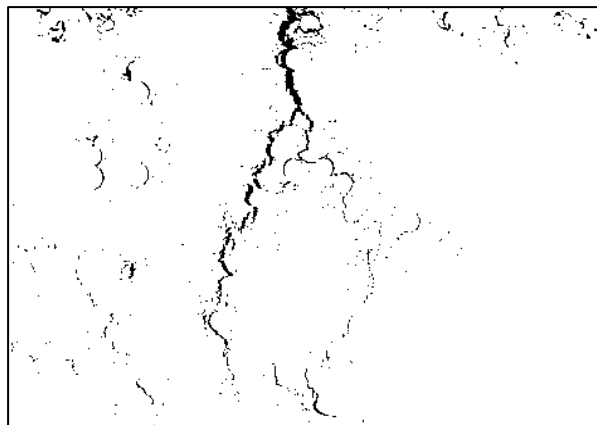
*Image initiale*



*Seuillage*



*Résultat  
du  
seuillage*



*Figure IV. 14: détermination des surfaces endommagées au cours d'un essai in situ : étape de traitement par ImageJ*

La Figure IV. 15 montre les résultats obtenus suite à ces traitements.

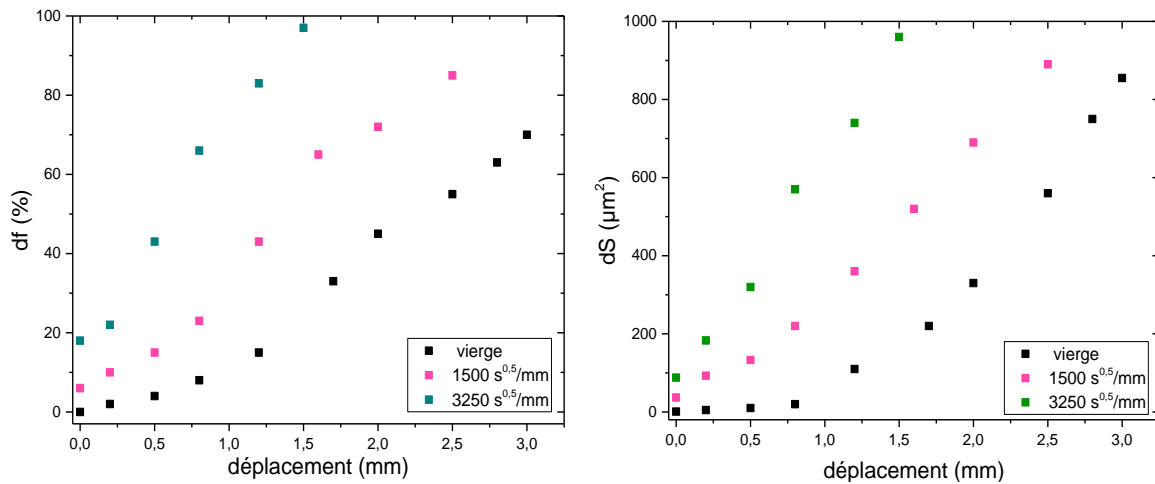


Figure IV. 15: évolution de la cinétique des fibres et de surfaces endommagées dans le cas des éprouvettes non vieilles et vieilles dans l'eau à 50°C après 1500 s<sup>0.5</sup>/mm et 3250 s<sup>0.5</sup>/mm

L'analyse microscopique décrite par la figure ci-dessus montre clairement :

- Une progression régulière de l'endommagement interfacial sous chargement mécanique.
- Une augmentation de la fragilisation des interfaces avec le temps de vieillissement et le chargement mécanique conduisant à une surface endommagée plus importante.

On peut noter que le nombre de fibres endommagées croît linéairement et s'élève rapidement pour atteindre un taux de dommage de 70% pour seulement 1.7 mm de déplacement imposé dans le cas des échantillons prélevés après un temps équivalent à 1500 s<sup>0.5</sup>/mm d'exposition à 50°C. Néanmoins, l'échantillon vierge ne les atteint que vers la fin de l'essai à 3 mm de déplacement imposé. On peut donc conclure que l'augmentation du temps d'exposition à l'environnement humide conduit à une diminution du seuil d'endommagement tout en suivant la même cinétique.

Le fait que la cinétique locale est indépendante de l'état de vieillissement est en bonne corrélation avec le fait que le paramètre cinétique « a » de baisse de raideur identifié en charge-décharge soit constant.

### III. Établissement d'une relation comportement mécanique / vieillissement humide

Dans les sections précédentes, nous avons montré que la baisse des performances du matériau a deux origines : une baisse due à l'humidité (plastification de la matrice et endommagement hygrothermique) et une baisse due à l'endommagement mécanique par sollicitation mécanique. Les expériences ont montré qu'il y a un couplage direct entre ces deux phénomènes, dans le

sens où l'absorption d'eau produit un état d'endommagement microscopique qui fait diminuer le seuil d'endommagement mécanique.

L'analyse du couplage entre le phénomène d'endommagement mécanique et l'humidité est un des objectifs de cette étude. Le but de ce travail est de proposer une relation entre les propriétés mécaniques du matériau SMC et l'humidité.

Nous allons donc maintenant définir le cadre dans lequel nous allons travailler pour construire un modèle de prédiction de la durée de vie des composites SMC vieilliss.

Nous nous appuyons donc dans un premier temps sur les résultats expérimentaux de la Figure IV. 16 où le module élastique est tracé en fonction de l'humidité absorbée.

Il convient de statuer sur la forme mathématique la plus adéquate. Il apparaît clairement que la diminution de la rigidité à 90°C suit une forme exponentielle qui peut s'écrire sous la forme :

$$E(t) = E_0 \exp (-B) \quad \text{Equation IV. 2}$$

Avec E est la variable module et  $E_0$  est une constante et est égale à la valeur du module initial, B est une expression qu'il faut définir.

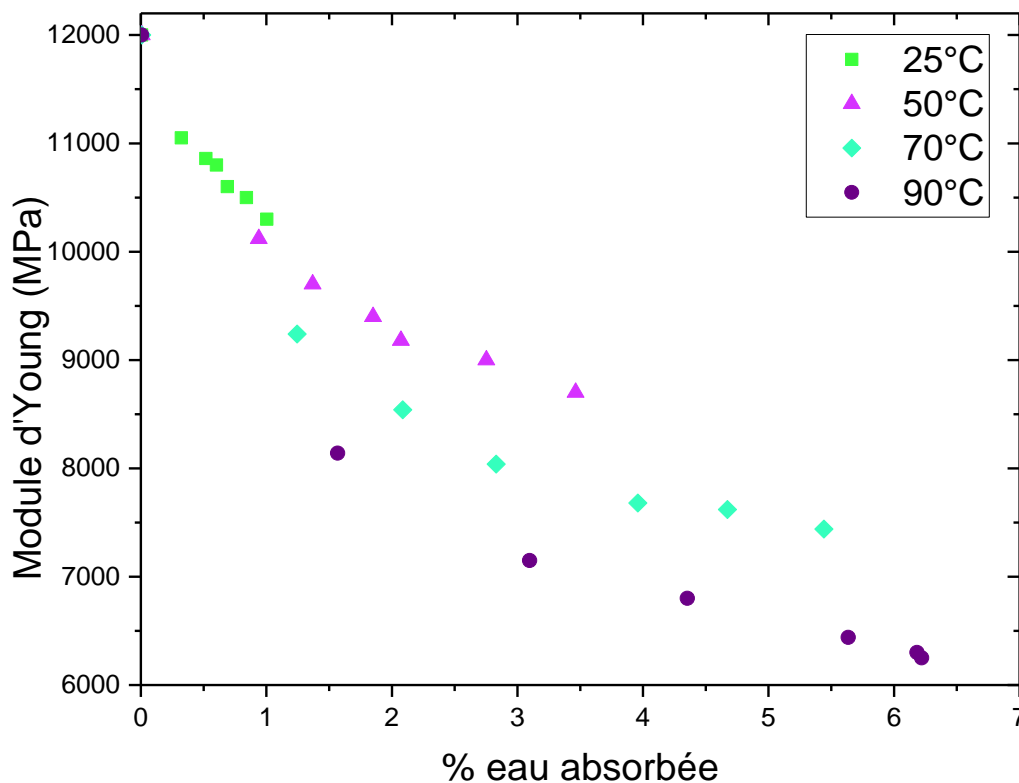


Figure IV. 16: : évolution du module d'Young en traction en fonction de l'humidité



Le travail de modélisation a donc tout d'abord consisté à identifier les différents paramètres du modèle représenté par l'Equation IV. 2. L'évolution à 90°C a été choisi pour reproduire numériquement les mesures expérimentales vue qu'elle présente une évolution jusqu'à la saturation (temps moyennement court pour atteindre la saturation par rapport aux autres températures). Ensuite, des calculs sont menés sur, notamment, les autres conditions de vieillissement (70 °C, 50 °C et 25 °C) et sont comparés à des essais expérimentaux pour valider le modèle proposé.

#### Prise en compte de l'humidité seule : Construction d'une fonction d'évolution type

Nous cherchons ici à déterminer l'évolution de la rigidité du matériau (le module d'Young en traction) due uniquement au vieillissement. Dans un premier temps, si on considère que B correspond uniquement à la variable quantité d'eau qui évolue en fonction du temps. L'équation générale est donnée par :

$$E(t) = E_0 \exp (-[eau](t)) \quad \text{Equation IV. 3}$$

La modélisation des points expérimentaux par l'Equation IV. 3 ne prend en considération que les premiers points associés à la diminution du module d'Young en fonction de l'humidité.

Si on normalise la variable introduite dans l'équation par rapport à une variable caractéristique qu'on appelle  $[eau]_{car}$ . L'Equation IV. 3 devient alors :

$$E(t) = E_0 \exp \left( -\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}} \right) \quad \text{Equation IV. 4}$$

L'augmentation de la valeur  $[eau]_{car}$  approche la courbe modélisée aux valeurs expérimentales. Cependant elle modifie la forme exponentielle à partir d'une valeur de 2,5.

Pour supprimer cet effet, la quantité  $-\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}}$  peut-être élevé en puissance, ce qui donne :

$$E(t) = E_0 \exp \left( -\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}} \right)^{1/m} \quad \text{Equation IV. 5}$$

Avec m un paramètre qui dépend de la température

Les résultats montrent que la diminution est accentuée dans l'intervalle de [0-1] de la teneur d'eau absorbée et ne décrit pas correctement l'évolution dans notre cas.

### Prise en compte de l'humidité et de la variable à saturation

Dans cette partie, nous considérons la valeur du module élastique à saturation, qu'on note  $E_\infty$  dans l'Equation IV. 5. La forme générale de l'équation devient ainsi :

$$E(t) = (E_0 - E_\infty) * \exp \left( -\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}} \right)^{1/m} + E_\infty \quad \text{Equation IV. 6}$$

On obtient un bon accord entre les points expérimentaux et les courbes modélisées. L'identification réalisée parvient à reproduire convenablement la courbe expérimentale à 90°C. Cet outil numérique a été validé dans le cas des températures d'immersion 70°C, 50°C et 25°C.

