

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
Faculté du Génie de la Construction
Département de Génie Mécanique
LABORATOIRE DE MECANIQUE, STRUCTURES ET ENERGETIQUE



MEMOIRE DE MAGISTER

OPTION : Mécanique Appliquée

Présenté par: ZAIDI Ali

THEME:

Etude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement)

Devant le jury composé de:

M ^r BOUAZOUNI Amar	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Président
M ^r DJEBBAR Arezki	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Rapporteur
M ^r BILEK Ali	Maître de Conférence A	U.M.M.Tizi-Ouzou	Examineur
M ^r ASMA Farid	Maître de Conférence A	U.M.M.Tizi-Ouzou	Examineur
M ^r AMOKRANE Abdellah	PDG de l'entreprise ISELMAN	Bejaia	Invité.

Soutenu le : 28/02/2014.

Remerciements

J'adresse mes remerciements et l'expression de ma vive gratitude à Mr A.DJEBBAR , Professeur à l'UMMTO, pour avoir proposé, dirigé et suivi constamment l'évolution de ce mémoire de Magister.

Mes remerciements vont aussi à messieurs les membres du jury : Mr A.BOUAZZOUNI professeur à l'UMMTO, Mr A.BILEK maître de conférence A à l'UMMTO et Mr F. ASMA maitre de conférence A à l'UMMTO pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce mémoire.

Nous remercions Mr AMOKRANE Abdellah PDG de l'entreprise ISELMAN Bejaia, pour pour son accueil et pour la fourniture des différents matériaux utilisés dans le cadre de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, à ma famille et tous mes amis, particulièrement Mr et Mme KACIMI ainsi que Mr LATTARI.

*Par ton existence tu m'as honoré...
Par ta générosité tu m'as entouré...
Au sein de tes offres tu m'as submergé...
De ton âme candide la transcendance jaillissait...
De ton courage immense l'endurance apparaissait...
De ton coeur tendre la clarté étincelait...
De ta raison sage la loyauté se propageait...
De ton savoir vaste les connaissances irisaient l'entourage...
De l'océan de tes principes je me suis désaltéré...
De la forêt de tes victoires j'ai tant récolté...
De l'univers de tes conseils j'ai trop bénéficié...
De la spécificité de ta personnalité je me suis inspiré...
Vers le bon sens tu m'as orienté...
Sur le bon chemin tu as guidé mes pas...
mon cher papa, toi qui m'as tout offert...
Aussi loin que tu sois...
Ton image remplit mon existence...
Ta mémoire inaugure mes dédicaces...
Que Dieu t'accorde sa clémence et t'accueille dans son paradis inchaallah.*

*Sous tes ailes tu as su me gardé...
Dans ton affection tu m'as bien noyé...
entre tes sacrifices tu m'as tant bercé...*

*Sous le ciel de ta protection tu m'as fais voler...
Par ton accompagnement tu m'as toujours ombragé...
Par ta tendresse tu m'as éclairé les chemins...
vers le bon sens tu m'as guidé...*

*Quand il pleuvait tu fus mon soleil...
Quand il faisait nuageux tu fus mon arc-en-ciel...
Quand il faisait noir tu fus ma lumière...
Aux moments de la déception, tu m'as rendu l'espoir...*

*Pour prendre soin de moi, tu ne t'es jamais lassée
Pour cicatriser mes blessures tu fus toujours présente...
Pour soigner mes maux tu n'as jamais reculé...
En moi tu as implanté la graine de la tolérance et l'indulgence...*

*Pour toi ma chère maman l'océan de l'altruisme, je dédie mon travail
Que Dieu te protège et t'accorde santé et sérénité inchaallah.*

SOMMAIRE

Liste des figures-----	i
Liste des tableaux -----	vii
Introduction Générale -----	01

CHAPITRE I : Présentation des matériaux composites

I.1 Introduction -----	03
I.2 Constituants des matériaux composites -----	04
I.2.1 Les différentes matrices -----	05
I.2.2 Les différentes fibres (renforts)-----	07
I.2.3 Charges et additifs-----	09
I.2.4 Adhésion renforts / matrice-----	09
I.3 Architecture des matériaux composites -----	10
I.3.1 Stratifiés -----	10
I.3.2 Composites sandwiches -----	11
I.4 Procédé de mise en œuvre -----	11
I.4.1 Moulage au contact -----	12
I.5 Conclusion -----	13

CHAPITRE II : Recyclage des composites

II.1 Introduction et problématique -----	14
II.2 Impératif du recyclage -----	15
II.3 Gisement de déchets composites à valoriser -----	15
II.4 Procédés mécaniques-----	17
II.4.1 Broyage mécanique -----	17
II.4.2 Recyclage en boucles fermée ou ouverte -----	18
II.5 Procédés thermiques -----	20
II.5.1 Incinération -----	20
II.5.2 Co-incinération en cimenterie-----	20
II.5.3 Thermolyse / Pyrolyse-----	21
II.5.3.1 Thermolyse-----	21
II.6 Procédés chimiques (solvololyse, glycolyse, acidolyse ...) -----	24
II.7 Conclusion -----	26

CHAPITRE III : Vieillissement des matériaux composites à matrice polymère

III.1 Introduction	28
III.2 Comportement des structures composites exposées à un fluide	28
III.2.1. Diffusion Fickienne	28
III.2.2 Diffusion non Fickienne	32
III.2.3 Influence du taux d'humidité relative	34
III.2.4 Influence de la température	35
III.2.5 Comparaison résine pure / résine renforcée (matériau composite)	36
III.3 Interaction solvant-polymère	36
III.3.1 Mécanismes d'hydrophilie	36
III.4 Mécanismes de dégradation	38
III.4.1 Vieillissement physique	38
III.4.2 Vieillissement chimique	39
III.4.3 Dégradation de l'interface fibre-matrice	42
III.4.4 Dégradation des fibres	42
III.5 Evolution des propriétés en flexion	43
III.6 Evolution des propriétés après séchage	45
III.7 Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré	45
III.8 Conclusion	46

CHAPITRE IV : Essais mécaniques et endommagement des composites

IV.1 Introduction	47
IV.2 Essais statiques	48
IV.2.1 Essai de traction	48
IV.2.2 Essai de compression	51
IV.2.3 Essai de flexion	52
IV.3 Essai de cisaillement	61
IV.4 Essai de torsion tube	62
IV.5 Essai de dureté	62
IV.6 Essais dynamiques	64
IV.6.1 Essai de résilience (choc)	64
IV.6.2 Fatigue des composites	66
IV.6.3 Analyse mécanique dynamique	70

IV.7 Endommagement des composites -----	70
IV.7.1 Les différentes échelles d'observation de l'endommagement-----	71
IV.7.2 Modes de rupture -----	71
IV.7.3 Les mécanismes d'endommagement -----	72
IV.8 Fissuration des composites stratifiés-----	75
IV.9 Facteurs influençant la résistance du composite-----	78
IV.10 Conclusion -----	80

CHAPITRE V : EXPERIMENTATION

V.1 Introduction-----	81
V.2 Matériaux de l'étude -----	81
V. 2.1 Constituants des matériaux -----	82
V.2.2 Procédé d'élaboration des matériaux -----	83
V.2.3 Matériaux élaborés-----	84
V.3 Découpage des éprouvettes -----	85
V.4 Essais physico-chimiques -----	86
V.4. 1 Identification des constituants par l'I.R.T.F-----	86
V.4.2 Essai de perte au feu (calcination) -----	89
V.4.3 Essai de vieillissement dans différents milieux -----	93
V.5 Essais mécaniques -----	104
V.5.1 Essai statique en flexion trois points -----	104
V.6 Essai DMA -----	123
V.7 Essai de la microdureté-----	124
V.8 Conclusion -----	127

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ----- 128

Références bibliographiques

Annexe A

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Présentation des matériaux composites

Fig I. 1 : Demande en fibres de carbone des différents secteurs industriels en tonnes/an. -----	04
Fig I.2 : Constituants d'un composite.-----	04
Fig I.3 : Organigramme des différents composites renforcés -----	05
Fig I.4 : Différentes matrices -----	05
Fig I.5 : Différentes architectures des fibres de verre -----	08
Fig I.6 : Microstructure d'un composite -----	10
Fig I.7 : Désignation d'un stratifié -----	10
Fig I.8 : Structure de sandwich-----	11
Fig I.9 : Procédé du moulage au contact -----	12

CHAPITRE II : Recyclage des composites

Fig II.1 : Procédés de recyclage et de valorisation des matériaux composites organiques-----	16
Fig II.2 : Boucle de recyclage des composites de MCR -----	18
Fig II.3 : Principe du procédé de co-incinération de composites en cimenterie -----	21
Fig. II.4 : Procédé de recyclage de composites par traitement thermique en four à lit fluidisé -----	24
Fig II.5 : Chaîne de recyclage en boucle fermée de composites verre/résine -----	26

CHAPITRE III : Vieillessement des matériaux composites à matrice polymère

Fig III.1 : Diffusion dans une plaque mince -----	30
Fig III.2 : Courbe d'absorption Fickienne -----	31
Fig III.3 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne -----	33
Fig III.4 : Prise de masse à saturation M_s en fonction du taux d'humidité relative pour une résine époxydique -----	34
Fig III-5 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires -----	37
Fig III.6 : Pénétration d'un solvant dans un polymère -----	39
Fig III.7 : Réaction d'hydrolyse -----	39
Fig III.8 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires-----	40
Fig III.9 : Modèle schématique du processus d'osmose -----	41
Fig III.10 : Influence de la masse molaire en nombre M_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre -----	42

Fig III.12 : Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés en fonction de la température d'immersion -----	44
Fig III.13 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » -----	45

CHAPITRE IV : Essais mécaniques et endommagement des composites

Fig IV.1 : Traction longitudinale. -----	48
Fig IV.2 : Traction transversale. -----	49
Fig IV.3: Traction hors axes. -----	50
Fig IV.4 : Obtention des éprouvettes unidirectionnelle et hors axe dans la plaque -----	51
Fig IV.5 : Essai de compression -----	52
Fig IV.6 : Dispositif d'essai et dimensions de flexion trois points-----	53
Fig IV.7: Courbe de contrainte-déformation : 1) matériau fragile; 2) matériau ductile-----	54
Fig IV.8: Répartition des efforts sur la longueur d'une éprouvette sollicitée à une flexion trois points.-----	55
Fig IV.9 : Représentation des contraintes internes d'une éprouvette sollicitée en flexion trois points. -----	58
Fig IV.10 : Essai de flexion à quatre points. -----	59
Fig IV.11: Répartition des efforts sur la longueur d'une éprouvette sollicitée à une flexion quatre points. -----	60
Fig IV.12: Configuration de flambement. -----	61
Fig IV.13 : Essai de torsion d'un tube. -----	62
Fig IV.14 : Principaux essai de dureté [44].-----	64
Fig IV.15 : Forme des éprouvettes en U et en V -----	65
Fig IV.16 : Essai de résilience -----	65
Fig IV.17: différents cas de sollicitations [41].-----	67
Fig IV.18 : Schéma illustrant l'influence des paramètres sur le comportement en fatigue-----	69
Fig IV.19: Schéma de fonctionnement de DMA -----	70
Fig IV.20: Les différentes échelles d'observation de l'endommagement: illustration sur un matériau stratifié. -----	71
Fig IV.21 : Différents modes de rupture -----	72
Fig IV.22 Rupture de fibre. -----	73
Fig IV.23 : Rupture de la matrice.-----	74
Fig IV.24 : Modes de fissuration de la matrice. -----	74
Fig IV.25: Décohésion fibre-matrice.-----	75

Fig IV.26 : Différentes types de fissuration au sein d'un composite stratifié-----	75
Fig IV.27 : Mécanismes de rupture dans les stratifié -----	76
Fig IV.28 : Stratifié croisé soumis à une traction dans la direction 0° . -----	77
Fig IV.29 : Rupture en présence d'un trou d'un composite $[0^{\circ}/90^{\circ}]$ 2S à fibres de carbone. (a) Rupture macroscopique au droit de trou. (b) Bord de l'éprouvette loin du trou : les couches à 90° sont microfissurées.-----	77
Fig IV.30 : Stratifié croisé $\pm 45^{\circ}$ soumis à une traction dans la direction 0° -----	77
Fig IV.31: Rupture d'un composite $[\pm 45^{\circ}]$ 2S à fibres de carbone -----	78
Fig IV.32: Effet de la longueur d'une fibre de verre sur la résistance moyenne de la fibre-----	78
Fig IV.33: Influence du diamètre des fibres de verre sur la résistance à la compression d'un composite.-----	79
Fig IV.34: Corrélation entre la résistance au cisaillement du composite et le taux de porosité. ----	79
Fig IV.35 : Influence du taux de porosité sur la résistance à la Compression du composite à fibre de verre -----	79

CHAPITRE V : EXPERIMENTATION

Fig V.1 : Domaine d'utilisation du matériau composite -----	81
Fig V.2 : Stratification utilisée par l'entreprise pour le bateau 4.80 dénommé VG(A) -----	81
Fig V.3 : Les différents renforts utilisés ; a) Mat 300g/m ² ; b) Mat 450g/m ² c) Taffetas 800g/m ² ---	82
Fig V.4: Recyclé sans gel-coat(RI), Recyclé avec gel-coat(RII) -----	82
Fig V.5: Opérations de : découpe, récupération, triage et broyage des déchets -----	83
Fig V.6 : Moulage au contact -----	84
Fig V.7 : Scie à disque diamanté -----	85
Fig V.8 : Géométrie des éprouvettes-----	86
Fig.V.9 : Spectre IR de la résine-----	87
Fig.V.10 : Spectre IR du Gel-coat-----	88
Fig V.11 : (a) Creuset, (b) Four , (c) balance de précision -----	90
Fig V.12 : a) Echantillons avant calcination, b) Echantillons après calcination-----	90
Fig V.13 : Etuve de marque BINDER -----	94
Fig V.14 : Cinétique d'absorption du lot vierge (VGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	94
Fig V.15 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	95

