

50376
1998
251

N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Spécialité Polymères à l'état solide

par

Virginie LIETARD
Ingénieur E.N.S.A.I.T.



Etude des effets séparés et couplés
d'un environnement hydrothermique
et d'un chargement mécanique
sur la déformabilité et la ténacité à long terme
de composites verre/résine

Soutenue le 2 décembre 1998 devant le jury :

Rapporteurs :

M.A.CRESPY

M.J.VERDU

Examineurs :

M.X.COQUERET

M.O.HOUPIN

Mme L.TIGHZERT

Melle P.KRAWCZAK

M.J.PABIOT

Laboratoire d'accueil :

Département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des
Mines de Douai.

Directeur de thèse:

J.PABIOT, Professeur et Responsable du laboratoire d'accueil

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai dans les laboratoires du département Technologie des Polymères et Composites, sous la direction de Mademoiselle Patricia KRAWCZAK, enseignant-chercheur, et Monsieur José PABIOT, Professeur et responsable du laboratoire, à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance pour la confiance et les conseils accordés tout au long de ce travail.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur VERDU, Professeur à l'Ecole des Arts et Métiers de Paris, et Monsieur CRESPIY, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès, ont porté à ce travail en acceptant d'être les rapporteurs du présent mémoire.

Je remercie Monsieur COQUERET, Professeur à l'Université de Lille I, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur HOUPIN, directeur de la société CARLIER PLASTIQUES, pour avoir permis la réalisation des plaques de composites verre/vinylester au sein de ses ateliers ainsi que Madame TIGHZERT, Professeur à l'Université de Lille I, pour ses conseils précieux.

Que soient aussi remerciés les Industriels du "Club Composites +20" pour leur écoute lors des réunions périodiques de travail : M.HOUPIN (CARLIER PLASTIQUES), M.CASTAING (CETIM), M.LORRAIN (COMPREFORME), M.LEGER (HERMEX), M.CAUBEL (PLASTIREMO-AERAZUR) et M.SAVEY (STRATIFORME).

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes du département qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail et particulièrement à E. LORTHIOIR, Roger B., le commandant de bord du MEB, Laurent C., pour les nombreux problèmes électriques réglés, Jean-Michel C., pour son aide quoi qu'il arrive, Jean-Michel P., le crapaud, Marc R., pour ses interventions en fluage et biensûr Laurence D., Eric D., Eric L., Pierre G., Mathieu J., Stéphane M., Olivier S, Cyrille T. pour tous les bons moments de la thèse.

Last but not least : je dédie ce mémoire à Yéran et à ma famille.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
2.1 Vieillissement en milieu aqueux des matériaux composites	4
2.1.1 <u>Vieillissement hydrothermique</u>	4
2.1.1.1 Vieillissement physique par absorption d'eau.	4
2.1.1.1.1. Absorption d'eau par le réseau macromoléculaire de la matrice.....	4
2.1.1.1.2. Absorption d'eau par les hétérogénéités du composite.....	9
2.1.1.2 Vieillissement chimique par absorption d'eau.	13
2.1.1.3 Vieillissement par endommagement osmotique.	14
2.1.2 <u>Vieillissement par fissuration sous tension</u>	16
2.1.2.1 Approche générale du phénomène.	16
2.1.2.2 Influence de la structure du matériau composite.	19
2.2 Facteurs d'endommagement des matériaux composites en fissuration sous tension	23
2.2.1 <u>Absorption d'eau</u>	23
2.2.1.1 Conséquences sur les propriétés mécaniques d'une résine.	23
2.2.1.2 Conséquences sur les propriétés mécaniques des composites.....	24
2.2.2 <u>Contrainte mécanique permanente</u>	27
2.2.2.1 Notion d'endommagement.....	27
2.2.2.2 Paramètres d'influence	29
2.2.3 <u>Qualité de l'interface fibre-matrice</u>	31
2.2.3.1 Notion d'interface et d'adhésion fibre-matrice.....	31
2.2.3.2 Influence sur les propriétés du composite à sec.....	36
2.2.3.3 Influence sur les propriétés du composite vieilli hydrothermiquement.....	39
2.2.4 <u>Interaction des facteurs d'endommagement</u>	42
2.2.4.1 Couplages entre endommagement mécanique et vieillissement aqueux	42
2.2.4.2 Mécanisme d'endommagement dominant	45
2.3. Méthodes d'analyse et modèles de prévision	49
2.3.1. <u>Méthodes d'analyse</u>	49
2.3.1.1. Analyse gravimétrique	50
2.3.1.1.1. Modèles de diffusion de Fick.....	51
2.3.1.1.2. Modèle de Langmuir	54
2.3.1.1.3. Ecart aux modélisations classiques	55
2.3.1.2. Mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER).....	60
2.3.1.2.1. Application à la caractérisation de l'interface.....	61
2.3.1.2.2. Influence de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'endommagement.	62
2.3.2. <u>Modèles de prévision</u>	65
2.3.2.1. Critères mécanique et viscoélastique.	65
2.3.2.2. Critères de solubilité et d'énergie de surface.	66
2.3.2.3. Critères de mécanique de la rupture.	68
2.3.2.4. Critère de Zhurkov	69

3. PROGRAMME DE RECHERCHE ET MOYENS EXPERIMENTAUX	71
3.1 Situation de l'étude et programme de recherche	72
3.2 Matériaux	73
3.2.1 <u>Composites et résine vinylester</u>	73
3.2.2 <u>Composites et résine époxy</u>	75
3.3 Moyens expérimentaux	77
3.3.1 <u>Vieillissement hydrothermique</u>	77
3.3.2 <u>Caractérisation physico-chimique</u>	78
3.3.3 <u>Caractérisation mécanique</u>	79
3.3.3.1 Propriétés volumiques en flexion trois points	79
3.3.3.2 Propriétés d'amorçage et de propagation de fissures au droit d'un défaut. ...	80
3.3.4 <u>Vieillissement hydrothermique et mécanique</u>	85
3.3.4.1 A déformation imposée	85
3.3.4.2 A contrainte imposée.....	87
4. VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE	89
4.1 Absorption d'eau	90
4.1.1 <u>Effet de la postcuisson</u>	90
4.1.1.1 Contexte industriel et approche du problème.....	90
4.1.1.2 Etude de l'absorption d'eau	99
4.1.1.3 Effet du renfort.	103
4.1.2 <u>Effet de la qualité interfaciale</u>	109
4.2 Propriétés mécaniques résiduelles	113
4.2.2 <u>Effet du vieillissement hydrothermique</u>	113
4.2.2.1 Propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points.....	113
4.2.2.2 Propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au droit d'un défaut.....	123
4.2.2.2.1 Mode I	123
4.2.2.2.2 Mode II	126
4.2.2.2.3 Synthèse	127
4.2.2 <u>Effet de la post-cuisson</u>	129
4.2.2.2 Propriétés mécaniques volumiques en flexion.....	129
4.2.2.3 Propriétés d'amorçage de fissure au droit d'un défaut	129
4.2.2.4 Synthèse.....	131
4.2.3 <u>Effet de la qualité interfaciale</u>	132
4.2.3.2 A sec.....	132
4.2.3.2.1 Propriétés d'amorçage de fissure	132
4.2.3.2.2 Propriétés de propagation de fissure	133
4.2.3.3 Après vieillissement hydrothermique et étuvage	136
4.2.3.3.1 Propriétés d'amorçage de fissure	136
4.2.3.3.2 Propriétés de propagation de fissure	140
4.2.3.4 Synthèse.....	142

5. VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE SOUS CHARGEMENT MECANIQUE PERMANENT	150
5.1 Vieillissement hydrothermique et mécanique à déformation imposée	151
5.1.1 <u>Propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points</u>	151
5.1.1.1 Vieillissement thermomécanique	152
5.1.1.2 Vieillissement hydrothermomécanique	153
5.1.2 <u>Propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au droit d'un défaut</u>	156
5.1.2.1 Vieillissement mécanique	156
5.1.2.2 Vieillissement hydrothermomécanique	158
5.1.2.3 Mécanismes d'endommagement irréversibles	160
5.2 Vieillissement hydrothermique et mécanique à contrainte imposée	164
5.2.1 <u>Effet de l'environnement et du niveau de contrainte</u>	165
5.2.2 <u>Effet de la post-cuisson</u>	169
5.2.3 <u>Effet de la qualité interfaciale</u>	171
6. DISCUSSION : MECANISMES STRUCTURAUX ET PREVISION DE COMPORTEMENT	180
6.1 Bilan des comportements observés	181
6.1.1 <u>Vieillissement hydrothermique</u>	181
6.1.1.1 Effet de la post-cuisson	181
6.1.1.2 Effet de l'interface fibre-matrice	182
6.1.2 <u>Vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent</u>	183
6.1.2.1 Effet du mode de chargement mécanique	183
6.1.2.2 Effet de la post-cuisson et de l'interface fibre-matrice	184
6.1.2.3 Effet de la température et du niveau de contrainte	185
6.2 Modèle de comportement	186
6.2.1 <u>Contexte</u>	186
6.2.2 <u>Bilan des essais accélérés</u>	188
6.2.2.1 Comportement du composite verre/époxy non ensimé	190
6.2.2.2 Comportement du composite verre/époxy ensimé	193
6.2.3 <u>Modèle prévisionnel de comportement</u>	196
6.2.3.1 Démarche générale d'extrapolation du comportement	196
6.2.3.1.1 Courbe ($\ln t$, T)	196
6.2.3.1.2 Principe d'équivalence temps-température	198
6.2.3.2 Application au composite verre/époxy	201
7. CONCLUSION GENERALE	205
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	208

1. INTRODUCTION

Avec l'utilisation croissante des polymères et composites dans des domaines industriels diversifiés, les exigences en terme de performances mécaniques auxquelles sont confrontés ces matériaux deviennent de plus en plus sévères. Cependant, les constructeurs d'appareils en composites pour le stockage et le transfert de fluides, dans les industries du génie chimique, du nucléaire,... restent confrontés à un double problème :

1. d'une part la complexité et la quasi absence de données pratiques et réalistes concernant :

- les résines et leur vieillissement physique, chimique et mécanique en fonction de leur nature chimique, leur formulation, leur condition de réticulation,...
- les composites avec la variété de renforts (unidirectionnels « UD », bidirectionnels « BD », mats,...) et l'effet sur leur comportement de la qualité de l'ensimage et des défauts de structure tels que porosités, délaminages locaux, absence d'imprégnation,...hétérogénéités diverses de surface et de volume génératrices de concentration de contraintes avec possibilité d'amorce et de propagation de fissures ;
- les conditions d'utilisation où se superposent les effets couplés d'un milieu liquide plus ou moins agressif, de la température, d'un chargement mécanique permanent, soit à déformation imposée, soit à contrainte imposée, générant ainsi des mécanismes spécifiques de fissuration sous tension, eux-mêmes susceptibles d'engendrer des ruptures catastrophiques difficilement prévisibles.

2. d'autre part la nécessité de concevoir des structures avec un degré de fiabilité suffisant pour des questions de sécurité, sans surépaisseurs injustifiées pour des questions économiques.

La divergence de ces deux états conduit l'industriel à utiliser, lors du dimensionnement de sa structure, des coefficients de sécurité dont le niveau, souvent aléatoire mais néanmoins important, est le reflet de son ignorance, avec les conséquences économiques qui peuvent en résulter.

Il convient donc de mettre à la disposition de ces industriels des outils de conception pratiques et réalistes, soit de méthodologie expérimentale, soit de modélisation

du comportement, associés à une connaissance des mécanismes structuraux responsables des phénomènes de vieillissement. Ils doivent permettre aux industriels de déterminer au mieux, soit expérimentalement, soit théoriquement, la durée de vie de leur matériau dans leurs conditions particulières de fabrication et d'utilisation.

C'est l'objet de la présente étude, qui ne donnera qu'une réponse partielle au problème de fissuration sous tension, puisque pour des raisons de temps on se limitera à deux formulations de résine (vinyle ester et époxy), à des renforts de verre continus (UD ou BD). Le choix de telles structures composites reste néanmoins lié aux réalités industrielles actuelles, le composite verre/vinylester et le composite verre/époxy étant utilisés respectivement dans l'industrie du génie chimique pour les systèmes de stockage de liquides agressifs et dans l'industrie nucléaire pour les structures tubulaires de transfert de liquide.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Un premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique où seront définis, dans un premier temps, les phénomènes de vieillissement hydrothermique qui peuvent affecter les structures composites en milieu aqueux, et qui permettront par la suite de mieux appréhender le vieillissement par fissuration sous tension, l'accent étant mis sur les composites à matrice thermodurcissable.

Seront abordés alors séparément les facteurs d'endommagement de la fissuration sous tension, c'est à dire l'absorption d'eau , l'application de contraintes mécaniques et la qualité de l'interface fibre-matrice du point de vue de leurs conséquences sur la durabilité des structures composites. Tous ces paramètres fondamentaux étant explicités individuellement, on abordera finalement leurs influences combinées et leurs synergies potentielles développées dans la fissuration sous tension.

En dernier lieu, seront développés d'une part les méthodes d'analyse qui permettent d'évaluer la sensibilité à la fissuration sous tension, d'autre part les seuls modèles de prévision du phénomène actuellement disponibles.

2.1 VIEILLISSEMENT EN MILIEU AQUEUX DES MATERIAUX COMPOSITES

2.1.1 Vieillissement hydrothermique

Trois types élémentaires de vieillissement par absorption d'eau sont présentés ici, à savoir les vieillissements physique, chimique et osmotique, ceci afin de faciliter la compréhension de celui qui fait l'objet de ce programme de recherche : la fissuration sous tension en milieu aqueux.

2.1.1.1 Vieillissement physique par absorption d'eau.

Le vieillissement physique par absorption d'eau englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique du matériau n'est pas modifiée. Dans la suite seront distingués deux types d'absorption d'eau. Lors de l'immersion d'un matériau composite dans un milieu aqueux, l'eau peut, en effet, pénétrer :

- dans le réseau macromoléculaire de la matrice. L'eau développe ici de véritables interactions moléculaires avec le matériau.
- dans les hétérogénéités du matériau composite, à savoir dans les porosités, les microvides de la matrice et de l'interphase fibre-matrice. Ce type d'absorption ne nécessite aucune affinité entre le matériau et l'eau (si les pores communiquent).

Cette distinction est importante, même si en pratique on peut difficilement évaluer les deux phénomènes séparément, dans la mesure où, selon que l'absorption d'eau nécessite ou non une interaction moléculaire eau-polymère, les conséquences sur le comportement mécanique sont différentes.

2.1.1.1.1 Absorption d'eau par le réseau macromoléculaire de la matrice.

De manière générale, le nombre de molécules de solvant susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire d'une matrice dépend [VER 84]:

- du nombre de sites portés par les macromolécules, capables d'établir des interactions avec les molécules de solvant, interactions essentiellement déterminées par la polarité des groupes en présence (**fig.2-1**).
- de l'intensité des interactions polymère-polymère préexistantes, car les interactions solvant-polymère se faisant au détriment de ces dernières (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène) il faut que l'intensité de l'interaction solvant-polymère soit supérieure à celle de l'interaction polymère-polymère.

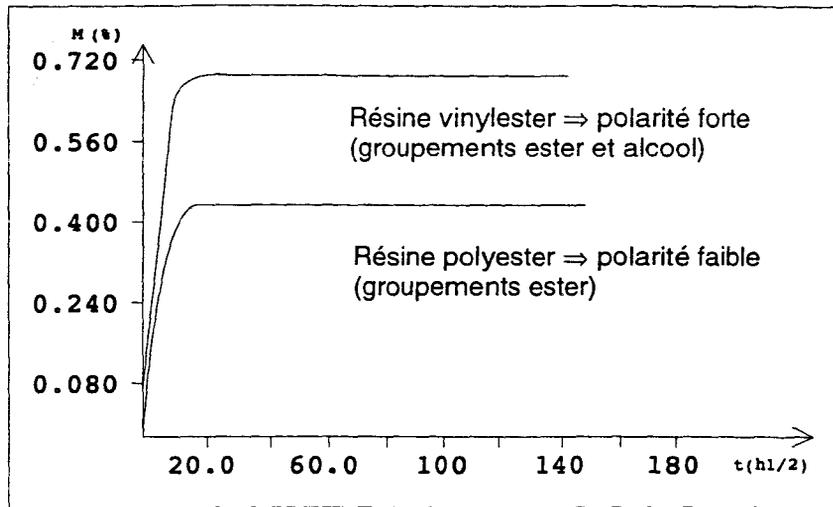


Figure 2-1 : Courbe d'absorption d'eau à 60°C d'une résine polyester et d'une résine vinyl ester [GHO 93].

Dans le cas de l'eau, les interactions eau-polymère développées sont du type liaison hydrogène. Comme les liaisons de Van der Waals, ce sont des interactions électrostatiques dipolaires, mais plus énergétiques car faisant intervenir des moments dipolaires importants et surtout des distances interdipolaires faibles. Par conséquent, dans le cas de l'eau, c'est principalement le nombre de sites hydrophiles du polymère capables d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui influence l'importance de l'absorption au sein du réseau macromoléculaire de la matrice du composite. Parmi les groupements chimiques hydrophiles, les fonctions acides, alcools et amides sont d'hydrophilie supérieure aux fonctions éthers, esters et sulfones.

Ainsi, THOMASON [THO 95] a-t-il pu observer, qu'en ce qui concerne les matrices thermodurcissables type époxy, la nature de l'agent réticulant et en particulier le rapport résine/agent réticulant tient un rôle important dans l'absorption d'eau du composite : un excès d'agent réticulant par rapport à la stoechiométrie du mélange se présente comme une introduction supplémentaire de groupes polaires libres qui s'accompagne alors d'une absorption d'eau supérieure.

Cependant, même si on a pu déterminer une affinité forte entre un polymère et un solvant, le polymère n'est pas nécessairement complètement perméable à l'eau. La diffusivité des molécules de solvant dans le réseau macromoléculaire, qui traduit la vitesse de pénétration des molécules de solvant susceptibles de s'installer dans le réseau, dépend, en effet des caractéristiques de la molécule de solvant et du composite [TE] 88], c'est à dire:

- de la taille des molécules de solvant pénétrantes.
- du volume libre disponible dans le réseau macromoléculaire, V_f : plus le volume libre augmente, plus la vitesse de pénétration des molécules d'eau est susceptible d'augmenter également. Ce volume libre dépend par ailleurs de la température, du taux de réticulation (dans le cas où le réseau est réticulé) et de la morphologie.

Ainsi, V_f est une fonction croissante de la température au delà de la transition vitreuse, à savoir :

$$\begin{cases} f = f_g & \text{si } T \leq T_g \text{ (K)} \\ f = f_g + (\alpha_l + \alpha_g)(T - T_g) & \text{si } T > T_g \text{ (K)} \end{cases} \quad [2-1]$$

où f est la fraction de volume libre ($f = V_f / V$), α_l le coefficient d'expansion volumique à l'état fondu, α_g le coefficient d'expansion volumique à l'état vitreux. Et l'on a (**fig.2-2**) :

$$D = D_0 \exp \frac{B}{f} \quad [2-2]$$

où D est le coefficient de diffusion.

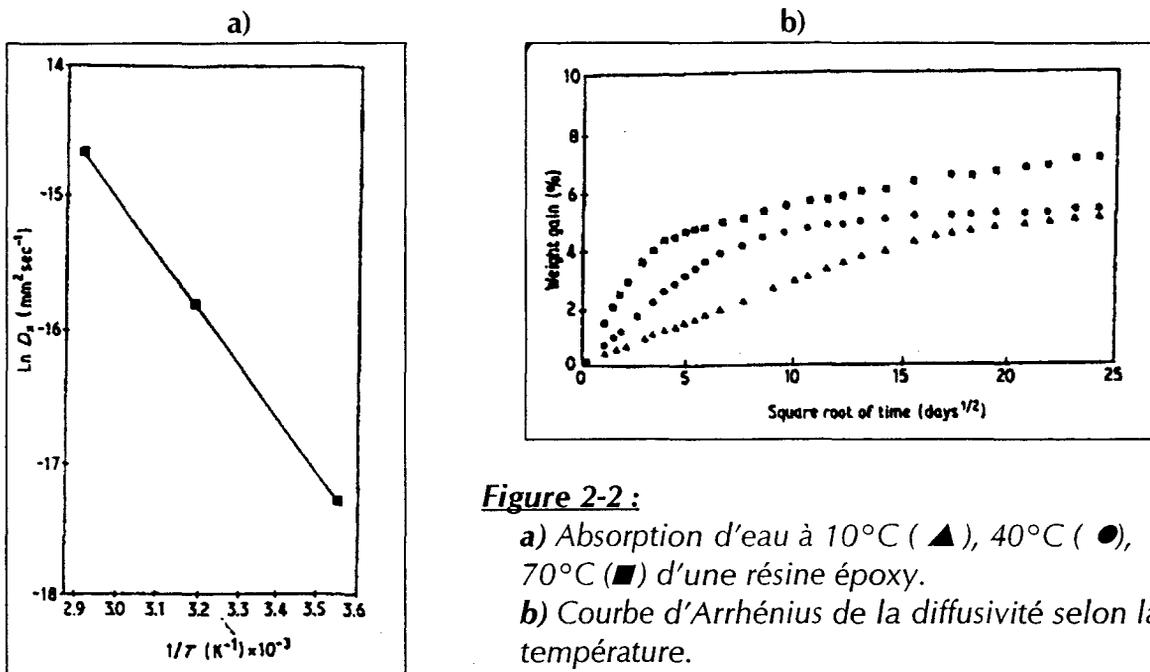


Figure 2-2 :

a) Absorption d'eau à 10°C (▲), 40°C (●), 70°C (■) d'une résine époxy.

b) Courbe d'Arrhénius de la diffusivité selon la température.

Par ailleurs, plus le taux de réticulation augmente, plus V_f diminue, donc plus la diffusivité de l'eau diminue (sauf dans le cas où la réticulation fait apparaître de nouveaux groupes fonctionnels hydrophiles) (**fig.2-3**).

Cependant, à l'intérieur même de la structure d'une matrice thermodurcissable, la diffusivité de l'eau n'est pas homogène. ERATH et al [ERA 59] ont, en effet, montré que les résines, lorsqu'elles polymérisent, ne réticulent pas uniformément mais forment une série de micelles, régions submicroscopiques les plus fortement réticulées du réseau, ces micelles étant dispersées dans une phase continue de bas poids moléculaire et de densité de liaison plus faible. Et c'est dans cette phase continue que l'eau absorbée aura tendance à être stockée, la diffusivité des molécules d'eau dans les micelles étant beaucoup trop faible en raison du degré élevé de réticulation. Ainsi en conséquence d'une telle morphologie inhomogène, les taux de pénétration d'humidité peuvent être différents selon

les régions de densité de réticulation différentes de la résine. De plus selon GHORBEL [GHO 93], les hétérogénéités de structure dues à une réticulation incomplète du réseau macromoléculaire (présence de zones plus ou moins réticulées) engendrent une tendance à l'absorption d'eau plus importante.

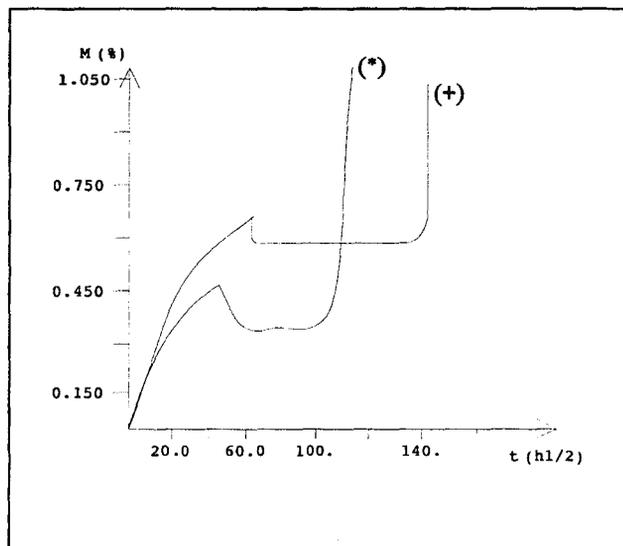


Figure 2-3 : Variation de masse en milieu aqueux (60°C) d'une résine vinyl ester renforcée fibres de verre partiellement réticulée (+) et complètement réticulée (*) [GHO 93].

L'absorption d'eau dans le réseau macromoléculaire de la matrice a alors pour conséquences principales d'une part le phénomène de plastification et d'autre part des gonflements différentiels :

- **Plastification.**

Lorsque le polymère absorbe de l'eau, les molécules d'eau s'immiscent dans le réseau en établissant des liaisons hydrogène avec les chaînes macromoléculaires, et cela, au détriment des liaisons secondaires préexistantes (liaisons de Van der Waals, liaisons Hydrogène)(**fig.2-4**).

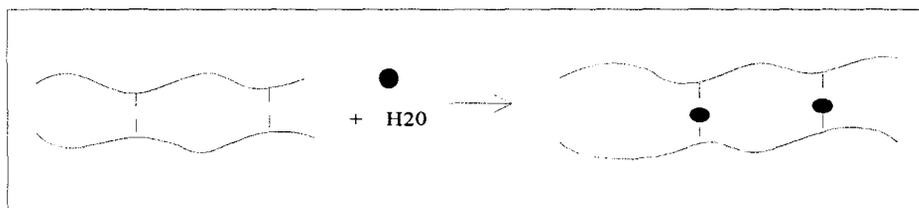


Figure 2-4 : Schématisation de l'absorption d'eau au sein d'un réseau macromoléculaire.

En s'insérant entre les chaînes macromoléculaires, l'eau engendre un gonflement de la matière et par suite augmente la mobilité moléculaire du réseau : ces phénomènes se traduisent par une baisse de la température de transition vitreuse (**fig.2-5**) et une destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau. Ces effets « classiques » de plastification sont dits réversibles : après dessiccation de la matière, les chaînes

macromoléculaires réorganisent, en effet, leurs liaisons secondaires entre elles et le matériau peut retrouver alors sa température de transition vitreuse initiale, T_g .

En pratique, d'autres phénomènes liés au vieillissement physique par absorption d'eau et affectant de manière irréversible la T_g peuvent également intervenir. Ainsi, au sein des résines thermodurcissables [BRO 81], l'effet plastifiant de l'eau, peut réactiver certaines réactions en favorisant la relaxation des tensions internes: l'absorption d'eau à température ordinaire peut donc induire une post-cuisson des résines qui n'auraient pas atteint un degré de réticulation élevé. Davantage marqué pour une immersion à température supérieure à la température ambiante, ce phénomène se traduit par une hausse irréversible de la T_g .

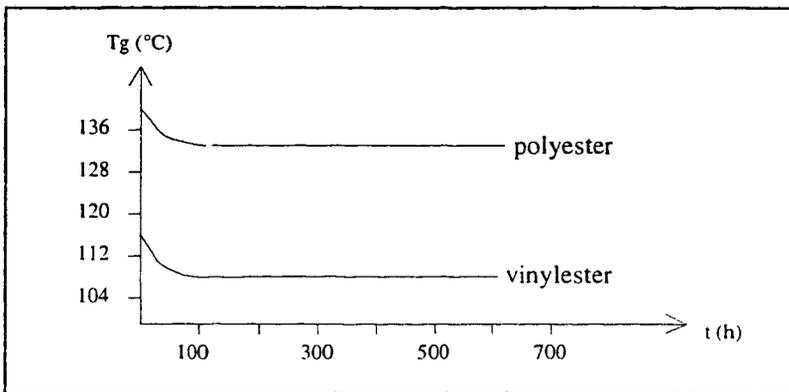


Figure 2-5 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g au cours de l'immersion aqueuse à 60 °C [GHO 93].

- **Gonflements différentiels dus à la cinétique de diffusion.**

Lorsque l'eau est absorbée par la matière, les molécules d'eau s'immiscent dans le réseau en brisant les liaisons secondaires entre les chaînes macromoléculaires ; la distance entre ces chaînes est, par conséquent, augmentée : on parle alors de gonflement de la matière [VER 84]. La diffusion de l'eau se faisant de la peau du matériau composite vers son cœur, il existe, en régime transitoire de diffusion, un gradient de concentration d'eau dans l'épaisseur de la pièce. Cette distribution non homogène de l'eau se traduit alors par un gradient de gonflement, c'est-à-dire un gonflement différentiel, qui s'accompagne de contraintes mécaniques. Ces contraintes disparaissent lorsque l'équilibre de diffusion est atteint. Selon VERDU [VER 83], il est facile de prévoir que ces contraintes liées aux gonflements sont d'autant plus élevées que le gradient de concentration d'eau est élevé et que le matériau est rigide. Ainsi lorsqu'un matériau est à la fois très hydrophile et très rigide, ces contraintes peuvent dépasser le seuil au delà duquel apparaît un endommagement irréversible.

- **Gonflements différentiels à l'interface fibre-matrice.**

En considérant que seule la phase matrice absorbe et en supposant que le phénomène d'absorption d'eau par la fibre est négligeable par rapport à celui de la matrice, on montre que cette différence d'absorption d'eau induit un gonflement différentiel à l'interface fibre-matrice qui, par suite, génère là encore des contraintes mécaniques à l'interface [VER 84].

On commence ici à réaliser l'importance de l'adhésion des deux phases constitutives des composites et donc de cette zone intermédiaire, appelée interface. Car si les forces résultant du gonflement différentiel sont suffisantes pour créer des décohésions [WYA 69], les vides résultant viendront augmenter la diffusion de l'eau à l'interface et accélérer en conséquence le processus de ruine par absorption d'eau. Cet aspect de l'absorption d'eau par l'interface fibre-matrice sera discuté ultérieurement du point de vue des conséquences sur les propriétés mécaniques du composite (§ 2.2.3).

2.1.1.1.2 Absorption d'eau par les hétérogénéités du composite.

Si en théorie on définit une diffusion de l'eau au sein du réseau macromoléculaire de la matrice du composite, en pratique il faut prendre en compte d'autres paramètres qui viennent modifier le comportement de la matière en terme d'absorption d'eau : lorsque le composite comporte des microvides et microfissures, les molécules d'eau ont tendance à s'accumuler préférentiellement dans ces poches sans qu'aucune interaction (liaisons hydrogènes) ne s'établisse entre l'eau et la matière.

Ce type d'absorption d'eau est d'autant plus important que certaines analyses théoriques [WOO 88] indiquent que les vides ont une diffusivité 15 fois supérieure à celle de la matrice du composite. Ainsi, l'absorption d'eau dans les réseaux réticulés étant très lente, le taux de prise d'eau et le niveau maximum d'absorption d'eau des composites fibres de verre E/époxy dépendent principalement du taux de vides. Cette dépendance est d'ailleurs si forte que la présence d'1% de vides seulement suffit à plus que doubler la quantité d'eau absorbée (**fig.2-6**) [THO 95].

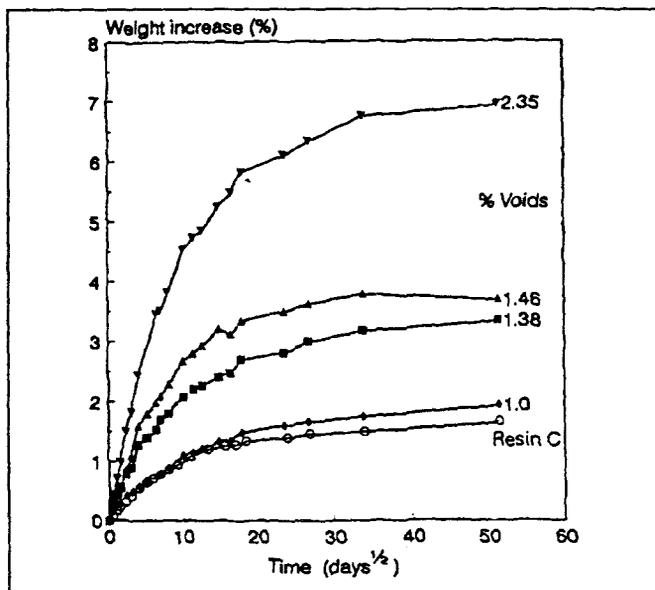


Figure 2-6 : Influence du taux de porosité sur la variation de poids d'un composite verre/époxy vieilli hydrothermiquement

Ce phénomène ajoute alors une nouvelle dimension aux paramètres d'influence de la masse d'eau absorbée à l'équilibre évoqués précédemment : l'histoire hydrothermomécanique. Ainsi des échantillons de résine époxy saturés à 70°C puis refroidis à 20°C possèdent une absorption d'eau à l'équilibre supérieure à celle d'échantillons saturés à 20°C [API 81]. Cette différence peut être attribuée à un

endommagement irréversible provoqué à haute température, mais également à un phénomène cinétique (la diffusion de l'eau étant plus rapide à haute température et l'échantillon exposé à basse température n'ayant probablement pas atteint sa saturation).

De manière générale pour les composites, les microvides sont le résultat d'une maîtrise imparfaite de la mise en oeuvre, par exemple un dégazage insuffisant, des bulles d'air se retrouvant prisonnières dans la résine visqueuse, ou d'une décohésion fibre-matrice par suite d'une mauvaise imprégnation des fibres par la résine. Quant aux microfissures, elles peuvent avoir été formées pendant la mise en oeuvre du composite mais également causées par les conditions d'utilisation (histoire hydrothermomécanique). En ce qui concerne particulièrement les composites à matrice thermodurcissable, des accidents sont provoqués [BRO 81] :

- pendant la cuisson, par des gradients de température dans le matériau pouvant engendrer des contractions de la résine (retraits différentiels).
- au cours de l'usage, par les actions mécaniques imposées par la température et l'humidité : la température peut en effet provoquer l'évacuation des résines de bas poids moléculaire qui, par suite, engendre la création de microcavités et le développement de contraintes par dilatation différentielle, lors de chocs thermiques notamment, ce qui représente à long terme le risque d'une rupture de ces cavités. D'autre part, l'humidité peut engendrer des phénomènes d'absorption et de désorption d'humidité qui créent des alternances de gonflement équivalentes à une action de fatigue mécanique. La désorption d'eau peut aussi entraîner des espèces non polymérisées et créer des microcavités. Ainsi l'absorption d'eau à haute température peut provoquer l'extraction des molécules de bas poids moléculaire, c'est à dire soit des espèces non polymérisées déjà présentes dans le réseau réticulé, soit des espèces produites par hydrolyse. Pour combler les vides laissés, le réseau se contracte : l'absorption d'eau à température élevée provoque donc un retrait de la résine dont l'importance augmente avec la durée d'immersion.

Ainsi pour minimiser ces phénomènes de libération d'espèces résiduelles présentes dans le réseau réticulé, certains chercheurs [LEE 92][GAN92] se sont intéressés aux effets d'une post-cuisson effectuée après la polymérisation de résines vinyloxydans le but de parfaire leur réticulation. Les résines non post-cuites présentent en effet des molécules de styrène et de prépolymère n'ayant pas réagi susceptibles de s'extraire du réseau sous les effets d'un vieillissement hydrothermique. Le taux de réticulation peut donc affecter non seulement la tendance à l'absorption d'eau mais il joue également un rôle déterminant dans la création d'hétérogénéités au sein des matériaux composites.

L'absorption d'eau par ces hétérogénéités engendre alors des gonflements différentiels et, à long terme, l'endommagement de l'interface fibre-matrice et des fibres du composite :

- **Gonflement différentiel dû aux hétérogénéités.**

Les microvides et microfissures constituent, on l'a vu, des chemins préférentiels d'absorption d'eau, qui en présence d'humidité, deviennent des poches d'eau. Lors d'un

choc thermique se développent à la surface de ces poches des contraintes intenses, qui peuvent engendrer l'amorçage de fissures. Il est important de préciser à nouveau que les molécules d'eau absorbées par ces imperfections ne développent aucune interaction avec le réseau macromoléculaire de la matière, et qu'en conséquence ce type d'absorption d'eau n'influence aucunement la température de transition vitreuse mais qu'en revanche elle affecte d'autres propriétés physiques et mécaniques par création de contraintes internes importantes qui augmentent la sensibilité du système au phénomène de fissuration.

- **Endommagement de l'interface fibre-matrice et des fibres du composite.**

Par diffusion et migration capillaire à travers la matrice, l'eau peut atteindre plus ou moins rapidement, selon la température d'immersion, l'interface fibre-matrice. Par suite, la diffusion de l'eau le long de l'interface peut venir diminuer la capacité de transfert de charge entre la matrice et les fibres de façon plus ou moins importante en fonction de la qualité de la liaison interfaciale et de la température d'immersion.

WYATT [WYA 69] a ainsi étudié les mécanismes d'endommagement par l'eau des composites fibres de verre / matrice thermodurcissable : lorsque les fibres de verre ne sont pas ensimées, il a pu observer à partir de 20 °C une décohésion fibre-matrice totale après seulement 1,75 heure d'immersion dans l'eau seulement. Le processus s'accélère avec la température : en eau bouillante, la capacité de transfert de charge à l'interface s'annule complètement après quelques minutes en raison des importantes contraintes de traction générées par le gonflement de la matrice.

On peut cependant améliorer sensiblement la durée de vie de la liaison interfaciale après vieillissement dans l'eau en incorporant des agents de pontage dans les ensimages appliqués à la surface des fibres lors de leur fabrication. La notion d'agents de pontage sera traitée ultérieurement : nous dirons simplement ici que ces agents augmentent de manière significative l'adhésion fibre-matrice et permettent une meilleure rétention de cette adhésion en milieu humide. Ainsi dans le cas de fibres ensimées, des décohésions fibre-matrice ne sont observées qu'après immersion prolongée dans de l'eau bouillante : en présence d'agents de pontage, la liaison interfaciale supporte, en effet, les tensions interfaciales de traction imposées pendant le gonflement de la matrice et n'est endommagée que beaucoup plus tard lorsque ces contraintes interfaciales deviennent compressives par contraction de la matrice (ce phénomène de retrait de la résine par absorption d'humidité à hautes températures a été évoqué précédemment).

Le mécanisme par lequel la décohésion fibre-matrice est initiée en présence d'agents de pontage dépend, selon WYATT, de la composition de la fibre de verre : en observant l'aspect de bulles des décohésions existant de manière discontinue le long de l'interphase et en constatant qu'elles apparaissent pendant le retrait de la matrice c'est à dire lorsque les contraintes interfaciales sont compressives, il suggère, en effet, que ces décohésions sont pressurisées. Le seul mécanisme possible par lequel l'eau diffusée peut générer une pression à l'interface fibre-matrice est celui de la pression osmotique : les fibres de verre contiennent, en effet, des éléments solubles dans l'eau (oxydes de métal) dont la dissolution peut engendrer une pression osmotique suffisante pour provoquer des

fissurations à l'interface. Ainsi la composition du verre affecte l'importance de l'endommagement osmotique et donc des décohésions en résultant.

L'interface fibre-matrice peut donc être endommagée de manière plus ou moins importante et rapide selon la température d'immersion, la qualité de l'adhésion interfaciale et la composition des fibres de verre.

Suite à un éventuel endommagement de l'interface fibre-matrice, les fibres de verre peuvent également être endommagées, fragilisées et ce d'autant plus que les décohésions présentes à l'interface constituent des zones de stockage de molécules d'eau. Car l'eau peut être ainsi facilement adsorbée à la surface des fibres et former un film à travers lequel peut s'opérer le transport des espèces responsables de la fissuration sous tension des fibres [BAS 74].

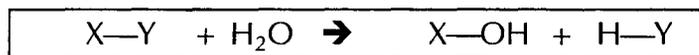
Les verres sont, en effet, composés d'oxydes métalliques et alcalins dispersés dans un réseau de silice ; ces composés non silicates existent en fait à l'état de microhétérogénéités qui constituent jusqu'à 50% de la composition du verre et occupent à peu près le même pourcentage de la surface du verre. L'adsorption d'eau à la surface du verre se caractérise par l'hydratation des oxydes alcalins : il y a échange d'ions alcalins, Na^+ par exemple, avec les ions H^+ de volumes molaires inférieurs, ce qui provoque aux endroits d'échange une fragilisation par rétraction de la surface du verre et par suite le développement de contraintes de tension. Ainsi l'adsorption d'eau à la surface du verre provoque une baisse de l'intensité de la contrainte à appliquer pour qu'aux endroits des défauts de structure une entaille puisse se propager. Même dans les formulations les plus résistantes à l'eau, comme le verre E (constitué en poids de 55% de SiO_2 , 16% CaO , 14.5% Al_2O_3 , 9.5% B_2O_3 , 5% MgO , 1% Na_2O et K_2O) les oxydes alcalins sont présents et peuvent faciliter par conséquent la fissuration sous tension [SCH 66]. ARGAWAL et BROUTMAN [ARG 80] ont identifié les caractéristiques de cet endommagement, la résistance des fibres de verre étant :

- indépendante du temps après application d'une charge sous atmosphère inerte ou /et à basse température.
- indépendante de l'exposition en environnement actif comme l'eau avant application d'une charge.
- dépendante de l'exposition en milieu actif tel que l'eau sous charge mécanique appliquée.

Initialement, ce phénomène de fissuration sous tension des fibres de verre a été identifié sur des fibres seules. Bien qu'il puisse se produire lorsque les fibres sont mises en oeuvre dans un composite, en pratique il est assez difficile d'isoler ce mécanisme de fissuration des autres mécanismes responsables de l'endommagement du système entier. Et si les caractéristiques générales des modèles de croissance de fissures sont applicables à la rupture des fibres dans les résines, cependant la distribution différentielle de l'humidité, la répartition dépendante du temps des contraintes associées aux contraintes de gonflement sont autant de facteurs qui influencent le niveau de croissance des fissures des fibres de verre.

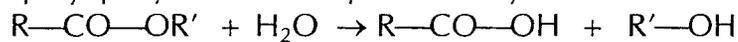
2.1.1.2 Vieillissement chimique par absorption d'eau.

Le vieillissement chimique englobe tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence d'un environnement donné. En ce qui concerne le vieillissement chimique par absorption d'eau, on parle alors de vieillissement hydrolytique : les polymères absorbent une certaine quantité d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère et dans certains cas, ils ne se contentent pas de fixer les molécules d'eau mais ils peuvent réagir plus ou moins rapidement avec elles. Le vieillissement hydrolytique est un phénomène irréversible. De manière simple, la réaction d'hydrolyse peut s'écrire :

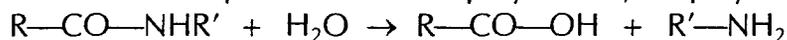


La coupure de la liaison X—Y a lieu principalement le long des chaînes macromoléculaires, mais se produit moins couramment lorsque la liaison est latérale. Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont :

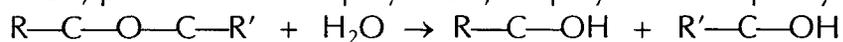
- les groupes esters, présents dans les polyesters, les polycarbonates, les polyéthylènes téréphtalates, les polyépoxydes réticulés par des anhydrides :



- les groupes amides ou imides présents dans les polyamides, les polyimides :



- les groupes éthers, présents dans les polyéthers, les polyoxides de phénylène :



Les facteurs de la cinétique d'hydrolyse sont liés d'une part à la structure chimique du matériau et d'autre part à la température et la diffusion de l'eau :

- La concentration en fonctions hydrophiles gouverne la concentration d'eau dans le matériau, et par conséquent influe sur la tendance à l'hydrolyse. Cependant les paramètres de la structure chimique influençant la vitesse de l'hydrolyse ne se limitent pas à la seule nature hydrophile du matériau. Chaque fonction chimique hydrolysable possède en effet sa réactivité propre : si les résines vinylester absorbent une quantité d'eau généralement supérieure à celle des résines polyester insaturé [GHO 93], ces dernières possèdent en revanche une tenue à l'hydrolyse plus faible. La résistance particulière des résines vinylester à l'hydrolyse est en effet conférée par la bonne stabilité chimique de leurs fonctions esters méthacrylates [GAN 92]. De plus selon la situation stérique des fonctions hydrolysables, la résistance à l'hydrolyse peut être modifiée. Ainsi dans les résines vinylester à base de bisphénol A et d'acide méthacrylique, le groupe méthyl du groupement méthacrylate constitue une barrière entre les fonctions esters et l'eau [LAU 76].
- La vitesse de l'acte chimique élémentaire de coupure hydrolytique est très faible et la cinétique de l'hydrolyse sera d'autant plus lente à température ambiante qu'elle peut être contrôlée par la diffusion de l'eau à travers la matière. En effet, si le temps

caractéristique de l'hydrolyse est inférieur à celui de la diffusion l'hydrolyse est alors contrôlée par la diffusion et les couches superficielles du matériau polymère seront davantage dégradées que les couches internes [VER 97]. Mais l'hydrolyse peut être activée par une élévation de température, et elle est d'ailleurs très rapide aux températures de mise en oeuvre d'où la nécessité d'une dessiccation des poudres et granulés avant cette mise en oeuvre [VER 84]. L'hydrolyse est aussi capable d'être catalysée par des agents chimiques (ions H^+ , OH^- ...) d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement, ce qui, dans le cas de l'eau, concerne sa basicité ou son acidité principalement.

Enfin, l'hydrolyse s'accompagnant de la formation de groupements polaires (X-OH), elle est susceptible d'engendrer un phénomène d'absorption d'eau différencié par fixation d'eau aux sites polaires créés [VER 98].

La résistance à l'hydrolyse est donc contrôlée par un ensemble complexe de paramètres. De plus, l'hydrolyse est un mécanisme de coupure de chaînes, mais par lequel la configuration des macromolécules est conservée : il s'agit en fait d'un mécanisme de dégradation localisée. En revanche les sites de dégradation constituent des défauts qui sont autant de zones propices au développement de ruptures prématurées [PAB 80].

2.1.1.3 Vieillissement par endommagement osmotique.

L'endommagement osmotique est observé lorsque les trois conditions suivantes sont rassemblées [VER 83]: d'une part, immersion dans l'eau, d'autre part, présence de petites molécules organiques et enfin, présence de microvides préexistants ou résultant de l'endommagement par effet de l'absorption d'eau et de la température. En ce qui concerne la seconde condition, les petites molécules peuvent être le produit d'une dégradation hydrolytique ou d'une mauvaise réticulation de la résine thermodurcissable. Ce phénomène a en particulier été observé dans le cas de composites à matrice de polyester insaturé (coques de bateaux).

Lorsque ces trois conditions sont réunies, les microvides préexistants deviennent des micropoches d'eau, puis des micropoches de solutions de petites molécules organiques dans l'eau qui se traduisent par l'apparition de cloques. Par suite, se développe une pression osmotique à la surface des micropoches du fait du gradient de masse moléculaire créé. Si cette pression dépasse la valeur critique au delà de laquelle une rupture apparaît, alors se déclenche un phénomène de fissuration au sein du polymère (**fig.2-7**). MORTAIGNE [MOR 94] a d'ailleurs mis en évidence que les chaînes pendantes présentes dans le réseau après réticulation sont les points les plus sensibles à l'hydrolyse et donc au phénomène d'endommagement osmotique car l'hydrolyse en extrémité de chaîne permet la mise en solution immédiate d'une petite molécule.

En ce qui concerne les matériaux composites, le vieillissement par endommagement osmotique semble être localisé surtout au niveau de l'interface fibre-matrice et entraîner des décohésions interfaciales [WYA 69].

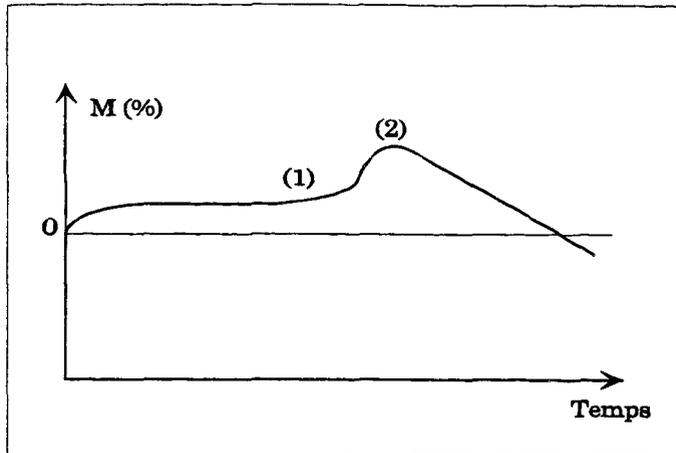


Figure 2-7 : Allure de la courbe de variation de masse d'un polymère subissant une fissuration osmotique : (1) Amorçage des fissures, (2) Coalescence du réseau de fissures et libération de l'eau [VER 97].

Le vieillissement hydrothermique des matériaux composites peut donc générer des modifications de comportement multiples à la fois réversibles (plastification de la matrice, gonflements différentiels dus à la cinétique de diffusion) et irréversibles (hydrolyse et microfissuration de la matrice, endommagement de l'interface fibre-matrice et des fibres).

Ces modifications sont contrôlées par de nombreux paramètres : ainsi, si la structure chimique de la matrice semble influencer à la fois la solubilité de l'eau et la sensibilité à l'hydrolyse, d'autres facteurs comme le degré de réticulation de la matrice, le taux de porosité et la qualité de l'interface fibre-matrice du composite restent toutefois des paramètres déterminants dans les mécanismes d'endommagement par diffusion d'eau.

On notera qu'en pratique les structures en composite peuvent être amenées à subir un vieillissement hydrothermique tout en supportant des charges mécaniques. On parle alors de vieillissement par fissuration sous tension (ou fissuration sous contrainte dans un environnement donné).

2.1.2 Vieillessement par fissuration sous tension.

2.1.2.1 Approche générale du phénomène.

La fissuration sous tension peut intervenir pour des composites à matrice thermodurcissable ou thermoplastique, sous contraintes externes ou internes dans l'eau, mais aussi dans de nombreux liquides organiques. Ce phénomène a été observé pour la première fois dans les années 60 sur des plastiques non renforcés, et on le décrivait alors comme une rupture prématurée du polymère provoquée par l'action combinée d'une contrainte et d'un milieu dit actif sans lequel aucun endommagement n'apparaîtrait. De telles ruptures sont difficiles à prévoir et peuvent être catastrophiques (fig.2-8 et 2-9).

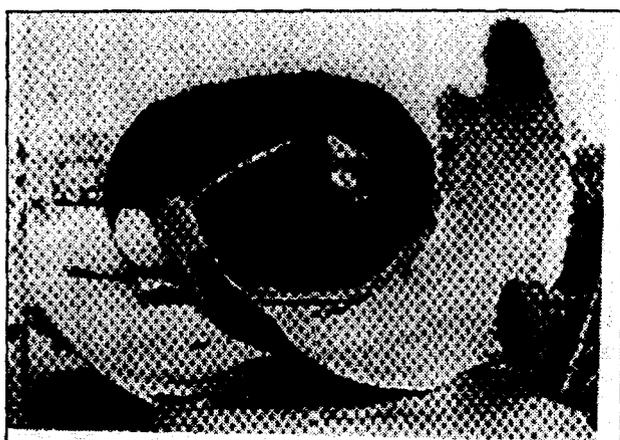


Figure 2-8 : Restes d'un réservoir en composite après rupture par fissuration sous tension [PRI 89]

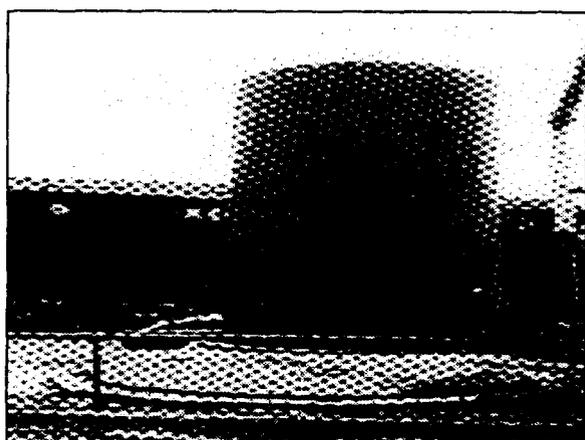


Figure 2-9 : Base d'un réservoir en composite après rupture par fissuration sous tension et un réservoir resté intact en second plan [PRI 89].

Dans le cas des résines thermodurcissables renforcées fibres de verre, des travaux ont été engagés portant sur l'étude des phénomènes mis en jeu lorsque de telles structures sont soumises aux actions simultanées d'un environnement et d'un chargement définis (fig.2-10) [MÉN 79] : ces analyses concernent l'application d'une sollicitation donnée (traction, flexion en fluage ou en fatigue...) sur des résines renforcées fibre de verre (unidirectionnels, multicouches...) en immersion totale ou partielle dans un milieu défini (eau déminéralisée, acidifiée..) et selon des conditions particulières (niveau de chargement, température d'essai...), et les phénomènes conduisant à l'endommagement final sont d'une part complexes car tributaires de nombreux paramètres, et d'autre part caractéristiques d'une situation particulière qu'il serait dangereux de vouloir généraliser.

Ainsi, si certains travaux considèrent comme établi que la cause première de la fissuration sous tension est la perte de résistance par fissuration sous tension des fibres de verre [NOR 79], écartant ainsi toute hypothèse de décohésion ou déchaussement de fibres, d'autres études n'excluent pas la responsabilité importante de la matrice [MAR 82] et de l'interface fibre-matrice dans les mécanismes d'endommagement [JON 83] [SHE 86].

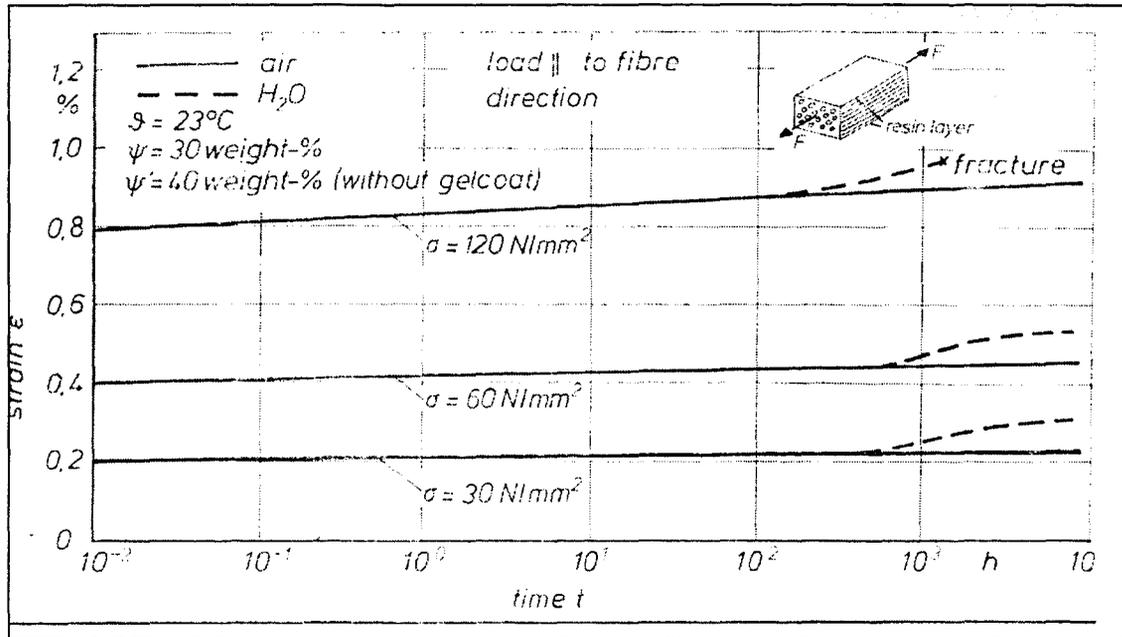


Figure 2-10 : Courbes de fluage d'un composite unidirectionnel verre/résine dans l'air et dans l'eau à 23°C pour différents niveaux de contrainte [MEN 79].

Cette responsabilité de la matrice et de l'interface fibre-matrice semble pourtant s'énoncer naturellement puisque les fibres étant protégées de l'environnement par la matrice, un contact direct milieu-fibre dépend bien à la fois du degré de perméabilité de la matrice à la diffusion du milieu et de la capacité de la matrice et de l'interface fibre-matrice à résister à une fissuration prématurée. Or l'absorption d'eau par les matériaux composites entraîne, comme on l'a vu, la formation de zones d'affaiblissement, de microcavités et microfissures au sein de la matrice et de l'interface fibre-matrice que ce soit :

- par vieillissement physique à savoir par plastification de la matrice, par gonflements différentiels de diverses natures, par absorption d'eau par les hétérogénéités de la matrice et de l'interface fibre-matrice.
- par vieillissement chimique c'est à dire par dégradation hydrolytique localisée de la matrice et des liaisons interfaciales.
- par vieillissement osmotique.

Ainsi du fait de ces sources de concentrations de contraintes que sont les zones d'endommagement et par l'application d'une contrainte mécanique supplémentaire même faible la contrainte de rupture pourra être atteinte, accélérant le processus de fissuration au sein de la matrice et de l'interface fibre-matrice. Le transport de l'eau vers les fibres de verre est en conséquence facilité.

Mais si ce phénomène de fissuration dans le cas des matrices thermoplastiques repose principalement sur des mécanismes d'amorçage et de croissance de zones de cavitation bien définies appelées «craquelures» ou "craze", qui après rupture forment des

fissures, il semble bien moins compris en ce qui concerne les thermodurcissables même si ces derniers sont tout aussi sensibles au problème.

Certains chercheurs [YAM 80] ont, en effet, discuté le fait que la propagation de craquelures soit responsable du développement de fissures dans les thermodurcissables et ont conclu que ce développement se produit davantage par un mécanisme d'écoulement en cisaillement. Un débat considérable s'est d'ailleurs engagé pour savoir si le crazing ne se produit effectivement que dans les thermoplastiques, d'autant plus qu'il n'a jamais été observé de manière significative dans les thermodurcissables et que les seules observations réelles ont été faites dans des cas plutôt spécifiques comme dans l'étirage de films fins, dans des résines sous réticulées dont le comportement approche davantage celui des thermoplastiques.

De même, DONALD et KRAMER [DON 82] ont montré que, même dans les thermoplastiques, il y a transition du crazing vers un écoulement en cisaillement lorsque la distance entre les enchevêtrements physiques diminue en dessous de 20 nm. Par opposition au crazing, l'écoulement en cisaillement met en jeu une déformation à volume constant ; mais s'il semble plus logique de le définir comme le mode principal de déformation dans les thermodurcissables du fait de la présence de liaisons covalentes fortes, qui limitent la mobilité du réseau à température ambiante, les preuves expérimentales de son existence sont souvent indirectes.

En l'état actuel des choses, en faisant abstraction des éventuels mécanismes explicitant la genèse des fissures au sein des résines thermodurcissables, on retiendra donc que la résistance à la fissuration sous tension d'une structure composite est non seulement contrôlée par la diffusion du milieu à travers la matrice jusqu'aux fibres de verre mais également par l'endommagement de la matrice et de l'interface fibre-matrice.

D'autre part, il est important de noter qu'il n'existe pas de mécanisme d'endommagement « type » attribué au phénomène de fissuration sous tension des matériaux composites à matrice thermodurcissable, car les interactions complexes développées entre les mécanismes d'endommagement de la matrice, des fibres de verre et de l'interface fibre-matrice concernent une structure donnée soumise à des conditions données : certains s'interrogent d'ailleurs sur la validité de prédire la durabilité d'une structure soumise à de faibles déformations à partir d'essais accélérés réalisés à fortes déformations [JON 83], des modifications de mécanismes ayant pu être, en effet, observées.

Le processus de ruine des matériaux composites par fissuration sous tension est donc géré par de nombreux paramètres dont la compréhension est fondamentale : elle peut conduire en effet à l'amélioration des matériaux composites en terme de résistance à la fissuration sous tension. Ainsi, le mode dominant de rupture peut-il être attribué à la rupture des fibres de verre mais également à celle de la matrice et de l'interface fibre-matrice ou encore à une interaction de ces processus. Au delà des paramètres extérieurs qui contrôlent de manière à la fois évidente et complexe la propagation de l'endommagement, à savoir la température du milieu aqueux et l'intensité des contraintes appliquées, qui seront traités ultérieurement (§ 2.2.4.2.), nous nous attachons ici aux

influences des paramètres de structure du matériau composite : la matrice, la fibre de verre et l'interface fibre-matrice.

2.1.2.2 Influence de la structure du matériau composite.

A partir d'analyses fractographiques de nombreux matériaux composites unidirectionnels à matrice thermodurcissable renforcée fibres de verre, il a été observé que le mécanisme de rupture par fissuration sous tension en milieu acide met en jeu dans tous les cas une propagation de fissures à travers les fibres, perpendiculaire à la direction des fibres (**fig.2-11**). Or les mécanismes de ruptures dans l'air de ces structures composites, influencés par la qualité interfaciale, mettent en jeu quant à elles des décohésions et déchaussements de fibres de verre (**fig.2-12**).

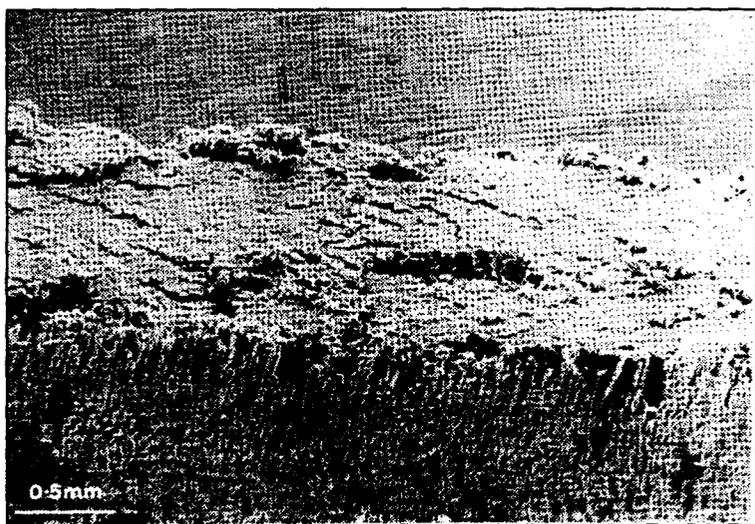


Figure 2-11 : Faciès de rupture par fissuration sous tension produite par fissuration perpendiculaire à l'axe des fibres dans un composite UD (Milieu : 0.6N HCl, $K_I = 4.8 \text{ MNm}^{-3/2}$) [PRI 89].



Figure 2-12 : Faciès de rupture dans l'air produite par la progression de la fissure perpendiculairement à l'axe des fibres dans un composite UD (décohésions et déchaussements) [PRI 89].

A partir de ces observations, un premier modèle qualitatif de la propagation de fissure sous fissuration sous tension a été défini [HOG 80] (fig.2-13): il postule que la rupture se produit sous des contraintes si petites que les concentrations de contraintes en bout de fissures sont insuffisantes pour créer des décohésions. Ainsi, la propagation de fissure se réalise sur un plan unique, localement, jusqu'à ce que, soit la ruine du matériau intervienne, soit l'intensité des contraintes locales augmente suffisamment pour permettre une décohésion fibre-matrice. Dans ce modèle, on suppose donc, d'abord que la rupture spontanée de fibres résulte de leur affaiblissement par le milieu, et enfin que la rupture d'une fibre de verre s'accompagne instantanément de celle de la matrice immédiatement adjacente, exposant ainsi la fibre voisine à l'attaque du milieu. Depuis, ce modèle a été amélioré en tenant compte de l'influence des paramètres de structure du matériau composite (matrice, fibre et interface) sur le temps à la rupture en fissuration sous tension.

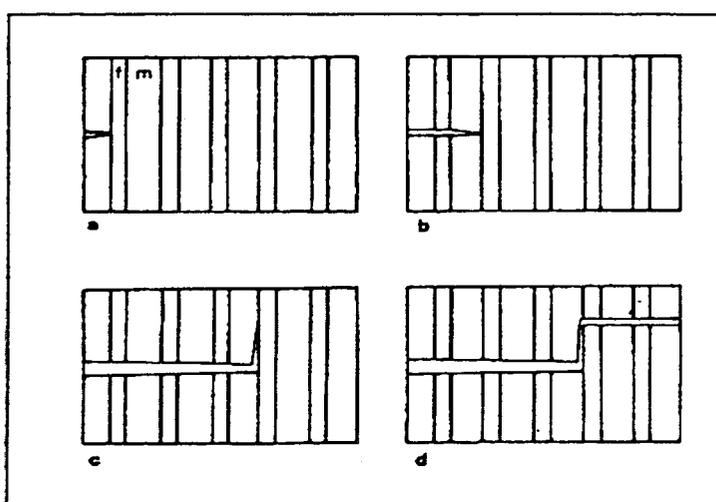


Figure 2-13 : Représentation schématique du mécanisme de propagation de fissure en fissuration sous tension [HOG 80].

- **Propriétés de la matrice**

Pour améliorer la résistance à la fissuration, un compromis apparaît nécessaire en terme de résistance à la rupture de la matrice [HUL 82]. Ainsi pour une matrice de faible résistance, l'amorçage d'une rupture de fibres peut aisément provoquer la rupture des segments de résine immédiatement adjacents, exposant alors les fibres voisines au milieu aqueux et à des concentrations de contraintes accrues. L'endommagement ne peut cependant pas être évité par l'emploi d'une résine de haute ténacité. Dans ce cas, en effet, une fois la première fibre rompue, HOGG et HULL suggèrent que la propagation de fissures est réalisée selon un mécanisme assisté par diffusion : les matrices de haute ténacité ont des coefficients de diffusion élevés permettant ainsi à l'eau d'être acheminée jusqu'aux fibres voisines [HOG 80].

D'autres travaux sont venus dans un premier temps conforter le modèle de HOGG et HULL [HUL 82] dans le sens où les propriétés mécaniques plutôt que la résistance chimique de la matrice semblent effectivement influencer directement la vitesse de propagation de la fissuration dans le composite. Des anomalies subsistent cependant concernant la proposition d'un mécanisme de rupture assisté par diffusion du milieu à

travers les matrices de haute ténacité : ainsi aucune des études fractographiques réalisées par PRICE et HULL n'a pu apporter la preuve de l'existence d'une fissuration assistée par diffusion [HUL 87].

En revanche, ces mêmes auteurs ont pu constater que sous une contrainte appliquée constante, les résistances de fibres individuelles sont généralement supérieures pour les systèmes composites à matrice de faible ténacité que pour les systèmes à matrice de haute ténacité : ils concluent ainsi que l'influence de la matrice en fissuration sous tension réside dans la façon dont la résine peut modifier les contraintes agissant sur les fibres en bout de fissures.

Ceci invalide donc le sentiment que la résistance à la rupture de la matrice est le paramètre dominant et conduit à conclure que la matrice contrôle le taux de fissuration durant la fissuration sous tension en modifiant les contraintes agissant sur les fibres. Cette action est réalisée par un écoulement limité de la matrice dans une couche mince parallèle aux fibres [HOG 90]. Ainsi les propriétés mécaniques de la matrice, qui devraient être optimisées pour assurer une bonne résistance à la fissuration sous tension, sont la contrainte de cisaillement τ et le module de cisaillement G_m de telle façon qu'en minimisant le rapport $\frac{\tau}{(G_m)^{1/2}}$ on peut minimiser les vitesses de fissuration en fissuration sous tension.

- **Propriétés de la fibre de verre**

La composition de la fibre de verre joue un rôle décisif sur la résistance à la fissuration sous tension. Ainsi sous flexion trois points en milieu acide (H_2SO_4 , $pH = 1$), le temps à la rupture de matrices therm durcissables renforcées de fibres de verre ECR est 3000 fois inférieur aux mêmes matrices renforcées fibres de verre E [VAN 91]. De même en fissuration sous tension, SPAUDE [SPA 87] a observé pour une matrice époxy renforcée verre ECR une propagation de fissure 3 décades plus lente par rapport à la même matrice renforcée verre E.

- **Propriétés de l'interface fibre-matrice**

Des analyses microscopiques [VAN 91] de plusieurs matrices renforcées de fibres de verre à ensimages variables, soumises à une déformation constante en flexion trois points et immergées dans une solution aqueuse acidifiée ($pH = 1$ à $50^\circ C$), ont révélé deux types de faciès de rupture selon la qualité de l'adhésion fibre-matrice. Lorsque l'adhésion fibre-matrice est faible, les fractographies présentent une surface de rupture irrégulière avec déchaussement de fibres ; en revanche lorsqu'elle est meilleure, la surface de rupture est nette. Ces fractographies sont semblables à celles obtenues dans le cas de ruptures résultant simplement d'un changement mécanique (sans effet d'environnement).

Ces observations posent le problème du choix de l'adhésion fibre-matrice : pour de fortes sollicitations mécaniques, les temps d'initiation de rupture sont trop courts pour permettre une réelle diffusion d'eau au sein du matériau et dans ce cas améliorer

l'adhésion fibre-matrice augmente le risque de rupture fragile. Des chutes significatives en terme de temps d'initiation et de rupture ont, en effet, été constatées [VAN 91] pour des matériaux à qualité interfaciale améliorée : le traitement des renfort avec un ensimage spécifique, formulé par une résine donnée, est susceptible de diminuer les temps de rupture dans des facteurs 3 à 10, et ce comparativement à l'utilisation d'un ensimage induisant une adhésion fibre/matrice faible.

Le processus de ruine des matériaux composites à matrice thermodurcissable renforcée fibres de verre soumis à l'action simultanée d'un milieu aqueux et de contraintes mécaniques est complexe. L'étude de ce processus implique la connaissance des mécanismes d'endommagement de chacun des éléments constitutifs du composite, à savoir des fibres de verre, de la matrice et de l'interface fibre-matrice. En pratique ces mécanismes interagissent et cette synergie peut exacerber les pertes de propriétés des matériaux composites : ainsi la perte de propriétés de la matrice peut affecter l'adhésion interfaciale.

Cette synergie des mécanismes d'endommagement reste encore mal identifiée, d'autant qu'elle est couplée à celle reliant les principaux paramètres que sont l'absorption d'eau et les contraintes appliquées : une diffusion seule de l'eau à travers le matériau ne suffirait pas à endommager aussi sérieusement le système, de même que l'application de contraintes faibles ne pourrait pas aboutir à une propagation de fissures aussi catastrophique. Cependant, l'amélioration de la durabilité des pièces et structures en composite peut être envisagée à travers la compréhension des points faibles des matériaux utilisés pour la fabrication du composite.

Enfin, la qualité de l'interface fibre-matrice semble se révéler un facteur d'endommagement à la fois déterminant et complexe.

2.2 FACTEURS D'ENDOMMAGEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES EN FISSURATION SOUS TENSION

On a vu que le vieillissement des composites sous contrainte en milieu aqueux faisait intervenir des phénomènes d'endommagement dus à l'absorption d'eau, à l'application de contraintes mécaniques à long terme et à la qualité de l'interface fibre-matrice. Il s'avère donc intéressant de s'attacher à quantifier et à mettre en évidence d'abord les influences séparées de chacun de ces trois facteurs d'endommagement avant de s'intéresser à leurs influences combinées et leurs synergies potentielles.

2.2.1 Absorption d'eau.

2.2.1.1 Conséquences sur les propriétés mécaniques d'une résine.

Certaines études [DEN 93] sur le vieillissement d'une résine époxy sous sollicitation combinée de l'humidité et d'une température élevée apportent des éléments de réponse quant à l'influence des effets hydrothermiques sur la modification des propriétés mécaniques : l'absorption d'eau engendre une baisse de la température de transition vitreuse T_g , approximativement de 8°C par % d'eau absorbée en poids, ce qui confirme le phénomène physique de plastification ; une diminution du module d'Young est également notée, variation reliée par les auteurs au phénomène chimique de coupures le long des chaînes macromoléculaires qui affectent la cohésion totale du réseau réticulé. Des analyses par IRTF montrent d'ailleurs que ces modifications sont accompagnées de la dégradation de l'agent réticulant.

Des nuances sont à apporter cependant quant aux variations de la T_g résultant de l'absorption d'eau de résine pure, car si classiquement au cours d'une immersion aqueuse la T_g varie de manière décroissante et réversible, d'autres phénomènes que la plastification, hydrolyse et post-cuisson, sont susceptibles d'intervenir selon la température d'immersion et la morphologie du réseau macromoléculaire. SCHUTTE [SCH 94] évoque ainsi l'exemple de deux échantillons de résine époxy ayant subi respectivement des expositions à l'eau à 20°C et 70°C jusqu'à saturation. A la température de 20°C , on peut affirmer qu'il y a eu plastification de la résine car après dessiccation la T_g retrouve sa valeur initiale. A 70°C , en revanche les mécanismes diffèrent et demeurent irréversibles : on observe une baisse de T_g jusqu'à une prise d'eau de 4.2% en poids, mais au delà la T_g se stabilise tandis que l'échantillon continue à absorber. Au-delà de 4.2% de prise d'eau, aucune plastification ne se produit mais à la place se crée une microfissuration qui permet en effet à l'eau de s'accumuler sans qu'il y ait d'interactions avec la résine. Les auteurs confirment cette interprétation d'un endommagement irréversible en observant qu'après dessiccation de la résine, la T_g reste inférieure à la valeur initiale mesurée avant vieillissement.

De la même manière, selon la température d'immersion, les propriétés mécaniques des résines peuvent être modifiées de façon réversible ou non. Ainsi lorsque la diffusion de l'eau induit une réaction de post-cuisson de la résine qui n'a pas atteint une réticulation

complète avant l'exposition aqueuse, après dessiccation celle-ci peut voir ses propriétés légèrement augmentées [WIM 89].

On réalise ici à nouveau l'importance de l'histoire hydrothermomécanique et de la morphologie du polymère sur l'absorption d'eau, et en conséquence sur l'amplitude et le degré de réversibilité des modifications des propriétés mécaniques. Selon l'état de contraintes régnant dans un composite, la nature et le degré d'endommagement consécutif à une exposition aqueuse peuvent en effet différer [ISH 74].

2.2.1.2 Conséquences sur les propriétés mécaniques des composites.

Les phénomènes susceptibles d'intervenir au cours de l'immersion aqueuse de composites ne sont pas différents de ceux qui concernent l'absorption d'eau des résines pures. Ainsi, de la même manière, les propriétés mécaniques des composites sont également affectées par la plastification, l'endommagement par hydrolyse et d'éventuelles réactions de réticulation ou de nouveaux arrangements moléculaires.

Cependant, des nuances sont à apporter compte tenu de la présence de fibres de renforcement et de l'interface fibre-matrice dont la participation active à l'absorption d'eau vient amplifier sensiblement les phénomènes mis en jeu [MAR 90][MOR 96]. Les composites absorbent, en effet, plus d'eau que les polymères non renforcés. Partant de ce constat, on peut donc naturellement penser que par rapport aux résines pures, les conséquences de l'absorption d'eau seront exacerbées, certains phénomènes apparemment inexistant apparaissant alors fortement et plus rapidement par l'apport supplémentaire d'eau au sein du composite. Ainsi GHORBEL [GHO 93] parle d'hydrolyse significative au delà de 4000 heures d'immersion aqueuse à 60°C pour des résines vinylester et de 2500 heures pour les mêmes résines renforcées de fibres de verre.

Il n'est donc pas évident de pouvoir prévoir le comportement d'un composite à partir des seules données de la résine pure ; il n'existe d'ailleurs pas de constante dans ce domaine. Ainsi si certains auteurs affirment que la Tg des résines renforcées est diminuée par l'absorption d'eau tout comme celles des résines non renforcées, en restant toutefois supérieure à celles de ces-dernières [DRO 69] [MIJ 83], d'autres études suggèrent que la Tg peut aussi bien augmenter que diminuer après l'addition d'une charge selon le degré d'agglomération des charges [LEE 77].

De la même manière, la connaissance des propriétés mécaniques résiduelles d'un composite pour une immersion aqueuse à une température et pendant une durée données ne permet pas de prévoir sa réponse mécanique pour une immersion aqueuse à une température différente. Ainsi selon les températures auxquelles sont réalisés les vieillissements aqueux, les comportements en terme d'absorption évoluent de même que leur conséquences sur le comportement mécanique du matériau. En ce sens, CHATEAUMINOIS et al [CHA 93] se sont intéressés aux effets d'un vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques instantanées d'un composite unidirectionnel verre-époxy (**fig.2-14**).

De manière générale, l'absorption d'eau par le composite a provoqué une perte de la résistance, σ_r et de la déformation à la rupture, ε_r en flexion. En revanche on notera que selon la température d'immersion, les modes et les caractéristiques d'affaiblissement différent (**fig.2-15**). Enfin, le module d'Young reste inchangé, ce que l'on interprète par le fait que dans de tels composites unidirectionnels renforcés fibres de verre, le module d'Young dans la direction des fibres est déterminé majoritairement par celui de la fibre.

	ε_r (%)		σ_r (MPa)		ε_r (%)		σ_r (MPa)	
Etat sec :	4.20		1350		-		-	
Température de vieillissement (°C)	Etat vieilli :				Etat vieilli et desséché :			
	ε_r (%)	perte (%)	σ_r (MPa)	perte (%)	ε_r (%)	perte (%)	σ_r (MPa)	perte (%)
30	3.40	19.05	1150	14.81	4.00	4.76	1300	3.70
50	3.40	19.05	1175	12.96	4.00	4.76	1275	5.56
70	3.50	16.67	1170	13.33	3.30	21.43	1100	18.52
90	2.85	32.14	1000	25.93	2.60	38.01	900	33.33

Figure 2-14 : Caractéristiques en flexion trois points du composite verre/époxy sous les trois états «sec», «vieilli» (immersion aqueuse jusqu'à saturation à 30, 50, 70 et 90°C) et «vieilli et desséché» (immersion aqueuse suivie d'un étuvage jusqu'à retour à masse constante) [CHA 93].

Température de vieillissement	Caractéristiques des pertes de propriétés	Mode d'endommagement
30 et 50 °C	-réversibles après dessiccation	endommagement en compression : -très rapide -localisé en dessous du nez de la charge
70 °C	-irréversibles après dessiccation	mode mixte : -un endommagement en traction précède un endommagement en compression
90 °C	-irréversibles après dessiccation	endommagement en traction : -progressif -apparaissant du côté de l'échantillon qui travaille en traction

Figure 2-15 : Evolution du mode d'endommagement sous flexion trois points du composite verre/époxy après vieillissement hydrothermique (30, 50, 70 et 90°C) [CHA 93].

Les mêmes auteurs ont ensuite également tenté de corrélérer la dégradation des mêmes composites sous vieillissement hydrothermique à leur performances en fatigue statique en flexion. Comme pour le comportement mécanique instantané, un changement du mode d'endommagement selon la température d'immersion est observé (**fig.2-16**).

	Caractéristiques des pertes de propriétés d'endurance	Mode d'endommagement
Etat sec	****	-en compression, identique à celui observé lors des tests instantanés -en traction, lorsqu'une feuille d'acier est insérée entre le nez de la charge et l'échantillon
Etat vieilli		
30 et 50°C	-rapides -réversibles -indépendantes de la $T_{immersion}$	-en compression, identique à celui observé lors des tests instantanés
70°C	-progressives -irréversibles -dépendantes de la $T_{immersion}$	-majoritairement en traction, de manière similaire aux tests instantanés
90°C	-rapides -irréversibles -dépendantes de la $T_{immersion}$	-en traction, catastrophique, mais aucune preuve visuelle de mode en compression

Figure 2-16 : Evolution du mode d'endommagement en fatigue statique du composite verre/époxy sous les trois états «sec», «vieilli» et «vieilli et desséché»[CHA 93].

Deux modes d'endommagement sont en compétition pour la fatigue statique :

- le mode de «traction», pour lequel un endommagement progressif apparaît du côté de l'éprouvette travaillant en traction, qui peut être relié à la rupture différée des fibres de verre et à la fissuration de la matrice, et pour lequel les pertes de propriétés sont irréversibles et dépendantes de la température d'immersion,
- le mode de compression, pour lequel apparaît un endommagement drastique localisé du côté de l'éprouvette travaillant en compression (sous la panne), qui peut être relié au comportement de microflambage des fibres dans la matrice époxy viscoélastique et pour lequel les pertes de propriétés mécaniques sont réversibles et indépendantes de la température d'immersion.

Une exposition à l'eau à des $T_{immersion}$ de plus en plus élevées entraîne une modification des mécanismes d'endommagement qui évoluent d'un mode en compression vers un mode en traction.

Par conséquent, il est important de préciser que les données de fatigue à des températures de vieillissement basses ne peuvent pas être prévisibles à partir des données à hautes températures. A la $T_{immersion} = 90^{\circ}\text{C}$, il y a en effet changement de mécanisme d'endommagement relié à la transition d'un endommagement en traction progressif vers un endommagement en traction drastique. De plus, à cette température est associée une perte irréversible des propriétés mécaniques instantanées, or des analyses viscoélastiques du matériau desséché montrent qu'aucune attaque chimique du réseau époxy ne s'est produite pendant l'immersion dans l'eau. Les défauts induits hydrothermiquement sont alors supposés être principalement reliés à l'endommagement des fibres et interfaces à $T_{immersion}$ élevées.

Dans le cas des composites tout comme dans celui des résines non renforcées, l'absorption d'eau engendre la modification de la réponse mécanique du composite à court et à long terme. La nature de cette modification dépend des phénomènes mis en jeu : plastification, hydrolyse, réticulation et microfissuration de la matrice, endommagement de l'interface fibre-matrice et des fibres.

On retiendra que, durant l'immersion aqueuse des matériaux composites, l'interface fibre-matrice joue un rôle prépondérant : les décohésions fibre-matrice résultant de l'endommagement de l'interface affectent de manière significative les cinétiques d'absorption d'eau ainsi que les propriétés mécaniques des composites.

Enfin, un paramètre fondamental quant aux conséquences de l'absorption d'eau sur le comportement mécanique des composites est l'histoire hydrothermomécanique du matériau : selon la température à laquelle s'effectue la diffusion de l'eau et selon l'état de contraintes présent dans le matériau, les modes d'endommagement diffèrent, modifiant ainsi les caractéristiques des pertes de propriétés mécaniques (réversibilité...).

2.2.2 Contrainte mécanique permanente.

D'un point de vue technologique, la connaissance du comportement à long terme des matériaux composites soumis à un chargement mécanique donné est déterminante car de nombreuses applications industrielles impliquent des chargements mécaniques permanents (fluage), cycliques ou répétés (fatigue). Ainsi à long terme et pour des amplitudes de contraintes qui peuvent être bien inférieures à la limite d'élasticité, une rupture prématurée du matériau peut survenir. Or si la réponse à long terme de matrices polymères et de fibres est raisonnablement bien comprise, celle des composites reste moins bien connue et étudiée, ce qui pénalise l'exploitation de leur potentiel.

2.2.2.1 Notion d'endommagement

De manière générale les données issues des essais de fluage ou fatigue sont transposées sous forme de courbe de durée de vie (**fig.2-17**), qui donne la durée de vie, portée en abscisse et exprimée en temps ou en nombre de cycles, en fonction de l'amplitude de la contrainte. Ces courbes présentent souvent, mais pas nécessairement, une asymptote horizontale, appelée limite d'endurance, limite en dessous de laquelle aucune rupture en fatigue n'est censée apparaître. Il faut préciser que l'endommagement sous chargement mécanique peut être non seulement défini en terme de rupture mais aussi en terme d'efficacité fonctionnelle considérée selon des critères donnés tels une perte de la

résistance, de la rigidité. Souvent choisit-on un niveau de perte à partir duquel l'endommagement du matériau est irréversible et où il est encore possible d'identifier le mécanisme initial de dégradation.

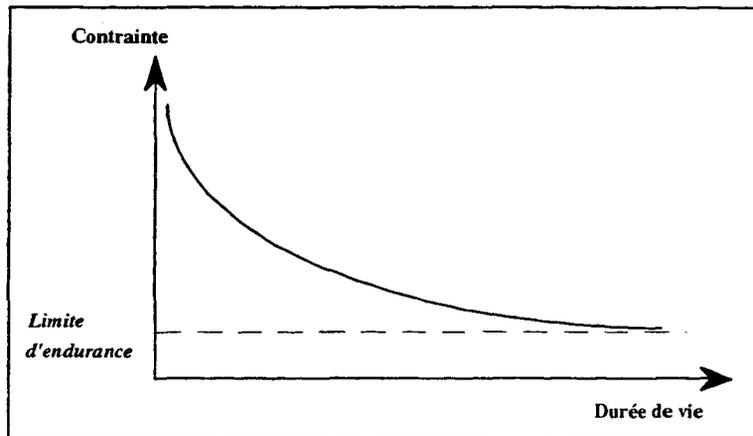


Figure 2-17 : Courbe de Whöler.

Si ces courbes sont largement utilisées, la définition de la durée de vie à partir de la seule expression du temps ou du nombre de cycles de sollicitation à rupture reste cependant insuffisante. L'endommagement en fluage et en fatigue résulte, en effet, d'un ou de plusieurs mécanismes dont il est important de pouvoir identifier la progression au cours de la durée de vie. Ainsi l'analyse des processus d'endommagement par application d'un chargement mécanique des matériaux composites conduit à envisager le comportement des composites en terme de tolérance aux premiers défauts. Ces défauts ou hétérogénéités préexistants à l'essai de fatigue ou de fluage (§ 2.1.1.1.2) ou créés dès les premières mises en charges sont susceptibles, en effet, sous des conditions de chargement appropriés de se développer vers des fissures catastrophiques. Et c'est davantage sur cette capacité des polymères à résister à la propagation de fissures que se portera ici notre attention dans la mesure où il s'agit d'un paramètre déterminant dans la prévision du phénomène de fissuration sous tension et des ruptures différées.

D'autre part, si le comportement à long terme des polymères sous chargement mécanique semble suffisamment bien compris pour permettre d'établir de bons schémas de prévision du phénomène, de tels schémas nécessitent un niveau de compréhension plus approfondi pour des structures composites : du fait d'une structure hétérogène, dont les constituants ont chacun une réponse différente à l'application à long terme de sollicitations externes, le mécanisme d'endommagement n'est ni unique ni uniforme et tous les éléments de volume ne sont pas affectés également en résistance. En conséquence, le mode d'endommagement en fatigue des composites est complexe car il consiste en une combinaison d'événements discrets qui engendrera une réponse du matériau non uniforme. Pour la classe des composites qui nous intéressent particulièrement, c'est à dire les polymères renforcés de fibres de haut module, ces micro événements peuvent être classés de la manière suivante :

- Endommagements des constituants du composite : micro-fissuration, déformation plastique.

- Dégradation de l'adhésion entre chaque phase du composite : décohésion interfaciale, délaminage inter-plis pour les multicouches.

Si ces événements sont considérés, ici, individuellement, en pratique ils font partie d'une séquence d'événements intégrés dans une véritable relation de cause à effet. Il serait vain de vouloir réaliser une généralisation du développement de l'endommagement de tous les composites, car pour un même composite selon le type et le niveau de chargement, la vitesse de mise en chargement et bien d'autres paramètres, les mécanismes d'endommagement rencontrés peuvent différer. Certains auteurs se sont cependant penchés sur des cas précis, de manière à isoler les phénomènes et définir les mécanismes prépondérants selon les niveaux de chargement. TALJERA [TAL 87] propose ainsi pour les matériaux unidirectionnels sollicités en traction, des diagrammes d'endommagement qui permettent de décrire les courbes de Wöhler à partir des mécanismes d'endommagement (**fig.2-18**). Ainsi pour les amplitudes de déformation élevée, les fibres contrôlent le processus d'endommagement alors que pour les déformations faibles, ce sont la matrice et les interfaces qui gouvernent le comportement au matériau.