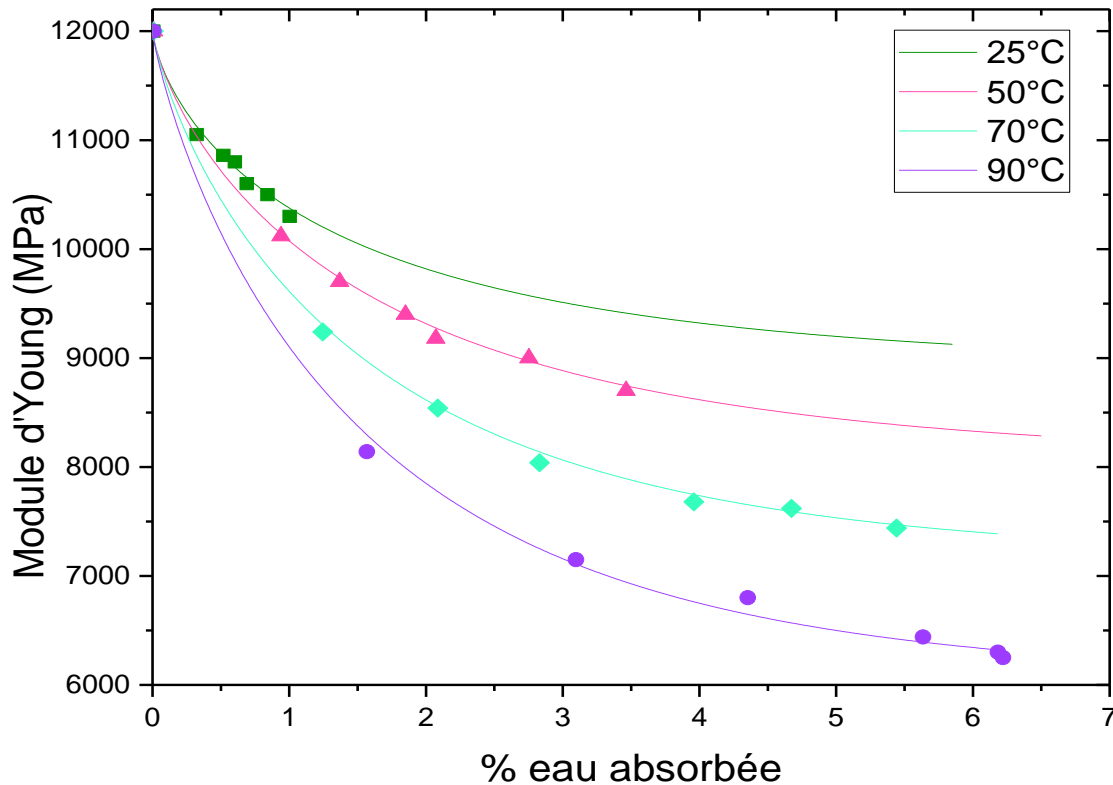


Figure IV. 17: évolution du module élastique en traction en fonction de la quantité d'eau absorbée à différentes températures

D'autres parts, les évolutions des propriétés au seuil et à la rupture issues des essais mécaniques ont aussi tendance à diminuer exponentiellement avec l'augmentation de la teneur en l'eau. Nous avons montré que le type de fonction d'évolution proposé pour le module d'Young permet aussi de décrire la variation des autres propriétés mécaniques en traction, notées X, en fonction de la teneur en eau à travers l'expression donnée par l'Equation IV. 7:

$$X(t) = (X_0 - X_\infty) * \exp \left( -\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}} \right)^{1/m} + X_\infty$$

Equation IV. 7

Avec :

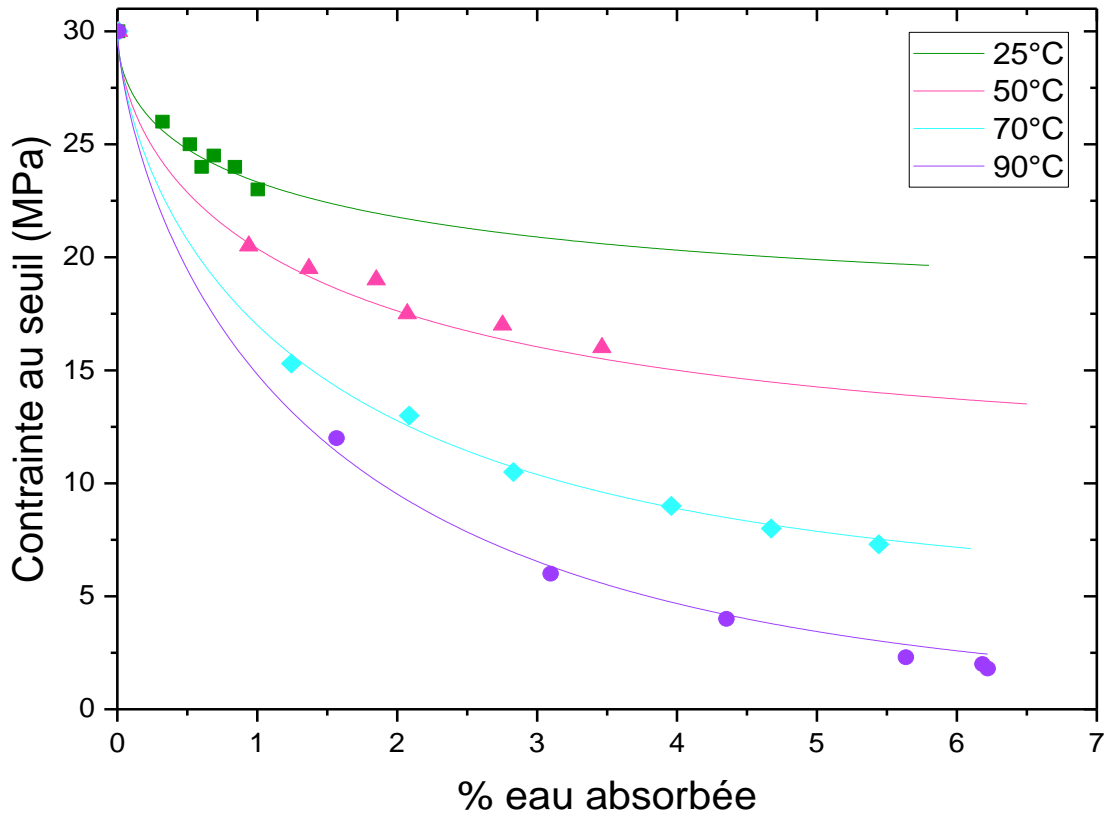
X pouvant être le module d'Young E (MPa), la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  (MPa), la contrainte au seuil  $\sigma_s$  (MPa) ou encore la déformation à la rupture  $\varepsilon_r$ ,  $X_0$  est la propriété considérée à l'initial initial (état vierge) et  $X_\infty$  est celle à l'état infini (à la saturation).

$[eau]$  est la variable concentration en eau.

$[eau]_{car}$  est la variable concentration en eau caractéristique et est égale à 0,26.

m est un paramètre qui dépend de la température.

Les résultats sont illustrés dans la Figure IV. 18. Ce modèle permet ainsi de prévoir l'évolution des propriétés mécaniques à chaque état de vieillissement ( $t, T$ ) en fonction de la quantité d'eau absorbée.



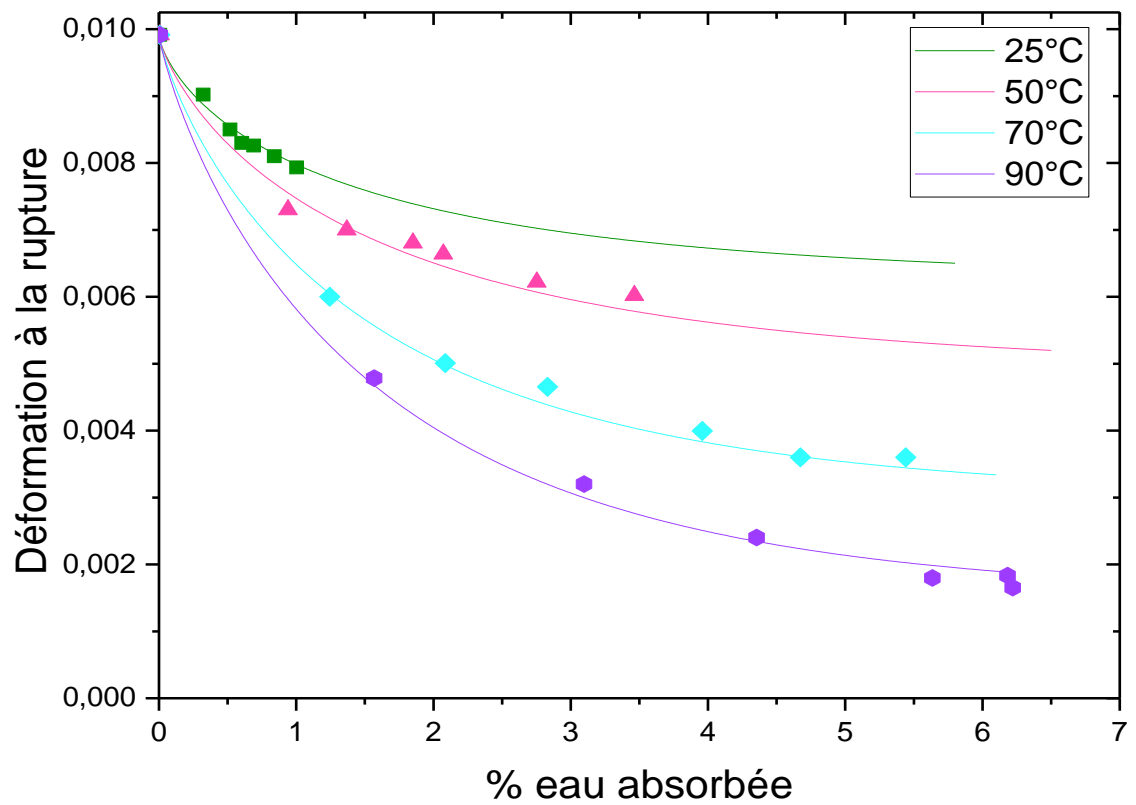
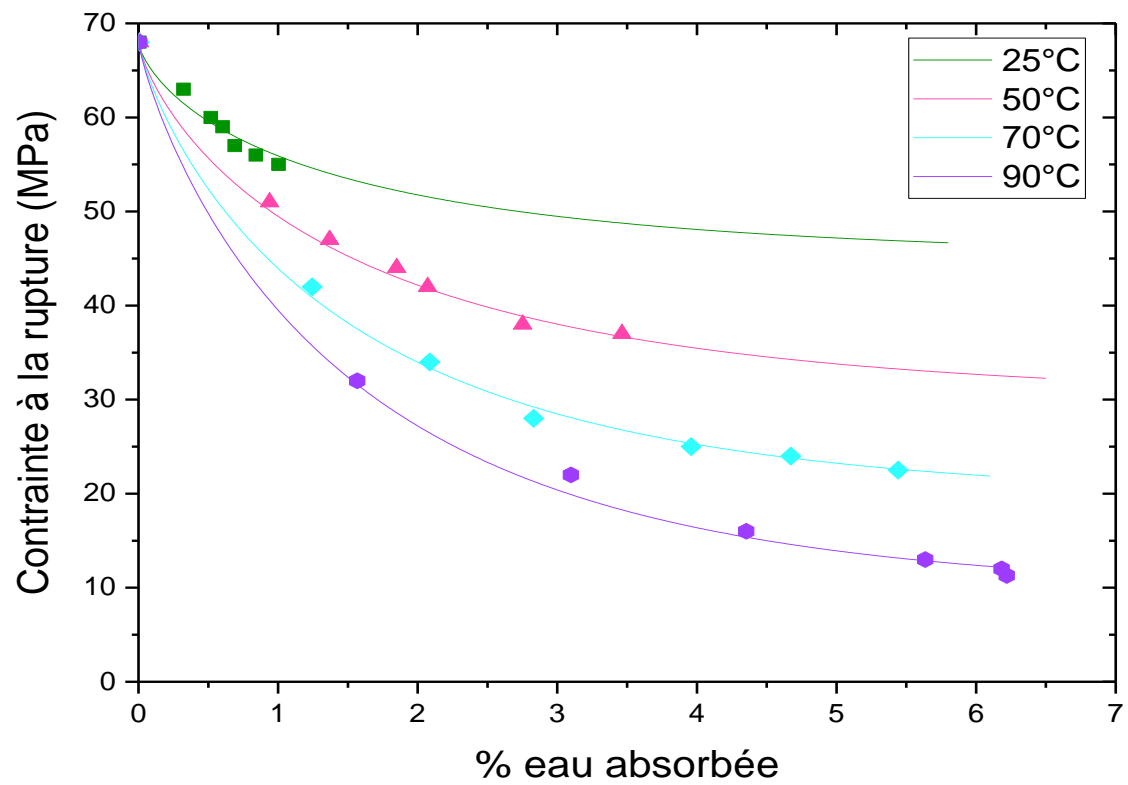


Figure IV. 18: évolution des propriétés mécanique en traction en fonction de la quantité d'eau absorbée à différentes températures

Le tableau suivant résume les valeurs des paramètres qui ont servi à modéliser la variation des propriétés mécaniques en fonction de la teneur en eau.