Fig V.16 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGB) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	95
Fig V.17 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGD) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	96
Fig V.18 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	96
Fig V.19 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGB) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	97
Fig V.20 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGD) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).-----	97
Fig V.21 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RI dans l'eau de mer-----	98
Fig V.22 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RI dans l'eau douce -----	98
Fig V.23 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RII dans l'eau de mer-----	99
Fig V.24 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RII dans l'eau Douce -----	99
Fig V.25 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « A » dans l'eau de mer-----	100
Fig V.26 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « A » dans l'eau douce-----	100
Fig V.27 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « B » dans l'eau de mer-----	101
Fig V.28 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « B » dans l'eau douce -----	101
Fig V.29 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « D » dans l'eau de mer-----	102
Fig V.30 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « D » dans l'eau douce-----	102
Fig V.31 : Machine de flexion et de traction Z 50. -----	105
Fig V.32: Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG(A)3 non vieilli -----	106
Fig V.33 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG(B) 5 non vieilli -----	106
Fig V.34 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG(C) 2 non vieilli -----	107

Fig V.35 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSGT(A) 5 non vieilli -----	107
Fig V.36 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSGT(B) 3 non vieilli -----	108
Fig V.37 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSG1 non vieilli -----	108
Fig V.38: Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG(A)5 non vieilli -----	109
Fig V.39 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG(B) 5 non vieilli -----	109
Fig V.40 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG(C) 5 non vieilli -----	110
Fig V.41 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG(D)2 non vieilli-----	110
Fig V.42 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG(A) 3 non vieilli-----	111
Fig V.43 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG(B) 4 non vieilli -----	111
Fig V.44 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG(C) 4 non vieilli -----	112
Fig V.45 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG(D) 4 non vieilli-----	112
FigV.46:Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG(A)13 vieilli dans l'eau douce ----	113
Fig V.47:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(A)15 vieilli dans l'eau douce----	113
Fig V.48:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(B)11 vieilli dans l'eau douce----	114
Fig V.49:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(D)13 vieilli dans l'eau douce----	114
Fig V.50:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(A)14 vieilli dans l'eau douce---	115
Fig V.51:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(B)14 vieilli dans l'eau douce---	115
Fig V.52:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(D)12 vieilli dans l'eau douce---	116
Fig V.53:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon VG(A)17 vieilli dans l'eau de mer ---	116
Fig V.54:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(A)17 vieilli dans l'eau de mer---	117
Fig V.55:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(B)16 vieilli dans l'eau de mer---	117
Fig V.56:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG(D)17 vieilli dans l'eau de mer---	118
Fig V.57:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(A)19 vieilli dans l'eau de mer--	118
FigV.58:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(B)19 vieilli dans l'eau de mer---	119
FigV.59:Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG(D)19 vieilli dans l'eau de mer --	119
Fig V.60:Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots VGA, SGTA et SGTB-	120
Fig V.61 : Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots VGA, VGB et VGC --	121
Fig V.62 : Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots vierge, recyclés RI et recyclés RII -----	121
Fig V.63 : La position optimale des recyclés RI et RII -----	122
Fig V.64 : Histogrammes des évolutions de la contrainte élastique pour différents lots avant et après vieillissement -----	122
Fig V.65 : Histogrammes des évolutions de la contrainte à rupture pour différents lots avant et après vieillissement-----	123

Fig V.66 : Histogrammes des évolutions du module de Young pour différents lots avant et après vieillissement -----	123
Fig V.67 : Courbes DMA: a) Facteur de perte VS température, b) Module de stockage VS température, c) Facteur de perte et le module de stockage à 1Hz VS température -----	124
Fig V.68 : Duromètre et empreinte Knoop -----	125
Fig.V.69 : Comparaison des résultats de la microdureté pour différents lots. -----	126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 – Principales différences entre les thermodurcissables et les thermoplastiques -----	06
Tableau I.2 : Caractéristiques de la matrice Polyester insaturé -----	06
Tableau I.3 : Types de verre -----	07
Tableau I.4 : Principales caractéristiques mécaniques des fibres de verre -----	08
Tableau II.1 : Grades de composites verre/polyester recyclés de MCR [14]-----	18
Tableau II.2 : Applications pour les produits issus du broyage de composites thermodurcis-----	19
Tableau IV.1:Dimensions des éprouvettes pour les essais de flexion.-----	54
Tableau IV.2: Echelle de mesure -----	63
Tableau V.1 : Différents lots d'éprouvettes d'essais -----	85
Tableaux V.2 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots vierges -----	91
Tableaux V.3 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots avec le recyclé RI -----	92
Tableaux V.4 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots avec le recyclé RII -----	93
Tableau V.5 : Valeurs de D_x et de w_∞ (%) d'absorption dans l'eau distillée et l'eau saline -----	103
Tableau V.6 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG(A)» non vieillis en flexion-----	106
Tableau V.7 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG(B)» non vieillis en flexion -----	106
Tableau V.8 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG(C)» non vieillis en flexion -----	107
Tableau V.9 : Caractéristiques mécaniques du « lot SGT(A)» non vieillis en flexion -----	107
Tableau V.10 : Caractéristiques mécaniques du « lot SGT(B)» non vieillis en flexion -----	108
Tableau V.11 : Caractéristiques mécaniques du « lot VSG» non vieillis en flexion-----	108
Tableau V.12 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(A)» non vieillis en flexion -----	109
Tableau V.13 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(B)» non vieillis en flexion -----	109
Tableau V.14 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(C)» non vieillis en flexion -----	110
Tableau V.15 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(D)» non vieillis en flexion -----	110
Tableau V.16 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(A)» non vieillis en flexion -----	111
Tableau V.17 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(B)» non vieillis en flexion -----	111
Tableau V.18 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(C)» non vieillis en flexion -----	112
Tableau V.19 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(D)» non vieillis en flexion -----	112
Tableau V.20 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG(A)» vieillis dans l'eau distillée-----	113
Tableau V.21 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(A)» vieillis dans l'eau distillée-----	113
Tableau V.22 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(B)» vieillis dans l'eau distillée-----	114
Tableau V.23 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(D)» vieillis dans l'eau distillée-----	114

Tableau V.24 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(A)» vieillis dans l'eau distillée-----	115
Tableau V.25 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(B)» vieillis dans l'eau distillée-----	115
Tableau V.26 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(D)» vieillis dans l'eau distillée-----	116
Tableau V.27 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG(A)» vieillis dans l'eau de mer -----	116
Tableau V.28 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(A)» vieillis dans l'eau de mer -----	117
Tableau V.29 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(B)» vieillis dans l'eau de mer -----	117
Tableau V.30 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG(D)» vieillis dans l'eau de mer -----	118
Tableau V.31 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(A)» vieillis dans l'eau de mer -----	118
Tableau V.32 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(B)» vieillis dans l'eau de mer -----	119
Tableau V.33 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG(D)» vieillis dans l'eau de mer -----	119
Tableau V.34 : Résultats de la microdurté pour les différents lots testés -----	126

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les pièces en matériaux composites à matrice polymère occupent une place grandissante dans notre univers quotidien selon qu'il s'agisse de la construction automobile, navale ou aéronautique...leur pénétration dans ces secteurs est dû aux nombreux avantages qu'ils présentent, à savoir, la légèreté, le coût, la résistance, la facilité de mise en œuvre... Ainsi, ils permettent de répondre à des besoins parfois contradictoires que les matériaux classiques ne peuvent satisfaire.

Les matériaux composites offrent des propriétés très intéressantes pour la fabrication des pièces structurales. Mais, comme toute application industrielle, la question de leur durabilité se pose. Cela implique la conservation des caractéristiques fonctionnelles du produit qui, en service, sera soumis à diverses sollicitations mécaniques et environnementales.

Afin de répondre aux préoccupations environnementales et la menace des pressions réglementaires, nous avons mené une étude de valorisation des déchets composites de l'entreprise ISELMAN (spécialisée dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance) issus des différents produits de fabrication.

Pour ce faire, nous avons élaboré des nouveaux matériaux contenant une couche de recyclé obtenu par broyage mécanique, puis étudié expérimentalement le comportement d'un matériau composite à matrice polyester insaturée et fibre de verre de type E. Ce dernier est préparé par le procédé moulage au contact et utilisé dans la fabrication des bateaux (pêche et plaisance). Cette étude a pris en compte l'influence du recyclé dans une stratification après un vieillissement accéléré, à une température de 40°C, dans deux environnements agressifs à savoir l'eau distillée et l'eau saline. Il s'agit de définir certaines propriétés mécaniques et physico-chimiques (le module de Young, la résistance élastique, la résistance à la rupture, le taux d'absorption d'eau, la température de transition vitreuse, la dureté...) et de justifier après l'expérimentation le choix des types de matériaux qui conviennent le mieux.

Afin de mener à bien notre travail, nous l'avons organisé en deux parties, une partie théorique consacrée à la recherche bibliographique et une partie expérimentale.

Après une introduction générale sur le sujet, vient la première partie composée de quatre chapitres, dans le premier nous présentons les matériaux composites à matrice

polymère, leurs constitutions ainsi que leurs modes d'élaboration (où nous avons essayé d'accentuer sur la même famille de matériaux étudiés). Quand au deuxième chapitre est consacré au recyclage des composites, où les différentes stratégies et technologies de recyclage ainsi que la valorisation des composites, thermodurcissable en particulier, ont été proposées et développées. Dans le chapitre trois, nous avons mis l'accent sur l'aspect théorique du vieillissement des matériaux composites à matrice polymère dans un environnement hygrothermique, où les différentes cinétiques d'absorption sont présentées. Nous terminons cette première partie, par une présentation des essais mécaniques et des différents mécanismes d'endommagement des composites ainsi que le comportement des ces matériaux en fatigue.

Dans la partie expérimentale, nous présentons les différents matériaux composites élaborés en matrice polyester insaturé renforcé par des fibres de verre de différentes densités (le mat 300, le mat 450 et le taffetas 800) de plus nous avons intégré partiellement le recyclé dans différentes position. Après avoir expliqué le mode d'élaboration et les conditions de vieillissement retenues pour la présente étude ainsi que les différents essais effectués, nous présenterons les résultats obtenus et une discussion de ces derniers sera donnée.

Nous terminerons par une conclusion générale qui débouchera sur des recommandations futures de ce thème de travail.

I.1 Introduction

Une définition générale des matériaux composites est d'après (Berthelot [1]) « Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément ».

Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée la matrice qui est généralement une matière polymère (résine thermoplastique ou thermodurcissable) qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers la phase discontinue qui présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice et est notée renfort. Les propriétés des matériaux composites résultent des propriétés des matériaux le constituant, de la distribution géométrique des renforts, du taux volumique de renfort, de la nature des interfaces renforts/matrice, du procédé de fabrication...

Les matériaux composites sont aujourd'hui principalement utilisés industriellement pour différentes raisons (Hull et Clyne, [2]) dont voici une liste non exhaustive:

- Excellent rapport masse / rigidité / résistance en comparaison des matériaux métalliques ;
- Définition de matériaux au « juste » besoin, c'est-à-dire présentant des propriétés élevées uniquement dans les axes de sollicitation afin d'effectuer des gains de masse supplémentaires (Barreau et Laroze [3]) ;
- Dimensionnement de structures ayant des propriétés particulières (matériaux à très faibles coefficients de dilatation thermique, intéressants pour les applications satellites) ou à mémoire de forme (tels que des tubes de déploiement pour satellites) ;
- Utilisation de matériaux multifonctionnels ayant des fonctions structurales mais également autres telles que de bonnes propriétés acoustiques, transparence aux ondes électroniques, bonne résistance aux feux ;
- Sensibilité nettement moindre à la fatigue que pour les matériaux métalliques (Harris, [4])...

Par conséquent, les matériaux composites sont actuellement très utilisés dans l'industrie et particulièrement dans les domaines aérospatial et aéronautique, où les gains de masse sur structures sont stratégiques.

On notera toutefois que, bien que l'industrie aéronautique reste un acteur majeur du développement des structures hautes performances, les matériaux composites sont également très utilisés dans le domaine du sport, du génie civil, du domaine naval, du secteur automobile, du domaine éolien (principal consommateur actuel de fibres de carbone) et du domaine pétrolier off-shore (réalisation de risers composites) comme montre sur la Figure I.1 [5].

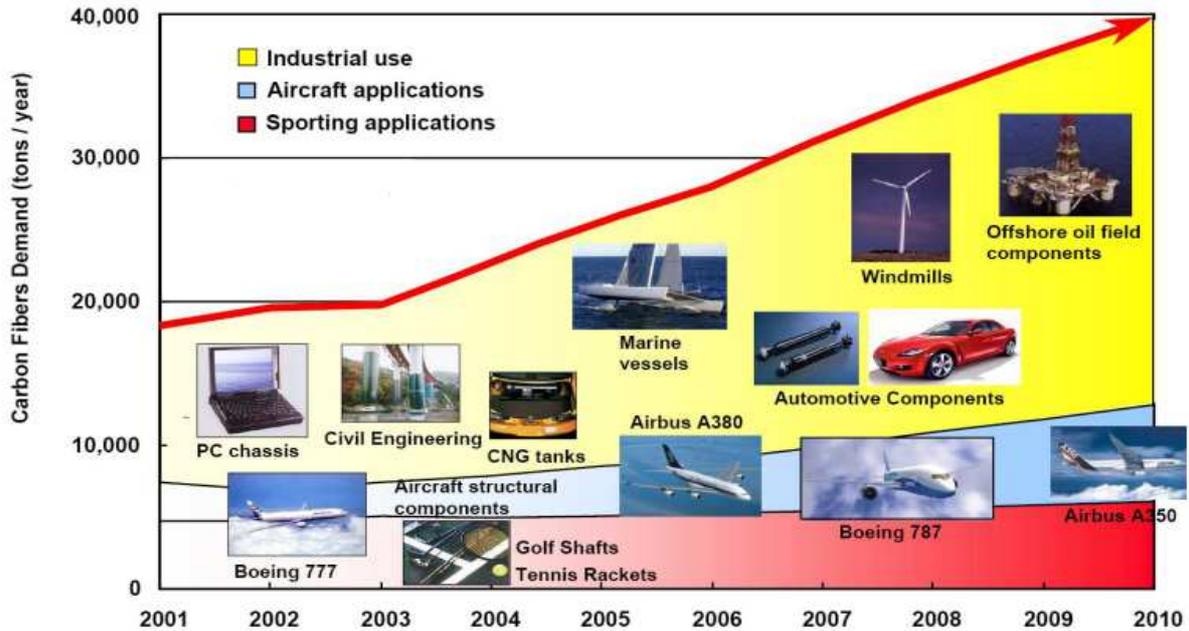


Fig I. 1 : Demande en fibres de carbone des différents secteurs industriels en tonnes/an.[6]

Suivant les applications industrielles, différents types de matériaux composites sont utilisés en fonction de leur rapport performances mécaniques / complexité (de mise en œuvre et de dimensionnement) / coût associé. On peut classer les matériaux composites soit en fonction de la nature des constituants, soit en fonction de la géométrie des renforts et du procédé de fabrication associé.