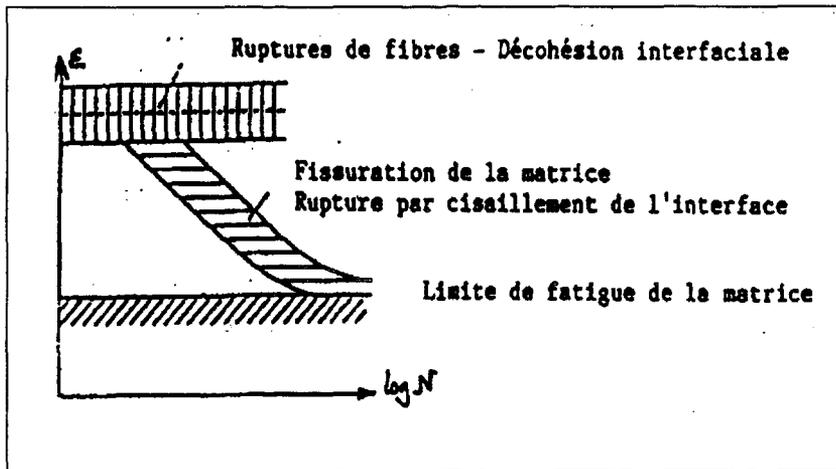


Figure 2-18 : Diagramme d'endurance [TAL 87].

Apparaissent ainsi les trois principaux facteurs influençant le développement de l'endommagement à long terme des composites à matrice thermodurcissable : la matrice (et notamment sa ténacité), les fibres (et leur orientation) et l'interface fibre-matrice.

2.2.2.2 Paramètres d'influence

- **Ténacité de la matrice**

FUJII et al [FUJ 94] ont analysé l'endommagement en fatigue dans l'air de plusieurs composites tissés de verre E / matrice polyester insaturé, différant par la ténacité K_{IC} de sa matrice. Ils concluent (**fig.2-19**) que les 4 composites ont pratiquement le même comportement en fatigue, excepté pour la matrice la plus tenace qui semble se démarquer légèrement.

Suite aux observations par microscopie électronique à balayage des échantillons sollicités, à 2 niveaux de contrainte situés de part et d'autre de la limite d'endurance (35%)

et correspondant à respectivement 40% et 30% de la résistance initiale en traction, les mêmes auteurs montrent que le développement de l'endommagement est effectivement influencé par le niveau de ténacité de la matrice : plus la matrice est tenace, plus la formation de fissures est difficile.

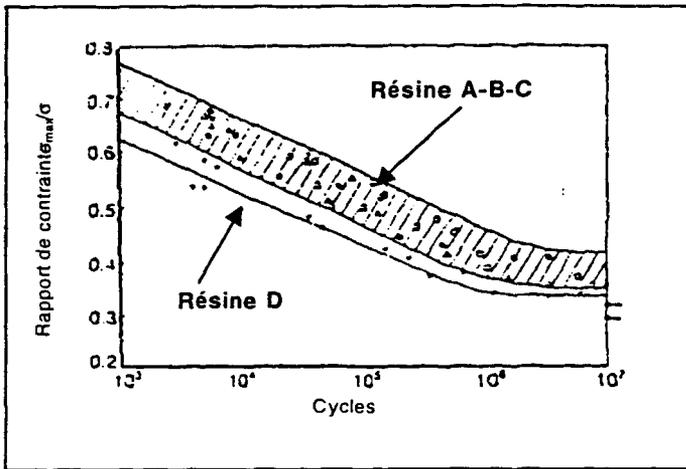
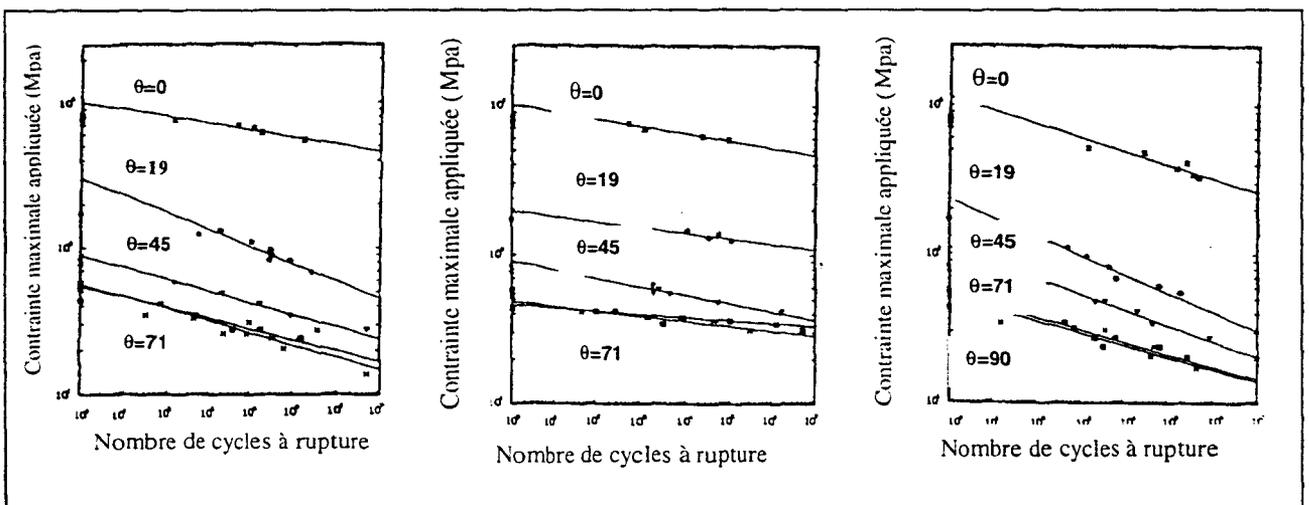


Figure 2-19 : Courbe de Wöhler de matrices thermodurcissables de composites renforcés fibres de verre : ténacité à la rupture croissante de A vers D [FU] 94].

- **Orientation des fibres**

Sur la base d'une étude du comportement en fatigue dynamique de composites multicouches unidirectionnels verre / époxy ELKADI et ELLYIN [KAD 94] proposent un critère de rupture en fatigue qui intègre à la fois les effets de l'angle d'orientation des fibres et de la valeur de $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ imposée. Il apparaît ainsi non seulement qu'un chargement en tension-compression ($R = -1$) réduit davantage les durées de vie en fatigue qu'un chargement en tension-tension mais aussi que les durées de vie sont affectées par l'orientation des fibres (**fig. 2-20**).



a) Cas de chargement $R=0$ b) Cas de chargement $R=0.5$ c) Cas de chargement $R=-1$

Figure 2-20 : Courbes de Wöhler (contrainte maximale appliquée en fonction du nombre de cycles à rupture) selon différents R (0, 0.5, -1) et différents angles (0,19,45,71,90°) d'orientation de fibres [KAD 94].

On peut observer, en effet d'une part que le comportement en fatigue est meilleur lorsque les fibres sont orientées dans le sens des contraintes appliquées, c'est-à-dire à 0° , et d'autre part que les pentes des courbes de durée de vie sont les plus faibles lorsque les essais sont effectués avec $R = 0$, et les plus importantes avec $R = -1$.

- **Interface fibre-matrice**

Le rôle de l'interface fibre-matrice en tant que facteur d'endommagement sera détaillé ci-après (§ 2.2.3.). Il convient cependant de rappeler ici que le comportement en fatigue et l'endommagement à long terme des pièces en composites est également affecté par la qualité interfaciale.

PABIOT et al [PAB 92] montrent ainsi que, selon le type d'ensimage, la durée de vie en fatigue peut être multipliée ou divisée par 30 et les énergies d'amorçage et de croissance de fissures peuvent varier jusqu'à 50%. Des observations au microscope électronique à balayage confirment par ailleurs la participation de l'interphase aux mécanismes d'endommagement : lorsque l'adhésion fibre-matrice est médiocre, des décohésions fibre-matrice se forment, puis coalescent pour donner naissance à des fissures qui se propagent.

En conclusion, si l'application d'une contrainte mécanique permanente constante ou cyclique engendre des pertes de propriétés de résistance ou de rigidité, elle affecte surtout la capacité des composites à résister à la propagation de fissures, que celles-ci préexistent (défauts) ou non.

2.2.3 Qualité de l'interface fibre-matrice.

2.2.3.1 Notion d'interface et d'adhésion fibre-matrice.

Il est désormais avéré que le renforcement des polymères par des fibres de haute rigidité et haute résistance conduit à une augmentation conséquente des performances mécaniques des matériaux ainsi obtenus. Cependant même si les propriétés de tels composites dépendent principalement de celles de la matrice et de la fibre de renforcement, leur nature hétérogène implique que les caractéristiques de l'interface fibre-matrice jouent un rôle important dans la définition de leurs propriétés. En conséquence, la compréhension du rôle de l'interface fibre-matrice et de l'influence de ses caractéristiques sont fondamentales pour la prévision des propriétés du composite.

Ainsi la résistance interfaciale, généralement évaluée par la résistance au cisaillement interlaminaire, permet de quantifier le transfert de contraintes de la matrice jusqu'à la fibre. Cette résistance interfaciale détermine le degré de contact intime et le niveau d'adhésion entre fibres et matrice. Cependant, s'il est désormais établi que le transfert de contraintes à l'interface est renforcé par l'utilisation d'agents dits de pontage et

cela particulièrement en milieu humide [VAU 72], les mécanismes en jeu restent obscurs. Actuellement, la compréhension du rôle des agents de pontage tente de dépasser le concept simple d'un lien chimique entre la fibre et la matrice du composite où l'on considère l'agent de pontage comme un pont reliant la fibre et la matrice à travers une chaîne de liaisons primaires (**fig.2-22**).

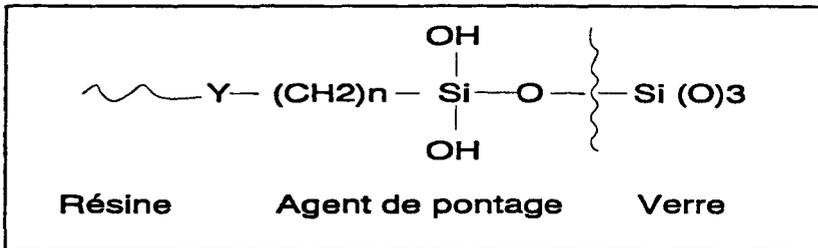


Figure 2-22 : Concept du lien chimique : réaction entre l'agent de pontage organosilane et la surface du verre.

En ce qui concerne les composites fibres de verre / résine époxy on suppose en effet théoriquement que les agents de pontage de type organosilane ($RSi(OR')_3$) peuvent réagir chimiquement à la fois avec le verre et la résine époxy. ISHIDA et KOENIG [ISH 78] confirment d'ailleurs par des études spectroscopiques infrarouge que les groupes silanols des agents de pontage de type vinyltriéthoxysilane (VTES) réagissent effectivement à la surface du verre avec des particules de silica, et finalement attribuent des pics d'absorption à 1170 et 1080 cm^{-1} aux vibrations antisymétriques d'élongation de la liaison siloxane Si-O-Si, produit de la réaction de condensation entre le groupe silanol SiOH du verre et de l'agent de pontage. Cette liaison Si-O-Si est stable à l'air et à la vapeur d'eau mais hydrolysable par de l'eau liquide à 100°C [STA 68]. D'autre part, bien que l'agent silane possède trois groupes silanols réactifs par molécule, l'espacement des sites réactifs à la surface du verre est tel qu'au maximum un seul groupe silanol par molécule peut se lier à la surface. De la même manière LIAO [LIA 89] a étudié enfin la réaction entre un agent de pontage de type aminosilane et une résine époxy par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et attribue la bande d'absorption à 1640 cm^{-1} à la présence d'une liaison amide formée entre l'amine de l'agent de pontage et le groupe carbonyle de la résine.

D'autres auteurs considèrent cependant que ce concept théorique d'une interaction chimique de l'agent de pontage avec le verre et la résine ne rend pas suffisamment compte du phénomène d'adhésion fibre-matrice car il ne permet pas d'expliquer, entre autres, pourquoi sont notées des augmentations d'adhésion entre des matrices non réactives comme des polyoléfinés et des charges inorganiques pour lesquelles aucune liaison chimique avec l'agent de pontage n'est possible : SCHRADER et CHIANG [SCH 67] ont été d'ailleurs parmi les premiers à mettre en évidence, par des expériences de déposition de solutions aqueuses d'agent de pontage sur la surface d'un verre, une structure multicouche plus compliquée formée de trois couches de densité de réticulation et de stabilité hydrolytique différentes, couches dont on ne comprend pas encore totalement les rôles dans l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice, mais dont est suggérée l'influence sur les propriétés de l'interface (**fig.2-23**). Ces observations sont à l'origine du concept d'interphase fibre-matrice, véritable zone tridimensionnelle existant entre la fibre et la matrice. Ce concept intègre bien l'idée que l'interaction entre la matrice et la surface de la fibre ne se limite pas à une liaison plane, mais que cette région d'interaction peut s'étendre dans la matrice [THE 87].

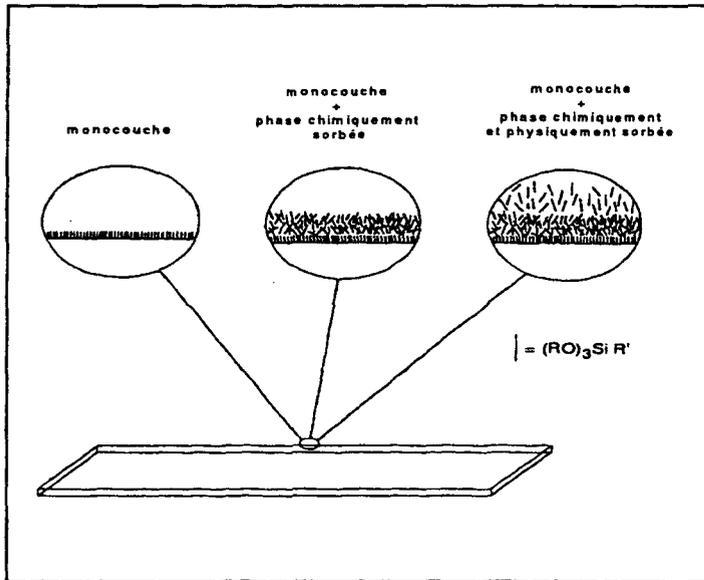


Figure 2-23 : Représentation de la morphologie dite en trois phases d'un agent de pontage déposé à partir d'une solution aqueuse [SCH 67].

Après déposition d'une solution aqueuse d'agent de pontage type aminosilane sur la surface d'un verre, SCHRADER et al ont pu observer ainsi (**fig. 2-23**):

- une première phase ou monocouche chimiquement liée à la surface du verre par des ponts siloxanes $\text{Si}_{\text{verre}}\text{-O-Si}_{\text{agent}}$. Cette couche possède une haute densité de réticulation par réaction de condensation intermoléculaire (pontages siloxanes $\text{Si}_{\text{agent}}\text{-O-Si}_{\text{agent}}$ entre agents de pontage) et reste stable même après exposition prolongée dans de l'eau chaude. De plus les groupes amines situés en extrémité des agents de pontage sont libres. Cette couche correspond donc à l'adsorption chimique non pas de monomères silanes comme le prévoit la théorie de la liaison chimique mais d'un polymère type polysiloxane.
- une phase intermédiaire dite chimiquement adsorbée grâce à un réseau de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre groupes amines des agents de pontage et groupes silanols du verre. Sa densité de réticulation est plus faible que celle de la monocouche et cette couche médiane est instable par immersion dans de l'eau bouillante.
- une phase externe dite physiquement adsorbée qui contient de l'agent de pontage sous forme libre. La densité de réticulation étant ici la plus faible cette dernière phase sera immédiatement rincée par immersion dans de l'eau froide ou chaude et les fonctions amines des agents de pontage sont libres.

En raison de sa faible densité de réticulation, la dernière couche externe de la structure morphologique du dépôt d'agents de pontage sur la surface du verre (**fig.2-23**) pourra se « mélanger » avec la résine pendant la mise en oeuvre du composite : on parle alors d'interdiffusion de la résine et de l'agent de pontage. Selon certains [SUN 82] c'est ce degré d'interpénétration de la résine avec l'agent de pontage qui influence fortement l'adhésion et la formation d'un réseau interpénétrant nécessaire à l'obtention d'une adhésion optimum. On montre d'ailleurs que si , après un traitement thermique, une augmentation de la densité de réticulation du réseau formé par les agents de pontage sur la

surface du verre peut améliorer la force d'adhésion, en revanche ce même réseau complètement réticulé voit sa force d'adhésion dramatiquement chuter du fait de l'incapacité de la résine à réaliser une interdiffusion dans le réseau. Néanmoins cette notion d'interpénétration reste assez floue, notamment pour ce qui est du type d'interaction entre la matrice et l'agent de pontage : liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals ? Il semblerait tout de même, au regard des cas où ce mécanisme d'interpénétration a été évoqué, qu'il soit associé aux matrices n'ayant pas la possibilité de réaliser de véritables couplages chimiques avec l'agent de pontage et faisant preuve davantage d'une compatibilité physique avec ce dernier [CHE 93].

Au delà, d'autres théories ont encore été avancées afin d'expliquer de quelle manière l'agent de pontage améliore les propriétés interfaciales. Celles-ci font appel à d'autres notions telles la capacité de mouillage [ZIS 63] : on considère ici qu'une bonne adhésion fibre-matrice nécessite avant tout un bon mouillage de la fibre par la résine, mouillage contrôlé par la viscosité de la résine et les tensions de surfaces créées à l'interface fibre-matrice, et qu'en théorie par une telle adsorption simplement physique on pourrait assurer une force d'adhésion suffisante. En pratique, cette théorie peut justifier, en effet, que l'on puisse constater expérimentalement une adhésion fibre-matrice de composites en milieu sec plus grande pour des fibres non traitées que pour des fibres traitées par des agents de pontages. LAIRD et NELSON [LAI 63] montrent en outre que les traitements d'agent de pontage généralement utilisés pour les fibres de verre inhibent davantage qu'elles n'améliorent le mouillage des résines. Les mêmes auteurs font remarquer par ailleurs que si une résine époxy s'adsorbe médiocrement à la surface de fibres de verre traitées avec un agent de pontage de type aminopropylsilane, en revanche la durée de vie interfaciale en présence d'eau est alors 200 fois supérieure à celle des fibres non traitées. Ce sont là les limites de cette théorie qui ne permet pas d'englober par le simple concept d'adsorption physique la notion d'adhésion interfaciale.

Enfin, ERICKSON et al [ERI 64] émettent, quant à eux, l'hypothèse que, pendant la mise en oeuvre du composite, les agents de pontage sont capables de désactiver certains composants du mélange liquide de résine nécessaires à une cuisson complète du polymère, et qu'ainsi, à proximité de la surface du verre, une couche de résine d'épaisseur variable pas totalement ou faiblement réticulée et plus souple peut se former et permettre alors une meilleure relaxation des tensions interfaciales. Là encore, la théorie reste insuffisante lorsque l'on fait intervenir un milieu humide ; elle peut cependant s'avérer utile dans le cas de composites à fibres insensibles au milieu humide, telles que les fibres de carbone.

Bien d'autres théories ont été développées : elles s'appuient, par exemple, sur la théorie précédente qui permet d'établir les propriétés de relaxation de la zone interfaciale, et afin de pallier les insuffisances de cette théorie en milieu humide, proposent un mécanisme de liaisons hydrolysables réversible entre l'agent de pontage et la surface des fibres de verre [PLU 63]. Ainsi en présence d'eau, les liaisons entre agent de pontage et fibres de verre, se cassant et se reformant de manière réversible, peuvent assurer une relaxation des contraintes sans engendrer aucune perte d'adhésion. Une liaison siloxane hydrolysable est en effet plus bénéfique qu'une liaison covalente résistante à l'hydrolyse : selon PLUEDDEMANN, une interface qui se protégerait efficacement contre l'action de l'eau serait celle qui permettrait à l'équilibre de se réaliser à chaque instant.

En somme, il apparaît que de nombreuses explications sont possibles quant aux phénomènes régissant l'adhésion fibre-matrice des composites, mais que toutes ont été justifiées sur des cas spécifiques et en nombre limité sans aucun caractère d'universalité. Dans l'état actuel des choses, il semble encore difficile de conclure, même si de manière générale la théorie simple de la liaison chimique reste celle communément retenue. Ne perdons pas de vue cependant que ce concept, d'une part, simplifie la morphologie du film d'agents de pontage et, d'autre part, il écarte toute possibilité que la structure de la matrice soit modifiée par la présence d'agents de pontage.

Cependant, même si l'on a pu montrer par des théories diverses que les agents de pontage participent largement à l'adhésion fibre-matrice et cela particulièrement en milieu humide, il ne s'agit pas des seuls composants déposés à l'interface : ils entrent dans un mélange complexe appelé ensimage. Les filaments de verre nus directement issus de la filière sont en effet inutilisables en l'état pour de nombreuses raisons :

- l'absence de cohésion entre les filaments qui s'oppose à la constitution du fil proprement dit.
- la sensibilité du verre à l'abrasion, d'abord sur lui-même puis lors des contacts avec des surfaces solides dans les transformations postérieures au fibrage, notamment lors de la mise en oeuvre.
- la sensibilité à l'attaque à l'eau.
- la création de charges électrostatiques par frottement sur d'autres corps.

Pour corriger ces défauts et conférer de nouvelles propriétés en fonction des procédés de transformation utilisés et des applications et marchés visés, est donc déposé sur la surface des filaments de verre un ensimage, dont la composition reste encore actuellement très complexe, et résulte souvent d'une démarche empirique. De manière simple, nous dirons que les principaux ingrédients sont [KNO 82], avec l'agent de pontage, des agents lubrifiants à base de cire pour empêcher tout endommagement des fibres par abrasion (en favorisant la répartition de l'ensimage sur le verre et en apportant une lubrification du fil), des agents filmogènes collants à base de polymère (acétate polyvinyle, époxy...) pour assurer l'intégrité, la raideur et l'imprégnation du fil, des agents antistatiques pour éliminer les problèmes de charges électrostatiques et un liant pour assurer la cohésion des filaments.

Malheureusement, il est souvent difficile d'expliquer la contribution de l'ensimage aux propriétés du composite en définissant séparément la fonction de chacun des nombreux constituants du mélange, ceux-ci étant susceptibles, selon certains auteurs, de réagir entre eux, voire d'avoir des effets antagonistes. La possibilité que l'agent de pontage puisse réagir également avec certains composés de l'ensimage a par exemple été émise après analyse spectroscopique aux rayons X in situ dans un composite résine époxy renforcée fibres de verre [THO 95]. Cette observation pose alors la question de savoir comment l'agent de pontage qui a réagi avec certains agents de l'ensimage, peut encore se lier avec la matrice et la fibre.

De plus, industriellement, il est peu probable que l'ensimage de la fibre soit appliqué dans les conditions idéales qui permettraient, par exemple, la formation de structures multicouches des agents de pontage et il est raisonnable de douter de l'uniformité d'application de cet ensimage à des vitesses de 2 à 4 km/min : le taux de recouvrement des fibres par l'ensimage peut en pratique être largement inférieur à 50 %. Le problème se pose donc de pouvoir faire le lien entre des théories qui s'attachent à justifier des mécanismes qui contrôlent l'adhésion fibre-matrice en présence d'agents de pontage et la réalité industrielle qui semble éloignée de ces concepts élaborés dans les conditions strictes de laboratoire.

2.2.3.2 Influence sur les propriétés du composite à sec

En réalisant des mélanges d'ensimage dit époxy-compatible avec une matrice époxy, DROWN et al [DRO 91] ont pu modéliser les propriétés de l'interphase fibre-matrice lorsque l'ensimage a interagi avec la matrice pendant la mise en oeuvre du composite. Le matériau ainsi obtenu présente une Tg inférieure (**fig.2-24 a**), un module d'Young en traction supérieur, une résistance en traction meilleure, une déformation à la rupture plus faible et une ténacité (énergie de rupture en traction) plus faible comparativement aux propriétés initiales de la matrice, c'est à dire un comportement globalement plus fragile. Le niveau d'adhésion fibre-matrice augmente en présence de cette interphase de ténacité plus faible (**fig.2-24 b**).

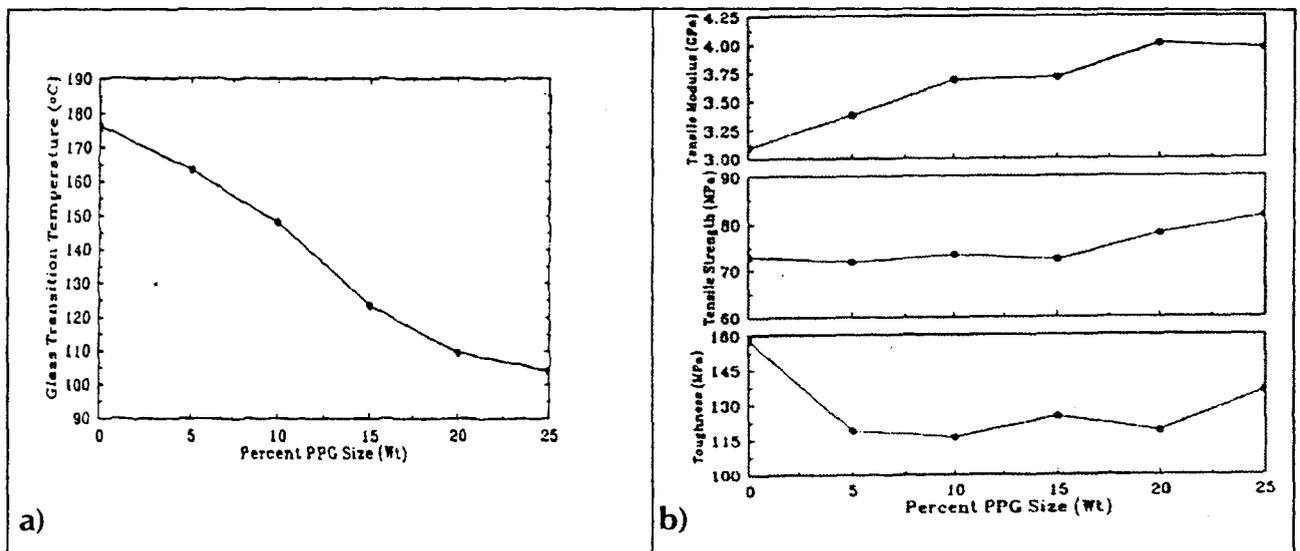


Figure 2-24- : a) Température de transition vitreuse en fonction du pourcentage en poids d'ensimage époxy ajouté au mélange stoechiométrique de matrice époxy.

b) Module de traction, résistance en traction et ténacité en fonction du pourcentage en poids d'ensimage époxy ajouté au mélange stoechiométrique de matrice époxy [DRO 91].

On peut donc considérer qu'il existe un gradient de propriétés selon la concentration de l'ensimage et de la matrice : plus on s'éloigne de la surface de la fibre, plus la quantité d'ensimage diminue jusqu'à ce que les propriétés de la matrice soient

atteintes. Le problème est qu'aucune méthode n'est actuellement disponible pour déterminer quantitativement une telle distribution dans une interphase réelle ; les valeurs obtenues peuvent servir néanmoins à encadrer le comportement de l'interphase fibre-matrice. Ces résultats confirment qu'une théorie de l'interaction chimique de l'adhésion est insuffisante pour rendre compte des effets de l'adhésion fibre-matrice sur les propriétés du composite mais qu'une meilleure approche du phénomène serait faite en considérant les propriétés spécifiques à la zone interfaciale.

Les mêmes auteurs ont d'ailleurs observé un changement du mode de rupture selon la qualité de l'interface, c'est-à-dire selon que les propriétés de l'interphase sont affectées par la présence d'un ensimage ou non (**fig. 2-25**). Ainsi, pour des composites époxy renforcé de fibres de verre non ensimées, sollicités en traction selon une direction parallèle à celle des fibres, est notée après amorçage de rupture d'une fibre, une décohésion fibre-matrice à l'endroit de la rupture de fibre. En revanche, si l'on modifie les propriétés de l'interphase par la présence d'un ensimage, on provoque alors un changement dans le mode de rupture : après leur amorçage au sein des fibres, les fissures se propagent vers la matrice car la déformation supplémentaire appliquée n'est pas absorbée par la décohésion interfaciale ; en effet l'interphase possède alors une ténacité plus faible que la matrice, la ténacité étant la capacité à absorber de l'énergie avant la rupture. Dès que les fissures ont dépassé la taille critique de rupture, le composite se rompt.

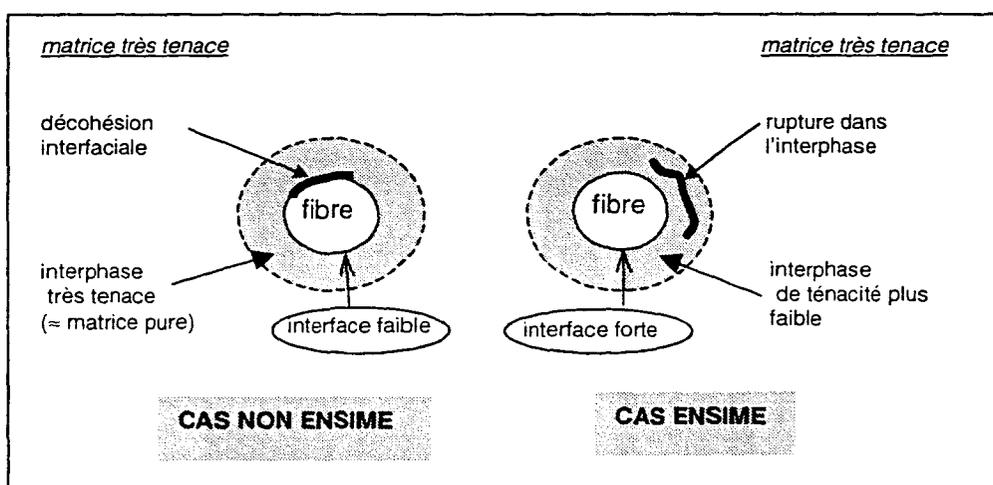


Figure 2-25 : Changement du mode de rupture selon la qualité de l'interface fibre-matrice ensimée et non ensimée.

Ce changement du mode d'endommagement selon la qualité interfaciale a également été constaté pour d'autres modes de sollicitations. Ainsi dans le contexte de la fatigue en flexion d'unidirectionnels [CHA 97], l'évolution de l'endommagement à partir de défauts créés dès les premiers cycles de fatigue (fissuration de la matrice, rupture de fibres) diffère selon la qualité de l'interface fibre-matrice. De la même façon lorsque l'interface est peu résistante, les contraintes induites en fond de fissure entraînent localement des décohésions fibre-matrice qui, par accommodation de surcontraintes, peuvent dans un premier temps différer la fissuration. Mais la croissance de telles zones d'endommagement interfacial augmente également la probabilité de ruptures de fibres : ainsi l'apparition de l'endommagement macroscopique est réalisé progressivement par la

multiplication délocalisée et la coalescence de fibres rompues jusqu'à ce qu'une section du matériau soit suffisamment affaiblie pour conduire à une fissuration macroscopique. En revanche, pour une interface résistante, l'absence de décohésion ne permettant pas accommodation de surcontraintes induites en fond de fissure, la propagation de l'endommagement à partir d'un défaut initial (rupture de fibre ou fissure matricielle) met en jeu une fissuration localisée selon un mode de type fragile.

On réalise ici la notion de résistance interfaciale optimale [QIN 97] : une résistance interfaciale trop faible engendre une perte de résistance par croissance de régions d'endommagement interfacial, mais une résistance interfaciale trop forte provoque une perte de résistance du composite par augmentation de concentrations de contraintes.

Enfin, si l'on s'attache plus particulièrement aux modifications des propriétés mécaniques à court terme du composite engendrées par celles de l'interface, KRAWCZAK [KRA 93] montre ainsi que le mode de sollicitation peut modifier le poids de la contribution de l'interphase fibre-matrice à la cohésion du matériau, la position relative des différents matériaux étudiés étant différente en cisaillement, traction, mode I, mode II. Ainsi des écarts maximums (fig.2-26) de l'ordre de 25 % sont observés en cisaillement interlaminaire, de 142 à 420 % en traction transverse selon la grandeur caractéristique choisie, 157 à 335 % en mode I respectivement sur les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures et 163 % en mode II.

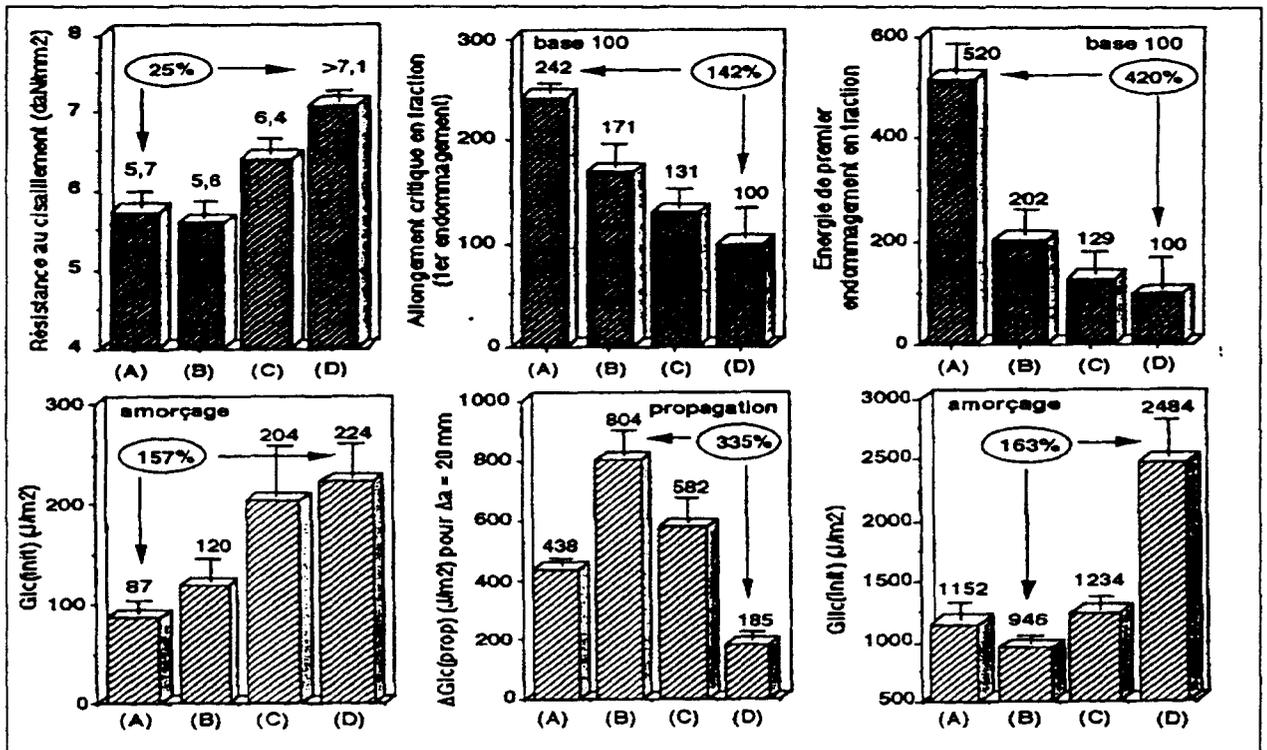


Figure 2-26 : Influence de la qualité de l'interface sur la cohésion du matériau. (A), (B), (C) ensimés et (D) non ensimé [KRA 93].

Cela permet de conclure déjà qu'en matière de caractérisation interfaciale, les essais de traction avec émission acoustique et de mécanique de la rupture permettent de différencier

les matériaux sans aucune ambiguïté contrairement aux méthodes macroscopiques conventionnelles ou aux méthodes microscopiques monofilamentaires de laboratoire pour lesquelles les écarts obtenus entre interfaces de qualités différentes sont peu significatifs (10 à 30%) compte-tenu de la dispersion des mesures (25 à 50%). On notera en outre également que l'ensimage des fibres de verre n'a pas nécessairement pour effet d'accroître les propriétés mécaniques du composite fabriqué. L'effet inverse est bien souvent obtenu en raison d'une part des rôles antagonistes des agents lubrifiants et des agents de pontage et d'autre part des défauts d'application des ensimages à la surface des fibres, déjà évoqués précédemment et générateurs de points faibles, amorces de rupture potentielles.

2.2.3.3 Influence sur les propriétés du composite vieilli hydrothermiquement.

A moins de réussir à minimiser la diffusion de l'eau à travers la matrice, l'eau et ses effets peuvent être difficilement exclus de l'interphase entre les charges minérales hydrophiles du verre et la matrice polymère dans un composite renforcé fibres de verre [VAN 66], même moyennant l'utilisation d'agents de pontages qui jouent pourtant un rôle important dans la rétention d'adhésion entre le verre et le polymère en présence d'eau [VAU 84] [WOO 88]. Or les propriétés mécaniques des composites renforcés fibres de verre vieillis hydrothermiquement sont affectés de manière significative par l'endommagement de l'interface fibre-matrice [MOR 94].

Dans la littérature scientifique et technique, sont proposés différents mécanismes de la rétention d'adhésion fibre-matrice après vieillissement aqueux, mais de même que pour les améliorations des propriétés interfaciales des composites à sec par l'utilisation d'agents de pontage, il n'existe pas de théorie unique qui puisse expliquer dans tous les cas les comportements observés. BOUDREAU [BOU 81] suppose ainsi que les liaisons entre agents de pontage silane et résines organiques existent sous forme de liaisons covalentes organiques, et qu'en revanche, celles entre agent de pontage et surface du verre sont inorganiques avec un haut degré de caractéristique ionique. Un pont résistant à l'hydrolyse se forme alors entre l'agent de pontage et la matrice et, par conséquent, la résistance à l'eau du composite est déterminée principalement par la condition d'équilibre des liaisons entre agents de pontage et groupes hydroxyls (-OH) de la surface du verre en présence d'eau. Ainsi, la stabilité hydrolytique améliorée des composites traités avec agents de pontage se réalise-t-elle par des liaisons hydrolysables entre le silane et la surface de la fibre qui peuvent se rompre et se reformer assez facilement afin de permettre la relaxation des contraintes à l'interphase et de préserver l'intégrité du composite.

DIBENEDETTO [DIB 89] comprend les choses différemment : il reconnaît bien la capacité des agents de pontage silanes à se lier chimiquement avec une résine époxy, en revanche il admet que ceux-ci réagissent à la fois avec les groupes silanols présents à la surface du verre pour former des pontages siloxanes et avec les groupes silanols des autres agents de pontage pour former entre eux un réseau polysiloxane. Ici la stabilité hydrolytique dépend de la capacité du réseau d'agents de pontage à résister à une hydrolyse, capacité amoindrie lorsque la température augmente. Ainsi est-il observé pour des composites fibres de verre/époxy, après une exposition en eau bouillante prolongée (24 heures), un endommagement irréversible de l'interphase, lorsque les fibres sont

ensimées, alors que les composites à fibres non ensimées recouvrent leurs propriétés initiales après dessiccation. Lorsque les liaisons siloxanes sont hydrolysées dans les conditions extrêmes imposées par une immersion prolongée en eau bouillante, celles-ci sont incapables en effet de se reformer après dessiccation. Ce résultat confirme qu'à température élevée, les pertes de propriétés mécaniques engendrées après vieillissement aqueux sont irréversibles du fait du développement de défauts induits hydrothermiquement à l'interface fibre-matrice des composites (§ 2.1.1.1.2.).

On notera néanmoins que l'endommagement en milieu humide de l'interface fibre-matrice ne met pas nécessairement en jeu une attaque hydrolytique. Il peut s'agir seulement d'une adsorption d'eau aux sites hydroscopiques de la surface de fibre, fibre de verre notamment, adsorption suffisante pour créer une pression osmotique elle-même suffisante pour engendrer à l'interface des décohésions dans le cas où les fibres sont ensimées ; à l'inverse dans le cas où les fibres ne sont pas ensimées ces décohésions irréversibles peuvent être créées par les contraintes interfaciales de traction imposées par le gonflement de la matrice [ASH 69].

Afin de justifier l'intérêt industriel de l'ensimage des fibres de verre et de quantifier l'influence d'un vieillissement hydrothermique sur les performances mécaniques des composites verre/époxy, on peut citer ici les travaux de KRAWCZAK [KRA 93] (**fig.2-27**) montrant que la modification des performances mécaniques du composite suite à un vieillissement en milieu humide est nettement plus prononcée lorsque les fibres de renforcement ne sont pas ensimées : en traction transverse, par exemple, on peut noter une diminution des énergies de premier endommagement dans un rapport 2,4 pour un matériau ensimé spécifique époxy mais dans un rapport 16 pour un matériau non ensimé, les écarts entre matériaux passant de 5 avant vieillissement à 35 après vieillissement. De la même manière sur la base d'essais de mécanique de la rupture en mode I, on note avec intérêt une rétention totale des propriétés suite au vieillissement -que ce soit en terme d'énergie d'amorçage ou en terme d'énergie de propagation de fissures- pour le matériau ensimé spécifique époxy, et en revanche pour le matériau non ensimé une profonde modification de comportement : chute de l'énergie d'amorçage de fissures dans un rapport 5,5 et à un niveau inférieur à celui du matériau ensimé ; augmentation de l'énergie de propagation de fissures dans un rapport 2,7 et à un niveau équivalent voire supérieur à celui du matériau ensimé.

Les agents de pontage silane améliorent donc les propriétés des composites fibres de verre-résine vieillis en augmentant la résistance à l'humidité et la stabilité thermique de l'interface fibre-matrice, cette dernière étant considérée comme la région du composite la plus sensible aux attaques hydrothermiques puisque chemin préférentiel d'admission de l'humidité. Pour autant, l'ensimage des fibres n'empêche pas l'eau de diffuser le long de l'interface fibre-matrice [THO 95] bien qu'il ait un effet sur la résistance interfaciale, propriété traduisant la capacité à transférer les contraintes appliquées jusqu'aux fibres.

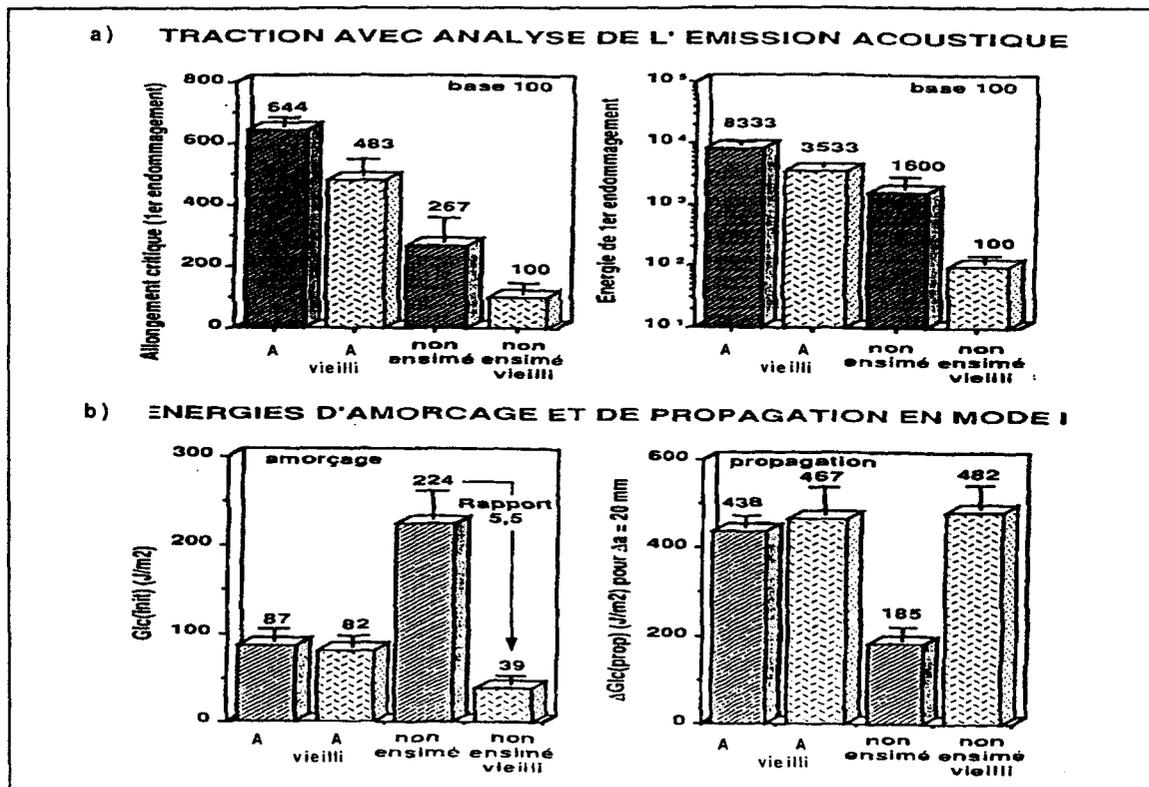


Figure 2-27 : Influence de la qualité de l'interface fibres de verre unidirectionnelles/résine époxy sur l'effet d'un vieillissement hydrothermique sur les propriétés (a) de traction transverse (b) d'amorçage et de propagation de fissures : ensimé (A) et non ensimé [KRA 93].

On retiendra finalement que la région interfaciale, dont la qualité régit le transfert de contraintes de la matrice jusqu'aux fibres, est affectée non seulement par la composition de l'ensimage, mais aussi par sa distribution sur la surface des fibres et dans la matrice du composite, distribution gérée par la nature chimique de l'agent de pontage, l'état de surface de la fibre et les conditions de dépôt de l'ensimage (pH, nature du solvant de dépôt, quantité d'ensimage, vitesse de dépôt).

De plus, la qualité de l'interphase fibre-matrice affecte fortement la cohésion des matériaux composites et joue un rôle prépondérant dans la rétention de leurs propriétés mécaniques après vieillissement hydrothermique. Cependant, il apparaît difficile d'énoncer une théorie unique en terme de mécanismes pouvant justifier de tels comportements.

2.2.4 Interaction des facteurs d'endommagement.

On a vu dans quelle mesure le comportement mécanique des composites à matrice thermodurcissable était influencé par l'absorption d'eau, l'application de contraintes mécaniques permanentes et la qualité de l'interface. Dans le cas de la fissuration sous tension en milieu aqueux ces facteurs d'endommagement interagissent. En pratique ces interactions multiples ne sont pas simples à mettre en évidence. Ainsi pour pallier cette difficulté, parmi les études traitant de la fissuration sous tension, certaines s'attachent presque exclusivement à analyser les phénomènes de couplage existant entre l'endommagement et le vieillissement aqueux, d'une part en séparant chronologiquement ces deux facteurs, et d'autre part sans prendre en compte le facteur interface de manière explicite.

2.2.4.1 Couplages entre endommagement mécanique et vieillissement aqueux

Sachant que l'endommagement au sein d'un composite se manifeste par la création de microfissures dans la matrice ou le long de l'interface fibre-matrice, il apparaît naturel que la cinétique d'absorption d'eau du composite soit modifiée en conséquence. PERREUX et al [PER 95] se sont ainsi attachés à étudier l'influence d'un endommagement mécanique instantané sur le vieillissement aqueux dans le cas de canalisations verre/époxy en mesurant l'évolution de l'absorption d'eau selon la densité de fissures (fig.2-28).

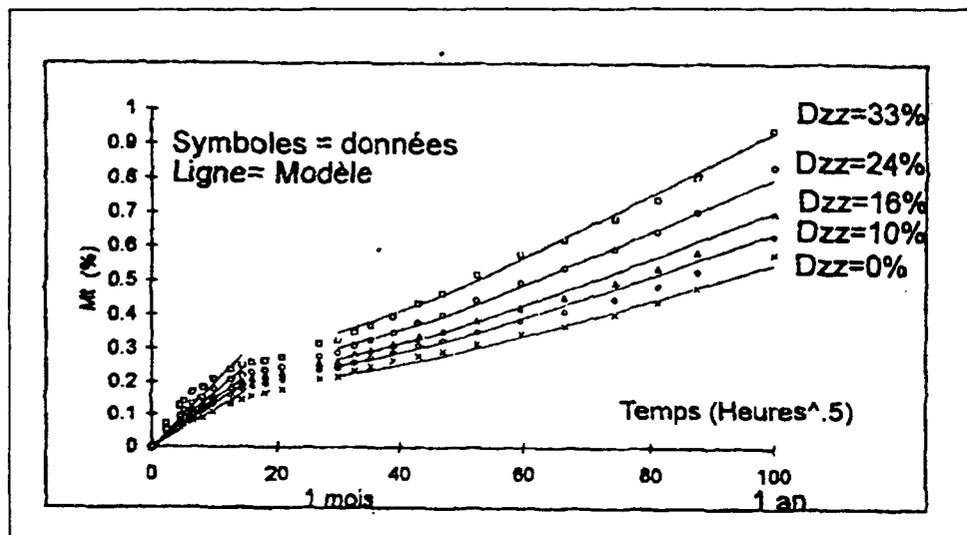


Figure 2-28 : Influence de l'endommagement sur l'absorption d'eau de composites verre/époxy (D_{zz}, variation de raideur axiale, image de la densité de fissures) [PER 95].

D'autres auteurs [LAG 91] montrent que l'absorption d'eau augmente davantage lorsque l'endommagement résulte d'un chargement en traction que lorsqu'il résulte d'un chargement en flexion. Partant en effet du constat que le principal mécanisme de diffusion

est le transport de molécules d'eau à travers les vides de la structure polymère (dont la taille dépend du volume libre) et qu'un chargement extérieur provoque au sein de la matrice des variations de volume libre [MAR 85], ces écarts de diffusion sont justifiés par une augmentation du volume libre plus conséquente sous les effets de traction pure que sous ceux de compression-traction effectifs lors du chargement en flexion.

De la même façon a été étudiée l'influence d'un vieillissement aqueux sur la cinétique d'endommagement. Les études concernent généralement la tenue en fatigue de matériaux préalablement vieillis hydrothermiquement. Ainsi (fig.2-29), PERREUX [PER 95] observe pour des composites verre/époxy une nette augmentation de la vitesse d'endommagement en fonction du temps d'absorption (vieillissement aqueux à 60°C) et une diminution du nombre de cycles à rupture lors d'essais de fatigue cycliques de traction (fréquence de 0.05 Hz et déformation appliquée à 75% de la limite à la rupture).

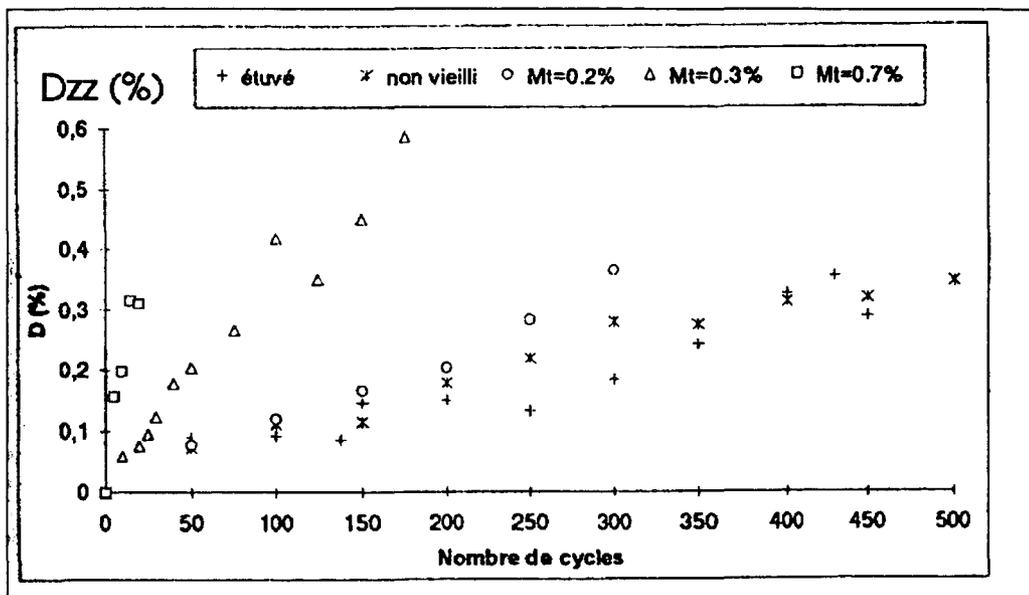


Figure 2-29 : Evolution de la vitesse d'endommagement en fonction de la masse d'eau absorbée et du nombre de cycles de fatigue en traction à déformation imposée [PER 95].

De la même façon, VAUTHIER [VAU 96] rapporte des chutes drastiques de propriétés d'endurance en fatigue de composites verre/époxy préalablement vieillis hydrothermiquement (à 50 et 60°C)(fig.2-30). Ce phénomène serait relié à une diminution du temps d'initiation de l'endommagement, N_s (fig.2-31), en raison des propriétés des fibres de verre réduites localement. VAUTHIER souligne l'importance de la contribution des fibres de verre à la création et la croissance de l'endommagement : par vieillissement aqueux, l'hydrolyse du durcisseur provoque une augmentation du pH, à laquelle les fibres de verre sont sensibles.

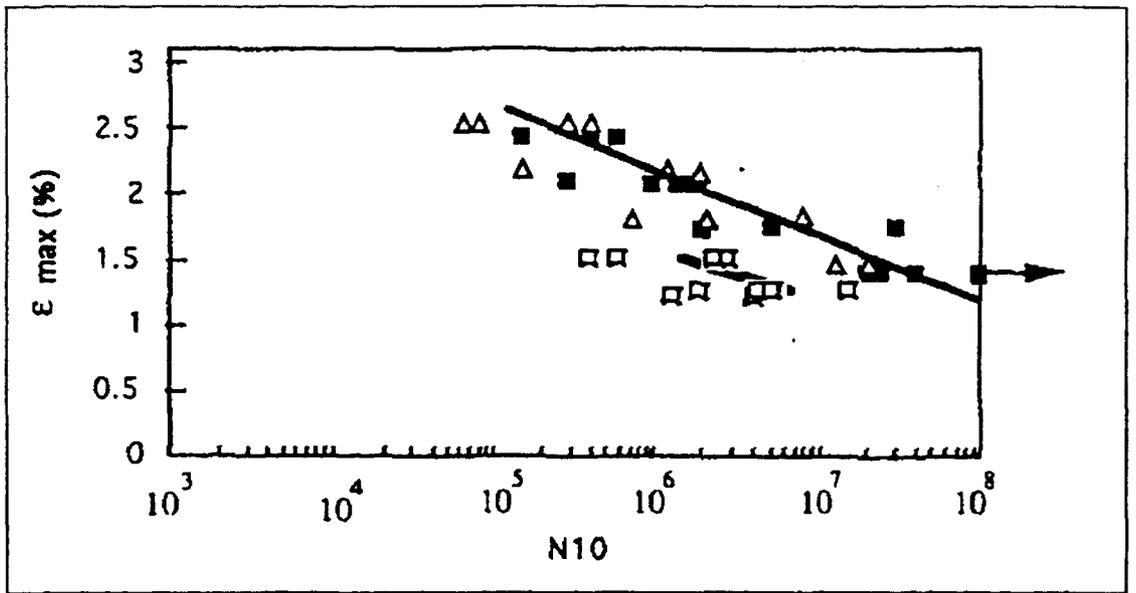


Figure 2-30 : Courbe de Wöhler pour un critère de rupture à 10% de perte de rigidité (■ non vieilli, □ vieilli par immersion aqueuse à 60°C, Δ vieilli sous 50%HR à 50°C) [VAU 95].

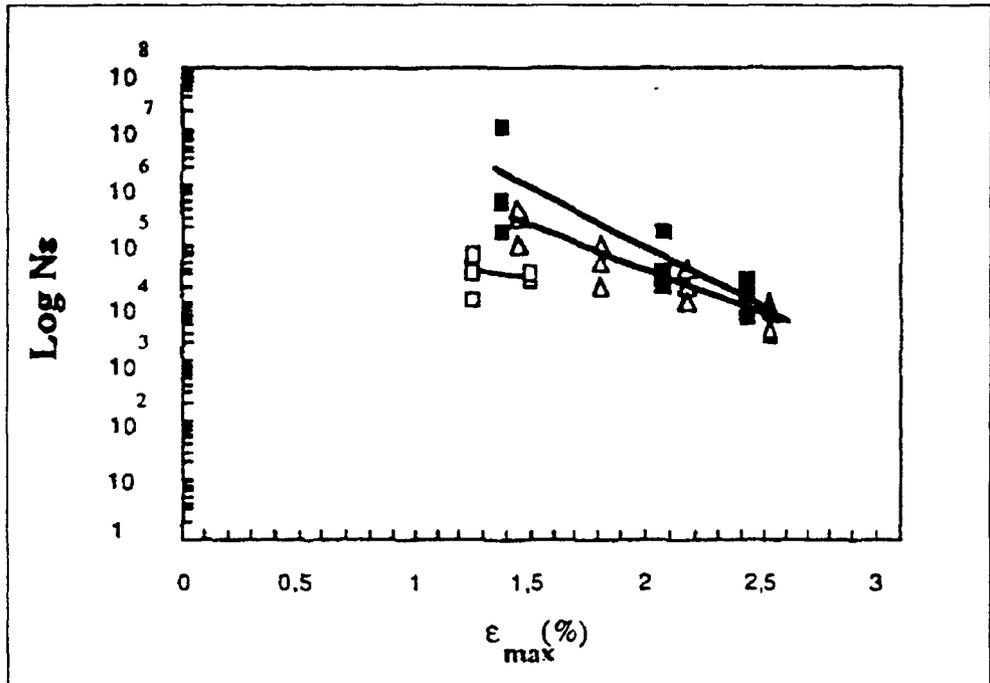


Figure 2-31 : Evolution de N_s en fonction de la déformation appliquée (■ non vieilli, □ vieilli par immersion aqueuse à 60°C, Δ vieilli sous 50%HR à 50°C) [VAU 95].

2.2.4.2 Mécanisme d'endommagement dominant

En parallèle des travaux précédents s'attachant à révéler les interactions possibles entre endommagement mécanique et vieillissement hydrothermique, d'autres études ont été réalisées sur la base d'expériences réelles de fissuration sous tension. Ces études se rapprochent davantage des réalités industrielles car elles ne séparent pas chronologiquement le vieillissement mécanique du vieillissement hydrothermique, mais intègrent d'une part la notion d'endommagement dépendant du temps et superposent d'autre part les facteurs absorption d'eau et application d'une contrainte mécanique permanente.

Ces études traitent toutes du phénomène de fissuration sous tension de manière spécifique, de par le type de matériau composite étudié (matrice époxy, polyester, vinyl ester ; renfort fibre de verre E, ECR ; composite multicouche, unidirectionnel, tissu, mat...), de chargement imposé (chargement statique en fluage et relaxation, dynamique en fatigue), d'éprouvette utilisée (avec ou sans prédéfauts) et enfin de par la nature de l'environnement utilisé (milieu acide, aqueux, marin...). Nous nous attachons ici aux travaux respectant les conditions générales qui nous intéressent particulièrement, à savoir un chargement mécanique statique et un milieu aqueux.

De manière générale dans le fluage en milieu aqueux, les endommagements divers (microdéfauts et amorces de fissure) sont accentués par la superposition de l'agression supplémentaire de l'eau dont la diffusion et les effets se manifestent aux niveaux les plus perméables et réduisent la durée de vie [PAB 81]. D'autre part, comme il a déjà été explicité au chapitre 2.1.2., le phénomène de la fissuration sous tension de composites renforcés fibres de verre E est contrôlé non seulement par la diffusion du milieu aqueux jusqu'aux fibres de verre mais aussi par l'endommagement de l'interface fibre-matrice. Cependant, il est nécessaire de considérer trois régimes distincts de comportement en terme de contrainte / environnement / durée de vie [PHI 83] :

- Sous contrainte importante, le comportement est indépendant de l'environnement.
- Sous contrainte faible, le comportement est indépendant de la contrainte appliquée.
- Sous contrainte intermédiaire, le comportement est dépendant de l'environnement et de la contrainte.

Des expériences de fluage en flexion trois points en immersion aqueuse à température ambiante, 40, 60 et 80°C sur des matériaux stratifiés verre E / polyester [JAC 89] (fig.2-32) ont montré, en effet, que :

- pour des taux de contraintes faibles (30% de la contrainte à rupture instantanée), les processus comme la diffusion de l'eau dans le matériau ou la plastification de la matrice prédominent par rapport à l'endommagement du matériau (fissuration, décohésion interfaciale) : la rupture du stratifié intervient, en effet, après les premiers effets de la plastification de la résine (chute des propriétés mécaniques de 15 à 20 % de la contrainte à la rupture et avant l'hydrolyse de la matrice). Cependant si a priori la plastification semble faciliter le fluage du matériau en augmentant la mobilité des molécules, ce phénomène est annihilé par l'absence de diffusion d'eau : une chute de la vitesse de fluage du matériau préalablement à l'état saturé a été mise en évidence par

rapport au même matériau sec. Il apparaît donc qu'à bas taux de contrainte, la diffusion de l'eau dans la résine, dans les microfissures et à l'interface peut favoriser le développement et la propagation de la fissuration due à l'application d'une contrainte mécanique. On parle alors d'effet mécano-sorptif du matériau composite.

- pour des taux de contrainte élevés (de 60 à 90% de la contrainte à rupture instantanée), l'importance de l'endommagement du matériau est prédominant par rapport aux différents processus de dégradation physico-chimiques (plastification, hydrolyse ou décohésion à l'interface).

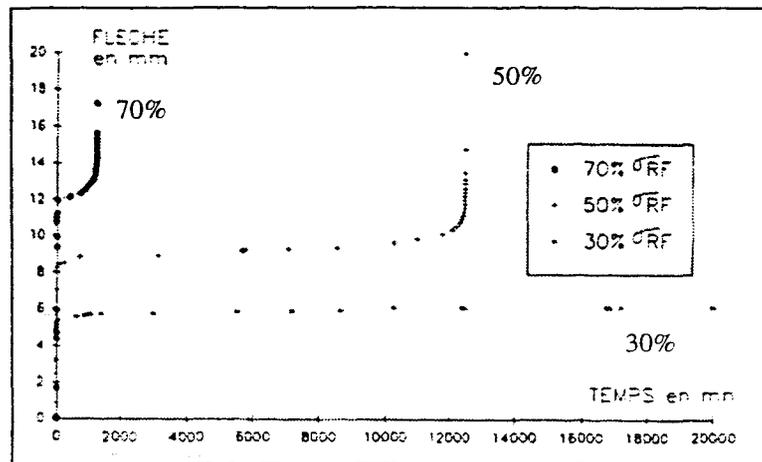


Figure 2-32 : Influence du taux de contrainte imposée sur le comportement en fluage d'un stratifié verre E / polyester en eau distillée à 60°C dans le sens longitudinal du renfort [JAC 89].

Ces observations et d'autres [JON 83] posent le problème de la prévision du comportement à long terme en milieu aqueux de matériaux soumis à de faibles contraintes à partir de tests de fluages en milieu aqueux à contraintes élevées. Lorsque le mécanisme dominant responsable des pertes de propriétés mécaniques n'est pas constant sur toute l'échelle de contraintes appliquées, il s'avère inexact en effet de fonder des prévisions à long terme sur des mécanismes gouvernant l'endommagement à court terme.

De plus, une élévation de température peut générer des contraintes interfaciales modifiant à la fois le transfert de charge fibre-matrice, les contraintes mécaniques et le comportement sous charge du matériau composite : avec la température, la dilatation plus élevée de la matrice par rapport à la fibre de verre est, en effet, à l'origine de contraintes interfaciales. Ce phénomène peut ainsi expliquer la modification avec la température des comportements en fluage (**fig.2-33**) ainsi que des faciès de rupture d'un stratifié sollicité en flexion trois points [JAC 89] : rupture sur face en traction à température ambiante et rupture sur face en compression à 40 , 60 et 80°C.

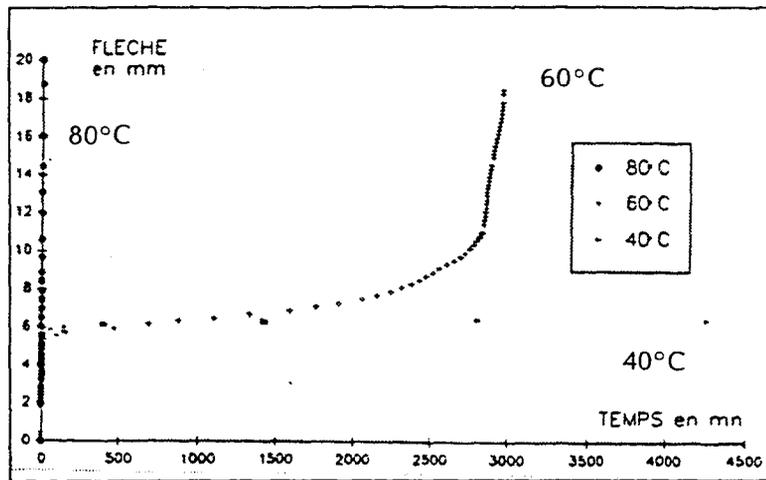


Figure 2-33 : Influence de la température du milieu d'immersion sur le comportement en fluage d'un stratifié verre / polyester à 30% de la contrainte à la rupture en traction dans le sens longitudinal du renfort [JAC 89].

De même, les effets de la température sont susceptibles à priori de présenter une limite aux tests de vieillissement sous charge statique ou dynamique accélérés par une élévation de la température d'immersion : ces essais accélérés sont généralement menés en laboratoire pour établir des lois de comportement et effectuer des prévisions de durée de vie à long terme à partir du principe d'équivalence temps-température.

Le principe de superposition temps-température repose en effet sur le fait qu'une élévation de température accélérant la réponse viscoélastique, les essais à court terme à températures élevées peuvent être utilisés pour prédire des comportements à long terme à température ambiante. On considère ainsi que l'effet d'un changement de température est le même que si on applique à l'échelle des temps un facteur multiplicatif (**fig.2-34**).

Ce principe d'équivalence (ou de superposition) temps-température initialement validé vers les années 50 pour le module d'Young des polymères amorphes non renforcés au dessus de leur température de transition vitreuse a été étendu à la notion de résistance en 78 pour les composites à matrice thermodurcissable [YEO 78]. Appliqué au phénomène de la fissuration sous tension ce principe suppose donc qu'un unique mécanisme de rupture opère, non seulement à toutes les températures, mais aussi pour tous les tests permettant d'obtenir les courbes de durée de vie du matériau selon lesquelles il est possible d'apprécier la notion de résistance associée à une durée de mise en charge. Sur la base de ce principe, l'extrapolation des durées de vie de structures composites en fissuration sous tension exige en conséquence une constance des mécanismes de rupture sur toute l'échelle de contraintes appliquées, quelle que soit la température du milieu d'immersion.

PHILLIPS [PHI 83] a ainsi montré que dans l'échelle de contrainte pour laquelle l'influence environnementale est importante, la relation entre durée de vie et chargement dépend de la température de manière beaucoup plus importante que par simple activation thermique. En revanche, au delà d'une certaine limite de contrainte appliquée, le comportement en terme de fissuration sous tension n'est pas affecté par la température de l'eau. En conséquence, il considère que les essais de fissuration sous tension accélérés par

une élévation de la température ne peuvent être considérés comme une alternative aux essais prolongés que lorsqu'il a été clairement établi que l'environnement n'affecte pas le comportement du matériau : le principe de superposition temps-température nécessite donc de restreindre l'échelle de contrainte appliquée.

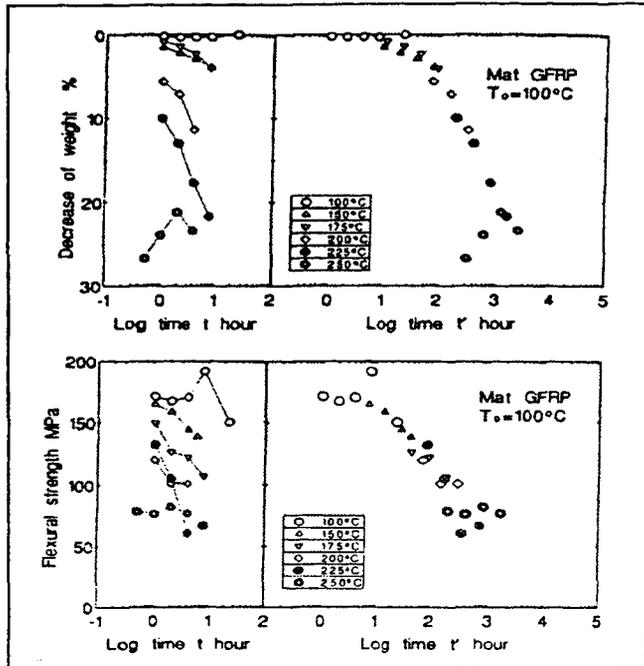


Figure 2-34 : Evolution de la perte de poids et du module en flexion d'un composite renforcé d'un mat de verre en fonction de la durée de l'immersion aqueuse [KAS 96].

Le développement d'essais de fissuration sous tension accélérés impose donc que les mécanismes d'endommagement soient connus et contrôlés : l'accélération des phénomènes de fissuration sous tension par élévation de la température de l'eau est discutable lorsque les mécanismes d'endommagement ne sont pas garantis sur toute l'échelle de température [SCH 94] [BAN 95]. De plus la difficulté majeure réside non seulement dans le choix des conditions d'accélération mais aussi dans la vérification que les données obtenues en test accéléré sont bien celles qui seraient obtenues en temps réel.

Le problème de l'étude de la fissuration sous tension et la raison pour laquelle peu de données exploitables sont disponibles à ce sujet, sont que l'obtention de véritables données de fissuration sous tension nécessite la réalisation de programmes expérimentaux longs et donc coûteux.

Pour résoudre la difficulté des études à long terme, l'alternative des tests accélérés n'est valable cependant que lorsqu'un mécanisme d'endommagement domine la durabilité du composite sur toute l'échelle de température et de contrainte étudiée.

2.3. METHODES D'ANALYSE ET MODELES DE PREVISION

2.3.1.Méthodes d'analyse

Afin d'évaluer l'endommagement résultant de la fissuration sous tension d'un polymère ou d'un matériau composite, les méthodes d'analyse sont multiples. L'approche consistant à soumettre un matériau à des conditions de fissuration sous tension pendant une durée donnée et de tester ensuite mécaniquement ce matériau pour obtenir ses propriétés mécaniques résiduelles peut être à l'origine de données utiles pour les constructeurs soucieux de connaître le degré de fiabilité de leurs matériaux soumis à une exposition de durée connue [BAN 95].

Cependant plus récemment, les méthodes d'analyse ont évolué avec la nécessité de comprendre les mécanismes d'endommagement en jeu dans la fissuration sous tension. Cette compréhension est en effet essentielle pour formuler des prévisions exactes des performances des composites sous condition d'utilisation courante [SCH 95]. Dans cette approche, on développe un panel de tests mécaniques et chimiques couplés à des observations microscopiques pour tenter d'expliquer les modifications de propriétés mécaniques en terme de modifications quantitatives de la nature chimique et d'observations qualitatives des phénomènes d'endommagement [BAN 95].

Nous ne développerons pas ici la grande variété de techniques expérimentales utilisées pour recréer des conditions particulières d'exposition en fissuration sous tension : elles font appel à différents modes opératoires à contrainte ou à déformation imposée, à plusieurs types de sollicitation (traction, flexion...), à des géométries d'éprouvette données, et enfin des environnements hygrothermiques ou hydrothermiques précis. Les techniques retenues dans le présent travail seront détaillées au chapitre 3. Notons que l'essai type le plus ancien a été développé par le BELL TELEPHONE pour le polyéthylène et qu'il est défini par la norme ASTM D1693 (fig.2-35). De nombreuses variantes sont disponibles néanmoins et l'expérimentateur peut par exemple s'appuyer également sur les documents normatifs NFEN ISO 6252 (traction sous charge constante), NFEN ISO 4600 (enfouissement de billes ou de goupilles), NFEN ISO 4599 et ASTM D 3929 (flexion éprouvette courbée).

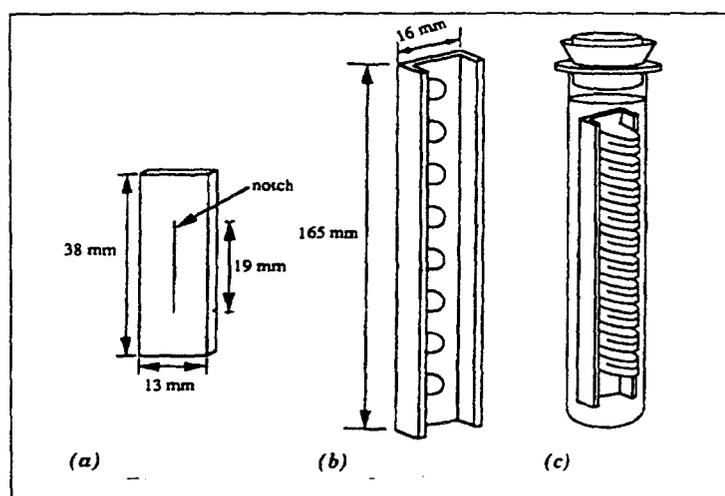


Figure 2-35 : Essai ASTM D 1693 :
(a) Eprovettes,
(b) Dispositif,
(c) Essai.

En revanche, il est plus intéressant de faire état du panel de méthodes d'analyse utilisées pour mesurer les effets des conditions d'exposition. Ces différentes analyses permettent de déterminer d'éventuelles variations de paramètres indicateurs des mécanismes d'endommagement propres à la matrice, au renfort et à l'interface renfort-matrice (**fig.2-36**).

Méthodes d'analyse	Paramètre indicateur
Analyse gravimétrique	Absorption d'eau et perte de masse
Analyse thermogravimétrique (TGA)	Perte de masse
Analyse mécanique dynamique (DMTA)	Température de transition vitreuse
Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	Température de transition vitreuse
Spectroscopie Infra-Rouge	Composition chimique
Microscopie optique et électronique	Faciès de rupture
Diffraction Rayon X (XRD)	Composition chimique
Caratérisation mécanique	Propriétés mécaniques

Figure 2-36 : Mesures des effets de conditions de fissuration sous tension sur composites à matrice thermodurcissable.

Les méthodes d'analyse qui seront plus particulièrement utilisées dans le présent programme expérimental sont approfondies ci-après.

2.3.1.1. Analyse gravimétrique

L'étude du comportement des composites en terme d'absorption d'eau est une étape indispensable à la compréhension des phénomènes intervenant dans la fissuration sous tension. Cette étude nécessite la quantification et la modélisation de l'absorption d'eau. Les caractéristiques principales de l'absorption d'eau sont le coefficient de diffusion ou diffusivité, D , et le gain de masse à saturation, M_{∞} . Ces deux paramètres sont obtenus à partir d'une analyse gravimétrique : au cours d'une immersion en milieu aqueux à une température donnée, les échantillons, des plaques de composite ou de résine pure ($50 \times 50 \text{ mm}^2$), sont périodiquement pesés. On détermine ainsi les variations de poids des échantillons au cours du temps d'immersion:

$$M(t) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \times 100 \quad [2-3]$$

où :

$m(t)$: masse de l'échantillon après une immersion de durée t .
 $m(0)$: masse de l'échantillon à sec.

De manière schématique, les courbes obtenues sont du type (**fig.2-37**) :

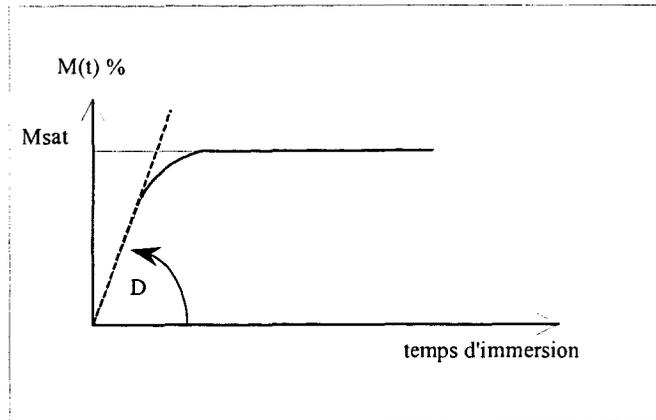


Figure 2-37 : Courbe de variation de poids $M(t)$.

Notons que ces courbes représentent les variations de poids et qu'il n'est pas systématiquement possible d'assimiler ces variations de poids à la quantité d'eau absorbée par le matériau : si la courbe devient décroissante, en effet, cela peut signifier que le matériau perd de l'eau mais aussi qu'il libère ses propres constituants ; cette possibilité ne figure cependant pas dans les modélisations classiques de la diffusion de l'eau, dans lesquelles on évoque indifféremment gain en masse et masse d'eau absorbée. On verra par la suite que ces courbes de variation de poids sont souvent insuffisantes pour rendre compte des phénomènes en jeu dans le cas des composites mais que la connaissance du comportement réel d'absorption d'eau s'avère indispensable à cette compréhension.

De nombreux auteurs ayant cherché à modéliser le comportement d'absorption d'eau, on ne retiendra ici que les modèles de diffusion classiques reposant sur les lois de diffusion simple de FICK et de diffusion à deux phases de LANGMUIR [CRA 85].

2.3.1.1.1. Modèles de diffusion de Fick

Théoriquement, les modélisations de l'absorption d'eau selon la deuxième loi de FICK ne peuvent être appliquées qu'à des matériaux homogènes et isotropes comme des plaques de matériaux polymères ; de plus l'application de cette loi suppose l'adoption d'hypothèses très restrictives :

- seul le gradient de concentration C est le moteur de la diffusion de l'eau, c'est à dire que le processus de diffusion est décrit par une loi ne dépendant que de la concentration de l'eau. L'eau pénètre librement sans aucune interaction dans le polymère et l'on a :

$$\boxed{dC/dt = D (d^2C/dx^2)} \quad [2-4]$$

- la diffusivité D est indépendante de la concentration d'eau absorbée et des contraintes internes du matériau.

Ainsi, dans le cas d'une plaque plane, d'épaisseur h , CRANK [CRA 85] a montré que la quantité d'eau absorbée en fonction du temps, et exprimée en pourcentage de la quantité d'eau absorbée à saturation M_∞ , est :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}} \quad [2-5]$$

CRANK a montré par ailleurs que l'on peut simplifier la modélisation de ce système par deux équations (**fig.2-38**):

- pour des temps très courts $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} < 0.2$, la partie linéaire est d'équation :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \quad [2-5bis]$$

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

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \times e^{-\frac{Dt\pi^2}{h^2}} \quad [2-5ter]$$

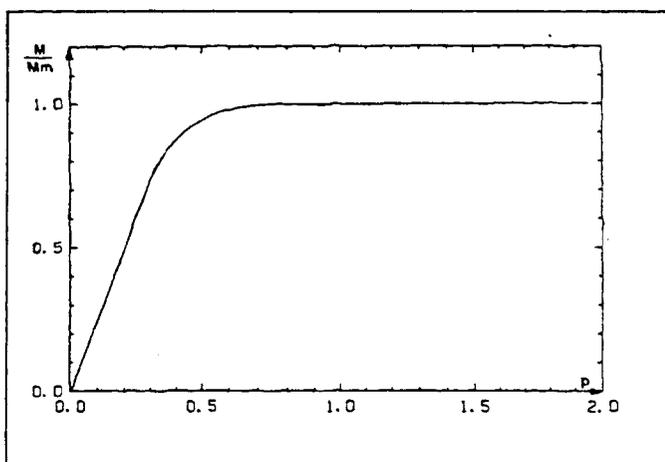


Figure 2-38 : Courbe d'absorption selon le modèle de Fick ($p = \sqrt{\frac{Dt}{h^2}}$).

En pratique, lorsque l'allure de la courbe de sorption $M_t = f(t^{1/2})$ donne à penser que la diffusion de l'eau suit le modèle fickien, la détermination des paramètres caractéristiques se fait en deux étapes :

- On détermine d'abord graphiquement d'après la courbe expérimentale la masse absorbée à saturation M_∞ , puis le coefficient de diffusion D grâce à l'approximation faite aux temps courts : $M_t = K \times t^{1/2}$ avec K , pente de la droite telle que :

$$K = \left(\sqrt{\frac{D}{h^2}} \times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \times M_{\infty} \right). \quad [2-6]$$

- Dans un deuxième temps, ces deux paramètres sont ajustés par la méthode des variances minimales qui consiste à optimiser le calcul des paramètres selon :

$$\begin{aligned} M_{\infty 1} &= M_{\infty 0} + \Delta M_{\infty} \\ D_{\infty 1} &= D_0 + \Delta D \end{aligned} \quad [2-7]$$

On initialise en fait le système avec les paramètres $M_{\infty 0} = M_{\infty}$ et $D_0 = D$, c'est à dire les valeurs déterminées graphiquement dans la première étape. Quant au calcul des ΔM_{∞} et ΔD , il se fait par résolution d'un système à deux équations obtenu par le principe de minimisation de la variance, à savoir ici :

$$V = \sum_i (M_i - f(t_i, M_{\infty}, D))^2 \quad [2-8]$$

où :

V : variance.

M_i : prise de masse expérimentale à l'instant t_i .

$f(t_i, M_{\infty}, D)$: développement de la fonction prise de masse f en série de Taylor au voisinage du point $(t_i, M_{\infty 0}, D_0)$, $M_{\infty 0}$ et D_0 étant les valeurs expérimentales initiales.

Sachant que :

$$\begin{aligned} f(t_i, M_{\infty}, D) &= \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times e^{\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t_i}{h^2}} \right) \times M_{\infty} \\ f(t_i, M_{\infty}, D) &= f(t_i, M_{\infty 0}, D_0) + \frac{\partial f}{\partial M_{\infty}} \Delta M_{\infty} + \frac{\partial f}{\partial D} \Delta D \end{aligned} \quad [2-9]$$

on aura :

$$V = \sum_i \left(M_i - f(t_i, M_{\infty}, D) - \frac{\partial f}{\partial M_{\infty}} \Delta M_{\infty} - \frac{\partial f}{\partial D} \Delta D \right)^2 \quad [2-10]$$

Et la minimisation de la variance se fait selon :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \Delta D} = 0 \right) \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta M_{\infty}} = 0 \right). \quad [2-11]$$

Ce qui conduit au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial M_\infty} \right)^2 \Delta M_\infty + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial M_\infty} \frac{\partial f}{\partial D} \right) \Delta D = \sum_i (M_i - f(t_i)) \frac{\partial f}{\partial M_\infty} \\ \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial M_\infty} \frac{\partial f}{\partial D} \right) \Delta M_\infty + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial D} \right)^2 \Delta D = \sum_i (M_i - f(t_i)) \frac{\partial f}{\partial D} \end{cases} \quad [2-12]$$

Connaissant les couples de points expérimentaux (M_i, t_i) , on peut résoudre le système une première fois afin d'obtenir les valeurs de ΔM_∞ et ΔD , qui conduiront à l'ajustement de M_∞ et D , à savoir : $M_{\infty 1} = M_{\infty 0} + \Delta M_\infty$ et $D_{1} = D_0 + \Delta D$. On réitère au besoin le calcul

des ΔM_∞ et ΔD à partir des précédentes valeurs ajustées $M_{\infty 1}$ et D_1 jusqu'à l'obtention du

critère de convergence : $\left| \frac{\Delta M_\infty}{M_{\infty 1}} \right| + \left| \frac{\Delta D}{D_1} \right| < 0.001$.

Ce modèle a depuis été largement utilisé pour modéliser l'absorption d'eau des matériaux composites [GHO 93].

2.3.1.1.2. Modèle de Langmuir

Pour rendre compte des anomalies de la diffusion fickienne, d'autres modèles ont été avancés, notamment celui de Langmuir qui considère que l'eau ne diffuse plus entièrement librement, mais qu'une partie est retenue dans la matière. Ce modèle est encore appelé modèle à deux phases : une première phase de molécules d'eau est libre de diffuser, la seconde étant liée à des sites actifs. En conséquence, outre les deux paramètres de la diffusivité D et de la prise de poids à la saturation M_∞ , ce système intègre deux paramètres supplémentaires : la probabilité α d'une molécule d'eau de la phase liée de se libérer et β la probabilité d'une molécule de la phase libre de se lier. De la même façon, la courbe d'absorption d'une plaque d'épaisseur h est composée de deux parties (**fig.2-39**) :

- Pour les temps courts $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \leq 2$, la partie linéaire est d'équation :

$$\frac{Mt}{M_\infty} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \quad [2-13]$$

- Pour la partie proche de la saturation $\sqrt{\frac{Dt}{h^2}} \geq 2$, l'équation devient :

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{(-\alpha t)} - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{\left(\frac{-Dt \pi^2}{h^2} \right)} \quad [2-14]$$

Le modèle de Langmuir a également été appliqué à la modélisation de l'absorption d'eau des composites [GHO 93].

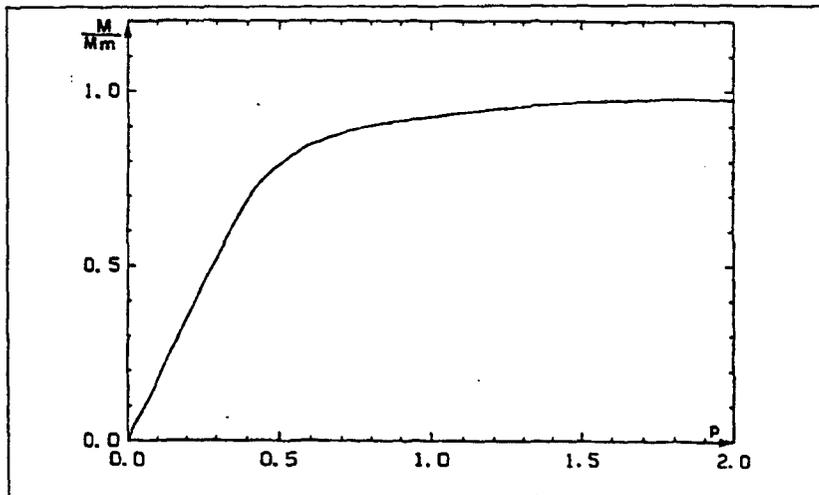


Figure 2-39 : Courbe d'absorption selon Langmuir.

2.3.1.1.3. Ecarts aux modélisations classiques

La modélisation fickienne de diffusion de l'eau a été largement étendue aux composites même si elle n'intègre pas la possibilité que certaines fibres contribuent à l'absorption d'eau, et que les composites présentent des microdéfauts fonctionnant comme des réservoirs accumulant de l'humidité en supplément de celle absorbée par le polymère. En fait, on s'accorde de plus en plus à considérer qu'à une température d'immersion faible par rapport à la température de transition vitreuse de la matrice, les risques d'endommagement chimique (hydrolyse des chaînes macromoléculaires) et physique (phénomènes de microfissuration) par l'eau sont faibles et qu'ainsi la fonction de prise de poids des composites à matrice thermodurcissable en général est d'allure fickienne. En revanche lorsque la température d'immersion augmente, ces risques d'endommagement ne sont pas négligeables et perturbent effectivement le comportement des composites vis à vis de l'eau.

Ainsi ZHOU et al [ZHO 95] ont-ils observé qu'à température élevée (75 et 90°C) l'allure des courbes de variation de poids s'éloigne de l'allure strictement fickienne selon que des endommagements physique ou chimique du matériau contribuent à un comportement d'absorption supérieur (rétention d'eau supplémentaire) ou inférieur (libération d'eau ou perte en poids du matériau) par rapport au modèle de Fick (**fig.2-40**).

Lorsque la température augmente, en effet, deux types d'évènements peuvent intervenir, associés en terme de prise de masse à :

- un gain en poids dû :
 - au phénomène de fissuration : l'adsorption physique de l'eau en bout de fissures accélère la prise de poids.

- au phénomène de plastification : l'eau, en plastifiant le matériau, provoque la diminution de la température de transition vitreuse T_g ; dans l'hypothèse où la T_g deviendrait inférieure à la température d'immersion, le passage à l'état caoutchoutique de la matière rend la matrice plus ouverte à l'absorption d'eau.

- une perte en poids due :

- à la libération d'espèces résiduelles : dans le cas d'une matrice therm durcissable, les éléments de bas poids moléculaires (préexistants du fait d'une réticulation incomplète ou résultant d'une hydrolyse sévère) sont susceptibles sous les effets de l'humidité et de la température de quitter le matériau.

