

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université MOULOUD MAMMERRI de Tizi Ouzou

Faculté du génie de la construction

Département du génie mécanique



MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE EN SCIENCES DES MATERIAUX

Etude des propriétés mécaniques et chimiques d'un stratifié composé de  
«Gelcoat+ Mat de  $300\text{g/m}^2$  +Taffetas de  $800\text{g/m}^2$  +Mat  $450\text{g/m}^2$  + recyclé»

Présenté par : Berdjane Dihia

Dirigé par : Zazi Nacer

## Dédicaces

A ma mère, et a tout ceux que j'aime et qui m'aiment.

## **Remerciement**

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mon stage.

## Table des matières

I. Bibliographie :	9
I.1.GENERALITE SUR LES COMPOSITES :	9
I.1.1 DEFINITION :	9
I.1.2 Classification DES COMPOSITES :	10
I.1.2.1 Classification suivant la forme des constituants	10
I.1.2.1.1 Composites à fibres	10
I.1.2.1.2 Composites à particules	10
I.1.2.2 Classification suivant la nature des constituants	10
I.1.3 Les constituants des matériaux composites :	11
I.1.3.1 La matrice :	11
I.1.3.1.1 les résines :	12
I.1.3.1.1.1 Les résines thermodurcissables :	12
I.1.3.2 Les renforts :	13
I.1.3.2.1 les fibres de verre :	14
I.1.3.3 L'interface :	15
I.1.3.4 Les charges et les additifs:	15
I.1.3.4.1 les charges renforçantes :	16
I.1.3.4.2 Les charges non renforçantes :	16
I.1.3.4.3 Les charges ignifugeantes :	16
I.1.3.4.4 Les additifs :	16
I.1.4 architecture des matériaux composites :	17
I.1.4.1 Monocouches :	17
I.1.4.2 Stratifiés :	17
I.1.4.3 Sandwichs :	19
I.1.5 Procédé d'élaboration :	20
I.1.5.1 Le moulage au contact :	20
I.1.5.1.1 avantages :	21
Chapitre II : dégradation des matériaux composites à matrice polymère	23
II.1 Introduction :	23
II .2 vieillissements :	23
II.2.1 Vieillissement physique :	23
II.2.2 Le vieillissement sans transfert de masse :	24

II.2.2.1 Le vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :	24
II.2.2.2 Autres processus de vieillissement sans transfert de masse :	24
II.1.2 Vieillissement par absorption de solvant :	25
II.2.2.3 Vieillissement par migration d'adjuvants	25
II.2.2.4 Vieillissement chimique :	26
II.2.2.4.1 Le vieillissement thermochimique	26
II.2.2.4.2 Le vieillissement photochimique	26
II.2.2.5 Le vieillissement hydrolytique :	26
II.2.2.6 Le vieillissement radiochimique :	27
II.2.2.7 processus de vieillissement chimique :	27
II.2.2.7.1 Les coupures statistiques des chaînes:	27
II.2.2.7.2 La réticulation:	28
II.2.2.7.3 Les réactions de dépolymérisation	28
II.2.2.7.4 Les réactions conservant le squelette macromoléculaire:	29
II.3 Quelques mécanismes de vieillissement des polymères et composites :	29
II.3.1 Le vieillissement photochimique :	30
II.3.2 Le vieillissement thermique :	30
II.3.3 Le vieillissement humide :	30
II.3.3.1 Absorptions d'eau et hydrophilie :	31
II.3.3.2 conséquences physiques de l'absorption d'eau :	31
III. Recyclage des matériaux composites	33
III.1 Introduction	34
III.2 Enjeu du recyclage	34
III.3 Recyclage des matériaux composites	35
III.3.1 Conservation des propriétés mécaniques	35
III.3.2 Récupération de l'énergie	35
III.4 Méthodes de recyclage des matériaux composites	35
III.4.1 Procédé mécanique	35
III.4.2 Procédé chimique	36
III.4.3 Procédé thermique	37
III.5 Prévention et Éco-conception	38
III.6 Séparation des constituants de composites par un refroidissement rapide	39
V. Techniques expérimentales	41

V.1 Introduction .....	41
V.2 Matériau étudié .....	41
V.3 Caractérisation micrographique.....	43
V.3.2 – Microscope optique .....	43
V.4Caractérisation mécanique .....	44
V.4.1Microdureté knoop .....	44
V.4.1Polissage.....	46
V.4.2Essai de traction .....	47
V.4.3 Essai de Flexion .....	49
V.5Caractérisation physico-chimique.....	51
V.5.1Dégradation.....	51
V.5.2 – Potentiel électrique.....	51
V.5.3 Essai de vieillissement à température :.....	52
V.5.4 essai d’absorption : .....	53
VI. Résultats et discussion .....	55
VI.1 Morphologie de la surface de l’échantillon de provenance industrielle : .....	55
VI.2. Porosités et rugosité de la surface du côté du broyé :.....	56
VI.3 Effets du vieillissement thermique sur la morphologie de la surface :.....	57
VI.4 Effet de l’immersion dans l’eau de mer .....	59
VI.5 Effet de l’immersion dans une solution de 0.3%NaCl .....	61
V.6 Effet de l’immersion dans l’acide sulfurique :.....	61
V.7 Potentiel d’abandon du composite dans une solution d’eau de mer en contact avec une électrode d’argent/ chlorure d’argent : .....	62
VI.8Traction des échantillons du composite chargé par le recyclé : .....	62
VI.9 Module de YOUNG obtenu par l’essai de flexion 3 points :.....	65
VI.10 Courbes de flexion 3 points :.....	65
VI.11- Micro-dureté Knoop.....	68
VI.11.1 Micro-dureté avant dégradation:.....	68
VI.11.2 Micro-dureté après immersion : .....	70
VI.11.2.1 Un mois d’immersion dans l’acide sulfurique : .....	70
VI.11.2.2Un mois et demi d’immersion dans l’eau de mer :.....	71
VI.12 Effet de l’immersion sur la masse du composite : .....	71
VII. Conclusion .....	73



## **Chapitre I : Bibliographie**

## I. Bibliographie :

### I.1.GENERALITE SUR LES COMPOSITES :

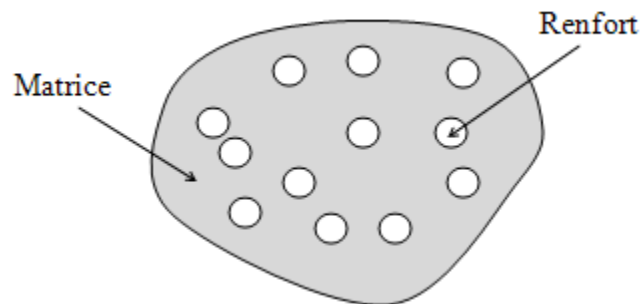
#### I.1.1 DEFINITION :

Selon BERTHOLOT :<< un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui de composants pris séparément. >>

En général un matériau composite consiste en une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celle de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort au matériau renforçant.

Les propriétés des composites résultent [1] :

- Des propriétés des matériaux constituants,
- De leur distribution géométrique,
- De leurs interactions, etc.



**Figure 1-1 : un matériau composite**

## I.1.2 Classification DES COMPOSITES :

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou bien suivant leur nature.

### I.1.2.1 Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes : les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres.

#### I.1.2.1.1 Composites à fibres

Un matériau composite est dit : composite à fibres si le renfort est sous forme fibreuse.

Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, ou bien discontinues : fibres coupées, fibres courtes, etc.

Les propriétés mécaniques du matériau dépendent de l'arrangement des fibres et de leur orientation [1].

#### I.1.2.1.2 Composites à particules

Lorsque le renfort est sous forme de particules le composite est dit : composite à particules.

Contrairement aux fibres les particules n'ont pas de dimension privilégiée.

Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans diminuer ses caractéristiques [1].

### I.1.2.2 Classification suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les composites sont soit : à matrice organique (CMO), à matrice métallique (CMM) ou à matrice céramique (CMC).

Selon la nature du renfort les composites sont : à fibres minérales, à fibres organiques, à fibres métalliques, à fibres métallo-minérales, à particules métalliques, à particules minérales [1].

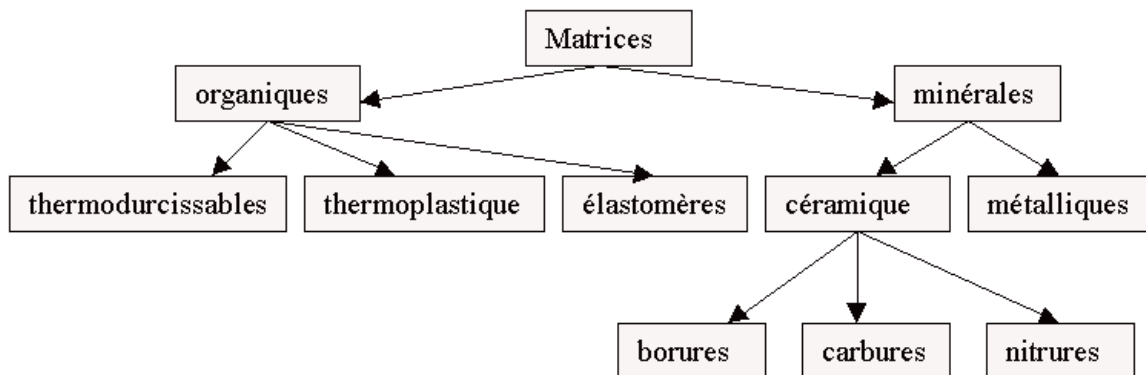
### I.1.3 Les constituants des matériaux composites :

En général les composites sont constitués d'une matrice, d'un renfort, de charges et d'additifs.

#### I.1.3.1 La matrice :

C'est une phase indispensable à la liaison des divers éléments constitutifs, elle est composée d'une résine (polyester, époxyde, etc.) Et d'une charge (carbonate de calcium, graphite, etc.)

Le rôle d'une matrice est de lier les renforts, répartir les charge (contraintes, résistance à la traction et rigidité) et d'assurer la protection chimique contre les agents agressifs extérieurs (acides, humidité, corrosion...) et donne la forme du produit réalisé ; Le choix de la matrice dépend de l'utilisation pour laquelle est destiné le matériau composite [2].



**Figure 1-2 :** les différents types de matrices

On note que les matériaux composites à matrice organique renforcée par des fibres de verre sont actuellement les plus répandues, elle constitue 90% de la production mondiale.

#### I.1.3.1.1 les résines :

Les résines utilisées dans les composites ont pour rôle de transférer les sollicitations mécaniques aux fibres et de les protéger de l'environnement extérieur. Les résines doivent donc être assez déformables et présenter une bonne compatibilité avec les fibres [1].

##### I.1.3.1.1.1 Les résines thermodurcissables :

Les résines thermodurcissables sont les plus utilisées pour des raisons de prix, de facilité de mise en œuvre, et de performances finales. Les résines thermodurcissables incluent quatre grandes familles : les polyesters insaturés, les époxydes, les vinylesters et les phénoliques [3].

- Les polyesters insaturés :

C'est la résine la plus utilisée dans les composites à grande diffusion, c'est un liquide visqueux translucide ou transparent. Sa couleur peut varier légèrement en fonction des préparations.

Elle est composée de styrène et de chaînes de polyester (obtenues par estérification d'un di-alcool et d'un diacide suivant la réaction :

$\text{Alcool} + \text{acide} \longrightarrow \text{ester} + \text{eau}$ ). Les doubles liaisons des chaînes polyester permettent des liaisons ultérieures avec le styrène, ce qui entraîne le durcissement par polymérisation tridimensionnelle. Ce durcissement est assuré, dans la pratique par l'apport d'un catalyseur (peroxyde organique) et d'un accélérateur (on utilise le plus souvent de l'octoate de cobalt) [4].

On compte plus de 12 types de résines polyester, dont :

- les résines orthophtaliques (les plus courantes) ;
- les résines tétrahydrophthaliques pour les usages alimentaires ;
- les résines isophtaliques pour la réalisation de [gel-coats](#) et l'industrie chimique.

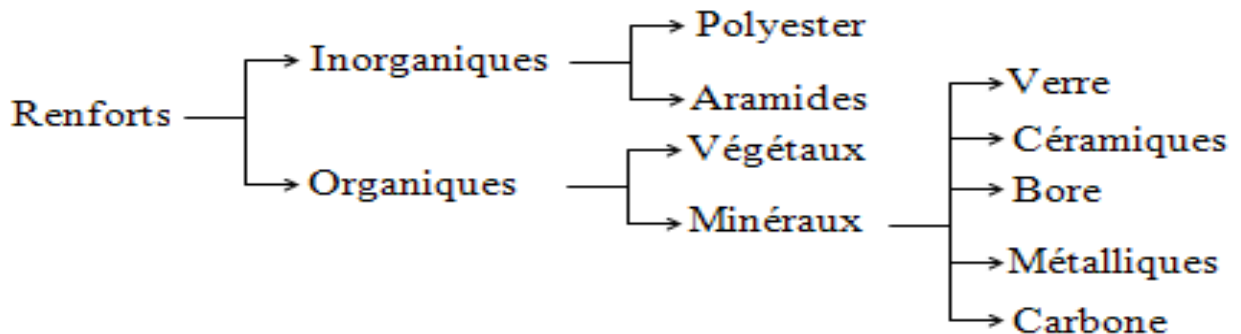
Matrice	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	E MPa	G MPa	$\sigma_e$ MPa	A %	T <sub>max</sub> °C
Polyester Insaturé	1200	4000	1400	80	2.5	60 à 200

**Tableau 1-1** : caractéristiques du polyester insaturé.

### I.1.3.2 Les renforts :

Le renfort a pour rôle de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées (modules et limite d'élasticité, résistance mécanique...) Il se présente sous forme fibreuse ou particulaire selon l'utilisation.

La recherche de renforts performants s'oriente dans le cas des renforts fibreux, à quelques exceptions près, vers les verres, carbone, etc., du fait de leurs hautes performances mécaniques et de la relative maîtrise quant à leur élaboration. D'autres fibres sont également commercialisées mais restent peu utilisées du fait de leur mise en œuvre plus complexe et de leur coût plus élevé : fibres multibrins de Carbone de silicium, d'alumine et de silice... [5]



**Figure 1-3** : Les types de renforts

On note que les renforts les plus utilisés sont les fibres de verre ; elle représente 99% en poids des renforts utilisés dans les composites [3].