I.2 Constituants des matériaux composites

Dans cette section, les différents matériaux utilisés pour les matrices et les renforts sont présentés dans les ouvrages de Bathias [7] et Berthelot [1]. Il convient de noter que tous les types de matériaux ne peuvent être associés et que la qualité de l'adhésion entre la matrice et les renforts est un point essentiel dans le choix des constituants.

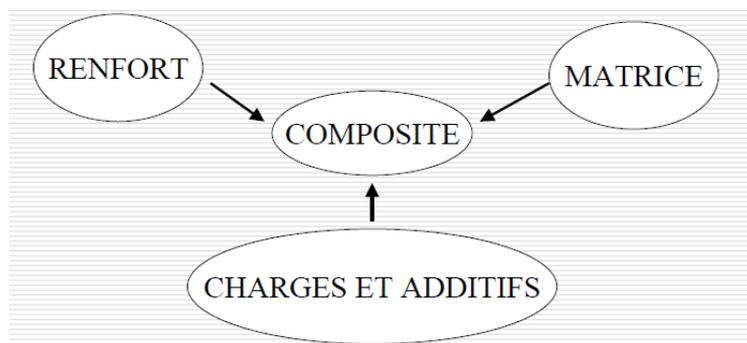


Fig I.2 : Constituants d'un composite

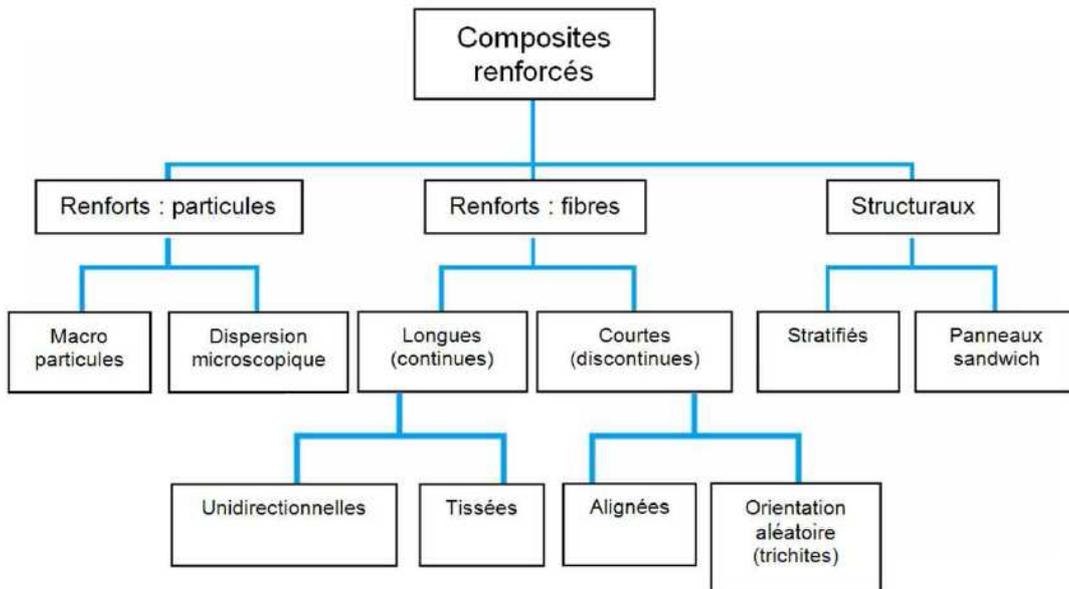


Fig I.3 : Organigramme des différents composites renforcés

I.2.1 Les différentes matrices

Les matrices peuvent être décomposées en quatre catégories en fonction du besoin industriel : (i) les matrices thermodurcissables, (ii) les matrices thermoplastiques, (iii) les matrices thermostables, et (iv) les matrices métalliques et céramiques.[6]

Les différences principales entre les thermoplastiques et thermodurcissables sont données dans le tableau I.1

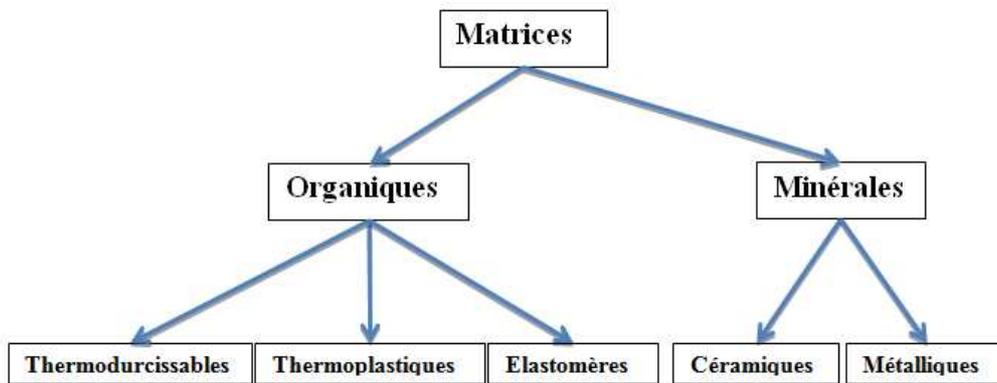


Fig I.4 : Différentes matrices

Les matrices thermodurcissables sont les plus utilisées, dans ce présent travail nous avons utilisé la matrice thermodurcissable « polyester insaturé ».

Matrices	TD	TP
Etat de base	Liquide visqueux à polymériser	Solide prêt à l'emploi
Stockage	Réduit	Illimité
Mouillabilité des renforts	Aisée	Difficile
Moulage	Chauffage continu	Chauffage + refroidissement
Cycle	Long (polymérisation)	Court
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Bonne	Réduite (sauf nouveau TP)
Chutes et déchets	Perdus ou utilisés en charges	Recyclables
Conditions de travail	Emanations de solvants	Propreté

Tableau I.1 Principales différences entre les thermodurcissables et les thermoplastiques [8]

❖ Définition du polyester insaturé [8]

C'est la résine la plus utilisée dans l'application composite de grande distribution. Une résine de polyester insaturé contenant un monomère (généralement le styrène) est réticulée à température ambiante par addition d'un catalyseur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. Elle passe successivement de l'état liquide visqueux initial à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible.

La réaction est exothermique et la température de la résine augmente progressivement depuis le gel jusqu'à un maximum pour redescendre ensuite lentement à la température ambiante.

Le durcissement sera d'autant plus rapide ou, si l'on préfère, le temps nécessaire dans le moule sera d'autant plus court que la courbe de température en fonction du temps se rapprochera davantage de la verticale.

La réaction de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

Il existe différents types de résines :

- Orthophtalique : la plus courante ;
- Isophtalique : qui donne une meilleure tenue à l'humidité ;
- Chlorée : apportant une auto extingüibilité ;
- Bisphénol : possédant de bonnes caractéristiques chimiques et thermiques.

❖ Caractéristiques

Matrice	ρ Kg/m ³	E MPa	G MPa	N	σ MPa	A %	$\alpha \cdot 10^{-5}$ °C ⁻¹	Tmax °C
Polyester insaturé	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	8	60 à 200

Tableau I.2 : Caractéristiques de la matrice Polyester insaturé

❖ **Avantages**

- Bonne accroche sur fibres de verre
- Translucidité
- Bonne résistance chimique
- Mise en œuvre facile
- Tenue en température (> 150 °C)
- Prix réduit

❖ **Inconvénients**

- Inflammabilité (sauf résines chlorées)
- Tenue vapeur et eau bouillante
- Retrait important (6 à 15 %)
- Durée de conservation en pot limitée
- Emission de styrène

I.2.2 Les différentes fibres (renforts)

On peut distinguer cinq classes de fibres à savoir : (i) les fibres de carbone, (ii) les fibres de verre, (iii) les fibres d'aramide, (iv) les fibres céramiques et (v) les fibres végétales. Dans ce travail nous avons utilisé les fibres de verre.[6]

❖ **Définition des fibres de verre**

Les fibres de verre sont fabriquées à partir d'un mélange à base de silice (SiO_2), qui est fondu à une température 1200°C puis passé dans une filière en platine, et les filaments sont étirés avant refroidissement à un diamètre de 5 à 13 μm à une vitesse de 60 m/s. En faisant varier la composition du mélange (silice, kaolin, chaux...etc.), on peut obtenir différents types de verre montrés dans le tableau I.2.

Principaux constituants (%)	Type de verre		
	E	D	R
Silice SiO_2	53-54	73-74	60
Alumine Al_2O_3	14-15		25
Chaux CaO - Magnésie MgO	20-24	0.5-0.6	9
Oxyde de bore B_2O_3	6-9	22-23	6

Tableau I.3 : Types de verre

Les filaments sont élaborés suivants un diamètre de quelques microns seulement (filaments élémentaires); trop petites pour l'utilisation unitaire, par conséquent elles sont réunies en fils ou en mèches.

Dans ce travail nous avons utilisé les fibres de verres du type E qui sont les plus employées.

❖ Différentes formes de fibres [9]

Il existe différentes architectures des fibres à savoir : (i) Renfort dispersé (mat); (ii) Tissus (taffetas) ; (iii) Renfort unidirectionnel ; (iv) Pli ; (v) couche ; ...etc

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé les mats et le teffetas.

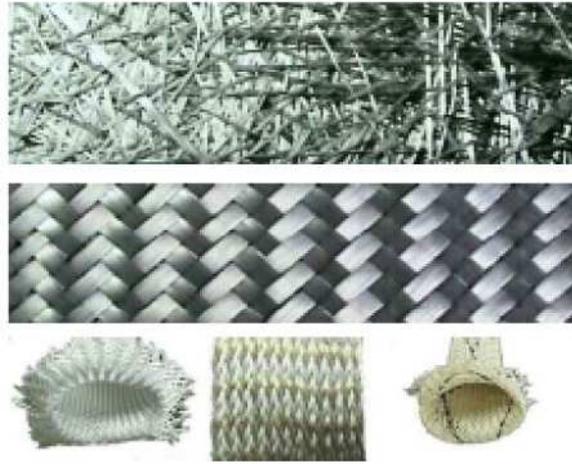


Fig I.5 : Différentes architectures des fibres de verre [10]

❖ Caractéristiques

Fibre	Densité	Charge de rupture en traction en MPa	Charge de rupture en compression en MPa	Allongement à la rupture en %	Module d'élasticité longitudinale en MPa	Diamètre du filament élémentaire en μm
Verre E	2.54	3400	1200	4.8	73000	3 – 30
Verre R	2.48	4400	1300	5.4	86000	3 – 30

Tableau I.4 : Principales caractéristiques mécaniques des fibres de verre.

❖ Avantages

- Rapport performances mécaniques/prix ;
- Bonne résistance spécifique (pour verre r) ;
- Bonne adhérence avec toutes les résines (existence d'ensimages) ;
- Tenue à température élevée ;
- Dilatation et conductivités thermiques faibles ;
- Bonnes propriétés diélectriques.

❖ Inconvénients

- Faible module (par rapport à la fibre de carbone ou à d'aramide) ;
- Vieillissement au contact de l'eau.

I.2.3 Charges et additifs**I.2.3.1 Les charges**

Les composites peuvent être renforcés par un autre matériau se présentant sous forme de fines particules, ce sont les charges.

Elles ont pour but de modifier les caractéristiques du produit : dureté superficielle, résistance à la contrainte en flexion ou en choc ou encore diminution du pouvoir calorifique, amélioration du comportement au feu et souvent baisse de prix de revient. Les plus employées sont le carbone de calcium pulvérulent (craie broyée), le kaolin, la silice, le mica, l'hydrate d'alumine et les microbilles de verre.

I.2.3.2 Les adjuvants

Un des additifs de grande importance est l'agent d'interface qui assure la cohésion et l'adhérence entre les différents constituants. Cet agent est en générale déposé sur les fibres de renfort (ensimage du verre) ou sur les charges (carbonate de calcium enrobé).

D'autres adjuvants primordiaux sont, dans le cas des matrices Thermodurcissables, les catalyseurs et accélérateurs de durcissement.

Dans cette gamme, on trouve également des lubrifiants et démolant internes facilitant la mise en œuvre, des stabilisateurs thermiques et des anti-oxygènes, des inhibiteurs de l'action des rayonnements ultraviolets, des dérivés halogénés améliorant le comportement au feu et enfin des pigments et colorants.

I.2.4 Adhésion renforts / matrice

Le choix des constituants ne peut se résumer à prendre la « meilleure » matrice et la « meilleure » fibre. Il est nécessaire que l'adhésion entre les fibres et la matrice soit de qualité suffisante pour que les propriétés du matériau composite obtenu soient supérieures à celles de ses constituants.

On notera que les fibres de carbone présentent une bonne adhésion avec les matrices époxy suite à un traitement oxygène. Les fibres d'aramide, chimiquement inertes, s'associent difficilement avec les matrices organiques. Enfin, les fibres de verre, après humidification, présentent une tenue inter faciale intéressante avec toutes les matrices organiques. D'un point de vue physico-chimique, l'adhésion entre les fibres (carbone ou verre) et la matrice (époxy) est généralement due à des liaisons covalentes (mécanisme de liaison le plus tenace).

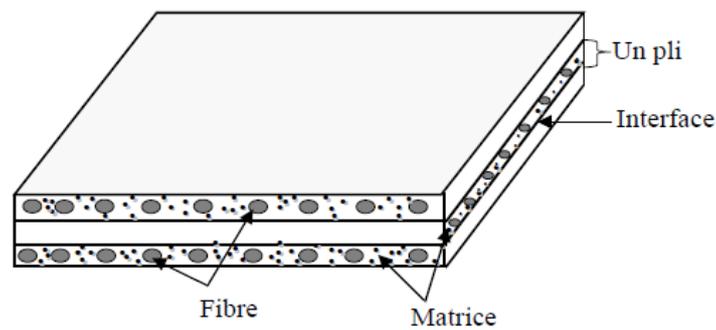


Fig I.6 : Microstructure d'un composite

❖ Ensimage

Les renforts destinés à la fabrication des composites reçoivent un ensimage. L'ensimage est une dispersion aqueuse spécifique comportant un agent collant, un agent pontant et des agents antistatiques, permettant d'assurer différents rôles :

- compatibilité de la liaison fibre - matrice ;
- cohésion inter filamentaire (raideur du fil) pour qu'il soit manipulable ;
- protection contre l'abrasion générée par la mise en œuvre (frottement contre pièces métalliques) ;
- élimination des charges électrostatiques dues aux frottements ;
- augmentation du mouillage de la fibre au cours de l'imprégnation.