	90°C	70°C	50°C	25°C
$\sigma_s^\infty$	0,2	5	11,5	18
$\sigma_r^\infty$	9,5	19,5	30	45
$E^\infty$	6050	7150	8050	8900
$\varepsilon_r^\infty$	0,0015	0,003	0,0049	0,00623
m	1,19	1,22	1,3	1,4

*Tableau IV. 1: paramètres du modèle de couplage*

L'équation IV.7 prend en considération la teneur en eau, notée [eau]. Sachant que le modèle d'évolution de la teneur en eau , établit dans le chapitre III, s'écrit comme suit :

$$M(t) = n(t) + N(t) \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \sqrt{kt} + \left( 1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} e^{(-\beta t)} \right) \quad \text{Equation IV. 8}$$

Il est possible donc de coupler ces deux équations pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des variables de diffusion  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $k$ .

#### **IV. Approche prédictive de la durée de vie en fatigue d'une microstructure vieillie**

Dans une étude précédente, Laribi [42] a démontré qu'il est possible d'établir une relation directe entre l'endommagement consécutif à l'application du premier cycle de fatigue et la durée de vie. En effet, cet auteur montre que la perte de rigidité au premier cycle, caractérisée par le paramètre d'endommagement  $D_1 = 1 - E/E_0$ , est directement liée au nombre de cycles à la rupture  $N_R$ . Il est alors intéressant d'établir cette relation pour chaque état de vieillissement caractérisé par le couple temps-température ( $t$ ,  $T$ ).

Sur la Figure IV. 19, la variation en fatigue de  $E_1/E_0(t, T)$  est tracée en fonction de  $N_R(t, T)$  pour les quatre températures de travail 25°C, 50°C et 70°C et 90°C.

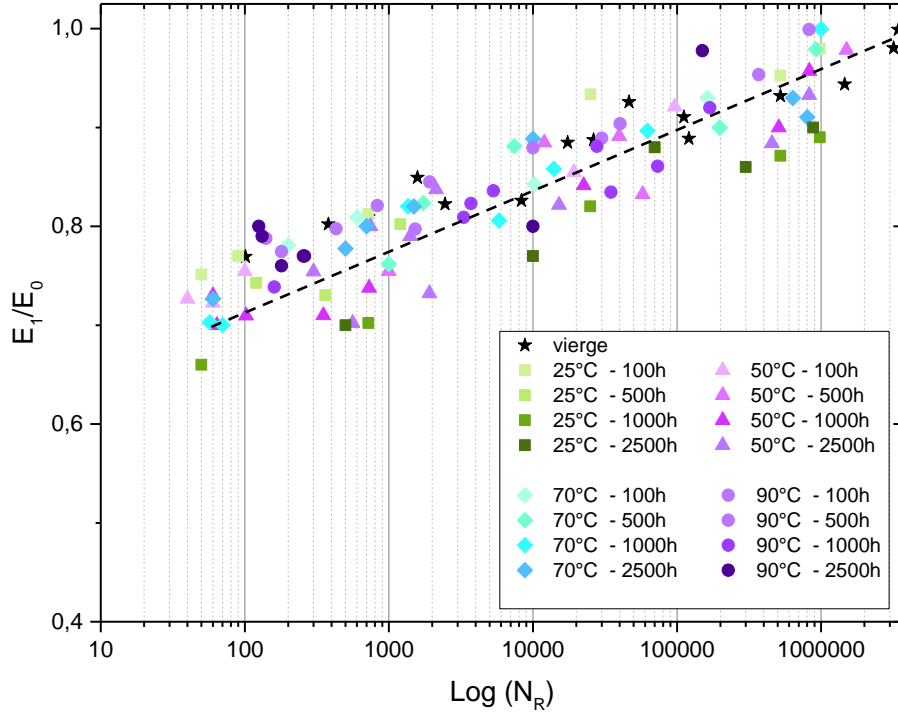


Figure IV. 19: principe de détermination des paramètres A et B

Il est clair selon ces résultats qu'on peut considérer cette relation comme indépendante des conditions d'immersion  $(t, T)$ . Cette relation remarquable peut donc être considérée comme une relation intrinsèque relativement indépendante des conditions de vieillissement. Par conséquent, elle peut être traduite par l'expression suivante :

$$D_1 = A N_R^B \quad \text{Equation IV. 9}$$

Avec  $N_R$  est la durée de vie en fatigue,  $D_1$  est la perte de rigidité au premier cycle, A et B des paramètres du matériau.

Étant donnée la dispersion autour de la courbe moyenne, nous choisissons d'identifier ces paramètres sur la courbe correspondant au matériau SMC vierge. On trouve une valeur de B de  $-0.0275$  et une valeur de A égale à 0.7.

Une fois cette relation moyenne est établie, il est possible de l'utiliser pour prédire les courbes de Wöhler quelle que soit les conditions de vieillissement  $(t, T)$ . On peut écrire :

$$D_1 = 1 - \frac{E_1}{E_0}$$

$$\text{Avec } \frac{E_1}{E_0} = 1 + a(\sigma - \sigma_s) = A N_r^B \quad \text{Equation IV. 10}$$

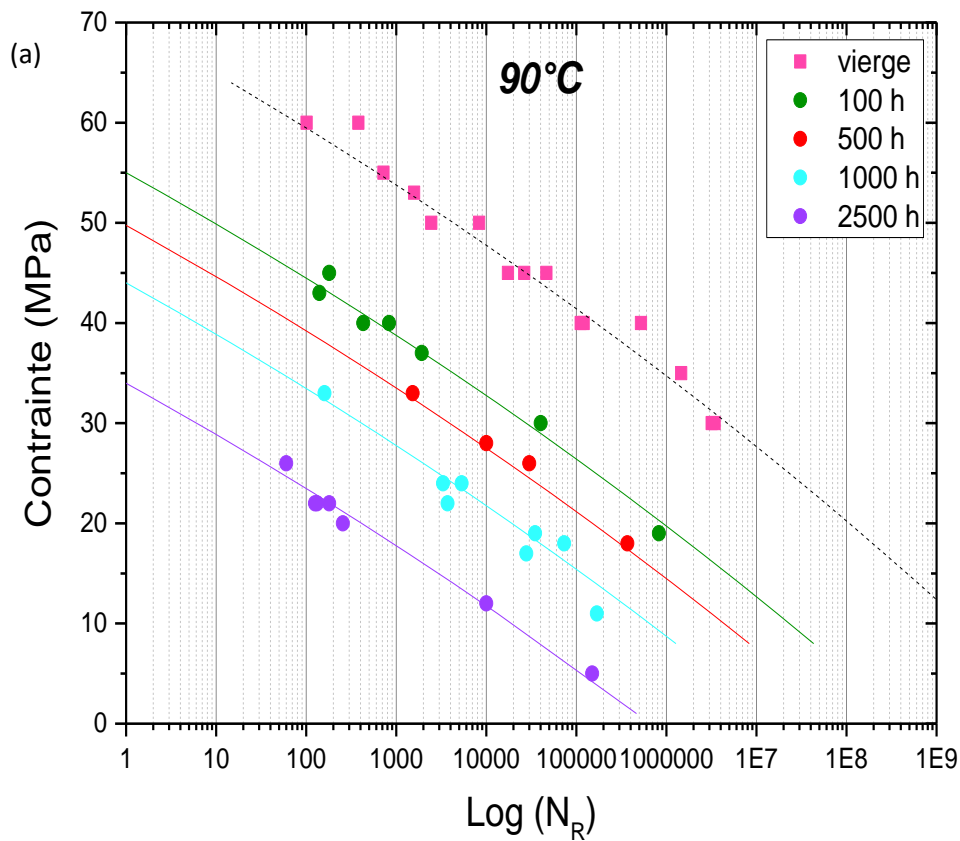
Ce qui donne :

$$N_r = \left( \frac{1 + a \cdot (\sigma - \sigma_s)}{A} \right)^{1/B} \quad \text{Equation IV. 11}$$