### I.1.3.2.1 les fibres de verre :

Le verre est composé essentiellement de silice ( $\text{SiO}_2$ ), abondante et peu chère. Néanmoins la silice possède une température de fusion élevée ( $1750^\circ\text{C}$ ) ce qui exclut la possibilité de filer la silice fondue à travers une filière, faute de trouver un matériau pour la filière qui puisse résister à cette température. On rajoute donc à la silice d'autres éléments tels que l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), l'oxyde de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ), le fluor (F), l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ), l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), et l'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) pour mieux contrôler la température alors réduite à environ  $1200^\circ\text{C}$ . D'autres éléments tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont utilisés pour stabiliser la structure du verre et pour modifier ses propriétés physiques. Les différents types de verres, leurs compositions et leurs propriétés sont indiqués dans le tableau 1-1.

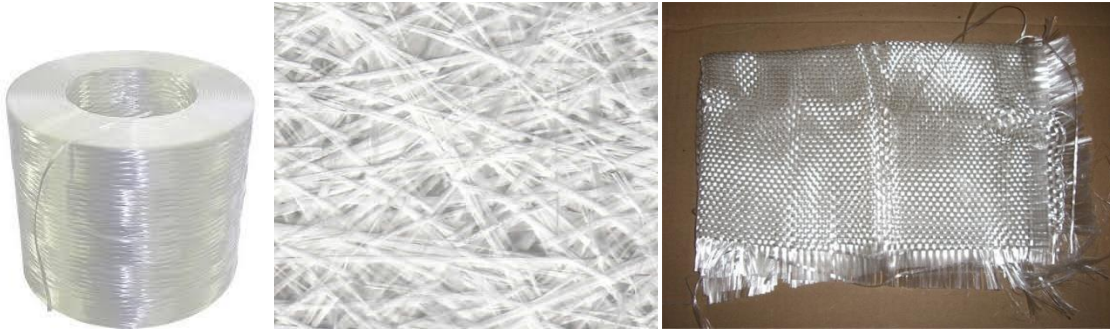
Le verre le plus utilisé est le type E en raison de ses propriétés électriques et de son coup bas cependant ces caractéristiques mécaniques sont similaires à celle de l'aluminium. Les verres de types S et R, qui contiennent plus d'alumine, possèdent des propriétés mécaniques plus élevées et sont donc utilisés pour des structures à haute performances. Le verre C résiste bien à la corrosion en milieux acides et le verre de type D a été développé pour des applications diélectriques.

Type de verre	Densité	Résistance (Gpa)	Module Elastique (Gpa)	Déformation à la rupture (%)	% $\text{SiO}_2$	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{CaO}$	% $\text{MgO}$	% $\text{B}_2\text{O}_3$	% F	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{TiO}_2$	% $\text{Na}_2\text{O}$	% $\text{K}_2\text{O}$
E	2.54	3.5	73.5	4.5	54	15	18	4	8	0.3	0.3	—	—	0.4
S	2.49	4.65	86.5	5.3	65	25		10	—	—	—	—	—	—
R	2.49	4.65	86.5	5.3	60	25	9	6	—	—	—	—	—	—
C	2.49	2.8	70	4.0	65	4	14	3	5.5	—	—	—	8	0.5
D	2.16	2.45	52.5	4.5	74	—	0.2	0.2	23	—	—	0.1	1.2	1.3

**Tableau 1-2 :** types, propriétés et composition du verre.

Les fibres de verres sont fabriquées en continu et enroulées sur des bobines avant d'être utilisées dans les composites.

Les fibres peuvent être tissées (taffetas) ou non tissées (mat). Ces deux produits peuvent par la suite être drapés pour prendre la forme voulue puis imprégnés de résine pour fabriquer le composite [3].



**Figure 1-4 :** une bobine de fibres de verre, un mat, un taffetas.

#### I.1.3.3 L'interface :

L'interface représente l'adhésion entre le renfort et la matrice, elle joue donc un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes, elle assure la compatibilité renfort/matrice en transmettant les contraintes de l'un sur l'autre, sans déplacement relatif.

L'interface joue plusieurs rôles [3] :

- Assurer la continuité physique d'un constituant à l'autre à travers tout le matériau.
- Transmettre les efforts de la matrice aux fibres et les répartir.
- Protéger l'une des deux phases en déviant les fissures.

#### I.1.3.4 Les charges et les additifs:

En plus des fibres de renforts on peut également incorporer des charges et des additifs afin de modifier et d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine ou de faire baisser le prix de revient. Ils sont surtout utilisés dans les composites à grande diffusion.

#### I.1.3.4.1 les charges renforçantes :

Il existe types de charges renforçantes :

- Les charges sphériques ( $10 < \Phi < 150 \mu\text{m}$ ) : elles répartissent régulièrement les efforts et évitent les concentrations de contraintes dans la masse du composite.  
Il existe différents types : microbilles de verre creuses ou pleines, microbilles de carbone [5].
- Les charges non sphériques : elles se présentent sous forme d'écailles ( $300 \times 10 \mu\text{m}$ ) ou de paillettes. On utilise essentiellement le mica sous cette forme, mais il existe également des écailles de verre, d'alumine, de carbure de silicium ; le rôle de ce type de charge est : d'améliorer les propriétés diélectriques, la rigidité mécanique et la tenue aux agents chimiques.

#### I.1.3.4.2 Les charges non renforçantes :

Le principal objectif de l'ajout de ces charges est la réduction du cout de la résine. Elles sont extraites de roches ou de minerais (carbonate de calcium, talc, kaolin, silices, etc.). L'incorporation de ces charges dans la matrice peut avoir pour effet l'augmentation de certaines propriétés tel que la masse volumique, le module d'élasticité, la dureté, la viscosité...par contre la résistance à la traction et à la flexion diminuent ainsi que le prix de reviens.

#### I.1.3.4.3 Les charges ignifugeantes :

Elles améliorent la résistance au feu du composite (l'hydrate d'alumine, l'oxyde d'antimoine...).

#### I.1.3.4.4 Les additifs :

Ils s'ajoutent à faibles quantités, et interviennent comme :

- Catalyseurs.
- Accélérateurs de polymérisation.
- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Agents anti-retrait.
- Agents anti-UV.

#### I.1.4 architecture des matériaux composites :

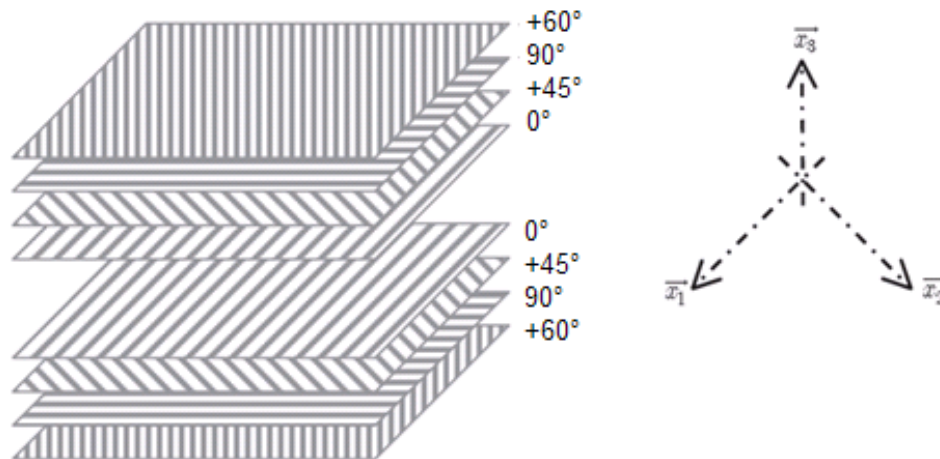
Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches.
- Les stratifiés.
- Les sandwiches.

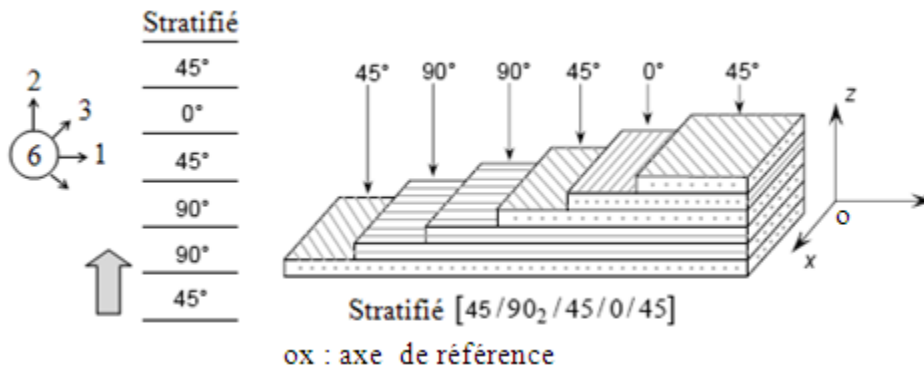
I.1.4.1 **Monocouches** : représentent l'élément de base de la structure composite, une monocouche est constituée d'une couche de renforts imprégnée de résine. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes.

#### I.1.4.2 Stratifiés :

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'avoir des propriétés mécaniques spécifiques.



**Figure 1-5 :** composition d'un stratifié [60°/90°/+45°/0°]



**Figure 1-6 :** exemple de désignation d'un stratifié

Le codage d'un stratifié se fait comme suit : depuis le pli extrême de cote  $Z < 0$  jusqu'au pli extrême de cote  $z > 0$ .

- Chaque pli est repéré par son orientation ;
- Les plis successifs sont séparés par (/) ;
- Lorsque plusieurs plis de même direction sont groupés, un chiffre en indice indique le nombre de plis identiques.

On peut avoir un stratifié :

- Équilibré : s'il comporte autant de couches orientées suivant la direction  $+\Theta$  que suivant la direction  $-\Theta$ .
- Symétrique : s'il comporte des couches disposées symétriquement par rapport à un plan moyen.
- Orthogonal : s'il comporte autant de couches à  $0^\circ$  que de couches à  $90^\circ$ .

### Stratifié hybride :

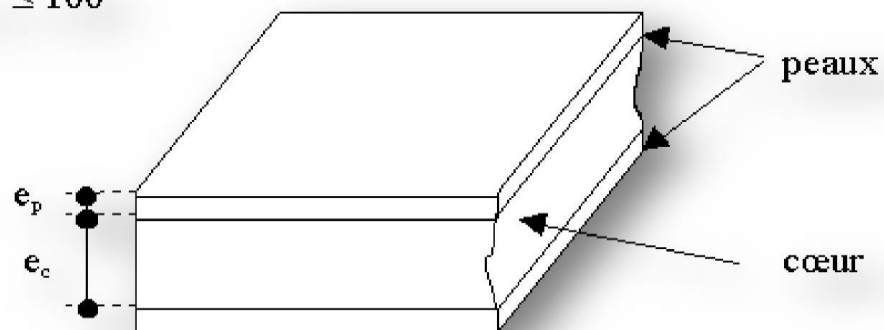
Il comporte au moins deux renforts de natures différentes (par exemple : verre et carbone ou tissus mixtes à tissage de fils de natures différentes : verre et aramide...).

#### I.1.4.3 Sandwichs :

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance.

L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

$$10 \leq e_c / e_p \leq 100$$



**Figure 1-6** : composite sandwich.

### I.1.5 Procédé d'élaboration :

Les techniques de fabrication des matériaux composites permettent l'obtention de formes complexes avec la possibilité de simplifier les assemblages en une seule pièce. Ceci requiert l'utilisation d'un moule pour réaliser la forme de la pièce. La plupart de ces procédés de moulage nécessitent les étapes suivantes : l'imprégnation du renfort par la résine, le compactage pour enlever les bulles d'air et avoir un taux de fibres intéressant, une cuisson du matériau permettant la polymérisation, le démoulage et la finition [7].

Il existe plusieurs techniques plusieurs techniques d'élaboration des matériaux+ composites à savoir :

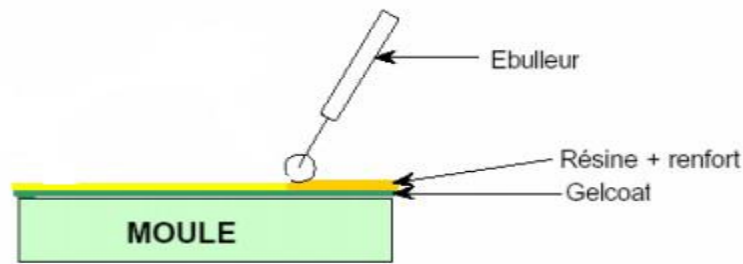
- Technologies manuelles de transformation.
- Procédés de transformation par moulage.
- Procédés de transformation en continu.
- Procédé de fabrication des formes de révolution.

Les échantillons utilisés dans ce travail sont élaborés avec une technologie manuelle de transformation qui est le moulage au contact.

#### I.1.5.1 Le moulage au contact :

C'est la plus ancienne méthode de mise en œuvre des composites. Ce procédé permet la réalisation de pièces de formes et de dimensions quelconques pour de petites séries. Le moule, enduit d'un agent de démoulage, reçoit la couche de surface (gel-coat), puis le renfort sous formes de couches successives de mat ou de tissu que l'on imprègne de résine, généralement manuellement, jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée. La polymérisation peut se faire à température ambiante ou être accélérée par chauffage. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.

Si l'opération est relativement facile à mettre en œuvre et peu coûteuse en matériel, elle exige une main-d'œuvre qualifiée. On peut utiliser ce procédé pour réaliser des pièces de grandes diffusions généralement en fibre de verre et résine polyester ayant une seule face lisse [8].



**Figure 1-7** : moulage au contact.

Ce procédé est largement utilisé pour les petites séries (de 1 à 1000 pièces/an), ainsi que pour les pièces de grandes à très grande dimensions et pour les revêtements sur support divers et in situ.

Pour procéder au moulage au contact on aura besoin de :

- Moule : simple coque généralement en composite.
- Outillages manuels : ciseaux, pinces, ébulleurs, pistolet à peinture ou gel-coateuse.

#### 1.1.5.1.1 avantages :

Le moulage au contact présente plusieurs avantages :

- Très large possibilité de formes.
- Pas de limites dimensionnelles.
- Une tenue à la corrosion et un aspect lisse de la surface gel-coatée.
- Propriétés mécaniques moyennes à bonnes.
- Investissements faibles.
- Moules simples et rapides à réaliser.

Néanmoins ce procédé présente aussi certains inconvénients :

- Une seule face lisse.
- Nécessité de finition (détourage, perçage etc.).
- La qualité de la pièce dépend de la main d'œuvre.
- Faible cadence de production par moule.
- Espace de travail important.