- au phénomène d'hydrolyse : les réactions d'hydrolyse dont la cinétique s'accélère à haute température peuvent provoquer en surface de l'échantillon une dissolution de la matrice.

- au phénomène de fissuration : lorsque les poches d'eau, créés par le remplissage des fissures, se rompent, elles peuvent évacuer vers l'extérieur du matériau l'eau qu'elles ont retenu auparavant.

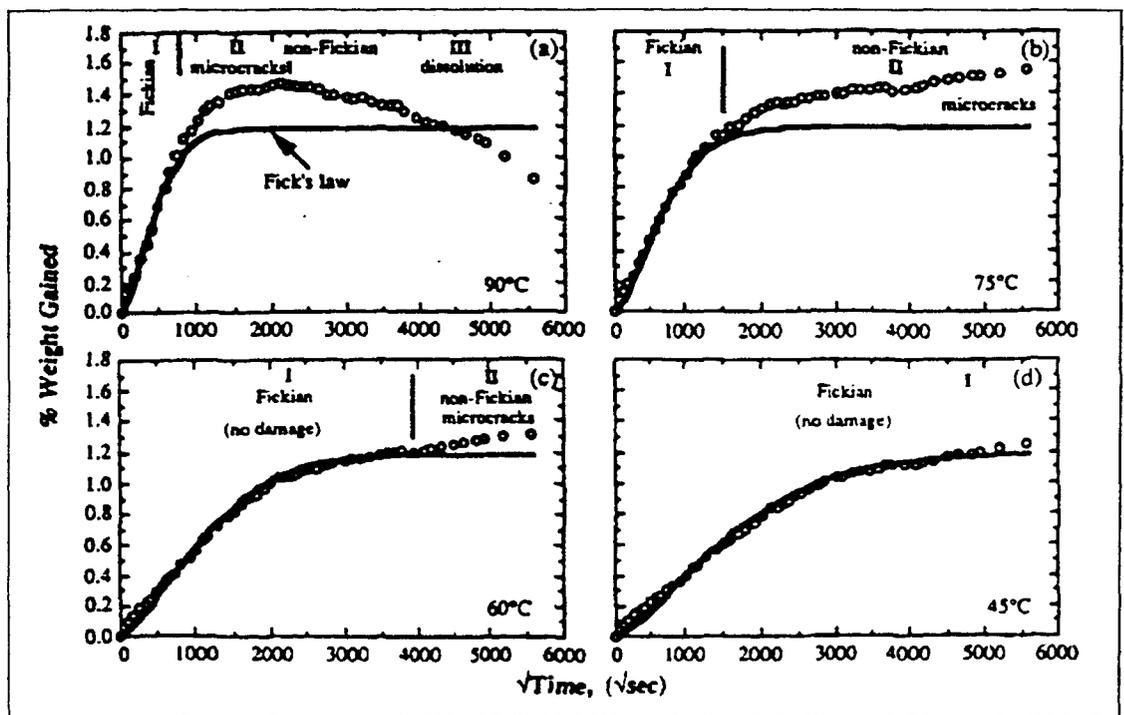


Figure 2-40 : Courbes de variation de poids au cours de l'immersion aqueuse de composites carbone-époxy [ZHO 95].

En réalité ces deux événements de gain et perte de poids sont combinés et la courbe résultante de prise de masse peut, selon que l'un des deux domine l'autre, se situer soit en dessous soit au dessus de la courbe de diffusion de Fick. Les courbes de variation de poids obtenues lors des expérimentations de ZHOU et al sur des composites carbone-époxy rendent bien compte de ces déviations. Ces auteurs ont d'ailleurs proposé une

représentation schématique de tous les comportements en terme d'absorption d'eau des composites unidirectionnels carbone-époxy (fig.2-41):

- *figure a* : lorsqu'aucun endommagement chimique ou physique intervient, le comportement est fickien.
- *figure b* : un phénomène de fissuration intervient après que la saturation soit amorcée, déviant ainsi la courbe du modèle fickien.
- *figure c* : de même peut-on observer un phénomène de fissuration, suivi de l'endommagement chimique de la matrice qui provoque une perte en poids du matériau.
- *figure d* : ici, deux scénari sont possibles. Tout d'abord, après que la saturation soit engagée, les deux mécanismes de perte et de gain de poids sont en compétition, l'évènement de perte de poids dominant finalement la situation. Autre possibilité : aucune fissuration n'apparait et la courbe suit le modèle de diffusion de Fick jusqu'à ce que le mécanisme de perte en poids dû principalement à la dissolution en surface de la matrice intervienne.
- *figure e* : le phénomène de fissuration se développe rapidement, déviant ainsi le comportement d'absorption du matériau du comportement fickien bien avant le plateau de saturation.
- *figure f* : le mécanisme dominant étant ici la dissolution en surface de la matrice, le matériau perd rapidement du poids, diminuant ainsi le comportement d'absorption par rapport à celui prévu par la deuxième loi de Fick.

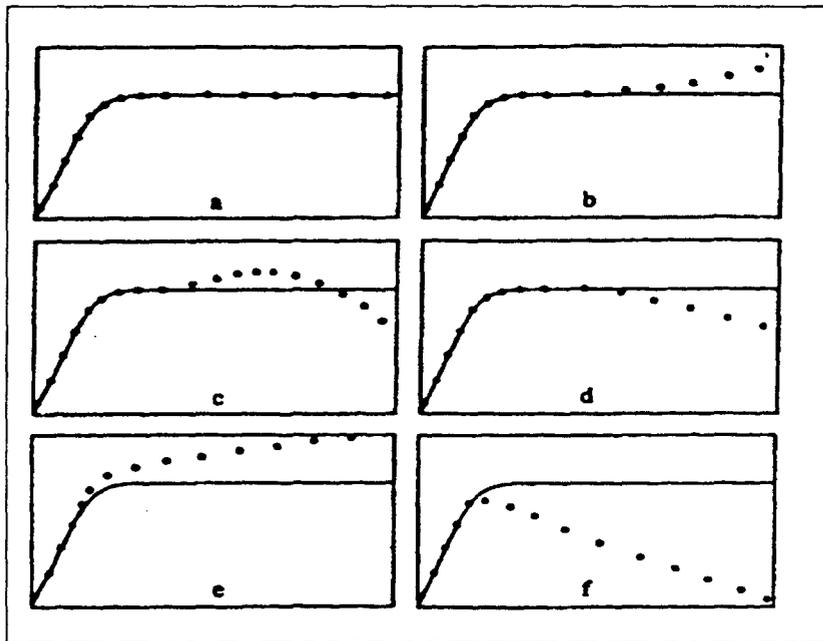


Figure 2-41 : Schématisation des comportements d'absorption d'eau des composites unidirectionnels carbone/époxy [ZHO 95].

Néanmoins les interprétations, justifiant des déviations supérieures par rapport à la cinétique fickienne (fig. 2-41 b, c et e) et réduites à la seule absorption physique d'eau en bout de fissure, ne sont pas partagées par tous les auteurs : une fixation d'eau aux sites polaires créés par phénomène d'hydrolyse, mise en évidence au sein de la matrice [VER 98] et de l'interface fibre-matrice [SAL 97], peut engendrer, en effet, un phénomène d'absorption différé à l'origine de l'absence de palier de saturation.

Dans le cas de tels comportements complexes, se pose alors le problème, d'une part, de pouvoir rendre compte des paramètres caractéristiques de toute absorption d'eau, M_{∞} et D , à partir des seules courbes de variation de poids. Dans certains cas en effet (figure e et f), l'échantillon ne présente aucune saturation en terme d'absorption d'eau, et dans d'autres cas la M_{∞} observée expérimentalement peut être mal estimée selon que l'échantillon soit le siège d'une dégradation chimique permanente, perde des espèces résiduelles ou subisse des phénomènes de microfissuration. Dans cette situation, certains auteurs [LEE 91] suggèrent d'effectuer à la suite de l'expérience d'absorption, une désorption et une réabsorption afin de pouvoir établir les véritables caractéristiques d'absorption du matériau. On peut alors déterminer M_{∞} à partir de l'expérience de réabsorption, mais pour certaines matrices thermodurcissables qui n'auraient pas atteint un degré de réticulation élevé, même après des immersions prolongées les espèces ne sont pas toutes libérées et les caractéristiques déterminées à partir de l'expérience de réabsorption restent encore imprécises du fait d'une perte continue de la matière. De la même façon, il apparaît difficile de mesurer les paramètres de diffusion dans le cas d'un endommagement chimique irréversible, la diffusivité D étant déterminée à partir du taux massique à saturation M_{∞} . Enfin, il n'est pas toujours évident de pouvoir juger à partir de ces courbes de variation de poids des phénomènes présents durant une immersion aqueuse, surtout lorsque le renfort du composite possède une certaine sensibilité à l'eau ou lorsque la qualité de l'interphase fibre-matrice peut modifier l'absorption d'eau.

De manière générale, il est donc plus facile d'identifier les mécanismes à partir des courbes d'absorption réelle (c'est à dire de gain de poids net) $M_n(t)$ [MOR 96]:

$$M_n(t) = \frac{m(t) - m'(t)}{m(0)} \times 100 \quad [2-15]$$

où $m(t)$ est la masse après une immersion de durée t et $m'(t)$ la masse après une immersion de durée t et un étuvage jusqu'à séchage complet.

Dans la définition de $M_n(t)$, on introduit bien une possibilité d'évolution de la masse sèche de l'échantillon $m'(t)$ au cours de l'immersion. Cette évolution est d'ailleurs traduite par le paramètre perte de poids $M_l(t)$:

$$M_l(t) = M_n(t) - M_a(t) \quad [2-16]$$

où $M_a(t)$ est la prise de poids apparente et $M_a(t) = M(t)$, tel qu'il est défini classiquement par l'équation [3].

Par ailleurs dans le cas de l'étude du comportement d'absorption d'un composite, si le comportement de la résine pure est connu, on peut alors estimer raisonnablement le comportement de l'interface fibre-matrice du composite [MEN 79][MOR 96]. A partir du gain de poids net et de la perte de poids de la résine pure, respectivement $M_{nR}(t)$ et $M_{lR}(t)$, on peut accéder, en effet, à ceux de la résine du composite, respectivement $M_{nRC}(t)$ et $M_{lRC}(t)$ par :

$$\begin{aligned} M_{nRC}(t) &= M_{nR}(t) \times (1 - W_f) \\ M_{lRC}(t) &= M_{lR}(t) \times (1 - W_f) \end{aligned} \quad [2-17]$$

où W_f est taux pondéral de fibres. Ainsi, à partir de ces paramètres peut-on obtenir l'absorption d'eau et la perte de poids qu'elle engendre au sein de l'interface fibre-matrice, respectivement $M_{nI}(t)$ et $M_{lI}(t)$:

$$\begin{aligned} M_{nI}(t) &= M_n(t) - M_{nRC}(t) \\ M_{lI}(t) &= M_l(t) - M_{lRC}(t) \end{aligned} \quad [2-18]$$

MORII et al [MOR 96] (fig.2-42) ont ainsi pu évaluer l'influence de la qualité interfaciale sur le comportement d'absorption d'eau de composites mat de verre / vinylester et conclure sur l'importance de l'interface fibre-matrice dans l'amélioration de la résistance à l'eau de tels matériaux dans la mesure où, lorsque des décohésions interfaciales apparaissent, des chemins préférentiels d'absorption d'eau sont créés.

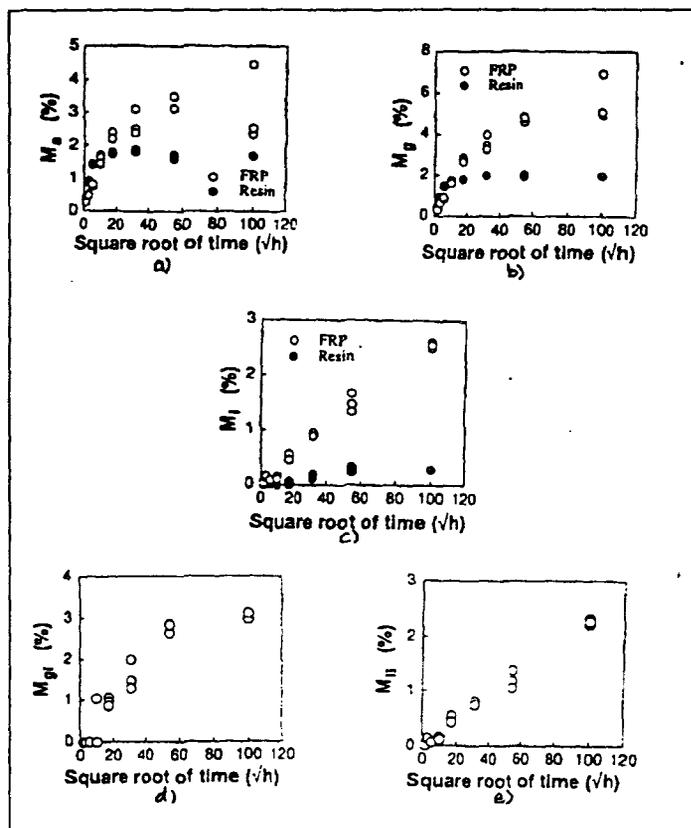


Figure 2-42 : Comportement d'absorption d'eau d'une résine vinyl ester renforcée de mat de verre (o) ou non (•) au cours d'une immersion aqueuse à 95°C [MOH 96] :

- a) Evolution de la prise de poids apparente du composite M_a .
- b) Evolution de la prise de poids nette du composite M_g .
- c) Evolution de la perte de poids nette du composite M_l .
- d) Evolution de la prise de poids nette de l'interphase M_{gi} .
- e) Evolution de la perte de poids nette de l'interphase M_{li} .

2.3.1.2.Mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER)

La mécanique classique (Résistance des matériaux, Théorie de l'élasticité) permet de calculer la contrainte théorique de rupture d'un matériau donné supposé exempt de défauts. Cependant l'expérience montre qu'en pratique, une rupture peut se produire sous une contrainte bien inférieure à la limite théorique de résistance : le processus de rupture est, en effet, souvent le résultat de la propagation de fissures initiées à partir de défauts préexistants tels des vides ou fissures interfaciales, lieux de concentrations de contraintes, où localement la contrainte théorique peut donc être atteinte.

La Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture, quant à elle, considère bien le matériau comme continu au sens macroscopique du terme, mais admet la présence de ces fissures, c'est à dire de surfaces de discontinuités des déplacements. Elle se propose ainsi de caractériser la capacité du matériau à résister à l'amorçage et à la propagation d'une fissure. Il s'agit par conséquent d'une méthode à même d'apporter des informations intéressantes pour expliquer le comportement d'un composite soumis à des conditions de fissuration sous contraintes dans un environnement donné, d'autant plus que les caractéristiques ainsi déterminées -on le verra plus loin- sont sensibles à la fois à la qualité interfaciale et à l'environnement hydrothermique.

La Mécanique Linéaire Élastique de la Rupture permet de décrire le comportement des fissures dans des matériaux isotropes, parfaitement élastiques, et cela à partir de trois paramètres : la géométrie de fissure, la longueur de fissure, le type de chargement appliqué.

Les paramètres du matériau qui caractérisent la croissance d'une fissure sont définis par la ténacité à la rupture ou facteur d'intensité de contraintes, K_c , et l'énergie critique d'amorçage puis de propagation ou taux de restitution d'énergie ou résistance à la fissuration, G_c , dont la détermination est fondée respectivement sur un critère mécanique et énergétique.

La théorie de la MLER a été définie pour des matériaux homogènes isotropes élastiques. La validité de la MLER à l'étude des mécanismes d'endommagement par délaminage de matériaux anisotropes et hétérogènes n'est donc pas immédiate. En ce sens, de nombreux chercheurs [WU 68, SIH 73, BEN 80] se sont attachés à déterminer les conditions pour lesquelles une extension de l'approche mécanique élastique linéaire de rupture est possible. Ainsi, l'application de la mécanique de la rupture aux composites a pu être validée lorsque sont respectées les conditions suivantes :

- L'orientation du défaut (simulant une fissure initiale) par rapport aux axes principaux de symétrie du matériau doit être fixée et coïncider avec les directions principales de symétrie des contraintes appliquées.
- La fissure doit se propager dans le plan et selon l'orientation du défaut initial.
- La nature de la sollicitation doit être connue (mode I d'ouverture, mode II de cisaillement plan et mode III de cisaillement anti-plan).

2.3.1.2.1. Application à la caractérisation de l'interface.

Certains travaux [HER 90, LEE 92, KRA 93] ont pu confirmer la grande sensibilité des propriétés déterminées en mécanique de la rupture à la qualité de l'adhésion fibre-matrice pour les composites à matrice therm durcissable, les variations observées pouvant atteindre 100 à 300 % dans certains cas (§ 2.2.3.2.). De ces études, on retiendra que :

- **La phase d'amorçage de fissures** sur prédéfaut est étroitement reliée à la résistance de la liaison interfaciale. Une adhésion fibre-matrice faible favorise ainsi l'amorçage et engendre une rupture de type adhésif, des fissures interfaciales étant créées sur la surface de rupture. En revanche, pour une forte adhésion fibre-matrice la rupture intervient au sein de la matrice là où la résistance est la plus faible.
- **La phase de propagation** est plutôt reliée à la matrice et particulièrement à la formation en fond d'entaille d'une zone endommagée plus ou moins étendue constituée de multiples microfissures dans la résine et le long des fibres. De la même manière que la zone de déformation plastique des métaux, la formation de cette région endommagée en tête de fissure vient retarder la progression d'une véritable fissure. Cette zone endommagée permet, en effet, de diminuer les concentrations de contraintes en bout de fissure par extension de la région de distribution des contraintes. La taille et la croissance de cette région d'endommagement stable, qui conditionnent donc la résistance à la rupture du matériau, sont influencées par des facteurs, tels que l'arrangement et l'épaisseur des plis du composite et l'adhésion fibre-matrice [MAN 78].

Enfin, il est intéressant d'ajouter que parmi les multiples essais impliquant la propagation de fissures préexistantes, une sollicitation en mode I, induisant une propagation de fissure stable, permet de séparer les deux phénomènes indépendants, amorçage et propagation, alors que le mode II induisant en général une propagation de fissures instable ne donne accès qu'à l'amorçage de fissure directement relié à la qualité fibre-matrice.

Les caractéristiques déterminées sous ces deux modes de sollicitations sont donc bien influencées par les modifications de l'adhésion fibre-matrice mais certains auteurs [LEE 92] [LUC 93] estiment que pour une adhésion trop faible, les valeurs G_{Ic} ne peuvent plus être considérées comme propriétés représentatives du matériau. Dans ce cas, en effet, quand la fissure se propage, de multiples microfissures se développent en fond d'entaille. Ces microfissures engendrent un pontage des surfaces de la fissure par un grand nombre de fibres, ce qui génère une absorption supplémentaire d'énergie : une telle augmentation de G_{Ic} , dans la mesure où elle implique plus d'une fissure, peut donc difficilement être interprétée comme propriété du matériau. Il n'en demeure pas moins que la présence de ces multiples microfissures témoigne d'une facilité d'amorçage de fissure définie par la qualité d'interface fibre-matrice [KRA 93].

2.3.1.2.2. Influence de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'endommagement.

La littérature scientifique et technique montre l'intérêt récent porté aux effets de l'absorption d'eau sur les caractéristiques d'amorçage et de propagation de fissure des composites à matrice therm durcissable. De manière générale, les essais de mécanique de la rupture, effectués le plus souvent sur échantillons de composites directement en sortie d'immersion, sont présentés en complément d'autres essais plus traditionnels (essais de traction, de flexion trois points, de cisaillement, essais de fatigue, de fluage...). Si l'on s'attend à priori à un affaiblissement du matériau en tête d'entaille par l'absorption d'eau, les évolutions des énergies de rupture ne sont pas aussi évidentes ; de nombreux mécanismes en compétition apportent chacun, en effet, leur contribution au comportement final en terme de rupture.

Ainsi en **mode I** SELZER et FRIEDRICH [SEL 93] ont constaté une évolution très particulière de l'énergie de rupture G_{Ic} d'un composite unidirectionnel carbone / époxy en fonction du taux d'eau absorbé après un séjour en milieu aqueux à la température de 100°C (**fig.2-43**). On observe, en effet, d'abord une chute de 8% par rapport au matériau sec pour les échantillons ayant séjourné dans l'eau bouillante jusqu'à mi-saturation, puis un accroissement de G_{Ic} jusqu'à saturation en eau, la valeur moyenne finale de G_{Ic} du matériau saturé devenant alors supérieure de 15% à celle du matériau sec.

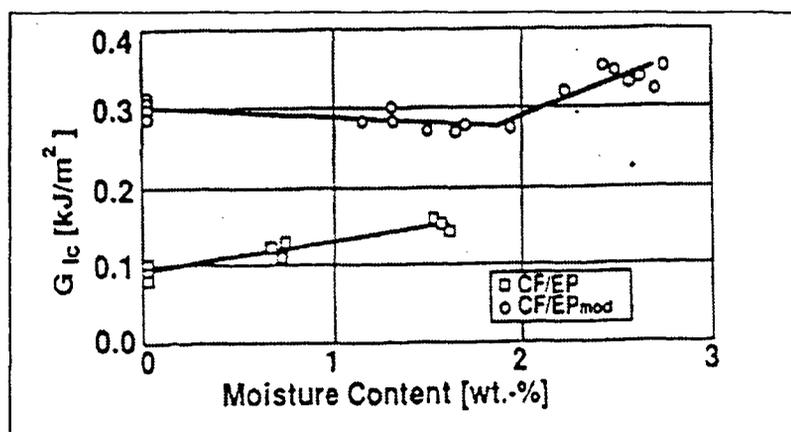


Figure 2-43 : Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode I de composites carbone / époxy. [SEL 93].

Ce double phénomène a été expliqué sur la base d'une analyse fractographique. La chute de G_{Ic} aux faibles temps d'immersion, par ailleurs également mise en évidence par LUCAS et ZHOU [LUC 93], serait ainsi due à une dégradation de l'interface fibre-matrice sous l'action de l'humidité. L'augmentation ultérieure de G_{Ic} pourrait quant à elle être attribuée à une plastification accrue de la matrice due à l'absorption d'eau, et au delà à un effet de pont de fibres fortement dissipateur d'énergie. En revanche, un composite unidirectionnel carbone / époxy fragile est caractérisé par un accroissement constant de G_{Ic} en fonction de la fraction massique d'eau absorbée, atteignant +64% à saturation. Un constat analogue est dressé par DAVIES et al [DAV 93] pour des composites verre / époxy et verre / vinylester. Ceux-ci notent après immersion des augmentations respectives de 76% et 47% tant des énergies d'amorçage que des énergies de propagation de fissures en mode I, suggérant ainsi que le comportement des matériaux composites en mode I est dominé par l'effet de plastification de la matrice.

Cependant des nuances sont à apporter à ces conclusions, KRAWCZAK [KRA 93] ayant observé, on l'a vu, des différences de comportement selon la qualité de l'interface fibre-matrice de composites verre / époxy avant (fig. 2-26, p.38) et après vieillissement en eau bouillante pendant 72 heures (fig.2-27, p.41). Un ensimage spécifique époxy permet en effet une bonne rétention de propriétés tant à l'amorçage qu'en propagation alors que sans ensimage, le matériau composite est caractérisé par une chute de l'énergie d'amorçage et à l'inverse par une augmentation de son énergie de propagation.

Les études en **mode II** réalisées par les mêmes auteurs sur les mêmes matériaux mettent en revanche en évidence de manière unanime une diminution de l'énergie de rupture G_{IIc} lorsque la fraction massique d'eau absorbée croît. Par exemple, pour les composites carbone / époxy, les chutes observées à saturation atteignent 7 à 12% de la valeur initiale de G_{IIc} à sec (fig. 2-44). Cette réduction serait le résultat d'une détérioration de l'interface fibre-matrice sous l'action de l'eau [DAV 93][SEL 93]. Les faciès de rupture des échantillons secs sont en effet caractérisés par la présence de nombreuses languettes de résine, tandis que les échantillons saturés en eau présentent une densité de languettes plus faible et de nombreuses fibres nues.

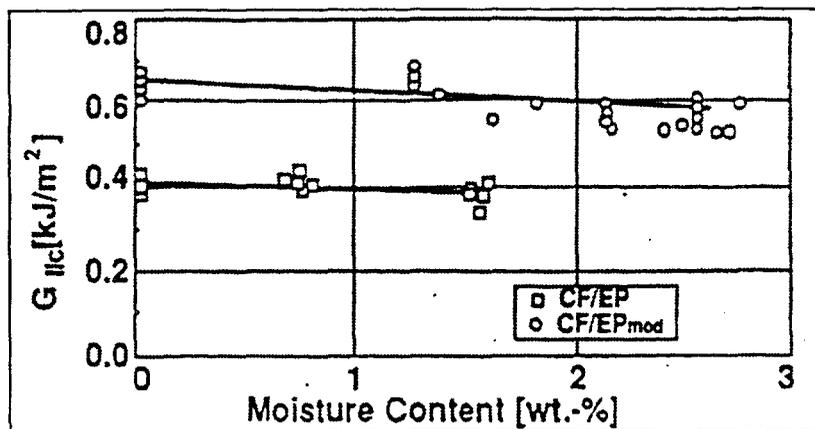


Figure 2-44 : Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode II de composites carbone / époxy [SEL 93].

De la même manière, KRAWCZAK s'est intéressée aux conséquences d'un vieillissement en eau bouillante de 72 heures sur les propriétés d'amorçage en mode II de composites verre / époxy (fig.2-45). Contrairement aux essais en mode I, on ne retrouve pas de rétention de propriété pour le matériau ensimé, ce qui confirme l'influence du mode de sollicitation et en particulier le caractère préjudiciable d'un chargement en cisaillement appliqué à un matériau ayant subi une dégradation même faible de son interface. L'accroissement de la plastification de la matrice ne semblerait donc pas jouer un rôle prépondérant pour le mode II de sollicitation.

Enfin, les travaux de MANDELL [MAN 78] ont permis de préciser l'effet de l'humidité sur les vitesses de propagation de fissure de matériaux tissu de verre / résine époxy ou polyester insaturé. MANDELL a notamment constaté qu'une immersion dans l'eau avait pour effet d'accélérer la propagation de la fissure pour une sollicitation en fatigue dynamique, mais en revanche de la ralentir pour une sollicitation en fluage. L'explication de ces phénomènes réside, selon lui, dans la notion de zone endommagée en tête de fissure, dont le rôle est de relaxer localement les concentrations de contraintes et d'accroître ainsi la résistance à la fissuration. Dans le cas des échantillons sollicités en

fluage, l'eau engendre un accroissement notable de la densité de décohésion entre les plis et de la taille de la zone endommagée, avec comme conséquence une diminution de la vitesse de propagation de la fissure principale, par rapport à un matériau sec. Dans le cas d'une sollicitation en fatigue, la dimension de la zone endommagée - déjà très étendue à sec - n'est que peu modifiée par la présence d'eau, dont la conséquence première est plutôt d'affaiblir le matériau en tête de fissure, et au delà d'accélérer l'extension de la fissure.

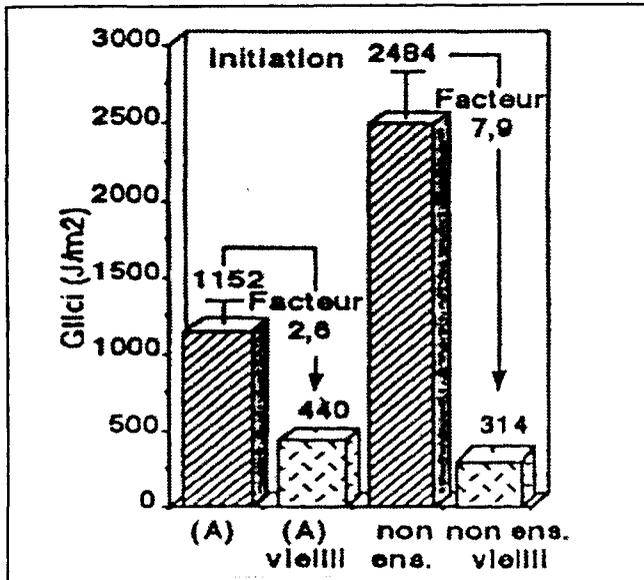


Figure 2-45 : Influence de la qualité interfaciale sur les énergies d'amorçage en mode II avant et après vieillissement en eau bouillante [KRA 93].

En conclusion, on retiendra que :

- **La plastification de la matrice** permet d'améliorer la résistance à la rupture par dissipation de l'énergie de déformation en bout de fissure. Ce phénomène ne semble pas jouer de rôle majeur pour en mode II, où les variations de G_{IIc} sont plus sensibles à l'interface fibre-matrice qu'à la matrice elle-même [DAV 93]. En revanche, la plastification peut dominer le comportement en mode de sollicitation I, et engendrer donc une augmentation de G_{Ic} [SEL 93].
- **La dégradation de la qualité de l'interface fibre-matrice**, d'autant plus importante que l'adhésion fibre-matrice est initialement faible, engendre une microfissuration préférentielle le long de l'interface, qui par suite constitue un chemin privilégié d'absorption d'eau. Cette dégradation interfaciale peut ainsi avoir pour effet d'accroître la taille de la zone endommagée en tête de fissure et en conséquence d'augmenter la résistance à la propagation de fissure et de retarder la fissuration. Quant à l'amorçage de fissures, il est d'autant plus facilité que l'adhésion fibre-matrice est réduite [KRA 93]. Au niveau des modes de sollicitation, le mode II semble plus sensible aux modifications des propriétés d'amorçage conséquentes à l'endommagement de l'interface fibre-matrice : les chutes relatives de G_{IIc} sont plus marquées que celles de G_{Ic} à l'amorçage. Le mode I, en revanche, permet de discerner pour une propagation stable de la fissuration l'évolution des énergies G_{Ic} de propagation : plus l'adhésion fibre-matrice est faible, plus les augmentations relatives de G_{Ic} sont importantes.

- **Le phénomène de pontage de fibres** [LUC 93] évoqué précédemment et fortement dissipateur d'énergie engendre une augmentation des énergies de rupture en mode I. Il est d'autant plus important que la zone située en tête de fissure est endommagée par microfissuration et que les fibres et paquets de fibres libérés viennent freiner la progression de la fissure principale.

Selon les durées d'immersion, les températures de vieillissement et les taux d'absorption d'eau, l'un ou l'autre de ces phénomènes peut donc prédominer et contrôler les propriétés de rupture.

2.3.2. Modèles de prévision

Les critères actuels permettant la prévision du phénomène de fissuration sous tension sont utilisés pour les matériaux thermoplastiques essentiellement. En l'état actuel des choses, rien n'indique s'ils peuvent être systématiquement appliqués aux composites à matrice thermodurcissable, dans la mesure où ils n'intègrent pas la présence de fibres ni celle de l'interface renfort-matrice alors que, on l'a vu, ces paramètres affectent fortement la fissuration sous tension dans le cas des composites.

La prévision du phénomène de fissuration sous contrainte dans un environnement donné s'appuie sur :

- des critères fondés sur des grandeurs mécaniques et viscoélastiques, conduisant à la détermination de déformations, de contraintes ou d'énergies de déformation inélastique critiques;
- des critères de solubilité et de tensions superficielles permettant de juger de la susceptibilité d'un matériau à un liquide donné;
- la mécanique de la rupture et la détermination de facteurs d'intensité de contraintes en vue d'une prévision des vitesses de propagation de fissures.

2.3.2.1. Critères mécanique et viscoélastique.

Deux critères simples prennent en compte le caractère viscoélastique des polymères [WRI 78] : le critère de déformation inélastique K et le critère d'énergie de déformation inélastique W_c .

Le critère de **déformation inélastique**, introduit par WRIGHT [WRI 83] considère que le crazing est initié à partir d'un niveau critique constant K de déformation inélastique en traction, qui peut être exprimé soit en fluage, soit en relaxation :

- En fluage, la déformation critique totale en traction (déformation élastique et inélastique) pour laquelle les craquelures sont initiées est donnée par :

$$\epsilon_{\text{crit}} = J(0) \cdot \sigma + K = \epsilon(0) + K \quad [2-19]$$

où σ est la contrainte constante de traction appliquée, $\epsilon(0)$ la déformation instantanée résultante et $J(0)$ la complaisance élastique initiale.

- En relaxation, la contrainte critique σ_{crit} à partir de laquelle le crazing est observé est exprimée par :

$$\sigma_{crit} = \sigma(0) (1 - K/\epsilon) \quad [2-20]$$

où $\sigma(0)$ est la contrainte instantanée maximale générée sous conditions de relaxation de contraintes et ϵ la déformation constante appliquée. K est de l'ordre de 0.1% pour un polymère amorphe (PVC).

WRIGHT [WRI 83] détermine par ailleurs l'allongement relaxé inélastique à partir d'essais à court terme. A partir des courbes de fluage à l'air libre, il esquisse des courbes isométriques pour divers niveaux d'allongement inélastique.

Le critère d'énergie de déformation inélastique, proposé par BRUELLER [BRU 78] considère que le crazing est initié lorsque la densité d'énergie de déformation inélastique (énergie d'incubation du crazing) en traction dépasse une valeur critique W_{crit} telle que en fluage :

$$\epsilon_{crit} = J(0) \sigma + W_{crit}/\sigma = \epsilon(0) + W_{crit}/\sigma \quad [2-21]$$

2.3.2.2. Critères de solubilité et d'énergie de surface.

Ces critères sont fondés sur la tendance de la fissuration sous tension à être liée au degré de plastification. En première approximation, cette tendance peut être décrite par la différence des paramètres de solubilité du solvant et du polymère [HEN 74], la variation de masse du polymère ou la comparaison des tensions superficielles du polymère et du solvant [ROG 82].

Le **paramètre de solubilité** permet de déterminer l'affinité d'un corps donné pour un autre corps. Il est en effet l'image d'une densité d'énergie de cohésion intégrée dans sa définition, en effet, la capacité que possède ce corps à établir des interactions type liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogènes et fait partie, entre autres, des paramètres définissant l'absorption d'un solvant par un polymère. Si δ_p et δ_l sont les paramètres de solubilité du polymère et du liquide, alors la différence entre ces grandeurs permet de diviser les milieux liquides en deux groupes :

- Si $|\delta_p - \delta_l| \gg 0$, le milieu est dit d'influence réduite, essentiellement sur la surface du polymère ou sur les surfaces nouvellement constituées et le processus de mouillage détermine alors la fissuration sous tension, le gonflement et la diffusion ayant, quant à eux, une influence négligeable. En effet, si $\delta_p \gg \delta_l$, le polymère constitue une barrière

et n'autorise pas l'accès des molécules de fluide, et si $\delta_p \ll \delta_l$, les molécules de fluide restent liées entre elles et n'ont pas tendance à pénétrer le polymère.

- Si $|\delta_p - \delta_l| \rightarrow 0$, le milieu est dit gonflant ou d'influence importante, et le gonflement et la diffusion ont alors une influence maximale, les molécules de fluide ayant toute facilité à pénétrer le polymère.

Une autre grandeur permet de caractériser la susceptibilité à la fissuration sous tension : la **variation de masse** du polymère, ce dernier pouvant présenter selon les milieux environnants une augmentation de masse importante, une faible ou pas d'augmentation de masse ou une diminution de masse. Ce facteur peut être relié au paramètre de solubilité :

- les couples milieu-polymère dont $|\delta_p - \delta_l| \rightarrow 0$ présentent généralement une augmentation de masse importante due à l'absorption de liquide : dans ce cas le remède contre la fissuration sous tension serait de réaliser une barrière de diffusion ou en dernière solution de reconsidérer le matériau.
- les couples milieu-polymère dont $|\delta_p - \delta_l| \gg 0$ présentent peu ou pas de variation de masse et il convient de s'intéresser alors aux tensions superficielles dans la prévision du problème de fissuration sous tension.
- une diminution de masse peut se produire lorsque le fluide élimine les constituants de bas poids moléculaire, comme les monomères ou les oligomères ou les additifs : dans ce cas, une prévention du phénomène de fissuration sous tension serait peut être de revoir la formulation du polymère au niveau des additifs, et d'améliorer la mise en oeuvre de la matière afin d'éviter la présence d'éléments de bas poids moléculaires.

En dernier lieu, peuvent être considérées les **tensions superficielles**, qui permettent de définir la capacité de mouillage de deux corps, cette notion dérive en fait de celle du paramètre de solubilité. On a ainsi :

- pour un fluide :

$$\gamma_l = K V^{1/3} (\delta_l)^c \quad [2-22]$$

où γ_l et δ_l sont respectivement la tension superficielle du fluide et le paramètre de solubilité du fluide, V le volume molaire, K et C des constantes telles que $K = 0.13$ à 0.002 et $C = 3.3$ à 1.6 ;

- pour un polymère :

$$\gamma_s = 0.75 (\delta_s)^{3/4} \quad [2-23]$$

où γ_s et δ_s sont respectivement la tension superficielle et le paramètre de solubilité du polymère.

En pratique, si $\gamma_l \ll \gamma_s$, le mouillage est bon et la susceptibilité à la fissuration sous tension est importante, tandis que si $\gamma_l \gg \gamma_s$ cette tendance est très faible. Par conséquent, lorsque le phénomène de mouillage prédomine c'est à dire comme il a été dit précédemment lorsque $|\delta_p - \delta_l| \gg 0$ ou lorsque le polymère présente peu ou pas de variation de masse au contact du fluide, on peut prendre en compte le paramètre de tension superficielle dans la prévision de la sensibilité du polymère à la fissuration sous tension.

En somme, la différence entre les paramètres de solubilité du polymère et du fluide environnant permet de déterminer si la fissuration sous tension dépend principalement du phénomène de gonflement-diffusion ou du phénomène de mouillage. Lorsque ce dernier prédomine, il convient alors de considérer les tensions superficielles. De la même manière, en terme de variations de masse du polymère, si la masse augmente, la fissuration sous tension est générée par un mécanisme de diffusion; si elle reste constante, les tensions superficielles sont à considérer; et si elle diminue, la tensio-fissuration est alors déterminée par l'élimination d'un composant du polymère.

On notera que ces différents critères sont intéressants quand il s'agit d'expliquer, dans le cas où la fissuration sous contrainte intervient, quel est le mécanisme gouvernant le phénomène. En revanche, ils trouvent leur limite lorsqu'il s'agit de prévoir le niveau de contrainte ou de déformation engendrant l'apparition de la dégradation et le temps d'induction du phénomène.

2.3.2.3. Critères de mécanique de la rupture.

Les critères de mécanique de la rupture, enfin, cherchent à prévoir le phénomène de fissuration sous tension en prenant en compte l'existence initiale de défauts superficiels ou volumiques au sein de tout matériau.

MENGES [MEN 74] établit ainsi une relation entre la déformation critique pour laquelle apparaît la première fissure ϵ_{crit} , la tension superficielle du matériau γ , le module d'élasticité E et la longueur des plus grands défauts r_{max} :

$$\epsilon = cte \cdot \left(\frac{\gamma}{R \cdot r_{max}} \right)^{1/2} \quad [2-24]$$

Des approches plus récentes [AVE 82] [PRI 83] appliquent directement les concepts de la mécanique de la rupture en calculant des facteurs d'intensité de contrainte K_I et des vitesses de propagation de fissure V , en introduisant des notions de longueur de défaut initial a_i et de longueur a_{ic} et en déduisant des durées de vie avant rupture catastrophique t_c . Par exemple, [AVE 82] en utilisant une intégration de la loi donnant la vitesse de fissuration en fonction de la tenacité K_{Ic} (fig.2-46):

$$V = \frac{da}{dt} = AK_I^n = A(\sigma_a Y \sqrt{a})^n \quad [2-25]$$

et en supposant d'une part qu'une structure composite comporte des défauts ou fissures de longueur a_i et que d'autre part la rupture catastrophique se produit pour une longueur critique de fissure a_{lc} , AVESTON et SILLWOOD ont réussi ainsi à prédire la durée de vie t_c d'une structure composite soumise à la fissuration sous tension :

$$t_c = \int_{a_i}^{a_{lc}} \frac{da}{dV} = \int_{K_{fi}}^{K_{fc}} \frac{2}{\sigma_a^2 Y^2} \frac{K_I}{V} dK_I = \frac{2}{\sigma_a^2 Y^2 A(n-2)} [K_{fi}^{2-n} - K_{fc}^{2-n}] \quad [2-26]$$

où A et n sont des constantes, a la longueur de fissure au temps t , σ_a la contrainte appliquée et Y un facteur géométrique. On regrettera cependant la difficulté d'estimation de la longueur a_i du défaut initial sur laquelle repose la prévision du temps de rupture et qui en pratique est délicate à mesurer.

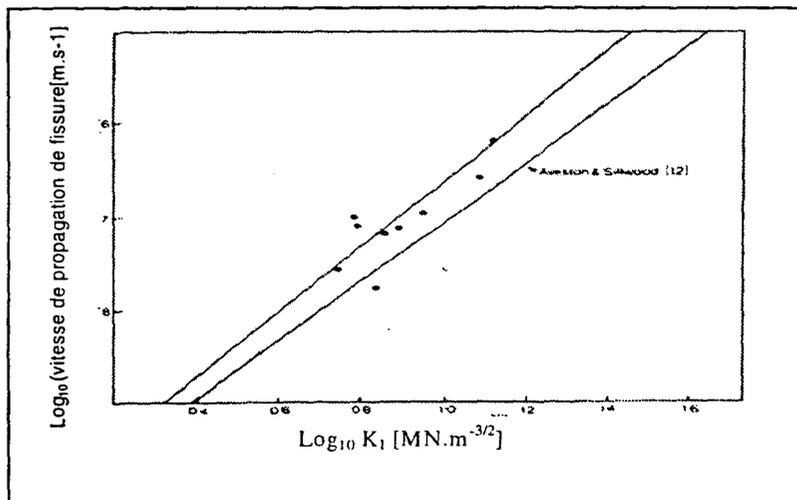


Figure 2-46 : Evolution de V en fonction du facteur d'intensité de contrainte [PRI 83].

2.3.2.4. Critère de Zhurkov

Un dernier critère établi en fluage simple, sans milieu aqueux est enfin disponible. Il ne fait pas référence directement au phénomène de la fissuration sous tension mais pourrait être utilisé sous certaines conditions de sollicitation mécaniques et/ou thermiques.

Selon ZHURKOV, la rupture des polymères peut être considérée comme un processus cinétique qui serait le résultat de variations thermiques et de contraintes mécaniques. Il considère en effet d'une part le mécanisme de rupture comme un mécanisme thermiquement activé basé sur la rupture de liaisons chimiques. Ainsi lorsque la température augmente, le mouvement thermique des atomes du polymère s'intensifie élevant ainsi la probabilité de rupture de liaisons chimiques du polymère. D'autre part, cette probabilité de rupture dépend également de l'importance des contraintes mécaniques appliquées au polymère. ZHURKOV considère que ces contraintes sont supposées réduire l'énergie d'activation de rupture des liaisons d'une quantité proportionnelle à leur amplitude.

Ainsi à partir de l'étude des durées de vie de polymères thermoplastiques soumis à l'action simple d'une contrainte de traction permanente (fluage), et selon différentes températures, ZHURKOV et al [ZHU 66] explicite le temps de rupture τ (fig.2-47) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad [2-27]$$

où σ est la contrainte de traction imposée, k la constante de Boltzmann, T la température absolue ; τ_0 , U_0 et γ des constantes déterminant les caractéristiques de résistance du polymère.

ZHURKOV définit U_0 comme étant l'énergie d'activation des mécanismes d'endommagement, comprise entre 146 kJ/mol pour le PVC et 313 kJ/mole pour le PTFE ; en pratique U_0 est très proche de l'énergie d'activation des processus thermiques E_0 , fonction de la structure du matériau. D'autre part, τ_0 est assimilée à la période d'oscillations thermiques des atomes, comprise entre 10^{-12} et 10^{-13} s. et indépendante de la structure du matériau. Enfin, γ est assimilée à un facteur d'accélération dû à la contrainte, fonction également de la structure du matériau.

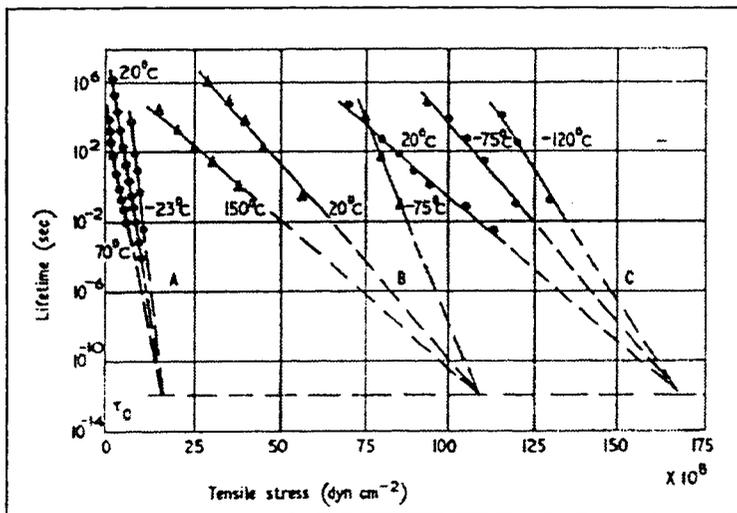


Figure 2-47 : Durée de vie de polymères en fonction de la contrainte en traction à différentes températures [ZHU 66] :

A, polyméthylméthacrylate non orienté (Zhurkov, 1957) ;
B, viscose (Zhurkov et Abasov, 1961) ;
C, capron (nylon 6) (Zhurkov et Abasov 1961)

Les méthodes d'analyse des mécanismes d'endommagement impliqués dans le phénomène de fissuration sous tension étant multiples, et pour certaines un investissement matériel lourd étant impliqué, il appartient de considérer les méthodes les mieux adaptées proportionnellement au problème posé et à l'objectif à atteindre.

En terme de modèles de prévision, la majorité des modèles disponibles étant établis pour les matériaux thermoplastiques, leur transposition aux structures composites verre/résine n'est donc pas immédiate.

3. PROGRAMME DE RECHERCHE

ET

MOYENS EXPERIMENTAUX

Dans un premier temps est défini le programme de recherche sur la base de l'analyse bibliographique.

On présentera ensuite les deux familles de matériaux composites verre/époxy à qualité interfaciale différente et verre/vinylester à structure de renfort et niveau de post-cuisson différents, ces matériaux étant représentatifs des réalités industrielles des constructeurs de structures en composites pour le stockage et le transfert de fluide.

Dans une dernière partie, on explicitera l'ensemble des moyens expérimentaux nécessaires à la réalisation du programme expérimental s'organisant autour des effets d'un vieillissement hydrothermique d'une part et d'un chargement mécanique couplé ou non avec un vieillissement hydrothermique d'autre part.

3.1 SITUATION DE L'ETUDE ET PROGRAMME DE RECHERCHE

L'analyse de la littérature scientifique et technique montre que dans l'état actuel des choses, la fissuration sous tension des composites à matrice thermdurcissable reste un problème complexe et imprévisible. En effet :

- Il met en jeu une interaction des facteurs d'endommagement encore mal maîtrisée : si de nombreuses études portent sur les conséquences propres à une absorption d'eau, à l'application d'une contrainte permanente et à la qualité de l'interface fibre-matrice sur le comportement mécanique des composites à matrice thermdurcissable, la littérature est pauvre, en revanche, quand il s'agit de révéler l'interaction simultanée de ces facteurs d'endommagement.
- Le processus de ruine par fissuration sous tension est régi par de nombreux paramètres liés à la fois à la nature du matériau composite (matrice, renfort, interface renfort-matrice) et aux conditions extérieures (température du milieu aqueux et intensité des contraintes appliquées).
- L'étude de la fissuration sous tension nécessite la réalisation de programmes expérimentaux longs nécessairement coûteux. Cependant l'alternative des tests accélérés exige la garantie d'un même mécanisme d'endommagement à travers toute l'échelle de température et de contrainte étudiée.

Enfin, on retiendra que les essais de fissuration sous tension s'inscrivent dans l'objectif multiple de :

- déterminer l'échelle de contraintes appliquées et de durée de vie sous lesquelles le matériau étudié ne subit pas de ruine.
- quantifier les effets couplés d'un milieu plus ou moins hostile, de la température et d'un chargement mécanique sur la cohésion à long terme du matériau.
- déduire par extrapolation à partir de tests accélérés les niveaux de contraintes acceptables pour le long terme.

Dans ce contexte a été défini un programme de recherche orienté sur le thème général de la fissuration sous tension des composites en milieu aqueux. Ce programme se limite à deux types de composite : d'une part un composite unidirectionnel à matrice époxy renforcée fibres de verre présentant différentes qualités interfaciales et d'autre part un composite à matrice vinyl ester renforcée fibres de verre unidirectionnel et bidirectionnel à niveaux de post-cuisson différents, ces deux formulations étant choisies en respect du contexte industriel des constructeurs de structures en composites destinées au stockage et au transfert de fluide.

Le programme expérimental s'organise autour de l'étude des effets séparés et couplés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique sur la

déformabilité et la ténacité à long terme de composites verre/résine en se concentrant sur les effets de la post-cuisson, de la qualité interfaciale, d'un défaut, du type de chargement et de la température.

Dans l'interprétation des résultats visant à expliciter les mécanismes structuraux, on réalisera dans un premier temps le bilan des comportements observés en faisant ressortir l'effet relatif des différents paramètres liés au matériau, au mode et niveau de chargement mécanique et à la température.

Enfin, on s'attachera à faire le bilan des outils de conception, méthodologie et modèle, ainsi que des connaissances quant aux mécanismes, mis à la disposition des industriels pour une approche plus rationnelle des problèmes de dimensionnement intégrant les phénomènes de fissuration sous tension.

3.2 MATERIAUX

Dans la suite de l'étude, nous considérons deux familles de matériaux apparentées au système composite verre/vinylester d'une part et composite verre/époxy d'autre part. L'objectif ne réside pas dans la comparaison du comportement à long terme de ces familles liées à des réalités industrielles différentes, le choix de tels matériaux faisant davantage référence à l'analyse de paramètres-clé de la présente étude, à savoir la post-cuisson et la qualité interfaciale.

Ainsi le domaine d'utilisation des résines vinylester fait intervenir en effet la construction de pièces en composites de taille trop importante pour effectuer une post-cuisson d'une part et d'autre part les efforts des verriers en terme de formulations spécifiques d'ensimage sont portés majoritairement sur les structures composites à matrice époxy.

3.2.1 Composites et résine vinylester

La **résine** utilisée est une vinylester Derakane D411-45 de DOW. La base du polymère thermodurcissable est un prépolymère, de type polyester insaturé, produit de la réaction de polycondensation d'un acide méthacrylique sur un motif diglycidyléther de bisphénol A (**fig.3-1**).

L'obtention du réseau réticulé final s'effectue par adjonction de monomère styrène, ce dernier réagissant sur les doubles liaisons aux extrémités des chaînes moléculaires du prépolymère (**fig.3-2**). Cette réaction radicalaire est possible à température ambiante en présence d'un amorceur, à base de peroxyde organique, et de catalyseurs : sous l'action de catalyseurs, l'amorceur se décompose et libère, en effet, des radicaux libres qui provoquent la réaction fortement exothermique de copolymérisation du styrène et du prépolymère.

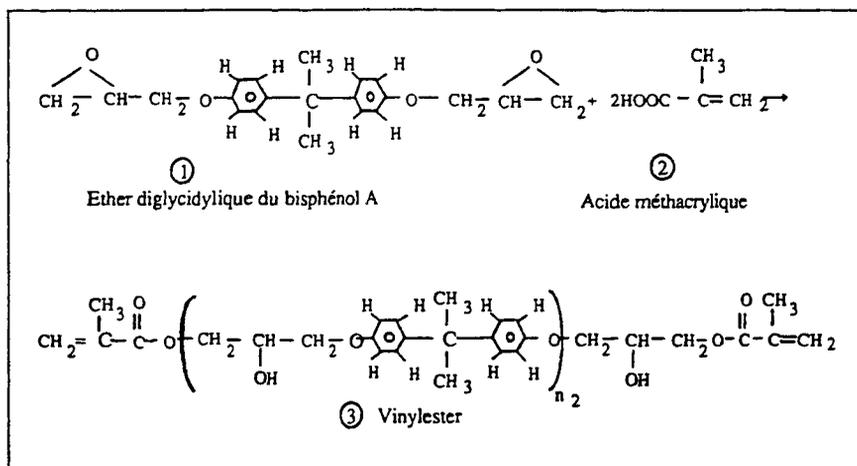


Figure 3-1 : Formation du prépolymère vinylester.

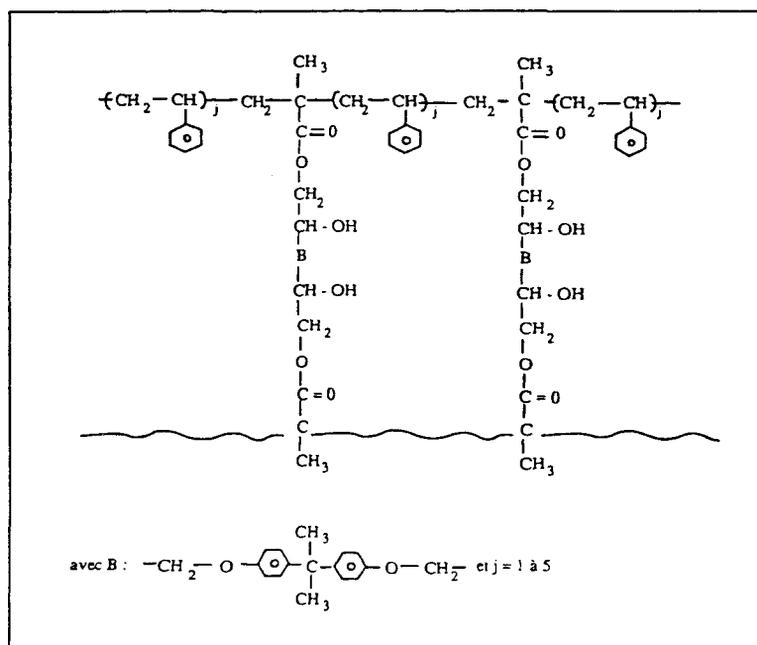


Figure 3-2 : Formation du réseau tridimensionnel vinylester.

Dans le cadre de cette étude, la copolymérisation du polyester insaturé avec le monomère styrène est effectuée à température ambiante en présence de l'amorceur peroxyde de méthyléthylcétone et de deux accélérateurs, respectivement éthylhexanoate de cobalt (NL51) et N.N diméthylaniline (NL63) dans les proportions suivantes :

- 2% d'une solution de peroxyde de méthyléthylcétone à 50% dans un mélange de flegmatisants : phtalate, diacétone et alcool).
- 3% d'une solution d'octoate de cobalt NL51 dans le styrène dont la teneur en cobalt est de 1% (l'octoate de cobalt NL51 étant une solution à 6% dans le DOP (dioctylphtalate)).
- 0.5% d'une solution de diméthylaniline à 10% dans un phtalate.

Le mélange obtenu est alors coulé dans un moule puis comprimé pendant deux heures à température ambiante. En fin de réaction, la réticulation n'est pas complète, ce qui conduit à l'obtention de plaques partiellement polymérisées.

Deux types de **composites** ont été étudiés :

- Composite unidirectionnel (UD) verre E/ vinylester.
- Composite bidirectionnel (BD) verre E/ vinylester.

Les plaques de composite, d'épaisseur 3 mm environ mises en oeuvre par moulage au contact à température ambiante sont constituées de 6 plis de tissus roving, la fraction pondérale des fibres déterminée par calcination étant de 52 et 55% respectivement pour les composites UD (Sérinap Chomarat : 500 g/m²) et BD équilibré (RT 500 Vetrotex : 500 g/m²).

3.2.2 Composites et résine époxy

La **résine** utilisée est une résine époxy Epikote 828 de SHELL, résultant de la polycondensation en milieu alcalin d'épichlorhydrine et de bisphénol A (**fig.3-3**)

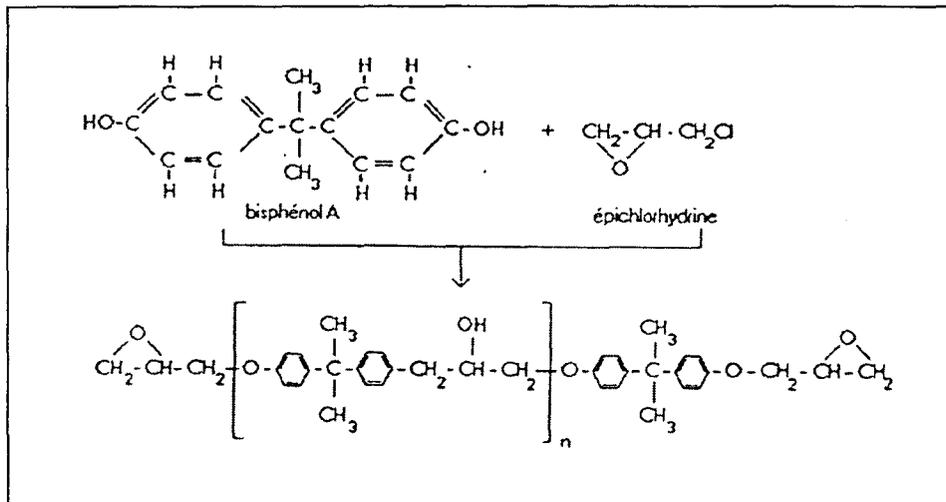


Figure 3-3 : Formation du prépolymère époxy.

L'obtention du réseau réticulé final s'effectue par adjonction d'un durcisseur DETDA (diéthyl diamine toluène en proportion de 24 % de la résine, Ethacure 100), la réaction de pontage étant du type (**fig.3-4**).

Comme la résine époxy et le durcisseur amine sont polyfonctionnels (avec $f > 2$), un réseau tridimensionnel est créé. La mise en oeuvre de la résine est effectuée selon le cycle de cuisson suivant (**fig.3-5**).

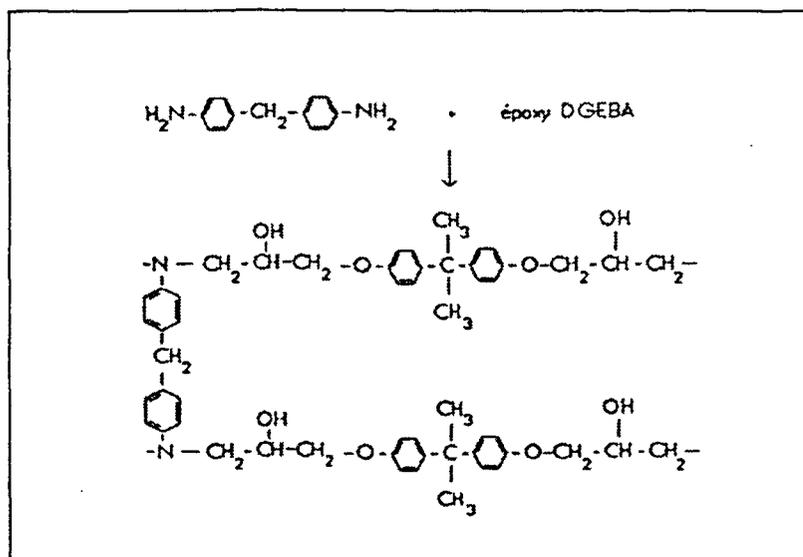


Figure 3-4 : Réaction type de réticulation d'une résine époxy et d'un durcisseur amine.

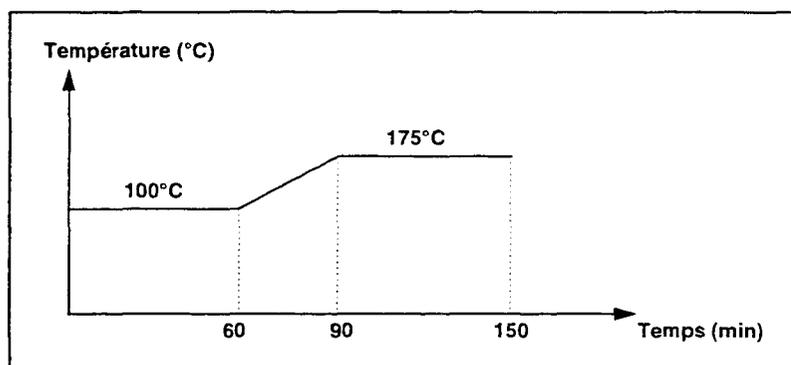


Figure 3-5 : Cycle de cuisson de la résine époxy.

Deux types de **composites** verre E / époxy unidirectionnels ont été étudiés présentant une structure et des conditions de mise en oeuvre identiques et ne différant que par la qualité de l'interface fibre-matrice :

- Composite verre / époxy avec ensimage.
- Composite verre / époxy sans ensimage.

La nature de l'ensimage appliqué sur les fibres de verre UD se restreint à la seule dénomination d'ensimage spécifique époxy. Aucune donnée n'est disponible quant à la composition exacte de l'ensimage (nature chimique de l'agent de pontage, du lubrifiant, du liant et d'autres additifs).

Les plaques de composite, d'épaisseur 3 mm environ, sont mises en oeuvre par enroulement filamentaire à partir de la résine Epikote 828, du durcisseur DEDTA et d'un renfort de verre E unidirectionnel (OCF : 200 tex). Les taux de renfort des deux types de composites sont respectivement 77 et 76% en masse pour l'ensimé et le non ensimé.

3.3 MOYENS EXPERIMENTAUX

3.3.1 Vieillissement hydrothermique

Les essais de vieillissement hydrothermique sont réalisés dans des bains thermostatés permettant d'immerger des matériaux dans des fluides donnés à température donnée : les cinétiques d'absorption sont déterminées, dans notre cas, en eau déminéralisée à des températures de 60 et 90°C.

Avant vieillissement hydrothermique, chaque éprouvette (de dimensions 50*50 mm²) est conditionnée à 50°C en présence de gel de silice. Après stabilisation de la masse (m_{sec}), les éprouvettes sont réparties dans des paniers en acier inoxydable et immergées dans l'eau déminéralisée.

La méthode gravimétrique est le procédé le plus classique et le plus simple pour établir les cinétiques d'absorption d'eau et consiste à effectuer périodiquement des pesées des éprouvettes au cours de leur immersion : à l'instant t , des éprouvettes sont enlevées de leur milieu puis refroidies 15 minutes dans de l'eau déminéralisée froide afin de les stabiliser thermiquement et faciliter ainsi leur pesée. Puis elles sont séchées superficiellement à l'aide d'un tissu propre ou d'un papier absorbant avant d'être pesées. La valeur obtenue à l'instant t est exprimée en terme de moyenne arithmétique des prises en poids $Ma(t)$ de 3 échantillons du même matériau :

$$Ma(t)(\%) = \frac{m(t) - m_{sec}}{m_{sec}} \times 100 \quad [3-1]$$

où $m(t)$ est la masse après une immersion de durée t et $m_{sec} = m(t = 0)$.

Par cette méthode, on obtient donc la cinétique de prise en poids d'un matériau donné au cours de son immersion dans un environnement donné. Comme il a déjà été évoqué dans l'étude bibliographique (2.3.1.1) il n'est pas toujours possible d'assimiler cette cinétique à la cinétique d'absorption d'eau du matériau surtout dans le cas des matériaux composites. Afin de déterminer l'absorption d'eau réelle, il convient après chaque pesée $m(t)$ de sécher complètement les échantillons en étuve à 50°C pour obtenir ainsi leur masse à sec $m'(t)$, qui est susceptible d'évoluer par rapport à m_{sec} lorsque les phénomènes d'hydrolyse, de gonflements différentiels...interviennent. Outre l'absorption d'eau apparente $Ma(t)$, on détermine alors l'absorption d'eau réelle $Mn(t)$:

$$Mn(t) = \frac{m(t) - m'(t)}{m_{sec}} \times 100 \quad [3-2]$$

où $m(t)$ est la masse après une immersion de durée t , $m'(t)$ la masse après une immersion de durée t et étuvage et $m_{sec} = m(t = 0)$.

On obtient finalement la perte en poids $MI(t)$:

$$MI(t) = Mn(t) - Ma(t)$$

[3-3]

De la même façon on peut, comme présenté au chapitre 2.3.1.1.3, déterminer les paramètres $Mn(t)$ et $MI(t)$ pour l'interphase fibre-matrice des résines renforcées fibre de verre. Il convient, pour ce faire, de déterminer les absorptions et pertes de poids du composite et de la résine pure comme exposé ci-dessus d'une part et d'en déduire d'autre part celles de la résine du composite (en pondérant par la fraction massique de résine) et enfin de soustraire les valeurs ainsi obtenues à celles du composite.

3.3.2 Caractérisation physico-chimique

Afin de pouvoir, d'une part, caractériser les matériaux avant vieillissement et d'autre part qualifier voire quantifier les différents phénomènes au cours du vieillissement hydrothermique, différents essais de caractérisation physico-chimiques sont réalisés.

L'**Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA)** permet de corréliser les effets viscoélastiques des matériaux à leur structure moléculaire. Le principe de cette technique consiste à appliquer une déformation sinusoïdale et à mesurer en amplitude et en phase la réponse en contrainte du matériau. Par l'intermédiaire du module complexe $E = E' + iE''$ (E' étant le module de conservation définissant l'énergie emmagasinée dans l'échantillon due à la déformation imposée et E'' étant le module de perte caractérisant la fraction d'énergie dissipée par frottement interne), on calcule donc le déphasage $\tan \delta = E'' / E'$, encore appelé facteur de perte. Ce facteur rend compte des mouvements moléculaires au sein du matériau.

Les essais effectués sur analyseur DMTA "Polymer Lab" sont ici réalisés en flexion 3 points (double encastrement) à une fréquence de 1Hz et une déformation de 64 μm , avec une rampe de température de 5°C / min.

Ces essais permettent l'enregistrement de l'évolution du module de conservation E' et de l'amortissement $\tan \delta$ pour une gamme de température comprise entre 50°C et 200°C. A partir de ces courbes, on peut déterminer la température de transition vitreuse T_g , correspondant à un pic de $\tan \delta$ et une chute de E' , mais aussi des transitions secondaires, caractérisées par exemple par des épaulements.

L'**Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)** permet de déterminer les enthalpies des différents processus mis en jeu lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique. Le principe est fondé sur la mesure du flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à une même température. Les phénomènes endothermiques (fusion, transition de phase, évaporation...) ou exothermiques (cristallisation, polymérisation...) observés se traduisent alors par un thermogramme donnant la variation d'enthalpie en fonction de la température. Les calorimètres différentiels à balayage sont ainsi utilisés pour mesurer la capacité

thermique, la température de transition vitreuse ou le degré de réticulation d'une résine thermodurcissable.

Les mesures d'enthalpie sont ici effectuées au moyen d'un analyseur DSCA Perkin Elmer avec une vitesse de balayage en température de 10 °C/min sur une plage de température allant de 30°C à 200°C.

L'Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier (spectrométrie infra-rouge) permet d'obtenir des informations concernant les changements de niveaux d'énergie vibrationnelle des atomes par l'absorption de radiations électromagnétiques. La radiation infra-rouge se situe dans le spectre électromagnétique dans une zone correspondant à des nombres d'ondes compris entre 100 et 12500 cm^{-1} (les nombres d'onde étant directement proportionnels à l'énergie).

Les spectres d'absorption des composés macromoléculaires, dans le domaine infra-rouge de nombres d'ondes variant de 400 à 5000 cm^{-1} , permettent de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des modes de vibration des principaux groupement fonctionnels.

Deux types de vibrations fondamentales existent dans la molécule :

- Vibration de valence (ν) dues au battement de deux atomes, l'un par rapport à l'autre suivant la liaison qui les relie. Elles se situent souvent au dessus de 1600 cm^{-1} , mais parfois au dessous quand les atomes sont lourds.
- Vibration de déformation angulaire se traduisant par une variation angulaire entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule (δ) ou hors de ce plan (γ). Elles se situent toutes au dessous de 1600 cm^{-1} .

Les analyses infra-rouge sont réalisées à l'aide d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) Perkin Elmer. La plage de longueur d'onde s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} et la résolution spectrale est de 2 cm^{-1} .

3.3.3 Caractérisation mécanique

3.3.3.1 Propriétés volumiques en flexion trois points

Les essais de flexion trois points sont réalisés sur un dynamomètre Instron 1185 muni d'une cellule de force de 5KN avec une vitesse de traverse de 2mm/min. Pour les essais effectués en température (60 et 90°C), la machine est équipée d'un caisson thermostaté. Les éprouvettes de flexion ont une longueur l de 70 mm, une largeur b de 15 mm et une épaisseur h telle que $2.5 \text{ mm} < h < 3.5 \text{ mm}$. La distance entre appuis est fixée à 52 mm.

Ces essais conduisent à la détermination du module d'Young, de la contrainte et de la flèche à rupture (calcul sur la moyenne arithmétique de 5 essais).

La contrainte normale maximale, obtenue sous l'appui central est donnée par :

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad [3-4]$$

et le module d'Young E, déterminé dans le domaine linéaire de la courbe force-déplacement, est donné par :

$$E = \frac{L^3}{4bh^3} \frac{\Delta F}{\Delta d} \quad [3-4bis]$$

où ΔF est la variation de force sur la partie rectiligne de la courbe force-déplacement en Newton, Δd la variation de flèche correspondant à la variation de force en mm, L la distance entre appuis.

3.3.3.2 Propriétés d'amorçage et de propagation de fissures au droit d'un défaut.

Des essais en mécanique de la rupture, en mode I et mode II, effectués sur composites à température ambiante (23°C) conduisent à la détermination des propriétés d'amorçage et de propagation de fissures du composite.

Pour les essais de **mode I**, les éprouvettes de type DCB (double poutre encastrée) de largeur 20 mm sont découpées au jet d'eau dans des plaques de composites unidirectionnels verre E/vinylester d'épaisseur 3 mm. Dans le plan moyen de chacune de ces plaques a été inséré lors de la mise en oeuvre un film de PVF (Tedlar®) de 25µm d'épaisseur : ce film constitue le défaut artificiel à partir duquel sont étudiées les propriétés d'amorçage et de propagation de fissures. Pour chaque essai, huit éprouvettes, comportant des longueurs de défaut initial a_0 différentes, sont nécessaires (**fig.3-6**).

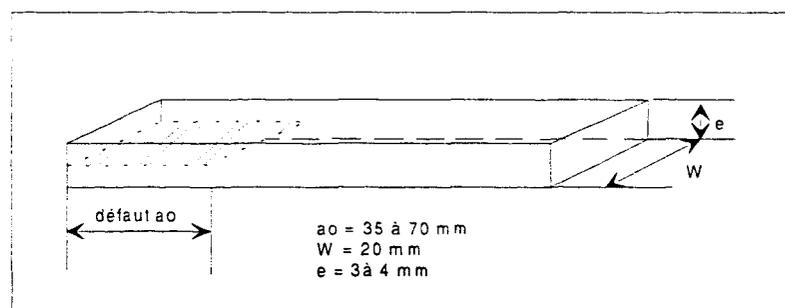


Figure 3-6 : Eprouvette DCB (mode I)

La sollicitation en ouverture des éprouvettes DCB est réalisée au moyen d'un dynamomètre ZWICK 1474 à une vitesse de déplacement de traverse de 2 mm/min. Le montage d'essai utilise des rotules pour permettre un meilleur alignement et une

application de la charge perpendiculairement au plan de fissuration. Des charnières métalliques sont collées à l'aide d'une colle époxy de part et d'autre des éprouvettes, de manière à permettre leur sollicitation (fig.3-7).

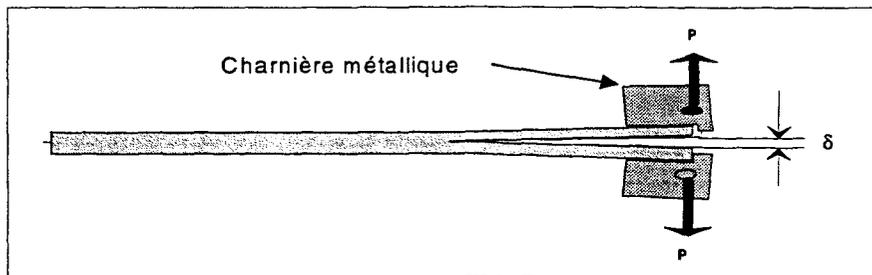


Figure 3-7 : Sollicitation en ouverture

Chaque essai est suivi par émission acoustique, dont le principe repose sur la détection des ondes élastiques générées par la déformation soudaine d'un matériau sous contrainte. Les ondes, créées lors de l'endommagement en tête du défaut initial, sont transformées par l'intermédiaire d'un capteur en signaux électriques, qui seront filtrés et traités par une chaîne d'émission acoustique. Le système d'acquisition utilisé est constitué d'un capteur piézo-électrique 200kHz, appliqué sur les éprouvettes par l'intermédiaire d'un couplant (graisse), d'un préamplificateur (gain 40dB, filtre 100-300Hz) et d'une centrale d'acquisition LOCAN AT de Physical Acoustic Corporation. Un gain à 30 dB et un seuil à 50 dB sont retenus pour les matériaux unidirectionnels verre/vinylester et verre/époxy.

La détermination expérimentale des énergies d'amorçage et de propagation est réalisée par la méthode dite de Berry [BER 63]. Pour chacune des 8 éprouvettes de longueur de fissure initiale donnée, l'enregistrement simultané de la courbe charge-déplacement $P-\delta$ et du taux d'émission acoustique permet de définir un point A caractéristique de l'amorçage de la fissuration, correspondant au premier pic d'émission acoustique significatif (fig.3-8). Ainsi à partir de ce point et pour chaque longueur de fissure a_0 est déterminé le rapport $C = \delta/P$, encore appelé compliance à l'amorçage.

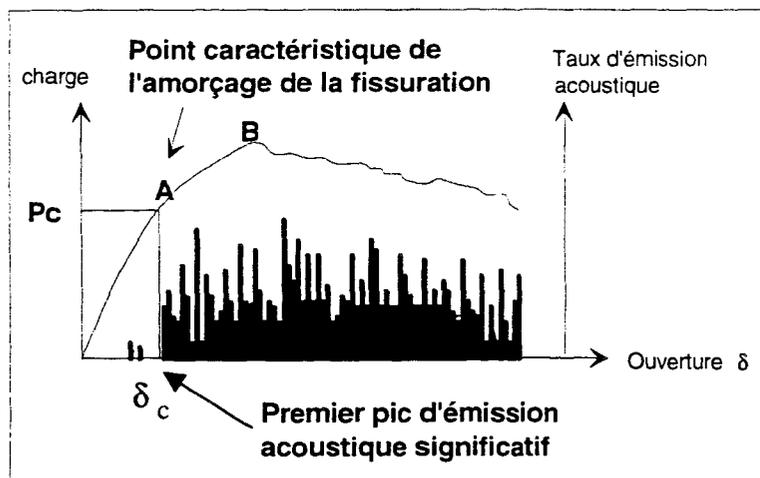


Figure 3-8 : Courbe expérimentale type sur éprouvette DCB (cas d'une propagation de fissure stable).

Sur la **figure 3-8**, on peut délimiter trois zones distinctes :

- Une zone I, de 0 à A, relativement silencieuse, correspond à la déformation élastique du matériau. Les rares émissions acoustiques sont à attribuer au décollement du film de Tedlar des faces de l'éprouvette lors de l'ouverture [LAK 88].
- Une zone II, de A à B, correspond à l'amorçage microscopique et macroscopique. Cette phase est significative d'un endommagement irréversible dans le matériau et caractéristique d'une microfissuration en avant de la tête du défaut.
- Le premier point de la zone III (point B) définit l'amorçage macroscopique. La rupture en fond de défaut amorcée s'accompagne d'une chute brutale de la charge correspondant à la dissipation de l'énergie accumulée au cours du chargement.

Pour chaque série d'essai de 8 éprouvettes est ainsi déterminé l'évolution de la compliance du matériau à l'amorçage, qui s'apparente à la fonction de calibration $C = f(a)$ (**fig.3-9**).

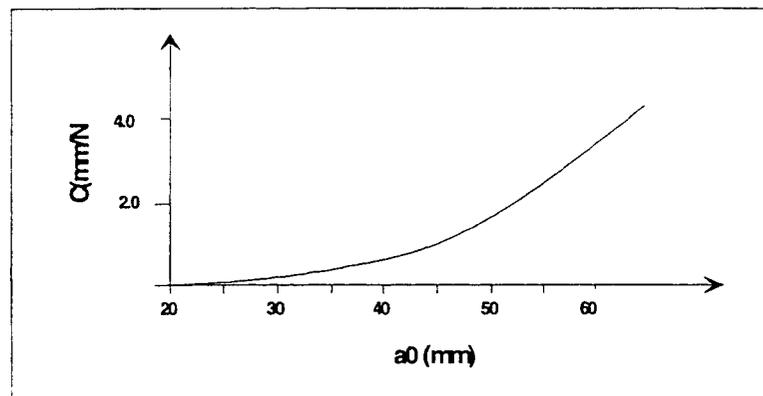


Figure 3-9 : Courbe de compliance

Le taux de restitution d'énergie élastique G , défini par [PIP 90] :

$$G = \frac{P^2}{2W} \frac{dC}{da} \quad [3-5]$$

où C est la compliance, W la largeur de l'éprouvette, P la charge et a la longueur initiale de la fissure, est déterminé par la méthode de Berry. Celui-ci introduit, par analogie à la flèche d'une poutre encastree, l'expression d'une flèche caractérisant l'ouverture d'une éprouvette DCB :

$$\delta = P \frac{a^n}{h} \quad [3-7]$$

où n et h sont des paramètres constants du matériau pouvant être déterminés expérimentalement en traçant $\log C = n \log a - \log h$.

A l'**amorçage**, le taux critique de restitution d'énergie élastique en mode I, G_{Ic_i} s'écrit alors :

$$G_{Ic_i} = \frac{n P_c \delta_c}{2aW} \quad [3-8]$$

L'augmentation de l'énergie de rupture au cours de la **propagation** est décrite par les courbes de résistances, ou courbes R, qui donnent l'évolution de la valeur instantanée de G_c en fonction de l'extension de la fissure Δa . La construction de ces courbes ne nécessite que la connaissance de la fonction de calibration $C = f(a)$ (**fig.3-9**) et de la courbe charge-déplacement (**fig.3-8**). Les différentes longueurs de fissure équivalente a au cours de la propagation sont déterminées à partir des compliances correspondantes, obtenues en traçant une série de droites passant par l'origine de la courbe P- δ . Connaissant n et h , le taux critique de restitution d'énergie élastique de propagation en mode I, G_{Ic_p} s'écrit :

$$G_{Ic_p} = \frac{n}{2Wh^{1/n}} \left(P_p^{n+1} \delta_p^{n-1} \right)^{1/n} \quad [3-9]$$

Il est à noter que l'analyse précédente, et notamment la construction des courbes R et le calcul de l'énergie de propagation de fissure, ne vaut que dans le cas d'un mode de propagation stable. Dans le cas d'un mode propagation instable (**fig. 3-10**), la phase de propagation de fissure ne peut être étudiée : seule est permise la détermination de l'énergie d'amorçage de fissure.

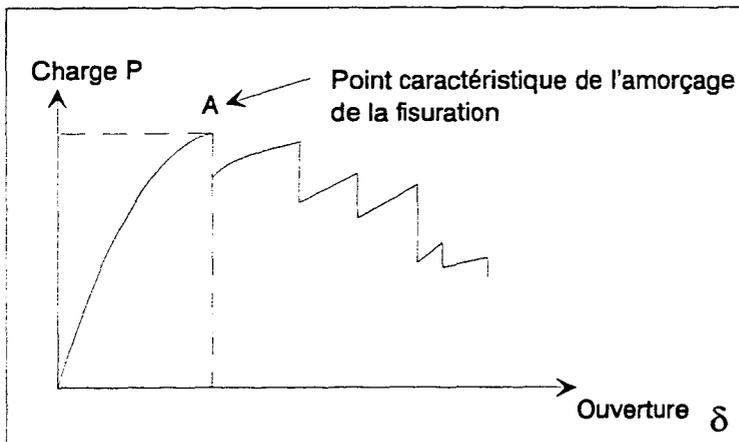


Figure 3-10 : Courbe expérimentale type sur éprouvette DCB (Cas d'une propagation instable de fissure).

Pour les essais de **mode II**, des séries de quatre éprouvettes de type ENF (Flexion Entaillée à une Extrémité) comportant une longueur de défaut initial a_0 constant sont découpées de la même manière que pour le mode I dans les plaques de composites verre/vinylester comportant un prédéfaut. La sollicitation en flexion trois points, générant une sollicitation en cisaillement de la tête de la fissure, est appliquée au moyen d'un dynamomètre INSTRON 1185 à une vitesse de traverse de 2 mm/min (**fig.3-11**).

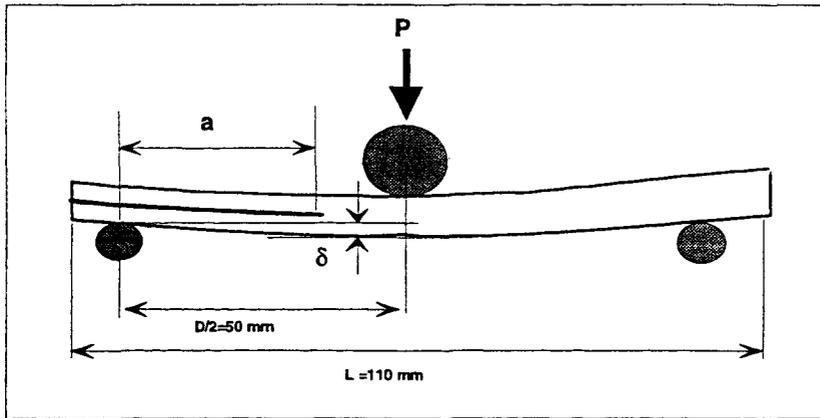


Figure 3-11 : Sollicitation en cisaillement

De la même manière qu'en mode I, on effectue un enregistrement de la charge P appliquée et de la flèche δ de l'éprouvette. En mode II, en revanche, la fissuration étant de caractère instable, l'énergie d'amorçage G_{IIc} est la seule grandeur caractéristique que l'on détermine. Pour chaque éprouvette, le point caractéristique de l'amorçage de la fissuration est déterminé : il correspond par convention et selon les critères considérés de "fin de linéarité" ou de "-5%" à, respectivement, l'intersection de la courbe P- δ avec la pente à l'origine ou l'intersection de la courbe P- δ avec la pente à l'origine moins 5%. En ce point, est calculé la compliance du matériau à l'amorçage $C = \delta/P$ (fig.3-12).

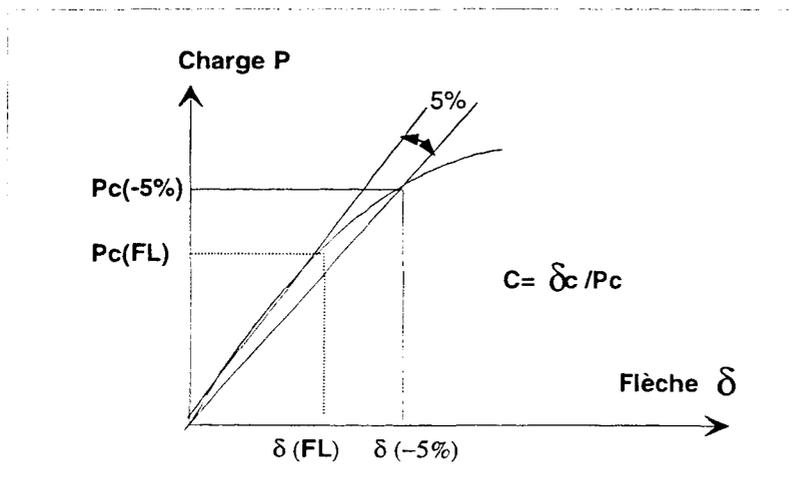


Figure 3-12 : Courbe expérimentale (Mode II)

Le taux de restitution d'énergie élastique en mode II, G_{IIc} s'écrit alors [PIP 90] :

$$G_{IIc} = \frac{9P^2Ca^2}{2W(2D^3 + 3a^3)}$$

[3-10]

où

C : compliance (mm/N)
W : largeur de l'éprouvette (mm)
P : charge (N)

a : longueur initiale de la fissure (mm)
D : distance entre appuis (mm)
e : épaisseur (mm)

3.3.4 Vieillissement hydrothermique et mécanique

3.3.4.1 A déformation imposée

Dans un premier temps, on soumet des éprouvettes de composite à deux types de vieillissement :

- **un vieillissement thermomécanique** consistant à imposer une flèche constante en flexion trois points au matériau à 60 et 90°C,
- **un vieillissement hydrothermomécanique** consistant à imposer une flèche constante en flexion trois points au matériau en immersion aqueuse à 60 et 90°C.

La déformation imposée correspond à 80% de la flèche à rupture déterminée sur matériau sec en flexion trois points à 23°C à une vitesse de 2 mm/min. Les éprouvettes de composite ont pour dimensions 70 mm× 15 mm× 3.5 mm pour une distance entre appuis fixée à 52 mm.

Enfin, en l'absence de rupture, après une durée donnée de vieillissement thermomécanique et hydrothermomécanique et étuvage, les éprouvettes de composites sont caractérisées en flexion trois points à 23°C afin d'obtenir le module d'Young, la contrainte et la flèche à rupture. Cette caractérisation sur matériau vieilli et étuvé permet d'étudier l'influence de l'endommagement hydrothermomécanique irréversible du matériau composite verre/vinylester sur les propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points.

De la même façon, des éprouvettes de mécanique de la rupture de type DCB sont soumises à deux types de vieillissement :

- **un vieillissement mécanique** consistant à imposer une ouverture constante au droit du défaut à température ambiante à 23°C,
- **un vieillissement hydrothermomécanique** consistant à imposer une ouverture constante au droit du défaut en immersion aqueuse à 60 et 90°C.

L'ouverture constante correspondant à 80% de la charge à l'amorçage du matériau non vieilli, elle est imposée par l'enfoncement d'une cale dont la dimension diffère selon la longueur initiale du défaut. La mise en place de la cale est effectuée sur l'éprouvette montée sur le dynamomètre ZWICK de la même façon que lors d'un essai en mode I : l'éprouvette étant chargée à 80% de la charge à l'amorçage, la cale est alors introduite dans la fissure de manière à annuler la charge imposée par la machine d'essai (**fig.3-6**). L'éprouvette étant fixée au moyen de charnières métalliques elles-mêmes reliées à des rotules libres et la charge imposée étant relativement proche de la charge d'amorçage de fissure, l'enfoncement de la cale est une manipulation délicate.

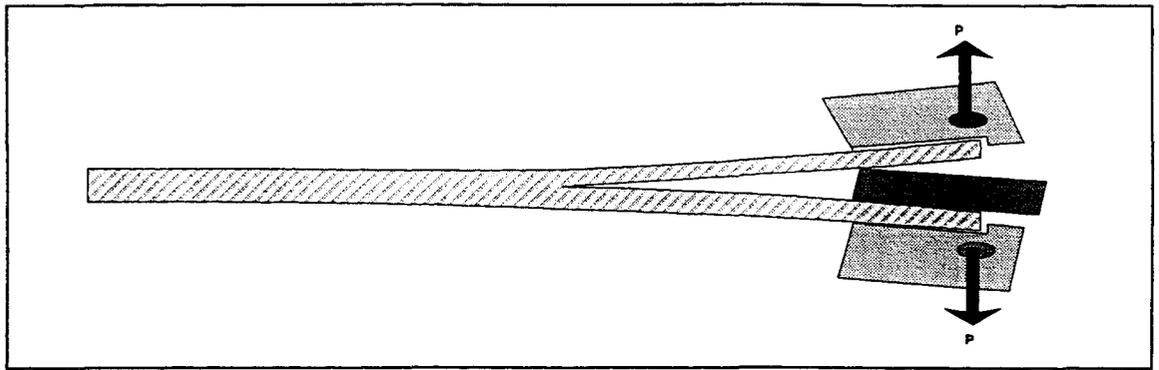


Figure 3-6 : Introduction de la cale.