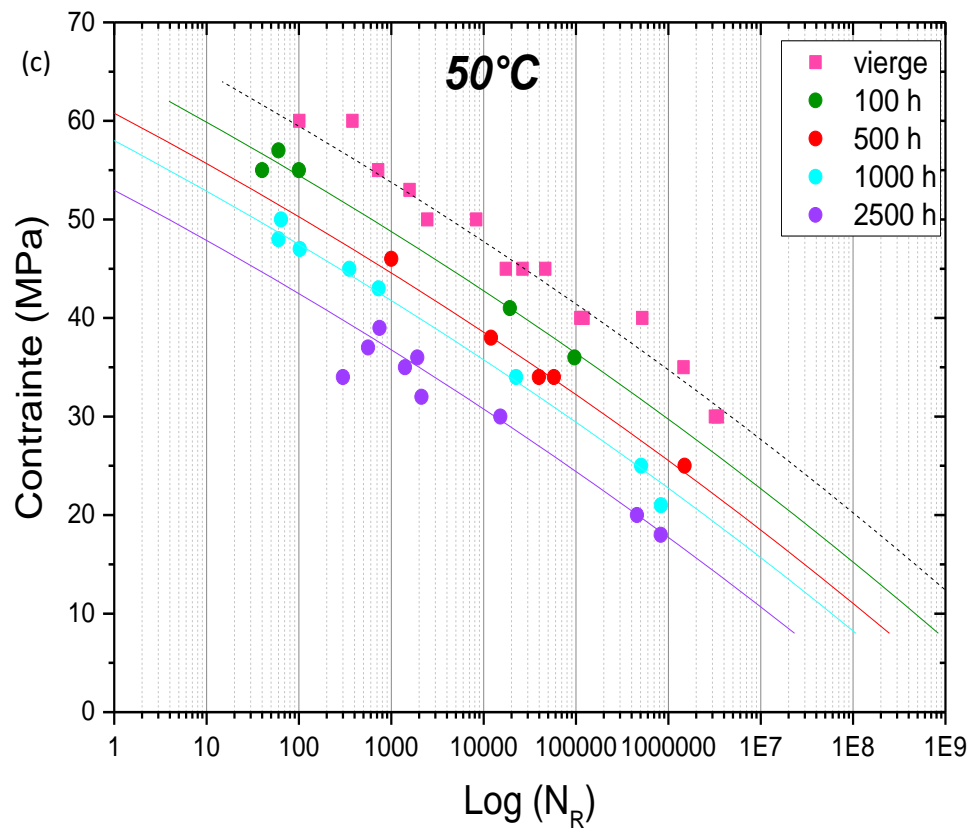
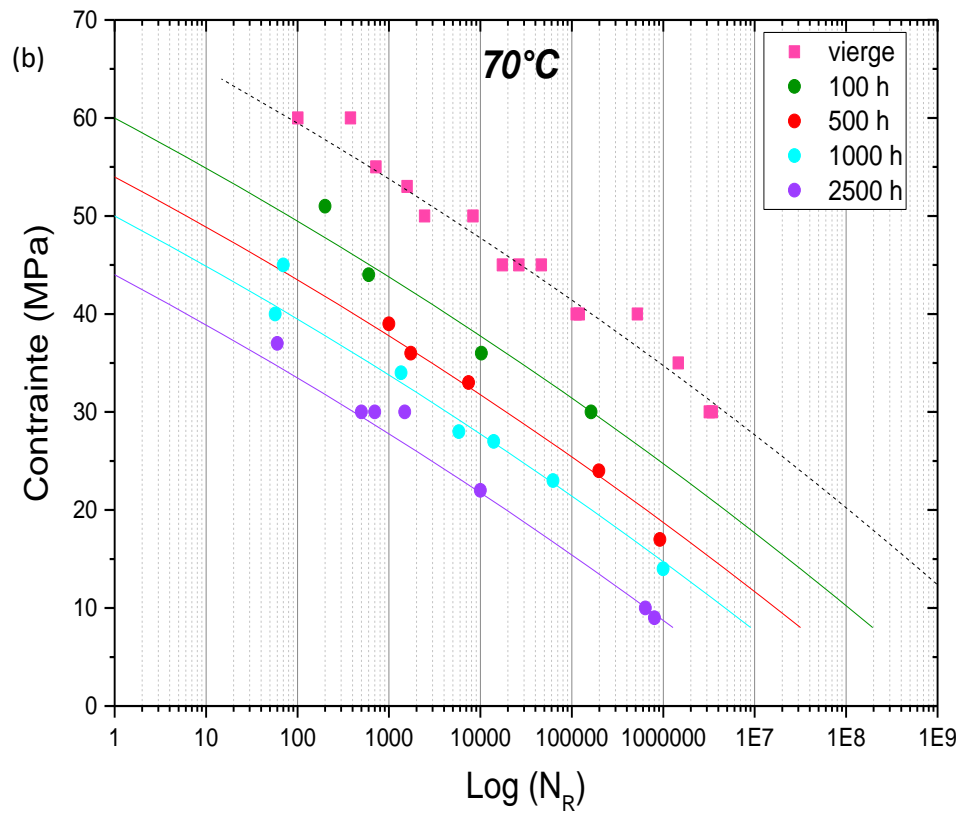
On dispose donc d'une relation permettant de prédire la durée de vie en fatigue en fonction de la charge appliquée et des paramètres suivants :  $a$ ,  $A$ ,  $B$  et  $\sigma_s$ .

La procédure décrite ci-haut a été appliquée sur le composite SMC vieilli à différentes températures et après différents temps d'immersion.

La Figure IV. 20 illustre les résultats obtenus. La comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation montre un très bon accord pour tous les états vieillis ( $t, T$ ). Ce modèle démontre donc sa capacité à produire rapidement des prédictions de la durée de vie.







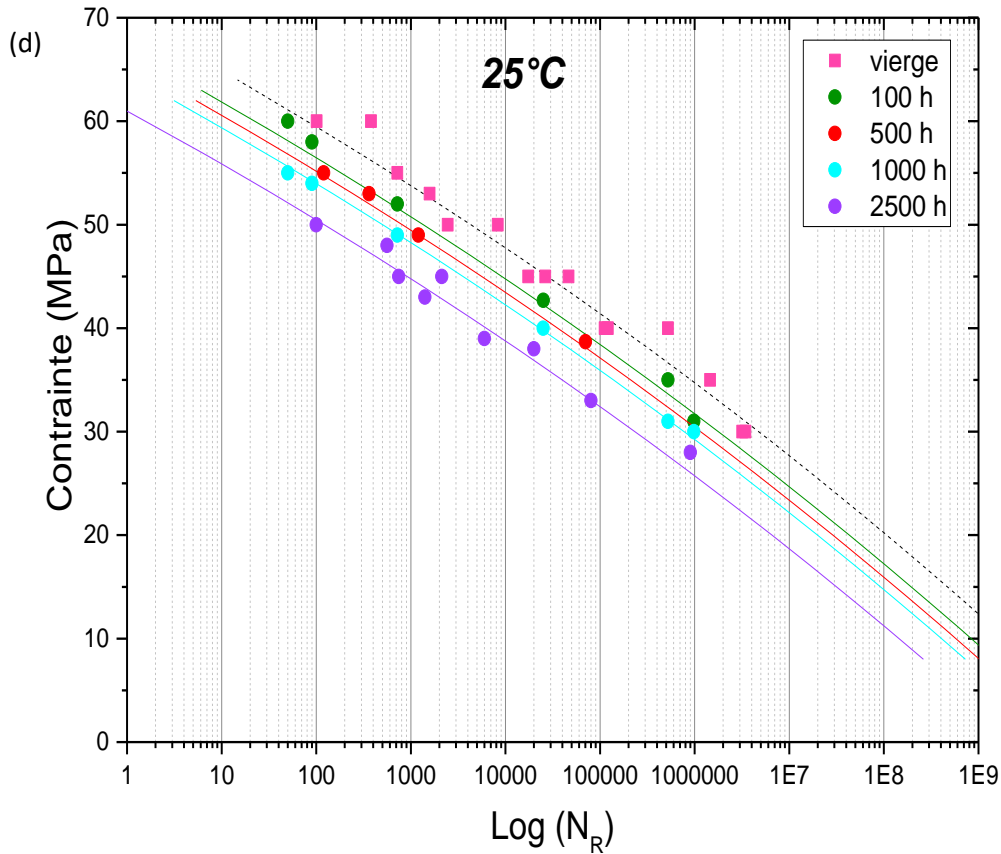


Figure IV. 20: courbe de Wöhler du SMC vieilli à (a) 90°C, (b) 70°C, (c) 50°C et (d) 25°C

#### Analyse du modèle :

On rappelle ici que les paramètres «  $a$  » et «  $\sigma_s$  » sont déterminés pour chaque couple  $(t, T)$  par des essais de charge-décharge avec augmentation progressive de la charge. Or, nous avons par ailleurs établi expérimentalement que le paramètre «  $a$  » était indépendant des conditions de vieillissement  $(t, T)$ . Il en est de même pour les paramètres A et B. Ainsi, on peut affirmer que la durée de vie du matériau SMC vieilli soumis à un chargement de type fatigue dépend uniquement de la contrainte au seuil d'endommagement,  $\sigma_s(t, T)$ .

Par ailleurs, tous les outils numériques qui ont été développés dans cette étude à savoir l'outil numérique pour décrire la diffusion d'eau dans le SMC et l'outil numérique de prédiction des courbes de Wöhler peuvent être combinés pour donner un modèle numérique unique qui prend comme variable d'entrée les conditions du vieillissement à savoir la température et le temps d'immersion. Une estimation de la durée de vie en fatigue en fonction de la teneur en eau absorbée est alors possible. L'ensemble des équations nécessaire pour établir ce nouvel outil numérique est montré ci-dessous :

**Modèle de diffusion de l'eau dans le SMC :**

$$M(t) = n(t) + N(t) \cong \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) \sqrt{kt} + \left( 1 - \frac{\gamma}{\beta + \gamma} e^{(-\beta t)} \right) \quad \text{Equation IV. 12}$$

Avec

$$\beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-E_a^\beta}{RT}\right) \quad \text{Equation IV. 13}$$

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{-E_a^\gamma}{RT}\right) \quad \text{Equation IV. 14}$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a^D}{RT}\right) \quad \text{Equation IV. 15}$$

**Évolution de la baisse de raideur en fonction de la teneur en eau absorbée :**

$$\sigma^s(t, T) = (\sigma^s_0(t, T) - \sigma^s_\infty(t, T)) * \exp\left(-\frac{[eau](t)}{[eau]_{car}}\right)^{1/m(T)} + \sigma^s_\infty(T) \quad \text{Equation IV. 16}$$

Avec

$$m = m_0 \exp\left(\frac{-E_a^m}{RT}\right) \quad \text{Equation IV. 17}$$

et

$$\sigma^s_\infty = C * T + F \quad \text{Equation IV. 18}$$

avec C et F sont deux constantes

Et d'autre part, nous avons la relation de l'évolution du nombre de cycle à rupture qui est donnée par :

$$N_R = \left( \frac{1 + a. (\sigma - \sigma^s(t))}{A} \right)^{1/B} \quad \text{Equation IV. 19}$$

Avec  $\sigma$  et  $\sigma_s$  sont respectivement la contrainte appliquée et la contrainte au seuil, a est la cinétique de baisse de raideur en charge-décharge, A et B sont des constantes qui dépendent du matériau.

Finalement, nous avons :

$$N_R = \left( \frac{1 + a. (\sigma - [(\sigma_{s_0} - \sigma_{s_\infty}) * \exp \left( -\frac{M(t)}{[eau]_{car}} \right)^{1/m} + \sigma_{s_\infty})]}{A} \right)^{1/B} \quad \text{Equation IV. 20}$$

### Conclusion et perspective

Ainsi, nous disposons d'un moyen simple et rapide permettant de prédire la durée de vie de notre composite SMC sous différentes conditions de vieillissement. Notons que cette méthodologie ne nécessite d'établir expérimentalement qu'une seule courbe de Wöhler pour une microstructure donnée. Toutefois, ce modèle s'appuie sur la connaissance du seuil,  $\sigma^s(t, T)$ , dont l'évolution n'est, dans notre étude, établie que dans le cas d'une microstructure particulière. Si l'on voulait l'appliquer pour d'autres microstructures, il serait nécessaire d'utiliser un modèle micromécanique tel que proposé par Laribi et al [42] de sorte à établir les courbes d'endommagement  $(D, \sigma)$  permettant de déterminer la valeur du seuil  $\sigma_s$  pour n'importe quelle autre microstructure.

En effet, Laribi démontre que la relation  $(D_1, N_R)$  est aussi indépendante de la microstructure. Il s'appuie donc sur cette relation intrinsèque indépendante de la microstructure et sur une modélisation micromécanique de l'endommagement sous chargement monotone pour prédire toutes les courbes de Wöhler en fonction de la microstructure.

Laribi [42] propose d'illustrer ce type de démarche graphiquement (Figure IV. 21). En effet, une fois le modèle micromécanique identifiée et la courbe  $(D_1, N_R)$  établie sur la base des résultats expérimentaux réalisés sur une microstructure de référence, la procédure suivante pour établir la courbe S-N pour n'importe qu'elle autre microstructure peut être proposée comme suit :

**Étape 1:** Des essais de traction en charge-décharge sont réalisés pour établir la courbe de référence expérimentale  $(D, \sigma)^{ref}$  pour une microstructure donnée,

**Étape 2 :** Des essais de fatigue jusqu'à la rupture précédés d'un essai quasi-statique de charge-décharge-recharge à différentes amplitudes sont ensuite réalisés sur une microstructure de référence afin d'établir la courbe intrinsèque  $(D_1, N_R)^{réf}$ ,

**Étape 3 :** La valeur de l'endommagement macroscopique  $D_S$  atteinte pour  $\sigma = S$  est extraite directement de la courbe expérimentale  $(D, \sigma)^{Réf}$ ,

**Étape 4 :** Le nombre de cycles à la rupture,  $N_R$ , correspondant à  $D = D_S$  est identifié sur la courbe  $(D_1, N_R)^{réf}$ .