## **Chapitre II : dégradation des matériaux composites à matrice polymère.**

## Chapitre II : dégradation des matériaux composites à matrice polymère

### II.1 Introduction :

Les polymères et les matériaux composites à matrice polymère sont très sensibles à leur environnement et donc sujets au vieillissement ; étant donné la place prépondérante qu'ont pris les composites dans l'industrie d'aujourd'hui il est nécessaire de prédire leur comportement au vieillissement. Dans ce chapitre on va élucider certains aspects du vieillissement ainsi que les phénomènes de dégradation qui sont intervenus (physico-chimiques, physiques, mécaniques...etc.).

### II .2 vieillissements :

On désigne par vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) de la structure, de la morphologie ou de la composition d'un matériau, conduisant également à une évolution lente et irréversible de ses propriétés d'utilisation. Toutefois toutes les propriétés d'un matériau ne sont également affectées par le vieillissement ; l'analyse de ce dernier donc doit passer par l'identification des propriétés cruciales pour l'application considérée [3].

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères et des composites à matrice polymère peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

#### II.2.1 Vieillissement physique :

Le terme vieillissement physique correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. On reconnaît donc un vieillissement physique par l'absence de modification de la structure chimique [9].

Le vieillissement physique peut résulter :

- De modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte ; cristallisation ...) ;
- De phénomènes de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- De phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

Le vieillissement physique peut se produire soit sans transfert de masse, par absorption de solvant ou bien par migration d'adjuvants.

#### II.2.2 Le vieillissement sans transfert de masse :

Il existe plusieurs processus de vieillissement sans transfert de masse, le plus important d'entre eux est :

##### II.2.2.1 Le vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :

Il s'agit d'un phénomène lié à l'instabilité propre aux matériaux amorphes au-dessous de leur de transition vitreuse ( $T_V$ ), il en découle une relaxation du volume et de l'enthalpie ; c'est le phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux.

Bien que ce mécanisme soit le plus important des mécanismes de vieillissement sans transfert de masse d'autres processus existent.

##### II.2.2.2 Autres processus de vieillissement sans transfert de masse :

Il s'agit dans tous les cas de « vieillissements thermiques », les cas les plus fréquents sont décrits ci-dessous.

#### ➤ **Relaxation d'orientation :**

Ce processus intervient Lorsque'au terme des opérations de mise en œuvre les macromolécules sont « figées » dans une configuration orientée. Elles tendent à revenir à l'équilibre dès que les conditions permettront une certaine mobilité moléculaire.

#### ➤ **Postcristallisation :**

Ce processus intervient dans le cas des polymères semi-cristallin. On sait que le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuits prolongés. Le vieillissement thermique à une température comprise entre celle de fusion et celle de transition vitreuse ( $T_F > T > T_V$ ) d'un polymère mis en œuvre dans des conditions normales (c'est-à-dire ayant subi une trempe plus ou moins brutale) pourra, dans ce cas, se traduire par une augmentation du taux de cristallinité (postcristallisation), avec des conséquences bien connues, en particulier sur l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et sur le retrait, la phase cristalline étant plus compacte que la phase amorphe.

### ➤ **Chocs thermiques :**

Lorsque les matériaux polymères ou les composites à matrice polymère sont soumis à des variations rapides de température, ils vont donc subir des dilatations différentielles liées aux gradients de température dans l'épaisseur ou à la coexistence de deux phases ayant des coefficients de dilatation très différents.

#### II.1.2 Vieillissement par absorption de solvant :

Ce phénomène dépend essentiellement de la solubilité du solvant dans le matériau, de sa concentration et de la cinétique de diffusion. Plusieurs conséquences physiques peuvent avoir lieu à cause de l'absorption du solvant par exemple : le gonflement, la plastification...

#### II.2.2.3 Vieillissement par migration d'adjuvants :

Dans tous les cas, le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé apporter au polymère :

- Dans le cas de plastifiants, on observera une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et du module d'Young, ainsi que l'apparition à terme d'un seuil d'écoulement bien marqué ;
- Dans le cas de stabilisants, c'est bien sûr la stabilité chimique qui diminuera.

#### II.2.2.4 Vieillissement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend:

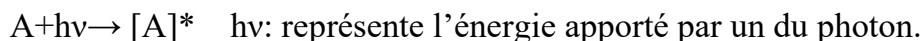
##### II.2.2.4.1 Le vieillissement thermochimique

Ce type de vieillissement correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température.

Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

##### II.2.2.4.2 Le vieillissement photochimique

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

##### II.2.2.5 Le vieillissement hydrolytique :

Ce vieillissement s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même

faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

#### II.2.2.6 Le vieillissement radiochimique :

Par des radiations ionisantes de forte énergie ( $X$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons). D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano-chimique) ...etc.

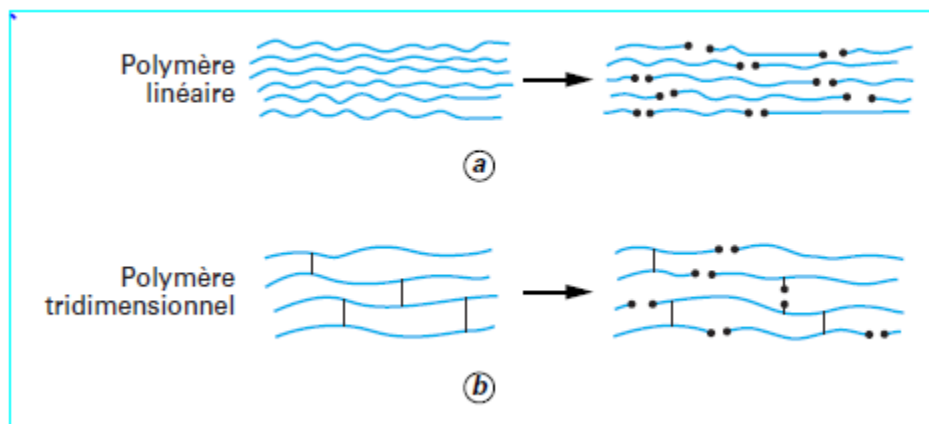
#### II.2.2.7 processus de vieillissement chimique :

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

##### II.2.2.7.1 Les coupures statistiques des chaînes:

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui Correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule (voir Figure 2.1)

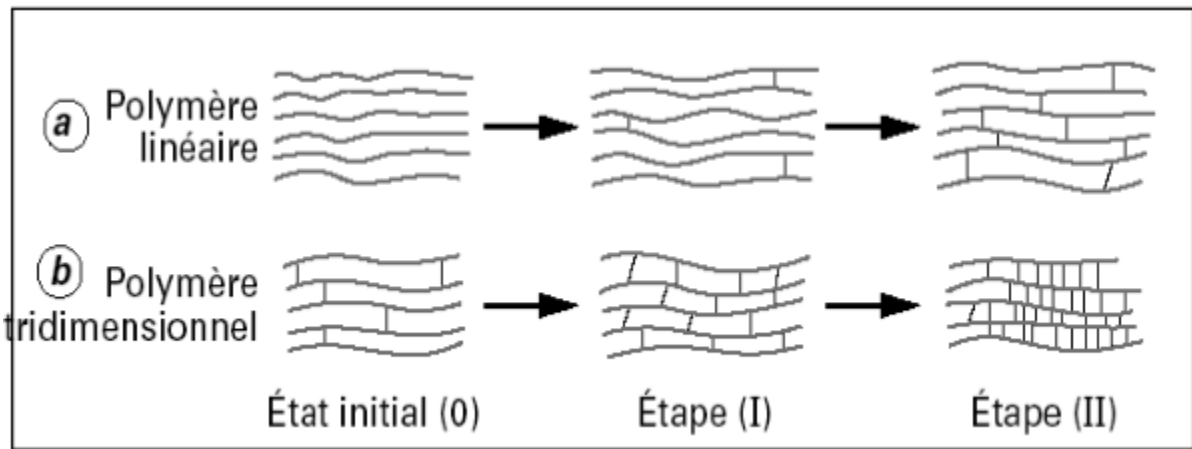
Le terme « statistique » ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante "random chain scission". [10]



**Figure 2-1** : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

II.2.2.7. 2 La réticulation:

La réticulation c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (voir Figure 2.2).



**Figure 2-2** : représentation schématique du processus de réticulation.

Si certaines matrices organiques réagissent essentiellement par coupures de chaînes (poly-méthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PV), nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus [11].

II.2.2.7.3 Les réactions de dépolymérisation

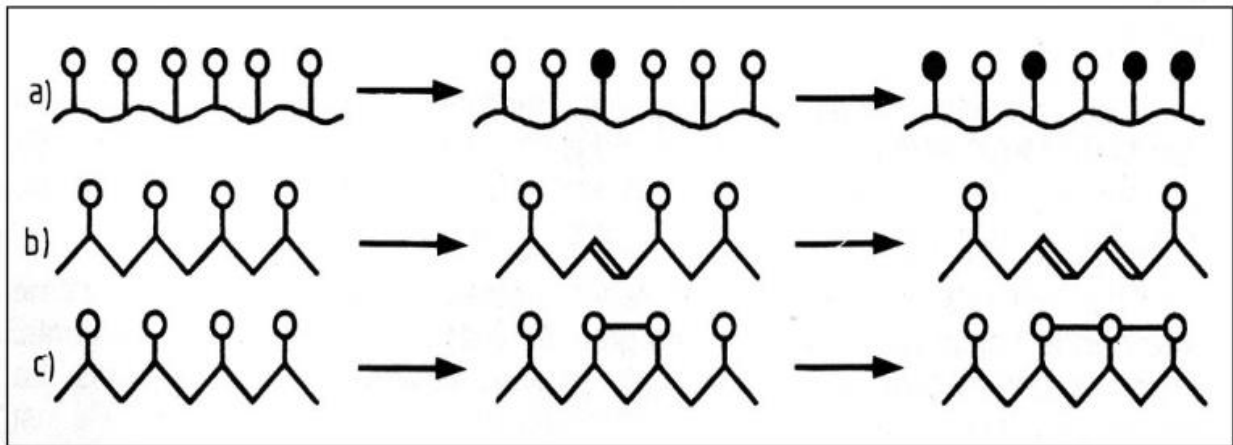
Ces réactions sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules

de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

#### II.2.2.7.4 Les réactions conservant le squelette macromoléculaire:

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques.

Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre la figure (2.3) [12].



**Figure 2.3 :** Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire.

#### II.3 Quelques mécanismes de vieillissement des polymères et composites :

Étant donné que le composite étudié dans ce mémoire est principalement utilisé dans des bateaux de pêche et de plaisance, on va définir les mécanismes auxquels il est le plus exposé dans ses conditions de service.

### II.3.1 Le vieillissement photochimique :

Les matériaux exposés au soleil et plus précisément aux rayons ultra-violetes lors de leur utilisation sont particulièrement sujet au vieillissement photochimique. La photo-oxydation est le processus de dégradation photochimique le plus important, il intervient Lorsque les produits à base de polymères sont exposés au rayonnement ultraviolet, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés. Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. La longueur d'onde à partir de laquelle ce phénomène est observé dépend de la structure chimique du polymère [13].

### II.3.2 Le vieillissement thermique :

La température est une variable très importante et son effet sur les propriétés mécaniques est considérable, d'autre part on sait que lorsque la température est élevée il y'a décomposition des macromolécules par scission des liaisons primaires ( $T \equiv T_d$ , décomposition thermique). Plusieurs types de vieillissement sont d'origine thermique, la plupart résulte d'un phénomène chimique d'oxydation thermique dans l'air des macromolécules qui a pour effet de rompre une partie des liaisons fortes des chaînes moléculaires : ce qui modifie leur configuration et leur longueur. Ces ruptures de chaînes sont responsables de la chute des propriétés mécanique du matériau [14].

### II.3.3 Le vieillissement humide :

Le comportement à long terme d'un matériau en milieu humide dépend essentiellement de trois phénomènes [3] :

- L'absorption d'eau pour parvenir à l'équilibre du système polymère-eau.
- La diffusion de l'eau à travers du matériau.
- La « réaction » matériau /eau.

#### II.3.3.1 Absorptions d'eau et hydrophilie :

L'hydrophilie est intimement liée à la valeur de la concentration à l'équilibre de l'eau dans le matériau placé en atmosphère saturée ou immergée dans l'eau distillé.

On distingue essentiellement trois mécanismes d'absorption d'eau :

- Le remplissage partiel ou total des pores initialement présents dans la matrice et à l'interface fibres/matrice ;
- La dissolution de l'eau dans l'interface fibres/matrice ;
- La dissolution de l'eau dans la matrice.

Pour distinguer l'eau libre présente dans les pores, de l'eau dissoute dans le matériau, on peut mesurer la densité, celle-ci augmente si l'eau remplit les pores et diminue si l'eau se dissout dans le matériau.

#### II.3.3.2 conséquences physiques de l'absorption d'eau :

##### ➤ **Eau libre :**

C'est l'eau qui s'accumule dans les vides c'est-à-dire dans les sites les plus favorables à l'amorçage de fissures. Si l'amplitude des variations de température est telle qu'elle va entraîner des changements de phase (solidification ou vaporisation) la pression dans les cavités va alors éventuellement entraîner un phénomène d'endommagement.

##### ➤ **Eau dissoute :**

L'eau est susceptible de jouer un rôle plastifiant : le mélange polymère eau a une température de transition vitreuse  $T_g$  plus faible que celle du polymère à l'état sec. L'eau joue également un rôle mécanique parce qu'elle entraîne un gonflement de la matrice ; avant l'équilibre, les gradients de concentration d'eau vont entraîner des gonflements différentiels, générateurs de contraintes et éventuellement d'endommagement [3].

## **Chapitre III : Recyclage des matériaux composites**

### III. Recyclage des matériaux composites

L'incorporation de fibres végétales dans une matrice thermoplastique présente plusieurs avantages. Par contre, elle rend difficile voire impossible la valorisation matière du composite dans une filière classique existante. Il est donc légitime de s'interroger quant à la recyclabilité d'un tel matériau.

Rappelons que le mot recyclage est défini, de manière générale, comme étant le processus par lequel un déchet est soumis à des transformations en vue d'en tirer une matière première secondaire qui sera introduite dans le cycle de production d'un nouveau produit. Cette définition n'englobe que le recyclage matière (également compostage) et non l'incinération (valorisation énergétique) qui n'est pas considérée comme recyclage.

Le déchet peut être soit un matériau en fin de vie (post-consommation) soit un déchet de production tel que les chutes et les rebuts du procédé de fabrication (pré-consommation).

Le recyclage des composites plastiques/fibres végétales ne concerne aujourd'hui que le recyclage interne dans le cycle de production : celui des rebuts. La raison est simple : les produits composites qui ont été mis sur le marché dans les dix dernières années sont encore dans leur phase d'utilisation. L'absence de filière de recyclage pour ces produits ne permet pas non plus, à l'heure actuelle, de les collecter si nécessaire. La plupart de ces produits se situe en Amérique du Nord et aucune recherche sur le recyclage post-consommation de ce type de matériau n'a encore été effectuée. Des considérations théoriques sur ce genre de recyclage ont seulement été émises [1].