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donné.

I.3 Architecture des matériaux composites

I.3.1 Stratifiés

Les stratifiés sont constitués de couches successives de renforts (fils, stratifils, mats...etc.) imprégnées de résine, orientées les unes par rapport aux autres. Les avantages des stratifiés résident dans la possibilité d'adopter et de contrôler l'orientation des fibres pour que le matériau résiste à des sollicitations déterminées.

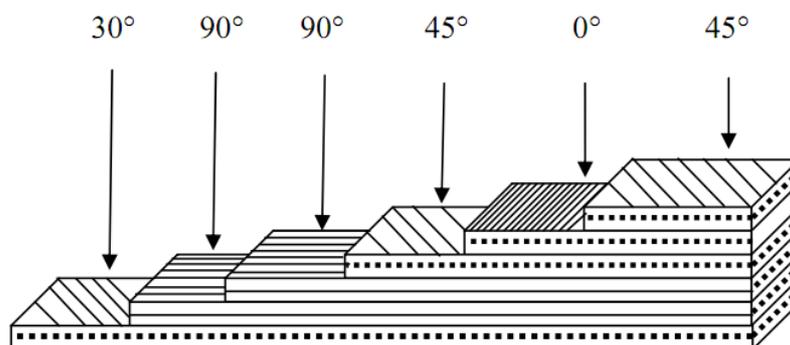


Fig I.7 : Désignation d'un stratifié.

La figure I.7 schématise un stratifié code (45/0/45/90₂/30)

Le codage se fait comme suit : depuis le pli extrême de coté $Z < 0$ jusqu'au pli extrême de coté $Z > 0$

- 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 des plis identiques.

Stratifié hybride

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

I.3.2 Composites sandwiches

Cette technique consiste à déposer une âme ou cœur (constituée d'un matériau léger possédant de bonnes caractéristiques en compression) entre deux feuilles ou peaux figure I.8 (possèdent de bonnes caractéristiques en traction).

Les âmes peuvent être pleines (bois, mousse, ...etc.) ou creuses (alliages métalliques léger, papier, ...etc.). Les peaux sont des stratifiés ou des feuilles d'alliages légers.

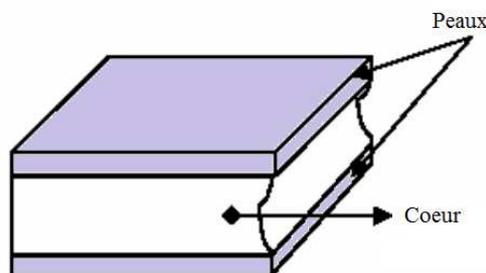


Fig I.8 : Structure de sandwich.

I.4 Procédé de mise en œuvre

Les techniques de fabrication jouent un rôle considérable dans les composites car chacune des opérations influe de manière irréversible sur le produit fini. De nombreuses méthodes de fabrication ont été développées pour répondre aux besoins, et leurs choix dépendent surtout des caractéristiques mécaniques et de la géométrie du produit, et l'importance des séries. Il existe plusieurs techniques de mise en œuvre à savoir :

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

Dans ce travail, nous avons utilisé une des technologies manuelles de transformation qui est le moulage au contact.

I.4.1 Moulage au contact

❖ Principe

Le procédé est manuel, il consiste à nettoyer d'abord le moule avec de une cire qui sert d'un agent de démoulage puis passer une fine couche de résine de surface colorée dénommée gel-coat et laisser le tous à température ambiante pendant une certaine durée. Ensuite, on procède à la disposition des couches successives de renfort imprégnées (au moyen d'un pinceau et d'un d'ébulleur qui sert d'un compacteur et chasseur des bulles d'air), d'une résine polymérisant à température ambiante. L'ensemble est maintenu dans cet état jusqu' à la fin de la gélification. A la fin de la polymérisation nous procédons au démoulage.

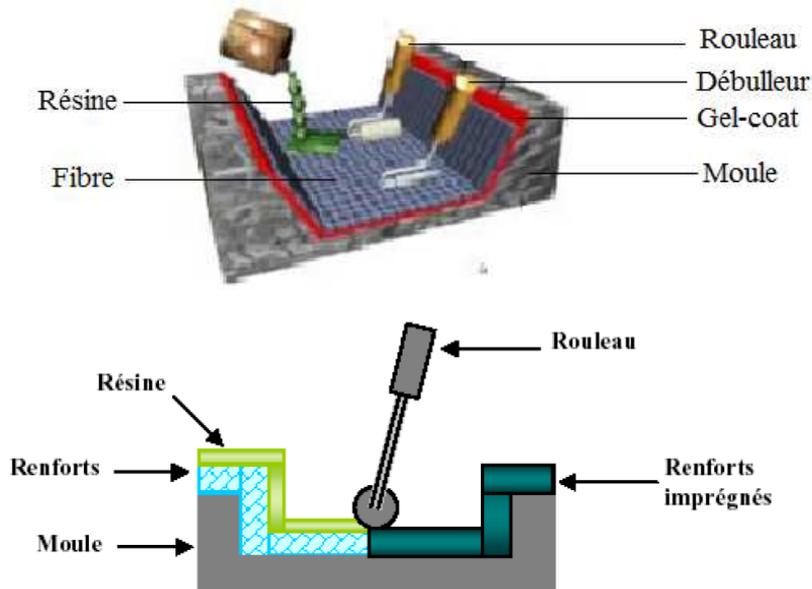


Fig I.9 : Procédé du moulage au contact.

❖ Cas d'utilisation

- Procédé pour petites séries : de 1 à 1000 pièces / an
- Pièces de grandes à très grandes dimensions
- Revêtement sur supports divers et in situ

❖ Avantages

- Très larges possibilités de forme
- Pas de limite dimensionnelle
- Une surface lisse gel-coatée (aspect, tenue à la corrosion)
- Propriétés mécaniques moyennes à bonnes
- Investissements spécifiques très faibles
- Moules simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne

❖ Inconvénients

- Une seule face lisse
- Nécessité de finition (détourage, perçage, etc.)
- Qualité tribulaire de la main d'œuvre
- Faible cadence de production par moule
- Espace de travail important
- Conditions de travail médiocres

❖ Matières premières

- Renforts : mats, tissus de fibre de verre, de carbone ou d'aramide (taux de renfort volumique allant jusqu'à 35 % dans le cas du verre)
- Résines : polyesters, époxy, phénoliques, vinylesters
- Divers : catalyseur, accélérateur, charges, pigments, agent de démoulage, acétone

❖ Matériel

- Moule : simple coque généralement en composite, éventuellement en plusieurs éléments assemblés
- Outillages à mains : ciseaux, pinces, ébulleurs, pistolet à peinture ou gel-coateuse

❖ Energies

- Electricité : éclairage, ventilation, chauffage
- Air comprimé : motorisation outillage, démoulage

❖ Domaines d'application

- Nautisme
- Piscine
- Génie chimique
- Transport, carrosserie (petites séries)
- Bâtiment, travaux public (coffrage)

I.5 Conclusion

Maintenant nous remarquons une avancée étonnante de l'emploi de ces matériaux nouveaux. Il ne s'agit pas d'un hasard mais d'un développement étudié judicieusement, vu les besoins dans les divers domaines techniques, économiques et chimiques que ces matériaux révolutionnaires ont apportés par rapport aux matériaux traditionnels. Toute fois, la difficulté de recyclabilité de ces matériaux composites à matrices thermosensibles constitue un frein à leur pénétration plus large dans le domaine industriel. Des différentes solutions proposées à cet égard sont présentées dans le chapitre II.

II.1 Introduction et problématique

Les préoccupations environnementales et la pression réglementaire ont poussé les industriels de la filière des matériaux composites à développer des solutions de recyclage et de valorisation, matière, thermique/énergétique ou chimique. Dans un contexte réglementaire, différentes initiatives professionnelles visent à mettre en place des filières de démantèlement/recyclage/valorisation de ces matériaux par secteur d'application ou de manière transversale.

Les matériaux composites à matrice polymère sont utilisés de longue date à grande échelle dans des applications industrielles variées (transport, bâtiment ...). Leur recyclabilité, perçue comme étant difficile ou pour le moins perfectible du fait de leur hétérogénéité et du recours encore fréquent à des matrices thermodurcissables (infusibles après fabrication), peut toutefois constituer un frein à leur pénétration plus large de certains marchés. Certains utilisateurs peuvent en effet être amenés à préférer aux composites des matériaux alternatifs plus facilement recyclables.

Cette famille de matériaux hétérogènes et souvent anisotropes couvre majoritairement les composites à matrices thermodurcissables (massivement polyester insaturé, et dans une moindre mesure époxy, phénolique, polyuréthane, polyimide ...), de plus en plus concurrencés toutefois pas les composites à matrices thermoplastiques (polypropylène, polyamide ...). Les renforts, très majoritairement à base de verre, et dans une moindre mesure à base de carbone ou aramide, sont utilisés sous des formes diverses allant de la fibre (coupée courte ou longue, ou continue) aux tissus et préformes textiles complexes, parfois associés à des charges minérales.

Perçue de ce fait comme étant difficile ou pour le moins perfectible du fait de leur hétérogénéité et de la prédominance actuelle des formulations thermodurcies, la recyclabilité des composites peut toutefois constituer un frein à leur pénétration plus large de certains marchés. Contrairement aux idées reçues, l'apparition sur le marché des « bio » ou « agro » composites associant matrices et renforts issus de ressources renouvelables, végétales en général, ne constitue pas une panacée dans la mesure où le problème de leur recyclage subsiste. Les applications visées pour les composites structuraux sont en effet durables, et dans ce cas, contrairement au secteur de l'emballage, la biodégradabilité des formulations n'est pas un avantage mais plutôt un inconvénient que l'on cherche à pallier.

II.2 Impératif du recyclage

Les préoccupations environnementales, à la fois en termes de limitation de l'utilisation de ressources fossiles et de nécessité de gestion des déchets produits, ont conduit à accroître la pression pour recycler les matériaux. La hiérarchie des différentes solutions adoptables est bien établie, avec par ordre de préférence décroissant [11] :

- ❖ la réduction de la masse des déchets par prévention à la source lors de la production ;
- ❖ la réutilisation des produits ;
- ❖ le recyclage des matériaux ;
- ❖ le recyclage d'une partie des constituants des matériaux ;
- ❖ l'incinération des déchets :
 - avec valorisation matière et énergétique ;
 - avec valorisation énergétique seulement ;
 - sans valorisation énergétique .
- ❖ la mise en décharge.

À chaque fois qu'il s'avère rentable de recycler, les filières de recyclage de matériaux sont désormais bien établies, gouvernées par des raisons économiques, comme dans le cas de l'industrie des métaux. Les polymères et polymères renforcés (i.e. composites à matrice organique) sont en général moins faciles à recycler, et les incitations économiques sont moins favorables, en particulier tant que la mise en décharge est relativement peu coûteuse.

Cas critique, 90 % des déchets de production en composites à matrice thermodurcissable sont encore mis en décharge, avec un coût en forte augmentation et la menace d'une interdiction totale de mise en décharge pour les déchets non « ultimes ». La non-recyclabilité légendaire des composites à matrice thermodurcissable peut amener les utilisateurs à leur préférer des matériaux alternatifs plus facilement recyclables. Afin de pallier la menace qui pèse sur le développement et la pérennité de la filière composites, l'identification et la mise en place de solutions alternatives à la mise en décharge des déchets de production et au-delà des produits en fin de vie est cruciale [12]. Différentes solutions de valorisation ont été imaginées (paragraphe II.3).

II.3 Gisement de déchets composites à valoriser

Le marché mondial en volume des composites pèse environ 7,6 millions de tonnes/an dont environ 65 à 70 % de thermodurcissables (chiffres 2005). Les secteurs applicatifs concernés [13] sont :

- l'automobile et les transports (26 % en volume) ;
- la construction et le génie civil (30 %) ;
- les équipements électriques et électroniques (14 %) ;
- les sports, loisirs et la construction nautique (16 %) ;
- l'aéronautique ne représentant que 3 % en volume (mais 18 % en valeur).

Un grand défi auquel est confrontée l'industrie des composites est celui de l'environnement et de la valorisation des déchets. En effet, le potentiel de croissance de ce secteur risque d'être entravé par les évolutions réglementaires notamment au niveau de la mise en décharge contrôlée.

Différentes stratégies et technologies de recyclage et de valorisation des composites, thermodurcis en particulier, ont été proposées et développées sur la base de démonstrateurs industriels ou de laboratoires. D'une manière générale, on peut distinguer quatre grandes familles de procédés de traitement des déchets comportant une part organique (cas des plastiques et composites à matrice polymère) (figure II.1):

- **les procédés mécaniques**, lorsque la matière du déchet est réintégrée, sans destruction de sa structure chimique, dans la production d'un nouvel objet (valorisation matière). C'est le procédé utilisé par l'entreprise ISSELMANE;
- **les procédés thermiques**, lorsque la matière du déchet est transformée grâce à son potentiel calorifique en énergie thermique (valorisation énergétique), et dans certains cas en résidus pouvant être utilisés comme matériaux à des fins diverses (valorisation matière) hors carburants.
- **les procédés chimiques**, lorsque les molécules de base des matrices plastiques sont dissociées et les fractions minérales séparées, dans le but de réaliser des produits chimiques intermédiaires utilisables pour de nouvelles synthèses ou d'être réintégrés dans la production de nouvelles pièces (valorisation matière).
- **les procédés biologiques**, lorsque la matière du déchet est dégradée sous l'action d'organismes vivants.

Les trois premiers modes de traitement des déchets ont été abordés dans une optique d'application aux composites thermodurcissable ou thermoplastiques issus de ressources fossiles. Une attention particulière est portée au cas des composites thermodurcissables.