La deuxième difficulté réside dans l'immersion des éprouvettes précontraintes : pour de tels vieillissements (températures élevées et durées d'immersion importantes) les charnières métalliques collées risquent, d'une part, de se désolidariser des éprouvettes et, d'autre part, les cales elles-mêmes sont susceptibles de se déplacer, modifiant ainsi l'ouverture du défaut initialement imposée. Un dispositif permettant le maintien permanent de la cale a donc été conçu (**fig. 3-7**) : il est fixé d'un côté de l'éprouvette à une distance constante de 25 mm du bout de fissure, quelle que soit la longueur de fissure, et de l'autre côté directement sur la cale.

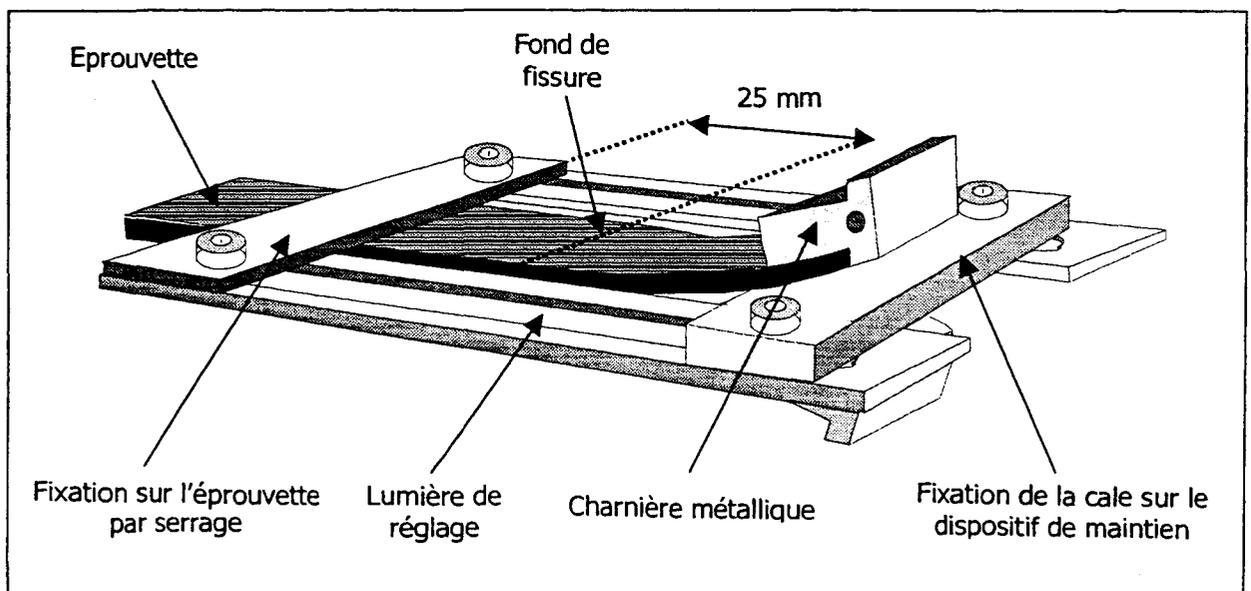


Figure 3-7 : Dispositif de maintien de cale

Au cours des vieillissements, des lots d'éprouvettes sont prélevés et caractérisés, avec ou sans étuvage, en mécanique de la rupture afin de déterminer leur résistance à l'amorçage et à la propagation de fissure au droit du défaut.

3.3.4.2 A contrainte imposée

Le laboratoire dispose de 6 bancs de fluage conçus pour appliquer une charge constante sur l'éprouvette sollicitée en flexion trois points (**fig. 3-8**). L'éprouvette est soumise à une contrainte appliquée par l'intermédiaire du balancier qui double la charge placée à l'extrémité du banc de fluage. (-1: roulement -2: clinquant -3 :capteur de déplacement -4 :dispositif flexion trois points -5 :balancier -6 :système de mise en charge -7 :tresse métallique -8 :masse).

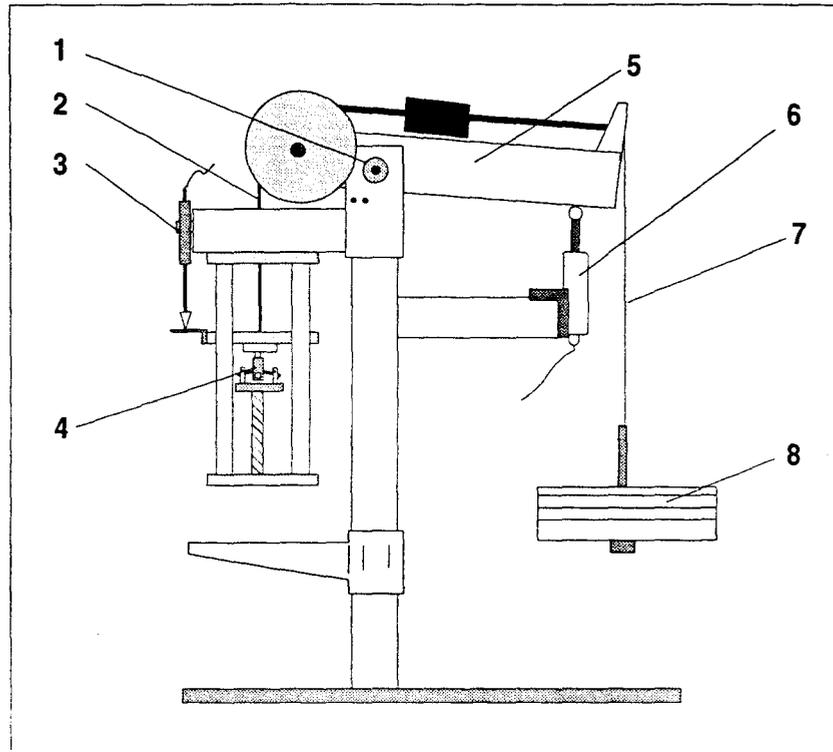


Figure 3-8 : Banc de fluage.

En raison des frottements dus au clinquant et aux roulements, la valeur du bras de levier de chaque banc de fluage, initialement prévue à 2, fluctue selon la charge appliquée. De telles variations même minimales se révèlent néanmoins significatives lorsque les charges appliquées sont faibles (< 20kg). Ainsi, pour éviter toute erreur dans le calcul des charges, la force réellement transmise à l'éprouvette est déterminée en utilisant avant chaque essai un capteur de force fixé à l'endroit même du dispositif flexion trois points.

L'utilisation d'un caisson ou d'un bain thermostaté permet d'exposer en outre l'éprouvette à un environnement donné, air ambiant ou milieu aqueux, et à une température donnée (**fig. 3-9 et 3-10**).

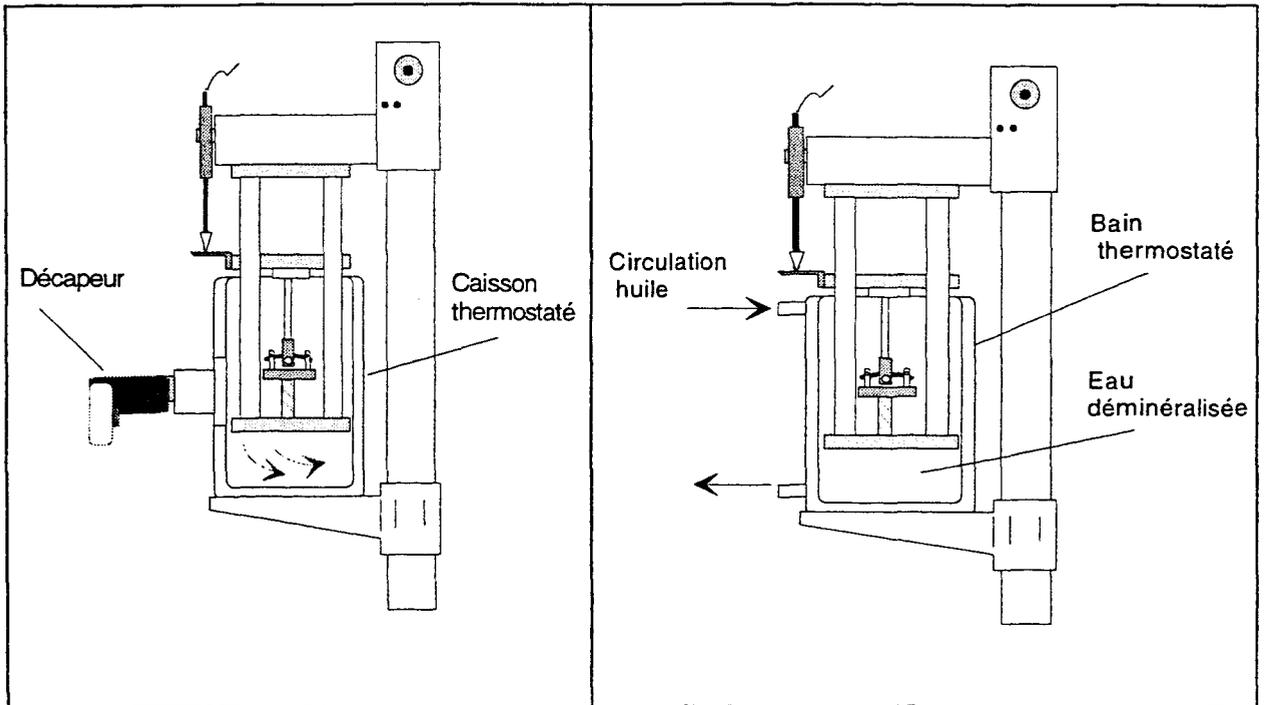


Figure 3-9 : Essai de fluage en température.

Figure 3-10 : Essai de fluage en milieu aqueux.

Avant la mise en charge définitive de l'éprouvette, celle-ci est maintenue pendant une heure dans l'environnement choisi (air ou eau) pour une stabilisation thermique complète. La mise en charge est assurée par un vérin électrique : l'application de la charge est ainsi rapide (<5 secondes), sans à coups et reproductible (fig. 3-11).

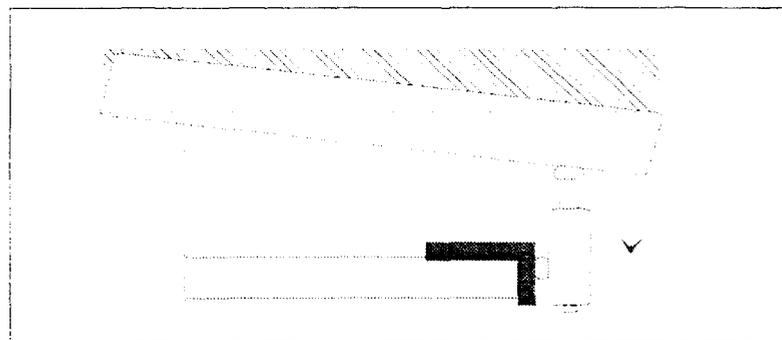


Figure 3-11 : Dispositif de mise en charge.

Un capteur de déplacement situé au dessus du dispositif de flexion trois points (fig. 3-8) permet le suivi de la déformation de l'éprouvette au cours du temps. L'enregistrement de la flèche est automatique par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition HP. Les dimensions des éprouvettes ont pour dimensions 70×15×3 à 4 mm et la distance entre appuis est fixée à 52 mm.

4. VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE

Avant d'aborder les effets de couplage d'un vieillissement hydrothermique et mécanique, nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence d'un vieillissement hydrothermique simple sur la déformabilité et la ténacité à long terme de composites verre/vinylester d'une part et verre/époxy d'autre part.

Une première partie sera consacrée à l'influence d'une post-cuisson, de la présence d'un renfort et de la qualité interfaciale sur les cinétiques d'absorption d'eau en vieillissement hydrothermique (60 et 90°C).

Dans une seconde partie on considèrera l'effet d'un vieillissement hydrothermique sur l'évolution des propriétés mécaniques volumiques d'une part et sur les propriétés locales d'amorçage et de propagation de fissure d'autre part en mettant l'accent sur les paramètres liés au matériau, tels la post-cuisson et la qualité de l'interface fibre-matrice.

4.1 ABSORPTION D'EAU

4.1.1 Effet de la postcuisson

4.1.1.1 Contexte industriel et approche du problème

Afin de respecter les conditions industrielles réelles de mise en oeuvre et d'utilisation de la résine vinylester Dérakane 411-45, la logique voudrait qu'aucune post-cuisson ne soit opérée à la suite de la réaction de polymérisation à température ambiante. Dans l'industrie navale ou du génie chimique, en effet, lors de la fabrication de bateaux ou de cuves de stockage, les pièces composites étant de taille importante, les matériaux polymérisés à température ambiante ne subissent en général aucune postcuisson. Cependant, une analyse enthalpique différentielle révèle pour une telle polymérisation ambiante, que le matériau n'atteint pas un taux de réticulation maximum.

Dans un premier temps, l'option d'une polymérisation à température ambiante sans post-cuisson a été adoptée, les résultats obtenus mettant néanmoins en évidence un certain nombre d'anomalies. En particulier, des variations non négligeables de température de transition vitreuse (mesurée par spectroscopie mécanique) sont observées (**fig.4-1**).

Date de mise en oeuvre de la résine	Tg (DMTA) (°C)
Mai 96	92
Septembre 96, lot 1.	111
Septembre 96, lot 2.	117

Figure 4-1 : Variations de la température de transition vitreuse selon les lots de résine vinylester.

Ces variations illustrent en partie la grande sensibilité des résines vinylester aux conditions de mise en oeuvre. Ainsi, dans son étude structurale des matériaux vinylester, GANEM [GAN 92] souligne le risque de changement dans la structure et les propriétés finales du réseau vinylester que peuvent engendrer des variations même minimales de taux de styrène et d'amorceur ainsi que des fluctuations de paramètres extérieurs tels la température et l'hygrométrie ambiante lors de la mise en oeuvre.

D'autre part, une première étude d'absorption d'eau révèle que cette sensibilité de la résine vinylester aux conditions de mise en oeuvre engendre des variations non négligeables de comportements (**fig.4-2**). Deux lots de résine vinylester, mis en oeuvre dans les mêmes conditions mais à des températures et hygrométrie ambiantes différentes, présentent, en effet, des courbes de prise de poids en immersion aqueuse à 60 et 90°C différentes, la résine de Tg=92°C possédant une absorption supérieure à celle de Tg=113.5°C. En ce qui concerne les mêmes résines renforcées fibres de verre UD et BD, les comportements semblent a priori similaires pour les deux lots de composite BD de Tg égale et légèrement différents pour les deux lots de composite UD de Tg=105°C et Tg=110°C.

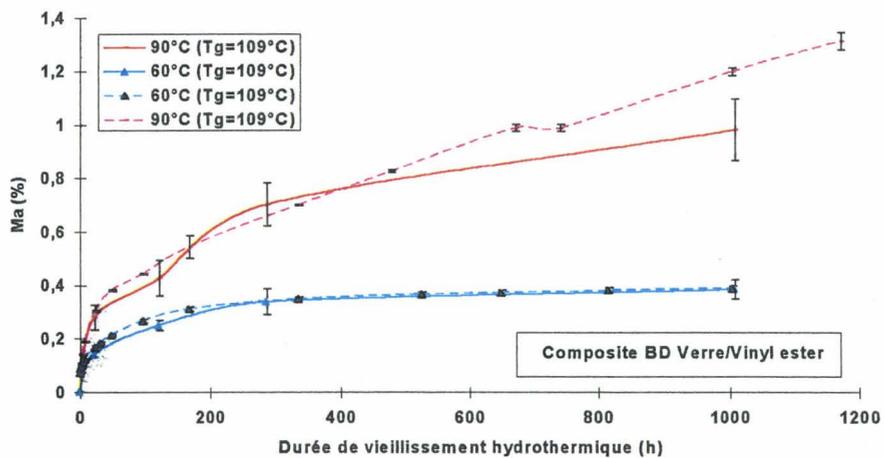
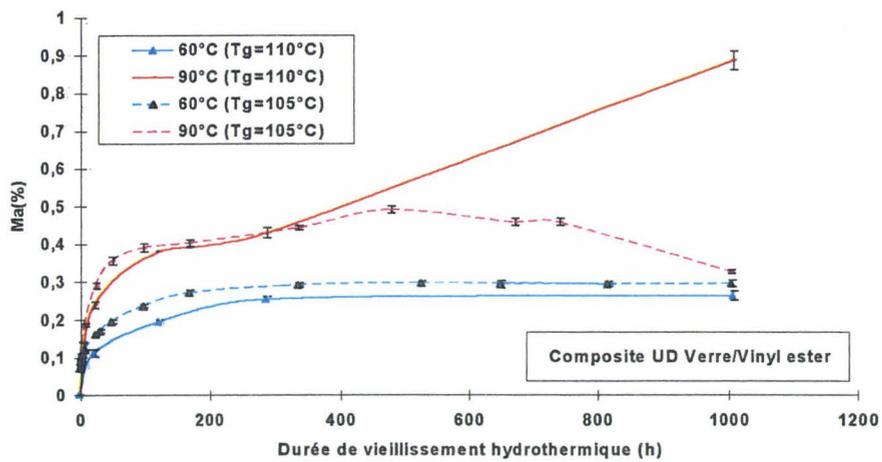
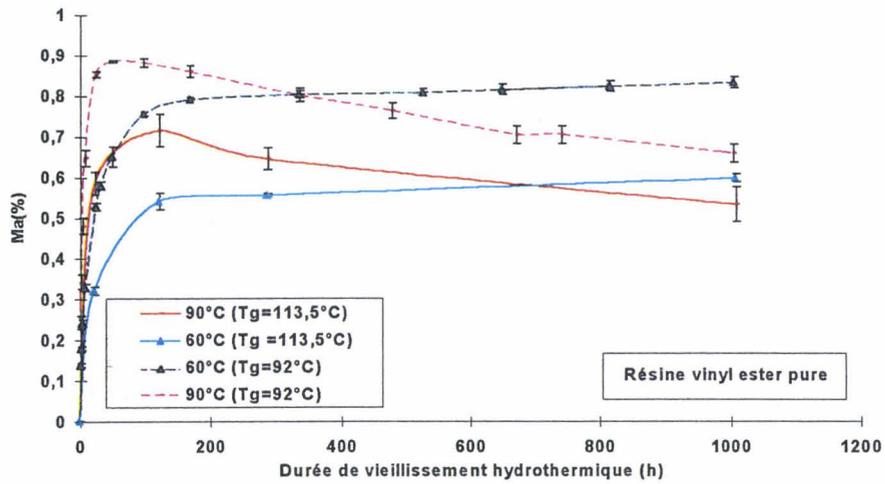


Figure 4-2 : Evolution du taux de prise de poids

au cours du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C de :

- deux lots de résine vinyl ester non post-cuite ($T_g=92^\circ\text{C}$ et $T_g=113,5^\circ\text{C}$).
- deux lots de composite verre/vinylester non post-cuit BD ($T_g=109^\circ\text{C}$).
- du composite verre/vinylester UD non post-cuit ($T_g=105^\circ\text{C}$ et $T_g=110^\circ\text{C}$).

Enfin, une telle structure partiellement réticulée est susceptible d'évoluer au cours du temps sous les effets de la température et de l'hygrométrie ambiante. Ainsi, l'étude des transitions mécaniques et des phénomènes exothermiques révèle:

- le jour de la mise en oeuvre de la résine vinylester, l'existence de deux phases de transitions vitreuses distinctes au sein du réseau, respectivement $Tg_1 = 60 - 70^\circ\text{C}$ et $Tg_2 = 114^\circ\text{C} - 116^\circ\text{C}$ (**fig 4-3**),
- le lendemain et douze jours après la mise en oeuvre, la diminution progressive au cours du temps de la première phase ($Tg_1 = 60 - 70^\circ\text{C}$) ainsi que des processus exothermiques attribués à des réactions de polymérisation. (**fig. 4-4**).

La littérature récente [GAN 92] admet l'hypothèse d'un réseau vinylester hétérogène, partiellement réticulé (styrène résiduel piégé dans la matrice vinylester non post-cuite) (**fig.4-5**) et susceptible d'évoluer sous l'effet de la température et de l'hygrométrie ambiante. Sur la base d'une analyse structurale poussée, GANEM suggère en effet d'une part qu'au sein des réseaux vinylester coexistent deux phases l'une, nodulaire, riche en vinylester et l'autre, internodulaire, riche en polystyrène éventuellement greffé au reste du réseau (**fig.4-6**).

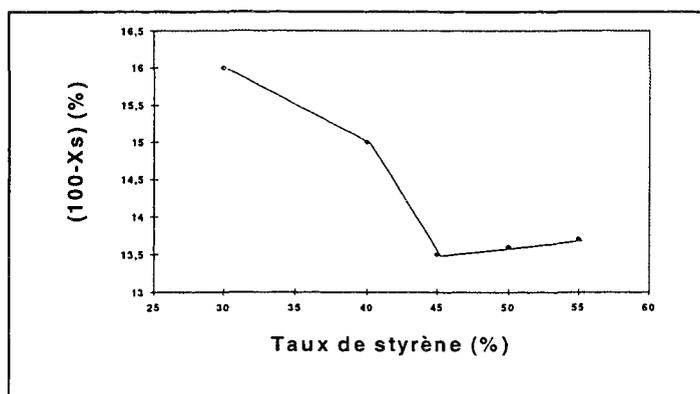


Figure 4-5 : Taux de styrène résiduel extrait de réticulats vinylester non post-cuits à différents taux initiaux de styrène (la Derakane 411- 45 à 45% de styrène possède un taux de styrène résiduel minimum) [GAN 92]

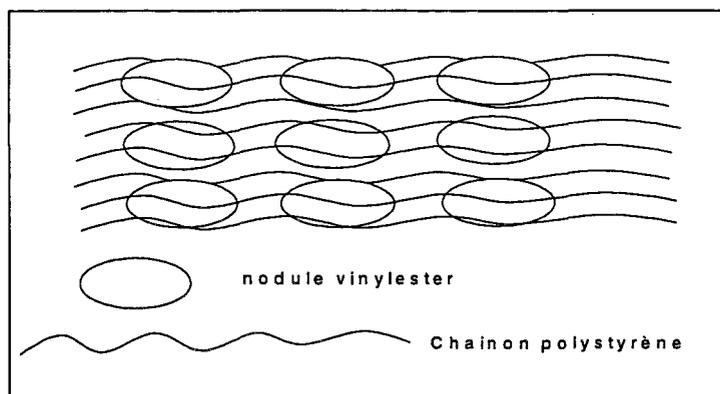


Figure 4-6 : Schéma hypothétique du réseau hétérogène de la résine vinylester polymérisée [GAN 92].

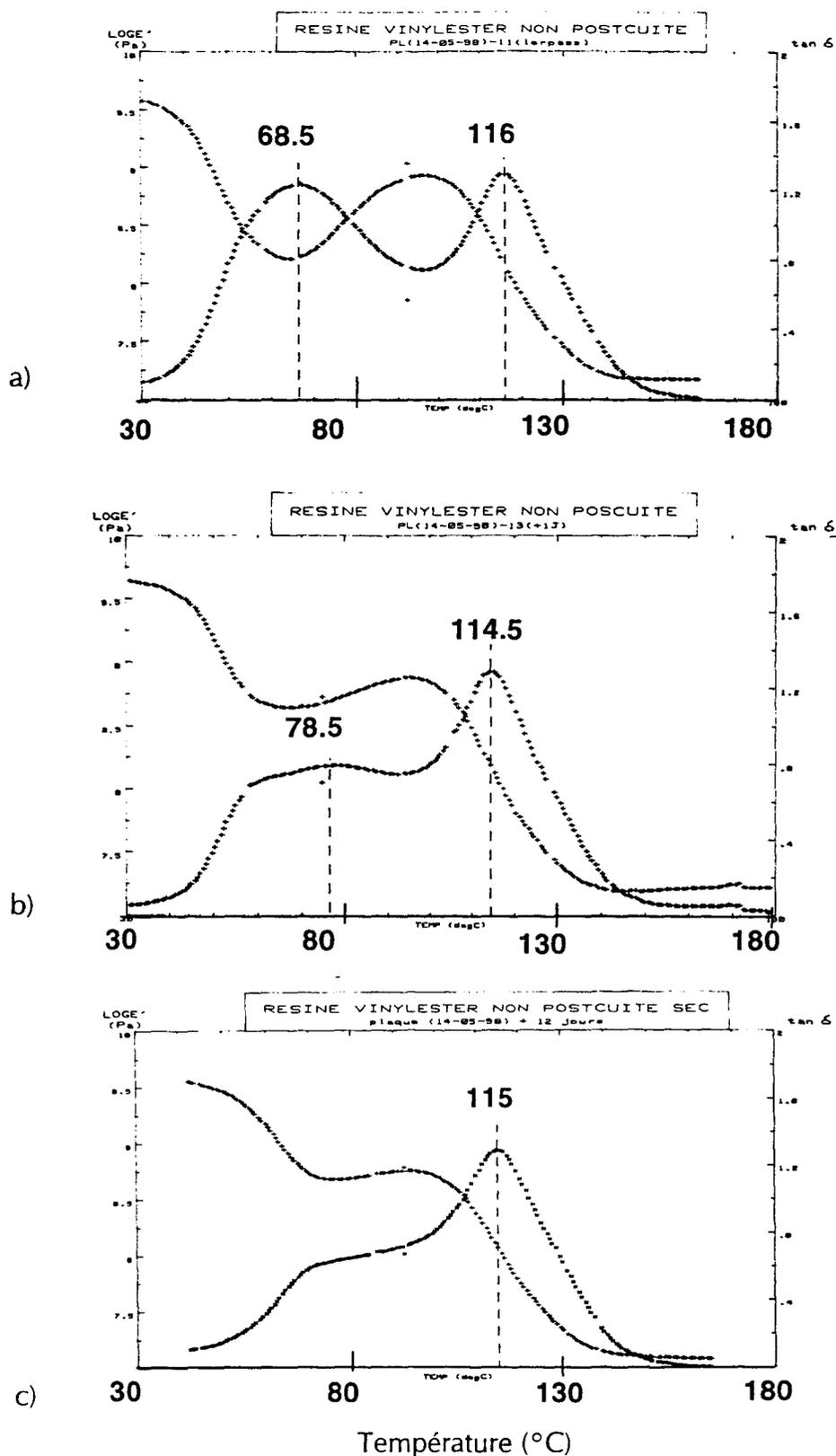


Figure 4-3 : Evolution de la structure vinylester au cours du temps
Spectre de transitions mécaniques pour une caractérisation.

- a) le jour de la mise en oeuvre,
- b) le lendemain de la mise en oeuvre,
- c) 12 jours de la mise en oeuvre.

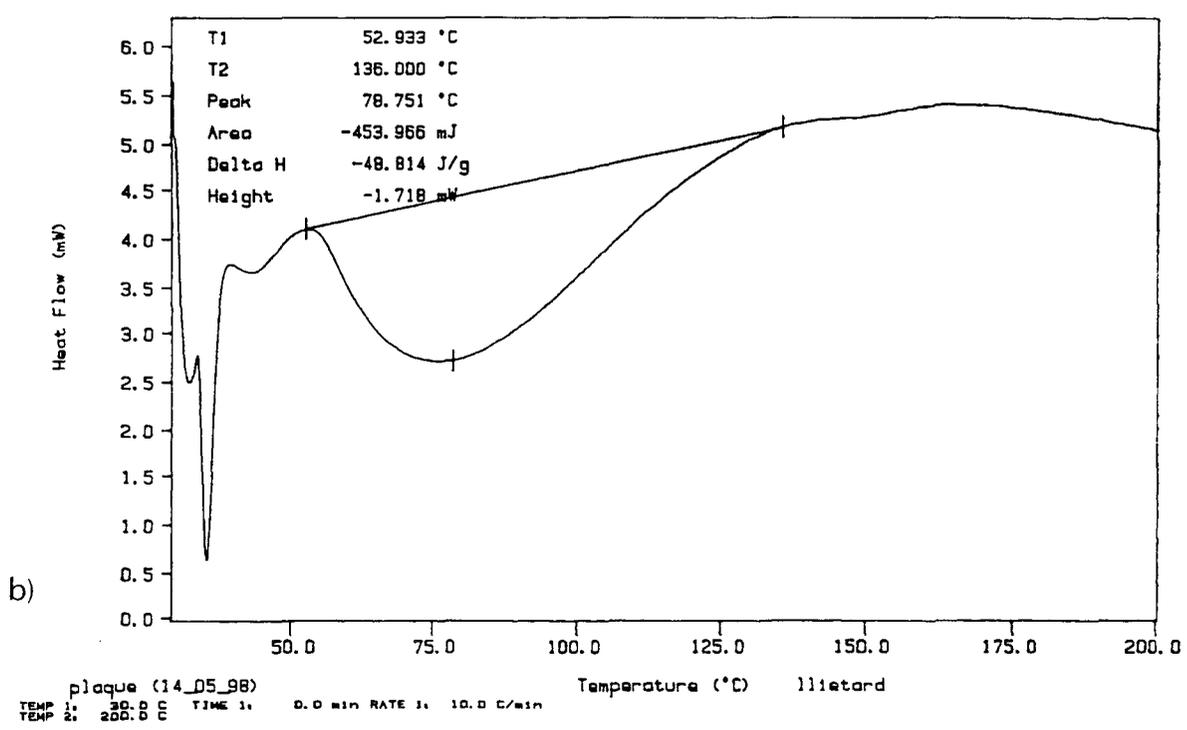
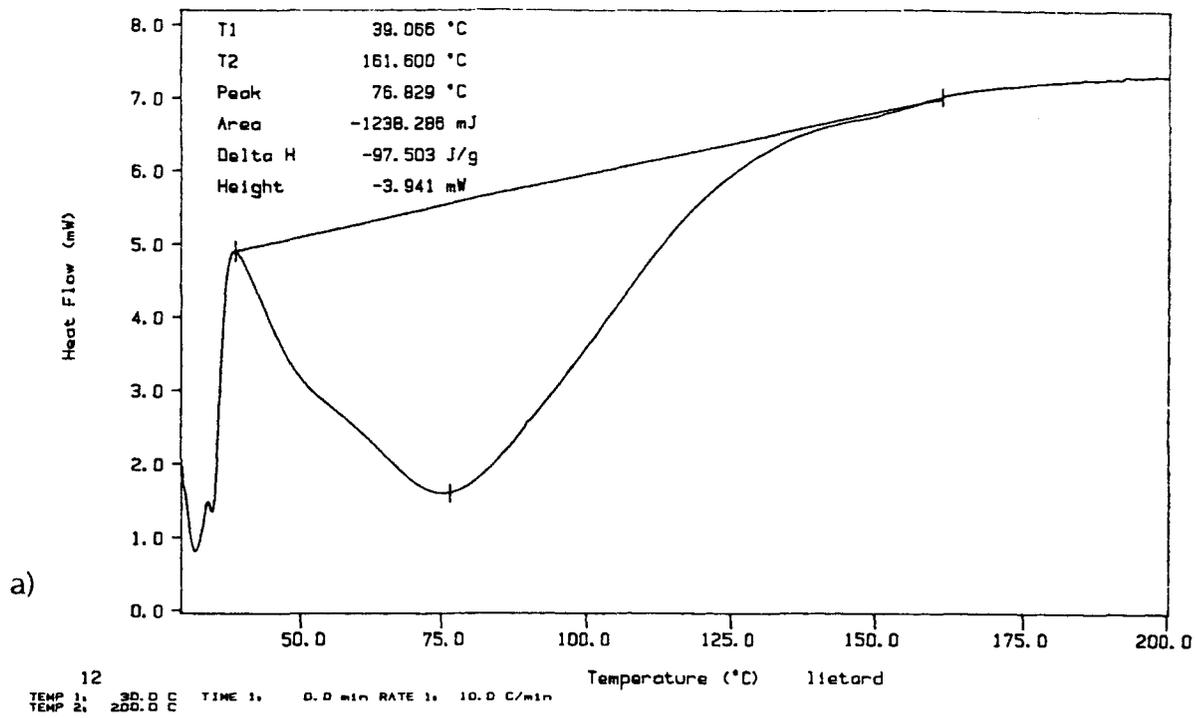


Figure 4.4 : Evolution de la structure vinylester au cours du temps
 Spectres enthalpiques différentiels.

- a) le jour de la mise en oeuvre,
- b) 16 jours après la mise en oeuvre.

D'autre part GANEM a également mis en évidence, à partir d'essais thermomécaniques de torsion sur différentes résines vinylester de type DGEBA non post-cuites, l'existence d'une transition, analogue à celle observée précédemment (**fig 4-3.**), comprise entre 60 et 110°C selon le taux de styrène initial du prépolymère. Cependant, le problème de l'attribution de cette transition n'est pas résolu et l'auteur admet finalement que la connaissance de l'architecture et de la formation du réseau pourrait être améliorée grâce à l'étude du diagramme de phase des systèmes vinylester-styrène au cours de la réticulation. Nos questions demeurent : s'agit-il d'une phase représentative de la transition vitreuse du polystyrène, ou de la transition représentative du réseau vinylester "plastifié" par le styrène résiduel ?

Dans le cas d'une telle polymérisation à température ambiante le fournisseur de la résine, Dow Chemical, propose de postcuire la résine au minimum 5 heures à 80-100°C afin d'augmenter et de stabiliser les propriétés mécaniques du système. Cependant, les mécanismes impliqués dans la post-cuisson ne sont pas encore actuellement complètement éclaircis. Certains auteurs [MOR 90] montrent en effet que la post-cuisson influe directement sur le taux de styrène résiduel ainsi que sur la densité de réticulation en favorisant la poursuite des réactions chimiques, améliorant ainsi les propriétés mécaniques du matériau. D'autres études menées au sein de Dow Chemical [DOW] mettent a contrario en évidence que la post-cuisson permet une évaporation du styrène résiduel hors du réseau ainsi que la consommation du styrène dans la formation d'oligomères plutôt que dans la création de pontages supplémentaires. Dans ce cas, l'élimination des molécules de styrène libres au sein du réseau serait à l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques, les auteurs assimilant l'effet du styrène résiduel analogue à celui d'un plastifiant dans la mesure où il vient améliorer la mobilité de chaîne au sein du réseau vinylester.

Ainsi, pour apprécier en partie l'effet d'une post-cuisson, des analyses par spectroscopie mécanique et par infra-rouge (**fig.4-7**) et par enthalpie différentielle (**fig.4-8**) sont réalisées avant et après recuit de la résine vinylester pendant 5 heures à 90°C.

Les analyses des spectres d'absorption de la résine post-cuite mettent en évidence une diminution voire disparition des pics attribués au styrène :

- 1628 cm^{-1} : $\nu \text{ C=C}$,
- 993 cm^{-1} : $\delta \text{ CH}$,
- 907 cm^{-1} : $\delta \text{ CH}_2$.

Les analyses des transitions mécaniques et des processus enthalpiques montrent après post-cuisson la disparition de la première phase ($T_{g1}=60-70^\circ\text{C}$) ainsi que la diminution du pic exothermique attribué à des réactions de polymérisation. Ces observations semblent être en faveur de l'hypothèse d'une première phase représentative du réseau vinylester "plastifié" par le styrène résiduel : une telle transition due à la transition vitreuse du polystyrène ne pouvant pas disparaître sous le simple effet thermique de la post-cuisson. Mais ces observations restent insuffisantes pour déterminer avec certitude les mécanismes impliqués dans la post-cuisson. Le départ du styrène hors du réseau par évaporation ainsi que la consommation de styrène dans les

réactions chimiques de réticulation ou de formation d'oligomères peuvent à la fois expliquer :

- la disparition de la première transition comprise entre 60 et 70°C ainsi que la diminution des pics d'absorption attribués au styrène résultant de la diminution des quantités de styrène résiduel à l'état libre,
- la diminution du pic exothermique (l'exotherme ne donnant que des informations globales sur l'ensemble des réactions).

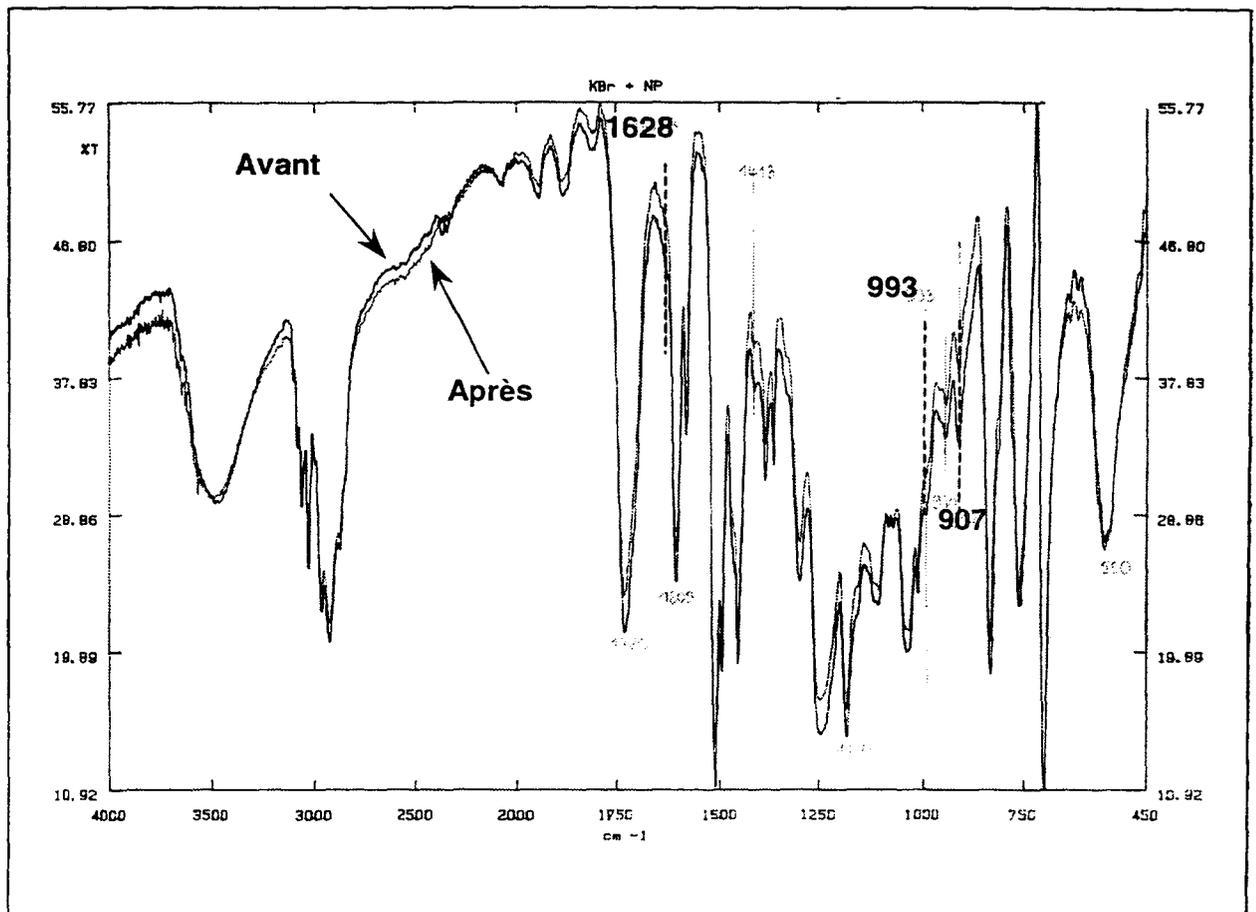


Figure 4-7 : Evolution des spectres infra-rouge avant et après post-cuisson (5 heures à 90°C).

Dans le cadre du présent travail, dont l'objectif clairement établi est d'éclaircir le comportement à long terme de structures composites soumises aux actions simultanées d'un vieillissement mécanique et hydrothermique, il nous semble difficile de pouvoir affiner davantage la compréhension des mécanismes en jeu dans la post-cuisson des résines vinylester au vue des analyses complémentaires très approfondies qu'elle nécessiterait.

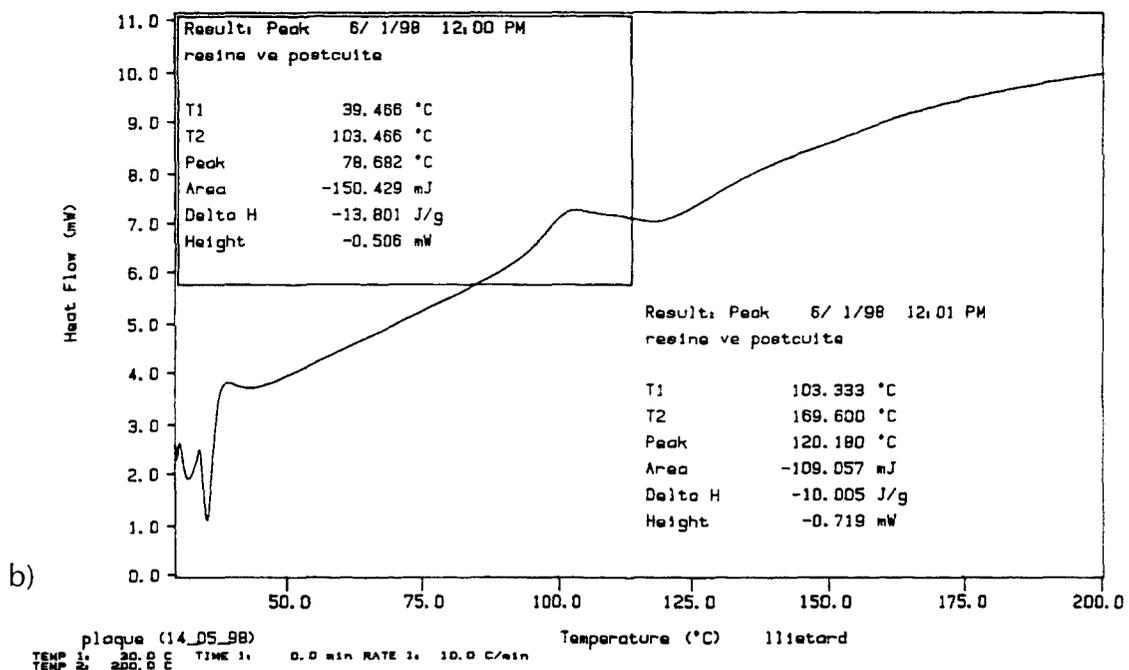
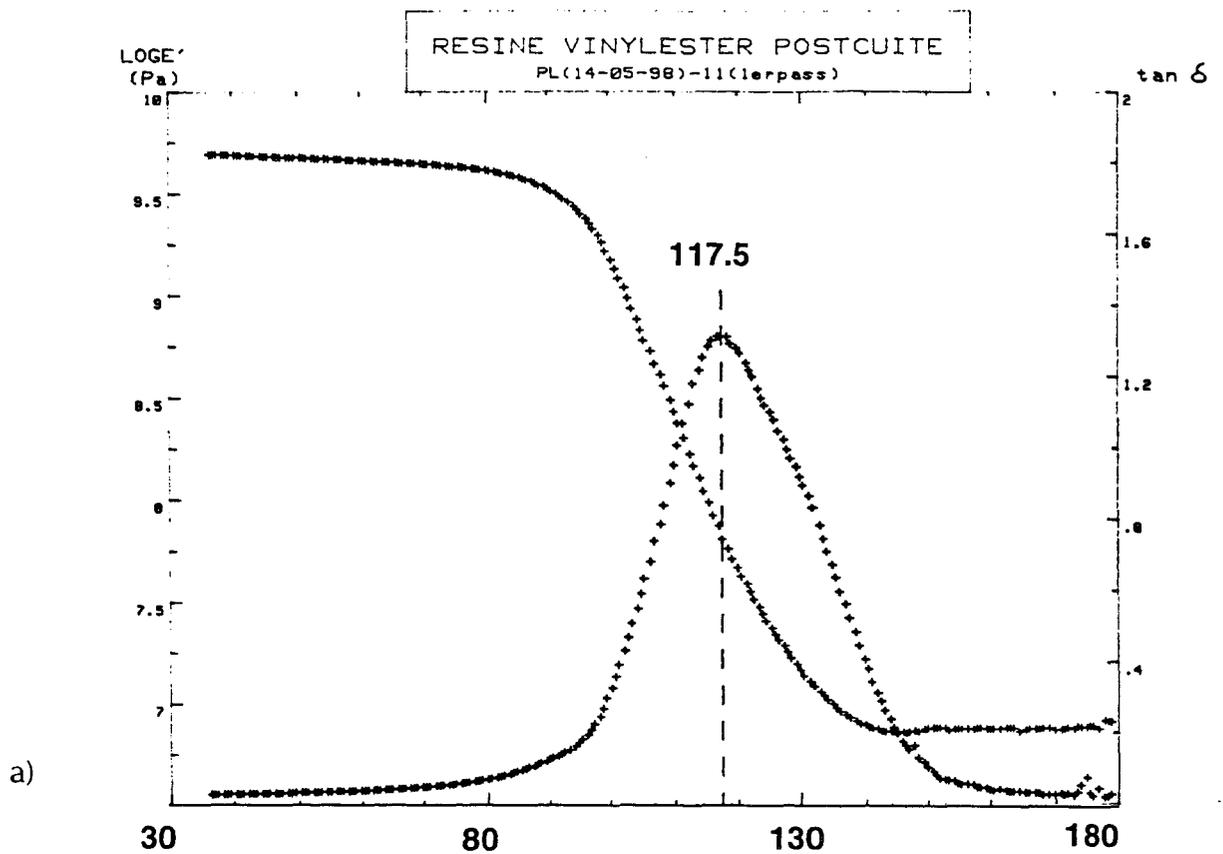


Figure 4-8 : Evolution de la structure vinylester après post-cuisson.
 a) spectre de transition mécanique
 b) spectre d'enthalpie différentiel.

De la même façon que pour la résine vinyl ester pure, des variations de la température de transition vitreuse et une réticulation incomplète sont observées sur les plaques de composites verre / vinylester UD et BD réalisées en Avril 96 selon les dates de caractérisation confirmant ainsi l'idée que par simple polymérisation ambiante, le réseau partiellement réticulé n'est pas stabilisé (fig.4-9).

	Tg (°C)	Tg (°C) après recuit
Composite UD caractérisé en Avril 96	105°C	110°C
Composite UD caractérisé en Septembre 96	110°C	116.5°C
Composite BD caractérisé en Avril 96	108°C	114°C
Composite BD caractérisé en Septembre 96	109°C	115°C

Figure 4-9 : Evolution des transitions mécaniques avant et après post-cuisson (5 heures à 90°C)

La structure et les propriétés de la résine vinylester renforcée ou non par des fibres de verre semblent donc fortement tributaires lors de la mise en oeuvre de nombreux paramètres parfois difficilement contrôlables. Ces premiers résultats traduisent bien la nécessité de stabiliser la résine vinylester par une postcuisson (5 heures à 90°C) afin d'assurer une nécessaire reproductibilité de la structure et des propriétés initiales du réseau.

Le traitement de post-cuisson du réseau vinylester met en jeu une évaporation du styrène résiduel hors du réseau et/ou une consommation du styrène résiduel dans la création de polystyrène et/ou dans la poursuite des réactions de réticulation.

Cependant, devant l'absence de certitude en terme de structure réelle du réseau vinylester et de mécanismes impliqués dans la post cuisson d'une part et compte tenu du contexte industriel d'autre part, il nous apparaît intéressant d'évaluer l'effet de la post cuisson sur l'évolution des comportements en terme d'absorption d'eau au cours d'un vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C.

4.1.1.2 Etude de l'absorption d'eau

Certaines études se sont penchées antérieurement sur l'influence de la post-cuisson de systèmes vinylester polymérisés à température ambiante sur le phénomène de sorption d'eau et donc sur les problèmes de durabilité en milieu aqueux. Ces travaux sont susceptibles en effet d'intéresser les milieux industriels qui jusqu'alors, pour des raisons économiques, ne procèdent à aucun recuit des pièces composites. Sur ce point, les avis divergent cependant.

Certains [LEL 94] affirment, en effet, ne déceler aucune différence notable en terme de comportement sous vieillissement hydrothermique entre un composite verre/vinylester postcuit et non postcuit. Néanmoins on peut regretter que l'étude de sorption d'eau ne soit établie que sur la base d'une simple variation de poids au cours de l'immersion aqueuse, c'est à dire sur une variation de l'absorption d'eau apparente $M_a(t)$ et non réelle $M_n(t)$. De telles variations ne peuvent être assimilées directement, en effet, aux quantités d'eau absorbées par le matériau et restent bien souvent insuffisantes pour rendre compte des phénomènes en jeu dans le cas des composites (§ 2.3.1.1.).

Pour d'autres [GAN 92], deux tendances peuvent être dégagées en terme d'influence de la postcuisson sur la résistance au vieillissement aqueux d'une résine vinylester pure :

- les réseaux vinylester non postcuits, mal réticulés, contiennent des chaînes prépolymères et styrène résiduelles dont la contribution à l'hydrophilie n'est pas négligeable. Ainsi, par rapport aux réseaux postcuits, les caractéristiques de sorption des vinylester non postcuits en vieillissement hygrothermique (95%HR, 50°C) évoluent dans le sens d'une augmentation de la masse d'eau absorbée à saturation et une diminution du coefficient de diffusion.
- au cours d'un vieillissement hydrothermique accéléré (100°C), l'analyse gravimétrique montre, dès les premières heures de vieillissement aqueux, une perte de masse identifiée par analyse GC / MS comme étant issue, d'une part, des solutions de catalyseurs et d'amorceur et, d'autre part, de la dégradation du polystyrène ou du styrène. Cette perte de masse brusque est enregistrée de 0 à 500 heures de vieillissement hydrothermique pour la résine postcuite comme pour la résine non postcuite avec néanmoins une légère augmentation de la perte dans le cas d'une absence de recuit.

Néanmoins GANEM [GAN 92] discerne véritablement une différence de comportement entre les deux matériaux au delà de 500 heures de vieillissement. Après 3000 heures de vieillissement, la perte de masse de la résine non postcuite atteint 2.5% alors que celle de la résine postcuite n'est que de 1.5%. Cette perte de masse est attribuée à l'extraction des molécules libres de styrène et de prépolymère, ou encore à la coupure de certaines extrémités de chaînes, expliquant ainsi son importance supérieure dans le cas d'un réseau non postcuit mal réticulé.



De la même manière, LEE et al [LEE 92] constatent que le traitement de postcuisson sur résine vinylester réduit le phénomène de perte de masse lors d'un vieillissement hygrothermique (75%HR, 65°C).

Ces résultats viennent appuyer les tendances que nous pouvons observer au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de la résine vinylester D411-45 (**fig 4-10, p102**). Ils confirment, d'une part, que les seules courbes d'absorption apparente $M_a(t)$ restent insuffisantes pour déterminer des différences de comportement. Ainsi, si l'absorption apparente de la résine vinylester postcuite est supérieure à celle de la résine non postcuite, quelle que soit la température d'immersion aqueuse, une étude plus approfondie des phénomènes d'absorption menée avec les variations d'absorption réelle $M_n(t)$ et de perte de masse $M_l(t)$ nous indiquent clairement que :

- l'absorption d'eau des deux résines, d'allure fickienne, est similaire avec une légère tendance pour la résine non post-cuite à absorber davantage (**fig 4-11**).
- la perte de poids de la résine non poscuite est, dès les premières heures de vieillissement, très supérieure à celle de la résine postcuite, quelle que soit la température d'immersion (**fig 4-12**).

	Résine postcuite		Résine non postcuite	
	M_∞ (%)	D (mm ² /h)	M_∞ (%)	D(mm ² /h)
60°C	1,02	37,6.10 ⁻³	1,07	46,4.10 ⁻³
90°C	1,36	65,3.10 ⁻³	1,39	63,9.10 ⁻³

Figure 4-11 : Caractéristiques d'absorption d'eau de la résine vinylester D411-45 avec ou sans traitement de postcuisson en vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C.

Perte de poids (%) t = 1000h	Résine postcuite	Résine non postcuite
60°C	0,22	0,53
90°C	0,47	0,86

Figure 4-12 : Perte de poids de la résine vinylester D411-45 avec ou sans traitement de postcuisson après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C.

Enfin, une observation des transitions mécaniques (**fig.4-13**) couplée à une analyse infra-rouge de la résine vinylester (**fig.4-14**), initialement post-cuite ou non, au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de 1000 heures met en évidence :

- une disparition de la phase de transition mécanique comprise entre 60 et 70°C pour le réseau non post-cuit dès le premier jour d'immersion aqueuse à 60 et 90°C, analogue à celle observée après post-cuisson,

- une diminution de la température de transition vitreuse du réseau vinylester au cours du vieillissement accompagnée d'un retour à la température initiale après étuvage, significative du phénomène réversible de plastification,
- aucune modification des spectres d'absorption infra-rouge après 1000 heures d'immersion aqueuse à 60 et 90°C.

Tg(°C)	SEC	EAU		EAU		EAU		
		60°C	90°C	60°C	90°C	60°C	90°C	+ Etuvage
	-	22 heures		200 heures		1000 heures		
NPT	113	110	113.5	107	112.5	107	110	117
PT	117	112	113.5	107	112	106	108	118

Figure 4-13 : Evolution des transitions mécaniques de la résine vinylester post-cuite (PT) et non post-cuite (NPT) au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) sans étuvage (22, 200, 1000 heures) et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage.

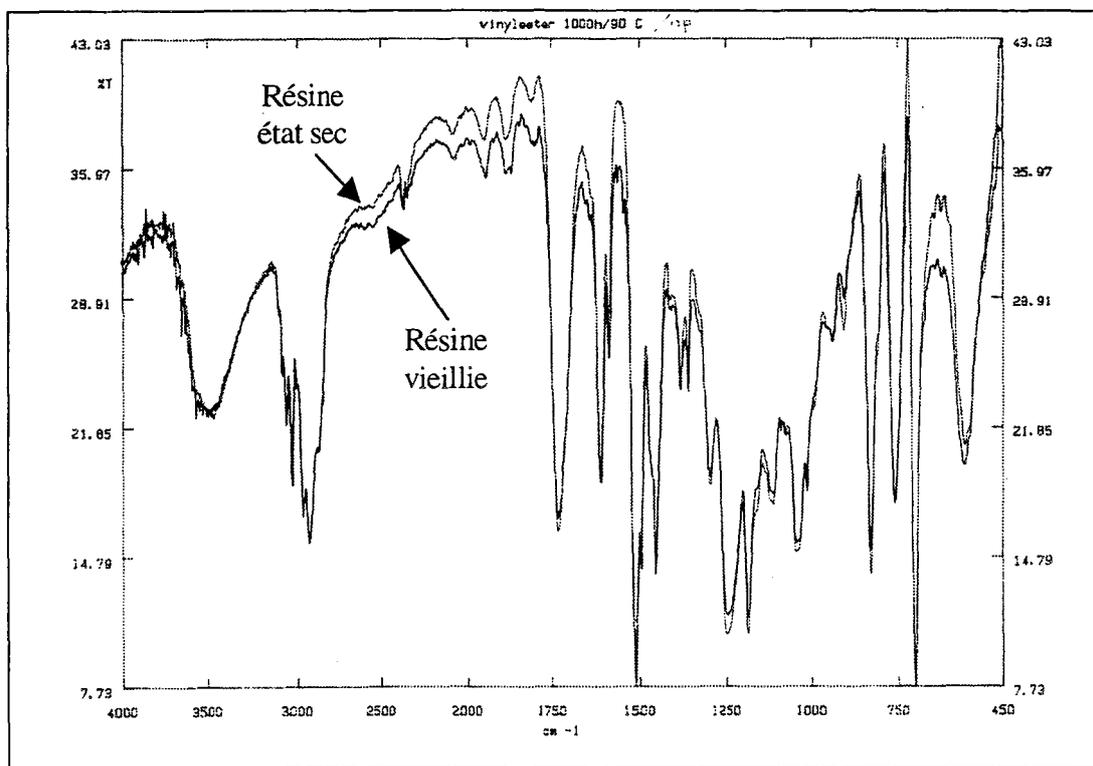


Figure 4-14 : Comparaison des spectres d'absorption infra-rouge avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C de la résine vinylester non post-cuite.

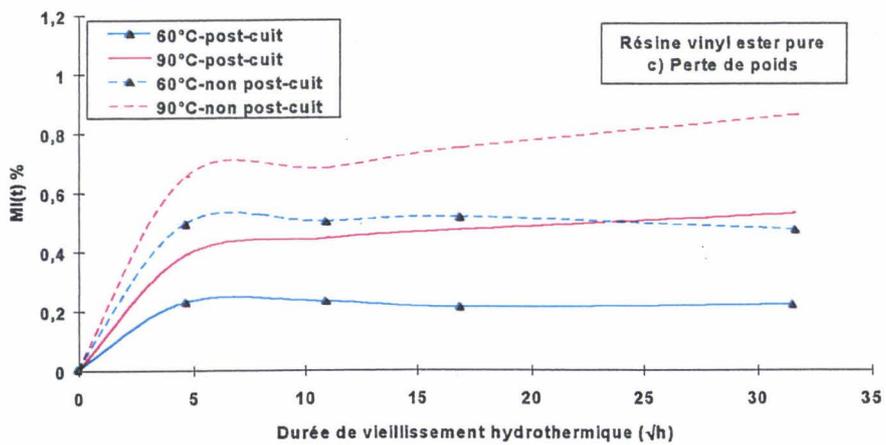
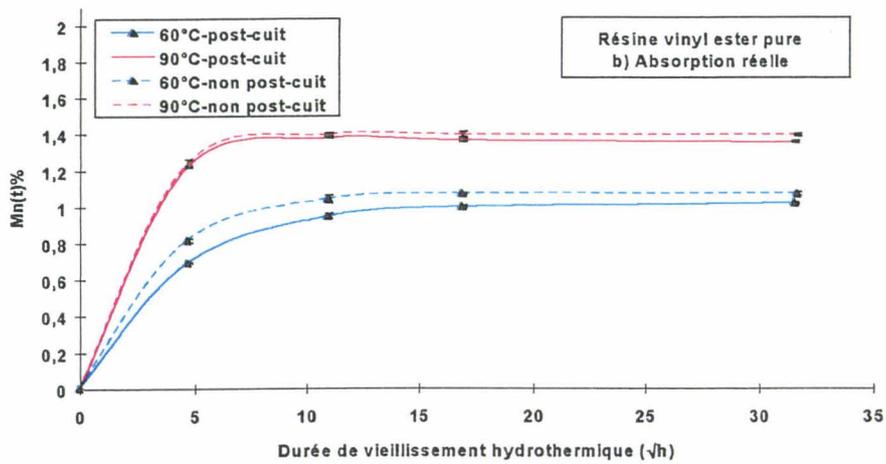
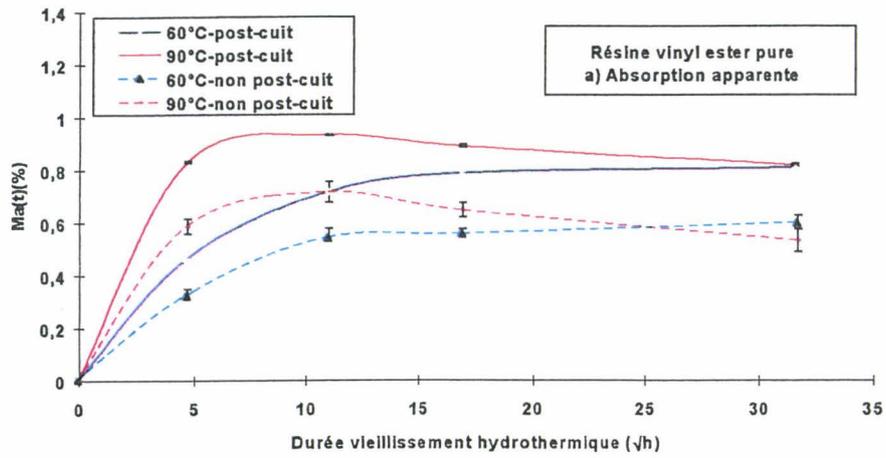


Figure 4-10 : Résine vinylester pure avec ou sans post-cuisson sous vieillissement hydrothermique (60 et 90°C)
 a) Absorption apparente
 b) Absorption réelle
 c) Perte de poids

Les vieillissements hydrothermiques à 60 et 90°C favorisent donc la post-cuisson de la résine vinylester non post-cuite dès le premier jour d'immersion aqueuse, et donc la disparition des chaînes prépolymères et du styrène résiduels libres (de contribution à l'hydrophilie non négligeable), justifiant ainsi à de telles températures élevées l'absence de différence d'absorption d'eau observée entre les résines post-cuites et non post-cuites. Cependant sans post-cuisson de la résine vinylester, le vieillissement hydrothermique engendre une perte de matière supérieure.

La résine vinylester possède donc une bonne résistance chimique au vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C (jusqu'à 1000 heures), l'eau plastifiant le réseau vinylester de manière réversible.

4.1.1.3 Effet du renfort.

En ce qui concerne les comportements en milieu aqueux des composites UD et BD verre / vinylester, de la même façon que pour la résine pure, on constate que le traitement de postcuisson influe peu sur l'absorption d'eau en immersion aqueuse à 60 et 90°C mais qu'il permet un ralentissement du processus de perte de masse significatif dès les premières heures de vieillissement (fig. 4-15, p.105 et 4-16, p.106).

Comme un certain nombre de chercheurs, nous pensons que les mécanismes d'absorption d'eau des composites diffèrent de ceux dans la résine pure en raison de la présence :

- de l'interface fibre-matrice qui peut constituer un chemin préférentiel de diffusion de l'eau [MAR 90],
- des fibres et de leur mouillage incomplet susceptible d'influencer les conditions de mise en oeuvre de la résine et d'engendrer des vides pouvant contrôler la diffusion de l'eau dans le composite [MEH77],
- d'un phénomène de fixation d'eau aux sites polaires créés par hydrolyse de l'ensimage à l'interface fibre-matrice [SAL 97].

En effet l'influence du renfort fibre de verre sur la cinétique d'absorption de l'eau dans une résine vinylester non postcuite est mise en évidence sur les figures 4-17 (p.107), 4-18 (p.108) 4-19 (p.104) et 4-20 (p.104). Une comparaison avec les comportements sous vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de la résine pure et renforcée fibres de verre permet de constater que :

- la résine renforcée de fibres de verre absorbe plus que la résine pure et cette tendance s'affirme avec la température (fig. 4-17 et 4-18). En outre à 60 et 90°C, l'allure des variations de l'absorption d'eau des résines renforcées s'éloigne de l'allure strictement fickienne adoptée par celle de la résine pure et ce d'autant plus que la température augmente : aucune saturation en terme d'absorption d'eau n'est

observée à 90°C. Cette situation est révélatrice d'un processus d'absorption de l'eau et de perte de poids le long de l'interface fibre-matrice (fig. 4-19 et 4-20).

- les pertes de poids des résines renforcées fibres de verre sont légèrement supérieures à celle de la résine pure, et ce d'autant plus que la température de l'eau augmente (fig.4-17 et 4-18).

Enfin, l'analyse des transitions mécaniques sur composite verre/vinylester BD post-cuit après 3000 heures de vieillissement aqueux à 90°C et étuvage indique que l'eau plastifie de manière réversible la matrice vinylester sans engendrer d'endommagement chimique irréversible.

L'étude en vieillissement hydrothermique des composites verre/vinylester UD et BD confirme l'amplification des phénomènes d'absorption d'eau et de perte de poids par la présence des fibres de verre et de l'interface fibre-matrice. En conséquence il n'est pas possible de prévoir la cinétique d'absorption d'eau d'un composite à partir des seules données de la résine pure.

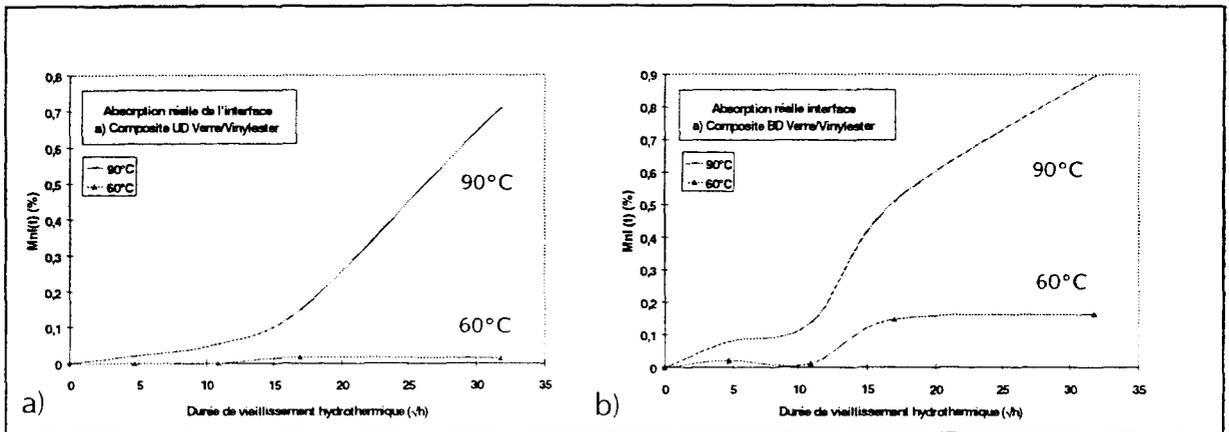
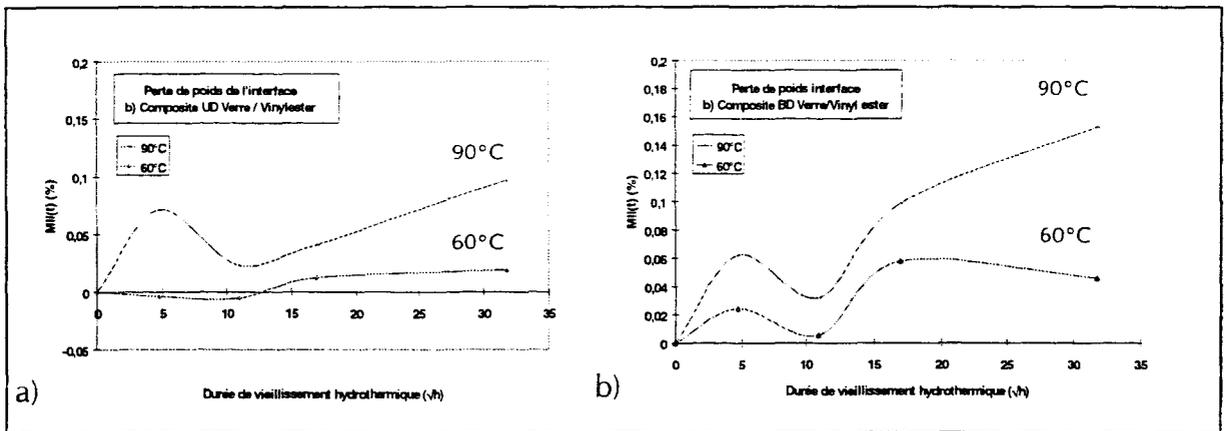


Figure 4-19 : Absorption de l'interface fibre-matricesous vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) : a). Composite verre / vinylester UD, b) Composite verre / vinylester BD.



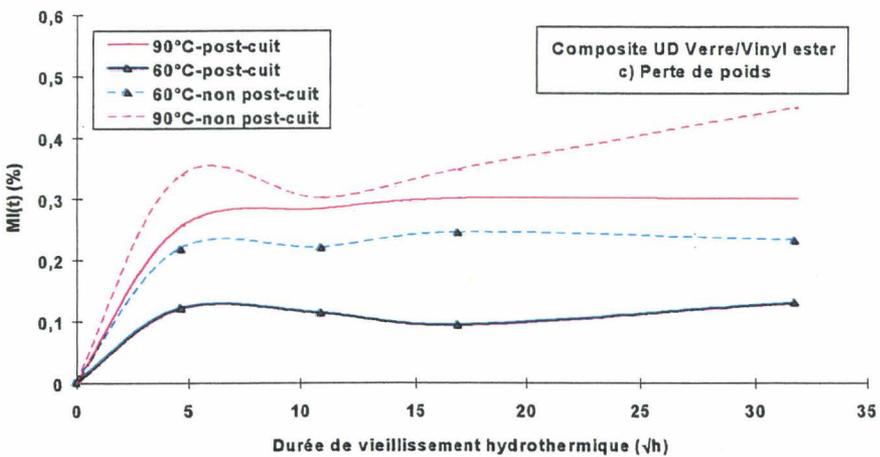
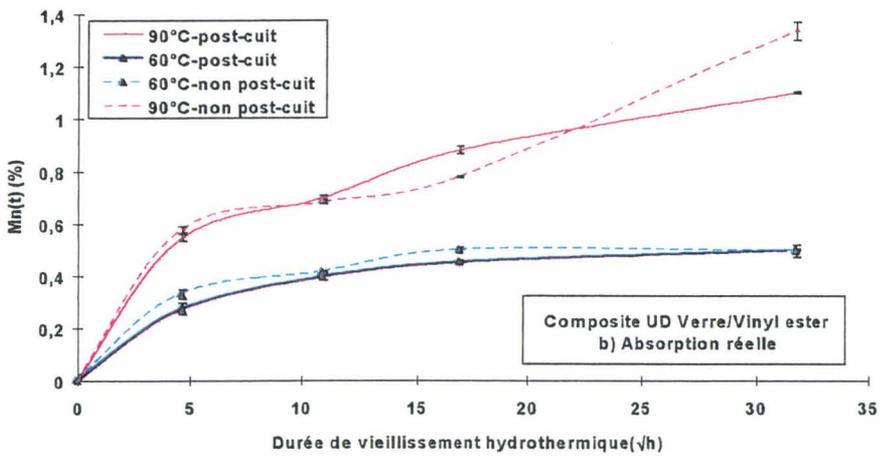
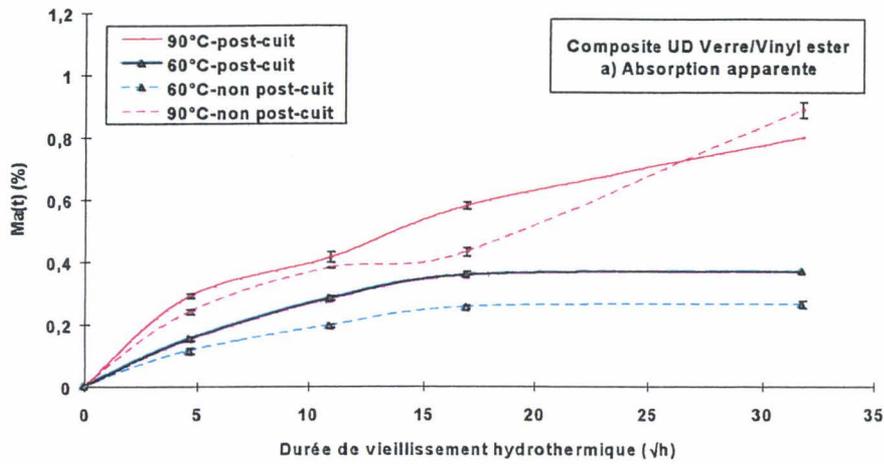


Figure 4-15 : Composite verre/vinylester UD avec ou sans post-cuisson sous vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C
a) Absorption apparente $Ma(t)$
b) Absorption réelle $Mn(t)$
c) Perte de poids $MI(t)$

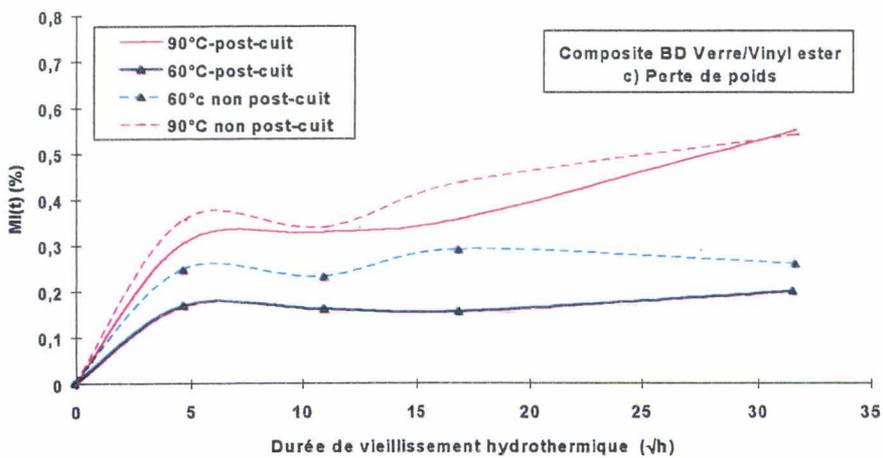
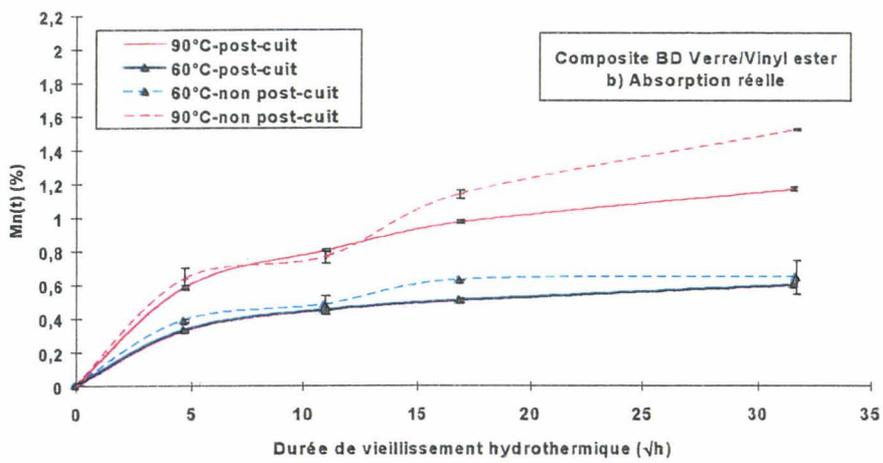
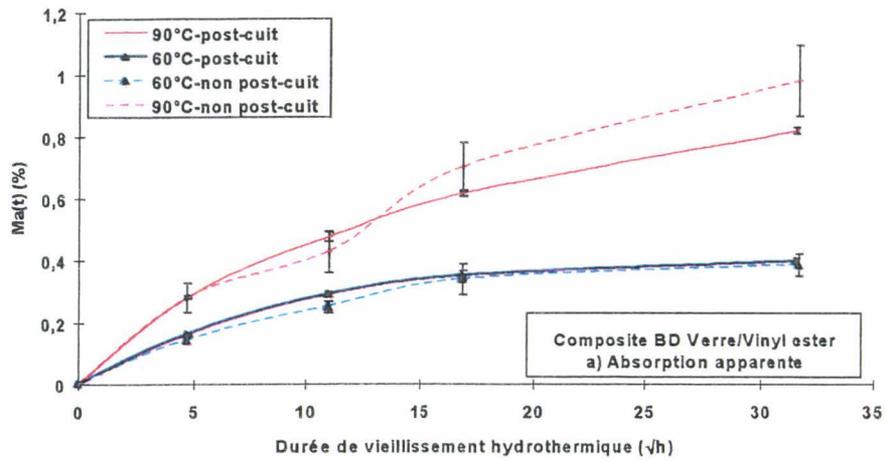


Figure 4-16 : Composite verre/vinylester BD avec ou sans post-cuisson sous vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C
a) Absorption réelle $Ma(t)$
b) Absorption réelle $Mn(t)$
c) Perte de poids $MI(t)$

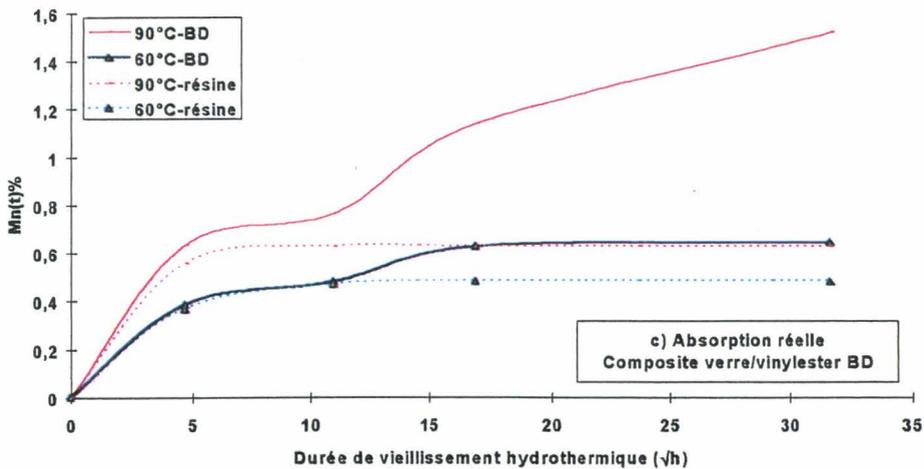
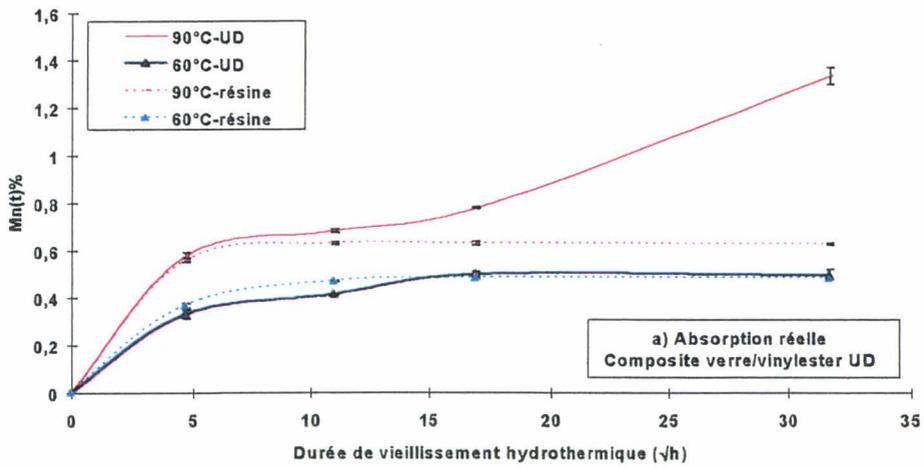
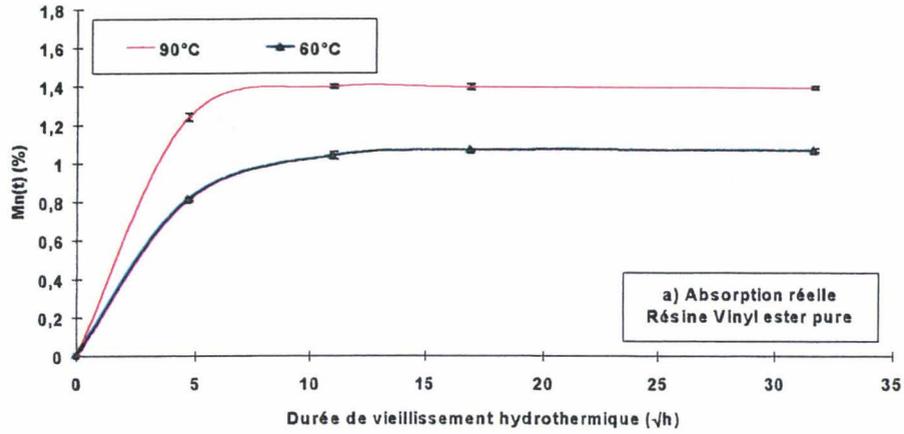


Figure 4-17 : Absorption réelle sous vieillissement hydrothermique (60 et 90°C).

- a) la résine vinylester pure
- b) le composite verre / vinylester UD
- c) le composite verre / vinylester BD.

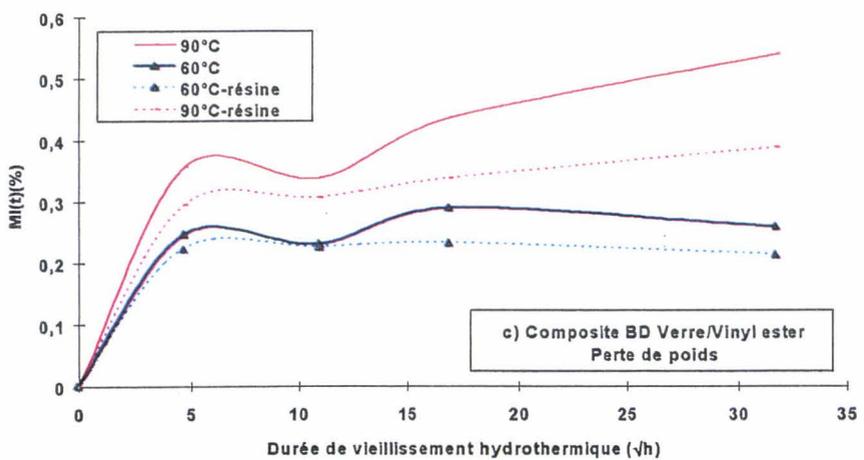
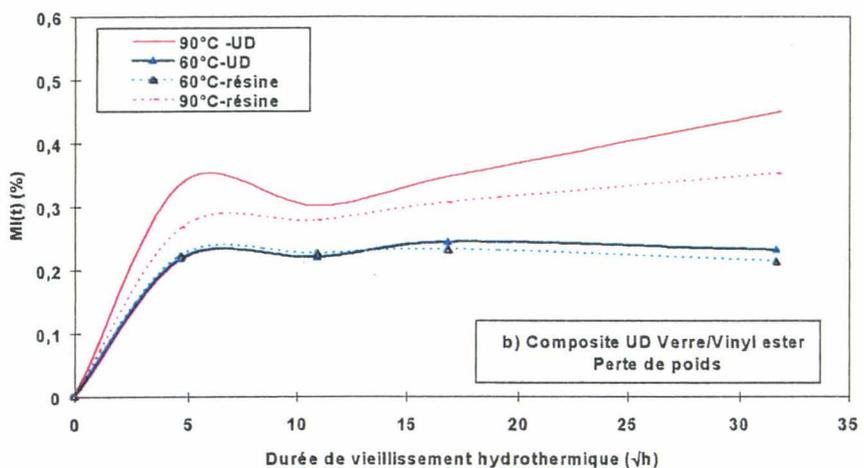
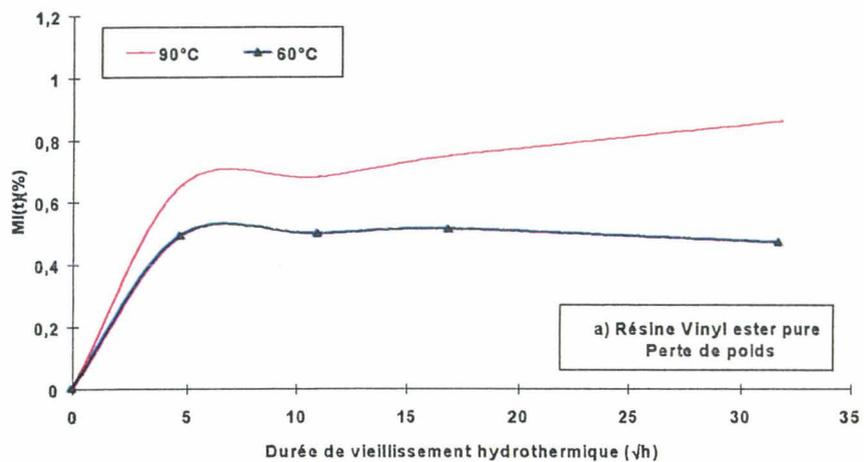


Figure 4-18 : Perte de poids sous vieillissement hydrothermique (60 et 90°C).
 a) la résine vinylester pure
 b) le composite verre / vinylester UD
 c) le composite verre / vinylester BD.

4.1.2 Effet de la qualité interfaciale

Les résultats précédents concernant l'influence de la présence des fibres de verre sur les cinétiques d'absorption d'eau nous incitent à analyser l'influence de la qualité interfaciale sur les mécanismes d'absorption d'eau sur la base d'une étude du comportement du composite résine époxy renforcée fibres de verre ensimées ou non. Ainsi la comparaison des comportements en terme d'absorption d'eau (fig 4-21 et 4-22) de la résine époxy pure et des composites verre/époxy avec ou sans ensimage spécifique époxy révèle au cours du vieillissement hydrothermique :

- une absence de palier de saturation observée dès la température de 60°C, l'absorption de la résine renforcée fibres de verre étant supérieure à celle de la résine pure.
- à la température de 60°C, un comportement relativement similaire des composites, quel que soit l'ensimage des fibres de verre,
- à la température de 90°C, une absorption d'eau supérieure du composite à fibres de verre ensimées.

S'ils confirment que les mécanismes d'absorption d'eau des composites sont différents de ceux de la résine pure, de tels résultats, ponctués par des écart-types importants (jusqu'à 50% pour le matériau ensimé dans l'eau à 90°C), permettent difficilement d'évaluer directement l'incidence de l'ensimage des fibres de verre sur le comportement du matériau verre/époxy vieilli hydrothermiquement à 60 et 90°C.

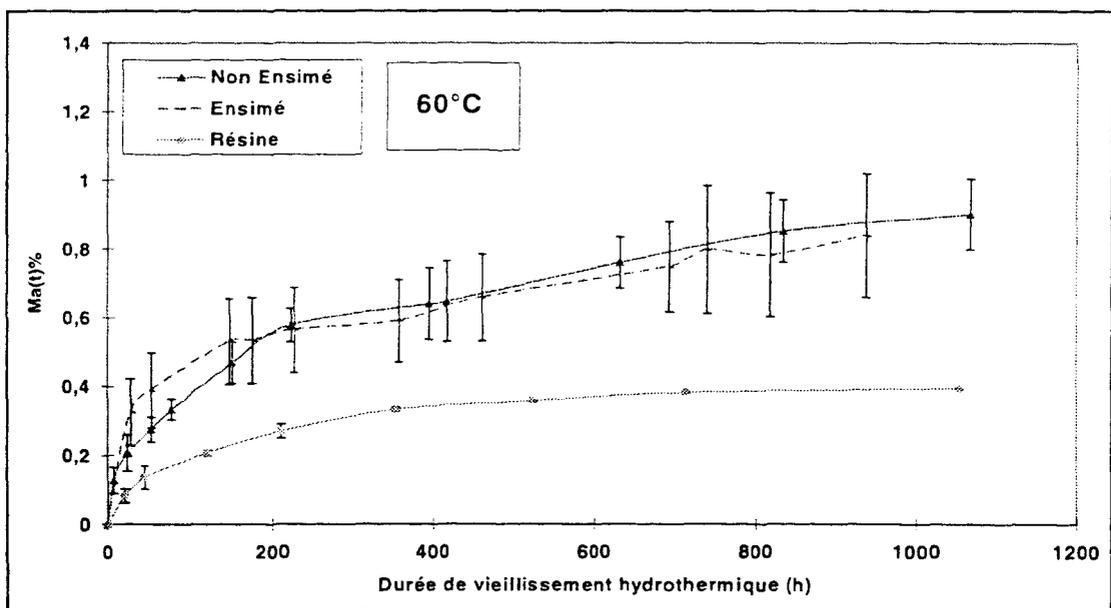


Figure 4-21 : Absorption apparente du composite verre/époxy ensimé, non ensimé et de la résine epoxy pure au cours du vieillissement hydrothermique à 60°C.