Les développements récents montrent une utilisation de plus en plus marquée de thermoplastiques et de caoutchoucs thermoplastiques polyoléfiniques à base de polypropylène et de fibres d'origines naturelles tels le lin ou le chanvre afin de diminuer les coûts, la masse et faciliter le recyclage.

### III.1 Introduction

L'utilisation des matériaux composites est aujourd'hui en pleine expansion grâce à leurs performances exceptionnelles et de ce fait, leur recyclage devient une priorité mais leur recyclabilité est perçue comme étant difficile ou inconcevable et particulièrement dans le cas des composites à matrice thermodurcissable qui sont en fait les plus répandue, la difficulté du recyclage est due à l'hétérogénéité du matériau composite et aux propriétés thermiques de la matrice. Les chercheurs et les industriels ont néanmoins pu élaborer quelques procédés industriels de récupération des déchets composites.

### III.2 Enjeu du recyclage

Du point de vue économique et environnemental, la faible réutilisation des matériaux composites est peu avantageuse. L'enjeu que peut présenter un tel projet est assez complexe car il ne s'agit pas seulement de recycler un matériau mais aussi de prendre en considération les traitements que subira celui-ci ainsi que de pouvoir trouver un procédé adéquat qui pourra traiter un matériau composé d'une résine thermoplastique ou thermodurcissables et des fibres pour ne pas perdre les propriétés de ces dernières.

### III.3 Recyclage des matériaux composites

#### III.3.1 Conservation des propriétés mécaniques

Si les matériaux composites ont été conçus c'est pour allier la légèreté à la longévité ainsi que la résistivité donc pour recycler un tel matériau il faut prendre en compte le fait de devoir conserver ces propriétés sans lesquelles le matériau composite ne serait qu'un simple assemblage de matériaux.

#### III.3.2 Récupération de l'énergie

Lorsqu'un matériau atteint sa limite de longévité, il existe des techniques industrielles permettant de broyer celui-ci pour obtenir une poudre qui sera réutilisée comme injection dans la plasturgie pour en faire des pièces techniques [15].

Cette méthode n'est pas un recyclage au sens propre du terme car il s'agit de récupération pour diverses utilisations mais à l'avantage de récupérer l'énergie calorifique en brûlant ces déchets à 2000°C [15] tout en respectant les critères touchants la granulométrie ou la composition chimique.

### III.4 Méthodes de recyclage des matériaux composites

#### III.4.1 Procédé mécanique

Ce type de recyclage est étudié pour les composites thermodurcis renforcés de fibres de verre ou de carbone [15].

Cette technique passe au commencement par une réduction de la taille des déchets à recycler lors du passage dans la déchiqueteuse ou dans un broyeur puis se suivra d'un passage au tamis pour fractionner le recyclat en lots de granulométries distinctes. Pour ce même cas, il est possible de séparer la matrice des charges ou des renforts mais au seul inconvénient que les propriétés des renforts sont altérées de par la couche de polymère qui les recouvrent.

Lors du broyage pour le recyclage il est difficile d'obtenir une structure finale à un état de surface parfait ou à une composition spécifique mais des essais ont été réalisés à ce sujet sur des thermodurcissables portant sur un chargement à 15% de poudre rebroyée et il s'est avéré que la structure finale n'en était pas affectée [15].

Dans grandes installations de broyage sont implantées en Europe, Mixt Composit Recycling et en Allemagne, ERCOM [17].

Le recyclage mécanique est peu intéressant du fait du coût qu'il nécessite et de la qualité limitée du produit où les déchets recyclés sont utilisés comme charge dans un autre matériau.

#### III.4.2 Procédé chimique

La structure très stable que présentent les résines thermodurcissables rend leur dépolymérisation délicate mais toujours envisageable car cette technique est développée particulièrement pour des polymères thermoplastiques tels que le PET et le PVC [16].

La dépolymérisation par solvolysé est une technique permettant de traiter un polymère ou un composite à matrice polymère par un solvant réactif capable de toucher la résine pour couper les liaisons présentes dans le réseau [16]. Cette méthode conduit à un mélange liquide de produits de dépolymérisation telle qu'une séparation entre le solide et le liquide permet la récupération des fractions inorganiques dans leurs états d'origine pour une éventuelle réutilisation ainsi que pour la fraction liquide par laquelle on peut reproduire de nouveaux thermodurcissables [17].

Il est à noter que contrairement aux thermoplastiques, il n'est guère possible de revenir aux structures des monomères de départ à cause de la dépolymérisation mais elles peuvent toujours être utilisées dans l'industrie.

La résine à recycler subit d'abord une étape de décomposition pour briser le réseau tridimensionnel qui la compose.

Une technique nouvelle allie entre le procédé mécanique et la solvolysé tel que celle vient débarrasser les fibres des restes polluants laissés par le broyage pour leurs conférer ensuite de faibles longueurs et un état de surface qui leur permettra une meilleure adhésion lors de réutilisation.



**Figure 3.1-**Réacteur de solvolyse par eau crée par SACMO.

#### III.4.3 Procédé thermique

Ce procédé a pour principe la réduction des matrices thermodurcissables à la forme basique de ses composants chimiques ou à leurs dérivés au moyen de la chaleur sous différentes formes avec plusieurs agents chimiques.

La première étape avant toute transformation est de passer par la réduction des morceaux du matériau composite pour qu'ils soient facilement utilisables chose qui est difficile à cause des caractéristiques que présentent les matériaux et qui est leur plus grande qualité vu qu'ils sont presque indestructibles.

Pour ce type de recyclage, on a recours à une incinération où les déchets peuvent être incinérés dans des Unités d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM) [17] ou alors dans des unités spécialement conçues pour le traitement des déchets industriels.

Les centres d'incinération sont peu nombreux par rapport aux UIOM car ils sont spécialisés dans le traitement des Déchets Industriels Banaux (DIB).

On parle aussi de pyrolyse dans ce type de recyclage mais c'est un procédé peu répandu mais qui peut être utilisé pour recycler un plus large mélange de polymères où les déchets sont traités dans un four à haute température (1200-1500°C) [17] contenant un magma vitreux dans lequel se minéralisent les matériaux introduits et dans certains cas, on a recours à un ajout de SiO<sub>2</sub> ou de CaO si ces éléments ne sont pas contenus dans les déchets pour entretenir le magma vitreux.

Par contre, la thermolyse est utilisée pour traiter des déchets organiques à des températures modérées (450-750°C) [ 17] dans un four hermétique empêchant toute présence de l'oxygène où la décomposition des déchets donnera deux phases distinctes dont la gazeuse et la phase solide.

Cette étape achevée, les résidus sont lavés et séparés des métaux et des composés inertes mais il restera un composé carboné qui pourra être utilisé comme combustible ou utilisé comme matière première dans l'industrie.

Pour finir, on a l'hydrolyse qui est une technique beaucoup moins fréquente mais qui offre un contrôle plus facile de la composition des produits néanmoins c'est une technique favorisant le côté des milieux homogènes qu'hétérogènes.

### III.5 Prévention et Éco-conception

Aujourd'hui, il ne suffit plus de trouver des moyens pour recycler un quelconque matériau mais plutôt de concevoir des produits dans le but de minimiser leurs impacts sur l'environnement et même l'économie et ceci est à présent l'une des priorités de l'industrie en se faisant en sorte de minimiser les déchets.

Pour cela plusieurs points sont à prendre en compte ;

- Les pièces doivent être conçues de manière à être apte au recyclage.
- Choix des matériaux qui doivent être facilement recyclables.

- Prévention de méthodes facilitant le tri.
- Réduction du nombre de composants en intégrant un maximum de fonctions dans un même composant.
- Utilisation de matériaux permettant de les séparer aisément lors du recyclage.

### III.6 Séparation des constituants de composites par un refroidissement rapide

Même les matériaux composites issus de la liaison intime de matières plastiques souples ou élastiques, fibreuses ou métalliques peuvent être décomposés en leurs éléments constitutifs par fragilisation s'ils sont refroidis intensément avec de l'azote liquide (procédé Cryogène). Lors du broyage ultérieur, les composants se séparent et peuvent être réutilisés individuellement. A ce propos : celui qui fait de temps en temps ses tours d'entraînement sur une piste d'athlétisme met les pieds sur un sol « vert ». Car le revêtement du sol élastique consiste souvent en granulats de caoutchouc produit à partir de pneus usés. Le caoutchouc peut être broyé de manière optimale quand il est froid et fragile. Ces broyeurs froids servent depuis bien longtemps aussi au broyage de déchets de production dans l'industrie du plastique qui sont ensuite souvent réintégrés dans la production. Là aussi, le savoir faire de Messer jalonne le progrès car les matériaux ainsi refroidis permettent un broyage extrêmement fin. Et plus la poudre est fine, mieux elle peut être réintroduite dans la production courante sans perte de qualité.



**Figure 3.2** Pneus usés transformés en granulats de caoutchouc. Il est plus facile de broyer les matériaux élastiques à basses températures.

## **CHAPITRE V : Techniques expérimentales**

## V. Techniques expérimentales

### V.1 Introduction

Le chapitre technique expérimentales regroupe tous les procédés et techniques utilisées pour la réalisation du présent travail.

Le but perçu dans cette étude est d'arriver à caractériser le comportement mécanique et chimique du stratifié étudié et ceci en réalisant sur ce dernier différents essais qui pourront nous renseigner sur ses caractéristiques et son comportement.

### V.2 Matériau étudié

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes obtenues à partir de matériaux composites provenant de l'entreprise ISELMAN sise à Bejaia. Ces matériaux sont destinés par la suite à la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance.

L'entreprise utilise une stratification composée de quatre couches après le gel-coat et qui est comme suit :

- Mat 300
- Mat 450
- Taffetas 800
- Mat 300.

Ainsi, le matériau est composé d'une matrice en polyester therm durcissable et des renforts de différentes natures ainsi qu'un broyé de composites de récupération qu'on a appellera le recyclé. Notre stratifié est représenté sur la figure (V.2)



MAT 300



MAT 450



TAFFETAS 800

Figure V.1 : Renforts utilisés lors de la fabrication du stratifié.



Figure V.2 : Stratifié utilisé.

### V.3 Caractérisation micrographique

Afin de caractériser convenablement ce matériau, nous avons procédé à l'observation à différents microscopes pour différents échantillons : bruts, immergés dans l'eau de mer, et vieillis à température.

#### V.3.2 – Microscope optique

L'observation microscopique est faite pour pouvoir obtenir des images du stratifié brut ainsi que d'autres après immersion de différents échantillons dans des solutions différentes afin d'arriver à caractériser le comportement de ces derniers.

A cet effet, on emploie deux microscopes distincts tels que l'un d'eux est relié à un ordinateur de marque HUND WETZLAR pouvant ainsi transmettre les micrographies grâce à une caméra relié et l'autre de marque EUROMEX permettant un grossissement allant jusqu'à 1000X.



Figure V.3 : Microscope optique de marque HUND WETZLAR



Figure V.4 : Microscope optique de marque EUROMEX

#### V.4 Caractérisation mécanique

##### V.4.1 Microdureté knoop

L'essai de Knoop permet la mesure de dureté des matériaux fragiles comme le verre et la céramique. Le pénétrateur en diamant est de forme pyramidale à base rectangulaire avec un angle de  $172^{\circ}30'$  entre deux faces opposées et  $130^{\circ}$  pour les deux autres faces. Les charges appliquées sont inférieures à 1 kgf. Le pénétrateur laisse une empreinte dont la taille est comprise entre 0,01 et 0,1 mm ( $D = 7d$  et  $H = D / 30$ ).

Pour ce qui est du matériau étudié, la charge appliquée est de 25g sur un micro-duromètre de marque ZWICK Roell Indentec. Son principe consiste à visualiser l'empreinte laissée par le pénétrateur et d'ajuster les réglettes pour que l'appareil puisse donner directement la valeur de la micro-dureté.



Figure V.5 : Micro-duromètre de marque ZWICK RoellIndetenc.

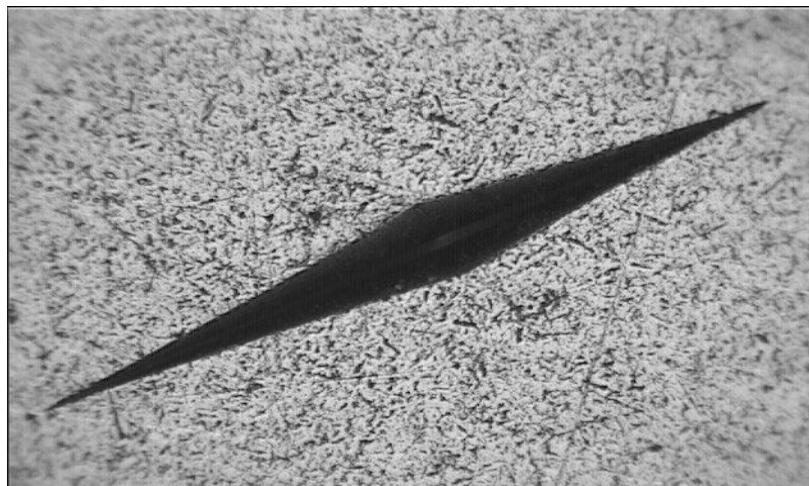


Figure V.6 : Empreinte laissée par le pénétrateur

#### V.4.1 Polissage

L'étape du polissage est effectuée avant de mesurer la micro-dureté, on l'a effectué sur une polisseuse à disques tournants de marque STRUERS, Afin d'avoir un bon état de surface qui permettra d'obtenir une empreinte knoop claire et évidente ce qui nous facilitera la mesure de la micro-dureté nous procédions par le passage de l'échantillon par plusieurs granulométries de papiers émeris décroissante tel que : 400, 800, 1000 et 1500



Figure V.7 : Polisseuse de marque STRUERS

#### V.4.2 Essai de traction

L'essai de traction est réalisé sur des éprouvettes d'une longueur de 120mm.

Pour pouvoir étudier son comportement et sa réponse aux efforts appliqués.

Pour un avancement d'un millimètre par minute, l'essai continu jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Les charges appliquées sont données en KN et les déplacements en mm.

La distance utile dans ce test est de 40mm.



Figure V.8 : Machine de traction de marque ibertest.