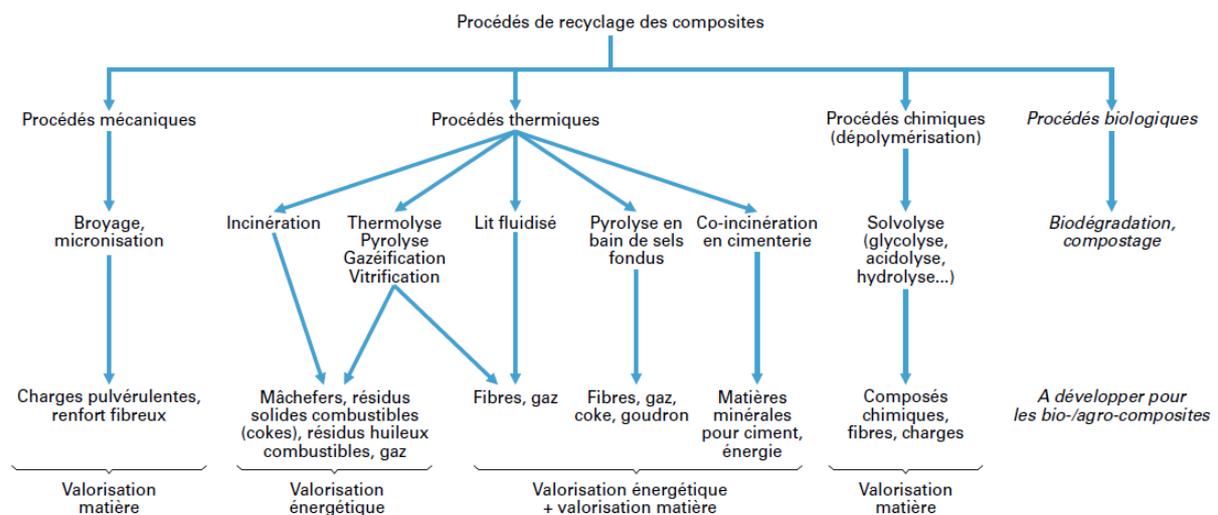


Fig II.1 : Procédés de recyclage et de valorisation des matériaux composites organiques.

II.4 Procédés mécaniques

II.4.1 Broyage mécanique

Le recyclage mécanique par broyage a été étudié pour les composites thermodurcis renforcés de fibres de verre ou de fibres de carbone. Les recherches les plus nombreuses et les plus approfondies ont néanmoins été menées dans le cas des fibres de verre [14].

La technique utilisée passe habituellement par une réduction initiale de la taille des déchets composites. Cette phase utilise un procédé de broyage sommaire mettant en œuvre une déchiqueteuse ou un broyeur à basse vitesse de manière à réduire la taille des déchets en morceaux de 50 à 100 mm. Cela facilite l'élimination des éventuels inserts métalliques, et dans le cas où cette étape est réalisée à la source de production ou de collecte du déchet. La phase principale de réduction de taille intervient ensuite dans un broyeur à marteaux à haute vitesse, dans lequel le matériau est débité en éléments plus fins allant typiquement de 10 mm à des particules micronisées de moins de 50 μ m. Une opération de tamisage finale permet enfin de fractionner le recyclat obtenu en lots de tailles différentes.

Dans ce procédé, tous les constituants originaux du matériau composite sont broyés et restent présents dans les recyclats résultants qui sont nécessairement des mélanges de polymère, de fibres et de charges. En général, les fractions tamisées les plus fines sont des poudres et contiennent une proportion de charges et de polymères plus élevée que dans les composites d'origine. Les fractions tamisées les plus grossières ont tendance à être de nature plutôt fibreuse, avec des particules ayant un facteur de forme et un taux de fibre plus élevés.

Différentes sociétés ont développé sur la base de ce type de procédé une activité de recyclage de composites à échelle industrielle. Toutes ces sociétés traitent essentiellement les grades de composites thermodurcis à fibres de verre les plus courants, à savoir de type SMC/BMC (SMC : *Sheet Molding Compound*, matière à mouler polyester + verre + charges sous forme de feuille ; BMC : *Bulk Molding Compound*, matière à mouler polyester + verre + charges en vrac), c'est à dire des composites à matrice polyester insaturé comportant des taux de charges minérales très élevés, généralement de type carbonate de calcium ou des ignifugeants de type trihydrate d'alumine. Des exemples de recyclats issus des gammes proposées par la société MCR sont présentés dans le tableau II.2.

Le cas du recyclage mécanique des composites thermoplastiques (broyage pour obtenir des granulés réintégrant dans les cycles d'injection/extrusion) a également été étudié de longue date, notamment dans le cas de déchets de production.

Caractéristiques	Grade du recyclat	
	Poudre micronisée	Fibres composites
Présentation	Poudre fine pulvérulente à caractère fibreux 	Fibres de verre enrobées partiellement de matrice thermodurcie 
Granulométrie/ Longueur moyennes	50 à 100 µm	10 à 20 mm
Débouchés	Incorporation dans divers matériaux (Fabrication SMC et BMC)	Incorporation dans divers matériaux (Enrobés routiers, Bétons, Panneaux de particules, Matériaux composites)
Applications réalisées	Plancher arrière de Renault Mégane, peau de pièces de carrosserie, pièces de structures (support d'aile ...)	Enrobés sur chantiers routiers à Givors, Mèximieux, Amiens ...

Tableau II.1 : Grades de composites verre/polyester recyclés de MCR [14]

II.4.2 Recyclage en boucles fermée ou ouverte

L'utilisation des recyclats issus du broyage mécanique de déchets de composites a été considérée dans un vaste panel d'applications, soit en boucle fermée dans le secteur de la plasturgie et des composites, soit en boucle ouverte dans d'autres filières industrielles (par exemple dans le secteur du bâtiment et des travaux publics).

Ainsi, la première utilisation envisagée des recyclats issus de composites thermodurcis, notamment ceux se présentant sous forme des poudres fines, est la substitution du carbonate de calcium en tant que charge dans de nouvelles formulations de SMC/BMC (valorisation matière en boucle fermée dans le produit d'origine) [15].

Une installation de broyage de matériaux composites thermodurcis est opérationnelle en France : Mixt Composites Recyclables (MCR) à Tournon, de capacité de l'ordre de 3 000 t/an (figure II.2). Celle d'ERCOM Composites Recycling à Rastatt en Allemagne, lancée en 1991 a fermé en 2004, sa capacité de 5 000 t/an étant largement sous-employée.

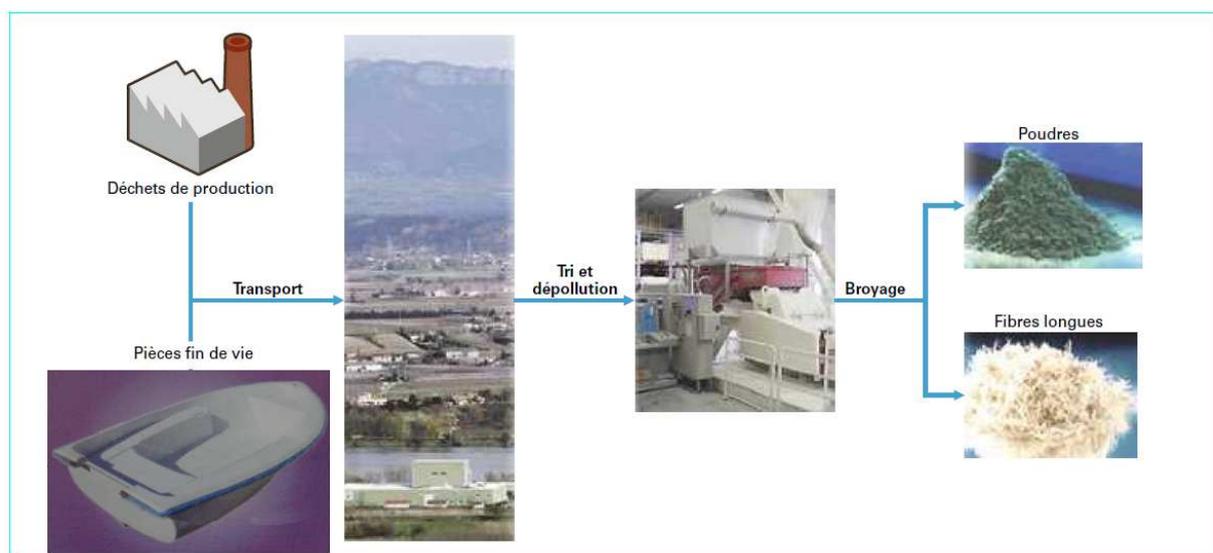


Fig II.2 : Boucle de recyclage des composites de MCR.

La substitution à des taux massiques de l'ordre de 10 % engendre une perte de performance mécanique qui reste acceptable. Toutefois, des taux plus élevés induisent des problèmes de processabilité, dans la mesure où les recyclats absorbent plus de résine et augmentent de ce fait la viscosité du compound à mouler ; des chutes de performances mécaniques plus significatives sont en outre notées [15].

Un avantage de l'utilisation de recyclats est que ces derniers sont de densité plus faible que le carbonate de calcium (de l'ordre de 2,7), ce qui fait qu'un SMC contenant 10 % en masse de recyclat substituant les charges minérales peut être 5 % plus léger que son homologue chargé uniquement de carbonate de calcium [16]. Le recours à des recyclats plus grossiers, fibreux, dans lesquels les particules plus grosses contiennent des quantités significatives de fibres intactes, est généralement plus délicat. Des diminutions de résistance et de ténacité sont observées même avec des taux de substitution modestes des charges par les recyclats fibreux. Cet effet est attribué d'une part à un manque d'adhésion entre le recyclat et la matrice polymère, et d'autre part au fait que des particules de recyclat de taille importante sont des lieux de concentrations de contraintes dans le composite. Un certain nombre de travaux de recherche ont montré que traiter les recyclats de manière à accroître leur liaison à la matrice pouvait améliorer les performances mécaniques. L'effet de la longueur des fibres a également été étudié. Il est apparu que, dans le cas du BMC à fibres courtes, des recyclats fibreux peuvent être utilisés pour substituer partiellement les fibres de verre courtes sous réserve de remplacer les fibres vierges restantes par des fibres longues.

D'une manière générale, le développement du recyclage matière reste conditionné par les applications en aval pour les produits issus du broyage et par le coût du broyage qui demeure conséquent. Quelques applications identifiées à ce jour pour les produits issus du broyage de composites therm Durcis sont listées dans le tableau II.2.

Produits	Applications	Quantité introduite ⁽¹⁾	Marché	Remarque
Poudre micronisée	Introduction comme charge dans des SMC/BMC	5 à 10 %	Peu compétitif du fait du coût du broyage	
Fibres	Remplacement des fibres vierges dans les SMC/BMC	5 à 60 %	Formulations contenant 5 à 10 % de recyclat utilisées dans l'automobile	Faible volume recyclé
Fibres longues	Béton de dallage	1 à 4 kg/m ³	Marché très concurrentiel avec d'autres types de fibres	Limite la fissuration aux jeunes âges
Fibres longues	Enrobés routiers	0,3 à 0,6 %	Très concurrentiel avec des fibres de cellulose, polyamide, laine de roche	Diminue la ségrégation des enrobés riches en bitume lors du transport
Fibres + poudre micronisée	Composite ciment/verre Bétons ultra-haute performance	0,11 %vol.	À l'étude [38]. Panneaux préfabriqués, tabliers de ponts	Substitution sans surcoût des adjuvants (granulats, fumée de silice ...) des bétons (filière confrontée au problème de disponibilité des ressources)
Fibres courtes ou longues	Renforts dans les thermoplastiques	10 à 40 %	Quelques applications industrielles dans l'automobile [32]	Prometteur en termes de coût et débouchés

(1) pourcentages massiques

Tableau II.2 : Applications pour les produits issus du broyage de composites therm Durcis [12]

II.5 Procédés thermiques

Les matériaux composites, comme tous les matériaux comportant une part organique (ici la matrice polymère), ont un pouvoir calorifique permettant leur valorisation comme source d'énergie.

II.5.1 Incinération

II .5.1.1 Incinération en unité d'incinération des ordures ménagères (UIOM)

Les déchets composites pourraient être valorisés en mélange avec les ordures ménagères (OM). Leur pouvoir calorifique moyen, de l'ordre de 8000-15 000 kJ/kg, dépend de la présence ou non de verre et du pourcentage de matrice organique (polymère). Des essais ont démontré la faisabilité du concept pour des mélanges à hauteur de 10 % de déchets de composites avec les ordures ménagères [10]. Il est envisageable de traiter de 2 à 6 t/h par four.

La technologie la plus utilisée est celle du four à grille. Les déchets sont brûlés pendant deux à trois heures environ à une température maximale de 400 ° C pour les solides et de 1000°C pour les gaz. La grille permet le passage de l'air à travers la couche en ignition.

II.5.1.2 Incinération industrielle des déchets industriels banals (DIB)

Il existe aussi des centres d'incinération réservés uniquement au traitement des DIB. Ces derniers sont toutefois encore peu nombreux (comparativement aux UIOM). Deux types de résidus sont récupérés après incinération :

- les mâchefers d'incinération de déchets industriels (MIDI) qui représentent 30 % des déchets entrants ;
- les cendres volantes.

Les mâchefers sont actuellement mis en centre d'enfouissement technique (CET) ; cependant, l'influence de l'apport de matières minérales par les composites sur leur qualité est un élément intéressant à valider. Une valorisation en remblais de travaux publics est une piste à explorer [12].

II.5.2 Co-incinération en cimenterie

Outre les procédés conventionnels d'incinération, les déchets composites thermodurcis en particulier, peuvent être utilisés comme combustible de substitution en cimenterie. En effet, la composition des composites, riches en matières minérales pouvant être incorporées au ciment (apport de CaCO_3 , d'alumine et de silice, constituant de base des fibres de verre), rend ces déchets intéressants [11][12]. Le traitement en cimenterie permet de réaliser à la fois un recyclage matière des charges minérales (≈ 40 à 70 %) et une valorisation énergétique de la partie organique. Il n'y a donc pas de résidu secondaire dans ce cas. Le principe du procédé est présenté sur la figure4 [12].