**Étape 5 :** On enregistre le couple de valeur  $(S, N_R)$ .

**Étape 6 :** Les étapes 1 à 5 sont répétées pour une autre valeur  $S$  de la contrainte étant donné que la génération de la courbe de Wöhler de la microstructure « cible » nécessite différents niveaux de chargements.

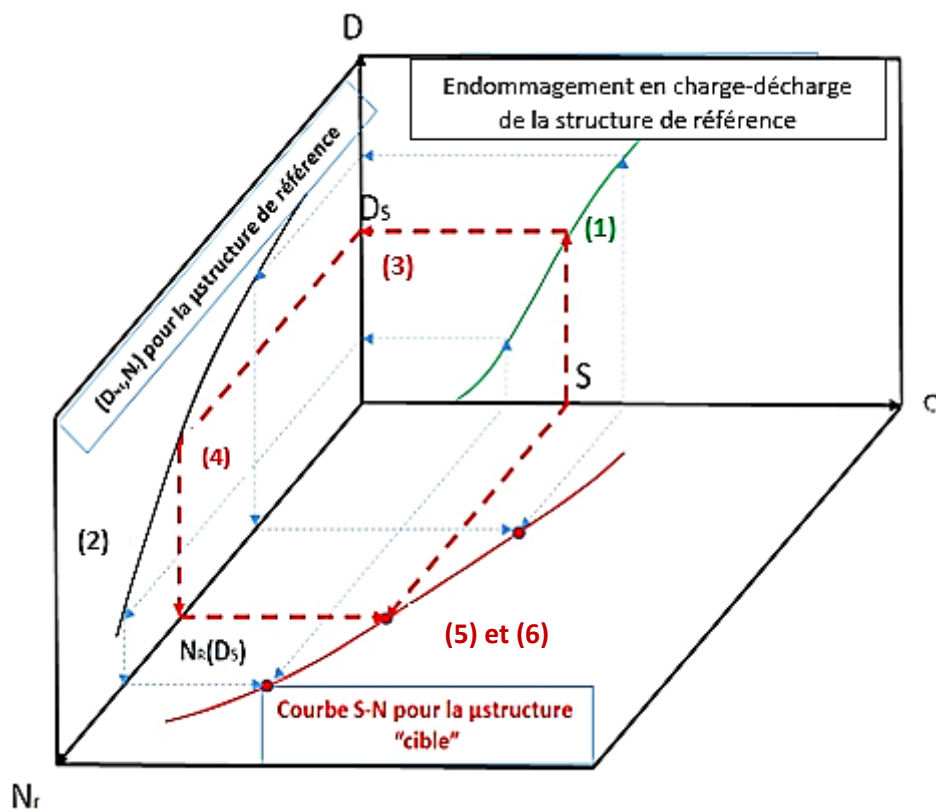


Figure IV. 21: illustration des différentes étapes de la méthodologie proposée

Ainsi, nous avons démontré que la relation  $(D_1, N_R)$  était indépendante des conditions de vieillissement et Laribi a démontré qu'elle était indépendante de la microstructure. Par ailleurs, Laribi propose une méthodologie permettant d'obtenir les courbes de Wöhler en fonction de la microstructure à partir de la relation  $(D_1, N_R)$ .

De notre côté, nous avons démontré que la connaissance du seuil  $\sigma_s(t, T)$  et de cette même relation  $(D_1, N_R)$  permettrait d'obtenir les courbes de Wöhler pour n'importe quelles conditions de vieillissement  $(t, T)$ .

Afin de prendre en compte l'état de vieillissement, le modèle micromécanique utilisée par Laribi devrait donc intégrer comme donnée d'entrée les conditions de vieillissement  $(t, T)$  à travers ,d'une part, la concentration en eau et ,d'autre part, la cinétique d'absorption (directement liée à la température). Ces derniers seront déterminés en amont par le modèle de diffusion proposé. Ainsi, on disposera d'une modélisation permettant de prédire toutes les courbes de Wöhler quel que soit la microstructure et quel que soit les conditions de vieillissement en immersion  $(t, T)$ .

Enfin, il s'agit dans notre étude de construire des courbes de Wöhler ne nécessitant qu'un nombre limité d'essais et de proposer une méthodologie pragmatique pour le calcul de structure. Ainsi, la durée du cycle d'optimisation de la matière, la caractérisation et le prédimensionnement seront raccourcis.

Or, toute notre approche concerne le vieillissement en immersion. Afin de proposer une méthodologie pragmatique pour le calcul de structure, il serait nécessaire d'établir le modèle de diffusion sous humidité relative.

## *Conclusion Générale et Perspectives*



# Conclusion Générale

La compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux est capitale pour dimensionner les structures automobiles. Parmi les différents enjeux que représente l'étude de la durabilité des pièces CMO, ce travail s'est focalisé sur l'étude de l'effet du milieu humide sur la réponse des composites SMC. Ce matériau, à base d'une matrice polyester insaturée hautement chargée par des particules de craies et renforcée par des fibres de verres courtes, est utilisé dans une structure PSA.

Cette problématique a été abordée méthodiquement en proposant tout d'abord de comprendre les mécanismes et les cinétiques d'absorption d'eau puis les mécanismes moteurs de l'endommagement. En second lieu, on a étudié leurs impacts à différentes échelles afin d'identifier l'évolution des paramètres mécaniques au cours du vieillissement. Les vieillissements hygrothermiques mis en place consistent en une immersion dans de l'eau distillée portée à 25°C, 50°C, 70°C et 90°C.

**La première étape** du travail a consisté à déterminer comment et à quelle vitesse le matériau absorbe de l'eau, puis les mécanismes mis en jeu au cours de la sorption. Les conclusions et les discussions sur ces résultats ont déjà été développées au terme du chapitre III. Nous rappelons ici les résultats majeurs.

La cinétique d'absorption est de type Langmuir et est basé sur le principe de Carter et Kibler quelle que soit la température. Étant donné la complexité des mécanismes de dégradation, la déviation du comportement Fickien traduit une dégradation non homogène qui a eu lieu. Au début, la cinétique de diffusion est semblable aux temps courts (augmentation linéaire), jusqu'à atteindre un niveau de « pseudo saturation ». Ensuite, il y a reprise et augmentation continue de l'absorption d'eau. Nous avons pu montrer par des analyses physico-chimiques et thermomécaniques que la cinétique initiale de dégradation de la structure est due à la propagation de l'eau « libre ». Cette phase d'eau est associée à la pénétration des premières molécules d'eau dans les volumes libres (essentiellement les microporosités et les volumes libres), par capillarité. Le processus de « remplissage » par les agglomérats libres est très rapide, car il est le « moteur » de la diffusion. Une surconcentration de ces molécules dans cette zone crée une concentration de contrainte

locale qui fait décoller les particules de craie et affaiblir la zone interfaciale fibre/matrice et, par conséquent, conduit à l'amorçage des décohésions. On arrive alors à un « réel plateau de saturation », observable en gravimétrie.

Cependant, la seconde phase d'eau qui pénètre plus lentement que la première et par un mécanisme différent correspond à la phase d'eau à forte interaction avec le polymère (eau liée).

La deuxième étape du travail a concerné l'analyse des phénomènes d'endommagement par hygrothermie. La mise au point d'outils spécifiques de microscopie et d'imagerie à rayons X a permis l'observation des éprouvettes, la détection des fissures et ainsi la détermination de l'évolution de l'endommagement en fonction du temps et de la température.

Pour les faibles températures, des mécanismes d'endommagement par fissuration principalement de faible taille caractéristique ont été observés. En revanche pour les milieux sévères, on a pu noter des microfissures de grandes tailles, principalement une rupture de l'interface fibre/matrice et inter-mèches. Cette différence de mécanismes entraîne une évolution de l'endommagement macroscopique distinct. Cette dernière a été estimée par mesure de la densité des surfaces du vide et de la densité des fibres décollées des échantillons endommagés.

L'ensemble de ces analyses a donc conduit à proposer un scénario permettant de décrire la cinétique du vieillissement hygrothermique et les phénomènes associés notamment d'endommagement.

- diffusion rapide dans la première phase du matériau (les espaces vides : microporosités et volumes libres),
- une diffusion lente dans la deuxième phase (réseau du polymère).

**Dans un deuxième temps**, le comportement mécanique et les modes d'endommagement lors des sollicitations en traction quasi-statique et en fatigue sont étudiés. Les quatre températures ont été considérées. A l'échelle macroscopique, on note des réponses bien distinctes. Du fait d'un endommagement hygrothermique important aux hautes températures, une diminution importante de la déformation et de la contrainte à rupture accompagnée d'une courte phase d'endommagement ont été enregistrées. Tandis que pour les faibles températures (milieux moins sévères), on note une longue phase de propagation de l'endommagement. L'évolution macroscopique de l'endommagement a été ici estimée essentiellement par la réduction du module élastique.

Les mécanismes d'endommagement entraînant la ruine du matériau ont ensuite été étudiés à l'échelle microscopique. L'initiation de l'endommagement par décohésion fibre / matrice a été tout d'abord observée lors des essais de flexion 3 points in situ au Microscope pour différents états (vierge et vieillis). Son évolution a été, ensuite, étudiée en fonction du déplacement appliqué. On note que la cinétique de dégradation n'est pas affectée significativement. Par contre, c'est le seuil d'endommagement qui diminue fortement avec la sévérité des conditions de vieillissement.

Ces informations indiquent que l'endommagement du composite survient par des mécanismes de vieillissement essentiellement de type physique lié à la diffusion et à l'absorption d'eau. Par conséquent, la variable caractéristique directement liées aux propriétés mécaniques pour un état de vieillissement donné, est bien la variable humidité.

**L'étape finale** a consisté à la mise en place puis la validation d'un modèle de comportement qui s'appuie sur l'analyse des résultats obtenus par les étapes précédentes. Ce modèle englobe la prise en compte des phénomènes de vieillissement et d'endommagement macroscopique.

L'outil numérique et la démarche mise en place a permis de proposer un modèle prédictif permettant de suivre en continu au cours du vieillissement l'évolution des propriétés mécaniques jusqu'à la saturation à différentes températures.

# Perspectives

En l'état actuel de nos travaux, nous pouvons identifier plusieurs axes de développement future possible.

Pour pouvoir estimer de manière fiable la durée de vie des SMC en environnement réel, il est nécessaire de s'intéresser davantage à l'effet de l'humidité relative. En effet, nous avons identifié expérimentalement l'effet néfaste de l'humidité en immersion sur les propriétés élastiques, résiduelles et à la rupture. Nous avons aussi montré que la cinétique d'absorption joue un rôle primordial sur la dégradation hygrothermique. Il apparaît donc évident que pour évaluer plus précisément les pertes de performances, la prise en compte de l'humidité et de la température sous environnement réel est nécessaire. Pour cela, des essais de vieillissement sous différents taux d'humidité relatives devront compléter notre base de donnée de sorte à proposer un modèle cinétique adapté au cas réel d'utilisation.

La modélisation de l'endommagement proposée dans cette étude est décrite sur des éprouvettes présentant une microstructure particulière. Cependant, à l'échelle de la structure, de nombreuses microstructures sont présentes. La modélisation de la dégradation hygrothermique et mécanique de l'interface fibre/matrice et de la matrice doit prendre en compte l'état physico-chimique moyen, notamment la concentration en eau, ainsi que les conditions cinétiques d'absorption. Ainsi, le modèle appliqué par Laribi (2018) pourrait évoluer à travers l'introduction de critères locaux d'endommagement données en fonction de ces deux paramètres. Une fois, ce type de critères intégrés, il serait alors possible d'étudier les éventuels couplages entre humidité, initiation et développement de la dégradation au niveau de la matrice et de l'interface sous chargement mécanique.