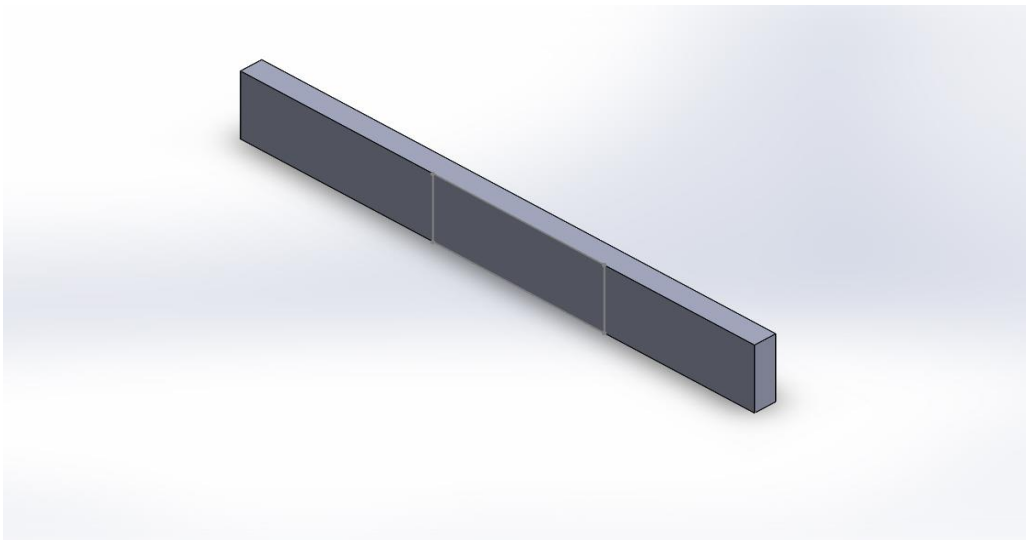


Figure 9 : éprouvette de traction.

Cet essai a été effectué sur deux échantillons bruts et deux autres immergé dans l'eau de mer pendant un mois.

#### V.4.3 Essai de Flexion

Les essais de flexion ont été réalisés sur une machine de type ibertest dotée d'une cellule de charge d'une capacité de 200KN et d'une vitesse de chargement qui varie de 1 à (500 mm/min), la machine est constituée d'une traverse inférieure fixe et d'une traverse supérieure mobile sur laquelle se trouve le capteur qui sert à mesurer la force appliquée sur l'éprouvette ainsi que le déplacement au cours de l'essai, les deux seront directement transmis à un ordinateur lié à la machine. Les essais que nous avons effectués se sont déroulés à une vitesse de 0.5KN/S et à une température de 20°C. Les échantillons utilisés ont des dimensions qui avoisinent les suivantes :

Longueur  $L=121\text{mm}$

Largeur  $b= 15\text{mm}$

Épaisseur  $h=5\text{mm}$  Afin de tirer des résultats cohérents de cet essai de flexion nous avons utilisé des formules de passage données par la théorie des poutres :

$$E_{\text{app}}= L^3/4bh^3 * dp/dY.$$

$$\Sigma = 3PL/2bh^2.$$

$$\epsilon = 6HY/L^3.$$

$$\Sigma_{\text{max}}= 3PL/2bh^2.$$

$$\epsilon_{\text{max}} =6HY/L^2$$

L'essai de flexion a été mené sur huit échantillons : trois échantillons bruts,

Un échantillon vieilli dans une étuve à une température de 40°C pendant 6 heures,

Un échantillon à 40°C pendant 24 heures, un autre à 40°C pendant 48 heures.

Le septième échantillon a été vieilli à 70°C pendant 6 heures et enfin le huitième et dernier échantillon a été vieilli à 100°C pendant 6 heures. Cette étude a été faite dans le but de déterminer les propriétés mécaniques de notre stratifié et l'influence de la température sur ces propriétés.



Figure 10 : machine de flexion de marque ibertest.

## V.5 Caractérisation physico-chimique

### V.5.1 Dégradation

Pour cette étude, l'échantillon est immergé dans une eau de mer et dans un acide sulfurique 28°/30° afin de suivre l'évolution de la morphologie pendant un mois.



Figure V.10 : Immersion du stratifié dans une eau de mer et dans un acide sulfurique.

### V.5.2 – Potentiel électrique

Pour ce test, une cellule de corrosion à deux électrodes est réalisée, une de référence (fil d'argent) et une autre qui n'est autre que le matériau composite.

On immerge dans la solution électrolytique l'électrode de référence et à l'instant où la deuxième électrode est immergée, on prend les valeurs du potentiel affichées sur le multimètre relié aux deux électrodes. L'unité du potentiel est le V ou le mV. Dans cet essai nous avons immergé 5 échantillons

de notre composite dans une solution d'eau de mer et nous avons pris les valeurs du potentiel pendant un mois.

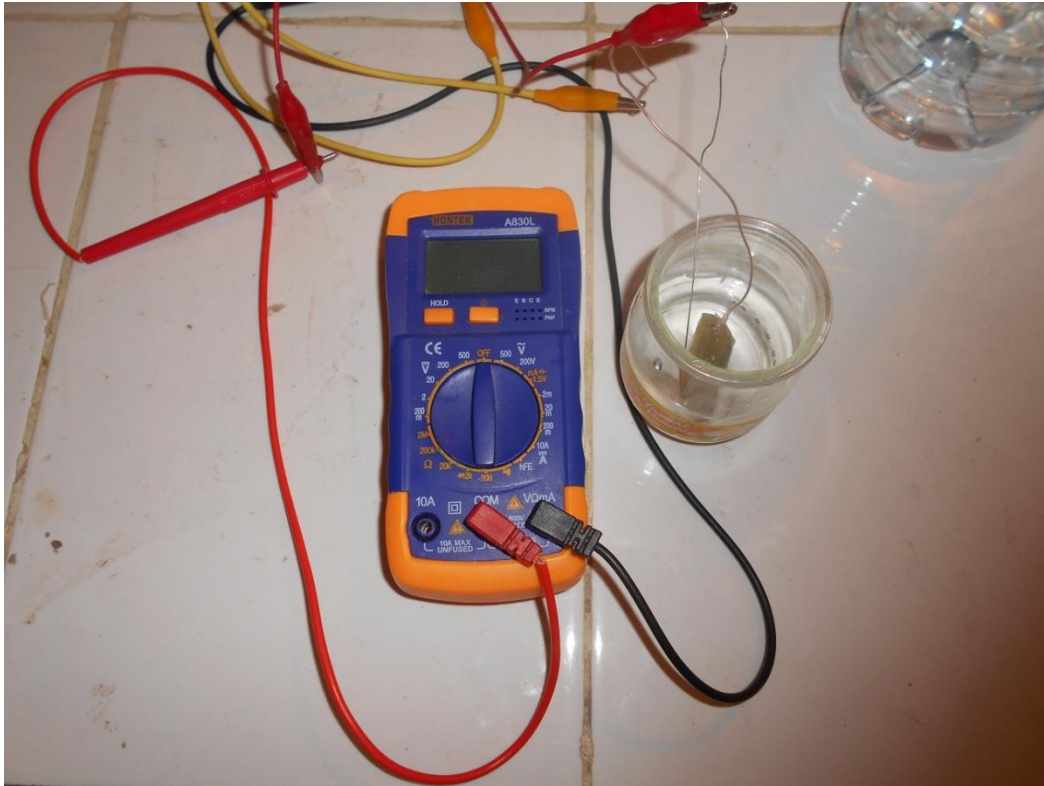


Figure V.11 : dispositif de mesure du potentiel.

#### V.5.3 Essai de vieillissement à température :

Le vieillissement désigne toute altération des propriétés d'un matériau au cours du temps : ces propriétés peuvent être des caractéristiques mécaniques, physico-chimiques, électriques ou de surface. Mais le vieillissement naturel n'est pas constant et dépend de la température, de l'ensoleillement (climat, latitude, humidité, ...) et de nombreux autres facteurs, tels que les contraintes physiques ou le niveau de pollution. Il est cependant possible de simuler ce vieillissement par l'usage de sources lumineuses artificielles et d'autres contraintes physiques (température, aspersion d'eau simulant la pluie, chocs thermiques, ...), le but de ce vieillissement artificiel étant de prédire le comportement dans le temps d'un matériau et donc d'estimer sa durabilité.

Contrairement au vieillissement naturel, le vieillissement artificiel implique un nombre limité de variables qui peuvent être contrôlées plus facilement et qui peuvent être intensifiées de manière à produire un vieillissement accéléré.

Dans ce présent travail nous avons fait subir un vieillissement artificiel à température pour notre stratifié et ceci pour différentes températures : 40°C, 70°C et 100°C pendant 6 heures, et aussi pendant 24 heures et 48 heures pour la température de 40°C, ce vieillissement a été effectué dans une étuve de marque MEMMERD.

#### V.5.4 essai d'absorption :

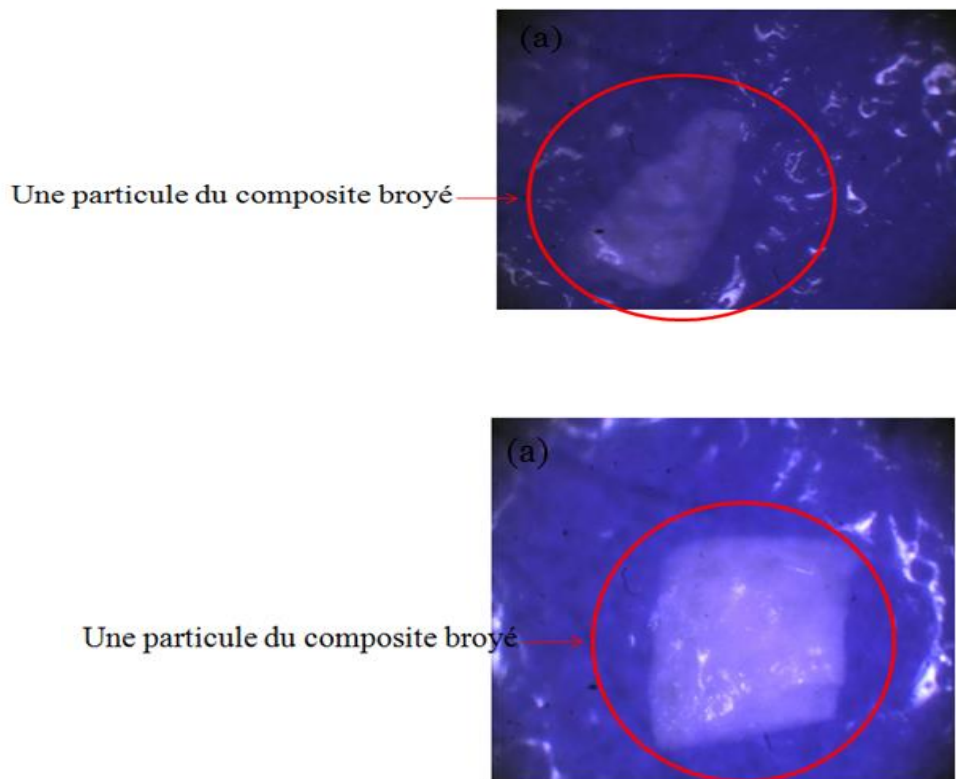
L'absorption d'eau est un facteur important de l'endommagement par vieillissement donc la connaissance de la capacité d'absorption d'un matériau peut nous renseigner sur sa durabilité. De ce fait deux éprouvettes du stratifié étudié ont été immergées dans l'eau de mer, on a mesuré leurs dimensions et on les a pesés avant immersion, après 24 heure et après un mois d'immersion.

## **Chapitre VI : Résultats et discussion**

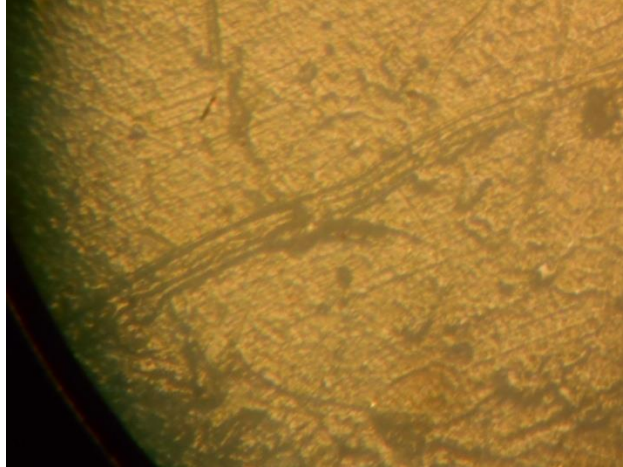
## VI. Résultats et discussion

### VI.1 Morphologie de la surface de l'échantillon de provenance industrielle :

Les résultats obtenus montrent que les particules du broyé sont distribuées d'une façon hétérogène. Dans la (**Figure 5.1**) on constate que les particules du broyé ont une forme et des dimensions variables. Quant à La (**Figure 5.2**) elle montre que les fibres de verre qui se trouvent à la surface côté gelcoat sont distribuées d'une manière hétérogène. De ce fait les propriétés chimiques et physiques à l'échelle microscopiques sont aussi variables.



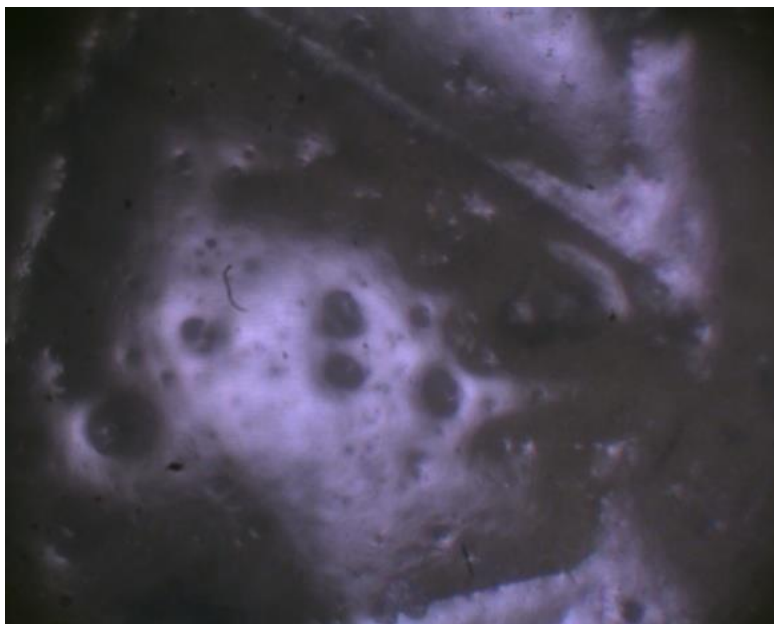
**Figure V.1** : Morphologie du composite de provenance industrielle : (a) forme allongée, (b) forme proche du losange (face du côté du broyé).