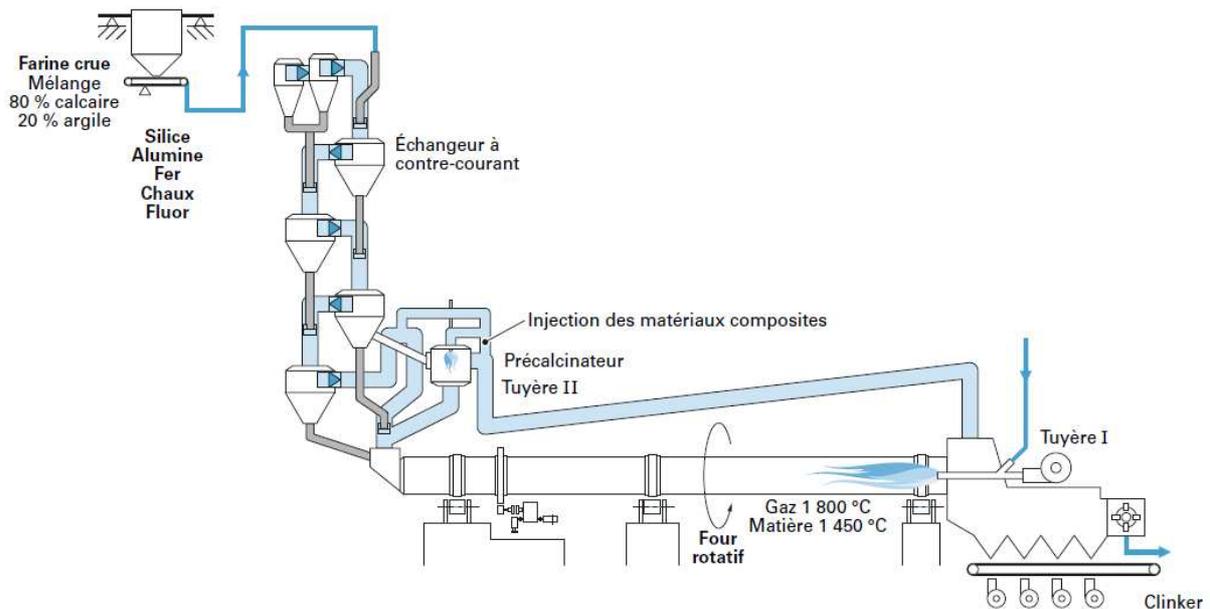


Fig II.3 : Principe du procédé de co-incinération de composites en cimenterie.

Le recyclage des déchets de composites thermodurcis par co-incinération en cimenterie est désormais qualifié comme réutilisation (valorisation simultanée énergétique et matière) au sens de la directive européenne cadre sur la gestion des déchets, dans la mesure où ce procédé, contrairement à d'autres, n'est pas utilisé pour générer de l'énergie par simple combustion de déchets composites. La majeure partie (2/3 environ) des composites est en effet transformée en matière première constitutive du ciment. Seule la partie organique minoritaire (1/3 environ) des composites ainsi traités est brûlée, générant de l'énergie, ce qui contribue accessoirement à diminuer légèrement le coût de fonctionnement des cimenteries en énergie (gaz, pétrole requis pour la calcination).

L'effet des minéraux contenus dans les formulations de composites sur le procédé de production du ciment a été étudié [17]. Le seul problème soulevé est la présence de bore dans les fibres de verre E (Une quantité trop importante de bore dans le ciment est en effet susceptible d'augmenter son temps de prise, même si sa résistance demeure non affectée).

II.5.3 Thermolyse / Pyrolyse

II.5.3.1 Thermolyse

La thermolyse (ou son synonyme pyrolyse) est un procédé thermique de traitement des déchets organiques à température moyennement élevée et en l'absence d'oxygène. Les déchets sont introduits dans un four hermétique chauffé entre 450 et 750 °C. En l'absence d'air et sous l'effet de la chaleur les déchets se décomposent en deux phases :

1- Un résidu solide qui peut contenir selon les déchets traités des cendres, des matières minérales, ainsi que du chlore. Ce dernier élément est séparé par simple lavage du solide charbonneux. Après séparation physique des métaux et autres composés inertes, on obtient un composant solide valorisable comme combustible (charbon) ou matière première pour l'industrie ;

2- Un gaz constitué d'une fraction condensable (résidu huileux hydrocarboné) et d'une fraction non condensable à température ambiante utilisée comme combustible après dépoussiérage.

D'une manière générale, il faut donc retenir que la thermolyse constitue un traitement partiel des déchets qui débouche sur un combustible solide (charbon) ou une fraction minérale à valoriser. Le volume des fumées produites est deux fois moins important qu'avec l'incinération. Ces fumées ne contiennent ni dioxines, ni métaux lourds volatilisés et nécessitent des installations de traitement nettement moins importantes. Cette technique offre une grande souplesse de fonctionnement au niveau des matériaux et permet de traiter des déchets variés (pneus, plastiques, ordures ménagères, peintures, boues d'épuration, composites...) [13].

Le procédé de thermolyse pourrait être une voie à explorer pour le traitement des déchets composites thermodurcis et notamment les produits en fin de vie multi-matériaux contenant des éléments potentiellement dangereux (peintures, vernis, produits halogénés). Le pouvoir calorifique compris entre 8 000 et 15 000 kJ/kg est intéressant et la présence de fibres ne semble pas être un handicap.

En théorie, la thermolyse/pyrolyse est en effet une méthode qui, bien maîtrisée et optimisée, pourrait conduire à la valorisation [11] :

- De la matrice polymère constitutive de composites sous forme de composés utilisables dans l'industrie chimique ;
- des fibres et charges minérales potentiellement réutilisables, comme celles issues de recyclage mécanique, en tant que charges ou renforts dans de nouveaux matériaux [11].

D'une manière générale, à l'exception des résines polyester qui se décomposent complètement à 450°C, toutes les autres résines requièrent une température de thermolyse minimale de 500-550 °C.

Malheureusement, les résultats obtenus ont confirmé que les fibres récupérées souffraient d'une dégradation de leur résistance mécanique à hauteur de 50 % (chiffre cohérent avec tous les travaux menés sur le traitement thermique y compris en lit fluidisé, voir paragraphe II.5.3.3).

Les techniques de thermolyse/pyrolyse ont fait l'objet de nombreux prototypes mais peu de réalisations industrielles viables ont vu le jour.

II.5.3.2 Pyrolyse à haute température (Pyrolyse Gazéification Inertage)

La pyrolyse haute température (PGI Pyrolyse Gazéification Inertage) est un procédé conçu pour le traitement des bois imprégnés de substances fongicides minérales ou organiques, qui pourrait aussi être utilisé pour recycler des matériaux composites [12]. Les déchets sont traités dans un four à très haute température (1 200 à 1 500 °C) contenant un magma vitreux qui minéralise les matériaux introduits. L'ajout de SiO₂ , CaO, et FeO peut

s'avérer nécessaire, si ces éléments ne sont pas contenus dans les déchets, pour entretenir le magma vitreux. Les fibres de verre contenues dans certains composites permettraient ici de diminuer cet apport minéral. En sortie de four, sont récupérés des granulés de verre valorisables en tant qu'abrasifs ou éventuellement en granulats et des poussières métalliques pouvant être recyclées. Le procédé ne conduit pas à la formation de substances organiques indésirables et produit un gaz synthétique propre, qui peut être utilisé comme source d'énergie.

II.5.3.3 Traitement thermique en four à lit fluidisé

La fibre de renforcement constitue le composant du matériau composite présentant potentiellement, en terme de valorisation, la plus forte valeur ajoutée. Un procédé de traitement thermique en four à lit fluidisé, illustré sur la figure II.4 [11], a de ce fait été développé de manière à récupérer des fibres de carbone et verre hautes performances à partir de déchets de composites renforcés de verre ou carbone selon le cas. Les déchets de composites sont d'abord déchiquetés (morceaux de 25 mm environ) puis viennent alimenter le lit fluidisé. Ce dernier est constitué de sable de silice (particules de 0,85 mm). Le sable est fluidisé sous un flux d'air chaud (températures de 450 à 550 °C, vitesses de 0,4 à 1 m/s). Dans ce lit, la matrice organique se volatilise et libère ainsi les fibres et les charges. Ces particules sont entraînées hors du lit en suspension dans le flux gazeux. Après récupération des fibres, le gaz passe alors dans une chambre de combustion secondaire où le polymère est totalement oxydé. Une valorisation énergétique est alors possible.

Les fibres ainsi récupérées présentent des surfaces relativement propres, sans contamination superficielle significative (tableau A1 présenté en annexe), et sont constituées de filaments de longueur moyenne (en poids) variant de 6 à 10 mm. Les résines polyester insaturées peuvent être traitées à 450 °C, tandis que la volatilisation rapide des résines époxydes requiert des températures supérieures, jusqu'à 550 °C.

Les fibres de verre recyclées de la sorte voient malheureusement leur résistance en traction chuter de 50 % environ, tout en conservant la même rigidité que la fibre vierge, dans le cas d'un traitement à 450 °C. À des températures plus élevées, la perte de résistance mécanique s'accroît pour atteindre 90 % à 650 °C.

L'avantage de ce procédé est qu'il peut accepter des matériaux mélangés ou contaminés : mélanges de composites comportant des matrices polymères de natures différentes, surfaces peintes, structures sandwiches avec âmes alvéolaires, inserts métalliques.

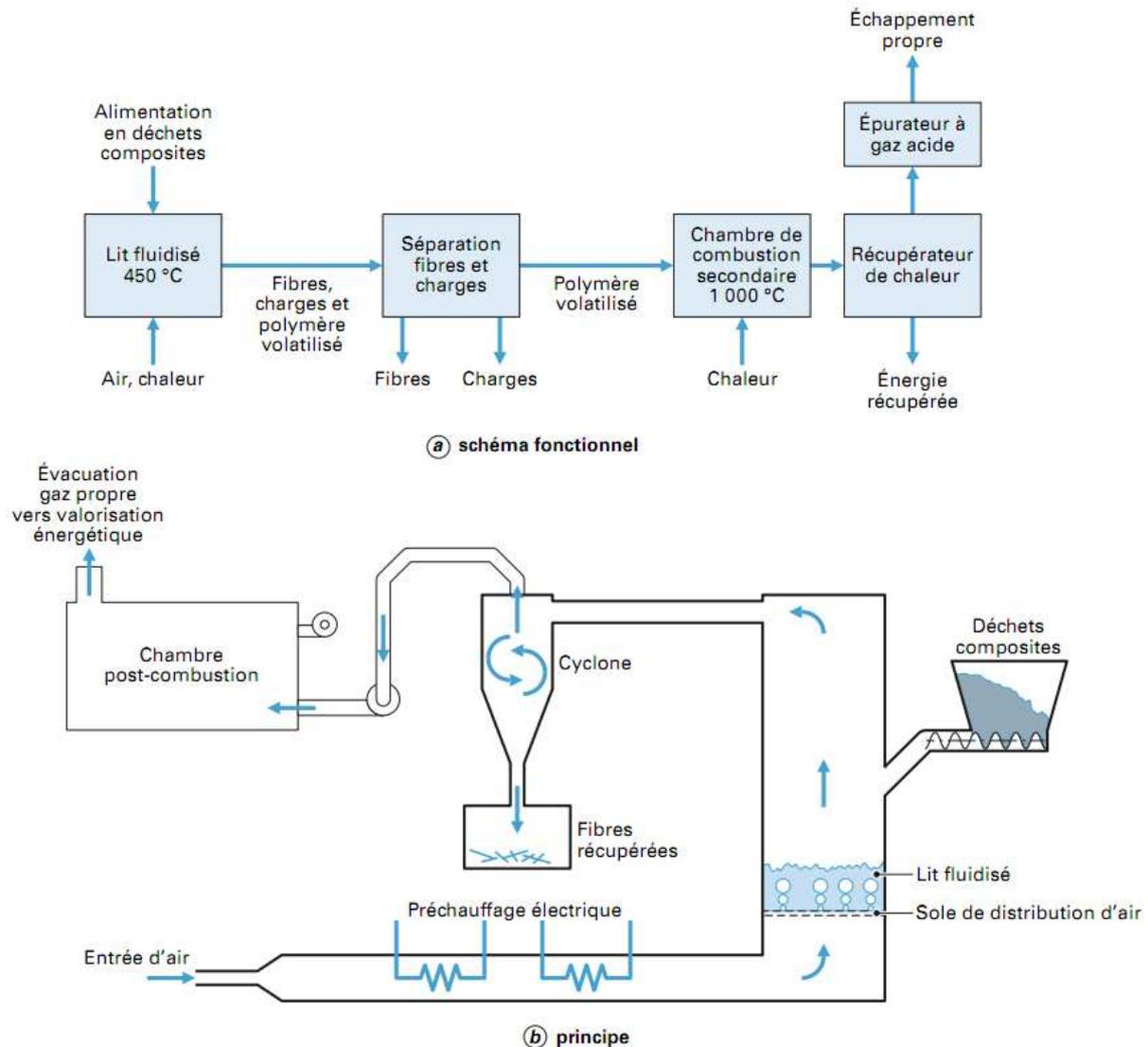


Fig. II.4 : Procédé de recyclage de composites par traitement thermique en four à lit fluidisé.

II.6 Procédés chimiques (solvolyse, glycolyse, acidolyse ...)

Le recyclage chimique repose sur le principe de la dépolymérisation par solvolyse. Cette technique consiste à traiter un polymère ou un composite à matrice polymère par un solvant réactif capable de dépolymériser la résine en coupant les liaisons présentes dans le réseau macromoléculaire, conduisant à un mélange liquide de produits de dépolymérisation [8]. On parle suivant les cas de glycolyse, d'acidolyse, d'hydrolyse ou d'alcoololyse lorsque le traitement chimique fait appel respectivement à un glycol, un acide, de l'eau ou un alcool.

La technique est industriellement développée principalement pour des polymères thermoplastiques, notamment le PET ou le PVC pour lequel il existe des procédés industriels bien maîtrisés.

La structure chimique très stable, réticulée, des résines thermodurcissables rend leur dépolymérisation plus délicate, mais toutefois envisageable, notamment dans le cas, le plus étudié, des polyesters insaturés.

Appliqué au recyclage des composites, un procédé performant de solvolyse permet, de par la perte de propriétés mécaniques de la matrice, de « désassembler » le matériau. Il devient alors possible de récupérer par filtration :

- les fractions inorganiques (fibres de verre, charges minérales) dépourvues de résidus de matière organique, réutilisables en tant que charges ou renforts ;
- la fraction liquide, constituée par les produits de dépolymérisation en solution dans le solvant réactif, potentiellement exploitable dans l'industrie chimique en tant que matière première pour le développement de nouveaux composés.

Une solvolyse performante permet donc un recyclage intégral du composite, associant une valorisation de tous les composants.

On note toutefois qu'en ce qui concerne les composites thermodurcis les plus courants, il est impossible de revenir au monomère de départ après dépolymérisation, contrairement aux thermoplastiques. Les produits obtenus possèdent en effet des groupements chimiques qui sont fonction du solvant utilisé. Un recyclage en boucle fermée stricto-sensu (i.e. sous forme de polymère ou résine de la même famille) n'est donc pas directement envisageable.

D'autres utilisations sont cependant possibles pour ces produits, par exemple en tant que composant d'un nouveau système thermodurcissable ou additif fonctionnel.