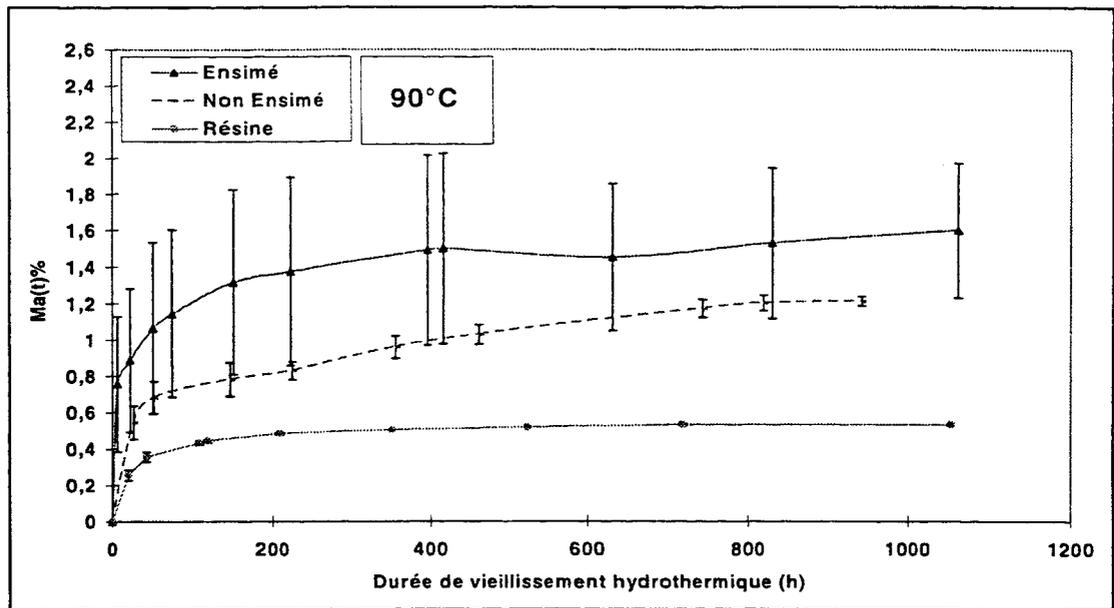


Figure 4-22 : Absorption apparente du composite verre/époxy ensimé, non ensimé et de la résine epoxy pure au cours du vieillissement hydrothermique à 90°C.

Sur la base des mêmes matériaux verre/époxy présentant des ensimages variables, le suivi de l'absorption d'eau apparente en immersion aqueuse à 60°C ([fig.4-23](#)), effectué par KRAWCZAK [KRA 93], met en évidence une hiérarchie des absorptions tout aussi difficilement interprétable en terme d'influence de la qualité interfaciale. Si le composite non ensimé se distingue, en effet, par une absence plus marquée de palier de saturation, en revanche il ne présente par pour autant le taux d'absorption apparente le plus élevé. L'auteur justifie de tels comportements par la présence de vides au sein des échantillons immergés, les matériaux ensimés spécifiques époxy et amine (dit ensimage polyvalent) comportant des taux de porosité supérieurs (2 à 3%) à celui du matériau non ensimé (0.6%).

Certaines études [WOO 95] ont montré en effet que les composites exposés à de fortes hygrométries ambiantes pendant leur mise en oeuvre présentent des porosités importantes dont la taille peut croître sous les effets de la diffusion de l'eau lors d'une immersion aqueuse. Au cours de la mise en oeuvre, l'eau peut pénétrer dans les composites de différentes manières par :

- diffusion dans la résine à partir de l'air ambiant humide pendant l'opération de mélange de la résine,
- adsorption à la surface des plis en raison de l'affinité des molécules de résine pour l'eau,
- piégeage d'air humide sous forme de bulles.

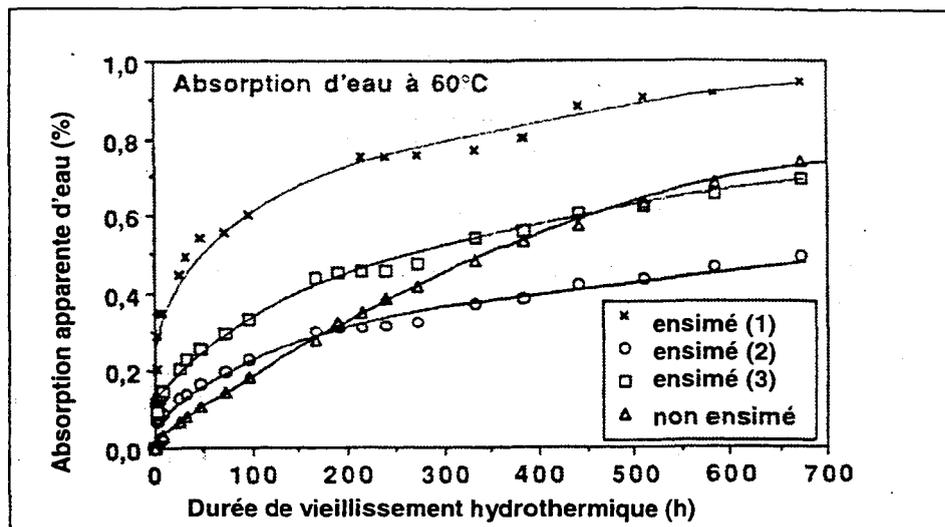


Figure 4-23 : Absorption d'eau apparente de composites verre/époxy avec différents ensimages au cours du vieillissement hydrothermique à 60°C.

En conséquence si aucune mesure n'est prise, le composite étant accessible à l'eau à certaines étapes de sa mise en oeuvre, la résine est susceptible alors de posséder une certaine concentration d'eau à l'origine de taux de vide importants pendant le cycle de cuisson. Cependant bien que le dégazage sous étuve permette de réduire les concentrations d'eau, maintenir des hygrométries ambiantes relativement basses en production peut s'avérer trop coûteux.

Une détermination des taux de porosités couplée à des observations microscopiques ([photo 4-1, p.143](#)) au sein des composites verre/époxy étudiés ici révèle ainsi :

- la présence de porosités, de forme tubulaire, plus importante dans le cas du composite ensimé ($t_v(\text{Ensimé}) = 3.5\%$ et $t_v(\text{Non Ensimé}) = 1.69\%$),
- des fluctuations non négligeables en terme de taille et de nombre de porosités d'un endroit à l'autre des plaques de composites.

Les deux types de composites verre/époxy ne différant que par le traitement des fibres de verre et ayant été mis en oeuvre sous les mêmes conditions et selon la même technique d'enroulement filamenteux, on peut s'étonner a priori de telles différences de structure. Il faut rappeler cependant que :

- la morphologie de l'ensimage est complexe et l'interaction fibre-ensimage-matrice ne se limite pas à une simple liaison plane,
- l'absence d'application uniforme de l'ensimage sur les fibres de verre et/ou une mauvaise imprégnation des fibres de verre par la résine peuvent être à l'origine de vides à l'interface fibre-matrice. En particulier, sachant que le taux de recouvrement des fibres par un ensimage peut être inférieur à 50%, problème inexistant dans le cas

de fibres non ensimées, on peut comprendre que le taux de porosité des composites ensimés soit supérieur à celui des composites non ensimés.

Ainsi les composites verre/époxy ensimé et non ensimé présentent des transitions vitreuses différentes ($T_{g\text{non ensimé}} = 111^\circ\text{C}$ et $T_{g\text{ensimé}} = 130^\circ\text{C}$), confirmant ainsi le concept d'une interaction à l'interphase fibre-matrice pouvant s'étendre dans la matrice. Une telle élévation de la température de transition vitreuse due à l'ensimage spécifique époxy des fibres de verre s'explique en effet [KRA 93] par une augmentation locale de la densité de réticulation de la résine au voisinage du renfort.

D'autre part, il est nécessaire de compléter notre approche en terme d'influence de la qualité interfaciale sur les phénomènes d'absorption d'eau en rappelant que si la région interfaciale peut être le siège d'une diffusion physique de l'eau le long des décohésions et défauts, d'autres processus comme l'hydrolyse des liaisons siloxanes du réseau de l'agent de pontage peuvent s'accompagner d'une fixation d'eau aux sites polaires créés et engendrer par suite un processus d'absorption d'eau différé, à l'origine de l'absence de palier de saturation [SAL 97].

En somme, au vu des cinétiques d'absorption d'eau à 60°C et 90°C, l'eau est difficilement exclue de l'interface fibre-matrice même moyennant l'utilisation d'agents de pontage. Ainsi compte tenu des comportements relativement similaires des composites en vieillissement hydrothermique à 60°C, l'ensimage spécifique époxy ne semble pas agir comme une barrière hydrophobe même aux basses températures.

Les écarts importants observés en terme de transition vitreuse et de taux de porosités entre les composites verre/époxy ensimé et non ensimé confirment respectivement l'incidence de l'ensimage bien au delà de la stricte liaison interfaciale plane et l'importance fondamentale à accorder aux conditions de mise en oeuvre du composite.

De ce fait, compte tenu de l'interférence de tels paramètres intimement liés à la présence de l'ensimage, difficilement contrôlables et à l'origine des écart-types importants observés en terme de cinétiques d'absorption, il apparaît ici difficile de qualifier voire quantifier l'influence de l'ensimage type époxy appliqué aux fibres de verre sur les cinétiques d'absorption d'eau.

Après avoir mis en évidence l'influence d'une post-cuisson, de la présence d'un renfort et de la qualité interfaciale sur les cinétiques d'absorption d'eau en vieillissement hydrothermique (60 et 90°C), nous nous intéressons à l'influence d'un vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques volumiques d'une part et sur les propriétés locales d'amorçage et de propagation de fissure d'autre part en mettant l'accent sur l'effet d'une post-cuisson et de la qualité interfaciale.

4.2 PROPRIETES MECANIKES RESIDUELLES

4.2.2 Effet du vieillissement hydrothermique

Dans un premier temps, on s'attache à préciser les conséquences du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C sur les propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points et les propriétés d'amorçage et de propagation de fissure du composite verre/vinylester.

4.2.2.1 Propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points

Des essais de flexion trois points sont effectués sur la résine vinylester pure et deux composites unidirectionnels (UD) et bidirectionnels équilibrés (BD) verre/vinylester à température ambiante d'une part et à température élevée (60 et 90°C) d'autre part, dans chaque cas :

- a) avant vieillissement hydrothermique,
- b) après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de différentes durées,
- c) après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de différents durées et étuvage,

sachant que les contraintes de flexion sont appliquées dans la direction des fibres.

Ainsi, à partir de l'évolution du module d'Young (**fig.4-24 a, b et c, p.114-115-116**), de la résistance(**fig.4-25 a et b, p.117-118**) et de la flèche (**fig.4-26 a et b, p.119-120**) à la rupture en flexion trois points de chaque matériau vieilli et étuvé, on pourra identifier les conséquences irréversibles de l'absorption d'eau au cours du vieillissement hydrothermique. Quant à la caractérisation du matériau en sortie de vieillissement, elle permettra par comparaison d'évaluer les phénomènes réversibles, tels que la plastification, qui accompagnent l'absorption d'eau. Les modes de rupture en flexion des matériaux après vieillissement hydrothermique sont similaires à ceux observés à l'état sec.

Les essais en température (60 et 90°C) sont effectués de manière à obtenir les caractéristiques mécaniques résiduelles sous les mêmes conditions thermiques que lors du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C). Ces caractéristiques pourront être ainsi utilisées pour mettre en évidence les phénomènes de couplage intervenant dans le vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique imposé (§ 5).

Ces essais ont été réalisés, dans un premier temps, sans effectuer de post-cuisson préalable de la matière, et ce pour respecter les conditions industrielles de mise en oeuvre. Une seconde étude (§4.2.2.2) s'attachera à discerner l'influence de la post-cuisson sur les propriétés résiduelles après vieillissement hydrothermique.

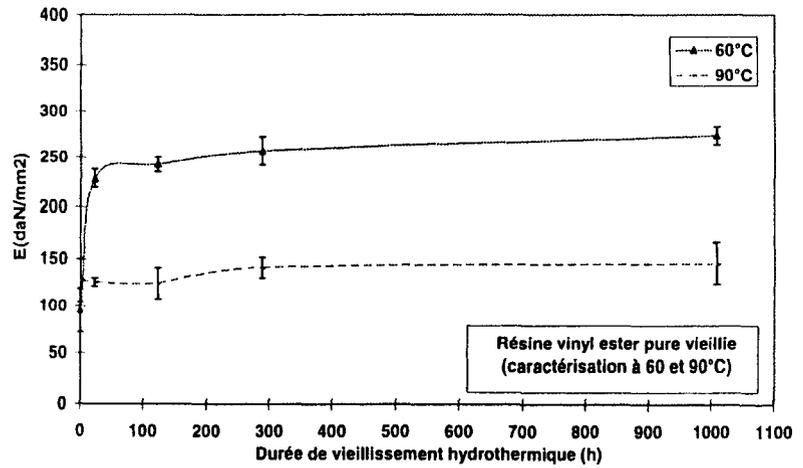
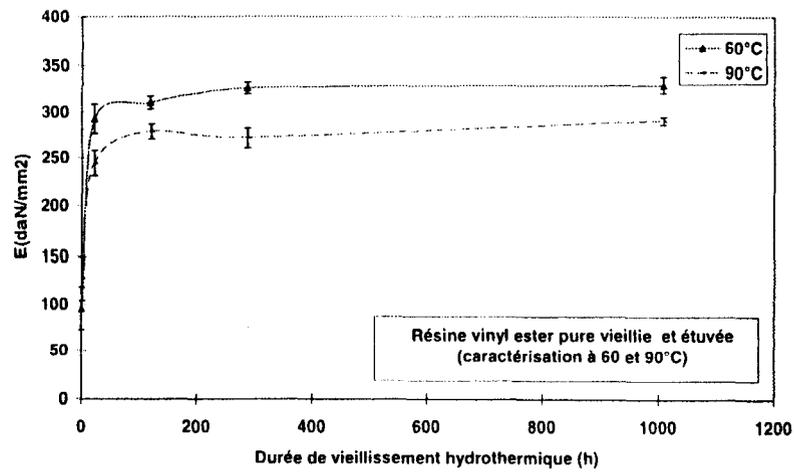
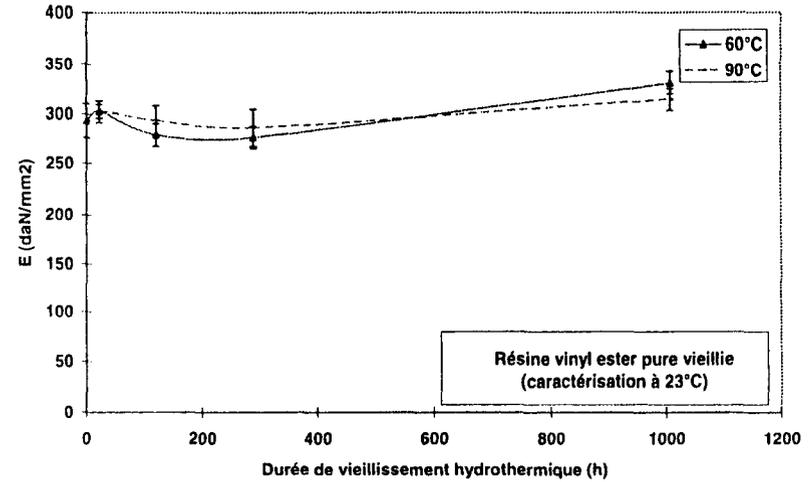
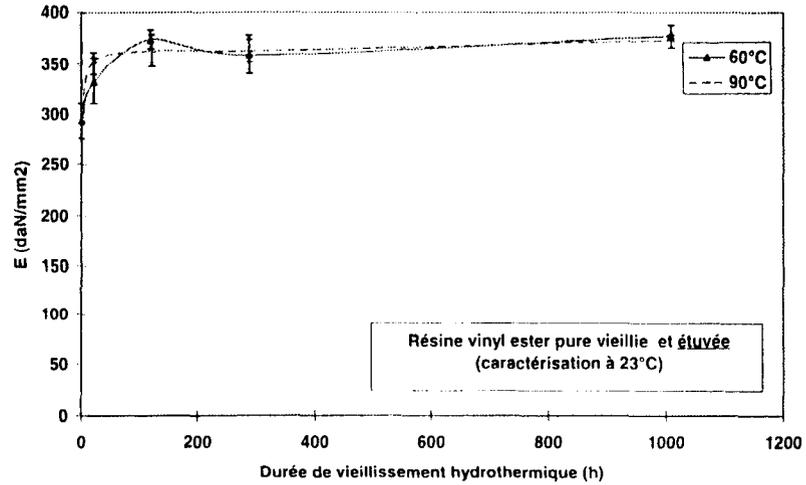


Figure 4-24 a: Evolution du module de la résine vinyloester non post-cuite au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C)

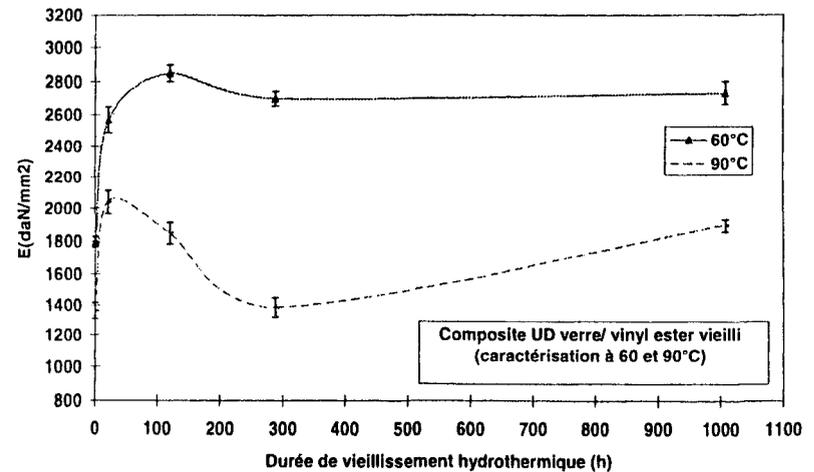
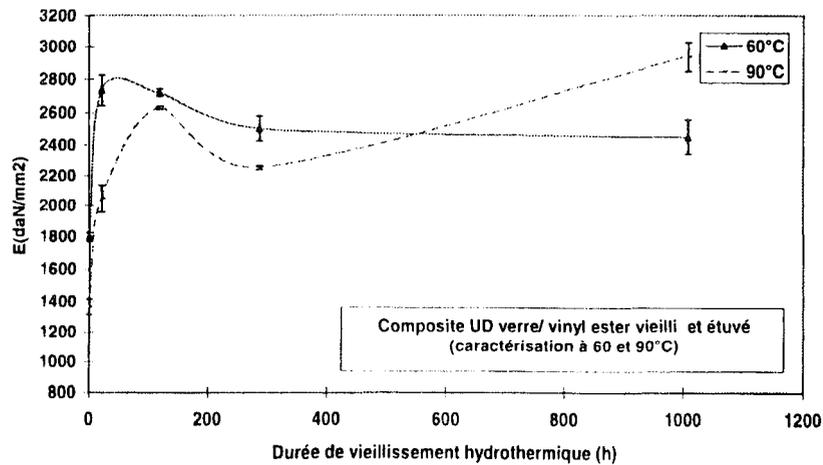
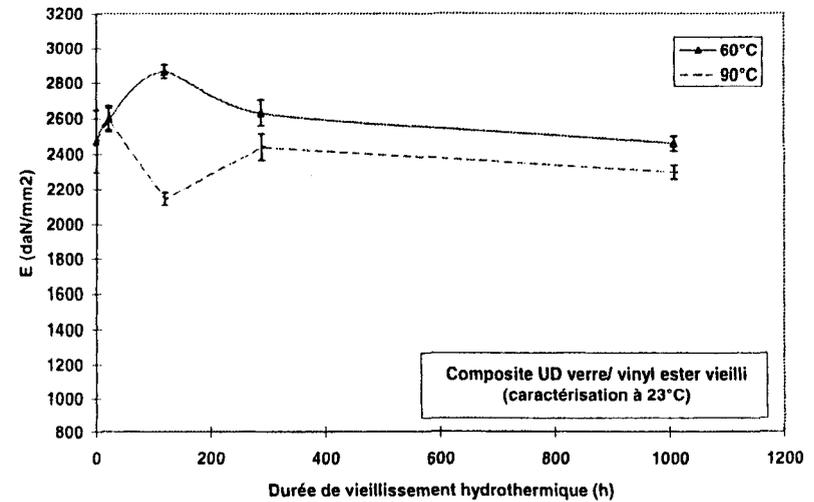
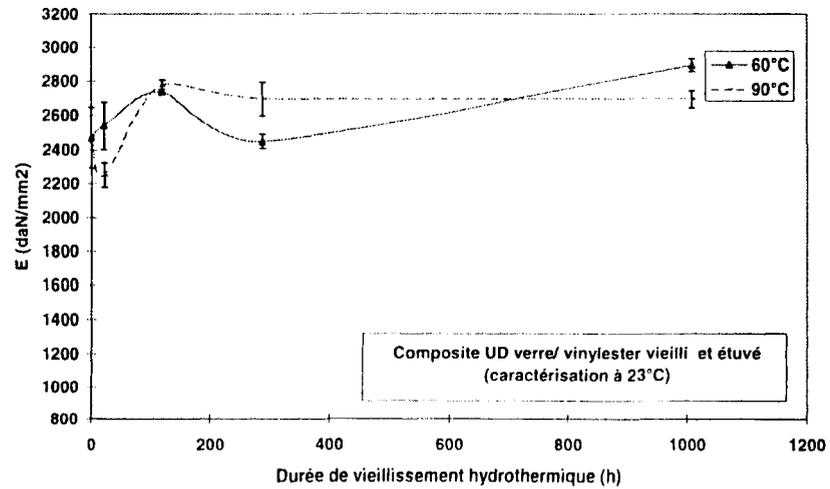


Figure 4-24 b: Evolution du module du composite verre/vinylester UD non post-cuit au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C)

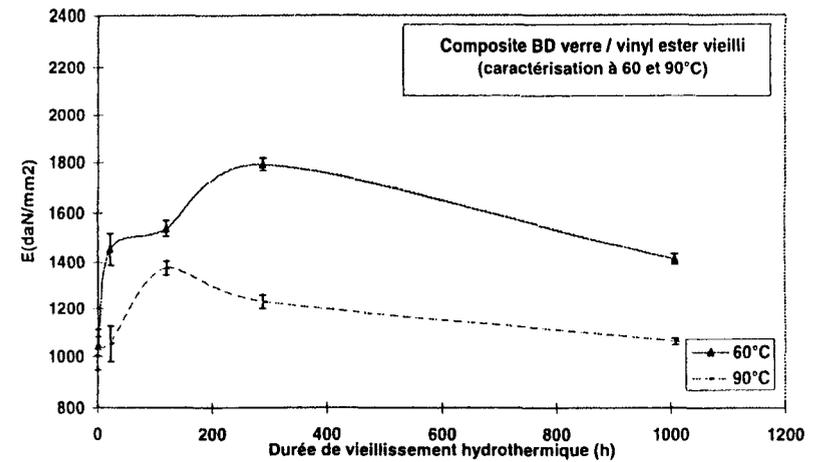
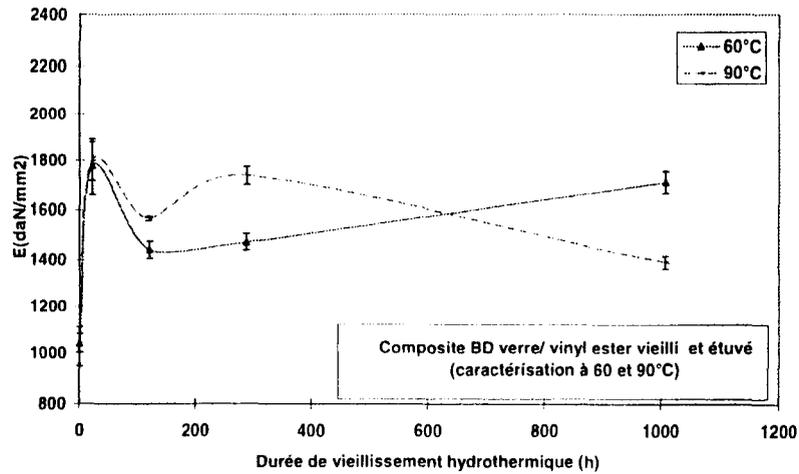
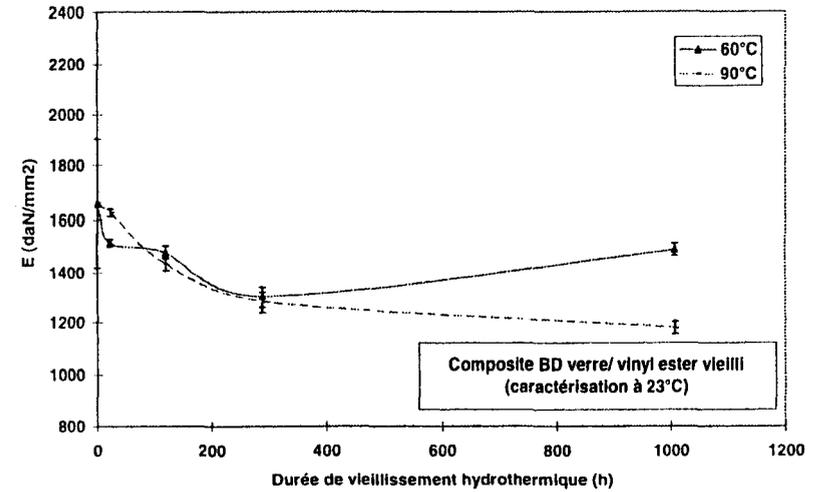
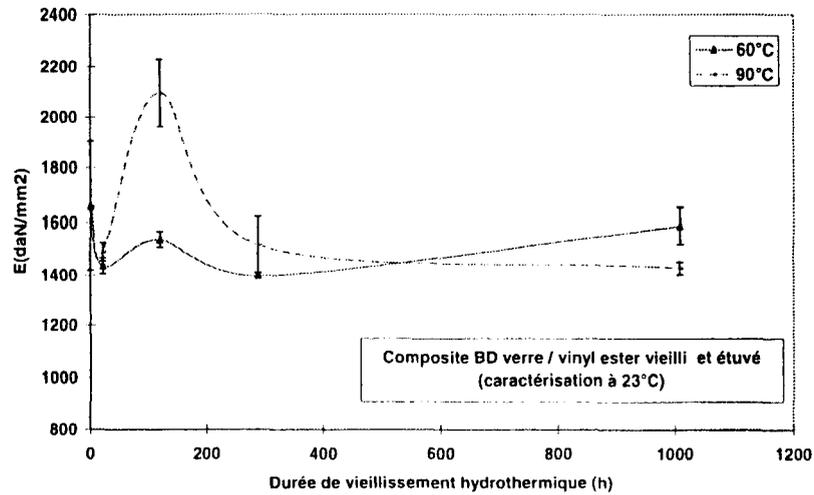


Figure 4-24 c: Evolution du module du composite verre/vinylester BD non post-cuit au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C)

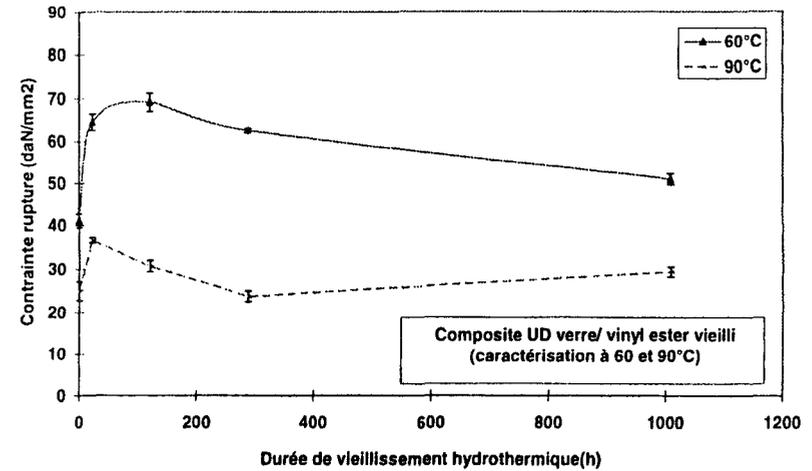
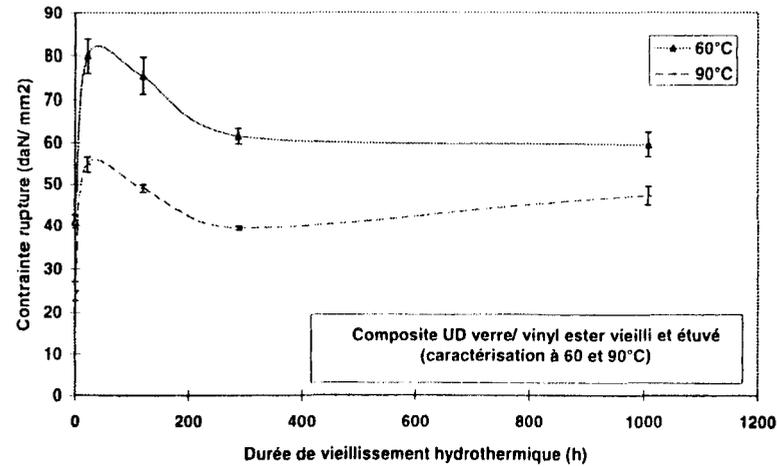
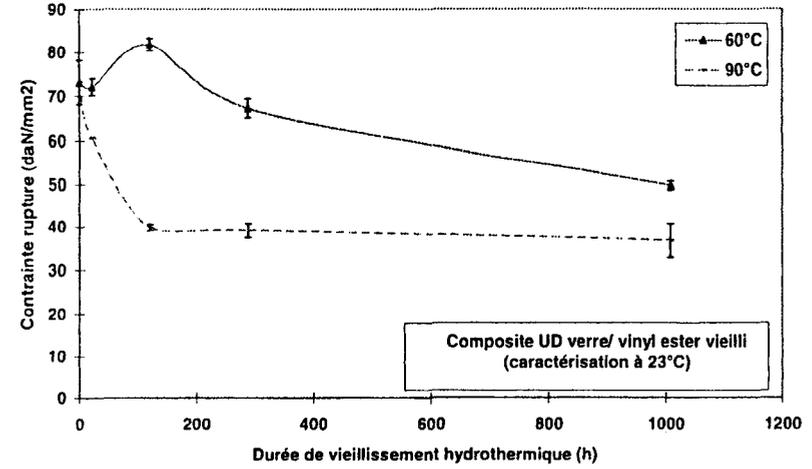
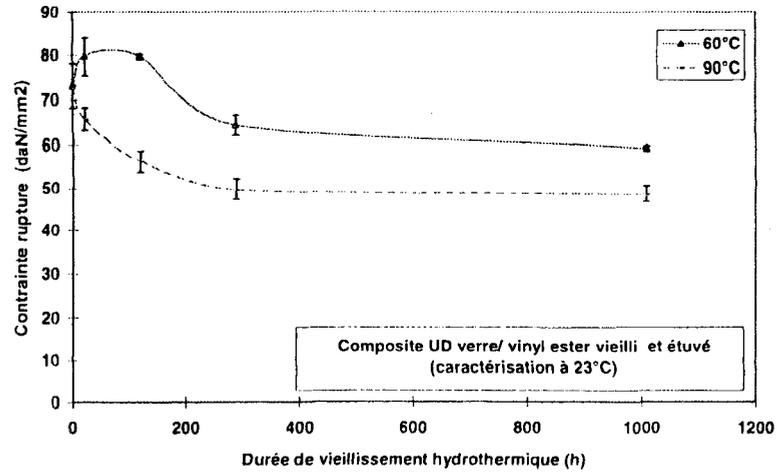


Figure 4-25 a: Evolution de la résistance au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) du composite verre/vinylester UD non post-cuit.

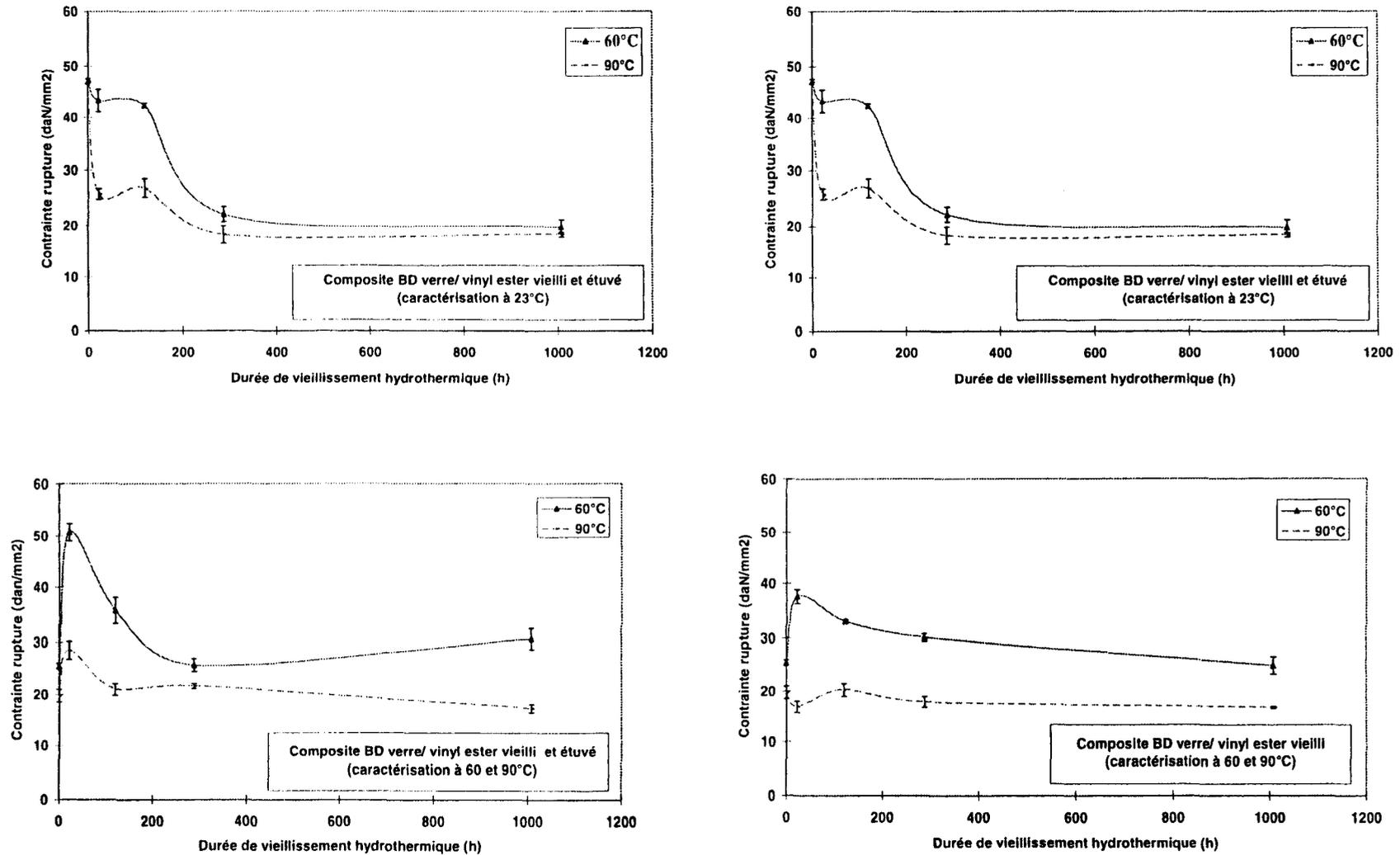


Figure 4-25 b : Evolution de la résistance au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) du composite verre/vinylester BD non post-cuit.

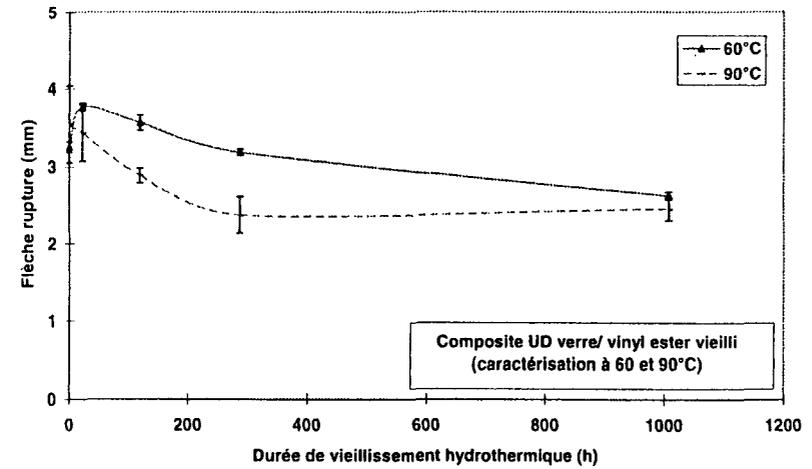
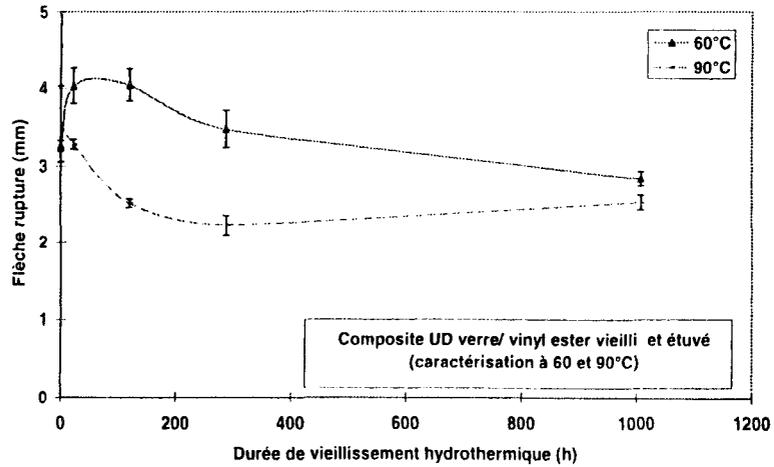
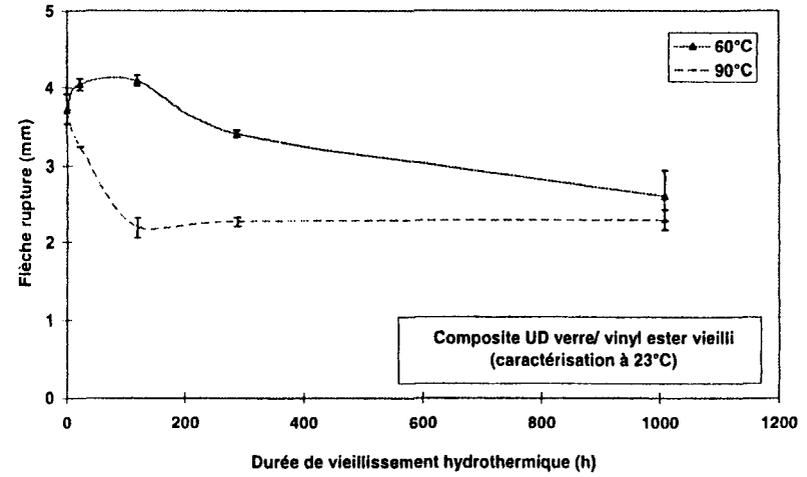
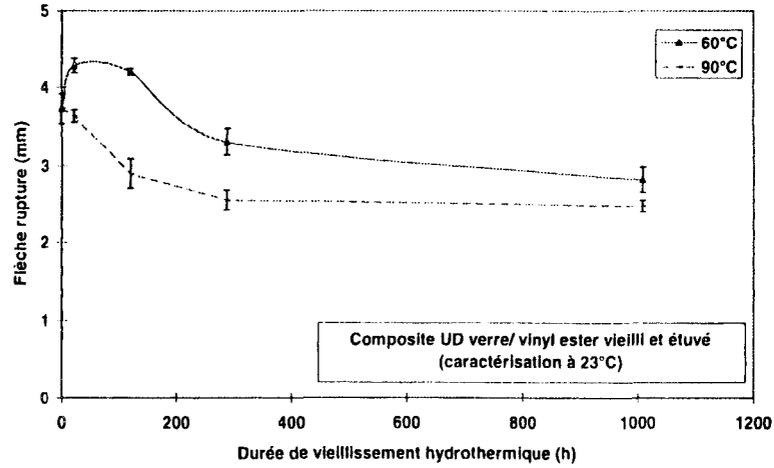


Figure 4-26 a: Evolution de la flèche à la rupture au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) du composite verre/vinylester UD non post-cuit.

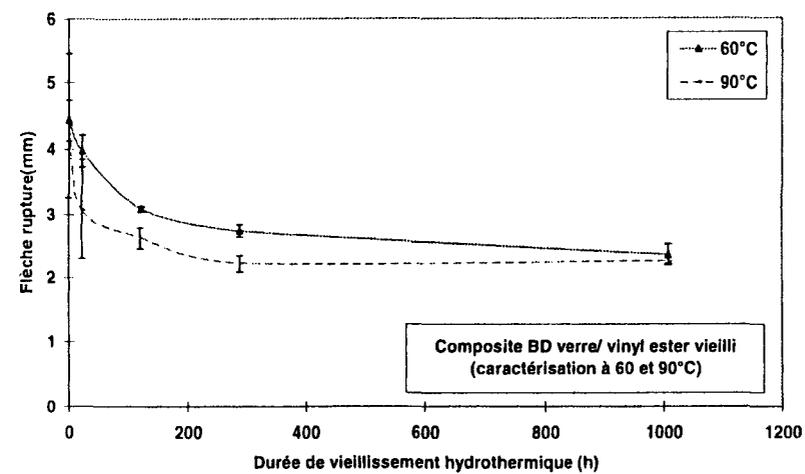
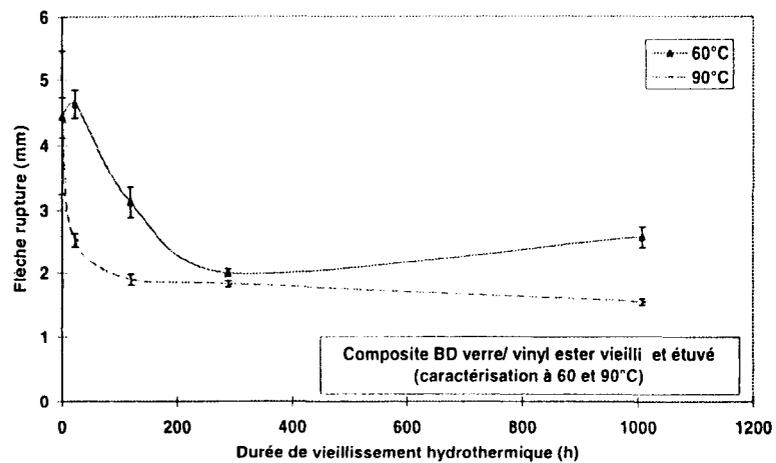
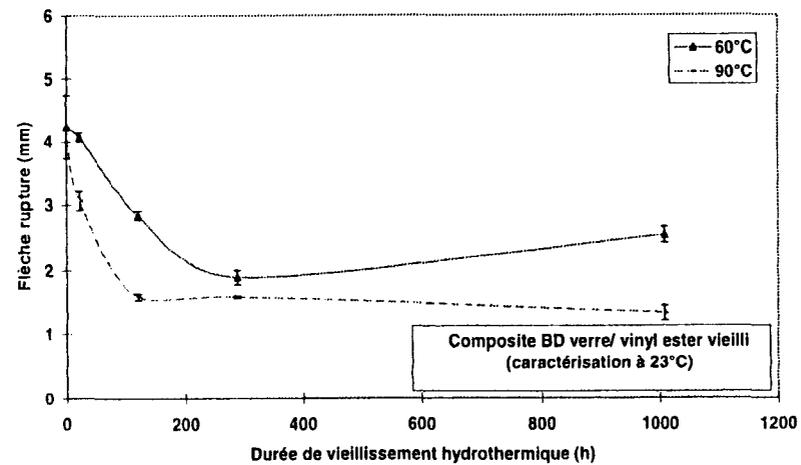
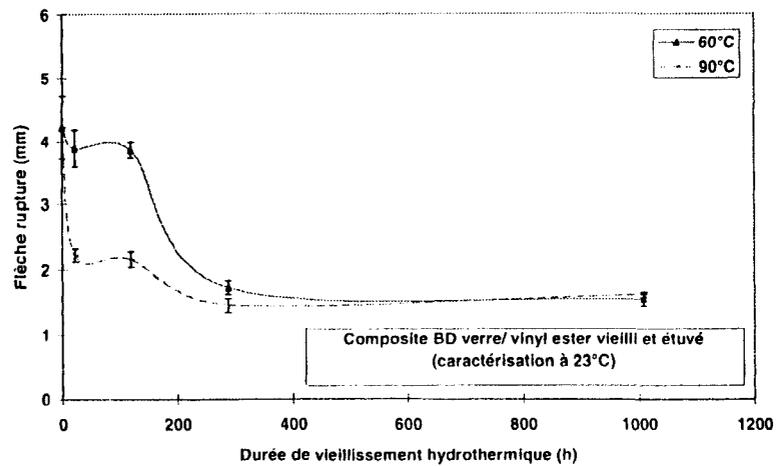


Figure4-26 b : Evolution de la flèche à la rupture au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) du composite verre/vinylester BD non post-cuit.

L'évolution du module d'Young en flexion trois points de la **résine vinylester** non post-cuite (**fig.4-24 a, p.114**) au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) fait apparaître :

- pour la caractérisation à 23°C de la résine vieillie et étuvée, une augmentation d'environ 27% du module de flexion significative dès le premier jour d'immersion aqueuse à 60 et 90°C suivie d'une stabilisation jusqu'à 1000 heures,
- pour la caractérisation à 23°C de la résine vinylester non post-cuite en sortie de vieillissement hydrothermique, aucune hausse du module en raison du phénomène de plastification s'accompagnant d'une diminution du module par augmentation de la mobilité moléculaire au sein du réseau.

Ces observations confirment les conclusions concernant l'étude d'absorption d'eau, à savoir d'une part que le vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) favorise la post-cuisson de la résine vinylester non post-cuite et d'autre part que la résine vinylester possède une bonne résistance chimique en immersion aqueuse (60 et 90°C), l'eau plastifiant de manière réversible le réseau vinylester.

Au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de 1000 heures l'évolution de la contrainte et de la flèche à la rupture en flexion trois points (caractérisation à 23°C) met en évidence pour la **résine vinylester** non post-cuite :

- **renforcée fibres de verre UD vieillie (**fig.4-25 a et 4-26 a, p.117-119**) :**
 - à 60°C et étuvée, une augmentation dès le premier jour suivie d'une baisse progressive jusqu'à respectivement - 19% et - 24% pour la résistance et la flèche à rupture,
 - à 90°C et étuvée, une baisse progressive jusqu'à respectivement -34% et - 33% pour la contrainte et la flèche à rupture,
- **renforcée fibres de verre BD vieillie (**fig.4-25 b et 4-26 b, p.118-119**) :**
 - à 60°C et étuvée, une baisse progressive jusqu'à respectivement - 58% et - 63% pour la contrainte et la flèche à rupture,
 - à 90°C et étuvée, une baisse progressive jusqu'à respectivement -61% et - 62% pour la contrainte et la flèche à rupture.

L'évolution du module d'Young en flexion trois points de la résine vinylester renforcée fibres de verre bidirectionnelles (**fig. 4-24 c, p.116**) met en évidence pour la caractérisation à 23°C du composite BD vieilli et étuvé, une chute du module de flexion de 14% pour le vieillissement à 90°C.

La **figure 4-27** présentant l'évolution de la résistance à la rupture des composites UD et BD après vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C en fonction du taux d'absorption d'eau permet de constater que les pertes de propriétés en flexion du composite :

- UD sont amorcées au delà d'environ 0.4-0.5 % d'eau absorbée à 60°C, et se stabilisent à partir d'environ 0.8% d'eau absorbée à 90°C.
- BD sont amorcées également au delà de 0.5-0.6% d'eau absorbée à 60°C et se stabilisent à partir d'environ 1.2% d'eau absorbée à 90°C.

De plus, pour un même taux d'absorption à 90°C, les pertes de propriétés mécaniques en flexion du composite BD sont supérieures au composite UD, à savoir pour 1.3% d'eau absorbée on observe respectivement 34% et 61% de perte de résistance en flexion pour les composites UD et BD.

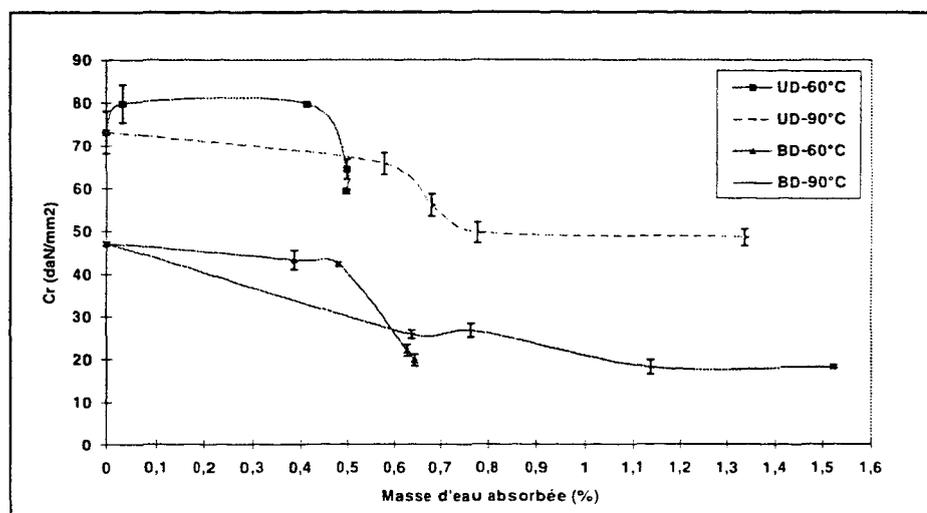


Figure 4-27 : Evolution de la résistance à rupture en flexion de la résine vinylester non post-cuite renforcée fibres de verre UD et BD en fonction du taux d'absorption d'eau.

Les chutes de contrainte et de flèche à la rupture observées permettent d'établir la contribution de l'affaiblissement des interfaces fibre-matrice aux mécanismes d'endommagement en s'appuyant sur les faits que :

- la résine vinylester pure n'a subi aucun endommagement chimique après les vieillissements hydrothermiques à 60 et 90°C,
- l'étude d'absorption d'eau des composites verre/vinylester UD et BD a mis en évidence une absorption d'eau et une perte de matière de l'interface fibre-matrice,
- la comparaison des observations réalisées au microscope électronique à balayage du composite verre/vinylester UD sec et vieilli pendant 1000 heures à 90°C (**photos 4-2 a et b, p.144**) met en évidence des décohésions interfaciales et des déchaussements de fibres de verre.

Diminuant ainsi de manière significative la capacité du composite à supporter une charge appliquée, cet affaiblissement des interfaces fibre-matrice par vieillissement hydrothermique est d'autant plus important lorsque la température de l'eau augmente et lorsque le renfort bidirectionnel est utilisé.

La bonne résistance de la résine vinylester en vieillissement aqueux à 60 et 90°C jusqu'à 1000 heures d'immersion ne garantit donc pas celle de la résine vinylester renforcée fibres de verre : les décohésions fibre-matrice résultant de l'endommagement de l'interface affectent de manière significative les cinétiques d'absorption d'eau ainsi que les propriétés mécaniques en flexion trois points des composites de manière d'autant plus importante que la température est élevée.

Par ailleurs il s'avère que le composite renforcé fibres de verre bidirectionnelles possède une résistance au vieillissement hydrothermique inférieure au composite renforcé fibres de verre unidirectionnelles, la matrice et l'interface fibre-matrice étant alors plus sollicitées du fait de l'existence de couches transversales à la direction des contraintes appliquées.

4.2.2.2 Propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au droit d'un défaut

Des essais de mécanique de la rupture, en mode I et mode II, sont effectués sur composite unidirectionnels verre/vinylester après différentes durées (100, 500, 1000 et 3000 heures) de vieillissement hydrothermique (60 et 90°C). Avant chaque vieillissement, les matériaux sont post-cuits 5 heures à 90°C, les effets de la post-cuisson étant traités ultérieurement (§ 4.2.2.). Après chaque vieillissement et avant caractérisation, les éprouvettes DCB et ENF sont pesées puis placées en étuve à 50°C jusqu'à masse constante afin de permettre une séparation des effets de l'endommagement du composite de ceux de la plastification par l'eau. Il est donc possible ici d'analyser l'influence de l'endommagement hydrothermique irréversible du matériau composite verre/vinylester post-cuit sur les propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au droit d'un défaut en s'affranchissant du phénomène de plastification par l'eau.

4.2.2.2.1 Mode I

Lors des essais de mode I, le matériau composite unidirectionnel verre/vinylester présente une propagation de fissure de type instable : il n'est donc pas possible ici de construire de courbe R, la seule donnée exploitable étant l'énergie critique à l'amorçage, $G_{Ic}(init)$. On peut s'étonner, a priori du caractère instable de la rupture, phénomène rencontré même pour la matière non vieillie (référence des essais). Au

cours des essais, on a pu cependant observer que l'instabilité apparaissait au passage des rares fibres de liage transversales à la direction de propagation de la fissure. Pour la mise en oeuvre des plaques de composites, ont, en effet, été utilisées des tissus roving UD constitués de nappes de fibres unidirectionnelles, maintenues par quelques fibres transverses (**fig.4-28**).

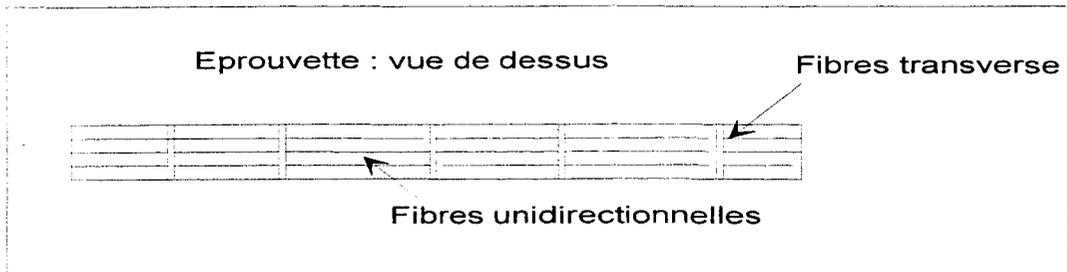


Figure 4-28 : *Vue de dessus des éprouvettes découpées dans les plaques de composites unidirectionnelles verre/vinylester.*

Une étude récente [KOT 97] s'est d'ailleurs penchée sur l'influence des propriétés interfaciales et de l'armure sur la rupture interlaminaire en mode I de composites à matrice vinylester renforcée de tissus fibres de verre. Cette étude a permis de conclure qu'une rupture instable se produit facilement pour de fortes concentrations d'agent de couplage silane à l'interface fibre-matrice et pour une armure du tissu de verre présentant peu de fibres de verre transverses dans le plan de propagation de la fissure (**fig.4-29**).

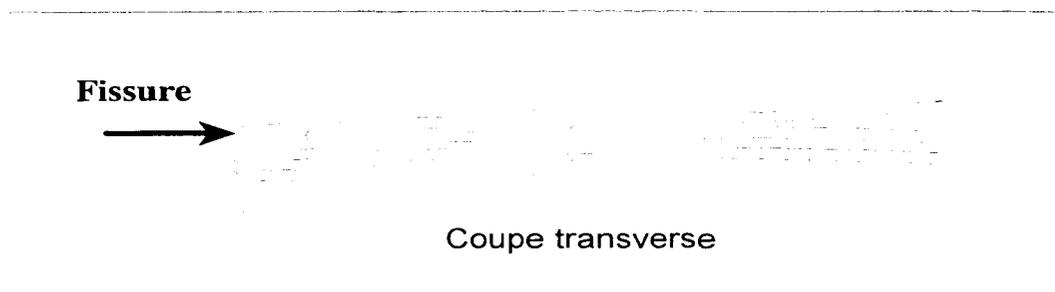


Figure 4-29 : *Coupe transverse d'un tissu présentant peu de fibres transverses dans le plan de propagation de la fissure.*

Selon d'autres auteurs [HIN 88], en effet, une propagation instable de fissure peut être créée lors du passage dans une région de haute ténacité. Lorsque la fissure atteint une telle région, en effet, sa progression va ralentir jusqu'à ce que le taux de libération d'énergie élastique stockée soit suffisant pour permettre une propagation de la fissure à travers la zone de haute ténacité. Une fois la région traversée, le taux de libération d'énergie devient alors supérieur au taux requis pour une propagation stable : la fissure s'accélère et une rupture instable apparaît. Les paquets de fibres transverses présents dans les nappes de fibres unidirectionnelles peuvent donc être considérés comme des régions de haute ténacité, qui, lorsqu'elles figurent dans le plan de propagation de la fissure, sont susceptibles d'amorcer l'instabilité du mode de rupture (**fig.4-30**).

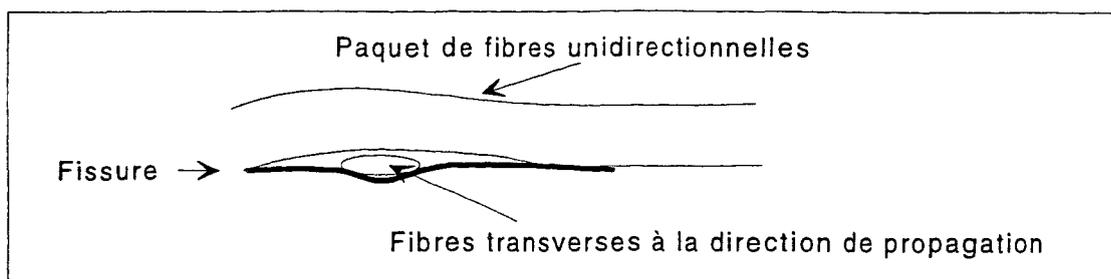


Figure 4-30 : Amorçage de l'instabilité au sommet des fibres transverses.

Cependant une telle instabilité peut trouver son origine dans la matrice vinylester elle-même, BOURBAN [BOU 93] ayant constaté, d'une part, que la résine vinylester Dérakane D411- 45 post-cuite présente une propagation de fissure instable en mode I, et d'autre part, que les propriétés à l'amorçage de fissure de la résine vinylester renforcée fibres de verre orientées dans la direction de la pré-fissure sont semblables à celle de la résine pure (en raison de la présence de la pré-fissure induisant une région riche en résine dans la zone d'amorçage).

La **figure 4-31** présente sous la forme d'un histogramme l'évolution de l'énergie critique à l'amorçage de fissure en mode I du composite verre/vinylester post-cuit vieilli et étuvé au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) jusqu'à 1000 heures. Sont également superposés les taux massiques d'absorption d'eau correspondants.

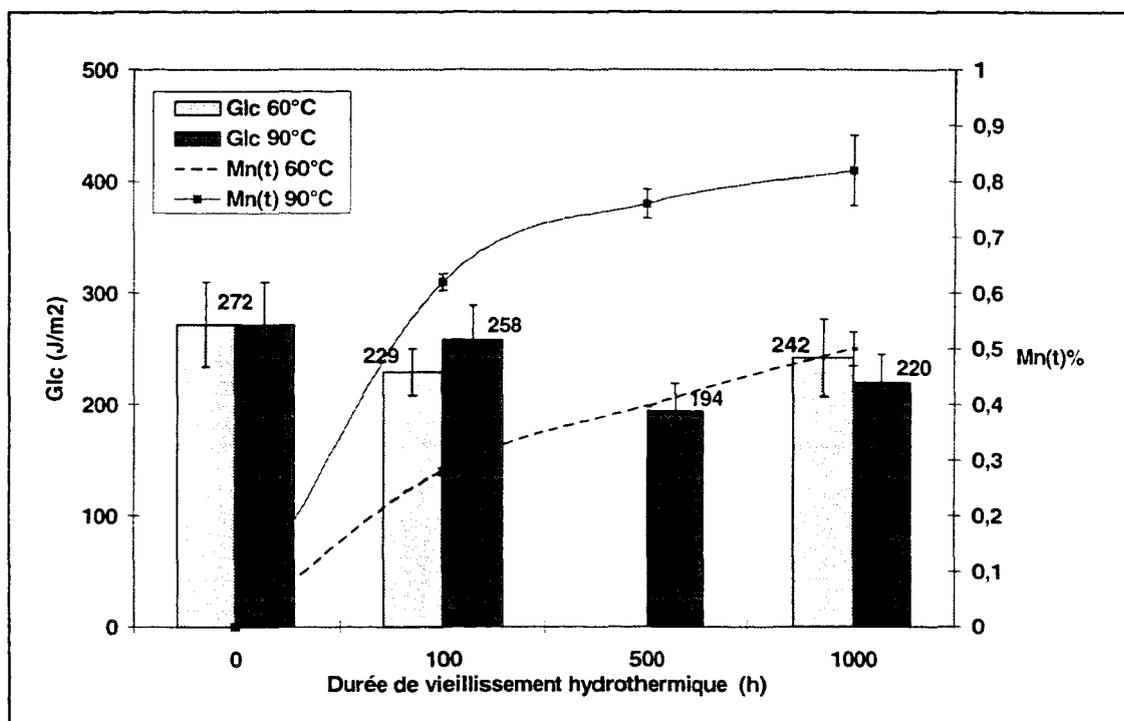


Figure 4-31 : Composite verre/vinylester post-cuit après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et étuvage :
 - Energie critique à l'amorçage de fissure en mode I : G_{lc} .
 - Absorption réelle d'eau : M_n .

On peut noter une diminution de l'énergie à l'amorçage au cours du vieillissement hydrothermique, à savoir respectivement de 11 et 19% après 1000 heures à 60 et 90°C. Cependant, compte-tenu des écart-types, il semble difficile de différencier les comportements du composite verre/vinylester après vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C.

Sur la base d'une analyse fractographique, de telles baisses de propriétés d'amorçage en mode I observées sur composite verre/époxy dès les premières heures d'immersion en eau bouillante [SEL 93] sont reliées à l'endommagement de l'interface fibre-matrice sous l'action de l'humidité.

4.2.2.2 Mode II

La **figure 4-32** présente sous la forme d'un histogramme l'évolution de l'énergie à l'amorçage de fissure en mode II, déterminée selon le critère "-5%", ainsi que celle des modes de propagation de la fissure du composite verre/vinylester post-cuit vieilli et étuvé au cours du vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) jusqu'à 3000 heures. On observe une diminution de l'énergie à l'amorçage au cours du vieillissement hydrothermique, à savoir respectivement de 10 et 15% après 3000 heures à 60 et 90°C.

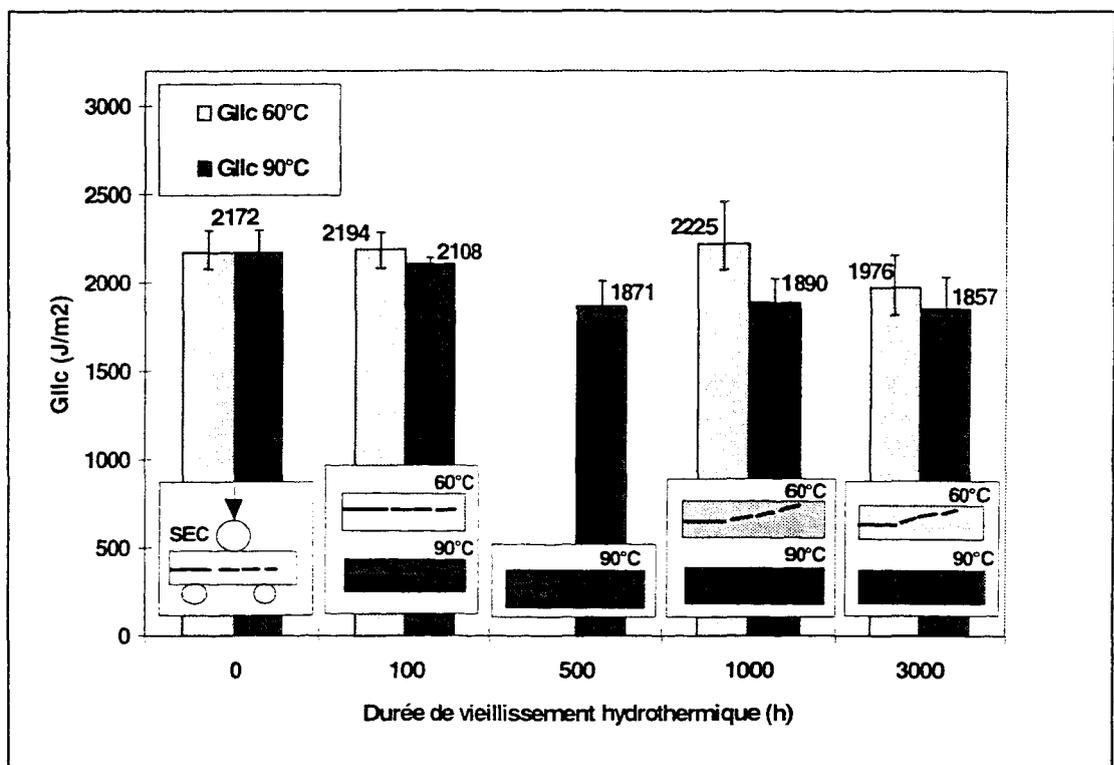


Figure 4-32 : Composite verre/vinylester postcuit après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et étuvage :

- Energie critique à l'amorçage : G_{IIc} (critère -5%).
- Mode de propagation de la fissure.

La sollicitation en mode II permet de mettre en évidence des différences de comportements du composite verre/vinylester selon la température du vieillissement aqueux :

- dès 500 heures de vieillissement aqueux à 90°C, on constate une chute significative de la résistance à l'amorçage de 14%, alors que les pertes de résistance à 60°C ne sont observées qu'à partir de 3000 heures.
- les modes de propagation de la fissure évoluent de manière distincte selon la température du vieillissement aqueux. A 90°C, dès 100 heures de vieillissement la fissure principale se propage hors du plan moyen de l'éprouvette, puis elle est accompagnée d'une rupture en traction nette à partir de 500 heures. A 60°C, en revanche, la déviation hors plan moyen de la fissure principale n'est observée qu'à partir de 1000 heures de vieillissement.

Une telle déviation du plan de fissuration principal est justifiée par LEE [LEE 92], qui suggère, d'une part, qu'une mauvaise adhésion fibre-matrice cause l'amorçage de microfissures à certaine distance de la fissure principale, et d'autre part, que cette microfissuration, créant des chemins de fissuration privilégiés, vient réduire les propriétés d'amorçage de fissure en mode II : ainsi selon l'auteur, les variations de G_{IIc} reflètent un amorçage de fissure relié à l'interface fibre-matrice. De la même façon, d'autres auteurs [DAV 93] [SEL 93] [KRA 93] confirment le caractère préjudiciable d'un chargement en cisaillement appliqué à un matériau ayant subi un endommagement même faible de son interface fibre-matrice.

4.2.2.2.3 Synthèse

Une comparaison en mode I et mode II des évolutions des propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester post-cuit selon le taux d'absorption d'eau (**fig.4-33**). permet de constater la même tendance pour les deux modes de sollicitations en ouverture et en cisaillement : les chutes de propriétés sont significatives à partir d'un taux d'absorption d'eau compris entre 0.55 et 0.65%, quelle que soit la température d'immersion. Au bout de 1000 heures de vieillissement aqueux à 60°C, le composite n'a donc pas atteint un taux d'absorption suffisant pour engendrer des pertes de propriétés d'amorçage importantes en mode I et II. Pour le vieillissement aqueux à 90°C, les chutes de résistance à l'amorçage de fissure observées dès 500 heures pour un taux d'absorption de 0.73% restent similaires jusqu'à 3000 heures pour un taux d'absorption de 1.06%.

L'observation au microscope électronique à balayage des zones d'amorçage de fissure (**photos 4-3 a, b et c, p.145**) permet de confirmer la contribution de l'endommagement de l'interface fibre-matrice aux pertes de résistance à l'amorçage de fissure. Seul le vieillissement hydrothermique à 90°C génère un endommagement interfacial suffisant pour engendrer des pertes de propriétés d'amorçage de fissure significatives.

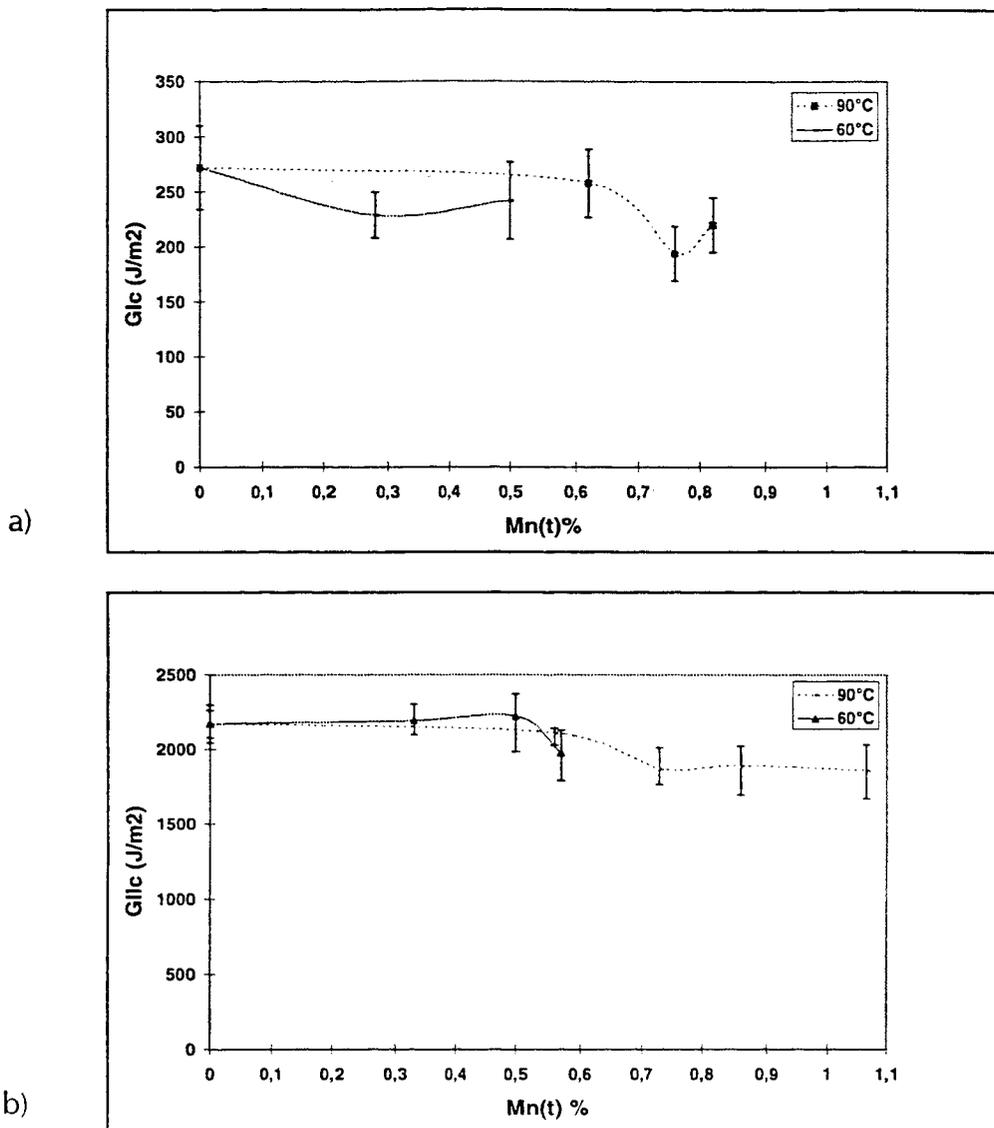


Figure 4-33 : Evolution des propriétés d'amorçage de fissure en fonction de l'absorption réelle d'eau à 60 et 90°C du composite verre/vinylester post-cuit :

a) Mode I

b) Mode II (critère -5%).

Les chutes de propriétés d'amorçage de fissure au droit d'un défaut observées en mode I et II, reliées à l'endommagement de l'interface fibre-matrice, confirment les conclusions concernant les conséquences irréversibles du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C sur les propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points, ces dernières étant également affectées de manière significative par l'endommagement de l'interface fibre-matrice

4.2.2 Effet de la post-cuisson

Dans la continuité de l'étude de l'influence de la post-cuisson sur le comportement en terme d'absorption d'eau de la résine renforcée fibres de verre UD, nous nous sommes intéressés à l'influence de la post-cuisson sur les propriétés mécaniques volumiques en flexion et les propriétés d'amorçage de fissure au droit d'un défaut au cours du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C.

4.2.2.2 Propriétés mécaniques volumiques en flexion

Les caractérisations en flexion trois points de la résine vinylester renforcée fibres de verre UD avec et sans post-cuisson après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et étuvage font apparaître (fig.4-34) :

- une augmentation importante des propriétés mécaniques (38% pour le module et 27% pour la résistance) dès le premier jour d'immersion à 60°C pour le composite non post-cuit,
- dès 200 heures de vieillissement, une évolution des propriétés mécaniques similaires pour le composite avec et sans post-cuisson, à savoir une chute des propriétés mécaniques d'autant plus importante que la température du vieillissement et la durée d'immersion sont élevées.

4.2.2.3 Propriétés d'amorçage de fissure au droit d'un défaut

L'évolution des propriétés d'amorçage de fissure au droit d'un défaut de la résine vinylester renforcée fibres de verre UD avec ou sans post-cuisson après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) de différentes durées (1000 et 3000 heures) et étuvage met en évidence que (fig. 4-35) :

- le composite post-cuit présente initialement des propriétés à l'amorçage de fissure légèrement supérieures au composite non post-cuit,
- après 1000 heures de vieillissement hydrothermique les propriétés d'amorçage des composites non post-cuits et post-cuits sont similaires.

Dans son étude du comportement à la rupture de la résine vinylester Derakane D411- 45 pure, BOURBAN [BOU 93] constate que, pour une caractérisation en mode I à température ambiante, la résine possède une ténacité semblable qu'elle soit post-cuite ou non. Cependant les caractérisations à température élevée font apparaître des différences significatives de comportement à la rupture de la résine :

- non post-cuite dont les propriétés d'amorçage de fissure augmentent avec la température, la propagation fragile et instable à température ambiante évoluant vers une propagation ductile et stable au delà de 40°C.
- post-cuite dont les propriétés d'amorçage de fissure varient peu avec les variations de température, la propagation étant instable quelle que soit la température de caractérisation.

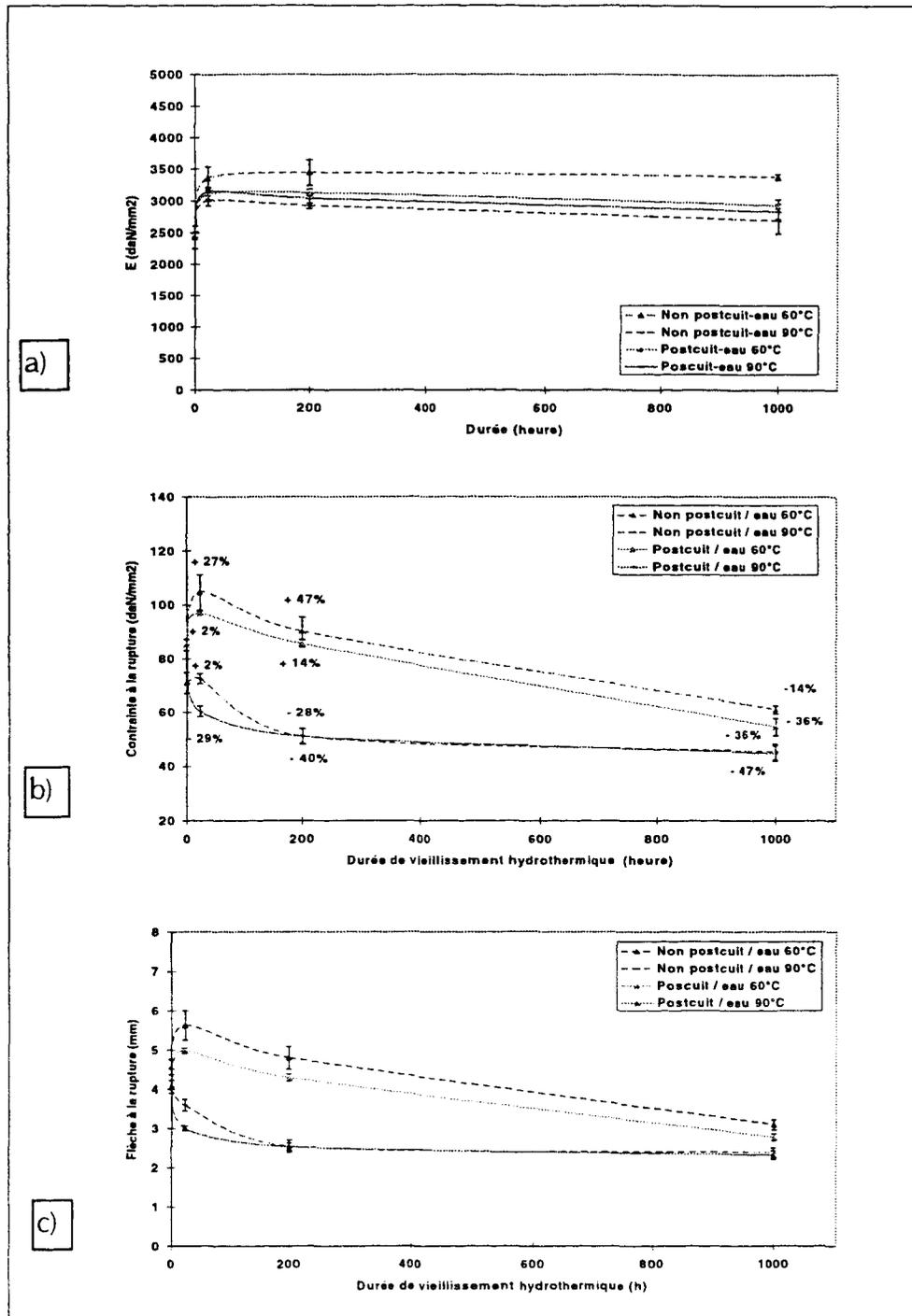


Figure 4-34 : Influence de la post-cuisson sur l'évolution du composite verre/vinylester UD après vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et étuvage des propriétés volumiques en flexion à 23°C :

- a) Module d'Young
- b) Contrainte à la rupture
- c) Flèche à la rupture.

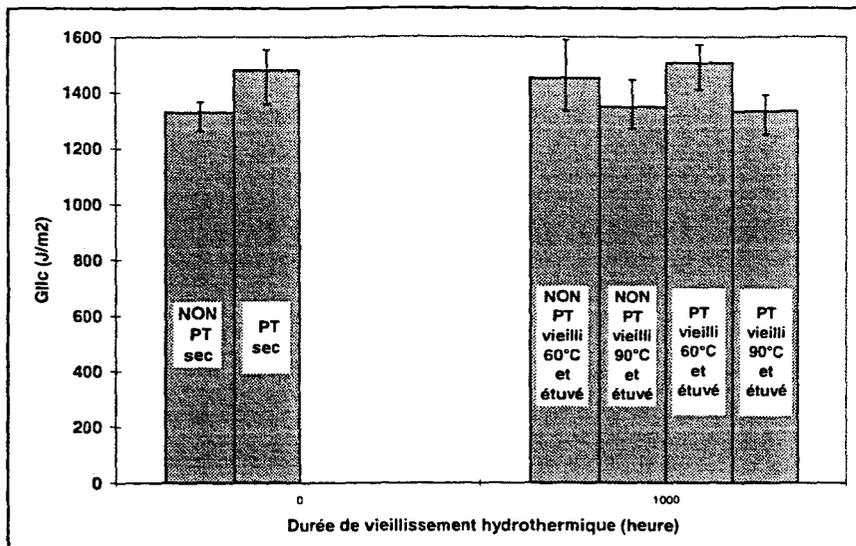


Figure 4-35 : Evolution des propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester post-cuit et non post-cuit après 1000 heures de vieillissement hydrothermique.

4.2.2.4 Synthèse

Les évolutions des propriétés mécaniques résiduelles en flexion trois points d'une part et d'amorçage de fissure d'autre part au cours du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C font apparaître deux phénomènes en compétition :

- la post-cuisson accompagnée d'une augmentation des propriétés mécaniques ,
- l'endommagement de l'interface fibre-matrice accompagné d'une chute des propriétés mécaniques.

Enfin, dès la post-cuisson complétée, l'évolution des propriétés mécaniques du composite initialement non post-cuit devient similaire à celle du composite post-cuit. Or, l'étude d'absorption d'eau a montré que si l'absence de post-cuisson n'influence pas les taux d'absorption d'eau en vieillissement hydrothermique à hautes températures, elle engendre en revanche une perte de matière supérieure. Selon LEE [LEE 91] lorsqu'une telle perte de masse est observée, il est important de savoir si elle fait suite à un endommagement permanent du réseau de la matrice par hydrolyse ou à une libération d'espèces résiduelles de bas poids moléculaire piégées dans le réseau. Selon l'auteur, dans le cas d'un endommagement chimique de la structure réticulée, la perte de masse peut être à l'origine d'une perte de propriétés mécaniques d'une part et d'autre part une perte de matériaux résiduels peut produire des fissures en surface. Il semble cependant ici que ces pertes de matières ne soient pas suffisamment significatives pour modifier les propriétés mécaniques résiduelles.

En conclusion, le vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C favorisant le phénomène de post-cuisson dès les premières heures, l'absence de post-cuisson n'affecte pas les performances mécaniques à long terme du composite verre/vinylester en simple immersion aqueuse à températures élevées.

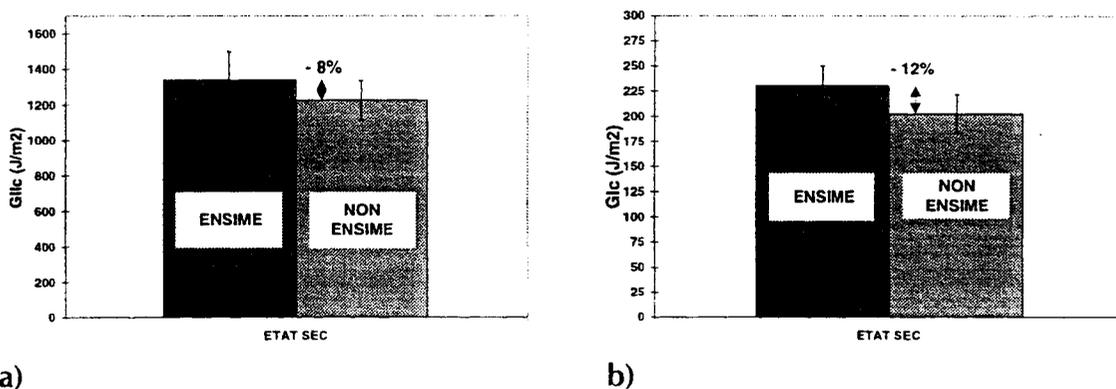
4.2.3 Effet de la qualité interfaciale

L'analyse de la littérature (§ 2.3.1.2) a montré que les caractéristiques de résistance à la fissuration à partir d'un défaut déterminées en mode I (ouverture) et mode II (cisaillement) peuvent être influencées par les modifications de l'adhésion fibre-matrice. On se propose donc ici d'évaluer l'incidence de la présence d'un ensimage spécifique époxy sur les propriétés d'amorçage et de propagation de fissures en mode I et II du composite verre/époxy à sec et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C et étuvage.

4.2.3.2 A sec

4.2.3.2.1 Propriétés d'amorçage de fissure

A sec, les énergies d'amorçage (**fig.4-36**) ne diffèrent pas de manière significative selon que l'interface fibre-matrice est ensimée ou non : on observe une légère baisse des propriétés d'amorçage de fissure, de 8 et 12% respectivement en mode I et II, pour le composite verre/époxy non ensimé par rapport à son homologue ensimé.



a)

b)

Figure 4-36 : Propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/époxy avec et sans ensimé en mode II (a) et mode I (b).

MADHUKAR et al [MAD 92] font pourtant état de la grande sensibilité du mode II lors du passage d'une adhésion interfaciale faible à une adhésion interfaciale intermédiaire pour un composite unidirectionnel graphite/époxy : un accroissement de 83% de la résistance interfaciale au cisaillement engendre une augmentation de 160% du taux de restitution critique d'énergie élastique G_{IIc} . Une telle variation est attribuée selon les auteurs au changement de mode de rupture initialement interfacial lorsque l'adhésion interfaciale est faible et faisant intervenir une déformation plastique de la matrice pour une valeur intermédiaire d'adhésion fibre-matrice. En revanche les auteurs soulignent que cette sensibilité du mode II diminue pour les adhésions fibre-matrice fortes, l'amélioration de l'adhésion fibre-matrice créant en effet une interface fragile annulant partiellement l'accroissement de G_{IIc} .

De même en mode I [MAD 92], les énergies d'amorçage de fissure augmentent de 17% pour un accroissement de 19% de la résistance interfaciale au cisaillement, le mode de rupture initialement de type interfacial pour les faibles valeurs de résistance au

cisaillement interfacial évoluant vers une rupture au sein de la matrice lorsque l'adhésion s'améliore. Cependant pour une résistance interfaciale trop faible, les valeurs de G_{Ic} ne peuvent plus être considérées comme propriété représentative du matériau, les multiples microfissures développées en fond d'entaille engendrant un phénomène de pontage de fibres générant une absorption supplémentaire d'énergie.

Or, quel que soit l'état ensimé ou non ensimé des fibres de verre, l'observation au microscope électronique à balayage des zones d'amorçage en mode I du composite verre/époxy met en évidence une bonne cohésion fibre-matrice, les fibres en fond de fissure étant recouvertes de résine (**photos 4-4 a1 et b1, p.146**). Il semble donc que dans la zone d'amorçage de fissure du composite verre/époxy sec la présence de l'ensimage spécifique époxy à la surface des fibres de verre ne garantisse pas de manière significative une meilleure adhésion fibre-matrice susceptible d'engendrer une meilleure résistance à l'amorçage de fissure en mode I et II comparativement à un matériau non ensimé.

Il faut rappeler en effet que la nature chimique de l'ensimage n'est pas le seul facteur qui détermine la qualité interfaciale, la région interfaciale étant affectée en effet par la distribution de l'ensimage sur les fibres et dans la matrice. Cette distribution est gérée en effet par la nature chimique de l'agent de couplage d'une part mais aussi par l'état de surface des fibres et des conditions de déposition de l'ensimage.

4.2.3.2 Propriétés de propagation de fissure

L'enregistrement des courbes expérimentales (charge/déplacement) a permis de construire les courbes R des composites verre/époxy ensimé et non ensimé à l'état sec moyennant la méthode de dépouillement des données présentée précédemment. Ces courbes de résistance à la fissuration $G_{Ic} = f(\Delta a)$ ont été représentées sous la forme de faisceaux pour chaque matériau, les différentes courbes correspondant aux longueurs de défaut initiales a_0 différentes (**fig.4-37** et **4-38**).

La superposition des courbes R moyennes des composites verre/époxy étudiés en valeurs corrigées $\Delta G_{Ic} = f(\Delta a)$ permet de comparer les comportements du composite à sec, selon que les fibres de verre soient ensimées ou non en mettant en évidence le comportement en propagation indépendamment de l'amorçage (**fig.4-39**). Lorsqu'un régime de propagation stable est atteint (plateau des courbes), on peut alors déterminer une grandeur caractéristique $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ (par exemple ici pour $\Delta a = 30$ mm) assimilable à une énergie de propagation de fissure (**fig.4-40**).

Par ailleurs il est également possible d'accéder à une notion de cinétique de fissuration en reportant l'avance de fissure Δa en fonction de l'ouverture δ de l'éprouvette (proportionnelle au temps) et en considérant les pentes des droites obtenues. La cinétique de fissuration du composite verre/époxy avec ou sans ensimage est ainsi présentée (**fig.4-41**) pour une longueur initiale de fissure $a_0 = 30$ mm.