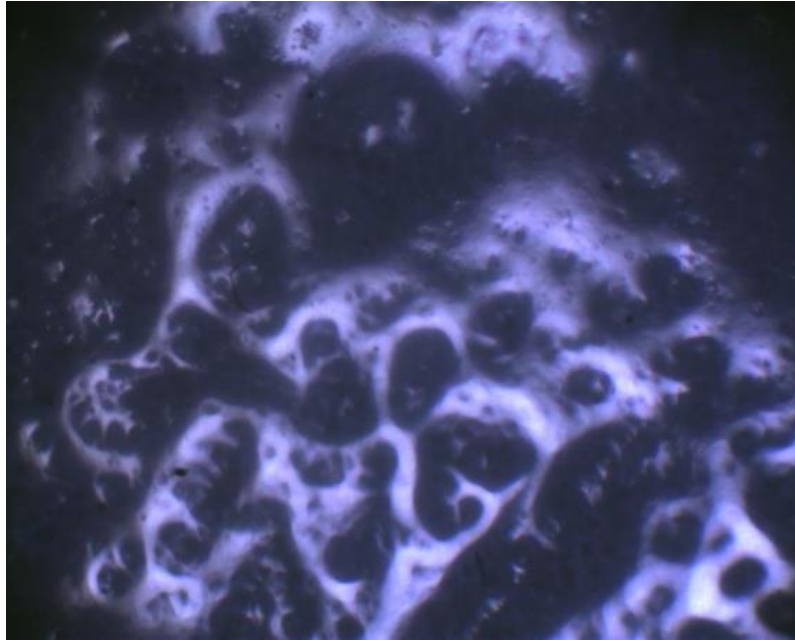


**Figure V.2** : les forme et la morphologie de la surface du composite de provenance industrielle (côté du Gelcoat).

#### VI.2. Porosités et rugosité de la surface du côté du broyé :

La surface du côté broyé semble rugueuse et comporte des cavités et des porosités (représentant des microcrevasses, ceci dit la dégradation du matériau est favorisée par la présence de cavités, ces dernières provoquent la formation d'une dégradation par aération différentielle (**Figure 5.3**).

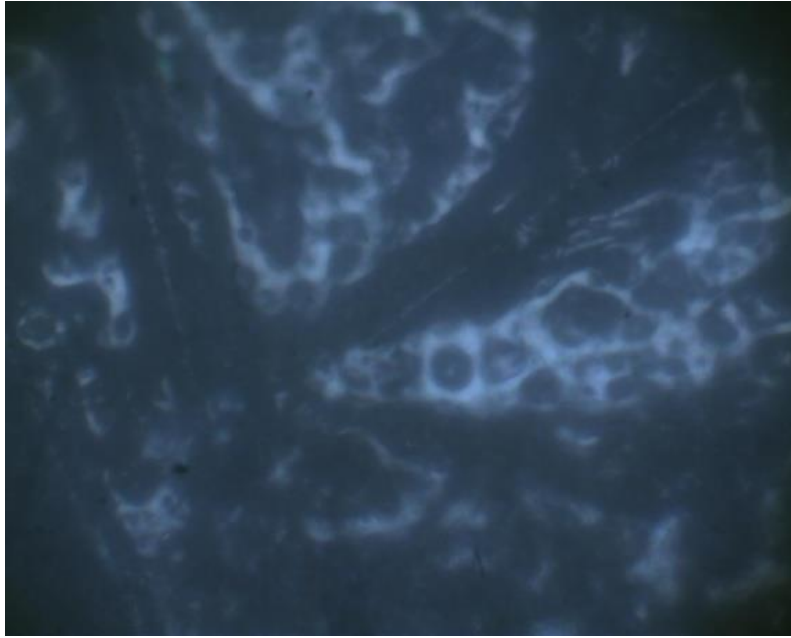




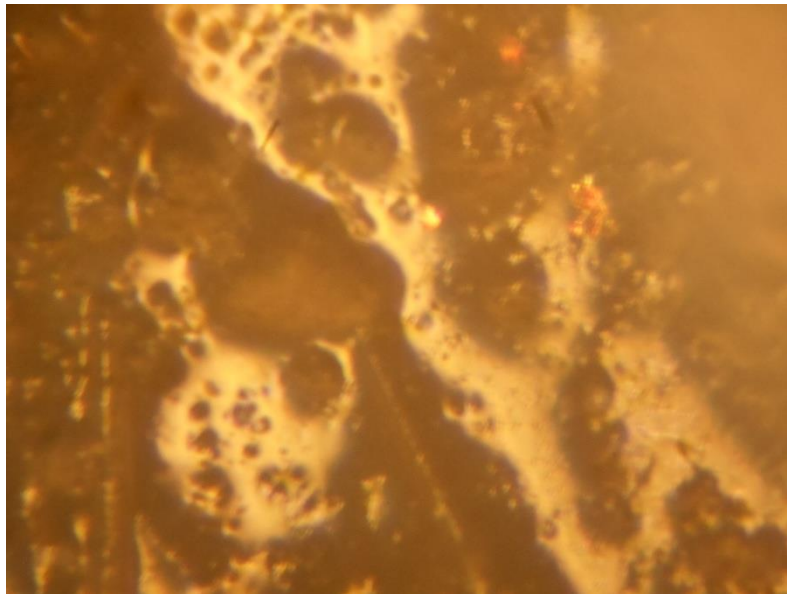
**Figure V.3 :** Rugosité de la surface de la couche contenant le broyé du composite (côté du broyé).

#### VI.3 Effets du vieillissement thermique sur la morphologie de la surface :

Un vieillissement thermique de 6 heures aux températures de 100°C et 70°C provoque une modification profonde de la surface du côté du broyé, celle-ci devient plus sombre autour des fibres de verre visibles à la surface extérieure et de la charge du broyé. Les fibres de verre constituant la surface semblent fragmentés (**Figure 5. (4-5)**). Cette situation est sûrement due à l'absorption de l'humidité à la surface du composite en raison de certaines microporosités à l'interfaces entre les composés du composite à la surface.



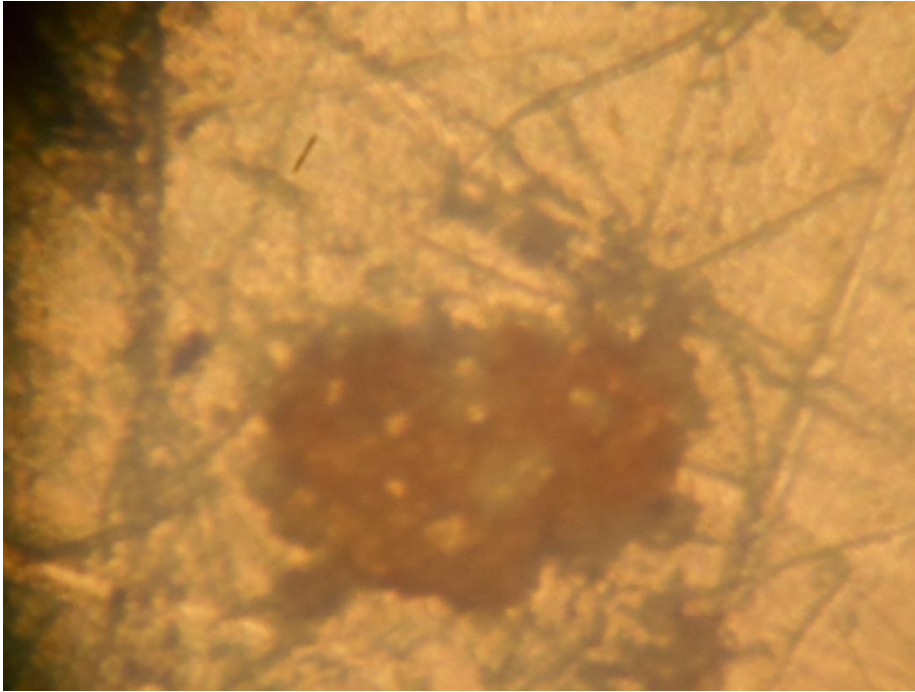
**Figure V.4** Morphologie de la surface après vieillissement de 6 heures à 100°C



**Figure 5.5 :** Morphologie de la surface après vieillissement 6 heures à 70°C (côté du broyé)

Du côté du gelcoat il semble que le matériaux est plus résistant au vieillissement thermique, ceci est dû à l'homogénéité de la surface constituée uniquement du gelcoat qui est dense et qui empêche l'humidité de pénétrer à

l'intérieur du composite. Nous observons sur cette surface une zone qui a une couleur tend vers le rouge, nous pensons que ce changement de couleur est dû à une contamination de la surface par le moule lors de son élaboration (**Figure V.6**).

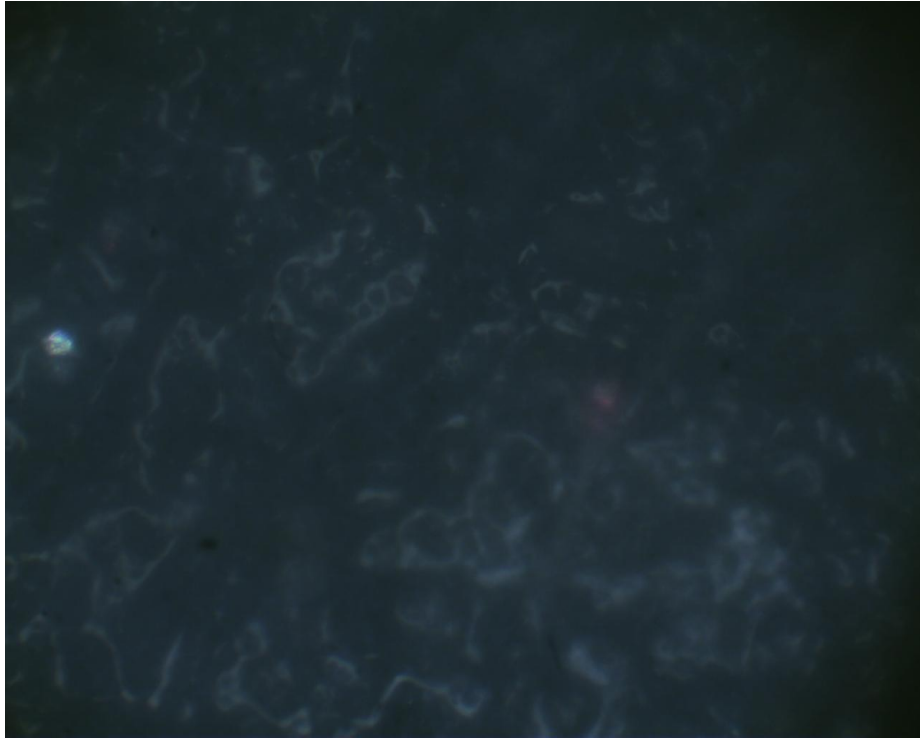


**Figure V.6** : Morphologie de la surface après vieillissement 6 heures à 70°C (face du Gelcoat))

#### VI.4 Effet de l'immersion dans l'eau de mer

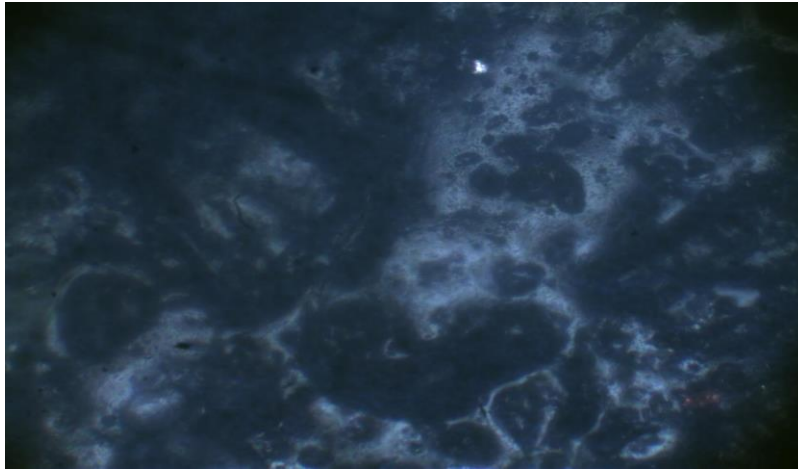
Une immersion dans l'eau de mer durant 23 jours provoque un changement important de la surface du côté du broyé, elle devient sombre et on arrive pas à distinguer ses constituants , ceci est probablement dû à l'adsorption de l'humidité et du chlore à la surface du côté du broyé. Nous tenons à signaler que lors de cette adsorption de l'humidité ou du chlore à la surface la couche superficielle se dilate et une fissuration et/ou fragmentation des constituants durs du composite peut se produire (**Figure V.7**), la même observation a été faite sur les échantillons ayant subi une

immersion de deux heures dans une solution de 0.3% de NaCl et dans une solution d'acide sulfurique (**FigureV.(8-9)**).



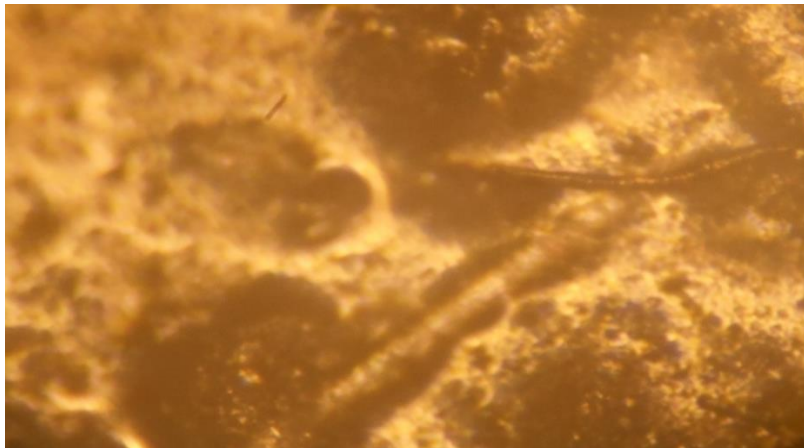
**Figure V.7 :** Morphologie de la surface après immersion dans l'eau de mer durant 23 jours (côte du broyé).

#### VI.5 Effet de l'immersion dans une solution de 0.3%NaCl



**Figure V.8 :** Morphologie de la surface après immersion du composite 2 heures dans la solution de 0.3%NaCl (côté du broyé).