La dépolymérisation chimique des composites thermodurcis est encore souvent au stade expérimental, au mieux au stade de démonstrateurs industriels. Cette méthode est techniquement efficace sur certains composites (époxydes réticulés par des anhydrides de diacide, polyesters insaturés, polyuréthanes [12]), mais reste difficile à appliquer pour d'autres (époxydes réticulés par des amines). Ce type de traitement nécessite donc un tri sélectif rigoureux des déchets à la source, dès lors que les procédés de traitements chimiques concernés ne peuvent s'accommoder de contaminations (i.e. de la coexistence de déchets composites de nature chimique différente).

Au-delà de cet exemple particulier, la viabilité économique des solutions de recyclage par procédés chimiques demande encore à être démontrée et validée à l'échelle industrielle. Il s'agit donc d'une voie de recherche dont les applications industrielles massives ne sont pas à attendre avant plusieurs années. En outre, comme pour les procédés de traitement thermique, l'enjeu de la valorisation matière des composés chimiques et des fibres (« propres » en cas de solvolyse totale, « sales » en cas de solvolyse incomplète) récupérés dans des applications aval à forte valeur ajoutée est crucial.

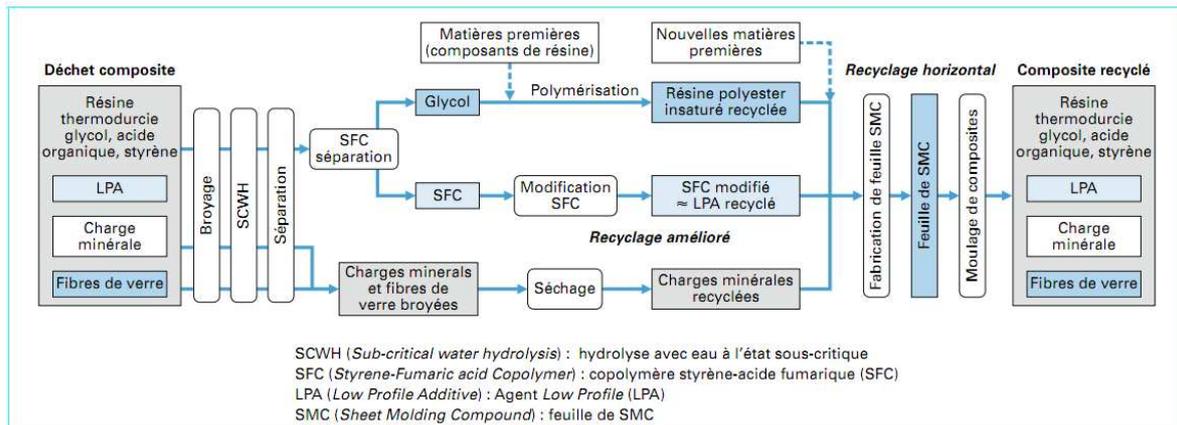


Fig II.5 : Chaîne de recyclage en boucle fermée de composites verre/résine utilisant le procédé d'hydrolyse (eau à l'état sous-critique) [12]

II.7 Conclusion

Des quantités non négligeables de déchets composites (déchets de production ou pièces en fin de vie) sont encore mises en décharge ou simplement incinérées, et leur volume est susceptible de croître dans les années à venir. Les composites verre/résine (principalement polyester insaturé) sont très majoritairement concernés, les composites carbone/résine (principalement époxy) restant minoritaires et les composites renforcés d'autres types de fibres (aramide, végétales) très marginaux. Le cas des matrices polymères thermodurcissables (65 % des composites en volume) reste le plus critique.

Différentes solutions de recyclage conduisant à une valorisation matière ou mixte matière et énergétique ont été développées au cours des deux dernières décennies, selon les cas à l'échelle laboratoire, démonstrateur pré-industriel, ou pilote industriel. Les voies de traitement mécanique, thermique et chimique ont été explorées en parallèle. Ces solutions présentent encore toutes des potentiels d'amélioration et d'optimisation, et de nombreuses recherches sont en cours. Rares demeurent celles qui sont actuellement industriellement opérationnelles.

Le développement du recyclage matière reste fortement conditionné par les applications en aval pour les produits issus du broyage ou de traitements thermiques et chimiques (charges ou fibres, composants chimiques). Le potentiel de réutilisation des fibres de carbone et de verre issues de composites recyclés a été démontré en terme de faisabilité technique dans de nombreuses applications aval, notamment dans de nouveaux compounds thermoplastiques ou thermodurcissables pour applications automobiles, dans la filière travaux publics/génie civil. Toutefois, l'utilisation sous forme de charges (poudres micronisées ou fibres broyées/coupées à orientations aléatoires) trouve rapidement ses limites technico-économiques ; Les recherches en cours visant à réutiliser de la même manière certains composants chimiques issus des matrices polymères offrent aussi des perspectives intéressantes, dont la viabilité économique demande à être validée.

Le durcissement de la réglementation et la mise en place de certaines mesures incitatives (taxation) sont de nature à activer les développements et la mobilisation des acteurs des filières industrielles concernées.

L'utilisation des matériaux composites à matrice polymère est en forte croissance dans de nombreuses applications industrielles. Durant leur vie en service, ces matériaux hydrophiles sont souvent exposés, pour de longues périodes, à des environnements humides, en présence d'un chargement mécanique. Or, l'humidité génère des champs de contraintes internes hétérogènes dans ce type de matériau . Ainsi, il est important de prévoir l'absorption d'eau dans la structure composite afin d'estimer la durabilité de celle-ci, c'est l'objet du chapitre III.

III.1 Introduction

Le présent chapitre met l'accent sur l'aspect théorique du vieillissement des composites à matrice polymère dans un environnement hygrothermique et constitue un état de l'art sur la recherche effectuée dans ce domaine.

Nous commençons tout d'abord par donner des généralités concernant la diffusion d'un liquide (eau dans la plus part des cas) au sein des polymères et des composites polymériques et nous présentons les différents paramètres qui influencent ce phénomène dans le cas des résines thermodurcissables.

Par la suite, nous présenterons les effets physique et chimique du vieillissement hygrothermique et en particulier les mécanismes d'hydrophilie qui gouvernent l'insertion et le déplacement des molécules d'eau au sein du matériau.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une corrélation entre le vieillissement naturel et accéléré.

III.2. Comportement des structures composites exposées à un fluide

Les polymères et les composites à base de résine polymérique ont des propriétés physico-chimiques très variables pouvant avoir une importance capitale sur la cinétique d'absorption des fluides.

En général, lorsqu'un solide entre en contact avec un fluide, de l'eau dans la plupart des cas, la cinétique commence par une absorption surfacique, puis le fluide se répand dans le volume du solide selon les lois de la diffusion. Ce phénomène est caractérisé par une prise de poids du solide au cours du temps. La diffusion est définie comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère.

La cinétique d'absorption des fluides est très complexe, car ces derniers peuvent interagir avec les constituants du composite, ce qui rend la cinétique dépendante du type de fluide en contact, sa concentration et de sa structure.

III.2.1. Diffusion Fickienne

Le modèle le plus simple pour la diffusion d'un solvant (espèce diffusante) dans un solide est donné par la loi de Fick (1855). Le gradient de concentration du solvant induit un flux ϕ qui lui est proportionnel, c'est donc le moteur de la diffusion. La vitesse de diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion D . La première loi de Fick est donnée par l'équation (III.1) qui suit :

$$\vec{\phi} = -D \vec{\text{grad}} C \quad (\text{III.1})$$

Où:

D : coefficient de diffusion du milieu en mm^2/s

C : concentration du solvant au sein du milieu

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible. La seconde loi de Fick fait intervenir le temps. On considère que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. Elle combine la loi de conservation de la masse avec la première loi de Fick. La conservation de la masse est donnée par l'équation (III.2)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\vec{\phi}) \quad (\text{III.2})$$

La seconde loi de Fick est donnée par l'équation (III.3)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(-D \cdot \vec{\text{grad}} C) \quad (\text{III.3})$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle suivant x, comme dans notre cas (présenté au chapitre V), et que D est indépendant de la concentration, on a :

$$\vec{\phi} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.5})$$

En fait, la diffusion fickienne est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules d'eau.
- Un seuil d'absorption d'eau asymptotique M_s atteint pour un temps infini correspond à l'équilibre et s'exprime généralement en pourcentage. Il caractérise le gain de masse.

La solution de l'équation de diffusion (III.5) nécessite la connaissance de la géométrie du milieu ainsi que l'ensemble des conditions aux limites. Crank [18] a établi des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées. Cependant, la diffusion dans des plaques minces est plus simple est moins lente. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à la diffusion dans des plaques minces, d'autant plus qu'en pratique, les matériaux composites sont élaborés le plus souvent sous forme de plaques.

❖ Diffusion dans une plaque mince :

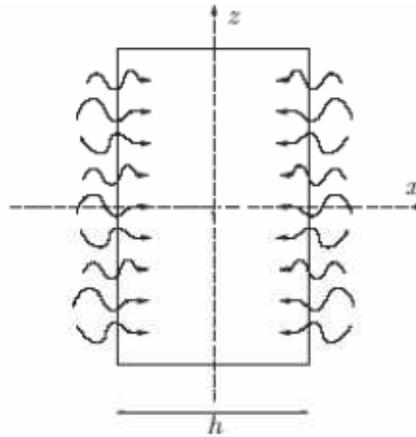


Fig III.1 : Diffusion dans une plaque mince (A. Guiu [19]).

Si on considère une plaque mince d'épaisseur h , au sein de laquelle diffuse le solvant, initialement à la concentration C_0 , et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1 , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de solvant est donnée par la relation (III.6). Par résolution de l'équation différentielle (III.5) grâce aux transformées de Laplace :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot \exp\left(-D \cdot \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{h}\right) \quad (III.6)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion

x : distance à partir du plan central de la plaque, suivant l'épaisseur

t : durée de vieillissement

h : épaisseur de la plaque

C_0 : concentration initiale du solvant (homogène) à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sec au départ, C_0 est nulle

C_1 : concentration du solvant à la surface de la plaque

C : concentration du solvant à l'intérieur de la plaque

La masse totale d'eau M_t dans le matériau à un instant t est obtenue par intégration de la variable C sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire A soumise au flux :

$$M_t = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} A \cdot C(x, t) dx \quad (III.7)$$

Si l'on note M_s la masse d'eau absorbée après un temps infini, l'équation (III.6) s'écrit alors:

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{h^2} \pi^2 \cdot t\right) \quad (III.8)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétiques de diffusion. La considération du paramètre M_t est intéressante puisque ce dernier correspond à la masse d'eau absorbée à un instant donné de vieillissement, et dont la mesure est accessible expérimentalement par pesée. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique.

Une représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_0} = f(\sqrt{t})$ est donnée par la figure (III.2). C'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

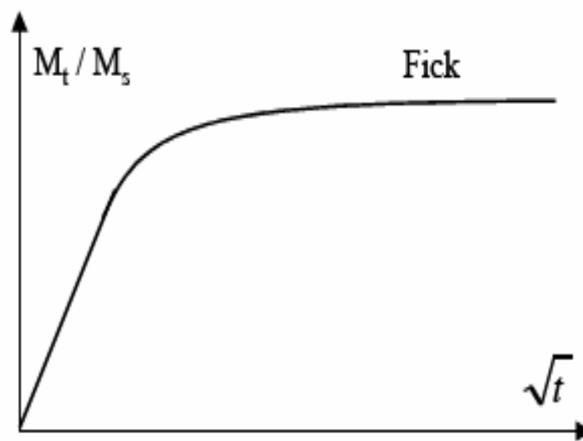


Fig III.2 : Courbe d'absorption Fickienne (J.MERCIER [20])

Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque $M_t / M_s < 0,5$ (temps courts), l'équation (III.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (III.9)$$

- Lorsque $M_t / M_s > 0,6$ (temps longs), l'équation (III.8) devient approximativement :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{h^2}\right) \quad (III.10)$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer, qui proposent une expression simplifiée de l'équation (III.8) (C.H. Shen, G.S. Springer.[21]).

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \exp\left(-7,3 \left(\frac{D \cdot t}{h^2}\right)^{0,75}\right) \quad (III.11)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille [22] et Bunsell [23] qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement de composites époxy-fibres de carbone. Des essais expérimentaux permettent de tracer des courbes similaires à celle de la Figure III.2. Il est alors possible de connaître M_s et d'accéder au coefficient de diffusion D . Cependant, les échantillons habituellement utilisés en laboratoire n'ont pas une longueur et une largeur infiniment grande devant leur épaisseur si bien qu'un facteur correctif doit être introduit. La correction prend en compte l'eau qui pénètre par les faces latérales de l'échantillon à l'aide d'un coefficient β dépendant de la géométrie de l'échantillon [20] donné par l'équation (III.12).

$$\beta = \frac{h}{b} + \frac{h}{l} + 1 \quad (\text{III.12})$$

Avec, b et l sont respectivement la largeur et la longueur de l'échantillon. La relation (III.9) s'exprime alors de la manière suivante :

$$\frac{M_t}{M_s} = \beta \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (\text{III.13})$$

Les lois de Fick permettent donc, à partir d'une hypothèse physique simple, de calculer les cinétiques de diffusion à l'aide de deux paramètres accessibles expérimentalement. Cette simplicité explique leur très large utilisation pour la modélisation des transports d'eau dans les polymères et composites (P. ZINCK [24]).

III.2.2 Diffusion non Fickienne

L'évolution des cinétiques de sorption d'eau des polymères ou composites à matrice polymère présente dans de nombreuses circonstances des écarts par rapport au comportement Fickien [20], figure III.4. Dans certains cas, ces écarts prennent l'allure d'une déviation négative de la courbe de sorption (courbe 4, figure III.4). Ce phénomène résulte de l'élimination de matière due à l'hydrolyse de la résine, les microcavités formées sont aussitôt occupées par l'eau (pression osmotique) de plus faible densité que la résine. Des déviations positives (courbes 1, 2 et 3 de la figure III.4) peuvent également apparaître à partir de l'instauration d'un pseudo-palier de saturation (résines polyester), elles sont dues en particulier au fait que lors de l'hydrolyse, d'une résine polyester par exemple, chaque coupure se traduit par l'incorporation d'une molécule d'eau dans le réseau et par la formation de fonctions hydrophiles (alcool et acide) qui vont augmenter la quantité d'eau que va pouvoir absorber le réseau ($\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$) [16].