Il serait alors possible d'étudier la réponse de structures réelles présentant de multiples microstructures soumises au vieillissement hygrothermique et aux chargements cycliques.

Une action intéressante serait alors de valider le modèle mis en place sur des matériaux et des structures différentes. Des essais pourraient tout d'abord être menés sur des matériaux différemment sensibles à l'humidité. Il serait ensuite pertinent de tester la

robustesse du modèle sur des structures plus complexes, également sous d'autres modes de sollicitations tels que les sollicitations dynamiques (chocs, crash).

## *References*

- [1] J.-M. Berthelot, « Matériaux composites BERTHELOT Jean-Marie », *Lavoisier bookseller*.
- [2] J. F. Mandell, « Chapter 7 - Fatigue Behavior of Short Fiber Composite Materials », in *Composite Materials Series*, vol. 4, K. L. Reifsnider, Éd. Elsevier, 1991, p. 231-337.
- [3] A. Al-Maghribi, « Comportement des matériaux composites à fibres courtes : applications à l'impact basse vitesse », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [4] D. François, A. Pineau, et A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux., Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact*. Paris, France: Hermès, impr. 1993, 1993.
- [5] H. D. Bui et P. Germain, *Mécanique de la rupture fragile*. Paris, France, 1978.
- [6] D. Coutellier et P. Rozycki, « Dimensionnement en dynamique rapide de multi-matériaux utilisés en aéronautique », *Mécanique and Industries / Mécanique et Industries*, vol. 2, n° 1, p. 23-31, 2001.
- [7] B. Dholakiya, « Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications », in *Polyester*, H. E.-D. Saleh, Éd. InTech, 2012.
- [8] M. BIRON, « Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs », *Ref: TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10-oct-1998.
- [9] J. Fitoussi, « Etude micromécanique de l'influence de l'endommagement à l'interface fibre/matrice sur le comportement de composites organiques à renforts discontinus », thesis, Paris, ENSAM, 1995.
- [10] P. M. Jacobs et F. R. Jones, « Influence of heterogeneous crosslink density on the thermomechanical and hygrothermal properties of an unsaturated polyester resin: 2. Hygrothermal studies », *Polymer*, vol. 34, n° 10, p. 2122-2127, janv. 1993.
- [11] Y. Yang et L. Lee, « Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins », *Polymer*, vol. 29, n° 10, p. 1793-1800, oct. 1988.
- [12] daniel guillon, « Propriétés des fibres », *Techniques de l'Ingénieur*, aout-1995.
- [13] C.-A. NAUDIN et C. CLOZZA, « Charges », *Ref: TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10-août-1987.
- [14] Z. Jendli, F. Meraghni, J. Fitoussi, et D. Baptiste, « Micromechanical analysis of strain rate effect on damage evolution in sheet molding compound composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, n° 7, p. 779-785, juill. 2004.
- [15] K.-T. Kim et Y.-T. Im, « Experimental study on physical properties of compression molded SMC parts under plane strain condition », *Composite Structures*, vol. 35, n° 2, p. 131-141, juin 1996.
- [16] M. Shirinbayan, « Étude du comportement mécanique et de l'endommagement de divers matériaux composites smc soumis à des chargements de type dynamique, fatigue et dynamique post-fatigue », ENSAM centre de Paris, 2017
- [17] S. Tamboura, « Etude microstructurale et mécanique de l'endommagement en fatigue du matériau composite type SMC R42 », Thèse de doctorat, ENIT, TUNIS, 1999.
- [18] J. M. Berthelot, « Moulding influence on the mechanical properties of sheet moulding compounds: Part II—fracture properties », *Fibre Science and Technology*, vol. 18, n° 1, p. 1-18, janv. 1983.
- [19] B. Esmaïllou, J. Fitoussi, A. Lucas, et A. Tcharkhtchi, « Multi-scale experimental analysis of the tension-tension fatigue behavior of a short glass fiber reinforced polyamide composite », *Procedia Engineering*, vol. 10, p. 2117-2122, 2011.
- [20] K.-Y. Hour et H. Sehitoglu, « Damage Development in a Short Fiber Reinforced Composite », *Journal of Composite Materials*, vol. 27, n° 8, p. 782-805, août 1993.

- [21] M. F. Arif, F. Meraghni, Y. Chemisky, N. Despringre, et G. Robert, « In situ damage mechanisms investigation of PA66/GF30 composite: Effect of relative humidity », *Composites Part B: Engineering*, vol. 58, p. 487-495, mars 2014.
- [22] H. Meftah, « Etude du comportement dynamique couplé au vieillissement des composites totalement recyclés à renfort carbone : de la caractérisation à la modélisation », phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2018.
- [23] M. F. Arif, N. Saintier, F. Meraghni, J. Fitoussi, Y. Chemisky, et G. Robert, « Multiscale fatigue damage characterization in short glass fiber reinforced polyamide-66 », *Composites Part B: Engineering*, vol. 61, p. 55-65, mai 2014.
- [24] M. Schoßig, A. Zankel, C. Bierögel, P. Pölt, et W. Grellmann, « ESEM investigations for assessment of damage kinetics of short glass fibre reinforced thermoplastics – Results of in situ tensile tests coupled with acoustic emission analysis », *Composites Science and Technology*, vol. 71, n° 3, p. 257-265, févr. 2011.
- [25] R. Talreja, « Fatigue of Composite Materials: Damage Mechanisms and Fatigue-Life Diagrams », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 378, n° 1775, p. 461-475, nov. 1981.
- [26] J. Fitoussi, M. Bocquet, et F. Meraghni, « Effect of the matrix behavior on the damage of ethylene-propylene glass fiber reinforced composite subjected to high strain rate tension », *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, n° 1, p. 1181-1191, févr. 2013.
- [27] M. Shirinbayan, J. Fitoussi, F. Meraghni, B. Surowiec, M. Bocquet, et A. Tcharkhtchi, « High strain rate visco-damageable behavior of Advanced Sheet Molding Compound (A-SMC) under tension », *Composites Part B: Engineering*, vol. 82, p. 30-41, déc. 2015.
- [28] M. Shirinbayan, J. Fitoussi, M. Bocquet, F. Meraghni, B. Surowiec, et A. Tcharkhtchi, « Multi-scale experimental investigation of the viscous nature of damage in Advanced Sheet Molding Compound (A-SMC) submitted to high strain rates », *Composites Part B: Engineering*, vol. 115, p. 3-13, avr. 2017.
- [29] M. Shirinbayan, J. Fitoussi, N. Abbasnezhad, F. Meraghni, B. Surowiec, et A. Tcharkhtchi, « Mechanical characterization of a Low Density Sheet Molding Compound (LD-SMC): Multi-scale damage analysis and strain rate effect », *Composites Part B: Engineering*, vol. 131, p. 8-20, déc. 2017.
- [30] Z. Jendli, J. Fitoussi, F. Meraghni, et D. Baptiste, « Anisotropic strain rate effects on the fibre-matrix interface decohesion in sheet moulding compound composites », *Composites Science and Technology*, vol. 65, n° 3, p. 387-393, mars 2005.
- [31] A. Bussiba, M. Kupiec, S. Ifergane, R. Piat, et T. Böhlke, « Damage evolution and fracture events sequence in various composites by acoustic emission technique », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 5, p. 1144-1155, avr. 2008.
- [32] Zouhair Jendli, « analyse et modelisation multi-echelles du comportement mecanique sous sollicitations rapides de composites SMC », ENSAM centre de Paris, 2003.
- [33] Z. Jendli, F. Meraghni, J. Fitoussi, et D. Baptiste, « MODELISATION MULTI-ECHELLES DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE DE COMPOSITES SMC-R26 », p. 10.
- [34] B. Esmaellou, « Approche cinétique du comportement en fatigue du Polyamide 66 renforcé par 30% de fibres de verre », ENSAM centre Paris, 2011.
- [35] S. Tamboura, H. Sidhom, D. Baptiste, et J. Fitoussi, « Evaluation de la tenue en fatigue du composite SMC R42 », *Matériaux & Techniques*, vol. 89, n° 3-4, p. 3-11, 2001.
- [36] B. Esmaellou, P. Ferreira, V. Bellenger, et A. Tcharkhtchi, « Fatigue behavior of polyamide 66/glass fiber under various kinds of applied load », *Polymer Composites*, vol. 33, n° 4, p. 540-547, avr. 2012.
- [37] A. Avanzini, G. Donzella, D. Gallina, S. Pandini, et C. Petrogalli, « Fatigue behavior and cyclic damage of peek short fiber reinforced composites », *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, n° 1, p. 397-406, févr. 2013.



- [38] K. Derrien, J. Fitoussi, G. Guo, et D. Baptiste, « Prediction of the effective damage properties and failure properties of nonlinear anisotropic discontinuous reinforced composites », *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 185, n° 2, p. 93-107, mai 2000.
- [39] M.-L. Dano, G. Gendron, F. Maillette, et B. Bissonnette, « Experimental Characterization of Damage in Random Short Glass Fiber Reinforced Composites », *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 19, n° 1, p. 79-96, janv. 2006.
- [40] P. K. Mallick, « Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition New York », *CRC Press*.
- [41] W. Van Paepegem et J. Degrieck, « A new coupled approach of residual stiffness and strength for fatigue of fibre-reinforced composites », *International Journal of Fatigue*, vol. 24, n° 7, p. 747-762, juill. 2002.
- [42] M. A. LARIBI, « Caractérisation et Modélisation du comportement micromécanique des matériaux composites SMC sous chargement thermomécanique de type quasi-statique et fatigue », ENSAM centre Paris, 2018.
- [43] S. S. Wang et E. S.-M. Chim, « Fatigue Damage and Degradation in Random Short-Fiber SMC Composite », *Journal of Composite Materials*, vol. 17, n° 2, p. 114-134, mars 1983.
- [44] S. S. Wang et A. Miyase, « Interlaminar Fatigue Crack Growth in Random Short-Fiber SMC Composite », *Journal of Composite Materials*, vol. 20, n° 5, p. 439-456, sept. 1986.
- [45] S. Mortazavian, A. Fatemi, S. R. Mellott, et A. Khosrovaneh, « Effect of cycling frequency and self-heating on fatigue behavior of reinforced and unreinforced thermoplastic polymers », *Polymer Engineering & Science*, vol. 55, n° 10, p. 2355-2367, 2015.
- [46] M Shirinbayan, J Fitoussi, F Meraghni, B Surowiec, M Laribi, A Tcharkhtchi « Coupled effect of loading frequency and amplitude on the fatigue behavior of advanced sheet molding compound (A-SMC)» vol.36, n°4, 2017 .
- [47] K. Handa, A. Kato, et I. Narisawa, « Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, n° 13, p. 1783-1793, 1999.
- [48] A. J. Dentsoras et E. P. Kouvaritakis, « Effects of vibration frequency on fatigue crack propagation of a polymer at resonance », *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 50, n° 4, p. 467-473, mars 1995.
- [49] P. Neogi, *Diffusion in Polymers*. CRC Press, 1996.
- [50] J. P. Lucas et J. Zhou, « The effects of sorbed moisture on resin-matrix composites », *JOM*, vol. 45, n° 12, p. 37-40, déc. 1993.
- [51] F. Jacquemin, « Effet de l'environnement sur la durabilité des composites », *AUSSOIS*, vol. 2, p. 46, 2011.
- [52] K. Ruth, A. Grubelnik, R. Hartmann, T. Egli, M. Zinn, et Q. Ren, « Efficient Production of (R)-3-Hydroxycarboxylic Acids by Biotechnological Conversion of Polyhydroxyalkanoates and Their Purification », *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 1, p. 279-286, janv. 2007.
- [53] C.-H. Shen et G. S. Springer, « Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials », vol.10, p.2, 1976
- [54] G. Marque, « Absorption de l'eau par les polymères », thèse, Université Savoie Mont Blanc, 2009.
- [55] J.-L. Halary et F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère. La théorie néodarwinienne de l'évolution: La théorie néodarwinienne de l'évolution*. Humensis, 2015.
- [56] C. Dalle-Ferrier, « Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères », thèse, Université Paris Sud 11, 2009.
- [57] M. J. Adamson, « Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials », *J Mater Sci*, vol. 15, n° 7, p. 1736-1745, juill. 1980.
- [58] C. L. Soles et A. F. Yee, « A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, n° 5, p. 792-802, mars 2000.
- [59] J. L. Thomason, « The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength », *Composites*, vol. 26, n° 7, p. 467-475, juill. 1995.