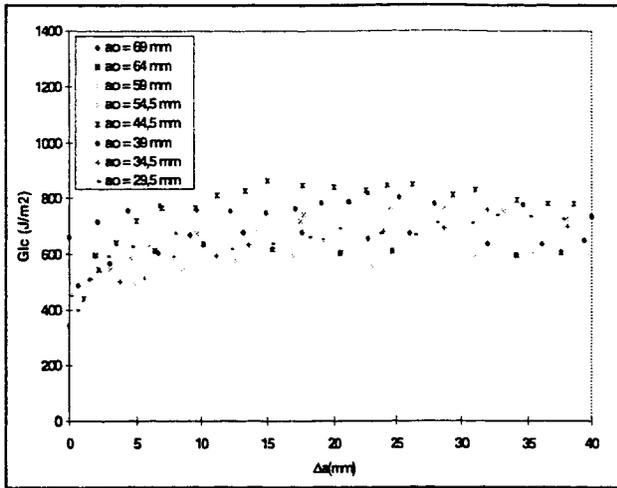


Figure 4-37 : Courbes R du composite verre/époxy non ensimé sec.

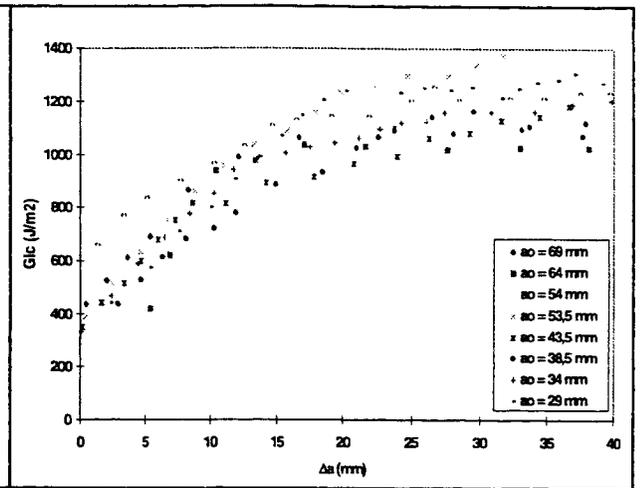


Figure 4-38 : Courbes R du composite verre/époxy ensimé sec.

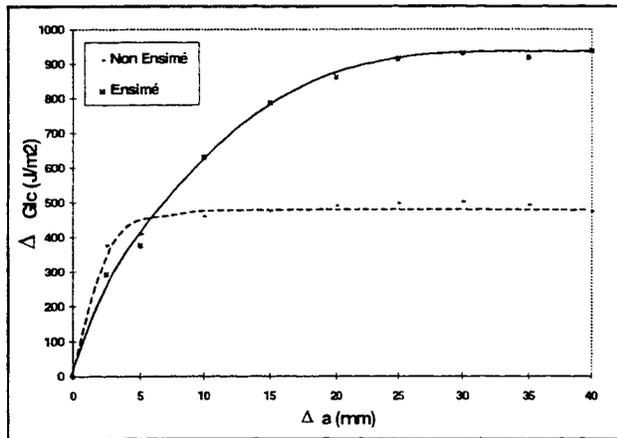


Figure 4-39 : Courbes R moyennes en valeurs corrigées des composites verre/époxy ensimé et non ensimé.

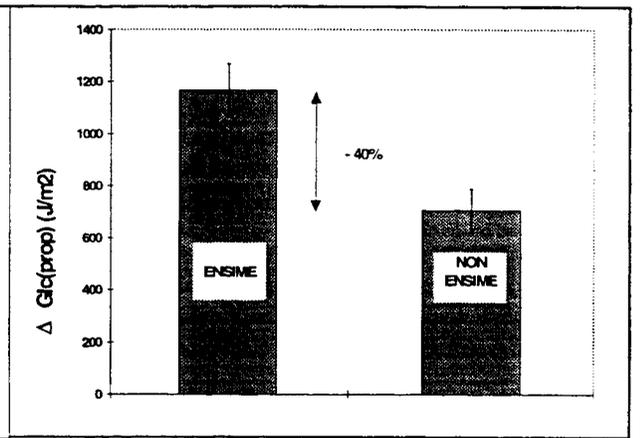


Figure 4-40 : Energie de propagation de fissure $\Delta GIC(prop)$ du composite verre/époxy avec ou sans ensimage.

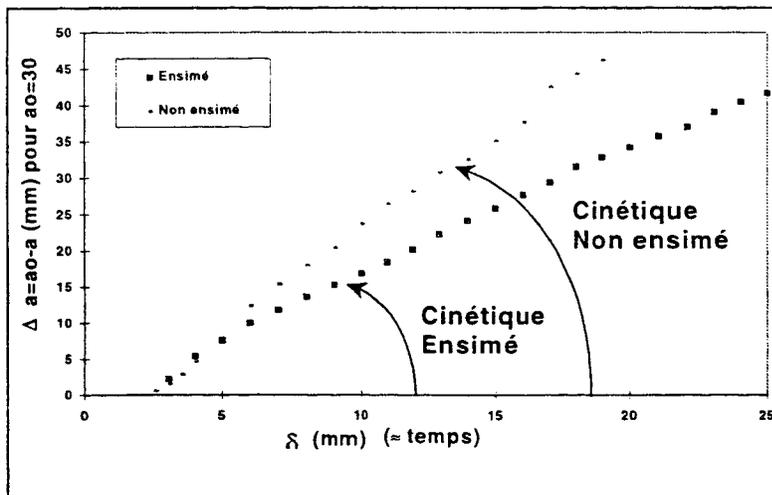


Figure 4-41 : Cinétique de fissuration des composites verre/époxy ensimé et non ensimé.

Les résultats montrent que lorsque les fibres de verre sont ensimées, la propagation de fissure requiert un apport d'énergie plus important d'une part et que la cinétique de fissuration est plus lente d'autre part.

En outre, l'analyse fractographique des zones de propagation (**photos 4-5 a₁ et b₁, p.147**) fait apparaître que le traitement des fibres de verre par un ensimage spécifique époxy induit une modification des mécanismes de propagation de fissure. Ainsi la propagation de fissure met en jeu dans le cas du composite verre/époxy :

- non ensimé, **une fissuration localisée à l'interface fibre-matrice**, la présence de fibres de verre de surface lisse exempte de résine mettant en évidence la création de décohésions fibre-matrice importantes,
- ensimé, **une micro-fissuration multiple et diffuse à travers les régions de résine**, l'observation de multiples languettes de résine significatives d'un phénomène de cisaillement de la matrice confirmant une meilleure adhésion fibre-matrice.

Ces différences en terme de localisation de la propagation de fissure peuvent être justifiées, comme on l'a vu dans la littérature (§2.2.3.2), par le fait que l'ensimage déposé à la surface des fibres de verre interagit au voisinage des fibres avec la matrice, l'interaction étant conditionnée en partie par leurs solubilités respectives [DRO 91]. Cette interaction, dont l'intensité baisse avec la diminution de la quantité d'ensimage loin des fibres, crée en effet une interphase de tenacité plus faible que la matrice pure.

En conséquence sachant que la propagation s'effectue par le chemin de plus faible énergie de cohésion, la présence d'un ensimage sur les fibres de verre peut modifier le mode de fissuration initialement localisée à l'interface fibre-matrice pour une adhésion fibre-matrice faible et une matrice « pure très tenace » et la repousser de manière privilégiée vers les régions de résine modifiées au voisinage des fibres présentant alors la capacité d'absorption d'énergie plus faible.

Le mode de propagation au sein du composite verre/époxy étant caractérisé par une dépense énergétique supérieure à celui du composite non ensimé, il apparaît ainsi qu'une micro-fissuration de nature diffuse au sein de la matrice nécessite un apport d'énergie plus important par rapport à la création de décohésions fibre-matrice localisées.

On peut justifier également de tels écarts en terme de résistance à la propagation de fissure en s'appuyant sur les travaux de ASP et al traitant de l'influence des vides et porosités sur la résistance au délaminage interlaminaire d'un composite carbone/époxy [ASP 97]. Selon ces auteurs, si la présence de vides n'affecte pas les propriétés d'amorçage de fissure en mode I, elle modifie cependant les comportements lors de la propagation de fissure en favorisant le phénomène de pontages de fibres, processus fortement énergétique : les lèvres de la fissure principale sont en effet « pontées » par des fibres ou paquets de fibres, libérées par un endommagement hors-plan et la fissure principale éprouve ainsi des difficultés à progresser. Loin d'affaiblir les propriétés de fissuration en mode I, les vides et porosités permettent par conséquent de diminuer les cinétiques de propagation de fissure en engendrant des processus fortement dissipateurs d'énergie.

La présence de l'ensimage spécifique époxy ne modifie donc pas de manière significative la résistance à l'amorçage de fissure en mode I et II du composite verre/époxy. En revanche des différences de comportement apparaissent lors de la phase de propagation de fissure, le composite verre/époxy ensimé présentant une résistance meilleure à la propagation de fissure (énergie de propagation plus élevée et cinétique plus faible).

De telles tendances peuvent mettre en évidence la contribution de processus liés à la présence :

- de l'ensimage sur les fibres de verre déplaçant la propagation de fissure initialement localisée à l'interface fibre-matrice vers la matrice.
- de porosités importantes susceptibles d'engendrer un phénomène de pontages de fibres, fortement dissipateur, d'énergie et freinant la progression des fissures principales.

4.2.3.3 Après vieillissement hydrothermique et étuvage

4.2.3.3.1 Propriétés d'amorçage de fissure

Après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C et étuvage, les écarts de comportements sont plus significatifs, la rétention des propriétés d'amorçage étant moins bien assurée lorsque les fibres ne sont pas ensimées. Ainsi par rapport au composite ensimé, les propriétés d'amorçage de fissure du composite non ensimé sont inférieures de 8 et 28 % respectivement à 60 et 90°C en mode II (fig.4-42) et de 37% en mode I à 90°C (fig.4-43).

La littérature [KRA 93] nous indique que l'amorçage de fissures est facilité lorsque l'adhésion fibre-matrice est réduite après vieillissement hydrothermique. L'observation microscopique des zones d'amorçage du composite verre/époxy non ensimé mettant en évidence la présence d'un endommagement interfacial significatif (photo 4-4 b₂, p.146), les chutes importantes de propriétés à l'amorçage de fissure sont donc significatives d'un affaiblissement de l'adhésion fibre-matrice engendré sous vieillissement hydrothermique.

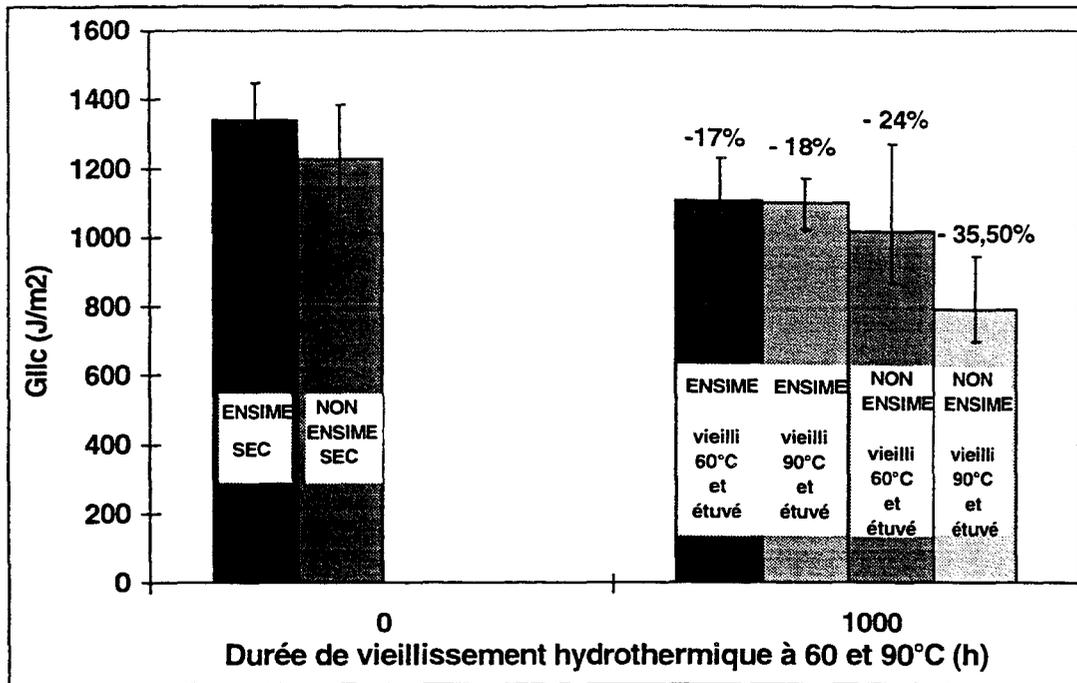


Figure 4-42 : Evolution des propriétés d'amorçage de fissure en mode II des composites verre/époxy avec ou sans ensimage après vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C et étuvage.

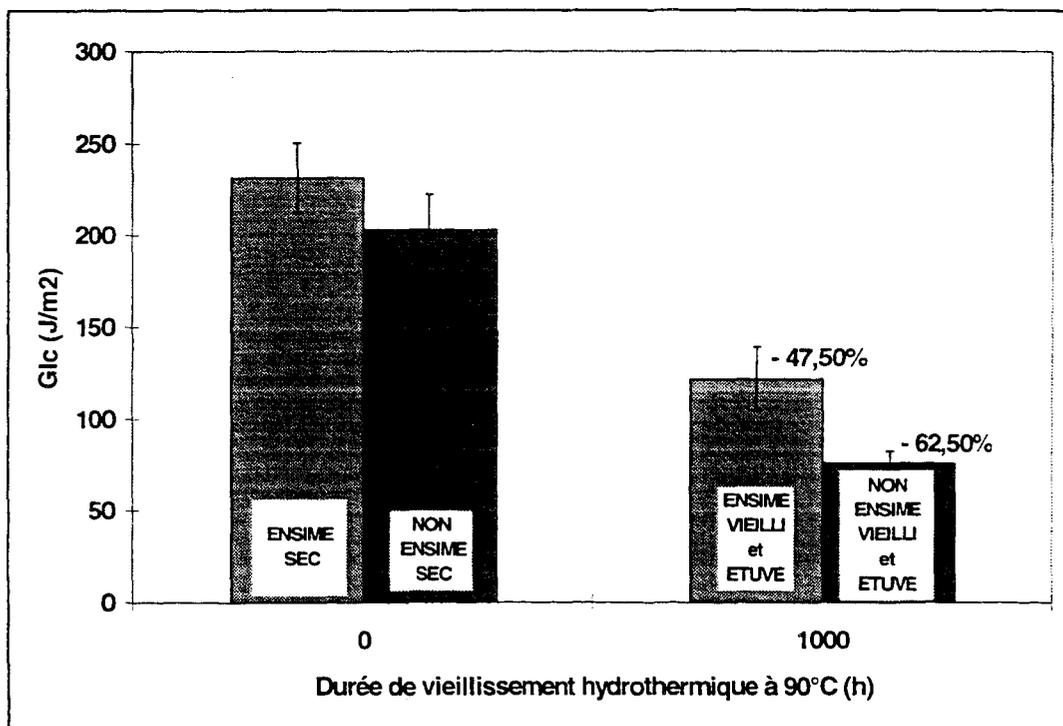


Figure 4-43 : Evolution des propriétés d'amorçage de fissure en mode I des composites verre/époxy avec ou sans ensimage après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage.

De plus, la comparaison des coupes transversales et longitudinales des composites verre/époxy ensimé et non ensimé à l'état sec et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C (**photos 4-6 et 4-7, p.148-149**) met en évidence des micro-ruptures à la périphérie des fibres de verre avec une densité supérieure pour le non ensimé vieilli. BUCK [BUC 98] fait d'ailleurs référence à de tels endommagements en surface de fibres de verre au sein de composites verre/vinylester vieillis hydrothermiquement à 49°C pendant 504 heures.

On pourrait s'interroger cependant sur la contribution à l'apparition de tels endommagements de l'opération de polissage nécessaire à l'observation microscopique des coupes transversales et longitudinales. Il semble en effet surprenant que le simple vieillissement hydrothermique puisse être à l'origine, si rapidement et sous une température relativement faible de 49°C, de telles micro-ruptures en surface de fibres : la littérature fait état en effet d'un processus d'hydratation des oxydes alcalins provoquant, par rétraction de leurs surfaces (§ 2.1.1.1.), une simple fragilisation des fibres de verre.

Dans le cas présent, il s'agit d'un vieillissement hydrothermique ne faisant intervenir aucune application de contraintes externes, et cependant, sous les mêmes conditions de polissage, les matériaux vieillis présentent un endommagement des fibres de verre beaucoup plus significatif que les matériaux secs : on peut supposer en conséquence que l'opération de polissage puisse générer en surface des contraintes suffisantes pour provoquer aux endroits fragilisés des amorces de rupture. Les micro-ruptures observées à la périphérie des fibres de verre et exacerbées par l'opération de polissage sont donc significatives de la fragilisation des fibres de verre par vieillissement hydrothermique.

Par ailleurs l'étude des cinétiques d'absorption d'eau (§ 4.1.2.) a montré qu'en dépit des taux de porosité différents des composites ensimé et non ensimé, les taux d'absorption d'eau à 60°C sont relativement similaires. Il semble donc que si l'absence d'ensimage n'a pas d'effet apparent sur la cinétique d'absorption d'eau, elle engendre pourtant des pertes de résistance à l'amorçage de fissure. Ainsi THOMASON [THO 95] a-t-il observé ce même phénomène sur des composites verre/époxy, l'absence d'ensimage n'engendrant aucune cinétique d'absorption particulière malgré des pertes de résistance interfaciale.

Enfin, si la caractérisation des propriétés d'amorçage de fissure en mode I et mode II a mis en évidence qu'en absence d'ensimage sur la surface des fibres de verre la rétention des propriétés d'amorçage après vieillissement hydrothermique n'est plus assurée, on constate néanmoins pour le composite verre/époxy ensimé que cette rétention n'est pas complètement garantie : des chutes significatives de résistance à l'amorçage sont en effet enregistrées en mode I et II, ces chutes étant beaucoup plus importantes lors de la caractérisation en mode I (-47.5% à 90°C) qu'en mode II (-17% et -18% respectivement à 60 et 90°C).

Il semble difficile néanmoins d'attribuer totalement ces variations importantes d'énergies d'amorçage de fissure exclusivement à des effets interfaciaux. En effet, on constate d'une part que, les observations microscopiques des zones d'amorçage en mode I du composite ensimé ne mettent en évidence aucun endommagement interfacial (**photo 4-4 a2, p.146**) et d'autre part que, quel que soit le composite verre/époxy ensimé ou non, les chutes de propriétés d'amorçage de fissure sont plus conséquentes en mode I qu'en mode II.

Or une analyse des transitions mécaniques avant après vieillissement hydrothermique des composites verre/époxy révèle des augmentations importantes de la température de transition de vitreuse (**fig.4-44**). Des variations semblables ayant été observées après recuits successifs du matériau à sec, on assimile de telles hausses à l'effet de réticulation de la matrice qui selon BOURBAN [BOU 93] s'accompagne de chutes de la ténacité K_{Ic} .

Composite verre/époxy	Tg (°C) Etat initial	Tg (°C) Après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage
Non ensimé	111	154
Ensimé	130	152

Figure 4-44 : Evolution de la température de transition vitreuse avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage.

On peut s'étonner à priori de l'incidence aussi significative dès la phase d'amorçage de fissure de variations de propriétés de la matrice, la littérature reliant davantage les propriétés de la matrice à la phase de propagation de fissure. Cependant malgré les efforts récents de normalisation des essais de la mécanique de la rupture, la littérature fait référence à de nombreuses méthodologies différentes, notamment en ce qui concerne la création du défaut initial, faisant appel par exemple à une pré-fissuration par ouverture ou par enfoncement de cale au droit du film anti-adhérent (dans certains cas, il n'est pas même fait référence à une procédure d'entaille bien définie).

Contrairement à de telles méthodologies auxquelles sont liées des incertitudes en terme de représentativité de la grandeur mesurée (est-ce bien une énergie d'amorçage ? est-on déjà en phase de propagation ? y-a-t-il pontage de fibres ?), nous avons choisi ici de mesurer les énergies d'amorçage directement à partir du fond de fissure brut d'insertion de film. Ainsi l'insertion du film au cours de la mise en oeuvre des matériaux composites créant inévitablement une accumulation de résine en fond de fissure (**photo 4-4 b2, p.146**), les variations de propriétés de la matrice ont un effet prépondérant dès l'amorçage et justifient en partie les baisses significatives des énergies d'amorçage de fissure des composites verre/époxy.

En conséquence, le vieillissement hydrothermique engendre des chutes significatives de propriétés à l'amorçage de fissure liées à la fois :

- à l'affaiblissement de l'adhésion fibre-matrice en absence d'ensimage à la surface des fibres,
- au phénomène de réticulation de la matrice.

4.2.3.3.2 Propriétés de propagation de fissure

La comparaison des comportements en propagation avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage met en évidence pour le composite verre/époxy non ensimé une absence de variations significatives en terme d'énergie de propagation (**fig. 4-45 et 4-46**), de cinétique de propagation (**fig 4-47**) et d'analyses fractographiques des zones de propagation (**photos 4-5 b₁ et b₂, p.147**). De tels résultats suggèrent une absence de modification engendrée par le vieillissement hydrothermique ; néanmoins les chutes importantes d'émission acoustique (**fig 4-48**) semblent révéler la présence d'un taux d'endommagement global plus faible engendré après vieillissement hydrothermique.

D'autre part la comparaison des comportements en propagation avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage met en évidence pour le composite verre/époxy ensimé :

- une augmentation rapide de l'énergie de propagation $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ du matériau vieilli suivie d'une absence de différence significative en régime permanent (plateau des courbes R) (**fig. 4-45 et 4-46**),
- une augmentation importante de la vitesse de propagation de fissure (**fig.4-47**), qui rejoint celle du matériau non ensimé (sec ou vieilli),
- l'apparition de quelque décohésions fibre-matrice (**photos 4-5 a₁ et a₂, p.147**)
- une chute de l'émission acoustique (**fig. 4-48**).

Il apparait donc que le vieillissement hydrothermique accélère la propagation de fissure au sein du composite verre/époxy ensimé en altérant progressivement l'adhésion fibre-matrice. Néanmoins après 1000 heures d'immersion aqueuse à 90°C, la présence de l'ensimage spécifique époxy à la surface des fibres de verre permet de garantir un comportement meilleur en terme de propagation de fissure au sein du composite verre/époxy.

Les chutes de l'émission acoustique observées après vieillissement hydrothermique des composites verre/époxy ensimé et non ensimé peuvent être corrélées aux analyses fractographiques. Le principe de l'émission acoustique repose en effet sur la détection de bruits, encore appelés évènements, qui sont reliés à des discontinuités de fissuration : à chaque micro-fissure matricielle, par exemple, correspond l'émission d'un bruit. Ainsi les analyses fractographiques du composite ensimé (**photo 4-5 a₁, p.147**) faisant apparaître une densité plus importante de micro-fissures matricielles (languettes de résine) du matériau à l'état sec, les chutes d'émission acoustique après vieillissement hydrothermique du composite ensimé peuvent être justifiées. En revanche, la seule observation des analyses fractographiques du composite non ensimé semble insuffisante pour expliquer les chutes d'émission acoustique observées après vieillissement hydrothermique.

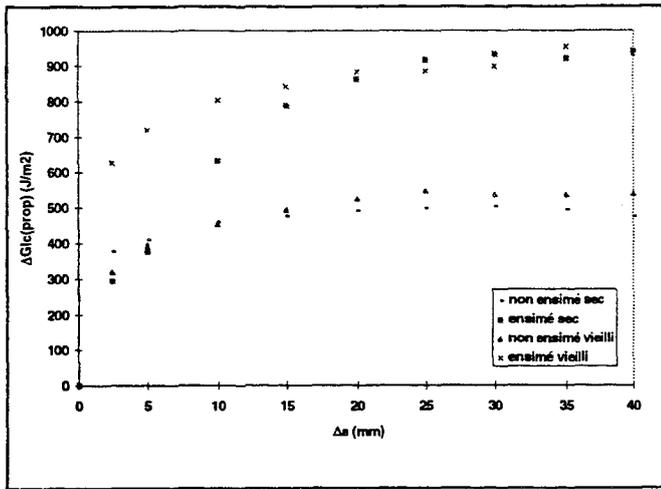


Figure 4-45 : Courbes R moyennes en valeurs corrigées des composites verre/époxy ensimé et non ensimé avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage.

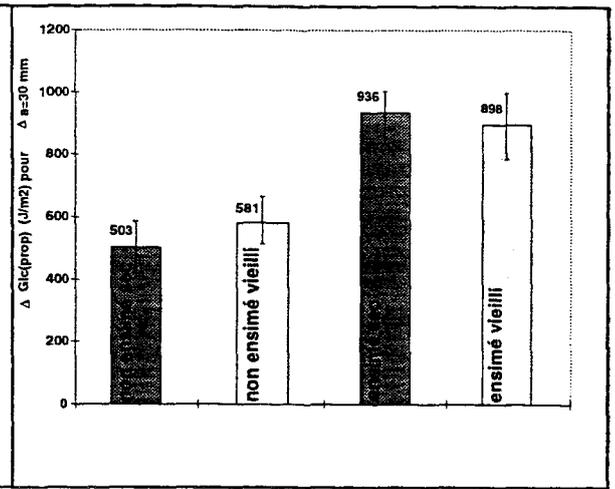


Figure 4-46: Energie de propagation de fissure $\Delta G_{lc}(prop)$ du composite verre/époxy ensimé et non ensimé avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage

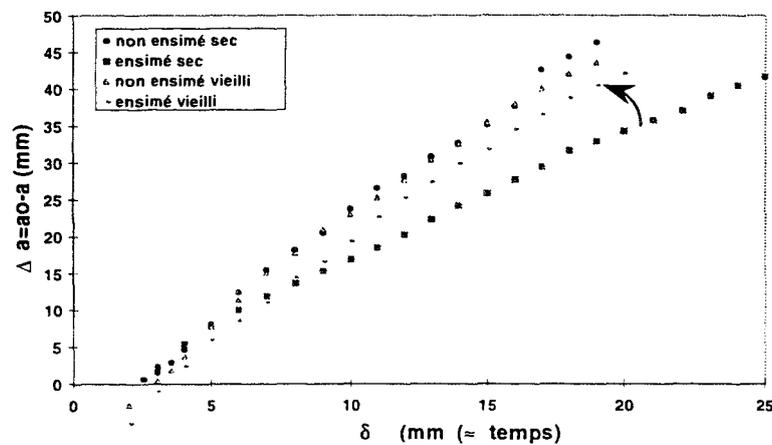


Figure 4-47 : Cinétique de fissuration des composites verre/époxy ensimé et non ensimé avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage ($a_0 = 30\text{mm}$).

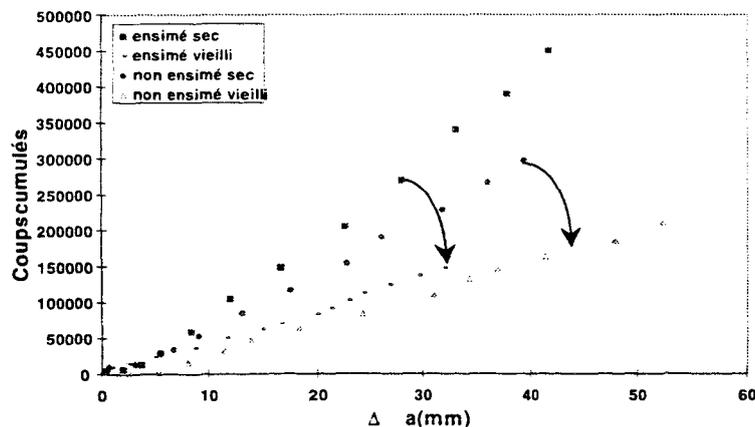


Figure 4-48 : Courbe cumulée d'émission acoustique des composites verre/époxy ensimé et non ensimé avant et après vieillissement hydrothermique à 90°C et étuvage.

En conclusion si l'absence d'ensimage n'a pas d'effet apparent sur la cinétique d'absorption d'eau du composite verre/époxy vieilli hydrothermiquement, elle est susceptible néanmoins d'engendrer un endommagement interfacial à l'origine de chutes significatives de résistance à l'amorçage de fissure.

D'autre part, l'augmentation du degré de réticulation de la matrice époxy, conséquence du vieillissement hydrothermique, participe également à la diminution des propriétés d'amorçage de fissure, quel que soit l'état ensimé ou non des fibres de verre au sein du composite verre/époxy. Néanmoins la prépondérance de tels effets liés à la matrice dès la phase d'amorçage est associée à une méthodologie particulière des essais de mécanique de la rupture pour laquelle un léger excès de résine occupe le fond de fissure brut de film.

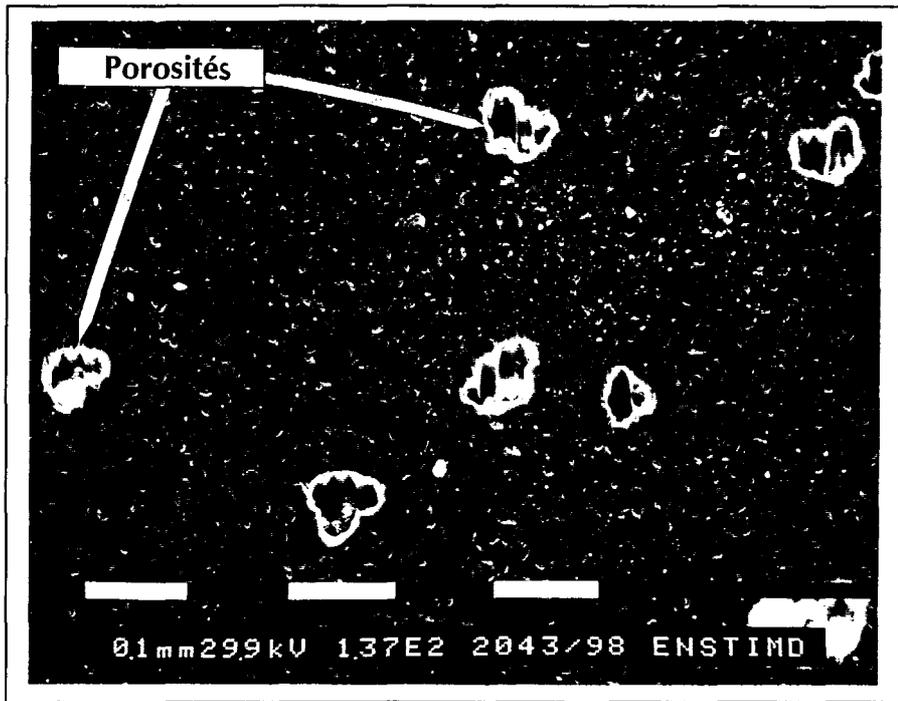
Enfin, si le vieillissement hydrothermique diminue au bout de 1000 heures la résistance en propagation du composite ensimé par création de premières décohésions interfaciales, la présence de l'ensimage au sein du composite verre/époxy garantit néanmoins un comportement meilleur.

4.2.3.4 Synthèse

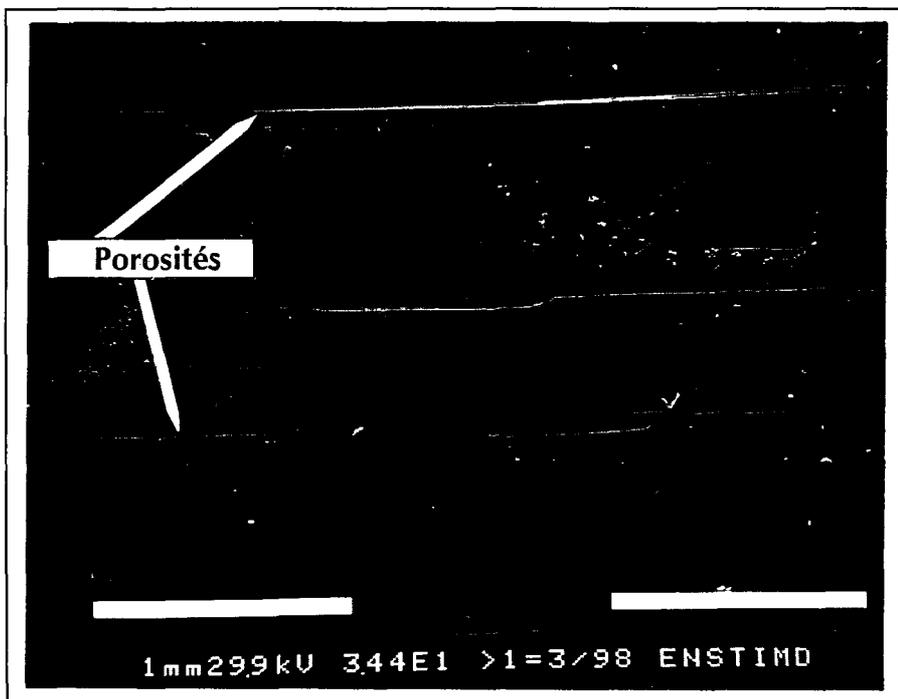
La présence d'un ensimage spécifique époxy à la surface du renfort assure, au sein du composite verre/époxy à l'état sec, une meilleure capacité à résister à la fissuration à partir d'un défaut.

Après 1000 heures de vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et malgré l'apparition de premiers endommagements interfaciaux, la hiérarchie en terme de résistance à la fissuration des composites verre/époxy ensimé et non ensimé est conservée.

Après avoir étudié l'incidence de paramètres liés aux matériaux composites verre/résine sous vieillissement hydrothermique, nous nous intéressons dans la suite aux effets du même vieillissement hydrothermique mais sous chargement mécanique permanent en tenant compte de l'influence de ces mêmes paramètres de structure, du mode de chargement mécanique et de la température.



4-1 a : coupe transversale



4-1 b : coupe longitudinale

Photos 4-1 : observation au microscope électronique à balayage des porosités du composite verre/époxy ensimé : coupes a) transversale (a) et longitudinale (b).



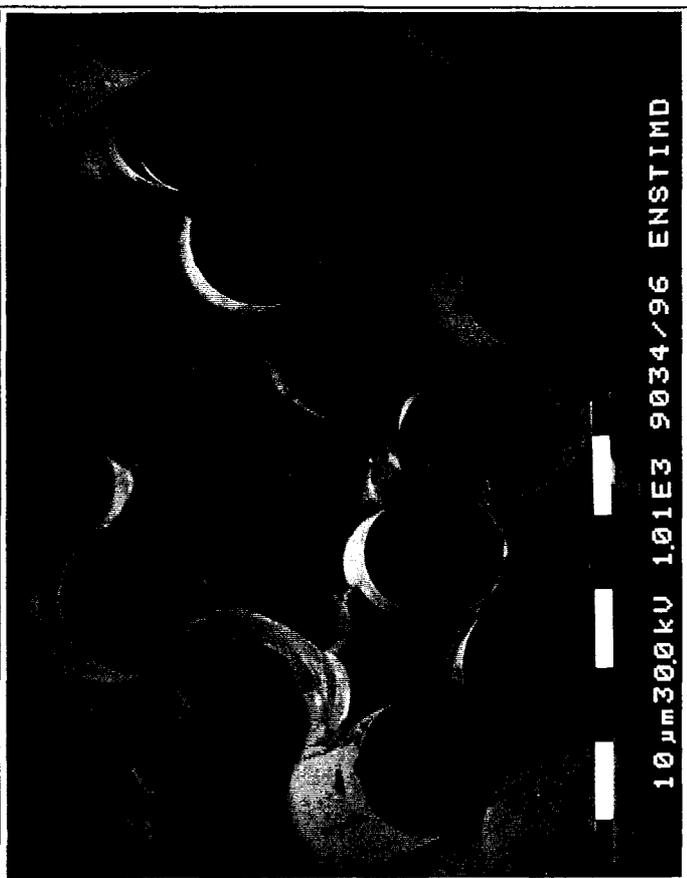
4-2 a₁



4-2 a₂



4-2 b₁



4-2 b₂

Photos 4-2 : observation au microscope électronique à balayage du faciès de rupture en flexion du composite verre/vinylester UD sec (a) et vieilli 1000 heures à 90°C (b), aux échelles macroscopique (1) et microscopique (2).

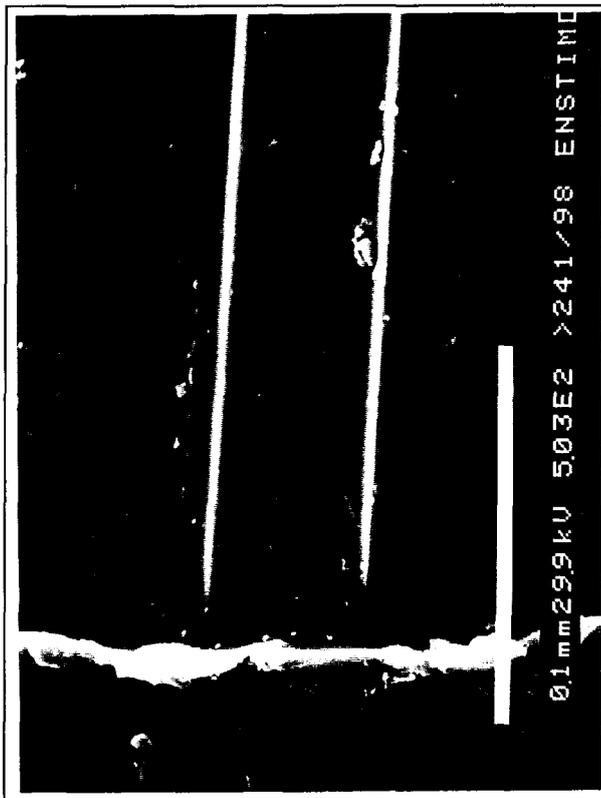


43 a : état sec

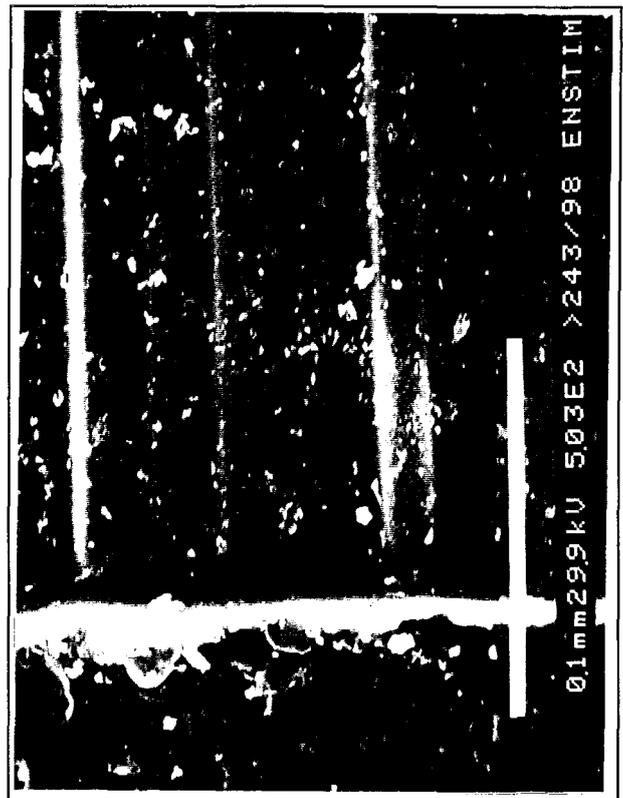
43 b : état vieilli et étuvé
(eau à 60° C, 1000 heures)

4-3 c : état vieilli et étuvé
(eau à 90° C, 1000 heures)

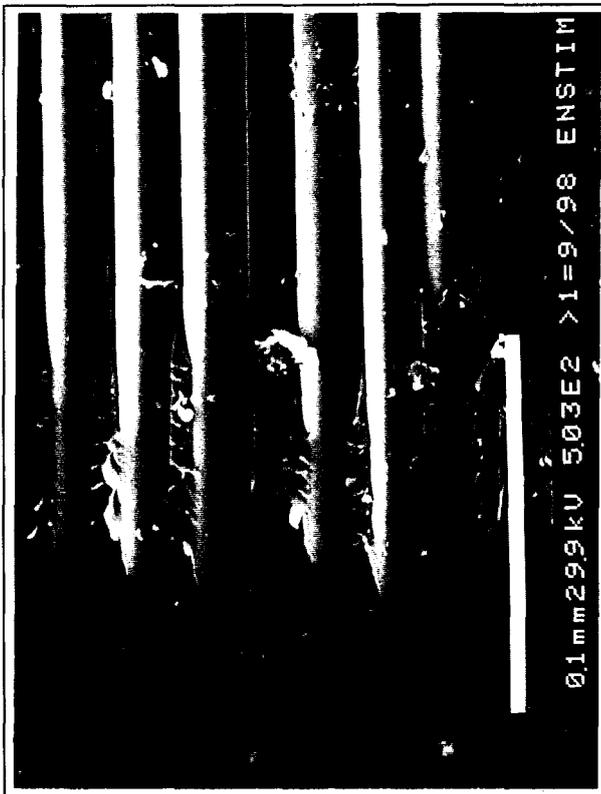
Photos 4-3 : Observation au microscope électronique à balayage des zones d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester UD sec (a), vieilli pendant 1000 heures dans de l'eau à 60°C (b) et 90°C (c).



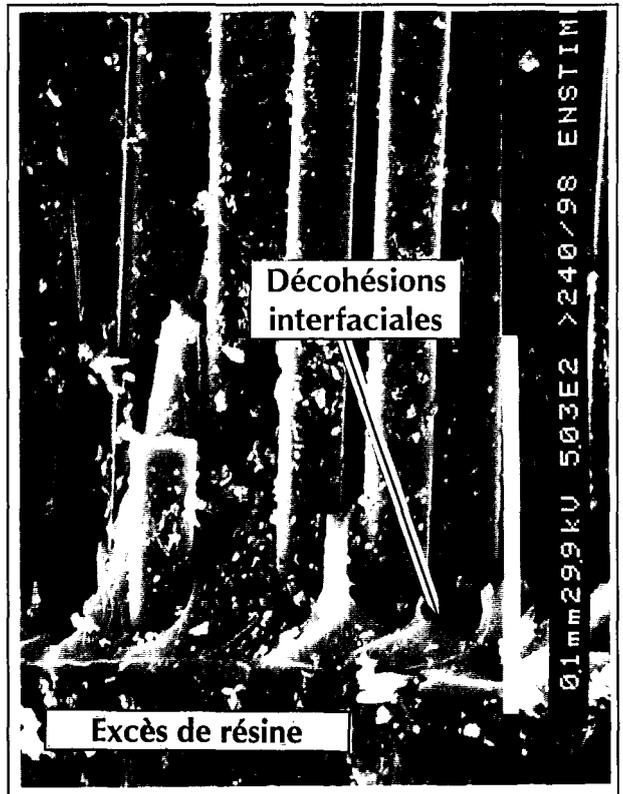
4-4 a₁ : ensimé sec



4-4 a₂ : ensimé vieilli

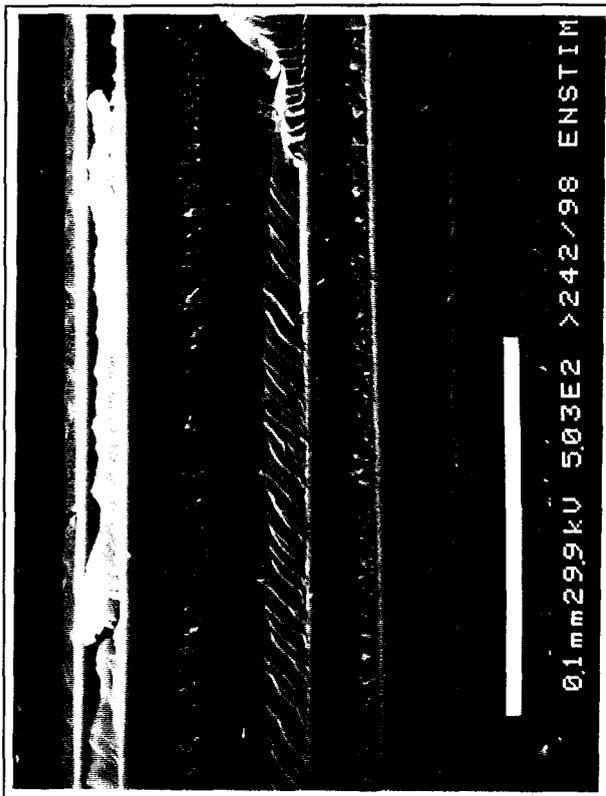


4-4 b₁ : non ensimé sec

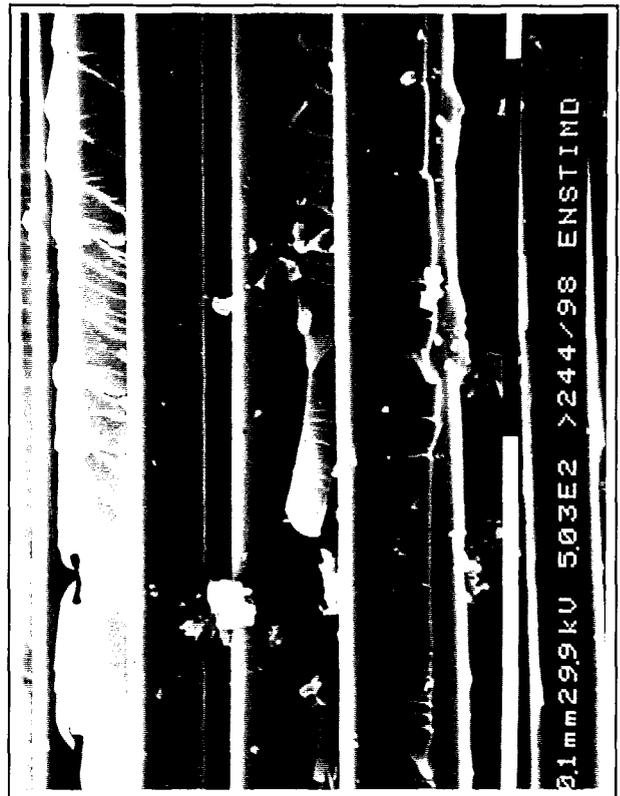


4-4 b₂ : non ensimé vieilli

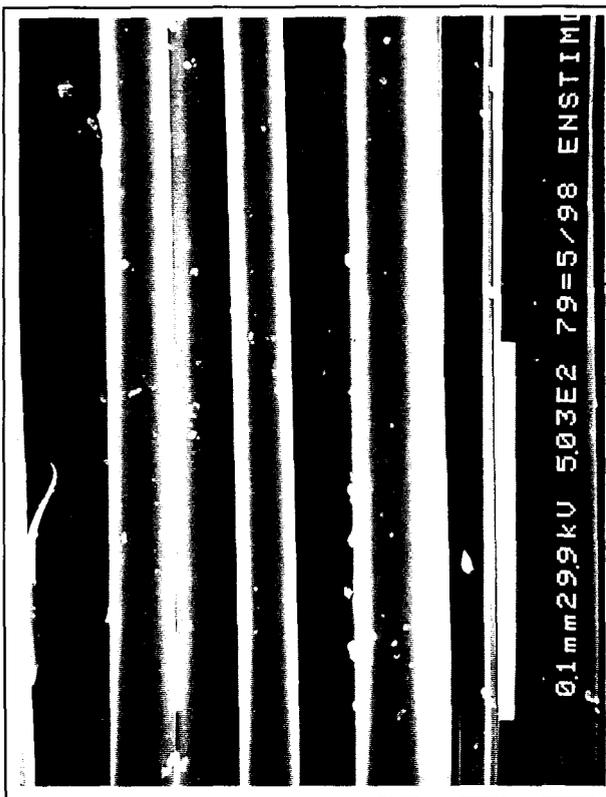
Photos 4-4 : Analyses fractographiques des zones d'amorçage de fissure des composites verre/époxy ensimé (a), et non ensimé (b), avant (1) et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C (2).



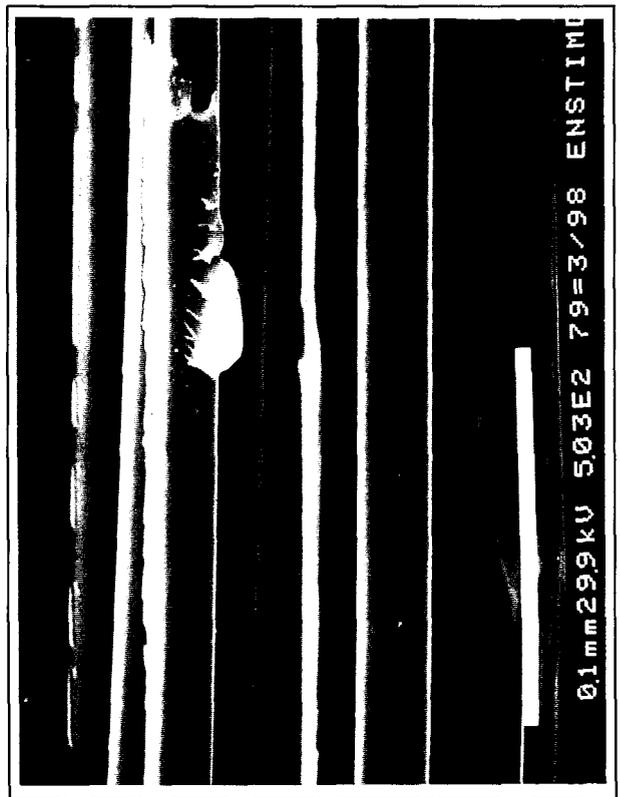
4-5 a₁ : ensimé sec



4-5 b₂ : ensimé vieilli

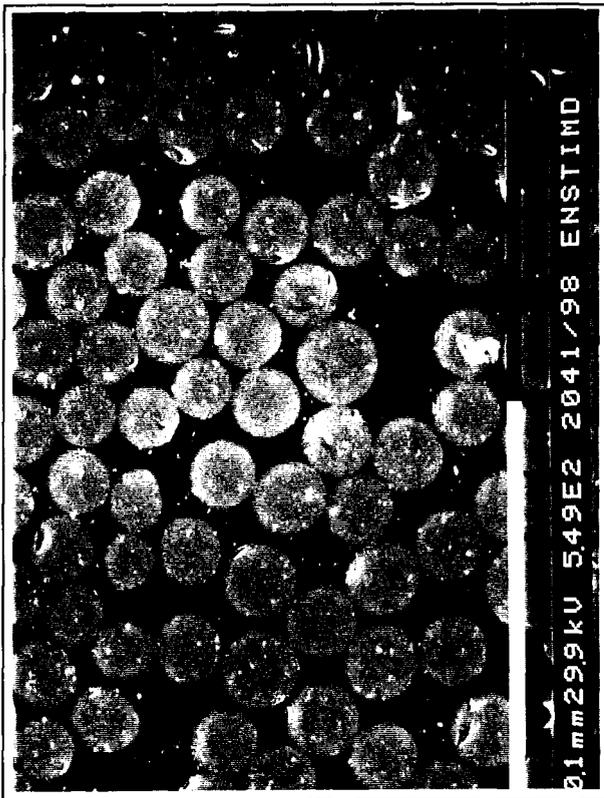


4-5 b₁ : non ensimé sec

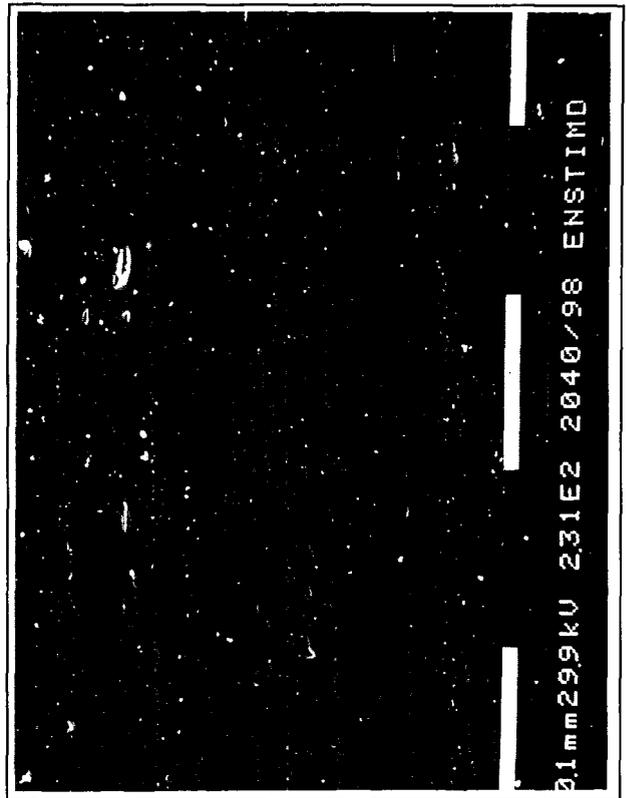


4-5 b₂ : non ensimé vieilli

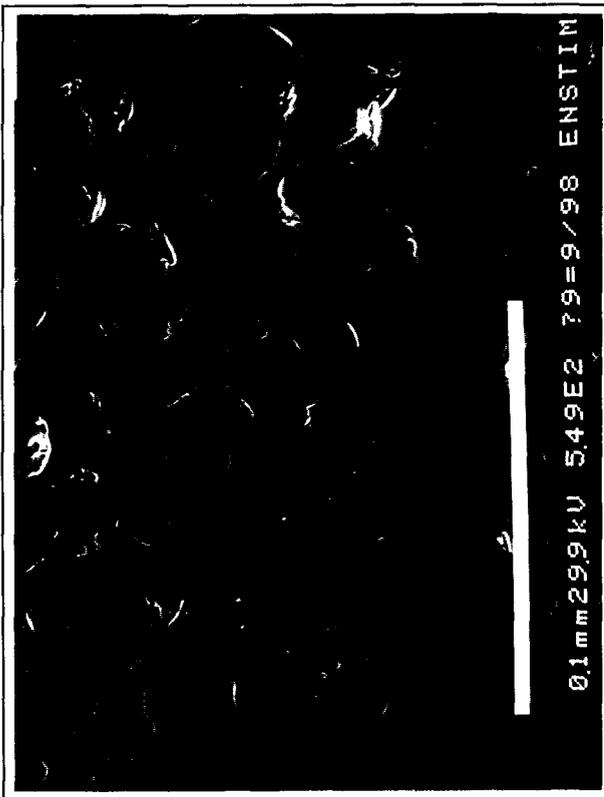
Photos 4-5 : Analyses fractographiques des zones de propagation de fissure des composites verre/époxy ensimé (a), et non ensimé (b) avant (1) et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C (2).



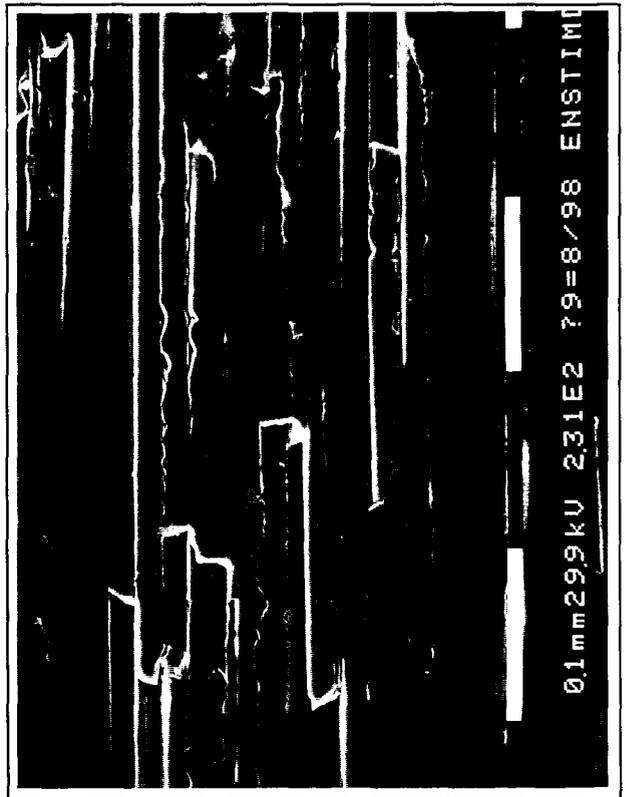
4-6 a1



4-6 a2

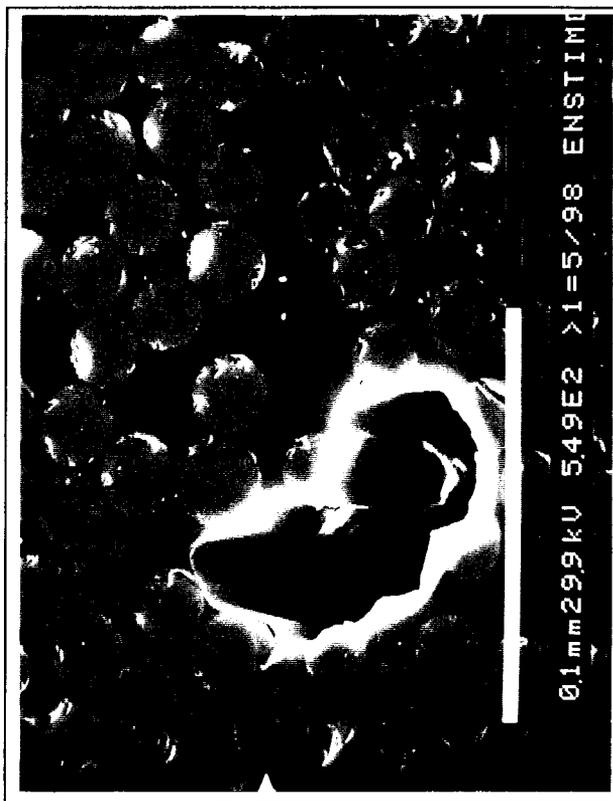


4-6 b1

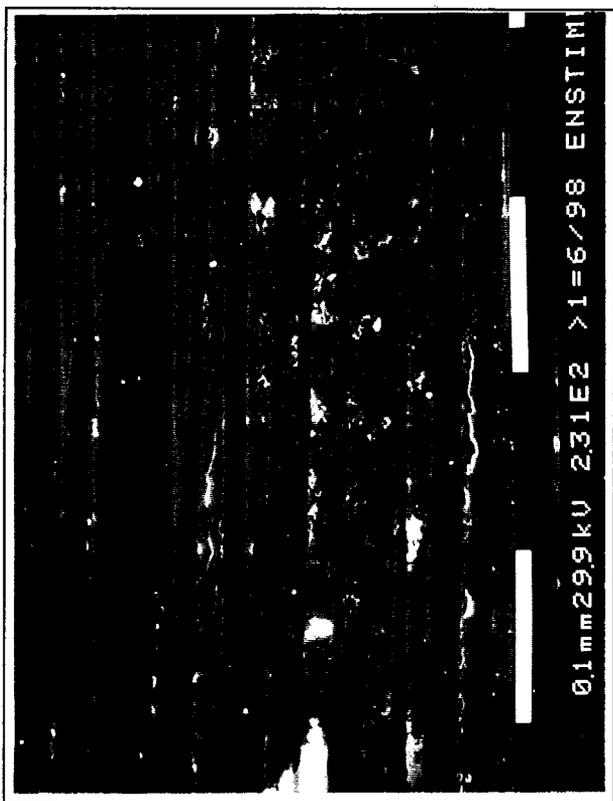


4-6 b2

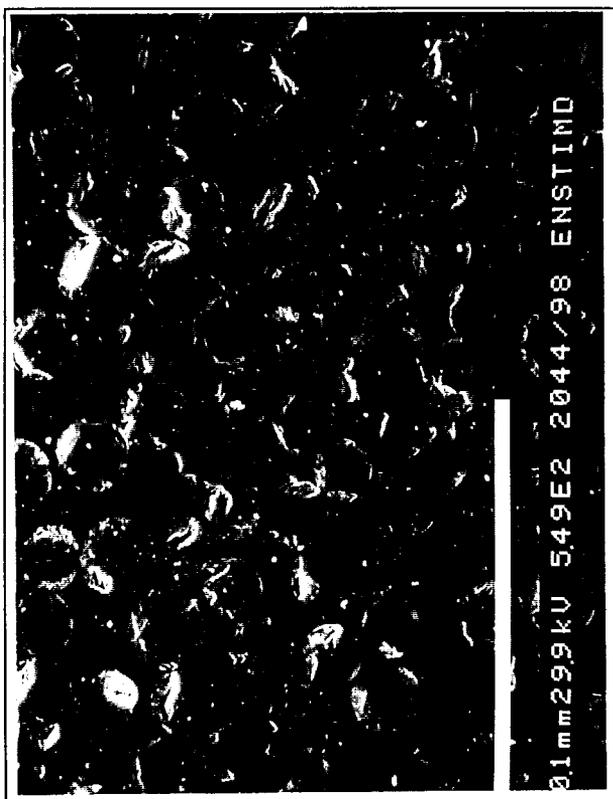
Photos 4-6 : Observation microscopique de coupes transversales (1) et longitudinales (2) du composite verre/époxy non ensimé, sec (a) et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C. (b).



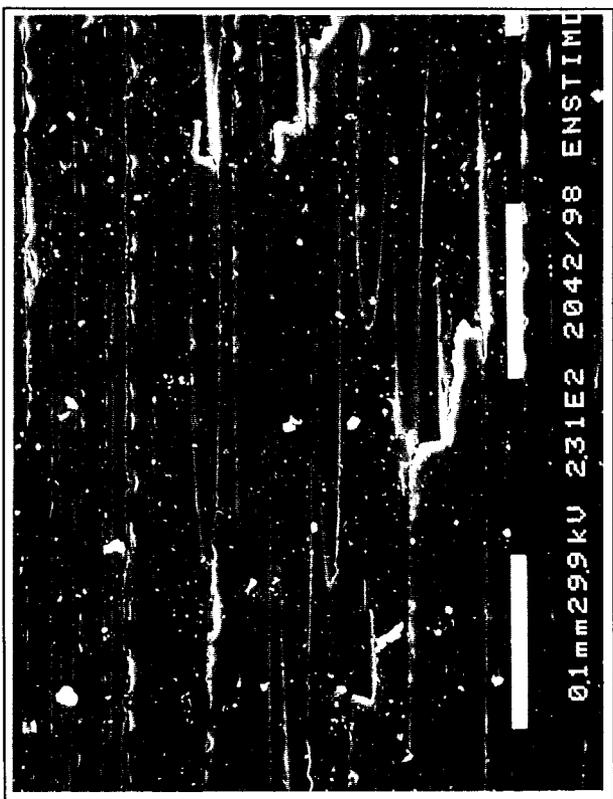
4-7 a₁



4-7 a₂



4-7 b₁



4-7 b₂

Photos 4-7 : observation microscopique de coupes transversales (1) et longitudinales (2) du composite verre/époxy ensimé, sec (a) et après 1000 heures de vieillissement hydrothermique à 90°C. (b).

5. VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE SOUS CHARGEMENT MECANIQUE PERMANENT

Deux démarches ont ici été adoptées :

- la première consiste à soumettre, dans un premier temps, des matériaux composites à un vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent pendant une durée donnée, puis dans un deuxième temps, à analyser les éventuelles modifications de propriétés mécaniques résiduelles en terme de modifications quantitatives de la structure chimique et d'observations qualitatives des phénomènes d'endommagement sur la base d'essais mécaniques et chimiques couplés à des observations microscopiques.

- la seconde consiste, quant à elle, à développer un vaste panel d'essais de vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent dans l'objectif de définir un modèle de comportement permettant de prévoir la durée de vie en fissuration sous tension en milieu aqueux pour une température et une contrainte données.

En pratique dans les deux cas, une alternative s'offre quant au type de chargement mécanique permanent. Il est clair que les essais de fissuration sous tension à contrainte imposée sont plus pénalisants que les essais à déformation imposée et donc mieux adaptés en temps au cadre restrictif de tout programme de recherche : le phénomène de relaxation résultant de l'application d'une déformation constante se traduit, en effet, par une diminution de la contrainte au cours du temps alors qu'à charge imposée, la contrainte reste constante.

En conséquence compte tenu de l'investissement en matériel plus lourd nécessité par les essais à contrainte imposée d'une part, et devant la durée plus importante des essais de relaxation d'autre part, les premiers ont été réservés au développement et/ou à la validation de modèles de comportement, alors que les seconds seront retenus pour l'analyse des propriétés résiduelles.

5.1 VIEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE ET MECANIQUE A DEFORMATION IMPOSEE

Cette première partie concernant le vieillissement hydrothermique et mécanique à déformation imposée est consacrée au composite verre/vinylester.

5.1.1 Propriétés mécaniques volumiques en flexion trois points

Les composites verre/vinylester non post-cuits unidirectionnel (UD) et bidirectionnel (BD) étant soumis aux vieillissements thermomécanique et hydrothermomécanique (60 et 90°C) sous déformation de flexion imposée (80%fr), au cours du temps l'évolution de la surface des éprouvettes de flexion est observée. Nous précisons qu'à 80% de la flèche à rupture, la limite de linéarité de la courbe contrainte-flèche n'est pas dépassée pour les matériaux composites UD et BD. Aucune rupture d'éprouvettes n'ayant été constatée au bout de 19 mois, les essais sont stoppés pour permettre la caractérisation en flexion trois points de la matière vieillie après étuvage.

La **photo 5-1 (p.175)** présente les éprouvettes de composite verre/vinylester respectivement unidirectionnel (UD) et bidirectionnel (BD) dans différents états :

- sec non post-cuit,
- vieilli thermomécaniquement à 60 et 90°C,
- vieilli hydrothermomécaniquement à 60 et 90°C.

On constate donc un changement d'apparence des échantillons caractérisé par :

- un changement de couleur de la résine après vieillissement thermique d'autant plus important que la température est élevée,
- une opacité marquée de la résine et une légère perte de résine en surface, suffisante pour rendre nettement apparents en surface les tissus unidirectionnel et bidirectionnel, après vieillissement hydrothermomécanique à 60 et 90°C,
- une fissuration transversale observée sur la surface des composites verre /vinylester BD dès les premiers mois de vieillissement thermomécanique et hydrothermomécanique à 60 et 90°C, l'observation surfacique mettant en évidence une fissuration transversale plus importante à 60 qu'à 90°C.

La libération des éprouvettes de flexion ne s'accompagnant pas d'une reprise élastique, les caractérisations des propriétés résiduelles de flexion trois points sont réalisées en sollicitant le matériau dans le sens de la flèche initiale. Dans la suite, du fait de l'état prédéformé des éprouvettes une correction des caractérisations mécaniques doit être considérée dans le sens d'un renforcement des données en terme de flèche et contrainte à la rupture.

5.1.1.1 Vieillissement thermomécanique

Les caractérisations en flexion trois points des composites verre/vinylester UD et BD après vieillissement thermomécanique (60 et 90°C) révèlent (fig. 5-1 et 5-2, p.154-155) une hausse significative de module et de la flèche à la rupture à 60 et 90°C et une légère hausse de la contrainte à rupture à 60°C et 90°C.

Le phénomène de post-cuisson peut être considéré en partie responsable de telles hausses de propriétés mécaniques, néanmoins au regard de l'absence de reprise élastique des matériaux après libération de la déformation imposée, un tel renforcement peut être également engendré par phénomène de relaxation des contraintes mécaniques. Au cours du vieillissement thermomécanique à déformation imposée, l'état initial de contraintes se relaxe en effet par réorganisation et écoulement moléculaire de la matrice dans la direction des contraintes maximales appliquées : lors de la caractérisation mécanique instantanée la matière peut alors supporter une charge plus importante dans cette même direction.

D'autre part, compte tenu du fait que le volume de la matrice participant à la rigidité totale du composite est plus important pour le composite BD que le composite UD, on peut s'attendre en conséquence à une hausse du module du composite BD supérieure, de telles variations étant reliées au double phénomène de post-cuisson et de relaxation des contraintes au sein de la matrice. Néanmoins, ces tendances naturelles ne sont pas observées pour le module de flexion des matériaux vieillis à 60°C. L'approche de la température de transition vitreuse favorisant la déformabilité matricielle, on peut justifier de tels résultats par une diminution des micro-fissures transversales à 90°C par rapport à 60°C : l'observation surfacique des éprouvettes vieilles thermomécaniquement a révélé en effet une tendance supérieure de microfissuration transversale du matériau vieilli à 60°C, de telles micro-fissures s'accompagnant d'une chute de module de flexion, qui vient pour partie annuler l'augmentation induite par l'effet de post-cuisson.

Le vieillissement thermomécanique (60 et 90°C) à déformation imposée en flexion trois points favorise donc d'une part le phénomène de post-cuisson et s'accompagne d'autre part du phénomène de relaxation de contraintes au sein des composites verre/vinylester unidirectionnel et bidirectionnel non post-cuits. La présence de tels processus reliés à une augmentation des propriétés mécaniques de flexion trois points ne permet pas en l'état actuel de mettre en évidence la présence éventuelle d'un endommagement généré thermomécaniquement.

Enfin pour un intervalle de température proche de la température de transition vitreuse, les processus impliqués dans le vieillissement thermomécanique sont susceptibles d'être modifiés avec le passage à l'état ductile de la matrice : la validité d'une accélération des mécanismes par une élévation de la température est donc ici sujette à caution.

5.1.1.2 Vieillissement hydrothermomécanique

Les caractérisations en flexion trois points des composites verre/vinylester UD et BD après vieillissement hydrothermomécanique (60 et 90°C) et étuvage révèlent (**fig. 5-1 et 5-2, p.154-155**) :

- une perte de module d'autant plus importante lorsque la température est élevée et lorsque le renfort est bidirectionnel,
- une chute significative de la contrainte et de la flèche à la rupture d'autant plus importante lorsque la température est élevée et lorsque le tissu bidirectionnel est utilisé (**fig. 5-1**),

Sur la base d'analyses fractographiques mettant en évidence d'importantes décohésions interfaciales (**Photos 5-2, p.176**) de telles chutes de propriétés peuvent être attribuées à une dégradation de l'interface fibre-matrice. Les modifications d'aspect de surface (notamment disparition de la résine) des éprouvettes (photo 5-1) suggèrent également, au moins localement, une dégradation de la matrice, ce qui compte-tenu de la contribution de la matrice, expliquerait par ailleurs pourquoi les chutes de propriétés sont plus importantes pour le composite bidirectionnel que l'unidirectionnel.

Le couplage d'un vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) et d'un vieillissement mécanique à déformation imposée en flexion appliqué aux composites verre/vinylester UD et BD provoque donc des pertes de propriétés mécaniques en flexion significatives dont l'importance augmente à 90°C et pour le renfort de verre bidirectionnel.

Cependant de telles chutes de propriétés, associées principalement à la création de décohésions interfaciales, n'engendrent pas après 19 mois ni de rupture ni de fissuration visible des matériaux.

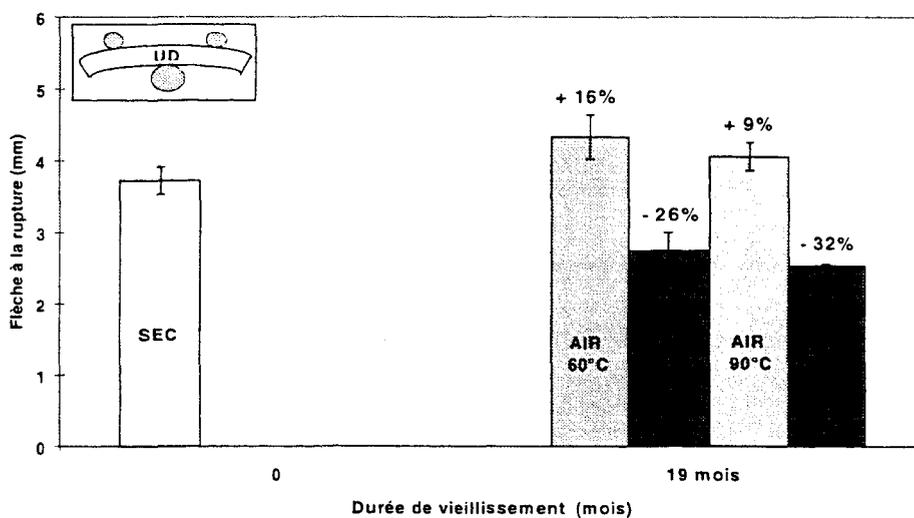
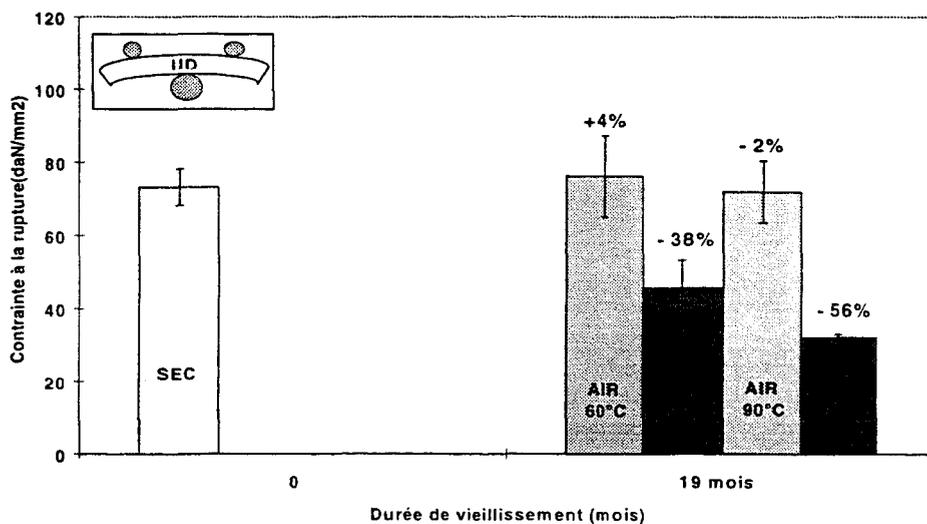
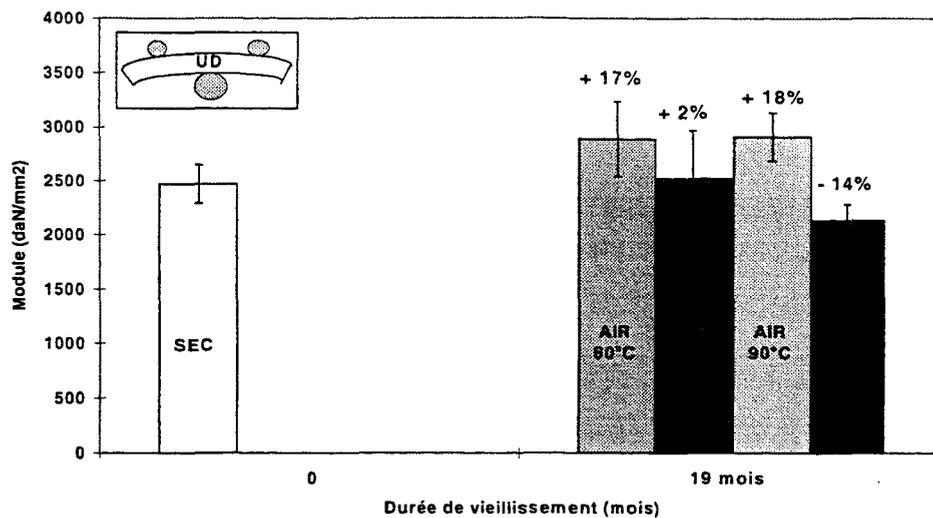


Figure 5-1 : Propriétés mécaniques en flexion résiduelles (module, contrainte et flèche de rupture) du composite verre/vinylester UD non post-cuit après 19 mois de vieillissement :

- mécanique à 60 et 90°C (AIR 60 et 90°C)
- hydrothermomécanique à 60 et 90°C (EAU 60 et 90°C).

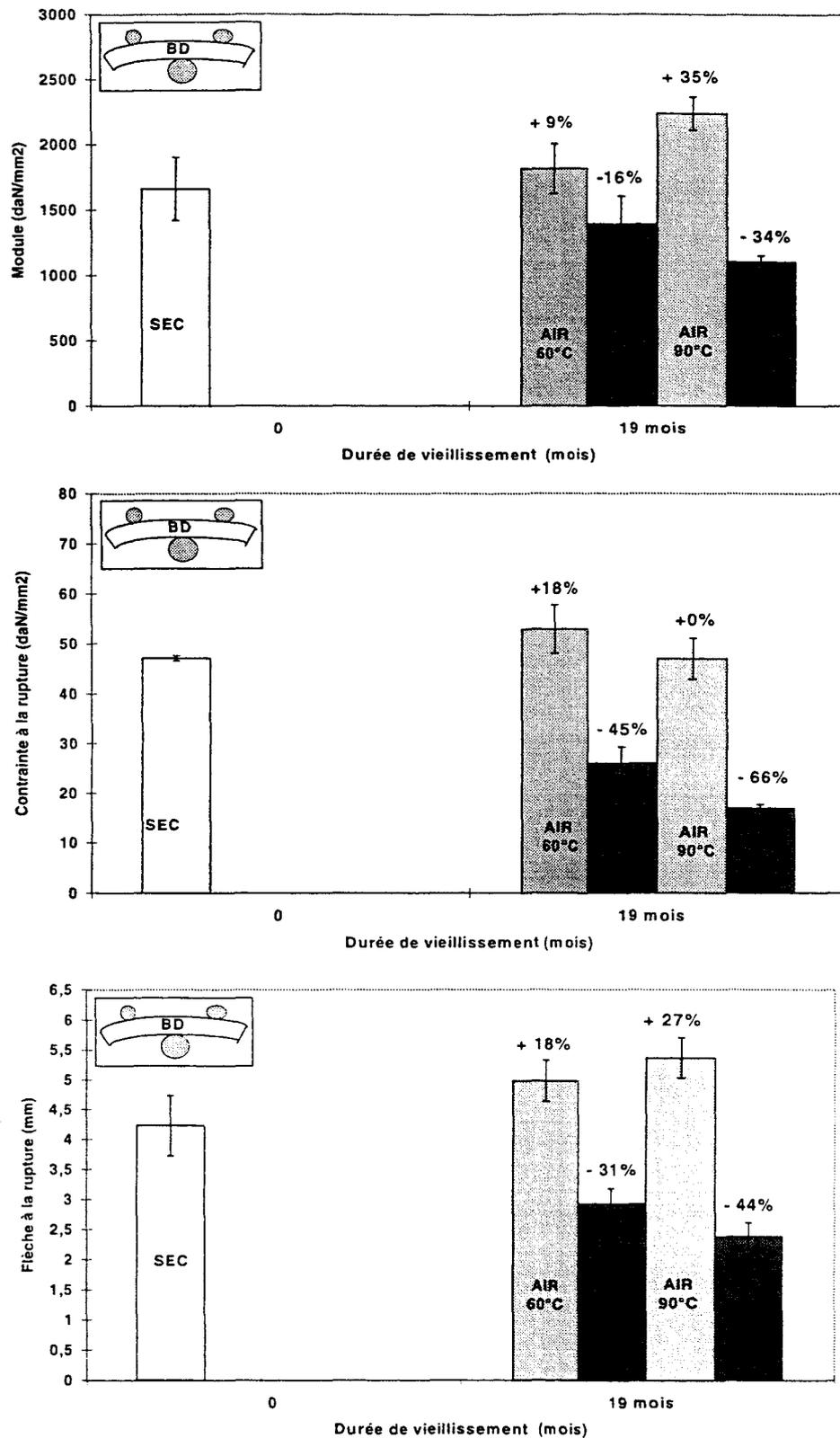


Figure 5-2 : Propriétés mécaniques en flexion résiduelles (module, contrainte et flèche de rupture) du composite verre/vinylester BD non post-cuit après 19 mois de vieillissement :

-mécanique à 60 et 90°C (AIR 60 et 90°C)

-hydrothermomécanique à 60 et 90°C (EAU 60 et 90°C).

5.1.2 Propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au droit d'un défaut

Le composite verre/vinylester unidirectionnel (UD) post-cuit étant soumis aux vieillissements mécanique (23°C) et hydrothermomécanique (60 et 90°C) à ouverture imposée au droit d'un défaut correspondant à 80% de la charge à l'amorçage, l'observation visuelle du fond de fissure ne révèle aucune amorce de rupture jusqu'à 3000 heures de vieillissement.

5.1.2.1 Vieillissement mécanique

Dans un premier temps, le matériau verre/vinylester est soumis au vieillissement mécanique à 23°C pendant 1000 heures puis caractérisé en mode I et II (figure 5-3).

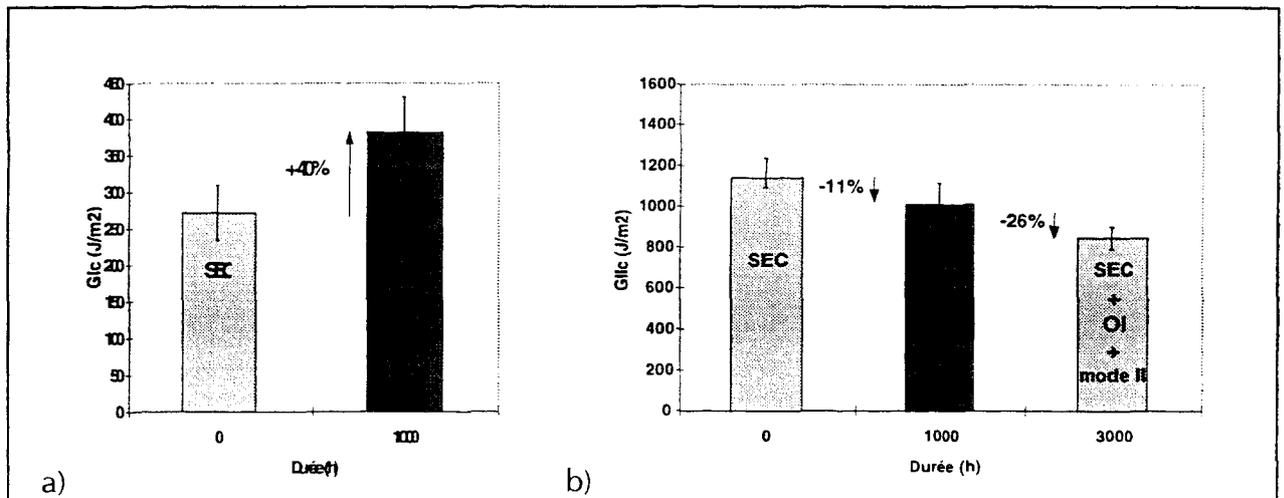


Figure 5-3 : Influence du vieillissement mécanique sur les propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester UD post-cuit:

a) mode I

b) mode II (critère fin de linéarité).

Après 1000 heures de vieillissement mécanique aucune amorce visible à l'œil nu n'a été observée et les tendances en terme d'évolution de propriétés diffèrent selon le mode de sollicitation appliqué en fond de fissure après vieillissement. Ainsi, le vieillissement mécanique engendre par rapport aux propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester post-cuit sec :

- en mode d'ouverture (mode I), une augmentation de 40%,
- en mode de cisaillement (mode II), une chute de 11%.

Après 3000 heures, aucune amorce n'a été observée, sachant que pour le seul mode II testé on observe une chute de 26% des propriétés d'amorçage de fissure.

Le vieillissement mécanique consistant à imposer une ouverture constante au droit d'un défaut sous la température ambiante de 23°C, un champ de contrainte est alors généré en fond de fissure une fois la cale insérée au droit du défaut. Au cours du temps, la matrice opérant une réorganisation moléculaire dans le sens des contraintes maximales, ces contraintes se relaxent.

En supposant qu'après 1000 heures de vieillissement mécanique le phénomène de relaxation annule totalement le champ de contraintes en fond de fissure, on peut justifier alors d'une part les augmentations de propriétés d'amorçage de fissure en mode I, cette caractérisation mettant en jeu la même sollicitation d'ouverture que lors de l'insertion de cale. D'autre part l'effet de cette relaxation locale de contraintes d'ouverture étant négligeable lors d'une caractérisation sous une sollicitation de cisaillement qui intéresse tout le plan moyen de l'éprouvette, on explique ainsi l'absence d'amélioration de propriétés d'amorçage de fissure en mode II.

Néanmoins dans l'hypothèse d'une relaxation totale des contraintes appliquées en fond de fissure on peut s'attendre, une fois la cale retirée au droit du défaut, à une relative rétention de l'ouverture initialement imposée. Or dans notre cas on observe un retour élastique des deux faces de la fissure jusqu'à sa fermeture complète. On peut néanmoins conserver l'hypothèse d'une relaxation totale des contraintes en fond de fissure compte tenu du fait que :

- d'une part, le phénomène de relaxation s'opère en fond de fissure particulièrement au niveau de l'excès de résine créé inévitablement par la présence du défaut inséré pendant la mise en oeuvre,
- d'autre part, l'ouverture de l'éprouvette étant gouvernée principalement par la rigidité des deux poutres donc par celle des fibres de verre, et ces dernières n'ayant subi aucun endommagement particulier, elles peuvent donc imposer le retour élastique à zéro de la déformation initialement imposée.

Pour le mode de sollicitation II, l'effet de relaxation des contraintes d'ouverture ne pouvant avoir d'incidence significative sur les contraintes de cisaillement dans tout le plan moyen de l'éprouvette, les chutes de propriétés d'amorçage de fissure observées (d'autant plus significatives pour les temps longs de vieillissement mécanique) peuvent être reliées en conséquence à la présence en fond de fissure d'une micro-fissuration des interfaces fibre-matrice à laquelle la caractérisation en cisaillement est très sensible. Cependant nous devons nuancer cette interprétation en rappelant qu'aucun endommagement visible à l'oeil nu n'a été observé avant caractérisation et qu'aucun essai n'a été effectué après 3000 heures de vieillissement en mode I.

Dans la suite, compte tenu de l'absence de propagation stable en mode I, rendant moindre l'intérêt en terme d'analyse du processus de propagation de tels essais de gestion plus lourde, la caractérisation en mode II a été préférée au mode I. Ainsi des caractérisations en mode II après vieillissements mécaniques à 23°C et hydrothermomécaniques à 60 et 90°C de 1000 et 3000 heures ont été réalisées.

Selon le mode de sollicitation appliqué pour déterminer la résistance résiduelle à l'amorçage de fissure, la sensibilité aux processus impliqués dans le vieillissement mécanique à 23°C par ouverture imposée constante en fond de fissure diffère.

Ainsi après vieillissement mécanique et par rapport aux propriétés d'amorçage de fissure du composite verre/vinylester post-cuit sec :

- les améliorations des propriétés en mode I sont liées au phénomène de relaxation des contraintes d'ouverture en fond de fissure,**
- les chutes de propriétés en mode II pourraient être significatives d'une micro-fissuration de l'interface fibre-matrice créée en fond de fissure, non sensible en mode I, au moins aux temps courts.**

5.1.2.2 Vieillissement hydrothermomécanique

Pour appréhender les effets séparés et couplés d'un vieillissement mécanique et hydrothermique la **figure 5-4** reprend l'évolution des propriétés d'amorçage de fissure en mode II du composite verre/vinylester UD post-cuit après vieillissement mécanique (23°C) et hydrothermomécanique (60 et 90°C). Contrairement au vieillissement mécanique, la libération de la déformation imposée après vieillissement hydrothermomécanique ne s'accompagne pas d'un retour élastique des deux faces de la fissure, cette dernière conservant pratiquement la même ouverture initialement imposée.

Les conséquences du vieillissement hydrothermomécanique semblent complexes (**fig. 5-4**), les tendances observées différant selon la température du vieillissement. Ainsi, par rapport au matériau de référence sec, on observe :

- à 60°C, une chute des propriétés d'amorçage de fissure d'autant plus importante que la durée du vieillissement augmente,
- à 90°C, une hausse des propriétés d'amorçage de fissure de 12% après 1000 heures suivie après 3000 heures d'une légère baisse de 1%.