#### V.6 Effet de l'immersion dans l'acide sulfurique :



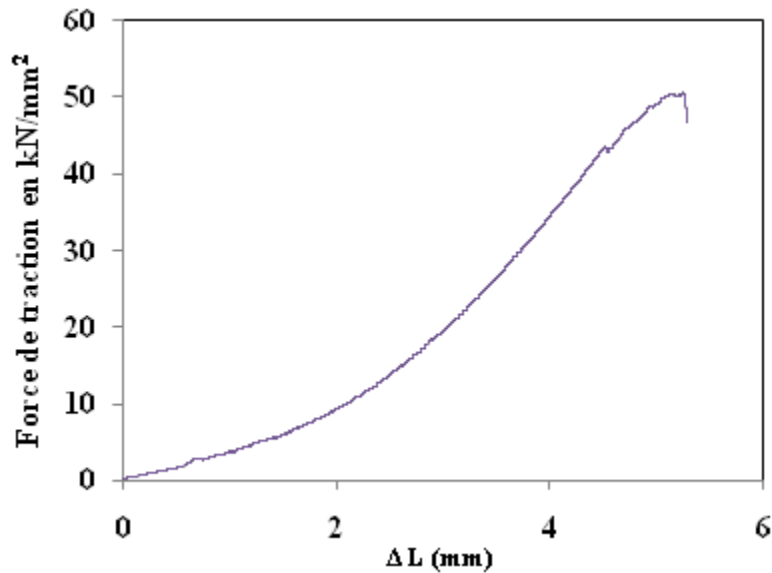
**Figure V.9** Morphologie de la surface après immersion du composite 2 heures dans la l'acide sulfurique

V.7 Potentiel d'abandon du composite dans une solution d'eau de mer en contact avec une électrode d'argent/ chlorure d'argent :

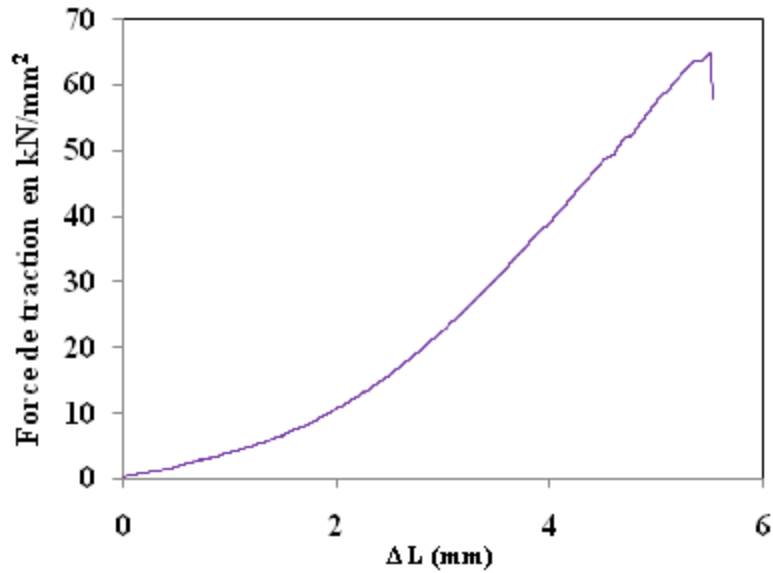
Le test de corrosion libre de plusieurs échantillons dans l'eau de mer a montré que la différence de potentiel entre l'argent et le composite est égale à 0, ceci implique que le composite ne s'oxyde pas mais vieillit.

VI.8 Traction des échantillons du composite chargé par le recyclé :

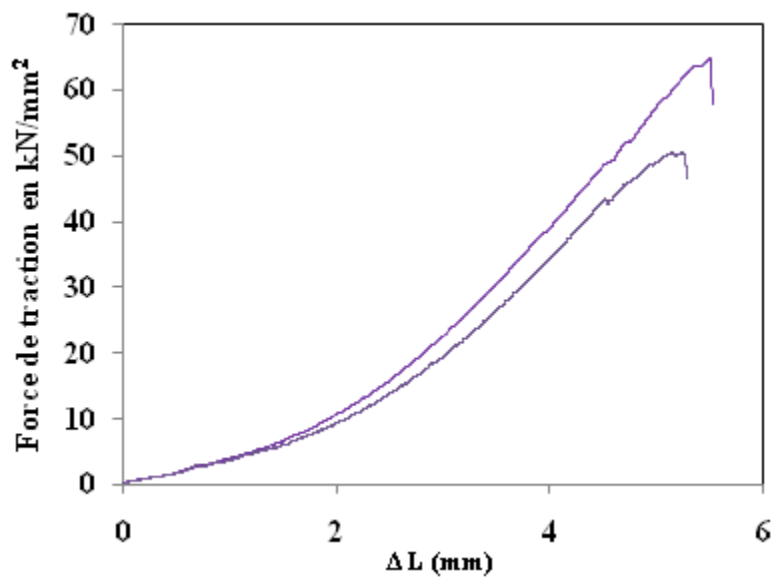
Les tests de traction des éprouvettes de provenances industrielle montrent que les propriétés mécaniques d'une zone sont différentes de celle d'une autre zone. Ceci est dû à l'hétérogénéité du mélange . (**Figure V(10-12)**)).



**Figure V.10** Courbe de traction de l'éprouvette 1 de provenance industrielle.

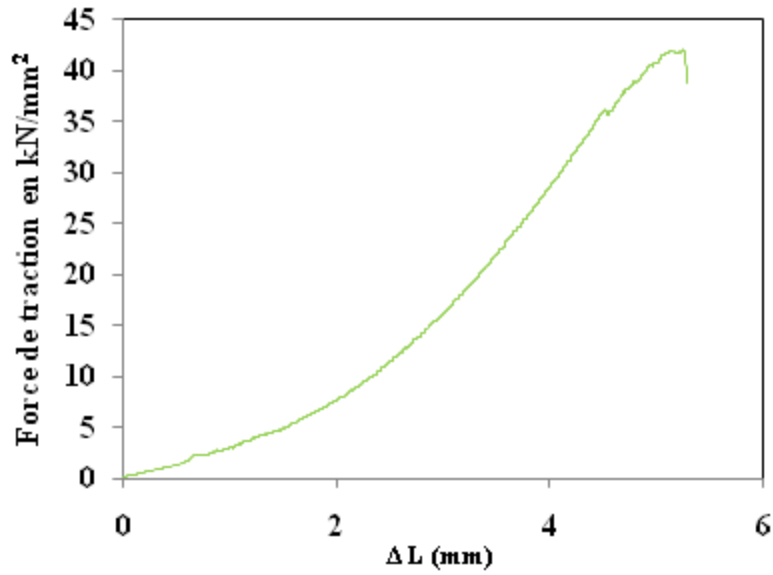


**Figure V.11** Courbe de traction de l'éprouvette 2 de provenance industrielle

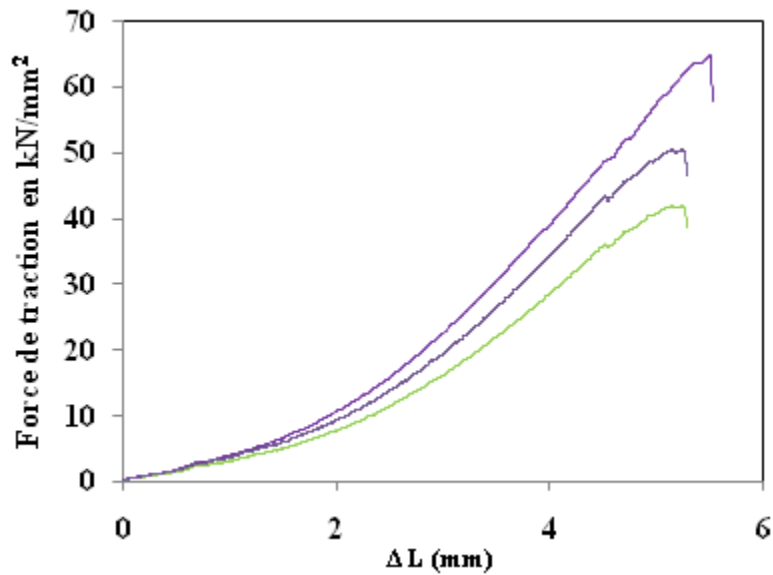


**Figure 5.12** Courbe de traction des éprouvettes 1 et 2 de provenance industrielle.

Une immersion dans l'eau de mer provoque une diminution des caractéristiques mécaniques de résistances du composite, ceci est dû au vieillissement humide (**Figure V (13-14)**).



**Figure V.13** Courbe de traction de l'éprouvette 3 après immersion de 1 mois dans l'eau de mer.



**Figure V.14** Courbe de traction des éprouvettes 1 et 2 de provenance industrielle (violet et noir), 3 (vert) après immersion.

#### VI.9 Module de YOUNG obtenu par l'essai de flexion 3 points :

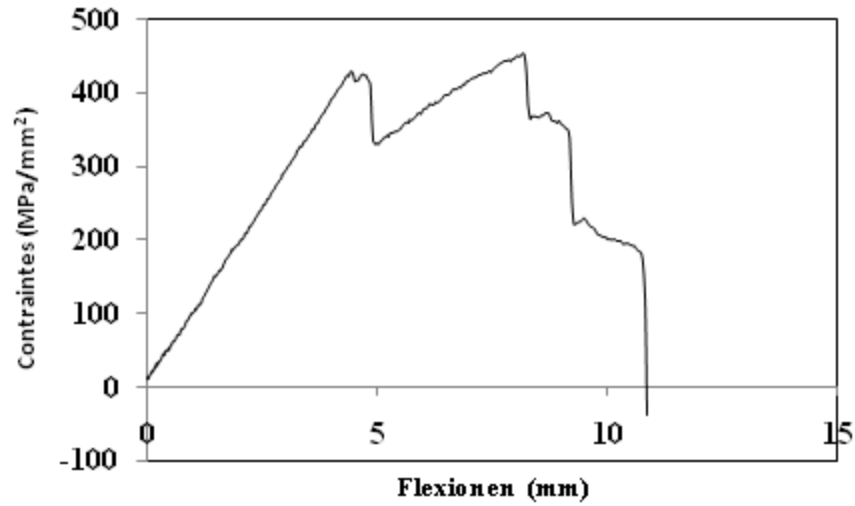
Le module de Young obtenu pour les différents échantillons non vieillis est différent ce qui veut dire que le composite étudié est vraiment hétérogène. Même les modules obtenus après vieillissement semblent être sans sens physique. Ceci dit nous pensons que la technique d'élaboration ne favorise pas l'obtention d'un composite homogène (**Tableau V.1**).

**Tableau V.1** : Module de Young obtenu pour différent échantillon

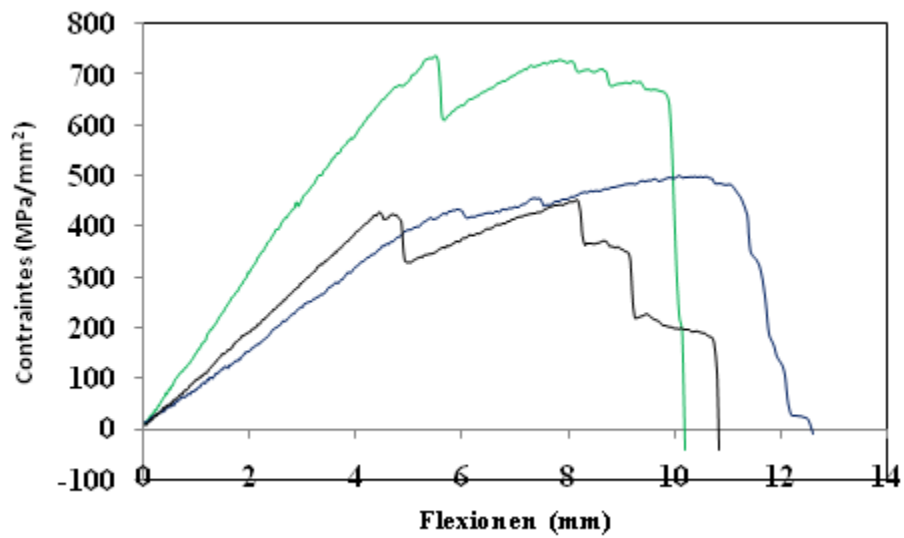
Echantillon	Etat	Module de YOUNG MPa/mm <sup>2</sup>
1	Non vieilli	3246.04
2	Non vieilli	2205.08
3	Non vieilli	4110.59
4	Vieilli 6 heures à 40°C	4650.53
5	Vieilli 24 heures à 40°C	3616.00
6	Vieilli 48 heures à 40 °C	3278.63
7	Vieilli 6 heures à 70°C	6398.84
8	Vieilli 6 heures à 100°C	4713.36

#### VI.10 Courbes de flexion 3 points :

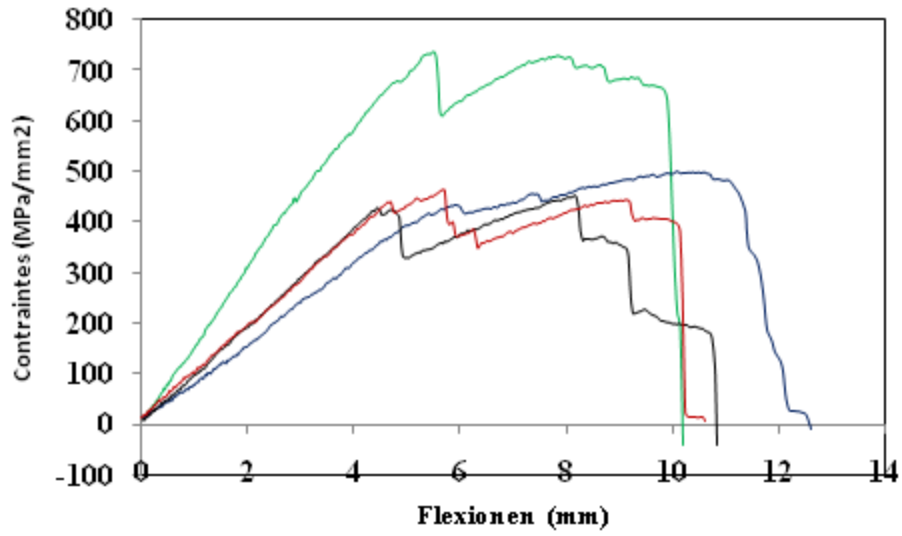
Les résultats de la flexion trois points montrent que les échantillons sont hétérogènes car les courbes de flexion trois points affichent une variation de rigidité, aléatoire et sans aucun sens physique malgré le fait que les éprouvettes sont de même nature et de mêmes dimensions (**Figures (14-18)**), Ceci est dû à l'hétérogénéité causé par la méthode d'élaboration.