- [60] J. C. Jannel, « “Polyester insaturé UP: mise en oeuvre et application” », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [61] M. Rouch, « Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin », p. 231.
- [62] R. F. Fedors, « Osmotic effects in water absorption by polymers », *Polymer*, vol. 21, n° 2, p. 207-212, févr. 1980.
- [63] J. V. T. HOFF, *phil.Mag*, p. 2662, 1882.
- [64] P. Castaing, « Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique », thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1992.
- [65] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, et J. Verdu, « Osmotic cracking nucleation in hydrothermally-aged polyester matrix », *Polymer*, vol. 41, n° 7, p. 2481-2490, mars 2000.
- [66] E. Kollia, Th. Loutas, E. Fiamegkou, A. Vavouliotis, et V. Kostopoulos, « Degradation behavior of glass fiber reinforced cyanate ester composites under hydrothermal ageing », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, p. 200-207, nov. 2015.
- [67] B. FAYOLLE et J. VERDU, « Vieillissement physique des matériaux polymères », *Ref : TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10-janv-2005.
- [68] X. Colin, E. Richaud, C. Monchy-Leroy, et J. Verdu, « Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques », *Mater. Tech.*, vol. 97, n° 5, p. 325-337, 2009.
- [69] N. R. Farrar et K. H. G. Ashbee, « Destruction of epoxy resins and of glass-fibre-reinforced epoxy resins by diffused water », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 11, n° 6, p. 1009, 1978.
- [70] L. Gautier, « Endommagement osmotique de composites fibres de verre-matrices polyester insature en environnement humide », thèse, Paris, ENSAM, 1999.
- [71] J. VERDU, « Action de l'eau sur les plastiques », *Ref : TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10-janv-2000.
- [72] M. Ganem, « Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylester », thèse, Paris, ENSAM, 1992.
- [73] G. Youssef, S. Fréour, et F. Jacquemin, « Stress-dependent Moisture Diffusion in Composite Materials », *Journal of Composite Materials*, vol. 43, n° 15, p. 1621-1637, juill. 2009.
- [74] L. Gautier, B. Mortaigne, et V. Bellenger, « Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites », *Composites Science and Technology*, vol. 59, n° 16, p. 2329-2337, déc. 1999.
- [75] J. Mercier, « Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites » Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [76] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, et M. O. W. Richardson, « Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites », *Composites Science and Technology*, vol. 67, n° 7, p. 1674-1683, juin 2007.
- [77] L. Freund, « Étude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelles : approche expérimentale et modélisation », thèse, Université de Lorraine, 2018.
- [78] M. Deroine, « Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin », Thèse, Université de Bretagne Sud, 2014.
- [79] N. Dubois, « Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites », stage Mastère, Septembre 2003.
- [80] D. Lévêque, A. Schieffer, « Analyse multiéchelle des effets du vieillissement sur la tenue mécanique des composites à matrice organique », Vol. 12, pp.139-162, 2002.
- [81] Y. Weitsman, « Chapter 9 - Moisture in Composites: Sorption and Damage », in *Composite Materials Series*, vol. 4, K. L. Reifsnider, Éd. Elsevier, 1991, p. 385-429.
- [82] B. Dewimille, « Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde », thèse, ENSMP, 1981.
- [83] S. Bistac, M. F. Vallat, et J. Schultz, « Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 18, n° 5, p. 365-369, oct. 1998.

- [84] J. Zhou et J. P. Lucas, « Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy », *Polymer*, vol. 40, n° 20, p. 5505-5512, sept. 1999.
- [85] S.-B. Lee, T. J. Rockett, et R. D. Hoffman, « Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins », *Polymer*, vol. 33, n° 17, p. 3691-3697, janv. 1992.
- [86] F. Belan, « Amélioration de la résistance à l'hydrolyse de résines polyester », thèse, Paris, ENSAM, 1995.
- [87] A. Simar, « Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM: Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice », Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, Chasseneuil-du-Poitou, Vienne, département, France, 2014.
- [88] A. Le Duigou, P. Davies, et C. Baley, « Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 48, p. 121-128, mai 2013.
- [89] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, et W. Karunasena, « A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres », *Materials & Design*, vol. 47, p. 424-442, mai 2013.
- [90] PERET T, « Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide », Université de Nantes, Nantes, 2015.
- [91] Fick, A, « Ueber Diffusion (On Diffusion) », p. 59-86, 1855.
- [92] K. J. Wong, « Moisture absorption characteristics and effects on mechanical behaviour of carbon/epoxy composite: application to bonded patch repairs of composite structures », thèse, Université de Bourgogne, 2014
- [93] H. G. Carter et K. G. Kibler, « Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins », *Journal of Composite Materials*, vol. 12, n° 2, p. 118-131, juill. 1978.
- [94] T. T. Wang, T. K. Kwei, et H. L. Frisch, « Diffusion in glassy polymers. III », *Journal of Polymer Science B Polymer Physics*, vol. 7, p. 2019-2028, déc. 1969.
- [95] M. Harchay et H. B. Daly, « Effet de la nature et des caractéristiques du milieu d'immersion sur le comportement hygrothermique des composites polyester/fibre de verre », 19<sup>ème</sup> congrès Français de Mécanique, 2009.
- [96] S. Popineau, « Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite », phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [97] J. Mijovic, N. Miura, et S. Soni, « Local dynamics of adhesives in aggressive environment in the pre-damage stage », *J Adhes*, vol. 76, n° 2, p. 123-150, 2001.
- [98] Y. Joliff, L. Belec, M. B. Heman, et J. F. Chailan, « Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact », *Computational Materials Science*, vol. 64, p. 141-145, nov. 2012.
- [99] G. Ibrahim, « Comportement hygromécanique de tubes composites obtenus par enroulement filamentaire en immersion et soumis à différentes températures », thèse, Nantes, 2017.
- [100] I. Ghorbel et D. Valentin, « Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins », *Polymer Composites*, vol. 14, n° 4, p. 324-334, août 1993.
- [101] M. Crozatier, « Étude de la durabilité d'un matériau composite bobiné sous chargements sévères », thèse ENSAM Campus Angers, 2017.
- [102] C. Carfagna et A. Apicella, « Physical degradation by water clustering in epoxy resins », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, n° 9, p. 2881-2885, sept. 1983.
- [103] J.M. Whitney C.E. Browning, « Some anomalies associated with moisture diffusion in epoxy matrix composite materials », In: VINSON JR (ed) Advanced composite materials-environmental effects, ASTM International, PA, American Society for Testing and Materials, 1978, pp43-60
- [104] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, et J. Verdu, « Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks », *Polymer*, vol. 41, n° 15, p. 5777-5785, juill. 2000.

- [105] G. Z. Xiao et M. E. R. Shanahan, « Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, n° 2, p. 363-369, juill. 1998.
- [106] B De Neve and M.E.R Shanahan, « Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour: The Journal of Adhesion: Vol 49, No 3-4 ».
- [107] Y. J. Weitsman, *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*. Springer US, 2012.
- [108] B. Mortaigne, « Vieillissement hydrolytique de polyesters insatures reticules par le styrene », thesis, Paris, ENSAM, 1989.
- [109] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, et J. Verdu, « Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, n° 1, p. 91-97, janv. 1995.
- [110] M.-B. Heman, « Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre », thèse, Université du Sud Toulon Var, 2008.
- [111] S. Marais, M. Métayer, T. Q. Nguyen, M. Labbé, L. Perrin, et J. M. Saiter, « Permeametric and microgravimetric studies of sorption and diffusion of water vapor in an unsaturated polyester », *Polymer*, vol. 41, n° 7, p. 2667-2676, mars 2000.
- [112] E. Lee Mckague, « Swelling and Glass Transition Relations for Epoxy Matrix Material in Humid Environments », *Journal of Applied Polymer Science*, p. 1643-1654, 1978.
- [113] F. U. Buehler et J. C. Seferis, « Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, n° 7, p. 741-748, juill. 2000.
- [114] I. Ghorbel, « Mécanismes d'endommagement des tubes verre-resine pour le transport d'eau chaude : influence de la ductilité de la matrice », thesis, Paris, ENMP, 1990.
- [115] P. Bonniau et A. R. Bunsell, « A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites », *Journal of Composite Materials*, vol. 15, n° 3, p. 272-293, mai 1981.
- [116] D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, et G. Merle, « Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system », *Polymer*, vol. 43, n° 16, p. 4479-4485, juill. 2002.
- [117] C. Grave, I. McEwan, et R. A. Pethrick, « Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, n° 12, p. 2369-2376, 1998.
- [118] D. M. Brewis, J. Comyn, R. J. A. Shalash, et J. L. Tegg, « Interaction of water with some epoxide adhesives », *Polymer*, vol. 21, n° 3, p. 357-360, mars 1980.
- [119] S. Marouani, L. Curtil, et P. Hamelin, « Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures », *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n° 4, p. 2020-2030, juin 2012.
- [120] A. Muc, « Design of composite structures under cyclic loads », *Computers & Structures*, vol. 76, n° 1, p. 211-218, juin 2000.
- [121] J. Payan, « Etude du comportement de composites stratifiés sous chargement statique et de fatigue », thèse, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2004.
- [122] Y. Menail, B. Redjel, A. E. Mahi, et M. Assarar, « Impact de la fatigue et du vieillissement hygrothermique en eau douce sur un composite unidirectionnel verre-époxy », *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, vol. 24, n° 0, p. 38-43-43, janv. 2015.
- [123] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, et R. Ayad, « Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres », *Materials & Design*, vol. 32, n° 2, p. 788-795, févr. 2011.
- [124] F. B. Boukhoulda, L. Guillaumat, J. L. Lataillade, E. Adda-Bedia, et A. Lousdad, « Aging-impact coupling based analysis upon glass/polyester composite material in hygrothermal environment », *Materials & Design*, vol. 32, n° 7, p. 4080-4087, août 2011.
- [125] B. Redjel et D. Djeghader, « Influence du temps d'immersion dans l'eau de mer sur la tenue en fatigue d'un matériau composite multidirectionnel verre-polyester », p. 9, 2015.
- [126] C. J. Jones, R. F. Dickson, T. Adam, H. Reiter, et B. Harris, « Environmental fatigue of reinforced plastics », *Composites*, vol. 14, n° 3, p. 288-293, juill. 1983.