D'autre part nous pouvons remarquer que par rapport aux effets du vieillissement mécanique, le couplage des vieillissements mécanique et hydrothermique final engendre une hausse des propriétés d'amorçage de fissure après respectivement 1000 et 3000 heures :

- à 60°C, de 10 et 24%,
- à 90°C, de 26 et 33%.

L'interaction simultanée des vieillissements mécanique et hydrothermique s'accompagne donc d'une augmentation des propriétés d'amorçage de fissure par rapport aux conséquences du vieillissement mécanique seul dont l'importance croît avec le temps et la température.

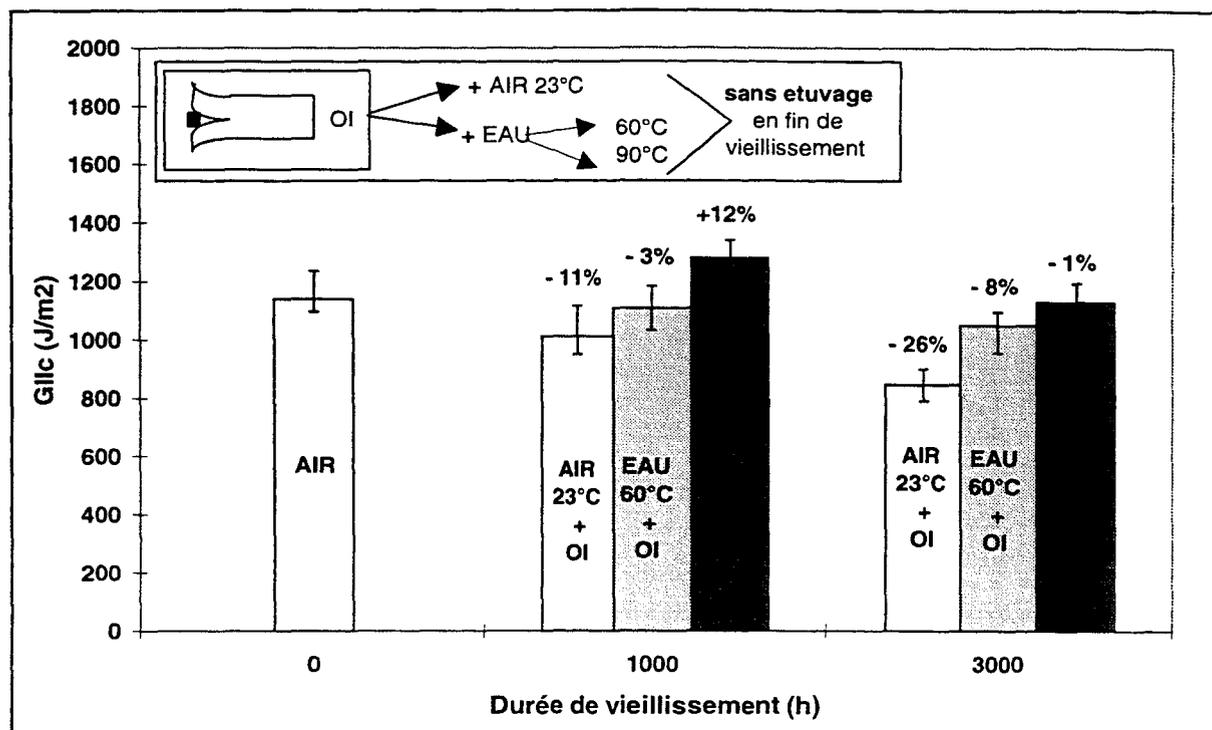


Figure 5-4 : Influence des vieillissements mécaniques (23°C) et hydrothermomécanique (60 et 90°C) sur les propriétés d'amorçage de fissure en mode II du composite verre/vinylester UD post-cuit.

Or lorsqu'un vieillissement hydrothermique n'est pas suivi d'un étuvage, ses conséquences intègrent les effets dus à la plastification de l'eau. Ainsi au cours du vieillissement hydrothermomécanique pourrait-on supposer l'existence de deux processus en compétition de contribution différente au comportement final, à savoir, les phénomènes de plastification d'une part, et d'endommagement créé par le couplage des actions mécanique et hydrothermique d'autre part, qui se traduisent respectivement par une hausse et une baisse des propriétés d'amorçage de fissure.

Le phénomène de plastification pourrait donc justifier les hausses de propriétés d'amorçage résultant du vieillissement hydrothermomécanique par rapport au simple vieillissement mécanique, de même que les chutes de propriétés plus tardives à 90°C pourraient être expliquées par une absorption d'eau plus importante du composite en fond de fissure induisant une plastification plus prononcée venant contrebalancer jusqu'à 1000 heures de vieillissement les effets d'un endommagement hydrothermomécanique. Cependant le mode II, impliquant une sollicitation de cisaillement, est plus sensible aux variations de propriétés de l'interface fibre-matrice d'une part et d'autre part la littérature fait état d'une sensibilité faible du mode II au phénomène de plastification de la matrice : il apparaît donc peu probable que les

hausse de propriétés observées après 1000 heures de vieillissement hydrothermomécanique à 90°C soient reliées au phénomène de plastification.

Au regard de la complexité des processus en jeu dans le couplage des vieillissements hydrothermique et mécanique à ouverture imposée au droit d'un défaut, et des incertitudes en terme d'effets éventuels de la plastification, il est intéressant de réaliser un étuvage en fin de vieillissement hydrothermomécanique afin d'éclaircir l'analyse des processus irréversibles d'endommagement.

L'étude du vieillissement de fissuration sous tension par ouverture imposée au droit d'un défaut en milieu aqueux est donc complexe et met en jeu le couplage de nombreux processus dont les seules analyses séparées constituent certes des données intéressantes mais restent néanmoins insuffisantes pour être directement utilisées dans la prévision du phénomène entier.

Si le vieillissement mécanique du composite verre/vinylester s'accompagne en effet d'une chute progressive des propriétés d'amorçage de fissure en mode II, le couplage des vieillissements mécanique et hydrothermique semble retarder de telles baisses de résistance.

De plus, la température n'apparaît pas ici comme un facteur d'accélération dans les processus d'endommagement de la structure composite verre/vinylester étudiée.

5.1.2.3 Mécanismes d'endommagement irréversibles

En fin de vieillissement hydrothermomécanique et après libération de la cale imposant la déformation constante en fond de fissure, un étuvage des éprouvettes est donc effectué en étuve à 50°C jusqu'à stabilisation de la masse des matériaux gorgés d'eau avant caractérisation en mode II. L'étuvage nécessitant 3 semaines durant lesquelles le fond de fissure n'est plus sollicité, afin de respecter les mêmes conditions de post-vieillessement et de pouvoir comparer les effets séparés et couplés des vieillissements mécanique et hydrothermique, le vieillissement mécanique à 23°C est également suivi d'une période de 3 semaines à l'étuve à 50°C (fig. 5-5 et 5-6).

En mode II, la tendance générale de l'étuvage est d'engendrer en fin de vieillissement mécanique et hydrothermomécanique une hausse des propriétés d'amorçage de fissure par rapport à celles du matériau vieilli non étuvé : ces augmentations peu significatives en fin de vieillissement mécanique et hydrothermomécanique à 60°C s'avèrent plus prononcées en fin de vieillissement hydrothermomécanique à 90°C (+16%). En mode I, en revanche sont observées des chutes de 25% des propriétés du composite verre/vinylester vieilli mécaniquement.

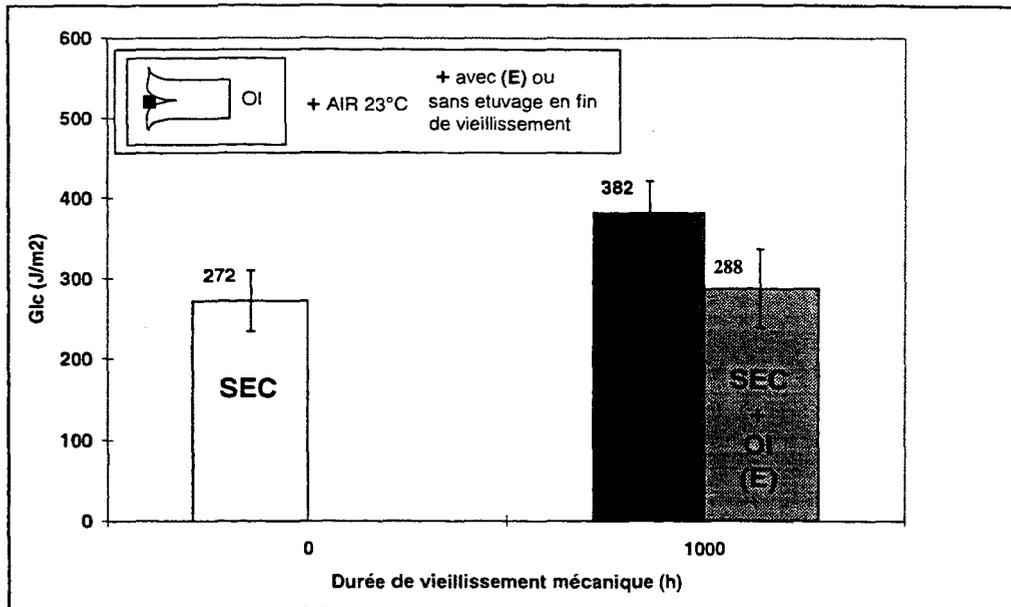


Figure 5-5 : Influence de l'étuvage en fin de vieillissement mécanique à 23°C du composite verre/vinylester UD post-cuit : caractérisation en mode I.

En somme les conséquences de l'étuvage effectué en fin de vieillissement mécanique à 23°C diffèrent selon le mode de sollicitation appliqué pour la caractérisation des propriétés d'amorçage résiduelles : si l'effet de l'étuvage se traduit en effet par une baisse importante des propriétés d'amorçage de fissure en mode I, l'étuvage n'engendre en revanche aucune modification significative des propriétés d'amorçage de fissure en mode II déterminées en fin de vieillissement mécanique.

Or pendant le vieillissement mécanique consistant à imposer une ouverture constante au droit d'un défaut, au cours du temps la matrice localisée en fond de fissure s'organise et s'oriente préférentiellement dans le sens des contraintes maximales d'ouverture : une fois le défaut libéré de l'ouverture imposée, le fond de fissure peut alors amorcer un retour vers son état stable initial. L'étuvage consistant à conditionner le matériau pendant trois semaines sous la température de 50°C, le retour à l'état stable peut être en conséquence favorisé sous les effets thermiques.

Ainsi la caractérisation en mode I sollicitant principalement le fond de fissure, et l'étuvage s'accompagnant d'un retour à l'état initial de la matrice en fond de fissure, les propriétés d'amorçage de fissure du matériau vieilli mécaniquement et étuvé pendant 3 semaines à 50°C tendent à rejoindre celles du matériau sec. En mode II, les sollicitations agissant bien au delà du fond de fissure au niveau du plan de cisaillement, la sensibilité d'un tel mode de caractérisation aux modifications localisées de la matrice en fond de fissure est moindre.

En conséquence, il apparaît que le phénomène de relaxation auquel le mode I est sensible est réversible et qu'en revanche les chutes de propriétés d'amorçage observées en mode II sont significatives d'un processus irréversible.

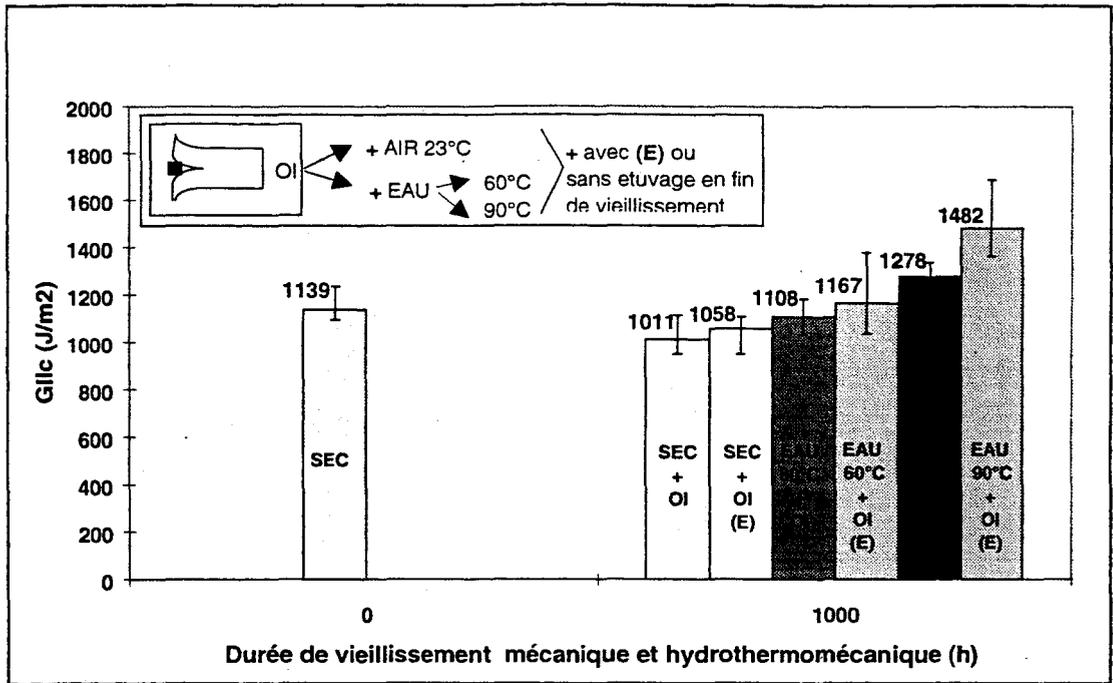


Figure 5-6 : Influence de l'étuvage en fin de vieillissement mécanique à 23°C et hydrothermomécanique à 60 et 90°C du composite verre/vinylester UD post-cuit : caractérisation en mode II (critère de fin de linéarité).

L'analyse des processus impliqués dans le vieillissement hydrothermomécanique semble plus complexe, les données en mode II étant seules disponibles ici. Néanmoins les hausses de propriétés engendrées après étuvage et d'autant plus significatives à 90°C qu'à 60°C semblent mettre en évidence la présence de mécanismes supplémentaires par rapport au simple effet de désorption de l'eau présente dans le matériau vieilli. En l'état actuel des expérimentations d'une part, et l'observation microscopique des zones fissurées ne mettant en évidence aucune différence significative de comportement par rapport au même matériau soumis à un vieillissement hydrothermique simple d'autre part, il nous semble hasardeux d'émettre une interprétation rigoureuse en terme de mécanismes impliqués en fond de fissure au cours du vieillissement hydrothermomécanique.

Néanmoins compte tenu des observations (§ 5.1.1.) concernant le vieillissement thermomécanique à déformation imposée de flexion trois points, les différences de comportement observés ici selon la température de vieillissement hydrothermique peuvent être en partie expliquées par la proximité de la température de transition vitreuse, les chutes de propriétés associées à la création d'un endommagement pouvant être retardées à 90°C par le comportement plus ductile de la matrice.

Enfin au regard de la figure présentant les propriétés d'amorçage résiduelles subséquentes aux différents vieillissements suivis d'un étuvage (**fig. 5-6 bis**), il apparaît que par rapport aux propriétés de référence du composite verre/vinylester sec, les actions séparées des vieillissements mécanique (23°C) et hydrothermique (60 et 90°C) engendrent une baisse de propriétés alors que leurs actions couplées s'accompagnent d'une hausse d'autant plus significative lorsque la température augmente.

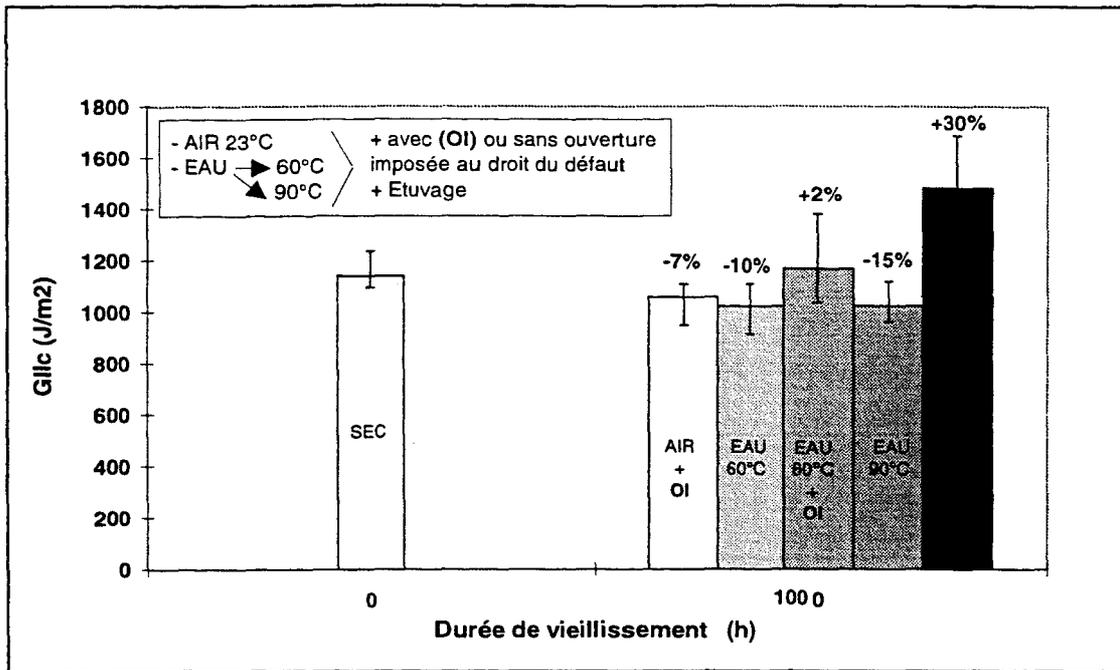


Figure 5-6 bis : Influence des vieillissements mécaniques (23°C) hydrothermique (60 et 90°C) et hydrothermomécanique (60 et 90°C) avec étuvage sur les propriétés d'amorçage de fissure en mode II du composite verre/vinylester UD post-cuit.

La mise en évidence des mécanismes irréversibles impliqués dans la fissuration sous tension s'avère difficile. Si sous milieu hydrothermique l'analyse des processus d'endommagement irréversibles nécessite en effet de s'affranchir des effets de la plastification en effectuant une désorption d'eau par simple étuvage, sous le couplage des actions mécanique et hydrothermique il apparaît que l'étuvage implique des phénomènes différents, plus complexes dont l'incidence en terme d'isolement et de compréhension des endommagements irréversibles est non négligeable.

Néanmoins dans l'état actuel de nos connaissances, il est possible de conclure que le vieillissement hydrothermique à ouverture imposée au droit d'un défaut met en jeu une interaction des effets hydrothermique et mécanique dont les processus complexes :

- ne peuvent pas être rigoureusement définis qu'à partir de la seule connaissance de leurs actions séparées.,
- sont influencés de manière significative par la température.

5.2 VEILLISSEMENT HYDROTHERMIQUE ET MECANIQUE A CONTRAINTE IMPOSEE

Les essais de fluage sont réalisés sur composites verre/époxy et verre/vinylester sous différents environnements, air et eau déminéralisée, à différentes températures comprises entre 40 et 90°C et sous différents taux de contrainte dans le sens longitudinal du renfort en flexion trois points. Dans la suite de l'étude est évalué l'effet des paramètres suivants :

- la nature et la température de l'environnement : air et eau,
- le niveau de contrainte mécanique
- la post-cuisson
- la qualité interfaciale

Au préalable, une étude de reproductibilité des mesures de flèche en fonction du temps jusqu'à rupture est réalisée sur composite verre/époxy ensimé et non ensimé en milieu aqueux à 60 et 90°C (fig. 5-7). Une bonne reproductibilité étant acquise, on se contentera par la suite pour la plupart des essais de fluage d'une seule éprouvette par condition.

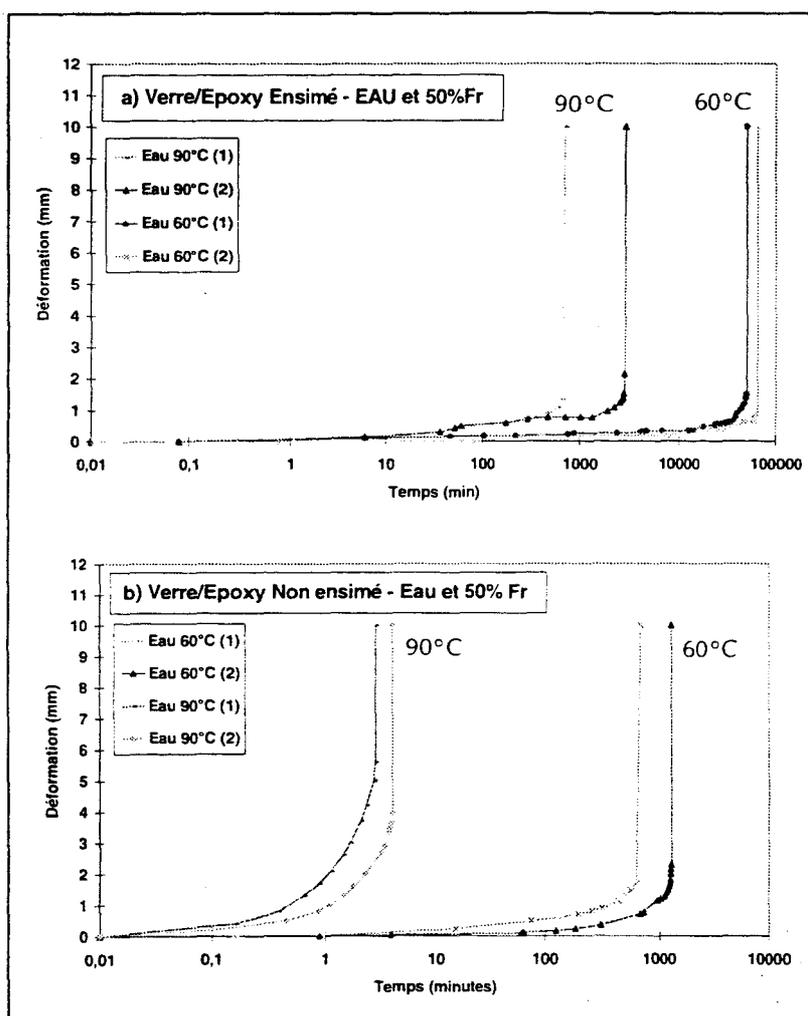


Figure 5-7 : Essais de reproductibilité des mesures de déformation des composites verre/époxy ensimé (a), et non ensimé (b) en milieu aqueux sous 50% de la contrainte à rupture instantanée à la même température.

Enfin, il convient de préciser que, dans la suite de l'étude, la charge à rupture F_r de référence, considérée pour fixer le niveau de contrainte (par exemple : $x\%$ F_r) lors des essais de fluage à une température T donnée, correspond à la charge à rupture déterminée sur la base d'essais instantanés de flexion sur le même matériau et à la même température T donnée (et non pas à température ambiante) : ainsi, en appliquant des chargements mécaniques comparables par rapport à la rupture instantanée d'un matériau, il est effectivement possible d'isoler l'effet des paramètres étudiés précédemment cités.

5.2.1 Effet de l'environnement et du niveau de contrainte

L'influence de la nature et de la température de l'environnement sur le comportement en fluage sont mises en évidence sur composites verre/époxy avec et sans ensimage soumis à un même taux de chargement mécanique en flexion trois points, correspondant à 50% de la charge à rupture (fig. 5-8 et 5-9). Ainsi, les durées de vie en milieu hydrothermique (60 et 90°C) sont :

- nettement inférieures à celles dans l'air à 60 et 90°C, aucune rupture des matériaux dans l'air n'ayant finalement été enregistrée après deux mois d'essai d'une part, et l'allure des courbes de déformation ne laissant pas présager d'une rupture proche d'autre part.
- d'autant plus faibles que la température est élevée (écarts de 1.5 à 2 décades).

Des essais de fluage en milieu hydrothermique réalisés sur composite verre/époxy avec et sans ensimage (fig. 5-10) à différents niveaux de contrainte montrent que les durées de vie sont de plus en plus réduites lorsque le niveau de contrainte augmente.

En conséquence la nature de l'environnement possède une influence déterminante sur le comportement à long terme du composite verre/époxy sous application d'une contrainte mécanique permanente, l'eau se présentant comme un facteur d'accélération important au même titre que la température et le niveau de contrainte. On peut s'étonner a priori de certaines ruptures très rapides inférieures à l'heure (fig. 5-8 a₁). Compte-tenu des précédentes études d'absorption d'eau des composites verre/époxy au cours du vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C d'une part et de l'absence de rupture engendrée par un vieillissement mécanique simple d'autre part : comment pour des durées aussi faibles, les interventions de la diffusion de l'eau et d'un endommagement créé mécaniquement peuvent-elles être suffisantes pour engendrer une telle ruine du matériau ?

Il apparaît donc que la simple connaissance du comportement d'une structure composite soumise de manière séparée au vieillissement hydrothermique et au vieillissement mécanique reste très insuffisante pour renseigner sur le comportement des mêmes structures composites soumises au couplage de vieillissements hydrothermique et mécanique.

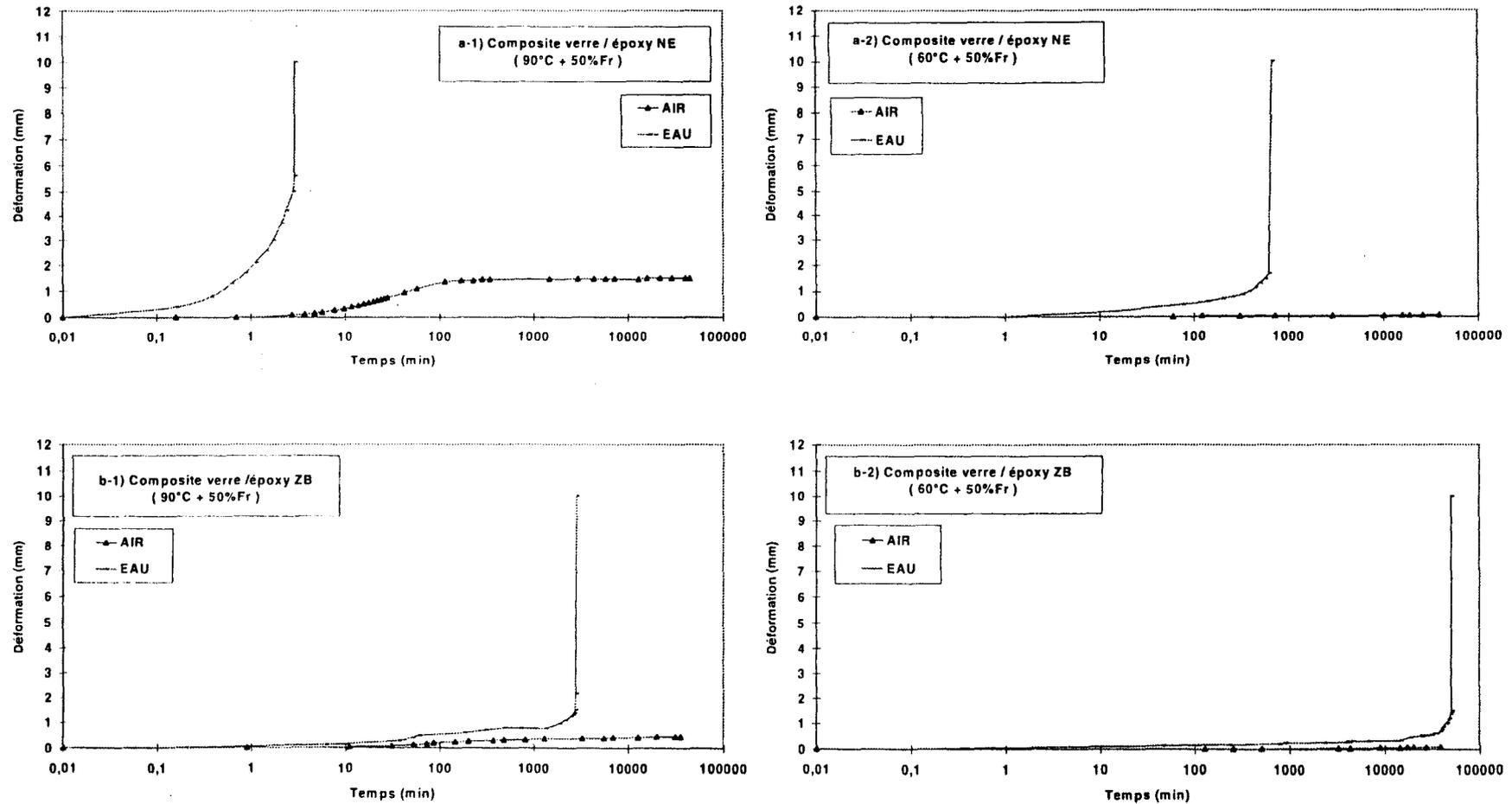


Figure 5-8 : Influence de l'environnement sur le comportement au fluage
a-1) Composite verre / époxy non ensimé (NE) : 90°C et 50%Fr
a-2) Composite verre / époxy non ensimé (NE) : 60°C et 50%Fr
b-1) Composite verre / époxy ensimé (ZB) : 90°C et 50%Fr
b-2) Composite verre / époxy ensimé (ZB) : 60°C et 50%Fr

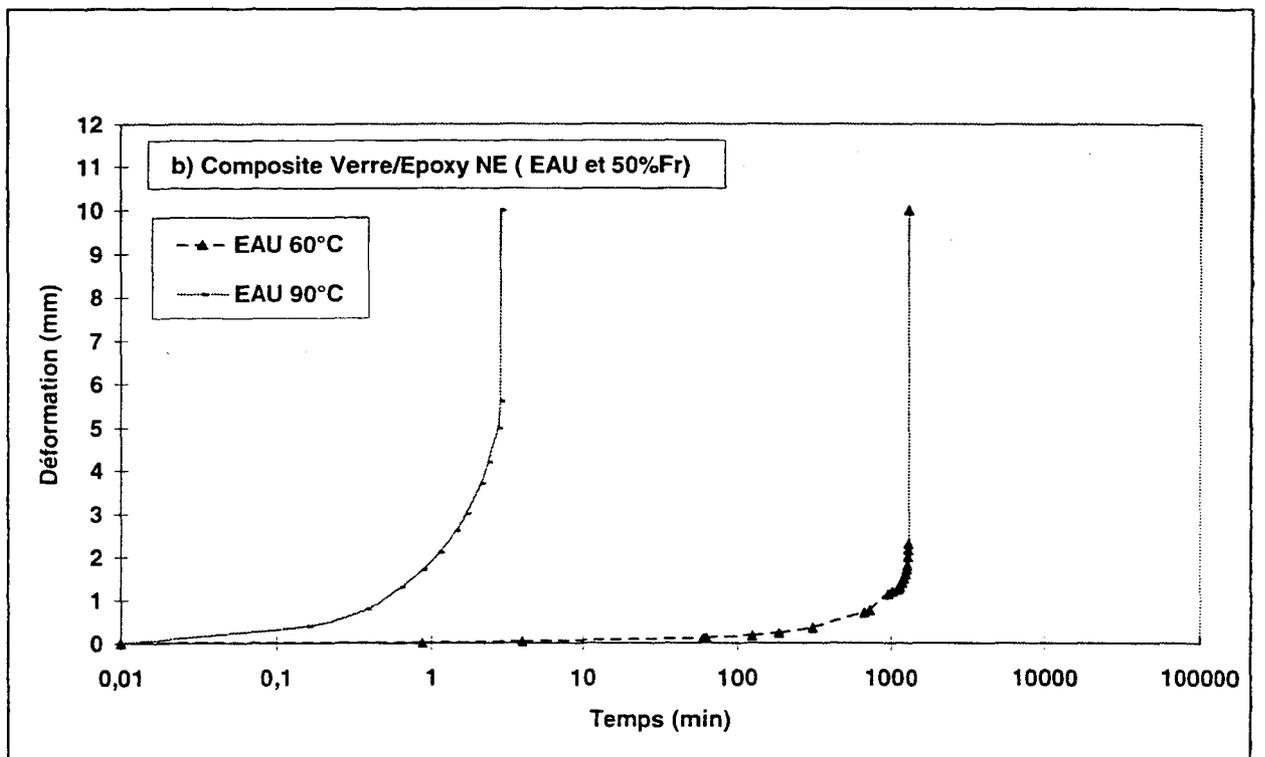
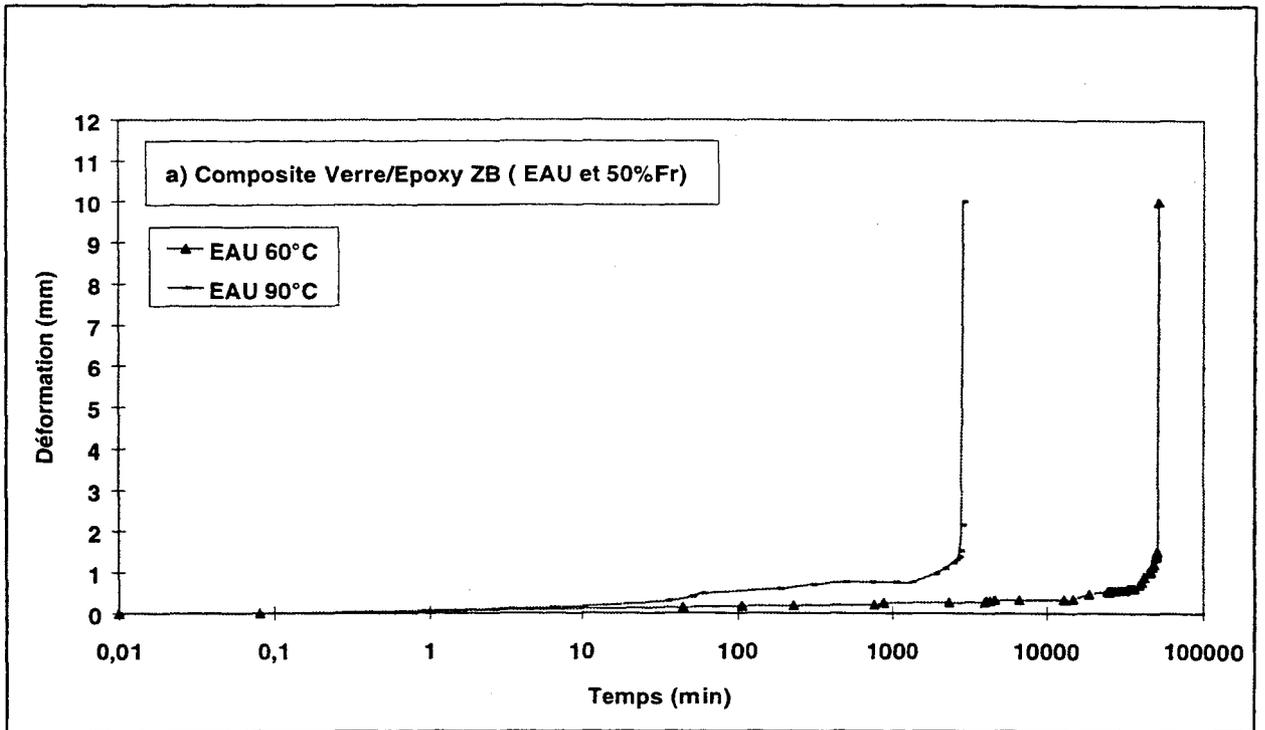


Figure 5-9 : Influence de la température sur le comportement au fluage (50%Fr) en milieu aqueux

a) Composite verre/époxy ensimé (ZB)

b) Composite verre/époxy non ensimé (NE)

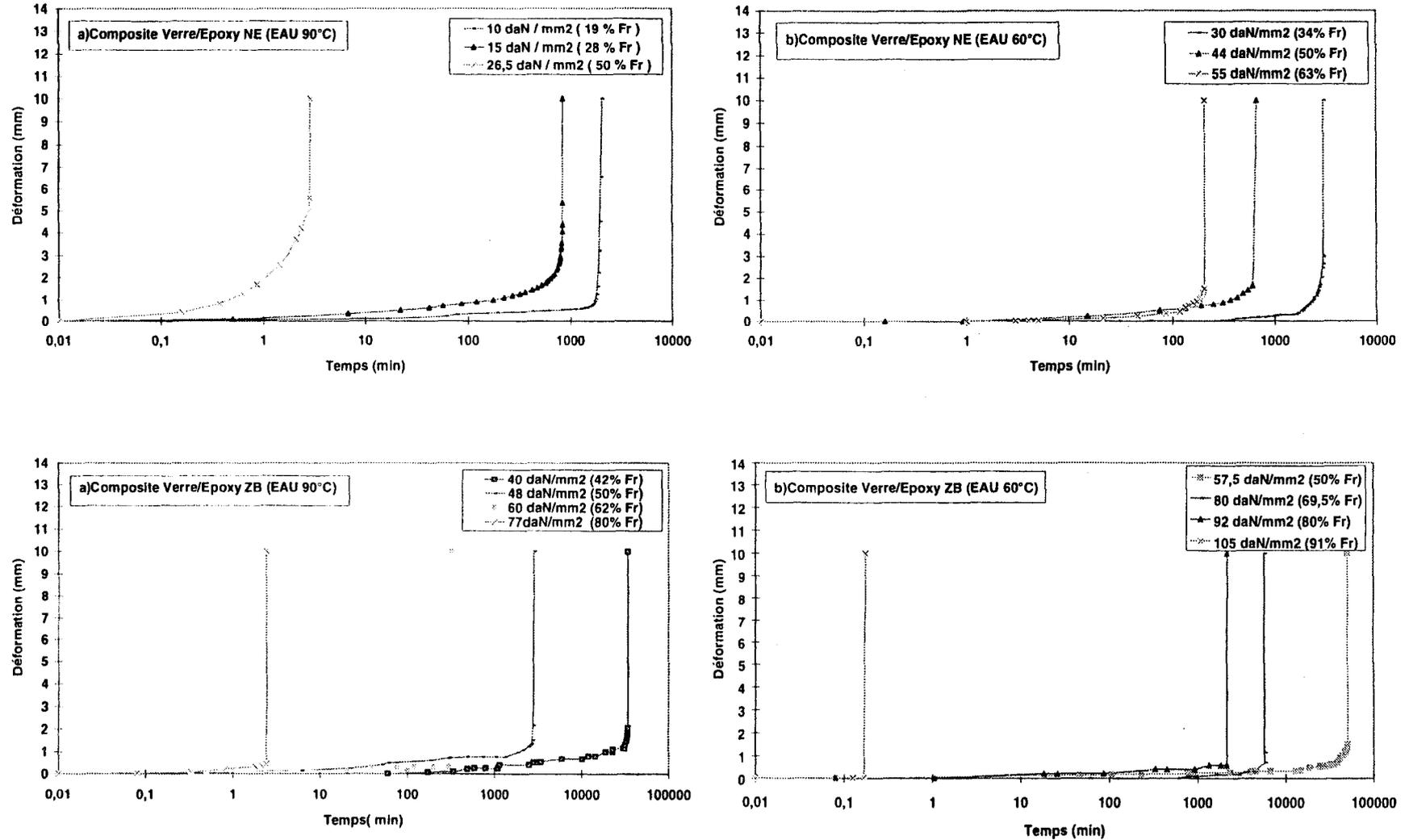


Figure 5-10 : Influence du niveau de contrainte sur le comportement au fluage en milieu aqueux du composite verre/époxy no ensimé (NE) et ensimé (ZB) :

a) Eau à 60°C
b) Eau à 90°C

L'eau, la température et le niveau de contrainte appliqué se présentent donc chacun comme des facteurs de réduction des durées de vie des structures composites verre/époxy étudiées. Néanmoins les effets couplés de ces facteurs d'endommagement ne peuvent pas être prédits par la simple connaissance de leurs effets séparés.

5.2.2 Effet de la post-cuisson

Des essais de fluage en milieu hydrothermique à 60°C réalisés sur composite verre/vinylester avec et sans post-cuisson (**fig. 5-11**) sous une même contrainte de 33.5 daN/mm² (correspondant à 50% de la résistance du composite post-cuit à 60°C et 47% de la résistance à 23°C) révèlent des écarts de comportement non négligeables en terme de :

- durée de vie, la rupture du composite post-cuit étant observée beaucoup plus tard que celle du matériau non post-cuit (sur la moyenne de deux essais, des écarts de deux décades sont mis en évidence).
- déformabilité, le composite non post-cuit possédant une capacité de déformation supérieure au post-cuit au cours du vieillissement hydrothermomécanique.

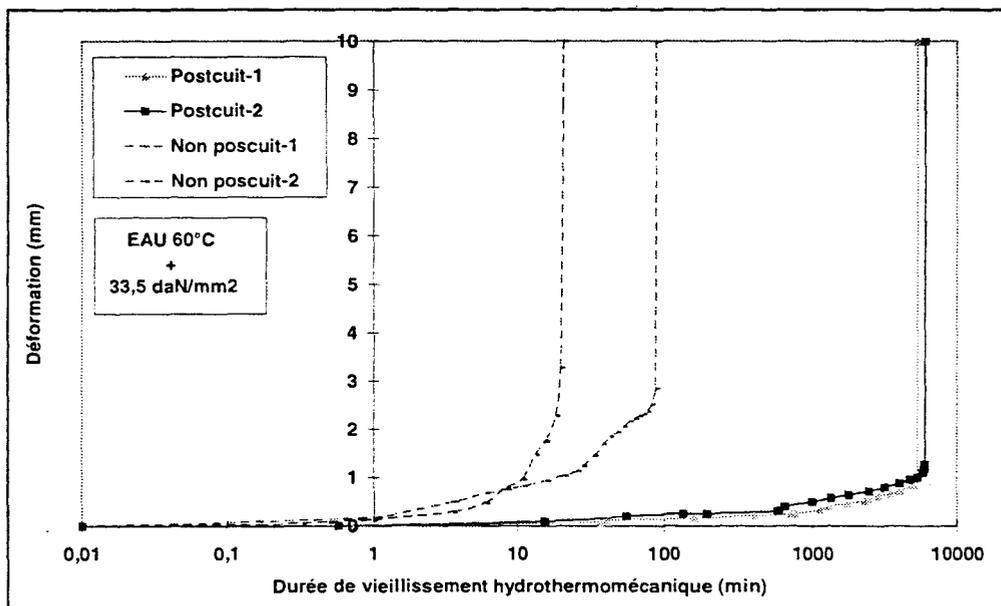


Figure 5-11 : Comportement au fluage des composites verre/vinylester avec et sans post-cuisson en milieu hydrothermique à 60°C sous 33.5 daN/mm².

Il convient de rappeler dans un premier temps que les études en vieillissement hydrothermique à 60°C ont montré que jusqu'à 200 heures le matériau verre/vinylester non post-cuit présentait des propriétés mécaniques en flexion trois points légèrement

supérieures à celles du matériau post-cuit possédant encore 86% de sa résistance initiale à 23°C. Or sous une contrainte permanente, les matériaux non post-cuit et post-cuit ne peuvent pas supporter respectivement plus de 55 min et 96 heures une contrainte correspondant à 47% de la résistance initiale du matériau post-cuit à 23°C. On confirme ainsi la difficulté de prévision des effets du couplage hydrothermique et mécanique à partir de la connaissance des seules résistances résiduelles en vieillissement hydrothermique.

Pour expliquer les écarts de comportements observés, il est nécessaire de considérer également les paramètres déterminant la structure physique du matériau que sont [BOU 93] :

- la microporosité due à l'air, l'eau, à l'évaporation de constituants n'ayant pas réagi lors de la cuisson...,
- la structure du réseau de réticulation.

Ainsi, des études sur résine époxy [SEF 83] ont pu démontrer les effets de la densité de réticulation et des défauts moléculaires sur la ductilité de la résine. A l'échelle moléculaire, la rupture étant amorcée par celle des liens du réseau, elle est en effet influencée par l'extensibilité des segments situés entre les points de réticulation et par les effets stériques.

Or on a montré précédemment dans notre cas que la structure complexe et inachevée du réseau de réticulation de la résine vinylester non post-cuite fait intervenir deux phases de transitions mécaniques distinctes, à savoir $Tg_1 = 60 - 70^\circ\text{C}$ et $Tg_2 = 114^\circ\text{C}$ et les analyses fractographiques des faciès de rupture mettent en évidence un faciès plus ravagé en l'absence de post-cuisson (**photos 5-3a et b, p.177**), la couche de matrice superficielle présentant des languettes et des rivières significatives d'un comportement ductile (**photo 5-3c, p.177**). En conséquence en immersion à 60°C compte tenu de la présence de la première phase d'une part et de la structure générale partiellement réticulée d'autre part la mobilité des chaînes est améliorée, expliquant ainsi une déformabilité supérieure au réseau post-cuit.

La seule connaissance de l'évolution des caractéristiques mécaniques résiduelles du composite verre/vinylester au cours d'un vieillissement hydrothermique simple ne permet pas de garantir la durabilité du matériau sous l'action supplémentaire d'une contrainte mécanique d'intensité même faible par rapport à la résistance initiale à sec.

De plus, l'absence de post-cuisson du composite verre/vinylester engendre une réduction significative de la durée de vie par modification des processus d'endommagement de fissuration sous tension à 60°C, la présence d'une structure à deux phases ($Tg_1 = 60-70^\circ\text{C}$ et $Tg_2 = 114^\circ\text{C}$) partiellement réticulée favorisant en outre une plus grande déformabilité du matériau composite non post-cuit.

5.2.3 Effet de la qualité interfaciale

L'influence de la qualité interfaciale sur le comportement au fluage en milieu hydrothermique est mise en évidence sur composite verre/époxy (**fig. 5-12**) : pour un même milieu hydrothermique et un taux de chargement de 50% de la charge à rupture, la déformabilité du composite est accrue et les durées de vie sont réduites de 1.5 (60°C) à 3 décades (90°C) lorsque les fibres de renforcement ne sont pas ensimées.

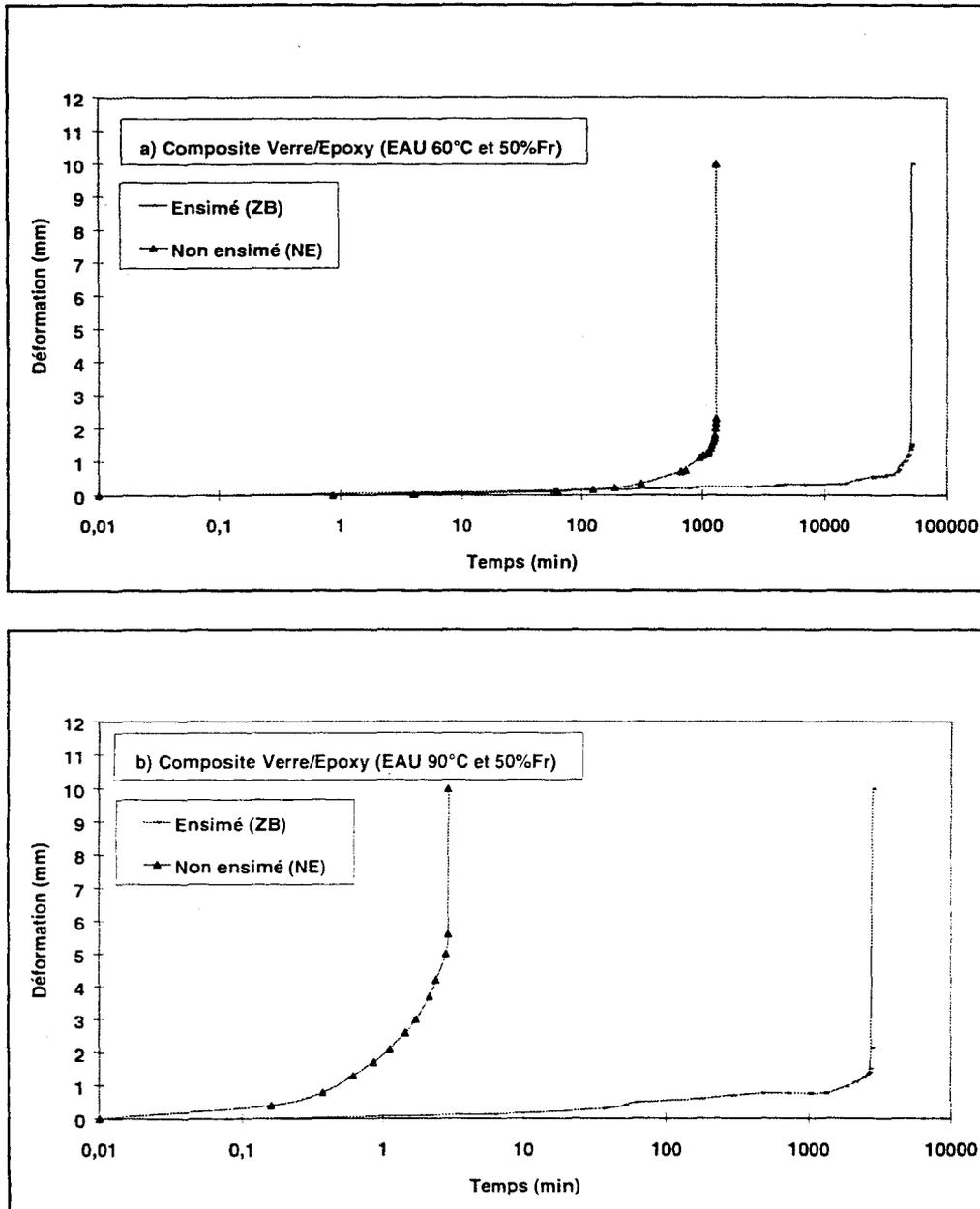


Figure 5-12 : Influence de la qualité interfaciale sur le comportement au fluage du composite verre/époxy
a) Eau 60°C et 50%Fr
b) Eau 90°C et 50%Fr

De plus, les modes de rupture diffèrent selon le type d'interface fibre-matrice. Ainsi pour le composite verre/époxy ensimé deux modes d'endommagement en flexion peuvent être distingués (photos 5-4, p.178):

- rupture franche en flexion.
- rupture franche en flexion et en délaminage avec séparation de couches.

Alors que pour le composite verre/époxy non ensimé trois modes d'endommagement en flexion sont distingués :

- rupture franche en flexion avec déchaussement de fibres.
- rupture par délaminage avec séparation de couches.
- rupture partielle en flexion avec délaminage sans séparation de couches et déchaussement de fibres.

L'analyse de la littérature scientifique et technique (§ 2) a fait ressortir que la qualité de l'interface fibre-matrice peut se révéler un facteur à la fois déterminant et complexe dans les phénomènes d'endommagement des matériaux composites par fissuration sous tension. Ceci est confirmé dans notre cas par l'existence des différents modes de rupture évoqués précédemment. Il convient donc d'être prudent et de mettre en doute toute affirmation consistant à généraliser des constats faits en terme de rupture sous fissuration sous tension en milieu acide pour l'ensemble des phénomènes de fissuration sous tension en milieu liquide : le phénomène de ruine par fissuration sous tension est un problème complexe tributaire de nombreux paramètres et caractéristique d'une situation qu'il serait dangereux de vouloir globaliser.

Ainsi les ruptures prématurées fragiles, présentant des surfaces essentiellement planes sans déchaussement de fibres et caractérisées par de larges régions de fissuration à travers les paquets de fibres, sont caractéristiques d'une attaque localisée des fibres de verre par l'acide. Si la perte de résistance des fibres de verre en milieu aqueux est un processus beaucoup plus lent faisant intervenir la dissolution progressive d'éléments solubles constitutifs du verre (K_2O et Na_2O), les essais de fissuration sous tension réalisés ici en milieu aqueux montrent que ce processus ne génère pourtant pas une ruine plus tardive des matériaux. La température vient accélérer en effet de tels mécanismes d'une part et d'autre part en présence des impuretés que représentent les sels du verre, la matrice peut se comporter comme une membrane semi-perméable [ASH 69] et la pression osmotique résultante conduire au phénomène de fissuration dans la matrice et le long de l'interface fibre-matrice.

L'interface fibre-matrice constitue donc ici l'un des principaux points faibles du matériau composite verre/époxy soumis à des conditions de fissuration sous tension. La littérature [CHA 97] montre que la région interfaciale, dont la qualité régit le transfert de contraintes de la matrice vers les fibres, peut modifier les mécanismes d'endommagement au sein des matériaux composites :

- pour une interface dite peu résistante, les contraintes induites en fond de fissure entraînant localement des décohésions fibre-matrice, l'apparition de

l'endommagement macroscopique se fait par coalescence progressive des régions interfaciales endommagées,

- pour une interface dite résistante, l'absence de décohésions fibre-matrice ne permet pas l'accommodation des surcontraintes induites en fond de fissure et la perte de résistance du matériau composite résulte d'une fissuration localisée de type fragile.

Ici l'interface ensimée du composite verre/époxy ne semble donc pas correspondre totalement à la définition précédente d'une interface résistante, certaines ruptures étant accompagnées du délaminage de couches du composite. Néanmoins les modes de rupture observés en délaminage pour les composites verre/époxy avec (FD) et sans (D) ensimage sont différents.

Ainsi l'observation microscopique des surfaces délaminées (**Photos 5-5 a1 et a2, p.179**) met en évidence un mode d'endommagement particulier selon la qualité interfaciale :

- lorsque l'interface fibre-matrice est ensimée, la présence de larges régions de résine apparentes en surface confirme une propagation de l'endommagement à travers la résine significative d'une bonne rétention de l'adhésion interfaciale,
- lorsque l'interface fibre-matrice n'est pas ensimée, les fibres de verre sont principalement exposées en surface, preuve de la propagation de l'endommagement le long de l'interface fibre-matrice et d'une perte d'adhésion fibre-matrice sous les effets combinés d'une contrainte et d'un milieu aqueux.

De même pour le mode de rupture de type franc en flexion, la présence de l'ensimage sur les fibres de verre vient modifier le mode d'endommagement. L'observation microscopique (**Photos 5-5 b1 et b2, p.179**) met ainsi en évidence des fibres nues déchaussées d'adhésion médiocre à la matrice dans le cas du composite verre/époxy non ensimé et en revanche de nombreux débris de résine recouvrant les fibres de verre significatifs d'une bonne qualité interfaciale pour le composite verre/époxy ensimé

Les comportements observés selon que les fibres de verre sont ensimées ou non sont donc complexes car la région interfaciale est affectée non seulement par la composition de l'ensimage, mais aussi par sa distribution sur la surface des fibres et dans la matrice . Ainsi les paramètres susceptibles de gouverner l'endommagement du composite verre/époxy sont :

- la nature chimique de l'ensimage appliqué sur les fibres de verre restreint, dans notre cas, à la seule dénomination d'ensimage spécifique époxy,
- la présence d'un taux de porosité du composite verre/époxy ensimé supérieur à celui du composite non ensimé ($T_v(\text{Ensimé}) = 3.5\%$ et $T_v(\text{Non Ensimé}) = 1.6\%$).
- la température de transition vitreuse du composite ensimé supérieure de 20°C à celle du composite non ensimé ($T_{g\text{ensimé}} = 111^\circ\text{C}$ et $T_{g\text{non ensimé}} = 130^\circ\text{C}$).

Dès lors la seule présence d'un ensimage sur les fibres de verre ne peut garantir totalement ni la rétention des propriétés mécaniques ni le mode d'endommagement du composite verre/époxy soumis aux actions couplées des vieillissements hydrothermique et mécanique.

Ainsi la présence importante des porosités au sein du composite ensimé peut expliquer le phénomène de délaminage constaté. De même la transition vitreuse plus basse du composite verre/époxy non ensimé peut être à l'origine de la déformabilité plus importante observée à température élevée, une évolution des comportements ayant été observée en effet à partir de 90°C lors de la caractérisation mécanique instantanée à différentes températures en flexion trois points du matériau (**fig. 5-13**). A l'approche de la température de transition vitreuse, les mouvements de chaîne rendus possibles permettant des déformations plus importantes et plus aisées, le comportement mécanique initialement de type fragile du composite verre/époxy non ensimé évolue en conséquence vers un comportement de type visco-élastique avec seuil.

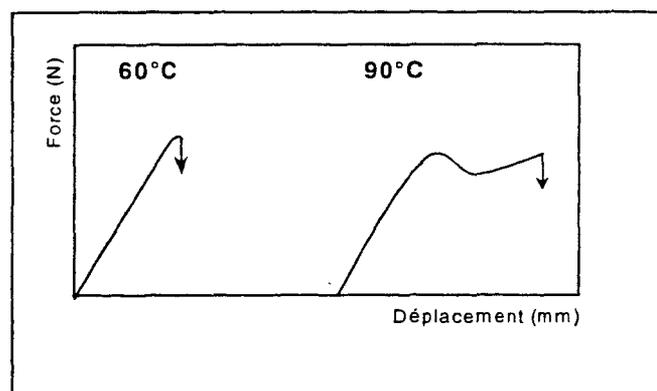
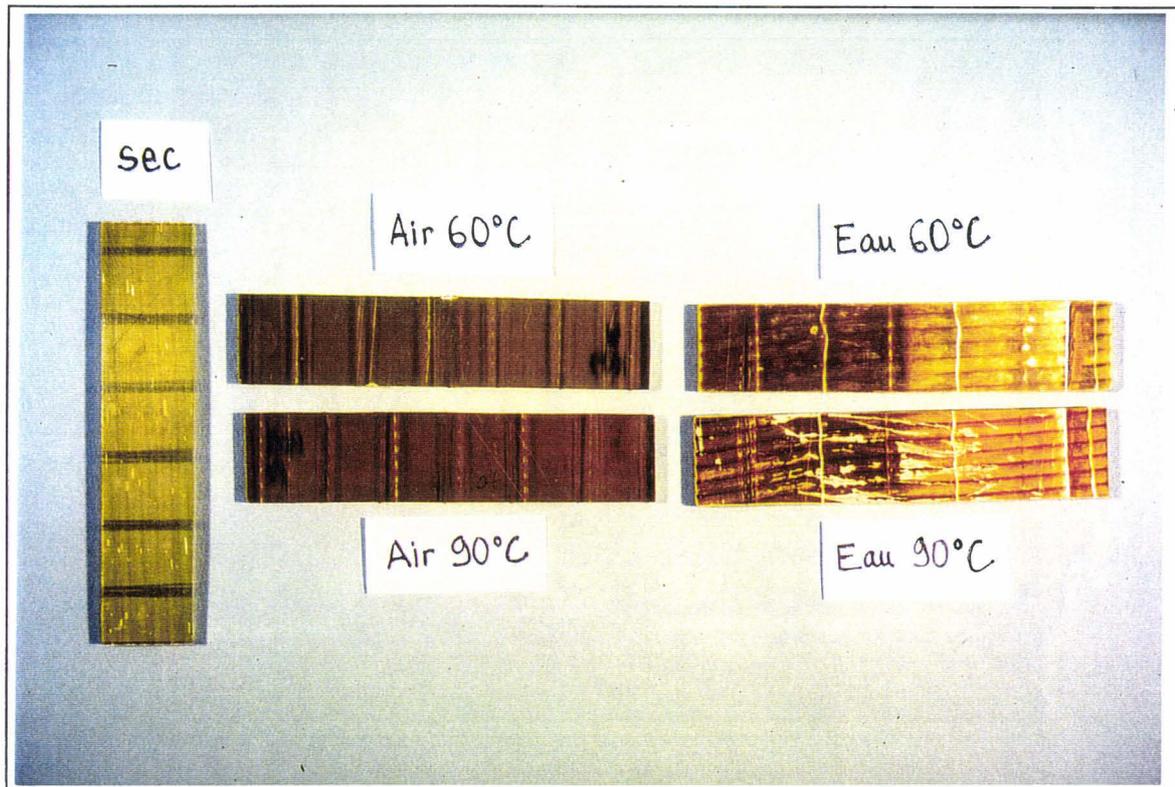


Figure 5-13 : Allure des caractérisations mécaniques instantanées en flexion trois points à 60 et 90°C du composite verre/époxy non ensimé.

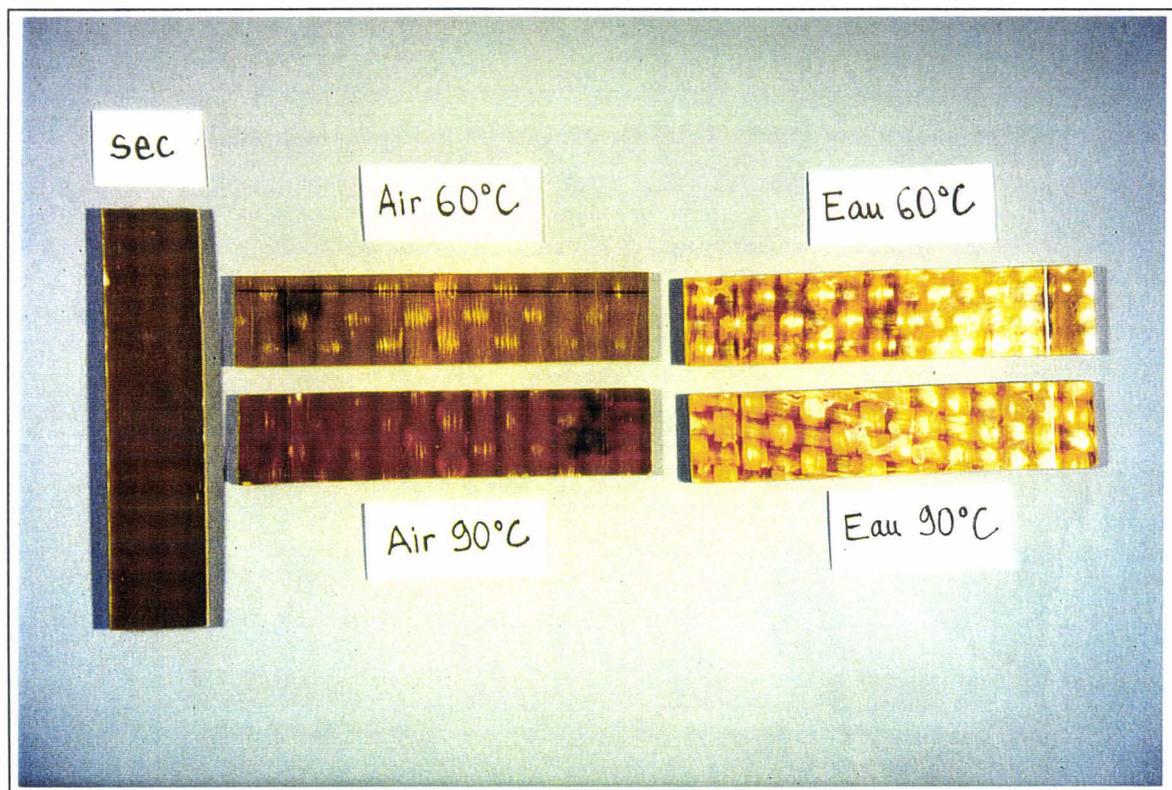
Dans des conditions de fissuration sous tension à contrainte imposée en milieu aqueux, la présence de l'ensimage spécifique époxy garantit une résistance à long terme meilleure, les durées de vie étant réduites en l'absence de traitement des fibres de verre. En l'absence d'ensimage, les ruptures sont accélérées en effet par un endommagement interfacial important.

Néanmoins l'endommagement, résultant des actions simultanées d'un vieillissement mécanique et hydrothermique, est tributaire, outre la présence et la nature chimique de l'agent de pontage, d'autres paramètres pouvant modifier le comportement en fissuration sous tension tels que :

- la morphologie de la région interfaciale intimement liée à l'état de surface des fibres de verre, à la composition totale et aux conditions de déposition de l'ensimage et dont l'incidence s'étend dans la matrice,
- les conditions de mise en oeuvre du composite.



5-1 a



5-1 b

Photos 5-1 : éprouvettes de composite verre/vinylester avec renforts unidirectionnels (a) ou bidirectionnels (b) , selon différents états :

- sec
- vieilli mécaniquement à 60 et 90°C. (Air 60°C. et Air 90°C.)
- vieilli hydrothermomécaniquement et étuvé (Eau 60° C. et Eau 90°C.)

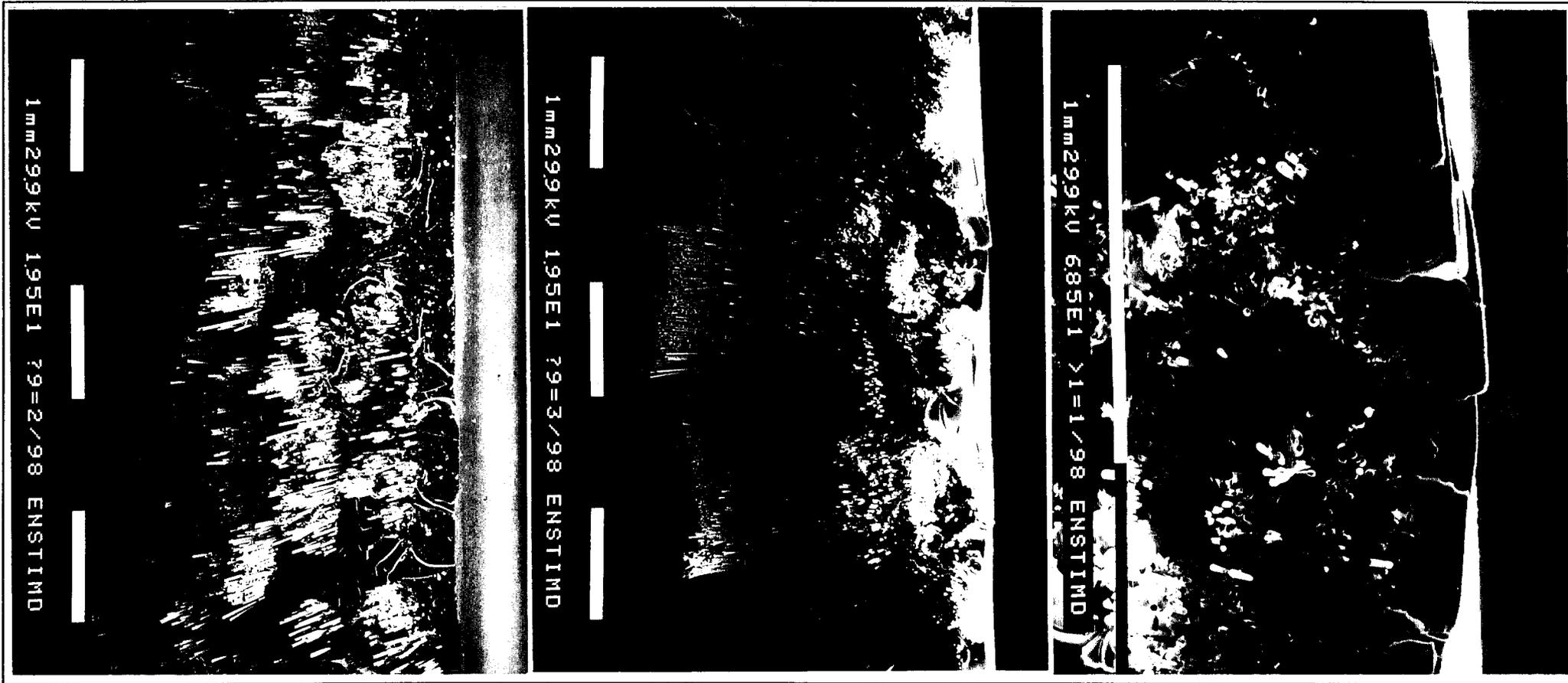


5-2 a : composite verre/vinylester bidirectionnel



5-2 b : composite verre/vinylester unidirectionnel

Photos 5-2 : observation au microscope électronique à balayage des faciès de rupture du composite verre/vinylester vieilli hydrothermomécaniquement à 90°C..

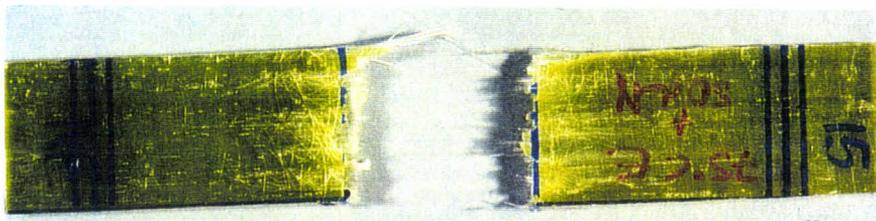


5-3 a : composite verre/vinylester post
cuit

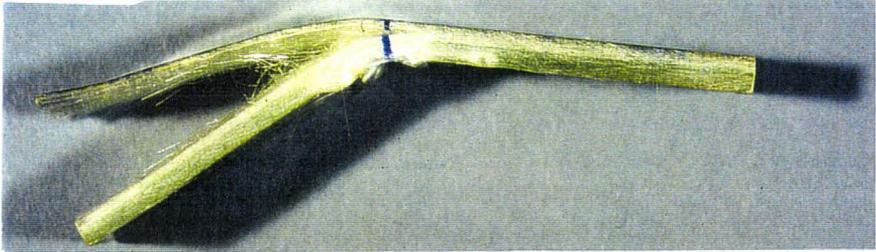
5-3 b : composite verre/vinylester non
post-cuit

5-3 c : composite verre/vinylester non
post-cuit, comportement ducti. le de la
matrice

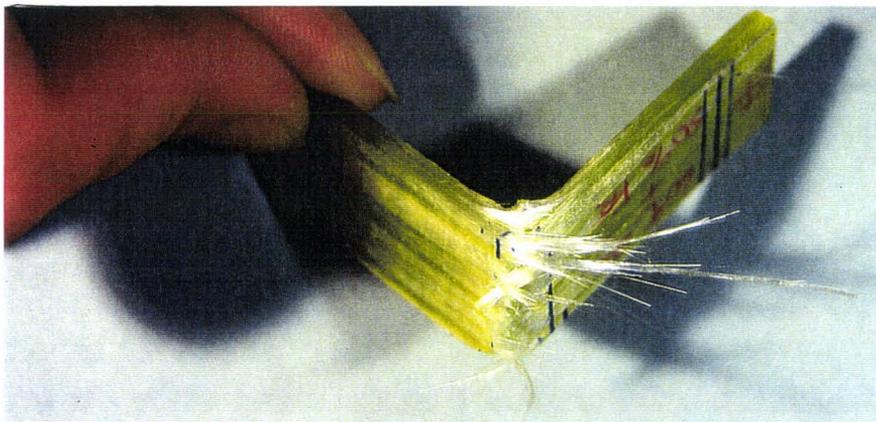
Photos 5-3 : observation au microscope électronique à balayage du faciès de rupture du composite verre/vinylester post-cuit en milieu hydrothermique à 60 ° C sous 67 daN/mm²



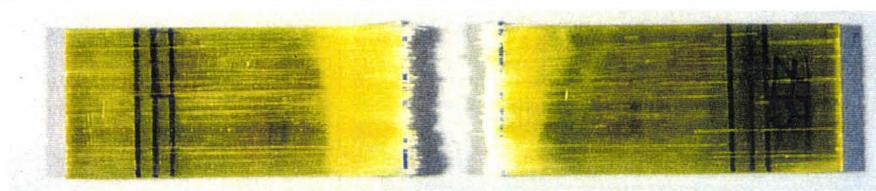
5-4 a₁ : rupture franche en flexion avec déchaussement de fibres (FP)



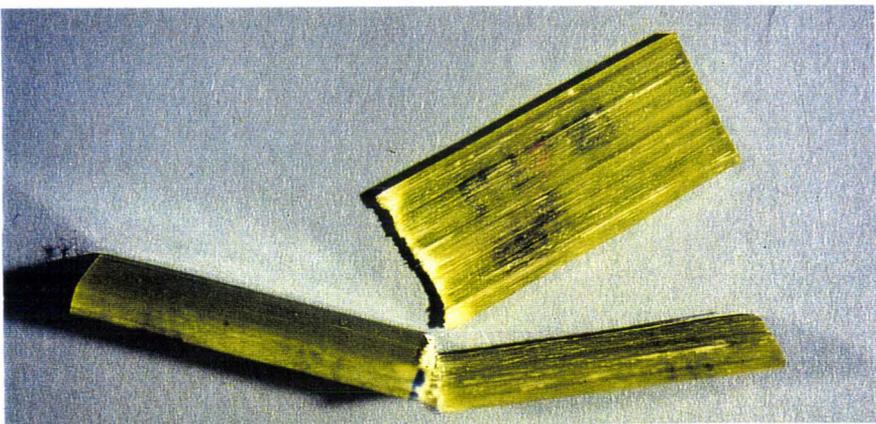
5-4 a₂ : rupture par délaminage avec séparation de couches (D)



5-4 a₃ : rupture partielle en flexion avec délaminage sans séparation de couches et déchaussement de fibres (DP)



5-4 b₁ : rupture franche en flexion (F)



5-4 b₂ : rupture franche en flexion et en délaminage avec séparation de couches (FD)

Photos 5-4 : modes de rupture du composite verre/époxy ensimé (a) et non ensimé (b) en environnement hydrothermique sous contrainte mécanique imposée.



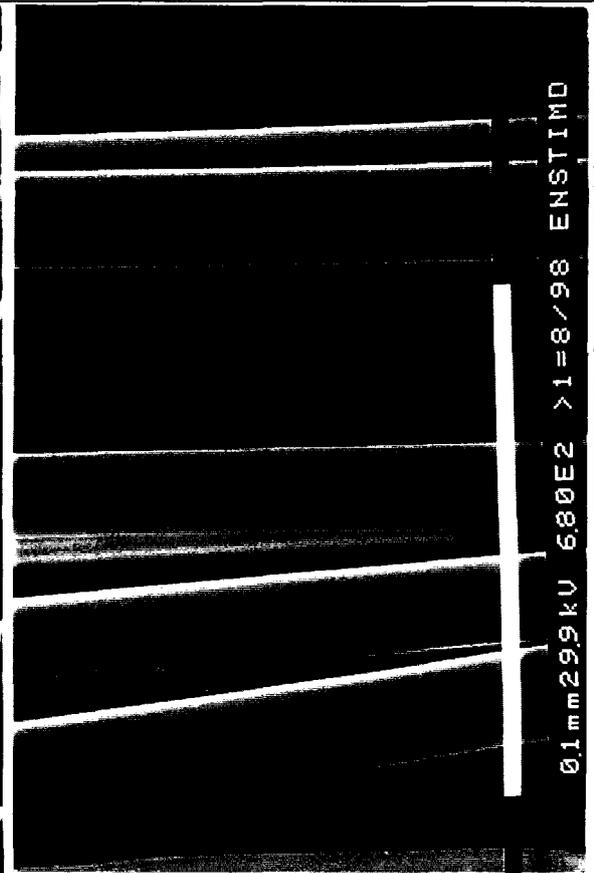
5-5 a₁



5-5 a₂



5-5 b₁



5-5 b₂

Photos 5-5 : observation microscopique des faciès de rupture de type franc en flexion (a) et des surfaces délaminées (b), de composites verre/époxy ensimés (1) ou non (2).

6. DISCUSSION :

MECANISMES STRUCTURAUX

ET

PREVISION DE COMPORTEMENT

Dans un premier temps, on effectuera le bilan des comportements observés en terme de vieillissement hydrothermique d'une part et de vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent d'autre part en mettant l'accent sur l'effet relatif des différents paramètres liés au matériau (post-cuisson et qualité interfaciale), au mode et au niveau de chargement mécanique (à déformation et à contrainte imposée), et à la température.

Puis sur la base de l'analyse des mécanismes structuraux du vieillissement hydrothermique et mécanique à contrainte imposée du composite verre/époxy d'une part, et du bilan des méthodologies d'extrapolation du comportement disponibles d'autre part, une discussion sera engagée pour définir dans quelle mesure la prévision du comportement à long terme à partir de l'accélération des processus de rupture est applicable au vieillissement de fissuration sous tension des structures composites verre/résine.

6.1 BILAN DES COMPORTEMENTS OBSERVES

6.1.1 Vieillissement hydrothermique

6.1.1.1 Effet de la post-cuisson

En absence de post-cuisson, le réseau de réticulation de la résine vinylester est :

- incomplet et hétérogène par la présence de deux phases de transitions vitreuses distinctes, $T_{g1} = 60-70^{\circ}\text{C}$ et $T_{g2} = 115^{\circ}\text{C}$,
- de structure complexe fortement tributaire lors de la mise en oeuvre de nombreux paramètres parfois difficilement contrôlables tels l'hygrométrie et la température ambiante,
- instable même à température ambiante.

Ainsi la nécessité d'une post-cuisson de 5 heures en étuve à 90°C s'impose pour stabiliser définitivement la matière et s'accompagne de la disparition de la première phase ($T_{g1} = 60-70^{\circ}\text{C}$) suivie d'une augmentation des propriétés mécaniques de flexion trois points et d'amorçage de fissure au droit d'un défaut.

Le vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C favorisant la post-cuisson de la matrice vinylester non post-cuite dès le premier jour d'immersion aqueuse, l'absence de post-cuisson du composite verre/vinylester par rapport au composite verre/vinylester post-cuit pendant 5 heures sous étuve à 90°C :

- n'engendre aucune différence ni de cinétique d'absorption d'eau ni d'évolution des propriétés mécaniques résiduelles de flexion trois points et d'amorçage de fissure au droit d'un défaut,
- s'accompagne d'une perte de matière supérieure attribuée à l'extraction de molécules libres de catalyseurs et amorceurs d'une part et de styrène d'autre part.

Cependant nous soulignons l'importance de la post-cuisson dans le cas d'un vieillissement hydrothermique à basse température ne pouvant favoriser une post-cuisson aussi rapide du réseau, la durabilité étant susceptible en effet d'être affectée par les défauts générés en absence de post-cuisson tels :

- la présence de chaînes prépolymère et de styrène résiduels libres de contribution à l'hydrophilie non négligeable pouvant modifier le comportement en milieu aqueux, GANEM ayant observé une augmentation de la masse d'eau absorbée à saturation et une diminution du coefficient de diffusion [GAN 93],
- la structure inhomogène incomplète pouvant être le champ, par suite de l'absorption d'eau, de contraintes internes de gonflement différentiel qui induisent des microfissurations au sein de la matrice et des décohésions le long de l'interface fibre-matrice [MEN 96],

- la première phase de transition vitreuse basse ($T_g = 60-70^\circ\text{C}$) diminuant la rigidité du réseau vinylester, ce qui par suite augmente le transfert de charge à l'interface fibre-matrice et accélère le processus de décohésion interfaciale [DOW],
- la sensibilité non négligeable à la température du réseau vinylester non post-cuit [BOU 93], les propriétés d'amorçage de fissure augmentant avec la température d'une part et la propagation instable et fragile évoluant vers une propagation stable et ductile au delà de 40°C d'autre part.

Compte tenu du réseau hétérogène, incomplet et non stabilisé de la résine vinylester, dont l'ensemble des défauts de structure a une influence en terme de durabilité du composite verre/vinylester en vieillissement hydrothermique, la nécessité de post-cuire s'impose en conséquence.

6.1.1.2 Effet de l'interface fibre-matrice

Jusqu'à 1000 heures de vieillissement hydrothermique (60 et 90°C), la résine vinylester possède une bonne résistance chimique, l'eau plastifiant de manière réversible le réseau. La très bonne résistance des résines vinylester à l'hydrolyse ne s'explique pas en terme d'hydrophobie, celles-ci absorbant des quantités égales voire supérieures à celle des polyesters insaturés, mais est due à la bonne stabilité chimique de leurs fonctions esters [GAN 93]. De plus ces fonctions esters étant à la jonction entre les chaînes de copolymères styrène-méthacrylate et de chainons prépolymères, leur hydrolyse ne libère pas de fragments de bas poids moléculaire susceptibles de s'extraire facilement du réseau. La lenteur de l'endommagement des résines vinylester et la sensibilité limitée des méthodes physico-chimiques pour détecter les éventuelles variations de structure chimique rendent donc difficile l'établissement des lois cinétiques et délicate l'approche prévisionnelle de la durabilité des vinylesters.

Cependant la bonne résistance de la résine vinylester en vieillissement hydrothermique ne garantit pas celle de la résine vinylester renforcée fibres de verre unidirectionnelles et bidirectionnelles. Ainsi si l'eau plastifie de manière réversible le réseau vinylester, la présence de renfort et de l'interface fibre-matrice au sein de la matrice thermodurcissable engendre au cours du vieillissement hydrothermique :

- une amplification des cinétiques d'absorption d'eau du composite en raison de phénomènes d'absorption d'eau et de perte de matière au niveau de l'interface fibre-matrice.
- la formation de décohésions interfaciales provoquant une chute irréversible de propriétés mécaniques de flexion trois points et d'amorçage de fissure au droit d'un défaut.

Ces phénomènes sont amplifiés par une élévation de la température et l'utilisation d'un renfort bidirectionnel (tissu de fibres de verre).

Le traitement des fibres de verre par un ensimage ne permet pas néanmoins d'exclure totalement l'eau à l'interface fibre-matrice. Ainsi l'ensimage spécifique époxy n'ayant pas d'effet apparent sur la cinétique d'absorption d'eau à 60°C des composites verre/époxy, on ne peut donc pas considérer l'interface fibre-matrice ensimée comme une barrière hydrophobe, et ce, même pour des températures de vieillissement hydrothermiques peu élevées.

Cependant l'application d'un ensimage sur les fibres de verre peut permettre d'améliorer la rétention des propriétés d'amorçage et de propagation de fissure au cours du vieillissement hydrothermique, en retardant la création d'endommagement interfacial. Les mécanismes impliqués dans l'adhésion interfaciale sont néanmoins complexes, car tributaires, outre de la nature de l'ensimage, de nombreux paramètres intimement liés à la présence de l'ensimage et dont la maîtrise s'avère difficile. Les effets de l'ensimage sur les propriétés du composite ne se limitent pas en effet au simple établissement d'une interaction chimique plane entre les fibres de verre et la matrice : la présence de l'ensimage a une incidence dont l'importance est traduite par les écarts importants en terme de température de transition vitreuse et de taux de porosité observés entre composite verre/époxy ensimé et non ensimé.

Loin d'assurer l'exclusion de l'eau à l'interface fibre-matrice, la présence d'un ensimage spécifique époxy au sein du composite verre/époxy étudié permet néanmoins de retarder, sous les effets hydrothermiques, la création d'endommagements interfaciaux. Cependant, la seule utilisation d'un ensimage à la surface du renfort ne peut garantir à elle seule la rétention totale des propriétés du composite verre/résine au cours d'un vieillissement hydrothermique, si des précautions ne sont pas prises en terme de conditions d'application de l'ensimage sur les renforts et de mise en oeuvre du composite lui-même.

6.1.2 Vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent

6.1.2.1 Effet du mode de chargement mécanique

La cinétique des processus d'endommagement des composites verre/résine soumis au vieillissement hydrothermique sous l'application d'une flèche constante en flexion trois points est beaucoup plus lente que sous l'application d'une charge constante. Ainsi pour le composite verre/vinylester en immersion aqueuse à 60 et 90°C, sous 80% de la flèche à rupture imposée en flexion trois points, aucune rupture n'a été observée au bout de 19 mois d'une part et d'autre part pour une ouverture imposée au droit d'un défaut correspondant à 80% de la charge à l'amorçage, aucune amorce de rupture visible à l'oeil nu n'a été constatée au bout de 4 mois et demi. En revanche, en immersion aqueuse à 60°C et sous une contrainte mécanique en flexion trois points

correspondant à 47% de sa résistance initiale, la durée de vie du même matériau composite verre/vinylester post-cuit n'excède pas 100 heures.

De telles différences de comportement sont justifiées par le phénomène de relaxation de contraintes : au cours du vieillissement mécanique à déformation constante, l'état de contraintes initial imposé étant susceptible en effet de se relaxer par réorganisation moléculaire de la matrice dans la direction des contraintes maximales appliquées, le matériau peut alors supporter une charge plus importante dans cette même direction. Ainsi une amélioration des propriétés d'amorçage de fissure en mode I (solllicitation d'ouverture) et des propriétés mécaniques de flexion trois points est mise en évidence respectivement après 1 mois et demi de vieillissement mécanique (23°C) à ouverture imposée au droit d'un défaut et 19 mois de vieillissement thermomécanique (60 et 90°C) à déformation imposée en flexion trois points.

Néanmoins un tel renforcement des propriétés mécaniques ne peut être significatif d'une absence totale d'endommagement. Ainsi après vieillissement mécanique à ouverture imposée au droit d'un défaut, l'application d'une contrainte de cisaillement engendre une chute de propriétés d'amorçage significative de processus d'endommagement irréversibles. En terme de méthodologie, le contrôle et l'analyse des processus d'endommagement irréversibles au sein de matériaux composites verre/résine vieillis mécaniquement sous une déformation imposée nécessite en conséquence, lors de la détermination des propriétés mécaniques résiduelles, l'application de contraintes de directions différentes à celles générées par le vieillissement mécanique, et ce, afin d'occulter le phénomène de relaxation de contraintes.

En conséquence la lenteur des processus d'endommagement impliqués dans le vieillissement hydrothermique à déformation imposée rend délicate l'approche prévisionnelle de la durabilité de composites verre/résine dans les conditions de leur mise en service. Mieux adaptés en terme de temps au cadre restrictif de tout programme de recherche, les essais de vieillissement hydrothermique à contrainte imposée constituent une source plus riche d'informations rapidement exploitable.

6.1.2.2 Effet de la post-cuisson et de l'interface fibre-matrice

Si sous vieillissement hydrothermique à 60 et 90°C favorisant le phénomène de la post-cuisson dès le premier jour d'immersion aqueuse, l'absence de post-cuisson initiale du composite verre/vinylester n'engendre aucune différence de comportement, elle s'avère en revanche catastrophique pour le matériau sous les effets couplés d'un même vieillissement hydrothermique et d'une contrainte mécanique permanente même faible, les durées de vie du composite verre/vinylester étant en effet réduites de manière significative par modification des processus d'endommagement. De plus, au delà des réductions significatives de durée de vie engendrées par l'absence de post-cuisson, le composite verre/vinylester post-cuit ne peut pas supporter plus de 100 heures en immersion aqueuse à 60°C une contrainte mécanique permanente en flexion trois

points, correspondant à 47% de sa résistance initiale, alors que jusqu'à 200 heures de vieillissement hydrothermique simple le matériau possède encore 86% de sa résistance initiale. On confirme ainsi l'existence d'interactions complexes impliquées dans le vieillissement de fissuration sous tension, dont la prévision par la seule connaissance des effets hydrothermique et mécanique séparés est une source d'erreur inévitable.

De même le paramètre de l'interface fibre-matrice joue un rôle décisif et complexe dans les mécanismes d'endommagement impliqués dans la fissuration sous tension. Si la présence d'un ensimage spécifique époxy à la surface du renfort améliore en effet la durabilité du composite verre/époxy sous vieillissement hydrothermique et mécanique à contrainte mécanique imposée, les processus d'endommagement sont liés néanmoins à une morphologie de la région interfaciale complexe fortement tributaire, outre la composition chimique de l'ensimage, des conditions de déposition de l'ensimage et de mise en oeuvre du composite.

Facteurs déterminants, régissant de manière complexe les processus d'endommagement, les paramètres de la post-cuisson et de l'interface fibre-matrice affectent en conséquence de manière significative la durabilité des composites verre/résine soumis au vieillissement hydrothermique à contrainte mécanique imposée.

6.1.2.3 Effet de la température et du niveau de contrainte

Si la température et le niveau de contrainte appliqué constituent des facteurs de réduction des durées de vie des composites verre/résine soumis au vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent, néanmoins ils ne peuvent être directement assimilés à des facteurs d'accélération des mécanismes d'endommagement. Les modifications des processus d'endommagement du composite verre/vinylester mises en évidence pour des domaines de température proches de la température de transition vitreuse d'une part, et la diversité des modes de rupture du composite verre/époxy observée selon la température et le niveau de contrainte appliqué d'autre part, remettent en cause le statut de la durée de vie comme grandeur caractéristique de la cinétique d'évolution des processus impliqués dans le vieillissement en fissuration sous tension, au moins pour ce mode de sollicitation complexe qu'est la flexion trois points.