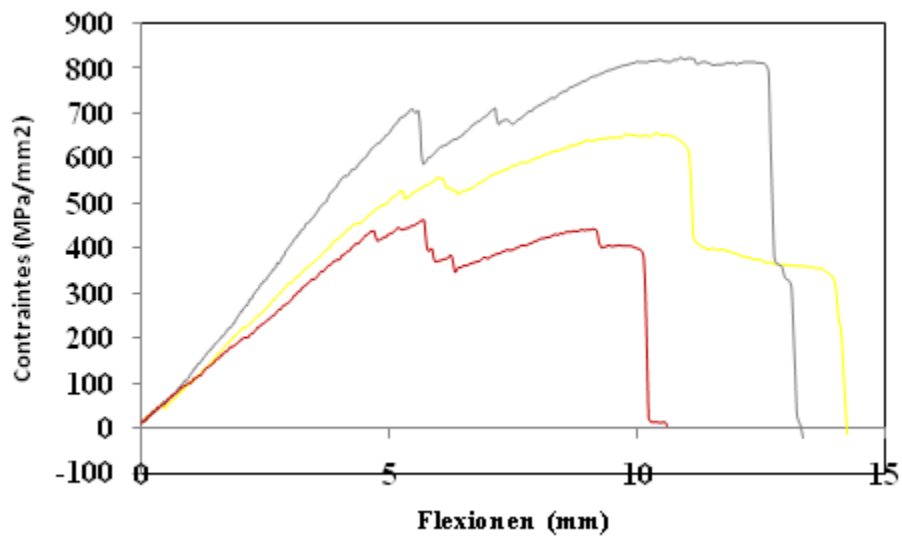
**Figure 5.14** Courbe de flexion pour l'échantillon n'ayant pas subi de vieillissement (échantillon 1)



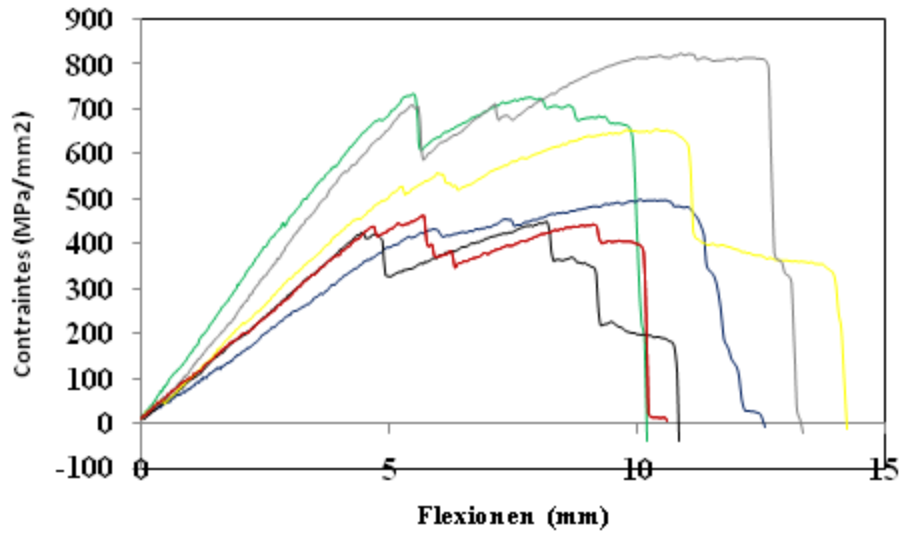
**Figure 5.15** Courbe de flexion pour les échantillons 1 (noir), 2 (bleu), 3(vert)



**Figure V.16** Courbe de flexion pour l'échantillon échantillons 1 (noir), 2 (bleu), 3(vert), 4 (marron)



**Figure V.17** Courbe de flexion pour l'échantillon échantillons 4 (marron), 7 (gris), 8(jaune).



**Figure V.18** Courbe de flexion pour l'échantillon échantillons 1 (noir), 2 (bleu), 3(vert), 4 (marron), 7 (gris), 8(jaune).

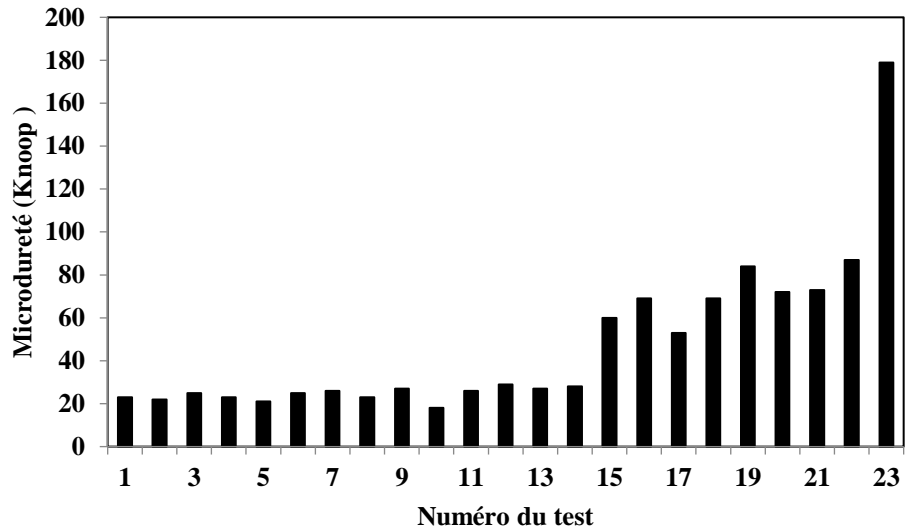
#### VI.11- Micro-dureté Knoop

##### VI.11.1 Micro-dureté avant dégradation:

Les tableaux et les figures de la micro-dureté Knoop (**Tableaux 2-3**) et (**Figures 19-20**) montre que la dureté est variable sur la surface des échantillons ceci reflète les différents constituants du composite étudié.

**Tableau 2 : Micro-dureté Knoop de l'échantillon 1**

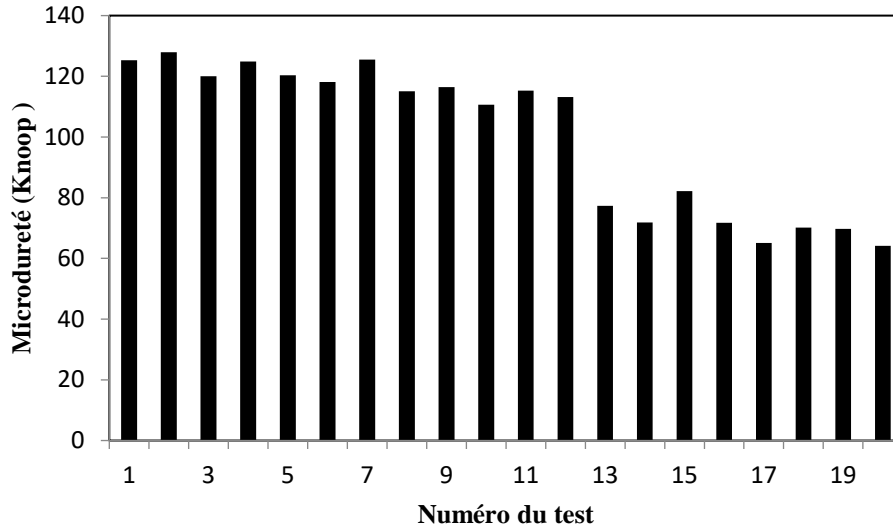
N° du Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Micro-dureté (Knoop)	25	23	22	23	25	26	23	27	26	29	27	26
N° du Test	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Micro-dureté (Knoop)	60	69	53	69	84	72	73	87	179	28	27	29



**Figure V.19 :** Répartition de la micro-dureté Knoop sur l'échantillon 1

**Tableau 3 :** Micro-dureté Knoop de l'échantillon 2

N° du Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Micro-dureté (Knoop)	125. 3	127. 9	120	124. 9	120. 3	118. 1	125. 5	115. 1	116. 4	110. 6
N° du Test	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Micro-dureté (Knoop)	115. 3	113. 2	77. 3	71.8	82.2	71.7	65.1	70.2	69,7	64.1

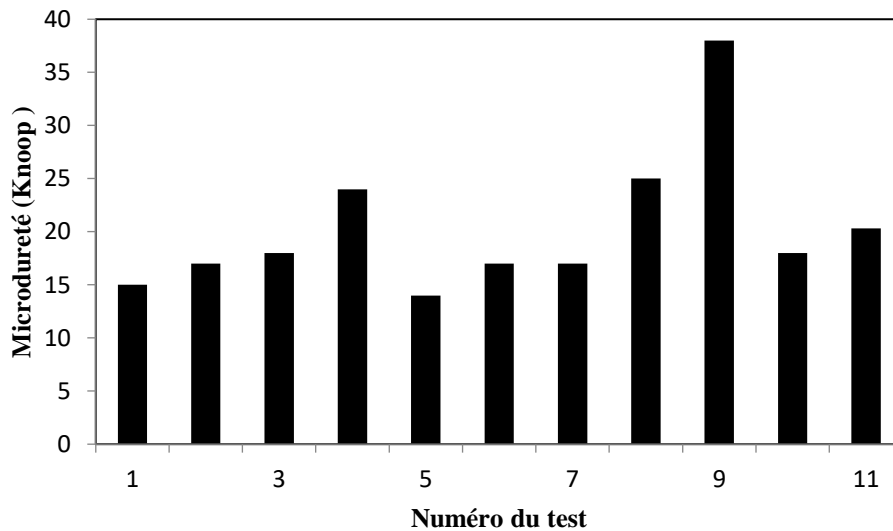


**Figure V.20:** Répartition de la micro-dureté Knoop sur l'échantillon 2

VI.11.2 Micro-dureté après immersion :

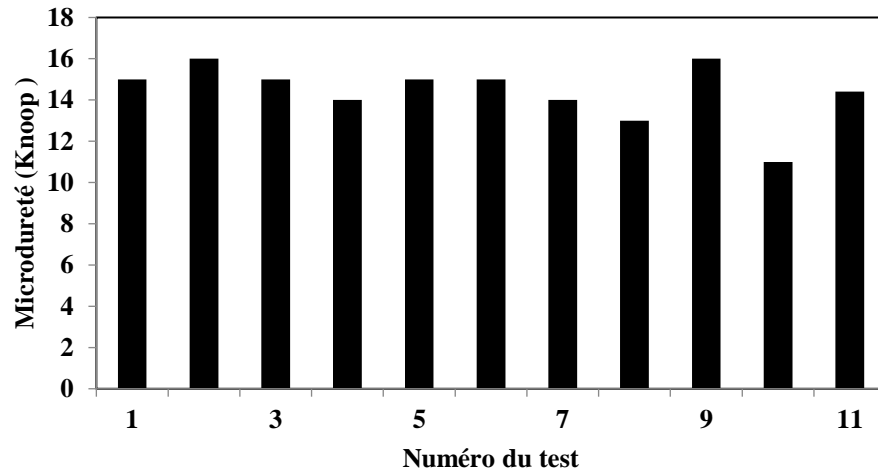
VI.11.2.1 Un mois d'immersion dans l'acide sulfurique :

Après une immersion de 1 mois dans l'acide sulfurique et 1 mois et demi dans l'eau de mer la dureté des échantillons chute ceci est surement due au vieillissement par immersion de ces échantillons (**Figures (21-23)**).

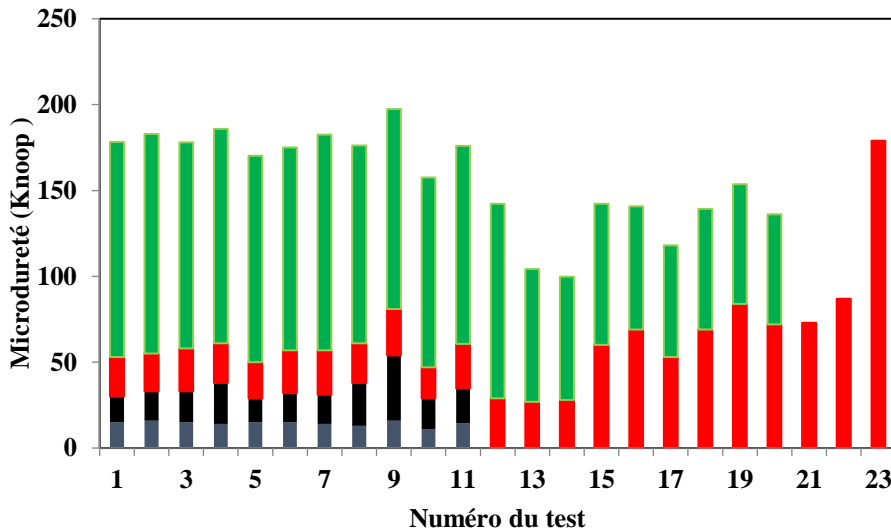


**Figure V.21:** Répartition de la micro-dureté Knoop sur l'échantillon après un mois d'immersion dans l'acide sulfurique.

VI.11.2.2 Un mois et demi d'immersion dans l'eau de mer :



**Figure V.22:** Répartition de la micro-dureté Knoop sur l'échantillon après un mois et demi d'immersion dans l'eau de mer.



**Figure V. 23:** Répartition de la microdureté Knoop sur l'échantillon avant (échantillon 1 et 2 rouge et vert respectivement) et après un mois et demi d'immersion dans l'eau de mer (bleu), et un mois d'immersion dans l'acide sulfurique (noir).

VI.12 Effet de l'immersion sur la masse du composite :

Le tableau 5.4 montre qu'après immersion des échantillons dans l'eau de mer ceux-ci ont absorbé de l'eau et du chlore parce que leurs masses a

augmentée. Cette absorption est une des raisons du vieillissement de ces composites.

**Tableau V.4 :** Évolution de la masse du composite en fonction du temps d’immersion dans l’eau de mer

Echantillon /temps		Avant immersion	24 heures de dégradation	1 mois et demi de dégradation
1	Masse (g)	13.34736	13.35963	13.39516
2	Masse (g)	12.27728	12.28786	12.31512
1	Taux d’absorption		0.091%	0.358%
2	Taux d’absorption		0.0861%	0.308%

## VII. Conclusion

En conclusion nous pouvons dire :

- 1) Le composite étudié est un composite hétérogène car les résultats de traction et de flexion révèlent une différence notable dans ces caractéristiques mécaniques d'une zone à une autre.
- 2) Face à une immersion dans une solution le composite absorbe la solution.
- 3) Le composite vieillit plus rapidement lors de sa mise en service à température au-dessus de la température ambiante.
- 4) Le composite vieillit plus rapidement lors de sa mise en service dans une solution aqueuse.
- 5) L'élaboration par contact manuelle n'est pas adéquate pour la réalisation d'un composite homogène.
- 6) L'incorporation du broyé sert uniquement comme charge.