- [127] F. McBagonluri, K. Garcia, M. Hayes, K. N. E. Verghese, et J. J. Lesko, « Characterization of fatigue and combined environment on durability performance of glass/vinyl ester composite for infrastructure applications », *International Journal of Fatigue*, vol. 22, n° 1, p. 53-64, janv. 2000.
- [128] S. R. Patel et S. W. Case, « Durability of hygrothermally aged graphite/epoxy woven composite under combined hygrothermal conditions », *International Journal of Fatigue*, vol. 24, n° 12, p. 1295-1301, déc. 2002.
- [129] P. Peyser et W. D. Bascom, « The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water », *J Mater Sci*, vol. 16, n° 1, p. 75-83, janv. 1981.
- [130] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicolais, L. Iaccarino, et S. Roccotelli, « The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure », *Composites*, vol. 14, n° 4, p. 387-392, oct. 1983.
- [131] M. K. Hossain *et al.*, « Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle », *Industrial Crops and Products*, vol. 58, p. 78-90, juill. 2014.
- [132] G. S. Springer, B. A. Sanders, et R. W. Tung, « Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Composites », *Journal of Composite Materials*, vol. 14, n° 3, p. 213-232, juill. 1980.
- [133] H. P. Abeyasinghe, W. Edwards, G. Pritchard, et G. J. Swampillai, « Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions », *Polymer*, vol. 23, n° 12, p. 1785-1790, nov. 1982.
- [134] O. Ishai et U. Arnon, « The Effect of Hygrothermal History on Residual Strength of Glass Fiber Reinforced Plastic Laminates », *JTE*, vol. 5, n° 4, p. 320-326, juill. 1977.
- [135] G. Camino *et al.*, « Kinetic aspects of water sorption in polyester-resin/glass-fibre composites », *Composites Science and Technology*, vol. 57, n° 11, p. 1469-1482, janv. 1997.
- [136] G. C. Papanicolaou, A. G. Xepapadaki, et D. S. Zarouchas, « Effect of water uptake on creep behaviour of glass-epoxy composites », *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 38, n° 2-4, p. 72-79, mai 2009.
- [137] G. Marom, « The Role of Water Transport in Composite Materials », in *Polymer Permeability*, J. Comyn, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, p. 341-374.
- [138] R. Hill, « Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 11, n° 5, p. 357-372, sept. 1963.
- [139] E. Kröner, « Bounds for effective elastic moduli of disordered materials », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 25, n° 2, p. 137-155, avr. 1977.
- [140] S. Nemat-Nasser, « Overall Stresses and Strains in Solids with Microstructure », in *Modelling Small Deformations of Polycrystals*, J. Gittus et J. Zarka, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986, p. 41-64.
- [141] T. Kanit, « Notion of representative volume element for heterogeneous materials: statistical and numerical approach », thèse, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [142] F. Meraghni « Identification expérimentale des mécanismes d'endommagement contribuant à la modélisation micromécanique du comportement élastique-endommageable des composites à fibres discontinues orientées aléatoirement (C.F.D.O.A) » Thèse université de Technologie de Compiègne, 1994.
- [143] F. Meraghni, F. Desrumaux, M. L. Benzeggagh « Implementation of a constitutive micromechanical model for damage analysis in glass mat reinforced composite structures » *Journal of Composite Science and Technology* 62 (16): 2087-2097.
- [144] C. THIERY, « Tomographie à rayons X », *Ref: TIP675WEB - « Contrôle non destructif »*, 10-déc-2013.
- [145] L. Salvo, M. Suéry, A. Marmottant, N. Limodin, et D. Bernard, « 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography », *Comptes Rendus Physique*, vol. 11, n° 9, p. 641-649, nov. 2010.
- [146] A. E. Scott, I. Sinclair, S. M. Spearing, M. N. Mavrogordato, et W. Hepples, « Influence of voids on damage mechanisms in carbon/epoxy composites determined via high resolution computed tomography », *Composites Science and Technology*, vol. 90, p. 147-153, janv. 2014.

- [147] C. Uhry, F. Guillet, P. Duvauchelle, et V. Kaftandjian, « Optimisation of the process of X-ray tomography applied to the detection of defects in composites materials », in *Digital Industrial Radiology and Computed Tomography*, Ghent, Belgium, 2015.
- [148] Valérie Massardier-Nageotte, Abderrahim Maazouz, Stéphane Bres, « Methodologies for the characterisation of glass fibre orientation and distribution in large components moulded from sheet molding compounds (SMC) » *Polymer Testing* vol.22, n°8, pp 867-873
- [149] M. Keyvani, « Contribution à la caractérisation micromécanique et ultrasonore du comportement et de l'endommagement des matériaux composites de type SMC », Thèse, École centrale Paris, France, 1992.
- [150] M. Le-Magda, « Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques », Thèse, Université de Rouen, 2011.
- [151] M. Essendoubi, « Identification et typage par (micro) spectroscopie IRTF des levures du genre *Candida* d'origine clinique », thesis, Reims, 2007.
- [152] A.-L. Durier, « Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères », thèse, ENSAM Paris, 2008
- [153] A. Celino, « Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales », thesis, Ecole centrale de Nantes, 2013.
- [154] S. A. Grammatikos, M. Evernden, J. Mitchels, B. Zafari, J. T. Mottram, et G. C. Papanicolaou, « On the response to hygrothermal aging of pultruded FRPs used in the civil engineering sector », *Materials & Design*, vol. 96, p. 283-295, avr. 2016.
- [155] K. Dinakaran et M. Alagar, « Preparation and characterization of bismaleimide (N,N'-bismaleimido-4,4'-diphenyl methane)-unsaturated polyester modified epoxy intercrosslinked matrices », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, n° 14, p. 2853-2861, sept. 2002.
- [156] A. N. Fraga, V. A. Alvarez, A. Vazquez, et O. de la Osa, « Relationship between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites », *Journal of Composite Materials*, vol. 37, n° 17, p. 1553-1574, sept. 2003.
- [157] S. A. Grammatikos, B. Zafari, M. C. Evernden, J. T. Mottram, et J. M. Mitchels, « Moisture uptake characteristics of a pultruded fibre reinforced polymer flat sheet subjected to hot/wet aging », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, p. 407-419, nov. 2015.
- [158] G. Guo, « Etude micromécanique du comportement de structures composites à renforts discontinus », thèse, ENSAM campus Paris, 1997.
- [159] P. M. Barnard, R. J. Butler, et P. T. Curtis, « Fatigue Scatter of UD Glass Epoxy, a Fact or Fiction? », in *Composite Structures 3*, I. H. Marshall, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, p. 69-82.
- [160] N. Haddar, I. Ksouri, T. Kallel, et N. Mnif, « Effect of hygrothermal ageing on the monotonic and cyclic loading of glass fiber reinforced polyamide », *Polymer Composites*, vol. 35, n° 3, p. 501-508, mars 2014.
- [161] M. E. R. Shanahan et Y. Auriac, « Water absorption and leaching effects in cellulose diacetate », *Polymer*, vol. 39, n° 5, p. 1155-1164, mars 1998.
- [162] G. Chouzouri et M. Xanthos, « Degradation of Aliphatic Polyesters in the Presence of Inorganic Fillers », *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 23, n° 1, p. 19-36, janv. 2007.
- [163] F. B. Reig, J. V. G. Adelantado, et M. C. M. Moya Moreno, « FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples », *Talanta*, vol. 58, n° 4, p. 811-821, oct. 2002.
- [164] A. Pegoretti et C. Migliaresi, « Effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical properties of a composite dental prosthetic material », *Polymer Composites*, vol. 23, n° 3, p. 342-351, juin 2002.
- [165] Nicolas Pons, « ageing of biopolymers reinforced by alterable glass fibers », *international conference on composite materials à edimburg* Vol. 17, 2009.
- [166] J. F. Gérard, P. Perret, et B. Chabert, « Study of Carbon/Epoxy Interface (or Interphase): Effect of Surface Treatment of Carbon Fibers on the Dynamic Mechanical Behavior of Carbon/Epoxy Unidirectional Composites », in *Controlled Interphases in Composite Materials*, p. 449-456, 1990,

- [167] romain maurin, « Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: Mechanical behaviour and nano-indentation studies », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n° 8, p. 1024-1032, août 2009.
- [168] G. A. Testoni, « In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment », thèse Ecole des Mines ParisTech 2015.
- [169] G. V. Salmoria, C. H. Ahrens, M. Fredel, V. Soldi, et A. T. N. Pires, « Stereolithography somos 7110 resin: mechanical behavior and fractography of parts post-cured by different methods », *Polymer Testing*, vol. 24, n° 2, p. 157-162, avr. 2005.
- [170] F. Bélan, V. Bellenger, et B. Mortaigne, « Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 56, n° 1, p. 93-102, avr. 1997.
- [171] J.-P. Pascault *et al.*, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.
- [172] L. M. Kachanov, « On subcritical crack growth », *Mechanics Research Communications*, Mechanics Research Communications, p. 51-54, 1976.
- [173] C. Rakotoarisoa, « Prévion de la durée de vie en fatigue des composites à matrice organique tisses interlock », Thèse UTC, 2014.
- [174] S. Liang, « Etude de comportement en fatigue des composites renforcés par fibres végétales: prise en compte de la variabilité des propriétés », thèse Université de Bourgogne, 2013.
- [175] J. RENARD, « Fatigue des matériaux composites renforcés de fibres continues », *Ref : TIP100WEB* - « *Plastiques et composites* », 10-juill-2010.



## **Modélisation de l'Endommagement Mécanique des Matériaux Composites sous l'Effet de l'Humidité / Couplage Hydrolyse et Endommagement**

### **RÉSUMÉ :**

La présente étude traite de la durabilité (vieillessement) en milieu humide et de l'endommagement par fatigue des matériaux composites à matrice organique (CMO). La diffusion d'eau dans un matériau SMC (matrice polyester renforcée par des fibres de verre et des particules de craies) est tout d'abord analysée expérimentalement puis modélisée numériquement sous différentes conditions de vieillissement hygrothermique accéléré (immersion). Les mécanismes physiques à l'origine de l'endommagement hygrothermique sont alors identifiés. Des baisses de différentes propriétés mécaniques en fonction du temps et de la teneur en eau absorbée sont mises en évidence et quantifiées lors d'essais expérimentaux de traction et mis en relation avec les phénomènes d'endommagement identifiés.

L'effet de l'endommagement hygrothermique sur la durée de vie en fatigue est alors étudié expérimentalement. Un modèle prédictif qui prend en compte les effets d'endommagements d'origine hydrique et mécanique est alors proposé. Un calcul couplé diffusion/mécanique permet de déterminer le comportement global du matériau. On montre qu'il est possible de simuler et de suivre en continu au cours du vieillissement l'évolution de la durée de vie en fatigue du matériau vieilli, pour n'importe quel état de vieillissement hygrothermique (i.e. n'importe quel état intermédiaire entre état sec et état saturé en eau) et de donner une estimation de la durée de vie du matériau tout au long de son utilisation.

**Mots clés:** Composite SMC, vieillissement hygrothermique, endommagement, fatigue

## **Modeling the Mechanical Damage of Composite Materials under the Effect of Moisture / Hydrolysis Coupling and Damage**

### **ABSTRACT:**

The present study deals with the wet durability (aging) and fatigue life of organic matrix composite (OMC) materials. The diffusion of water into a SMC material (polyester matrix reinforced with glass fibers and chalk particles) is firstly analyzed experimentally and then modeled numerically under different humidity conditions. The physical mechanisms responsible of hygrothermal damages are identified. Decrease of different mechanical properties as a function of time, temperature and water content are demonstrated and quantified during experimental tensile tests. The effect of aging on fatigue life is also studied experimentally and numerically. A predictive model which takes into account hydrothermal and mechanical damage is then proposed. A coupled diffusion / mechanical calculation allows the determination of the overall behavior and fatigue life of the material. It is therefore possible to simulate and follow continuously during aging the evolution of the fatigue life of the aged material, for any hygrothermal state (ie any intermediate state between dry state and saturated state in water) and to give an estimation of the life of the material in use.

**Keywords:** SMC Composite, hygrothermal aging, damage, fatigue