Liée au cadre restrictif de tout programme de recherche et effectuée en pratique par élévation de la température et/ou du niveau de chargement mécanique, l'accélération des processus d'endommagement impliqués dans le couplage des vieillissements hydrothermique et mécanique nécessite d'être réalisée en conséquence avec prudence, la prédiction rationnelle de la durabilité exigeant la constance des mécanismes d'endommagement.

6.2 MODELE DE COMPORTEMENT

6.2.1 Contexte

"Actuellement aucune théorie n'existe qui pourrait prédire les modifications de propriétés engendrées par exposition environnementale". Cette affirmation de SPRINGER en 1988 [SPR 88] s'appuie sur le constat que parmi les modèles mathématiques développés pour prédire la réponse de matériaux composites soumis aux actions d'un milieu liquide, la plupart n'identifient pas les mécanismes d'endommagement et rares sont ceux qui se révèlent utilisables pour prédire effectivement les performances à long terme des structures composites. Ainsi si de nombreux modèles se proposent de déterminer à partir du taux d'absorption d'eau et du coefficient de diffusion l'état de contrainte et de déformation au sein d'un matériau composite soumis aux actions combinées de l'humidité et de la température, de telles modélisations ne font pas appel et n'identifient pas les mécanismes d'endommagement relatifs au phénomènes de diffusion d'eau.

Plus récemment et par l'utilisation de modèles fondés sur l'analyse de processus d'endommagement chimique à un niveau moléculaire, la compréhension des mécanismes engendrant l'endommagement des éléments constitutifs du composite permet de développer des modèles mathématiques dans l'objectif de relier ces évènements à des modifications globales des propriétés mécaniques [WAN 90].

Pendant les modifications de la durabilité des matériaux composites se produisent en pratique sous les effets combinés d'une variété de facteurs d'endommagement (**fig. 6-1**) et les modèles développés tiennent souvent compte de ces facteurs de manière séparée.

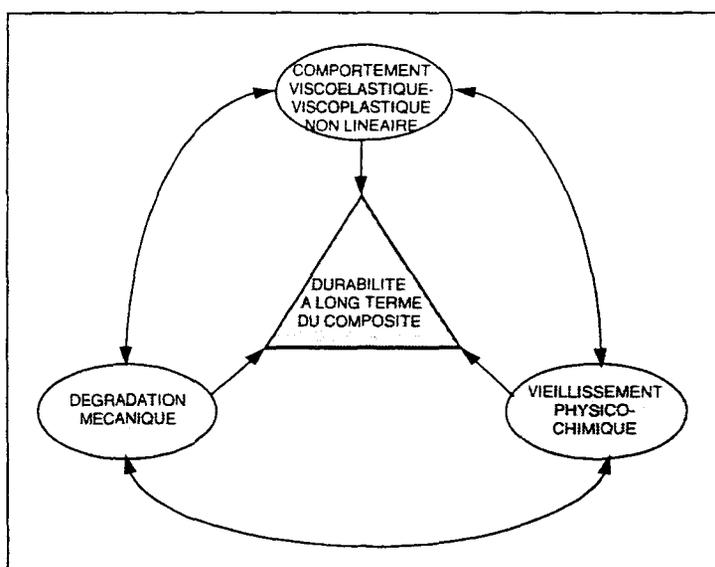


Figure 6-1 : Classification schématique des facteurs affectant la durabilité des composites [TUT 96].

Par conséquent la prévision de la durabilité s'imposant comme un problème pluridisciplinaire complexe et devant les insuffisances de la plupart des modèles à prédire les performances à long terme des matériaux composites soumis aux actions simultanées de l'humidité, de la température et de contraintes mécaniques, les effets de telles expositions restent souvent déterminées par caractérisation des propriétés résiduelles de structures au cours d'un vieillissement à long terme dans des conditions données.

Dès lors, compte tenu d'une part des investissements requis pour la réalisation de programmes expérimentaux longs et d'autre part de la variété croissante de structures composites nouvelles apparaissant sur le marché, l'alternative des essais accélérés s'impose pour pouvoir soumettre un matériau à des conditions données pendant un intervalle de temps raisonnable. Comme il a déjà été évoqué la difficulté majeure réside non seulement dans le choix des conditions de tests accélérés mais aussi dans la vérification que les données obtenues par ces tests sont celles qui seraient obtenues en temps réel : l'accélération du vieillissement doit en effet permettre d'augmenter les vitesses de réactions sans modifier les mécanismes d'endommagement susceptibles de se produire lors de l'utilisation à long terme du matériau considéré.

En admettant qu'un même état du matériau est atteint aussi bien après un temps d'exposition long à la température de service qu'après un temps d'exposition court à une température plus élevée, la démarche habituelle pour accélérer le temps d'exposition relié à l'évolution physico-chimique du matériau consiste à augmenter les températures sur un intervalle relativement proche des conditions de service. Cependant de telles accélérations par augmentation de la température restent discutables lorsqu'une modification des mécanismes d'endommagement en résulte.

En conséquence parallèlement aux essais de fissuration sous tension à déformation imposée de longues durées, nous avons adopté la démarche de développer un large panel d'essais dits accélérés de fissuration sous tension à contrainte imposée sur les composites verre/époxy avec ou sans ensimage.

Outre que ces essais ont permis de mettre en évidence les facteurs accélérateurs en terme de durée de vie de la structure composite tels la température, le niveau de contrainte et l'absence d'ensimage à l'interface fibre-matrice, l'objectif final réside néanmoins dans la définition d'un modèle de comportement pour la prévision de la durée de vie en fissuration sous tension en milieu aqueux pour une température et une contrainte mécanique données.

6.2.2 Bilan des essais accélérés

En appliquant différents niveaux de contraintes sous des températures de milieu aqueux élevées comprises entre 40°C et 90°C, il est possible non seulement de suivre les variations de déformation en fonction du temps, mais aussi lorsqu'une telle expérimentation est menée jusqu'à rupture, de tracer la courbe de durée de vie du matériau étudié soumis aux actions simultanées d'une contrainte mécanique et d'un milieu aqueux.

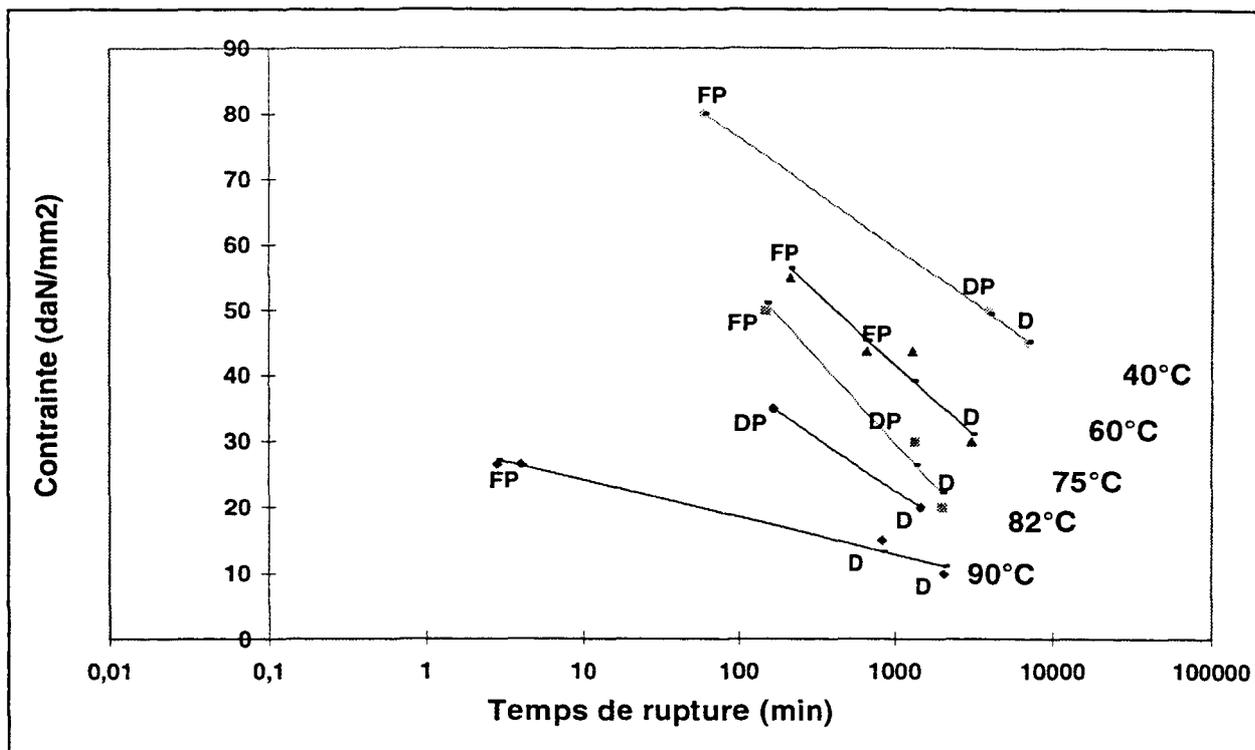
Le bilan des durées de vie des composites verre/époxy ensimé (**fig.6-2a**) et non ensimé (**fig. 6-2b**) est donc effectué lorsque de telles structures sont soumises aux actions simultanées d'un vieillissement hydrothermique à différentes températures (40, 60, 75, 82 et 90°C) et d'un chargement mécanique à différents niveaux de contraintes.

Des droites de tendance déterminées par la méthode des moindres carrés sont représentées pour chaque température de vieillissement afin d'améliorer la compréhension de l'ensemble des résultats. Bien que ces droites semblent a priori constituer une bonne approximation des comportements observés en terme de rupture par fissuration sous tension, nous verrons dans la suite qu'elles ne peuvent néanmoins être considérées, ni pour confirmer, ni pour garantir l'existence d'un même processus d'endommagement sur toute l'échelle de contrainte appliquée pour chaque température considérée.

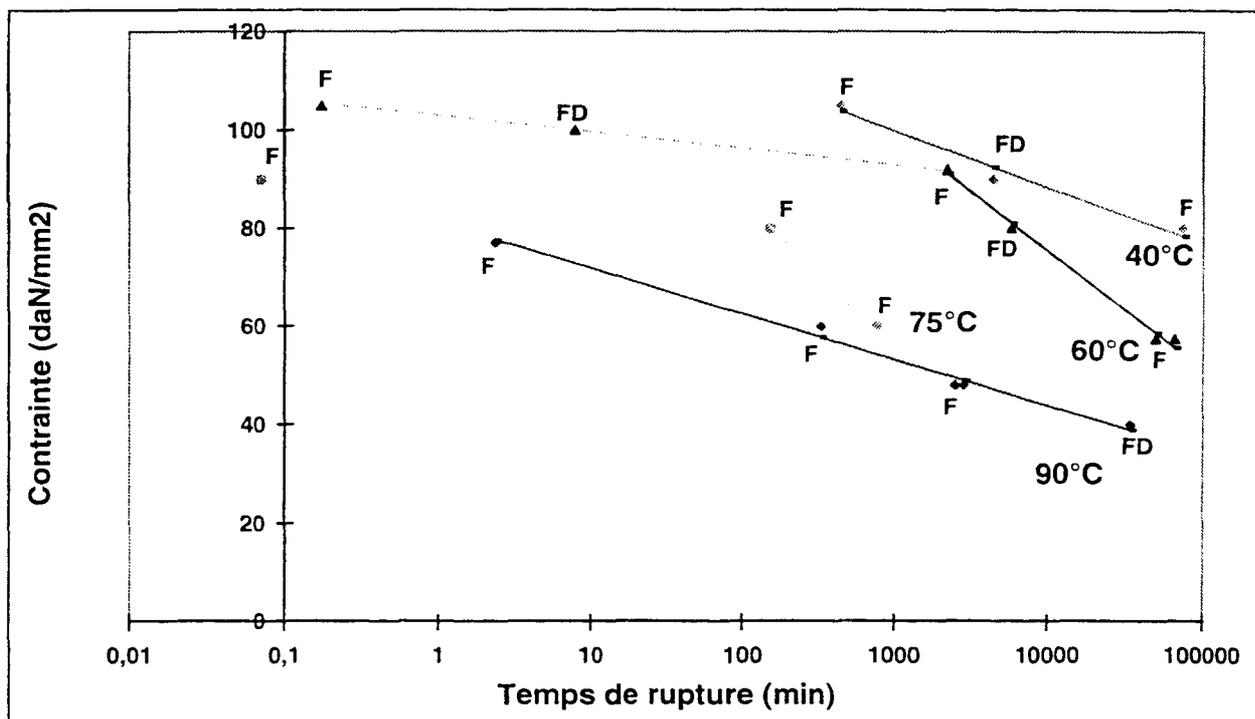
De plus, en vis à vis de chaque essai sont notés les modes de rupture correspondants dont la nature a été explicitée au chapitre 5.2.3. et qui sont rappelés à la **figure.6.3**.

Nature du composite	code	Mode de rupture
Verre/époxy non ensimé	(FP)	Franche en flexion avec déchaussement de fibres
	(DP)	Partielle en flexion avec délaminage sans séparation de couches et déchaussement de fibres
	(D)	Par délaminage avec séparation de couches
Verre/époxy ensimé	(F)	Franche en flexion
	(FD)	Franche en flexion et en délaminage avec séparation de couches

Figure 6-3 : Modes de rupture des composites verre/époxy sous vieillissement hydrothermique (40 à 90°C) à contrainte mécanique imposée.



a)



b)

Figure 6-2 : Temps de rupture en fluage en milieu aqueux selon la contrainte appliquée et la température de l'eau : composite verre/époxy non ensimé a) et ensimé b).

6.2.2.1 Comportement du composite verre/époxy non ensimé

Si pour le composite verre/époxy non ensimé les modes d'endommagement diffèrent pour chaque température selon le niveau de contrainte appliquée, trois régions pour lesquelles un seul mode de rupture est associé peuvent être néanmoins définies. La figure représentant de manière schématique et approximative ces trois régions (**fig. 6-4**) permet en effet d'observer pour chaque température comprise entre 40 et 90°C que :

- le mode de rupture dit franc en flexion avec déchaussement de fibres (FP) et le mode de rupture dit par délaminage avec séparation de couches (D) apparaissent respectivement de manière extrême pour les contraintes dites élevées et basses,
- le mode de rupture dit partiel en flexion avec délaminage sans séparation de couches et avec déchaussement de fibres (DP) est associée aux contraintes intermédiaires et constitue la transition entre les deux modes extrêmes précédents.

Les notions de contraintes élevées ou basses sont définies pour chaque température de vieillissement relativement par rapport à la résistance instantanée en flexion trois points à la température en question. Au regard des limites approximatives des différents régimes observés en terme de mode de rupture, les contraintes élevées et basses correspondent à des contraintes respectivement supérieures à 50% et inférieures à 30% de la résistance du matériau.

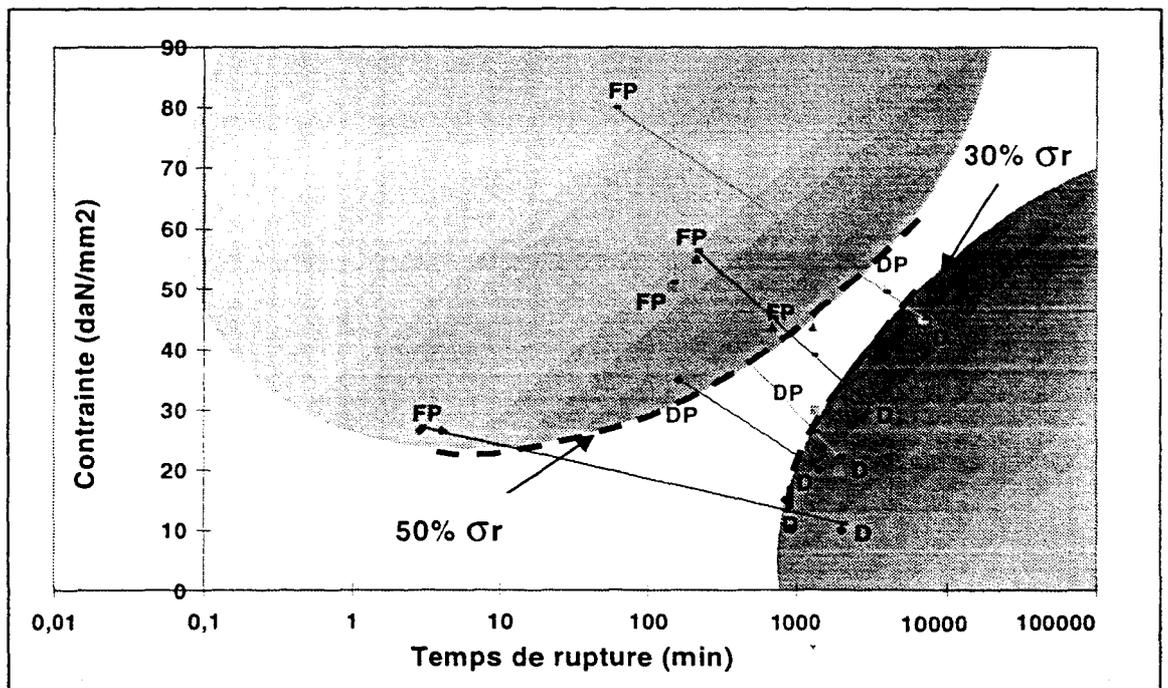


Figure 6-4 : Représentation schématique des régions de mode d'endommagement dominant du composite verre/époxy non ensimé.

Si une multiplication des essais permettrait de préciser davantage la situation des trois zones précédemment définies en terme de contrainte appliquée, il semble néanmoins que ces observations peuvent être dans un premier temps rapprochées de l'hypothèse, faite par PHILLIPS [PHI 83], selon laquelle il est nécessaire de considérer trois régimes distincts en terme de contrainte/environnement/durée de vie, à savoir un régime :

- indépendant de l'environnement,
- dépendant de la contrainte et de l'environnement,
- indépendant de la contrainte.

Ainsi ces trois régimes apparaissent clairement pour le composite verre/époxy non ensimé pour lequel aux durées de vie :

- courtes (inférieures à environ 1000 minutes), la rupture franche en flexion (FP), de caractéristiques analogues à la rupture observée sur matériau sec sous un chargement simple de flexion instantanée, est associée à une prédominance des processus d'endommagement mécanique par rapport aux processus liés à l'absorption d'eau,
- longues (supérieures à environ 1000 minutes), la rupture en délaminage (D), significative d'un endommagement interfacial important, met en jeu au sein des processus d'endommagement une contribution prépondérante des phénomènes liés au vieillissement hydrothermique,
- intermédiaires, le mode de rupture partiel en flexion avec délaminage sans séparation de couches et avec déchaussement de fibres (DP) constitue la transition entre des processus d'endommagement fortement mécanique et hydrothermique.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que la fissuration sous tension met en jeu un couplage des vieillissements mécanique et hydrothermique sans lequel aucune rupture ne pourrait intervenir aussi rapidement. Nous rappelons en effet qu'aux durées de vie courtes, pour les mêmes niveaux de contraintes engendrant sous les interactions simultanées d'un vieillissement mécanique et hydrothermique une ruine rapide et franche en flexion, le vieillissement thermomécanique seul n'engendre aucune rupture ni endommagement mécanique significatif susceptible de modifier la déformabilité du matériau (§ 5.2.3.).

De même, sur la base des cinétiques d'absorption d'eau du composite verre/époxy non ensimé en immersion aqueuse (§ 4.1.2.) et malgré l'absence de palier significative de processus d'absorption complexes, la détermination approximative des temps caractéristiques des processus de diffusion de l'eau τ_D à 60 et 90°C fait apparaître nettement (**fig.6-4 bis**) qu'aux temps longs la seule connaissance des processus de diffusion liés au vieillissement hydrothermique reste insuffisante pour prévoir les mécanismes d'endommagement liés aux interactions d'une immersion aqueuse et d'une contrainte mécanique permanente.

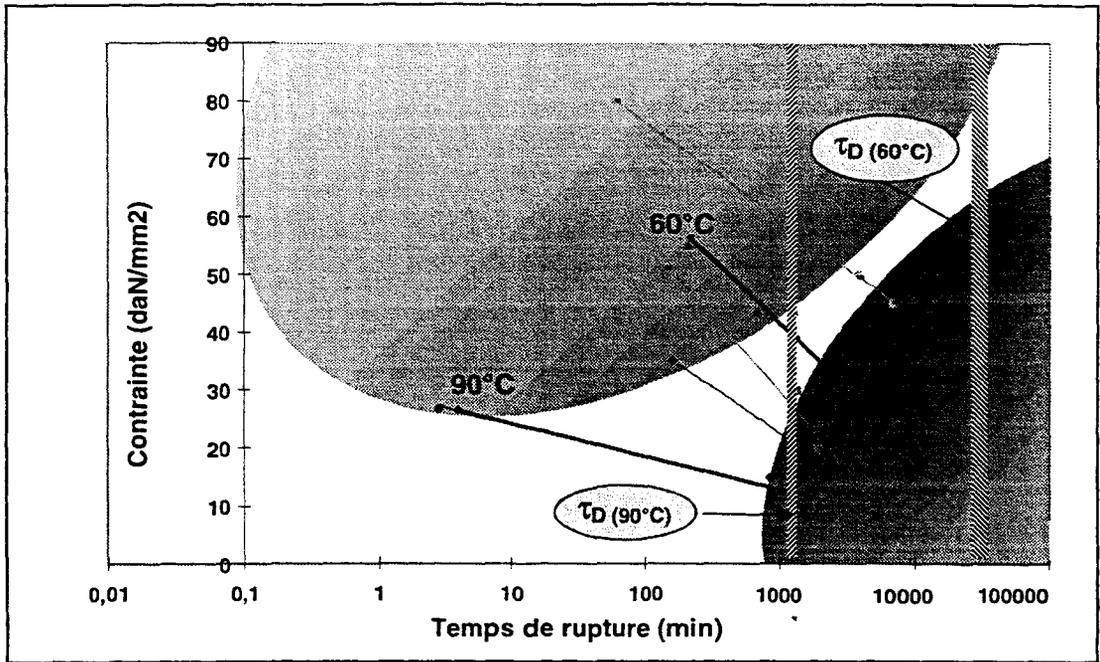


Figure 6-4bis : Comparaison des temps caractéristiques de diffusion propres aux vieillissements hydrothermiques à 60 et 90°C ($960 < \tau_{D(90^\circ\text{C})}(\text{min}) < 1080$ et $15360 < \tau_{D(60^\circ\text{C})}(\text{min}) < 17340$) et des temps de rupture associés aux régimes d'endommagements dominants mécanique et hydrothermique.

En conséquence si les phénomènes de diffusion sont certes trop faibles aux temps courts pour engendrer au sein du composite verre/époxy non ensimé un véritable endommagement hydrothermique de l'interface fibre-matrice, ils peuvent néanmoins être suffisants pour accélérer les processus d'endommagement en engendrant, localement en surface où les contraintes mécaniques appliquées sont maximales, un phénomène de plastification et de gonflements différentiels, s'accompagnent respectivement d'une augmentation de la mobilité moléculaire, d'une diminution de la cohésion mécanique d'une part et de la création de contraintes mécaniques internes d'autre part. De même aux temps longs, la seule incidence d'un vieillissement hydrothermique serait insuffisante pour provoquer une telle ruine catastrophique par délaminage du matériau composite verre/époxy non ensimé. La présence d'un endommagement mécanique même faible créé dès la mise en charge du matériau peut en effet exacerber les processus d'endommagement hydrothermique par accélération des phénomènes de diffusion le long des microfissurations générées mécaniquement.

Compte tenu de la diversité des modes de rupture observés pour les composites verre/époxy non ensimé pour chaque température de vieillissement, l'existence d'un unique mécanisme d'endommagement n'est en conséquence pas garantie sur l'échelle de durée de vie considérée : les comportements ne peuvent donc pas être rigoureusement associés aux seules droites de tendance représentées initialement pour améliorer la compréhension des résultats. Au vu de l'état actuel des expérimentations réalisées, il s'avère néanmoins difficile d'effectuer par la méthode des moindres carrés la détermination des tendances associées à chaque régime de comportement précédemment défini, celle-ci nécessitant la connaissance de trois durées de vie au moins pour chaque régime.

On peut en conséquence définir pour le composite verre/époxy non ensimé soumis au couplage d'un vieillissement hydrothermique et mécanique deux régimes extrêmes, pour lesquels il est possible d'isoler parmi les endommagements mécanique et hydrothermique un mécanisme d'endommagement dominant, et un régime intermédiaire qui constituerait la transition des deux régimes précédents. Ainsi relativement à chaque température de vieillissement en fissuration sous tension, l'application d'une contrainte mécanique approximativement :

- supérieure à 50% de la contrainte à la rupture engendre une ruine rapide de nature franche en flexion significative de la prépondérance des processus d'endommagement mécanique,
- inférieure à 30% de la contrainte à la rupture s'accompagne de processus d'endommagement de cinétique plus lente fortement liés au vieillissement hydrothermique auquel une rupture en délaminage est associée.

Cependant il convient de nuancer l'interprétation faite par PHILLIPS en terme de classification des comportements sous fissuration sous tension : lorsqu'un mécanisme d'endommagement dominant de nature mécanique ou hydrothermique conditionne le mode de rupture final de la structure respectivement de type franc en flexion ou en délaminage, le comportement n'est néanmoins pas indépendant du milieu aqueux ou de la contrainte appliquée. Le phénomène de fissuration sous tension fait véritablement intervenir une interaction des vieillissements mécanique et hydrothermique sans laquelle aucune ruine aussi catastrophique et rapide du matériau n'interviendrait.

6.2.2.2 Comportement du composite verre/époxy ensimé

En présence d'un ensimage spécifique époxy la résistance du composite verre/époxy au vieillissement hydrothermique à contrainte imposée est meilleure. L'objectif étant de travailler dans une échelle de temps raisonnable nous nous sommes donc limités en terme de durée d'essai à 100000 minutes (10 semaines).

Dans la gamme de durée de vie de 7 semaines, deux modes de rupture apparaissent mais dans un premier temps, aucune tendance n'a pu être définie en terme d'incidence de ces endommagements. Le mode de rupture franc en flexion (F) domine le plus souvent le comportement de la structure composite, et néanmoins, de manière isolée, intervient le mode de rupture franc en flexion et en délaminage avec séparation de couches (FD). Cette absence de tendance aussi bien aux durées de vie courtes qu'aux longues peut être justifiée par l'existence aléatoire au sein du composite de porosités importantes auxquelles le mode de rupture dit franc en flexion et en délaminage avec séparation de couches (FD) a été associé (§ 5.2.3). Ainsi la présence

difficilement contrôlable de porosités importantes au sein du composite verre/époxy ensimé est susceptible d'ajouter à la rupture franche en flexion un phénomène supplémentaire de délaminage.

En conséquence jusqu'à environ 7 semaines de vieillissement hydrothermomécanique (de 40 à 90°C), un seul processus d'endommagement semble majoritairement dominer le comportement du composite verre/époxy ensimé et engendrer une rupture dite franche en flexion. Ce mode de rupture peut être rapproché de celui observé pour le composite verre/époxy non ensimé pour des contraintes mécaniques appliquées supérieures à 50% de la contrainte à la rupture (fig. 6-5), les observations réalisées au microscope électronique à balayage ayant mis néanmoins en évidence une adhésion fibre-matrice meilleure en présence de l'ensimage spécifique époxy.

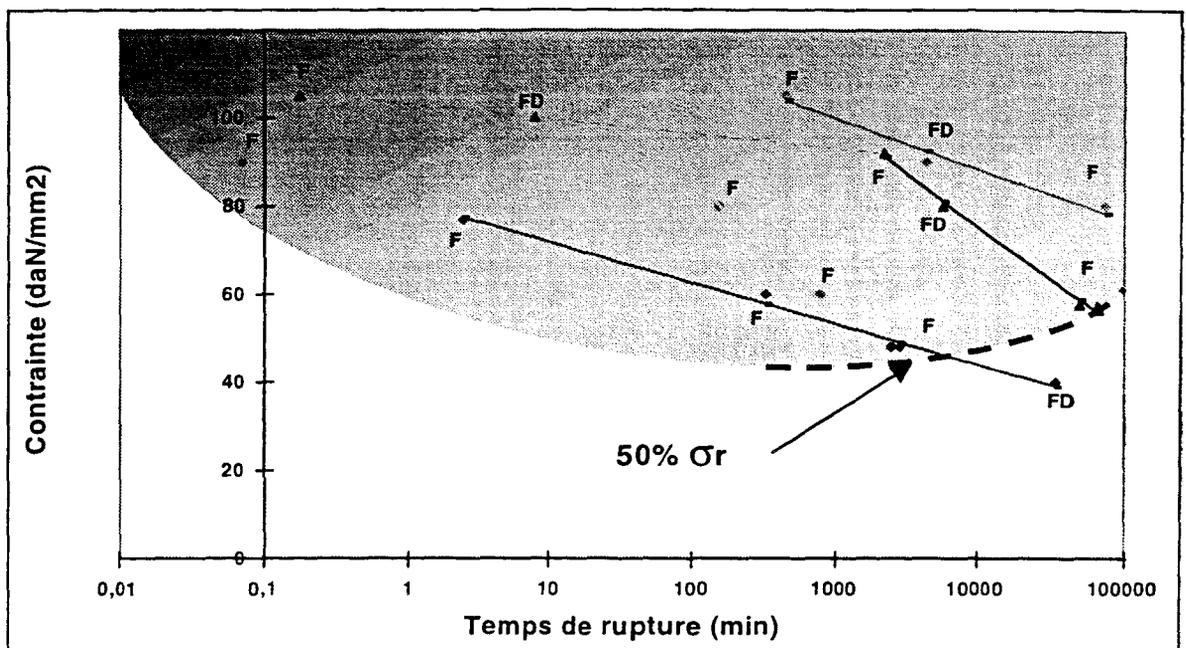


Figure 6-5 : Représentation schématique de la région de mode d'endommagement mécanique dominant du composite verre/époxy ensimé.

Il apparaît donc que peut être également mis en évidence pour le composite verre/époxy ensimé le régime de comportement en fissuration sous tension, associé à l'application de contraintes mécaniques supérieures à 50% de la contrainte à la rupture, et pour lequel la prédominance des processus d'endommagement mécanique a pu être isolé pour le composite verre/époxy non ensimé. La présence de l'ensimage spécifique époxy garantissant cependant une meilleure résistance à la rupture, la position en terme de durées de vie de ce régime est étendue aux durées de vie plus longues. Ainsi les durées de vie associées au mode de rupture franc en flexion du composite verre/époxy non ensimé ne semblent pas dépasser 1000 minutes alors qu'elles approchent 7 semaines pour le composite verre/époxy ensimé. En conséquence, l'élargissement du mode de rupture franc en flexion du composite verre/époxy ensimé vers des durées de vie plus longues rend impossible l'étude du régime d'endommagement dominé par les

processus hydrothermiques dans une période de temps raisonnable initialement limitée à 10 semaines.

D'autre part, au regard de la figure 6-5, l'essai, effectué en immersion aqueuse à 90°C sous 40 daN/mm² et pour lequel une rupture franche en flexion et en délaminage avec séparation de couches (FD) a été observée, ne semble pas associé au mode d'endommagement mécanique dominant. Ainsi, mettant en évidence des premières décohésions interfaciales, l'observation au microscope électronique à balayage des couches délaminées confirme la présence d'un régime de transition comparable à celui du composite verre/époxy non ensimé et pour lequel coexistent des processus d'endommagement mécanique associés à la rupture franche en flexion et des processus d'endommagement hydrothermique associés au phénomène de délaminage. Bien qu'une telle rupture (FD) ait été également associée au sein du régime d'endommagement dominant purement mécanique à la présence de porosités, dans ce cas néanmoins, l'observation microscopique des couches délaminées révèle une bonne adhésion fibre-matrice (§ 5.2.3., photo 5-5).

Enfin, si la détermination par la méthode des moindres carrés des tendances associées à l'unique régime de comportement observé met en évidence une même tendance linéaire pour chaque température de vieillissement, des écarts de comportements en terme de durées de vie, distingués sur la figure b par les droites en pointillés, apparaissent cependant aux durées très courtes et peuvent être justifiés par la sensibilité limitée de l'expérimentation aux durées de vie inférieures à la minute. D'autre part, les ruptures de type franc en flexion et en délaminage (FD) suivant les mêmes tendances en terme de durée de vie que les ruptures franches en flexion (F), il semble que le phénomène de délaminage engendré par la présence de porosités ne modifie pas de manière significative le processus de rupture franche en flexion.

La présence d'un ensimage spécifique époxy améliore donc la résistance au vieillissement par fissuration sous tension du composite verre/époxy. Ainsi la bonne rétention des propriétés interfaciales permet de garantir jusqu'à 7 semaines de vieillissement sous une contrainte mécanique de flexion trois points supérieure à 50% de la contrainte à la rupture et pour une température comprise entre 40 et 90°C, la prédominance du processus d'endommagement mécanique engendrant une rupture franche en flexion de la structure composite . Cependant la présence difficilement contrôlable de porosités importantes au sein de la structure est susceptible de modifier ce type de comportement et d'engendrer un phénomène de délaminage supplémentaire.

L'intérêt de pouvoir caractériser totalement le comportement en fissuration sous tension de la structure verre/époxy ensimé dans un intervalle de temps raisonnable est donc remis en cause par la lenteur des processus d'endommagement qui est susceptible de rendre plus délicate l'approche prévisionnelle de leur durabilité.

6.2.3 Modèle prévisionnel de comportement

A partir du bilan précédent des essais accélérés et de la connaissance des mécanismes en jeu dans les processus d'endommagement par fissuration sous tension, deux possibilités d'extrapolation du comportement, et particulièrement leur contexte de validité, sont développés pour accéder à la durée de vie de la structure composite verre/époxy considérée dans les conditions de température et de niveau de contrainte mécanique réelles de sa mise en service. Puis, sur la base de l'expérience acquise en terme de comportement en fissuration sous tension de la structure composite verre/époxy étudiée, une discussion générale sera engagée pour l'application de cette alternative à la prévision du comportement à long terme d'une structure composite donnée soumise aux actions couplées d'un vieillissement mécanique et hydrothermique.

6.2.3.1 Démarche générale d'extrapolation du comportement

6.2.3.1.1 Courbe ($\ln t$, T)

A partir d'un panel large d'essais de fissuration sous tension effectués à différentes températures et à plusieurs niveaux de contrainte mécanique imposée, il est possible de tracer la courbe exprimant le logarithme de la durée de vie d'un matériau donné pour une contrainte mécanique appliquée donnée en fonction de la température du vieillissement (fig. 6-6).

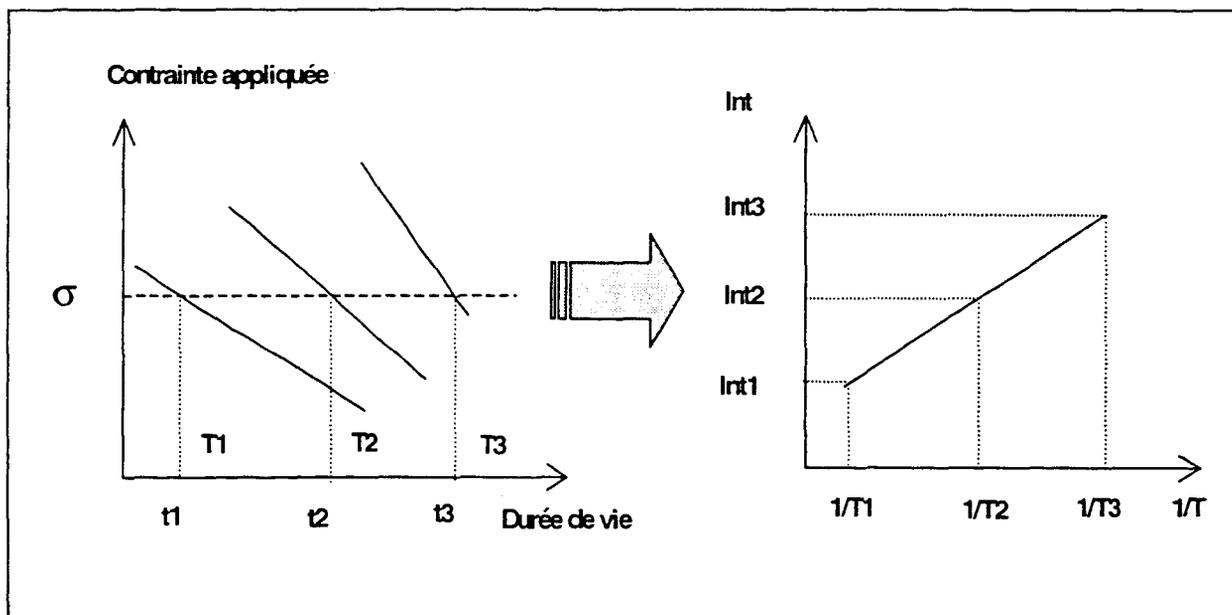


Figure 6-6 : Courbe ($\ln t$, T) pour le vieillissement hydrothermique sous une contrainte mécanique appliquée σ .

Sur la base de telles courbes, l'idée est dans un premier temps de trouver un modèle de comportement qui rende compte de la cinétique d'évolution des processus de rupture de fissuration sous tension pour une contrainte mécanique appliquée donnée et qui coïncide avec les valeurs expérimentales dans l'intervalle de température utilisé. Dans un deuxième temps, la démarche consiste à extrapoler le modèle de comportement en terme de durée de vie vers les températures basses.

En pratique, le modèle de comportement arrhénien est souvent utilisé pour relier la performance d'un matériau à la température. Ce modèle arrhénien reposant sur la loi d'Arrhenius, qui exprime la vitesse d'un processus physique ou chimique élémentaire en fonction de la température, transpose le processus élémentaire à un processus complexe global et la constante de vitesse à une durée de vie. Ainsi lorsque le modèle de comportement est vérifié, on obtient une droite qui après extrapolation permet de prévoir la durée de vie de la structure à la température de service (**fig. 6-7**).

Nous rappelons néanmoins qu'une telle extrapolation par la courbe $(\ln t, T)$ n'est valable que dans le cas où une constance des mécanismes d'endommagement est garantie d'une part sur l'intervalle de température des essais accélérés et d'autre part sur l'intervalle de température extrapolé.

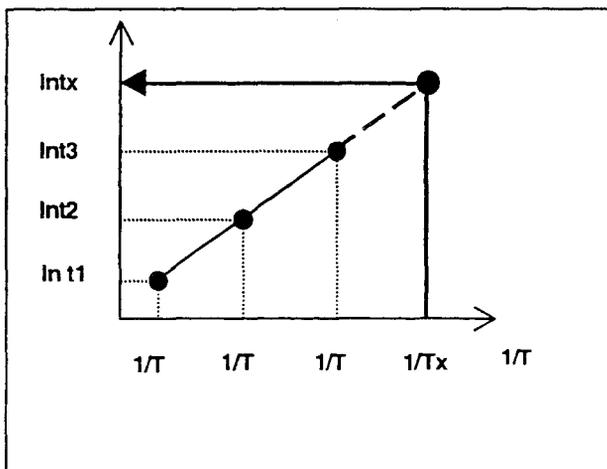


Figure 6-7 : Courbe $(\ln t, T)$: comportement arrhénien où $\ln t$ est proportionnel à E_a / RT (E_a : énergie d'activation, T = température absolue)

De plus dans le cas particulier d'un vieillissement faisant intervenir une contrainte mécanique imposée, il peut être plus intéressant de considérer le modèle de comportement établi par Zhurkov en fluage simple pour des polymères thermoplastiques. Zhurkov considère en effet la rupture des polymères comme un processus cinétique résultant à la fois de variations thermiques et de contraintes mécaniques et explicite ainsi le temps de rupture τ ,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right)$$

, où σ est la contrainte de traction imposée, k la constante de Boltzmann, T la température absolue ; τ_0 , U_0 et γ des constantes déterminant les caractéristiques de résistance du polymère.

Enfin si en toute rigueur le modèle de prévision ne trouve sa validité que dans la vérification de l'expérimentation à long terme, VERDU [VER 84] énonce néanmoins quelques précautions à prendre pour limiter au maximum les probabilités d'échecs et conseille notamment de s'assurer d'une part de l'absence de points de transition (transition vitreuse) dans l'intervalle de température compris entre le domaine d'essai accéléré et la température d'utilisation, et d'autre part de réduire autant que possible l'écart entre les températures d'essai accéléré et celles d'utilisation.

6.2.3.1.2 Principe d'équivalence temps-température

Le principe d'équivalence (ou de superposition) temps-température repose sur le fait qu'une élévation de la température accélérant la réponse viscoélastique du matériau, des essais à court terme à températures élevées peuvent être utilisés pour prédire le comportement à long terme à températures basses. On considère ainsi que l'effet d'une augmentation de la température est équivalent à l'application d'un facteur multiplicatif à l'échelle des temps. L'équivalence temps-température a ainsi initialement été développée dans les années 50 pour les polymères amorphes non renforcés au dessus de la température de transition vitreuse pour l'obtention de la courbe de module d'Young $E(t, T_{\text{constant}}) = f(t)$ et a été étendue en 1978 à la résistance pour les composites à matrice thermodurcissable [YEO 78].

D'autre part ce principe a également été utilisé en intégrant l'effet du vieillissement hydrothermique sur le comportement à long terme de composites. Ainsi certains auteurs ont élargi l'échelle de temps du vieillissement hydrothermique à la température de 100°C de composites tissu de verre/polyester pour permettre la prévision du comportement en immersion aqueuse, exprimé en terme de propriétés mécaniques résiduelles en flexion trois points (fig. 6-8) et de perte de poids du matériau [KAS 96]. L'idée générale consiste donc dans un premier temps à effectuer des expérimentations courtes de durées fixes à températures élevées supérieures à 100°C (partie gauche de la figure) puis d'élargir l'expérimentation pour la température de référence de 100°C en effectuant une translation des différentes courbes isothermes (partie droite de la figure).

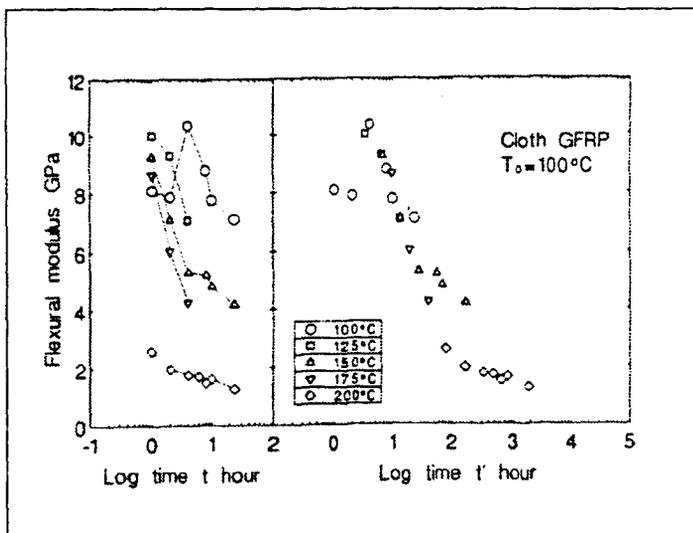


Figure 6-8 : Courbe maîtresse d'évolution du module de flexion trois points au cours du vieillissement hydrothermique à 100°C d'un composite tissu de verre/polyester [KAS 96].

Lors de la translation des données isothermes, le déplacement horizontal permet donc de compenser le changement de l'échelle de temps par un changement de température, mais un déplacement vertical est parfois nécessaire pour tenir compte des variations propres de propriétés subséquentes au changement de la température (**fig. 6-9**). La figure présente ainsi la démarche générale pour obtenir la courbe-maitresse exprimant les variations de module en fonction du temps d'un matériau donné à la température de référence T_0 , les facteurs de déplacement horizontaux et verticaux étant notés respectivement $a_{T_0}(T)$ et $b_{T_0}(T)$.

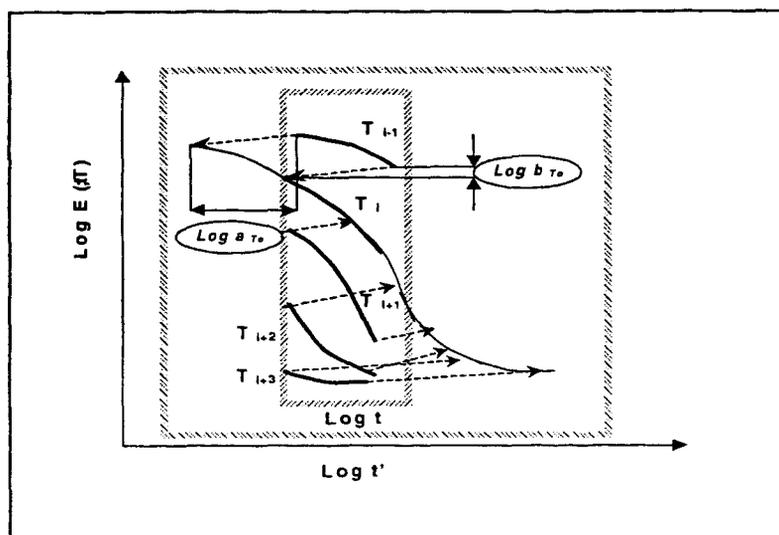


Figure 6-9 : Module de conservation $E'(t ; T)$ à plusieurs températures et courbe-maitresse $E'(t', T_0)$ à la température de référence T_0 .

Le tracé des facteurs de déplacement horizontaux $a_{T_0}(T)$ des isothermes en fonction de la température peut permettre par la suite l'ajustement d'un modèle choisi en fonction des mécanismes dominants en jeu. Ainsi le modèle de William, Landel et Ferry se référant à l'évolution physique du matériau peut être utilisé lorsque des processus purement viscoélastiques prédominent, tandis que le modèle d'Arrhenius (**fig. 6-10**) traduisant plutôt une évolution physico-chimique permet d'associer des phénomènes liés à la viscoélasticité et au vieillissement hydrothermique par exemple.

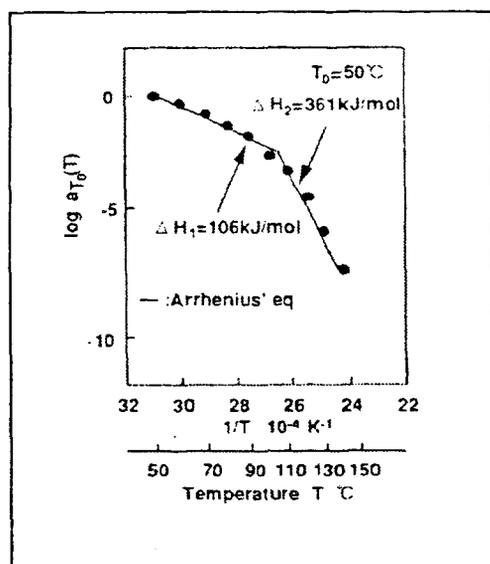


Figure 6-10 : Ajustement de l'évolution des facteurs de déplacements en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius pour le comportement viscoélastique d'une résine époxy [NAK 96].



Comme le montre la **figure 6-10**, l'évolution des facteurs de déplacement en fonction de la température peut permettre ainsi de détecter l'existence de différents mécanismes d'énergie d'activation propre, la température de transition des deux mécanismes étant ici proche de la température de transition vitreuse de la résine époxy.

Afin de prédire le comportement à long terme en fluage sur la base de la courbe de déformation en fonction du temps, le principe d'équivalence temps-température a été élargi en intégrant l'effet de contraintes mécaniques appliquées [GRI 80] : on parle alors de principe de superposition temps-température-contrainte. De la même façon, on considère en effet qu'une élévation du niveau de contrainte mécanique appliqué accélérant la réponse viscoélastique du matériau, des essais de fluage à court terme sous différents niveaux de contraintes peuvent être utilisés pour obtenir le comportement en fluage à long terme sous une contrainte mécanique donnée. Ainsi en intégrant le double effet de la température et des contraintes mécaniques, il est possible de prévoir le comportement à long terme en fluage pour une température et une contrainte donnée.

Notre objectif étant la prévision de durée de vie de structures composites soumises au phénomène de fissuration sous tension, l'idée serait donc d'utiliser le principe de superposition temps-température pour élargir l'échelle de temps des courbes de durée de vie à une température de référence T_0 d'un matériau donné soumis aux actions simultanées d'une contrainte mécanique constante et d'un milieu aqueux (**fig. 6-11**).

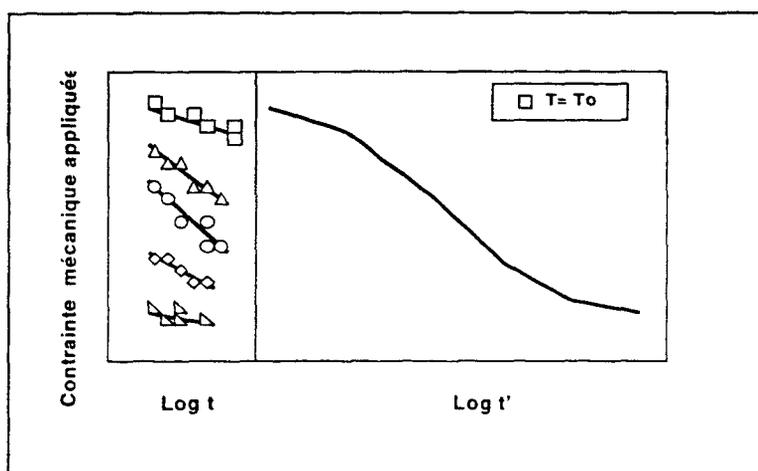


Figure 6-11 : Courbes de durée de vie isothermes et courbe maitresse de durée de vie à la température T_0 d'un matériau donné en fissuration sous tension.

Néanmoins cette application dans le cas de la fissuration sous tension s'avère délicate au regard du fait que l'utilisation du principe de superposition temps-température :

- a été établie dans le domaine des faibles déformations, rendant la transposition au domaine des déformations de rupture discutable,
- est fondée sur une technique subjective purement graphique, susceptible d'être à l'origine de nombreuses incertitudes,
- implique une constance des mécanismes de rupture sur toute l'échelle de température et de contrainte appliquées.

Ont ainsi été explicitées ici deux possibilités, l'une utilisant la courbe (Int,T) et l'autre le principe de superposition temps-température, pour atteindre une échelle de temps inaccessible en temps réel et permettre ainsi de prévoir le comportement à long terme d'une structure donnée.

Leur transposition à l'étude du comportement à long terme de structures composites soumises aux effets couplés de vieillissement mécanique et hydrothermique n'est pas immédiate en raison principalement de la validité de telles démarches garantie pour une constance des mécanismes d'endommagement, non seulement dans l'intervalle de température des essais accélérés, mais aussi dans l'intervalle de température extrapolé et dans l'intervalle de contrainte appliquée.

Ici réside la difficulté majeure des extrapolations et modèles de prévision qui nécessitent une compréhension précise des mécanismes en jeu dans les processus d'endommagement conduisant à la rupture.

6.2.3.2 Application au composite verre/époxy

Les constructeurs de structures composites pour le stockage et le transfert de fluide sont confrontés à une problématique s'articulant autour de deux états divergents :

- le développement croissant vers des applications nouvelles des composites en raison de propriétés attractives telles l'abaissement du poids des structures à performance égale,
- la quasi-absence de données pratiques permettant la prévision du comportement à long terme de structures composites récentes évoluant rapidement en terme de formulation et dont les conditions d'utilisation mettent en jeu les actions couplées d'un milieu plus ou moins agressif, de la température et d'un chargement mécanique susceptibles de générer des ruptures catastrophiques difficilement prévisibles.

L'absence de données de durabilité étant potentiellement pénalisante pour le développement des structures composites, en pratique si le constructeur est conduit à surdimensionner ses pièces pour respecter la durée de vie dictée par l'utilisateur, il reste néanmoins limité en terme d'épaisseur de pièces par des impératifs économiques. Dans ce contexte, l'enjeu du constructeur consiste donc à garantir une durée de vie de la structure composite soumise à un niveau de contrainte maximal, correspondant d'une part à une charge nominale donnée et liée d'autre part aux dimensions de la structure composite.

Ainsi, le constructeur étant limité en temps pour résoudre cette problématique, des méthodes d'extrapolation basées , on l'a vu, sur l'accélération des processus

d'endommagement sont disponibles pour accéder plus rapidement à la durée de vie de la structure composite dans les conditions réelles de sa mise en service. Néanmoins l'utilisation rigoureuse de telles méthodes nécessitant la constance des mécanismes d'endommagements, dans le cas d'un vieillissement hydrothermique et mécanique à contrainte imposée il s'avère alors indispensable de s'assurer que pour le niveau de contrainte mécanique considéré un seul mode d'endommagement puisse être garanti de manière non ambiguë non seulement dans l'intervalle de température des essais dits accélérés mais aussi pour la température extrapolée.

Or l'étude du comportement du composite verre/époxy, soumis aux actions couplées d'un environnement hydrothermique à 40, 60, 70, 82 et 90°C et d'une contrainte mécanique permanente, a révélé pour chaque température l'existence de trois régimes liés au mécanisme d'endommagement selon le niveau de la contrainte mécanique imposée. En conséquence en l'absence de connaissance approfondie des modifications de mécanismes d'endommagement engendrées par élévation de la température et du niveau de contrainte mécanique appliquée, l'extrapolation du comportement à long terme est vouée à un échec certain.

On réalise ainsi toute l'ambiguïté des méthodes de prévision du comportement à long terme basées sur l'accélération des phénomènes en jeu, dont l'intérêt premier est de résoudre la difficulté des programmes expérimentaux longs et coûteux, mais dont l'utilisation rigoureuse exige néanmoins la réalisation d'un vaste panel d'essais accélérés nécessaire à l'identification précise des mécanismes impliqués. En terme de prévision du comportement à long terme de structures composites dont les conditions d'utilisation mettent en jeu les actions couplées d'un environnement aqueux, de la température et d'un chargement mécanique permanent, l'application de telles méthodes de prévision, loin d'être immédiate, nécessite donc un investissement en temps lourd, susceptible de constituer un frein dans le contexte économique du constructeur de structures composites.

Malgré ce contexte peu favorable, sur la base des connaissances acquises en terme de comportement en fissuration sous tension du composite verre/époxy, une discussion peut être néanmoins engagée pour évaluer dans quelle mesure les méthodes d'extrapolation, précédemment explicitées (§ 6.2.3.1.), sont applicables à la prédiction du comportement à long terme d'une structure composite donnée soumise aux interactions complexes d'un vieillissement hydrothermique et mécanique.

Ainsi, dans l'état actuel des expérimentations réalisées et en l'absence de courbes de durée de vie isothermes pour lesquelles un seul mode d'endommagement est garanti, nous n'avons pas retenu l'extrapolation à partir du principe d'équivalence temps-température dont l'utilisation reste pour le moins délicate, une telle méthode d'extrapolation étant, d'une part, établie dans le domaine des faibles déformations et, d'autre part, fondée sur une technique subjective purement graphique susceptible d'être à l'origine de nombreuses incertitudes.

En ce qui concerne l'extrapolation à partir de la courbe $(\ln t, T)$, nous rappelons qu'elle ne peut être effectuée qu'à partir d'un intervalle de température élevées pour lesquelles :

- le vieillissement hydrothermique effectué sous la contrainte mécanique considérée engendre un seul mode d'endommagement du matériau (fig. 6-12),
- l'écart avec la température de mise en service est réduit,
- aucun point de transition ne peut être associé.

Ainsi dans le cas du composite verre/époxy non ensimé, la température de 90°C peut constituer un point de transition au regard de la proximité de la température de transition vitreuse à 111°C, le comportement initialement de nature fragile aux températures basses évoluant vers un comportement de type viscoélastique avec seuil à partir de 90°C lors des caractérisations mécaniques de flexion trois points (§5.2.3).

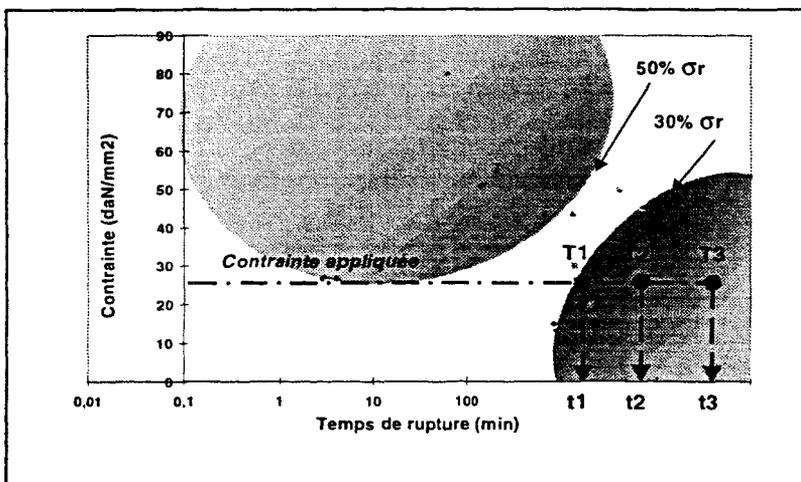


Figure 6-12 : Méthode d'extrapolation du comportement à partir de la courbe $(\ln t, T)$: choix des températures des essais accélérés.

Sur la base de la courbe $(\ln t, T)$ établie en respect des impératifs précédemment explicités, la difficulté majeure réside dans la recherche d'un modèle de comportement qui rende compte effectivement de la cinétique d'évolution des processus de rupture complexes impliqués dans le vieillissement de fissuration sous tension. En d'autres termes, l'obtention d'une bonne corrélation entre les données expérimentales de la courbe $(\ln t, T)$ d'une part et un modèle de comportement de définition simple d'autre part peut-elle suffire à elle seule pour garantir de manière absolue la validité physique du modèle en question ?

En ce sens, l'expérience acquise en terme de comportement du composite verre/époxy non ensimé permet d'apporter certains éléments de réponse. Ainsi le profil d'endurance thermique établi pour différents niveaux de contrainte mécanique appliquée (fig. 6-13) fait nettement apparaître, compte tenu de l'absence de mécanismes d'endommagement constants sur l'intervalle de température étudié, que bien qu'applicable mathématiquement, le modèle de Zhurkov ne semble pas pouvoir être considéré avec certitude comme loi physique d'évolution des processus de rupture du composite verre/époxy non ensimé.

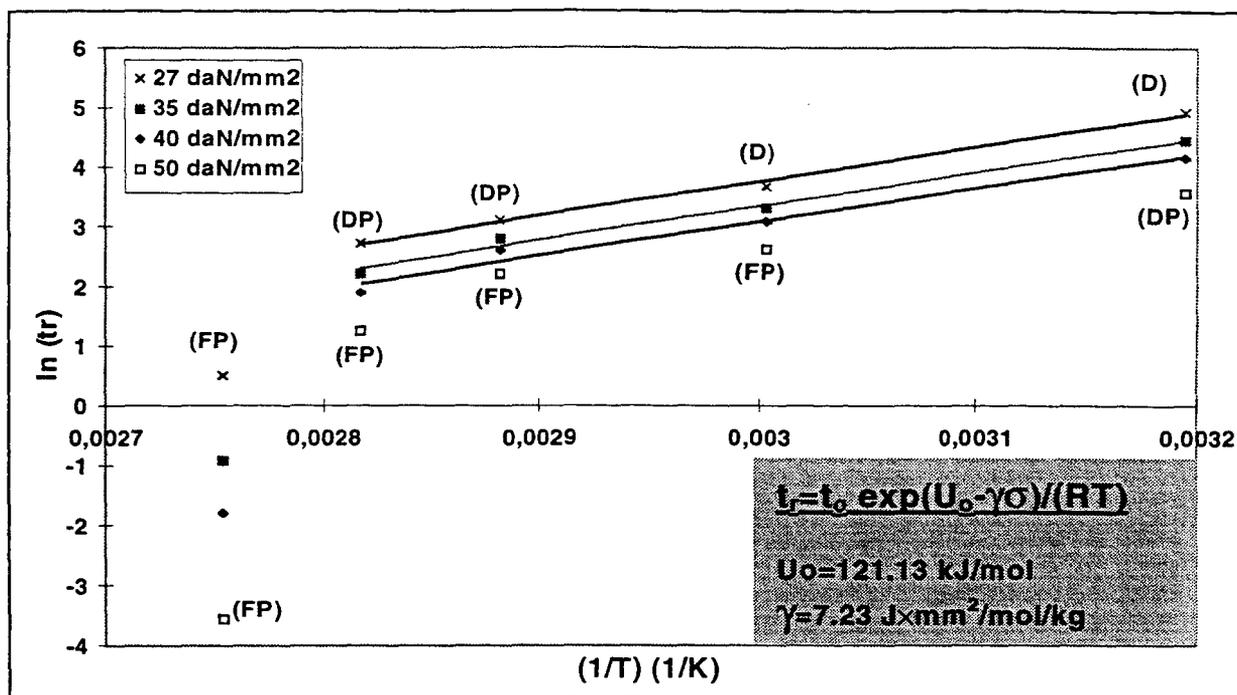


Figure 6-13 : Courbe $(\ln t_r, T)$ du composite verre/époxy non ensimé sous vieillissement hydrothermique et mécanique à différents niveaux de contrainte mécanique imposée et application du modèle de comportement de Zhurkov.

Dans l'état actuel de nos connaissances et des expérimentations réalisées, il semble donc prématuré et hasardeux d'extrapoler le comportement à long terme du composite verre/époxy non ensimé à partir du modèle de Zhurkov certes ajustable mathématiquement aux données expérimentales dans l'intervalle de température étudié des essais accélérés, aucune certitude fondée n'ayant pu néanmoins établir qu'une telle loi puisse décrire véritablement la cinétique complexe des processus de rupture.

Si l'accélération des processus de rupture par élévation de la température et/ou du niveau de contrainte mécanique constitue une alternative séduisante par rapport aux programmes expérimentaux longs et coûteux, les différentes méthodes d'extrapolation du comportement à long terme sur la base de telles accélérations doivent être appliquées avec extrême prudence, celles-ci exigeant la connaissance précise des mécanismes d'endommagements en jeu.

Enfin le phénomène de fissuration sous tension mettant en jeu l'interaction complexe d'endommagements mécanique et hydrothermique, la difficulté majeure des méthodes d'extrapolation réside dans la recherche d'un modèle de comportement représentatif au sens physique de l'évolution des processus impliqués.

7. CONCLUSION GENERALE

L'analyse de la littérature scientifique et technique a montré des insuffisances en terme de compréhension des mécanismes d'endommagement impliqués dans le vieillissement de structures composites verre/résine dont les conditions d'utilisation mettent en jeu les effets couplés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique permanent. A l'origine de ruptures catastrophiques et imprévisibles de structures composites, de telles interactions restent néanmoins mal maîtrisées, encore à l'heure actuelle, en raison principalement :

- de l'influence significative de nombreux paramètres liés à la nature des matériaux, tels le type de renfort et de matrice, la qualité de l'interface fibre-matrice, la présence de défauts de structure...,
- des programmes expérimentaux longs et coûteux, que nécessite l'étude du phénomène de fissuration sous tension, et pour lesquels l'évolution rapide des structures composites en terme de formulation constitue un frein.

Ainsi l'absence de compréhension des processus de rupture sous les actions simultanées d'un vieillissement hydrothermique et mécanique étant pénalisante pour le développement des structures composites, la prévision du comportement à long terme sur la base de l'accélération des mécanismes d'endommagement est la seule alternative actuellement considérée.

Dans ce contexte et en respect des réalités industrielles des constructeurs de structures composites pour le stockage et le transfert de fluide, deux familles de matériaux ont été considérées : un composite unidirectionnel et bidirectionnel à matrice vinylester renforcée fibres de verre à différents niveaux de post-cuisson d'une part et d'autre part un composite unidirectionnel à matrice époxy renforcée de fibres de verre à différentes qualités interfaciales. Loin de résider dans la comparaison des performances à long terme, le choix de ces matériaux constitue davantage le point de départ du programme expérimental s'organisant autour des effets séparés et couplés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique permanent sur la déformabilité et la ténacité à long terme de composites verre/résine, et ce, en mettant l'accent sur l'influence de la post-cuisson, de la qualité interfaciale, du mode et du niveau de chargement mécanique et de la température.

L'analyse des effets d'un vieillissement hydrothermique (60 et 90°C) a donc fait ressortir :

- pour le composite verre/vinylester, la nécessité d'introduire l'opération de post-cuisson au cycle de mise en oeuvre du matériau, compte tenu de l'influence

significative sur la durabilité de l'ensemble des défauts de structure inhérents au réseau hétérogène, incomplet et non stabilisé de la matrice vinylester non post-cuite,

- pour le composite verre/époxy, le rôle important d'un ensimage spécifique époxy dans la rétention des propriétés d'amorçage et de propagation de fissures de la structure composite en immersion aqueuse.

Pour l'étude du vieillissement hydrothermique sous chargement mécanique permanent, deux démarches ont été adoptées consistant à :

- soumettre des matériaux composites à un vieillissement hydrothermique et mécanique à déformation imposée de durée donnée pour analyser et comprendre les mécanismes structuraux responsables des éventuelles modifications de performances mécaniques, en terme de propriétés mécaniques en flexion trois points d'une part et de propriétés d'amorçage de fissure d'autre part.
- développer un vaste panel d'essais de vieillissement hydrothermique et mécanique à contrainte imposée en mettant l'accent sur l'influence de la température, du niveau de contrainte mécanique, de la qualité interfaciale et de la post-cuisson, l'objectif final résidant néanmoins dans la prévision de la durée de vie d'une structure composite soumise au phénomène de fissuration sous tension pour une température et une contrainte mécanique donnée.

Dans un premier temps, le bilan des comportements observés concernant les effets couplés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique permanent a mis en évidence :

- la présence d'une interaction complexe des vieillissements mécanique et hydrothermique ne pouvant être prédite par la seule connaissance des effets mécanique et hydrothermique séparés,
- la lenteur des processus d'endommagement impliqués dans le vieillissement hydrothermique et mécanique à déformation imposée rendant délicate voire inutile l'approche prévisionnelle de la durabilité des composites verre/résine dans les conditions de leur mise en service,
- la réduction catastrophique de la durée de vie du composite verre/vinylester en l'absence de post-cuisson, la présence d'une structure hétérogène partiellement réticulée étant à l'origine de modifications des processus d'endommagement,
- les améliorations significatives de résistance à la fissuration engendrées en présence d'ensimage spécifique époxy au sein du composite verre/époxy,
- l'influence de la température et du niveau de contrainte mécanique, paramètres susceptibles d'engendrer des modifications de processus d'endommagement.

Enfin, sur la base des essais de fissuration sous tension à contrainte mécanique imposée du composite verre/époxy constituant une source d'informations mieux adaptée au

cadre restrictif de tout programme de recherche, l'étude des processus de rupture a permis d'isoler l'existence de mécanismes d'endommagement dominant dans l'intervalle de température étudié (40, 60, 70, 82 et 90°C) et selon le niveau de contrainte mécanique appliquée. Ainsi relativement à chaque température de vieillissement en fissuration sous tension, l'application d'une contrainte mécanique approximativement :

- supérieure à 50% de la contrainte à la rupture instantanée engendre une ruine rapide de nature franche en flexion significative de la prépondérance des processus d'endommagement mécanique,
- inférieure à 30% de la contrainte à la rupture instantanée s'accompagne de processus d'endommagement de cinétique plus lente fortement liés au vieillissement hydrothermique auquel une rupture en délaminage est associée.

Dans le contexte des industriels du génie chimique et nucléaire, la problématique consistant à garantir une durée de vie de leur structure composite soumise à un environnement hydrothermique et un niveau de contrainte maximum, l'alternative séduisante de l'extrapolation du comportement à long terme à partir de l'accélération des processus de rupture par élévation de la température et/ou du niveau de contrainte doit être en conséquence considérée avec prudence.

En conclusion, quant au développement possible de ce travail, il peut être envisagé :

- d'approfondir la connaissance du comportement à long terme des structures composites verre/vinylester compte tenu des incertitudes soulevées concernant la structure réelle du réseau vinylester et les mécanismes impliqués dans la post-cuisson d'une part, et des réductions catastrophiques de durée de vie observées en l'absence de post-cuisson sous les effets couplés d'un environnement hydrothermique et d'un chargement mécanique permanent d'autre part,
- de poursuivre l'étude de modélisation du comportement à long terme de structures verre/résine sur la base des connaissances acquises concernant l'existence de mécanismes d'endommagement dominant, en conservant l'objectif de mettre à la disposition des industriels des outils de conception pratiques et réalistes pour leur permettre de déterminer au mieux la durée de vie de leur structures composites dans leurs conditions d'utilisation et de mise en oeuvre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [API 81] APICELLA A., NICOLAIS L., *Ind. Engineering Science*, vol 20, (1981), n° 138.
- [ARG 80] ARGAWAL, BROUTMAN, *Analysis and Performance of fiber composites*, (1980).
- [ASH 69] ASHBEE K.H.G., WYATT R.C., *Proc. Roy. Soc. A.*, vol A 312, (1969), page 553 à 564.
- [ASP 97] ASP, *Proceedings of ICCM-11, volume II : Fatigue, Fracture and Ceramic Matrix Composites*, Australie, (14 et 18 juillet 1997), page 322 à 331.
- [AVE 82] AVESTON J., SILLWOOD J.M., *Journal of Materials Science*, vol 17, (1982), page 3491 à 3498.
- [BAN 95] BANK L.C., GENTRY T.R., BARKATT A., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol 14, (1995), page 559 à 587.
- [BAS 74] BASCOM W.D., *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, Academic Press, (1974), page 79 à 108.
- [BEN 80] BENZEGGAGH M.L., *Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites : Exemple de la rupture par délaminage d'un stratifié*, Thèse de Docteur-Ingénieur, UTCompiègne (1980).
- [BLE 89] BLEDZKI, EHRENSTEIN, SCHIEMANN, *Kunststoffe 79*, Hansers Publishers, (1989), page 416 à 425.
- [BOU 81] BOUDREAU, *Printed Circuit World Conv., session 4A Munich, Germany*, (1981).
- [BOU 93] BOURBAN P.E., *Thèse n°1148*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1993.
- [BRO 81] BROUTELLES, *Vieillissement des composites à base de résine époxydes*, Etude bibliographique, (1981).
- [BRU 78] BRUELLER D.S., *Polymer Engineering Science*, vol 8, (1978).
- [BUC 98] BUCK S.E. et al, *Journal of Composite Materials*, vol 32, (1998), n°9.
- [BUN 83] BUNSELL A.R., *L'absorption d'eau par les matériaux à matrice organique*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1983).

- [CHA 93] CHATEAUMINOIS A., CHABERT B., SOULIER J.P., VINCENT L., *Composites*, vol 24, (1993), n° 7, page 547 à 555.
- [CHA 97] CHATEAUMINOIS A., Conférence « Vieillissement des matériaux composites à matrice organique », CNIT La Défense, (25 avril 1997).
- [CHE 93] CHENG T.H., JONES F.R., WANG D., *Composites Science and Technology*, vol 48, (1993), n° 1, page 89 à 96.
- [CHI 95] CHIOU P., BRADLEY W.L., vol 26, n°12 , page 869 à 876.
- [COLL 78] COLLINS H.H., *Plastic Rubber* , vol 3 (1978), n°1, page 6 à 10.
- [CRA 85] CRANK J., *The Mathematics of Diffusion* , 2nd Ed Clarendon Press, Londres, (1985).
- [DAV 93] DAVIES P., RANNOU F., Durability of composite materials in a marine environment, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Volume VI, Madrid (1993), page 308 à 315.
- [DEN 93] DE' NEVE B.,SHANAHAN M.E.R., *Polymer*, vol 34, (1993), n° 24, page 5099 à 5105.
- [DIB 89] DIBENETTO, LEX, *Polymer Engineering and Science*, vol 29, (1989) n°8, page 543 à 555.
- [DON 82] DONALD A.M., KRAMER E.J., *Journal of Materials Science*, Vol 17,(1982).
- [DOW] BIRCH-KISBENYI M, HARRISON D. et al, *The effect of post-cure on environmental stress-corrosion of vinylester laminates and gelcoat layers*, Doaw chemical Europe, Horgen, Switzerland.
- [DRO 69] DROSTE D.H., DIBENEDETTO A.T., *Journal of applied Polymer Science*,vol 13, (1969).
- [DRO 91] DROWN E.K., AL MOUSSAVI H., DRZAL L.T., *Journal of Adhesion Science & Technology*, vol 5, (1991), n° 10, page 865 à 881.
- [ERA 59] ERATH E.H., SPUR R.A., *Journal of Polymer Science*, vol 35, (1959), page 391 à 399.
- [ERI 64] ERICKSON, VOLPE, COOPER, *Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div.*, 19th section, 21-A, (1964).
- [FUJ 94] FUJII Y., MRAKAMI A., KATO K., YOSHIKI T., MAEKAWA Z.,HAMADA H., *Journal of materials science*, vol 29, (1994), n° 16, page 4279 à 4285.

- [GAN 92] GANEM M., Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylester, *Thèse de Docteur 3ème cycle*, ENSAM, (1992).
- [GHO 93] GHORBEL I., VALENTIN D., *Polymer Composites*, vol 4, (1993), n°4, page 324 à 334.
- [GRI 80] GRIFFITH W.I. et al, "The accelerated characterization of viscoelastic composite materials", VPI&SU REP, VPI-E-80-15, Avril 1980.
- [GRI 80] GRIFFITH T.H., MORRIS D.H., BRINSON H.F., "The Accelerated Characterization of Viscoelastic Composites", VOI-E-80-18, Juillet 1980.
- [HEN 74] HENRY F., *Polymer Engineering Science*, vol 8, (1974).
- [HER 80] HERTZBERG R.W., MANSON J.A., *Fatigue of Engineering Plastics*, Academic Press, (1980).
- [HER 90] HERBEAUX-MOURIN M., Etude de l'influence de l'interface sur le comportement mécanique à long terme de tubes en composites verre/époxy soumis à une pression interne, *Thèse de Docteur 3ème cycle*, USTLille Flandres Artois, (1990).
- [HIN 88] HINE P.J. et al, *Composite Science and technology*, vol 33, (1988), page 35 à 71.
- [HOG 80] HOGG P.J., HULL D., *Metal. Science*, vol 14, (1980).
- [HOG 90] HOGG P.J., *Composite Science and Technology*, vol 38, (1990), page 23 à 42.
- [HOJ 91] HOJO H., TSUDA K., OGASAWARA K., *Advanced Composite Materials*, vol 1, (1991), n° 1, page 55 à 67.
- [HUL 82] HULL, HOGG, *Proc. 13th Reinf. Plast. Congr.*, Brighton, UK, (1982).
- [HUL 87] HULL D., PRICE J.N., *Composite Science and Technology*, vol 28, (1987), page 193 à 210.
- [ISH 74] ISHAI O., TDM 74-08, Technical Research and Development Foundation Ltd, Technion, (1974).
- [ISH 78] ISHIDA, KOENIG J.L., *Journal of Colloid Interface Science*, vol 64, (1978), page 555 à 564.
- [JAC 89] JACQUEMET R., Etude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester/verre E en milieu marin, *Thèse de Docteur 3ème cycle*, Université de Nancy, (1989).
- [JON 83] JONES F.R, ROCK J.W., BAILEY J.E., *Journal of Materials Science*, vol 18, (1983), page 1059 à 1071.

- [KAS 96] KASAMORI M. et al, *Progress in Durability of Composites Systems*, Cardon, Fukuda & Reifsnider (eds), 1996 Balkema, page 273 à 277.
- [KAD 94] EL KADI H., ELLYIN F., *Composites*, vol 25, (1994), n° 10, page 917 à 924.
- [KNO 82] KNOX C.E, *Handbook of Composites*, Ed. G. Lubin, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1982).
- [KOT 97] KOTAKI M., HAMADA H., *Composites*, vol 28A, (1997), page 257 à 266.
- [KRA 93] KRAWCZAK P., Etude de la contribution de l'interface fibre-matrice à la cohésion de composites à matrice organique et fibres de verre, *Thèse de Docteur 3ème cycle*, USTLille, (1993).
- [LAG 91] LAGRANGE, *Durability of Polymer based composite systems for structural applications*, Publ. Cardon et Verchery, Elsevier Applied Science, (1991) page 385 à 392.
- [LAI 63] LAIRD, NELSON, *Proc. SPI Conf. Reinf. Plast. Div.*, 18th section, 20-D, (1963).
- [LAK 88] LAKSIMI A., CHERFAOUI M., Endommagement et rupture par délaminage dans un composite verre/époxy sous sollicitations monotones et cycliques, *Matériaux et Techniques*, (88), page 23 à 30.
- [LAU 76] LAUNIKITIS B.M., *31st Annual Technical Conference*, (1976), Reinforced Plastics, The Society of the Plastics Industry.
- [LEE 77] LEE B.L.L., MELSEN L.E., *Polymer Phys. Ed.*, vol 15, (1984), n° 683.
- [LEE 92] LEE S.M., Influence of fiber-matrix interfacial adhesion on composite fracture behaviour, *Composite Science and Technology*, 43 (1992), page 317 à 327.
- [LEE 92] LEE S.B., ROCKETT T.J., HOFFMAN, *Polymer*, vol 33, (1992), n°17, page 3691 à 3697.
- [LEL 94] LE LAY F., HOARAU P.A., Effets du vieillissement hydrothermique sur les propriétés de composites verre/résine vinylester, *Compte-rendu des 9èmes NJC*, (22 et 24 nov 1994), vol1, page 361 à 370.
- [LIA 89] LIAO Y.T., *Polymer Composites*, vol 10, (1989), n° 6, page 424 à 428.
- [LUC 93] LUCAS J.P., ZHOU J., Moisture absorption effects on delamination fracture mechanisms of carbon fiber polymeric matrix composites, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Volume V, Madrid (1993), page 633 à 641.
- [MAD 92] MADHUKAR MS, DRZAL L.T., Fiber-matrix adhesion and its effect on composite mechanical properties : IV mode I and mode II fracture toughness of

graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, vol 26, (1992), n°7, page 936 à 968.

[MAN 78] MANDELL J.F., Origin of moisture effects on crack propagation in composites, *33rd Annual Technical Conference*, The Society of the Plastics Industry (SPI), (1978), Session 22-F.

[MAR 82] MARSHAU G.P., KISBENYI, HARRISON, *Reinforced Plastics*, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Paper 9D, 37th Annual Conference, (1982).

[MAR 85] MAROM, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers, Ed. Comyn, (1985).

[MAR 90] MARZI T., SCHROEDER U., HEB M., *MRS Symposium Proceedings*, 170, Materials Research Society, Pittsburg, (1990), page 123 à 127.

[MEH 77] MEHTA B.S. et al, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 21, (1977), page 3111 à 3127.

[MEN 74] MENGES, Verarbeitungs und Umgebungseinflüsse auf die Kritische Dehnung von Kunststoffen, *Kunststoffe* 64, (1974).

[MEN 79] MENGES G., The influence of corrosive media on the behaviour of glass fiber reinforced composite, *Congrès International Lyon*, (11-14 septembere 1979).

[MEN 96] MENSITIERI G. Et al, *Progress in Durability Analysis of Composites Systems*, CARDON, FUKUDA ET REIFSNIDER eds, (1996), Rotterdam, page 249 à 258.

[MIJ 83] MIJOVIC J., *Polymer Composites*, vol 4, (1983), n° 1, page 73 à 80.

[MOR 90] MORCHAT RM et al, Effect of postcure and antimony trioxide addition on the glass transition temperature of polyester and vinylester resin systems, DREA-TM-90/208, *Technical Memo*, NP 26, DP, (dec 1990).

[MOR 94] MORTAIGNE, *9ème JNC*, Publ. Favre et Vautrin, (22-24 novembre 1994), page 53 à 63.

[MOR 96] MORII T, IKUTA N., *International Conference on Composite Interfaces.*, ICCI-VI, Israel, (5-8may 1996).

[NAK 96] NAKADA M., MIYANO Y., KIMURA T., *Progress in Durability of Composites System*, Cardon, Fukuda & Reifsnider (eds), 1996 Balkema, Rotterdam, page 189 à 195.

[NET 85] NETRAVALI A.N, FORNES R.E., *Journal of Applied Polymer Science*, vol 30, (1985), page 1573 à 1578.

[NOB 83] NOBLE B., HARRIS S.J., OWEN M.J., *Journal of Material Science*, vol 18, (1983).

- [NOR 79] NORWOOD L.S, FAREBROTHER T., *Symposium on Reinforced Plastics in Anticorrosion Applications*, Glasgow, Paper 8, (sept. 1979).
- [PAB 80] PABIOT J., Influence des contraintes mécaniques sur le vieillissement des polymères en milieu liquide, *4ème Journée d'Etude du Vieillissement des Polymères*, BANDOL, (1980).
- [PAB 81] PABIOT J., Influence des contraintes mécaniques sur le vieillissement des polymères en milieu liquide, *Matériaux techniques*, (dec 1981).
- [PAB 92] PABIOT J., KRAWCZAK P., *Proceedings Conf. Verbundwerk'92*, D13, Wiesbaden Allemagne, (Juin 1992).
- [PER 95] PERREUX, *9ème JNC*, Publ. Favre et Vautrin, (22-24 novembre 1994), page 331 à 339.
- [PHI 83] PHILLIPS, *Composites*, vol 14, (1983), page 270 à 275.
- [PLU 63] PLUEDDEMANN E., *Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div.*, 18th section, 20-C, (1963).
- [PRI 80] PRITCHARD G. et al, *Developments in reinforced plastics*, 1-Resin matrix aspects, Applied Science Publishers LTD, London, 1980.
- [PRI 83] PRICE J.N., HULL D., *Journal of Materials Science*, vol 18, (1989), page 2798 à 2810.
- [PRI 87] PRICE J.N., HULL D., *Composite Science Technology*, vol 28, (1987).
- [PRI 89] PRICE J.N., Stress corrosion cracking in glass reinforced composites, Fractography and failure mechanisms of polymers and composites, Ed A.C. ROULIN-MOLONEY, Elsevier Science Publishers Ltd, (1989).
- [QIN 97] QING-DUN ZENG, ZHI-LI WANG, LING LING, *Composite Science and Technology*, vol 57, (1997), page 129 à 135.
- [ROG 82] ROGALLA D.G., Ein Betrag zur Erklärung der Spannungsrisbildung bei Kunststoffen, IKV 82, (1982).
- [SAL 97] SALMON L., Etude de la dégradation hydrolytique de l'interface fibre-matrice dans les matériaux composites fibres de verre/résine époxy, *Thèse de 3ème cycle*, ENSAM, 1997.
- [SEF 83] SEFERIS, NICOLAIS et al, *The role of the polymeric matrix in the processing and structural properties of composites materials*, edition Seferis, Plenum Press, 1983.

- [SEL 93] SELZER R., FRIEDRICH K., Effects of water up-take on interlaminar fracture properties of various fiber/epoxy composites, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Volume V, Madrid (1993), page 875 à 881.
- [SIH 73] SIH G.C, HUANG S.L., CHEN E.P., *Fracture mechanics of plastic fiber composites*, ASME, 73-DE-20, (1973), page 1 à 12.
- [SCH 66] SCHMITZ G.K., METCALFE A.G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol 5, (1966), page 1 à 8.
- [SCH 67] SCHRADER, LERNER M.E., D'ORIA, *Modern Plastics*, vol 45, (1967), n° 195.
- [SCH 94] SCHUTTE C.L., *Materials Science and Technology*, vol 13, (1994), n° 7, page 265 à 318.
- [SHE 86] SHEARD P.A., JONES F., *Fibre Reinforced Composites*, Imech, London, (1986), page 63 à 68.
- [SPA 87] SPAUDE R., KAISER T., *Kunststoffe 77*, vol 11, (1987), page 21 à 23.
- [SPR 88] SPRINGER G.S., *Environmental effects in Environmental Effects on Composite Materials*, vol 3, ed Lancaster, Technomic Pub, 1988, page 1 à 34.
- [STA 68] STARK, JOHANNSON, VOGEL, *Journal of Phys. Chem.*, vol 72, (1968), n°2750.
- [SUN 82] SUNG N.H., KAUL A., CHIN I., *Polymer Engineering Science*, vol 22, (1982), page 637 à 644.
- [TAL 87] TALJERA R., *Fatigue of composite materials*, Technomic Publishing CO, INC, (1987).
- [TEJ 88] TEJRAJ M. AMINABHAVI, *Journal of Applied Polymer and Science*, vol 35, (1988), page 1251 à 1256.
- [THE 87] THEOCARIS, *The Mesophase Concept in Composites*, Springer-Verlag, Berlin, (1987).
- [THO 95] THOMASON J.L., *Composites*, vol 26, (1995), n° 7, page 477 à 485.
- [TUT 96] TUTTLE M.E., *Progress in Durability Analysis of Composite System*, Cardon, Fukuda & reifsnider (eds) , (1996), Balkema, Rotterdam, page 169 à 176.
- [VAN 66] VANDERBELT, *SPE 22nd ANTEC 23-1*, (1966).
- [VAN 91] Van DEN ENDE A.M., VAN DEN OLDER A., *Proceedings of the International Colloquium, Bruxelles*, Ed. Cardon et Verchery, Elsevier Applied Science, London et New York, (1991).

- [VAL 93] VALENTIN D., GHORBEL I., *Polymer Composites*, **vol14**, (1993), page 324 à 334.
- [VAU 72] VAUGHAN D.J., MAC PHERSON E.L., *27th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics*, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry.
- [VAU 84] VAUGHAN D.J., PEEK R.C., CREECH M.H., *39th Annual Conference, The Society of the Plastics Industry*, (16-19 janvier 1984).
- [VAU 96] VAUTHIER, *Progress in Durability Analysis of Composites Systems*, Publ. Cardon et Fukuda et Reifsnider, (1996), page 159 à 165.
- [VER 84] VERDU J., *Vieillissement des plastiques*, AFNOR Technique, (1984).
- [VER 83] VERDU J., *Effet de l'eau*, *Science de l'ingénieur*, A-3150,(1983).
- [VER 97] VERDU J., *Conférence « Vieillissement des matériaux composites à matrice organique »*, CNIT La Défense, (25 avril 1997).
- [VER 98] VERDU J., *communication personnelle*, (1998).
- [WAN 90] WANG J.Z. et al, *Experimental techniques to measure fiber and composites response to transient moisture exposure*, *Proceedings*, (1990), Spring conference, Albuquerque, NM.
- [WIM 89] WIMOLKIATISAK A.S., BELL J.P., *Polymer Composites*, **vol 10**, (1989), page 162 à 172.
- [WOO 88] WOO, PIGGOTT, *Journal of Composite Materials*, **vol 10**, (1988), n°20.
- [WOO 95] WOOD J.R., BADER M.G., *Proceedings of the Tenth International Conference on Composite Materials*, August 14th-18th, Canada, 1995.
- [WRI 83] WRIGHT D.C., GOTHAM K.V., *Polymer Engineering and Science*, **vol 8**, (1983).
- [WU 68] WU E., *Fracture mechanics of anisotropic plates*, *Composite materials*, **Vol 1** (1968), page 20 à 43.
- [WYA 69] *Proc. Roy. Soc.*, **vol A 312**, (1969), page 553 à 564.
- [YAM 80] YAMINI S., YOUNG R.J., *Journal of Materials Science*, **Vol 15**, (1980).
- [YEO 78] YEOW Y.T. et al, *"The time-Temperature Behavior of a Unidirectional Graphite/Epoxy Composite"*, (février 1978), VPI-E-78-4.
- [ZIS 63] ZISMAN W.A., *Ind. Eng.Chem.*, **vol 35**, (1963), n°10.

[ZHO 95] ZHOU J., LUCAS J., *Composites Science and Technology*, vol 53, (1995), page 57 à 64.

[ZHU 66] ZHURKOV S.N., TOMASHEVSKY, *Physical Basis of Yield and Fracture, Conference Proceedings, Oxford*, (1966).