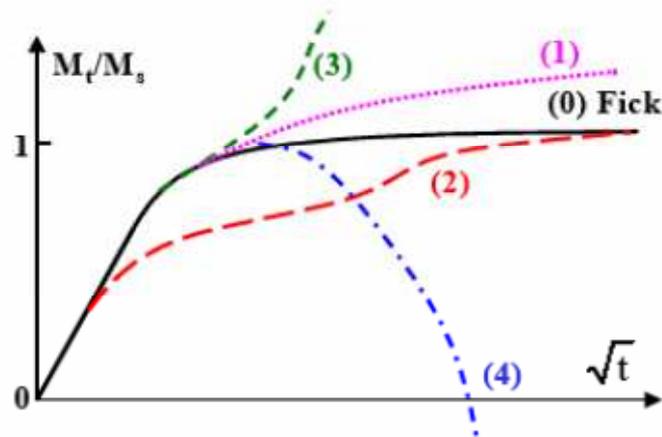


Fig III.4 : Courbes schématiques représentatives de quatre catégories de cinétiques d'absorption d'eau non fickienne (Y.J.Weitsman[25]).

- La courbe (0) correspond au comportement Fickien.
- La courbe (1), caractérisée par une augmentation continue de la prise de poids, correspond au cas « pseudo-fickien » couramment rencontré (Y.J.Weitsman [25]). L'équilibre n'est jamais atteint.
- La courbe (2) représente une cinétique de type Langmuir (J.MERCIER [20], JN.DEWAS [26] -B.DEWIMILLE [22]).
- Le cas (3) correspond à une accélération rapide de l'absorption d'eau, qui est généralement accompagnée de déformations importantes et d'endommagements au sein du matériau (J.MERCIER [20], A.CHATEAUMINOIS [27])
- Enfin le cas (4) présente une perte de poids du matériau après une certaine durée de vieillissement (P.BONNIAU [24], B.DEWIMILLE [22], SHEN et SPRINGER [21]). Ce cas de figure peut être attribué à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes polymères et évacués dans le solvant, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

En raison de la grande variété de structures moléculaires des polymères, et de la diversité des structures en composites à matrice organique, il est difficile de suggérer des causes spécifiques pour les différents cas évoqués ci-dessus. Cependant, la synthèse des données de la littérature suggère que les cas (0) et (2), où le matériau parvient à une saturation

en eau vis à vis du milieu environnant, se produisent généralement pour des conditions peu sévères : vieillissement en humidité relative ou en immersion à faible température. Les cas (3) et (4) correspondent, eux, plus fréquemment à des processus d'absorption dans des conditions plus sévères, en immersion, à des températures élevées et parfois sous des contraintes externes élevées. Ils sont plus fréquents pour les composites que pour les résines pures. (J.MERCIER [20]).

III.2.3 Influence du taux d'humidité relative

En milieu atmosphérique, c'est l'humidité relative qui constitue le solvant cité dans le paragraphe précédant. De nombreux travaux (J.MERCIER [20], P.BONNIAU [28]) ont montré que la prise en masse à saturation M_s , est une fonction croissante de l'humidité relative (HR%). La prise en masse à saturation M_s est donnée par la relation (III.14).

$$M_s = a. (HR\%)^b \quad (\text{III.14})$$

Avec :

a : constante dépendant de la nature du polymère.

b : un exposant généralement voisin de l'unité.

Pour les matériaux composites à matrice époxydiques renforcés par des fibres de carbone, b est proche de 1, et pour les résines époxydes il est compris entre 1,3 et 1,8 (LOOS, SPRINGER [29]).

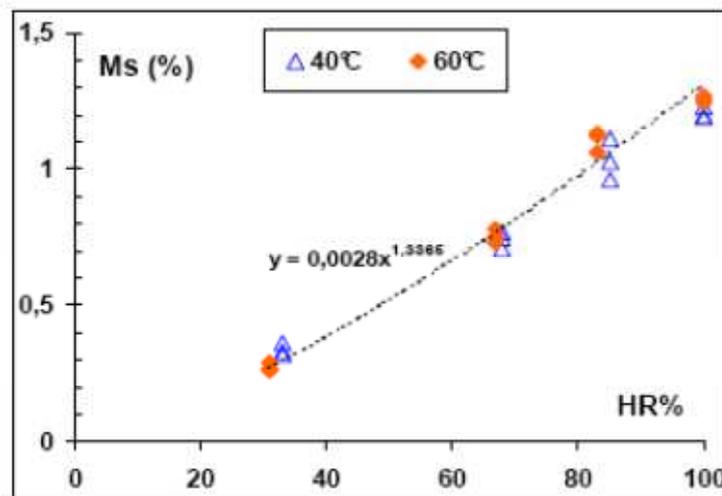


Fig III.3 : Prise de masse à saturation M_s en fonction du taux d'humidité relative pour une résine époxydique (J.MERCIER [20]).

De même que pour les matériaux immergés dans des solvants, le coefficient de diffusion D pour les matériaux en milieu atmosphérique reste constant pour une température

donnée et est indépendant du taux d'humidité relative. Autrement dit, le taux d'humidité n'a aucun effet sur la cinétique de diffusion. Ceci a été rapporté par Mercier ([20]).

III.2.4 Influence de la température

Tous les auteurs, dont Loos [30] et weitsman [25], ont confirmé l'influence de la température sur les cinétiques d'absorption. Ces auteurs ont rapporté que la pente initiale des courbes d'absorption augmente avec la température et que le coefficient de diffusion d'eau D est extrêmement sensible à la température. Ainsi, l'absorption est thermiquement activée et la relation d'Arrhenius permettant de décrire la relation entre D et T est traduite par l'équation III.15 :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (\text{III.15})$$

Où :

E_a : énergie d'activation de la diffusion

D_0 : constante (indice de perméabilité)

T : température d'essai

R : constante des gaz ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$).

D'autre part, la dépendance du niveau de saturation M_s de la température, est beaucoup moins claire. Certains auteurs trouvent un niveau semblable pour différentes températures, alors que d'autres obtiennent un niveau qui augmente avec la température. Ainsi et contrairement aux résultats rapportés par Dubois [31] montrant une relation entre M_s et la température, Shen et Springer [21] ont constaté qu'en immersion et en milieu atmosphérique, la masse à saturation M_s n'est pas fonction de la température de l'eau ou de l'air humide. Selon [20], M_s dépend essentiellement du degré d'humidité du milieu ambiant et dans une moindre mesure de la température et des sollicitations mécaniques appliquées. Une élévation de température va favoriser les phénomènes de reprise d'eau brutale et éventuellement de la perte de matière. Il est cependant difficile de donner une température critique à partir de laquelle sont observés ces phénomènes. Cela dépend en particulier de la nature du matériau testé [20].

III.2.5 Comparaison résine pure / résine renforcée (matériau composite)

La présence des fibres accélère la prise d'eau du matériau. Plusieurs auteurs, font part d'un comportement souvent Fickien pour les résines pures alors qu'il apparaît des prises de poids brutales (liées à une fissuration qui entraîne une infiltration d'eau excessive) et/ou des pertes de matière pour le composite avec la même résine et dans les mêmes conditions d'essai. De plus, il peut apparaître des dégradations pour les résines mais pour des conditions plus sévères que pour le composite.

III.3 Interaction solvant-polymère

III.3.1 Mécanismes d'hydrophilie

La nature plus ou moins polaire d'un polymère (selon les groupements chimiques qui le constituent) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour des solvants polaires, comme l'eau [20]. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption. Dans le cas des polymères amorphes et en raison de l'absence de toute structure cristalline, l'espace entre les chaînes moléculaires est important comparé à la taille des molécules d'eau. Ces dernières peuvent se déplacer dans les interstices. De plus dans les composites, leur déplacement est facilité par les porosités et les défauts de cohésion qui peuvent apparaître aux interfaces fibre-matrice [20].

L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons hydrogène [20].

Au sein d'un stratifié verre/résine, l'eau peut pénétrer suivant différents mécanismes: diffusion à l'intérieur de la résine (par interaction ou dans le volume libre), diffusion dans les défauts présents dans la matrice (vides, porosités, fissures) ou capillarité le long de l'interface fibre/matrice. Vis à vis des chaînes macromoléculaires d'une résine thermodurcissable la molécule d'eau est petite. Elle a une forte tendance à former des liaisons hydrogène soit avec ses propres molécules soit avec d'autres groupes polaires. Au niveau chimique, l'absorption d'eau d'une résine sera alors fonction de la polarité de sa structure moléculaire, de son degré de réticulation ou de la présence d'espèces hydrophiles. Par ailleurs, la salinité de l'eau peut

modifier la diffusion. Des essais réalisés pour comparer les cinétiques d'absorption en eau douce et en eau de mer ont montré que les essais en eau douce sont plus « agressifs » que ceux réalisés en eau de mer [20]. De même Springer et al. [28] ont, en effet, remarqué que la quantité d'eau absorbée à la saturation diminue lorsque la concentration en NaCl dans l'eau augmente. Cela s'explique par la formation de cluster « constitués de plusieurs molécules d'eau liées entre eux par des liaisons hydrogènes » dans l'eau salée dont le volume spécifique est supérieur à celui de l'eau libre. Autrement dit, l'eau distillée est un environnement plus sévère pour le vieillissement des composites à matrices organiques car les molécules d'eau diffusent plus librement [20].

❖ Approche structurale

Suivant la polarité des groupements chimiques constituant le polymère, ce dernier sera plus ou moins susceptible d'absorber de l'eau. On peut classer les groupements suivant leur polarité :

- les groupements très peu polaires sont les groupements hydrocarbonés comme -CH-, -CH₂-, -CH₃, les cycles aromatiques,
- les groupements modérément polaires sont : -O-, -O=C-, -O=C-O-, -C≡N,
- les groupements polaires sont ceux susceptibles de créer une liaison hydrogène avec l'eau : -O=C-NH-, -O=C-OH-, -OH-, -NH-.

Il peut y avoir une coopération de deux groupements hydrophiles pour fixer une molécule d'eau (Fig. III-5).

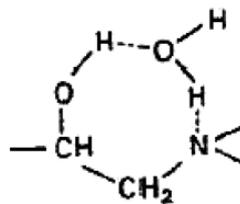


Fig III.5 : Mobilisation d'une molécule d'eau par deux groupements polaires.

❖ Approche volumétrique

Le « volume libre » est assimilé à la place laissée entre les molécules et non occupée par les vibrations des atomes les constituants [20]. En simplifiant le concept de volume libre, cette approche évoque la présence possible de molécules d'eau dans les volumes disponibles entre les chaînes macromoléculaires du réseau tridimensionnel [20].

III.4 Mécanismes de dégradation

La diffusion de l'eau est à l'origine du vieillissement des matériaux et leur dégradation fait intervenir une grande plage de phénomènes physiques et chimiques [20].

III.4.1 Vieillessement physique

Il est reconnu qu'en dessous de sa température de transition vitreuse T_g , un polymère n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique. En effet, au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est un phénomène réversible, résulte alors d'une restructuration progressive des molécules dans le polymère vers une configuration plus stable et se traduit par un gain de ductilité ou un gonflement du matériau [20].

Les molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau tridimensionnel en brisant les liaisons secondaires, type van der Waals ou liaisons hydrogène, entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [20]. Les groupes polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau. La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. On parle dans ce cas de plastification. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère. Les propriétés mécaniques (généralement les modules d'Young et de cisaillement), ainsi que l'évolution de la température de transition vitreuse T_g sont les plus étudiées. Dans la plupart des cas, on constate une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ainsi qu'une baisse de T_g . Le phénomène est réversible [20].

La plastification s'accompagne aussi de gonflements, qui dans le cas des composites, conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de

fibres et des délaminages. Ce phénomène est d'autant plus important que la résistance de l'interface est faible [16]. La figure I-6 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère.

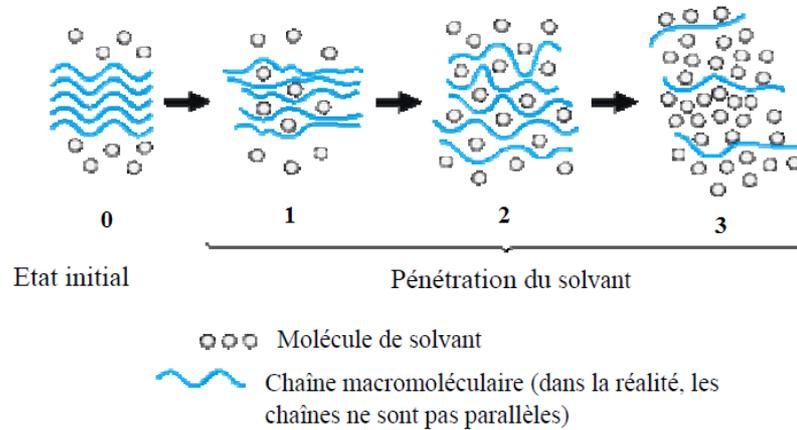


Fig III.6 : Pénétration d'un solvant dans un polymère [20].

III.4.2 Vieillessement chimique

Certaines études ont montré que la masse d'un échantillon peut augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a amené certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation du polymère : l'hydrolyse (figure III.7). Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse. L'hydrolyse est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques : ions OH^- , H^+ , métaux de transition, d'où l'influence de la composition du milieu réactionnel dans le vieillissement. Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse supérieure à la masse initiale de l'échantillon même après séchage.



Fig III.7 : Réaction d'hydrolyse [20].

Où : =X-O- (polyesters, époxy durcis par anhydrides) ; -NH- (polyamides, polyuréthanes) etc.

Il peut y avoir aussi des coupures de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur (Figure III-8) [20]. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée alors un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce lessivage peut être mis en évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon).

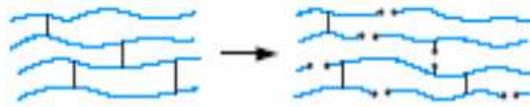


Fig III.8 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

Le phénomène d'osmose qui a préoccupé la construction navale de plaisance dans les années 1980 est une illustration du phénomène d'hydrolyse. Vis à vis de l'extérieur, le gel-coat forme une membrane semi-perméable qui va permettre le passage de l'eau au niveau de la matrice. Les produits d'hydrolyse formés s'accumulent dans les défauts de structure et entre les nœuds de réticulation de la matrice. Au niveau de ces sites privilégiés, les molécules solubles emprisonnées se retrouvent alors sous pression osmotique ce qui conduit au final à la formation de cloques [20]. Le processus d'osmose peut être illustré par le modèle schématique, figure III.9.

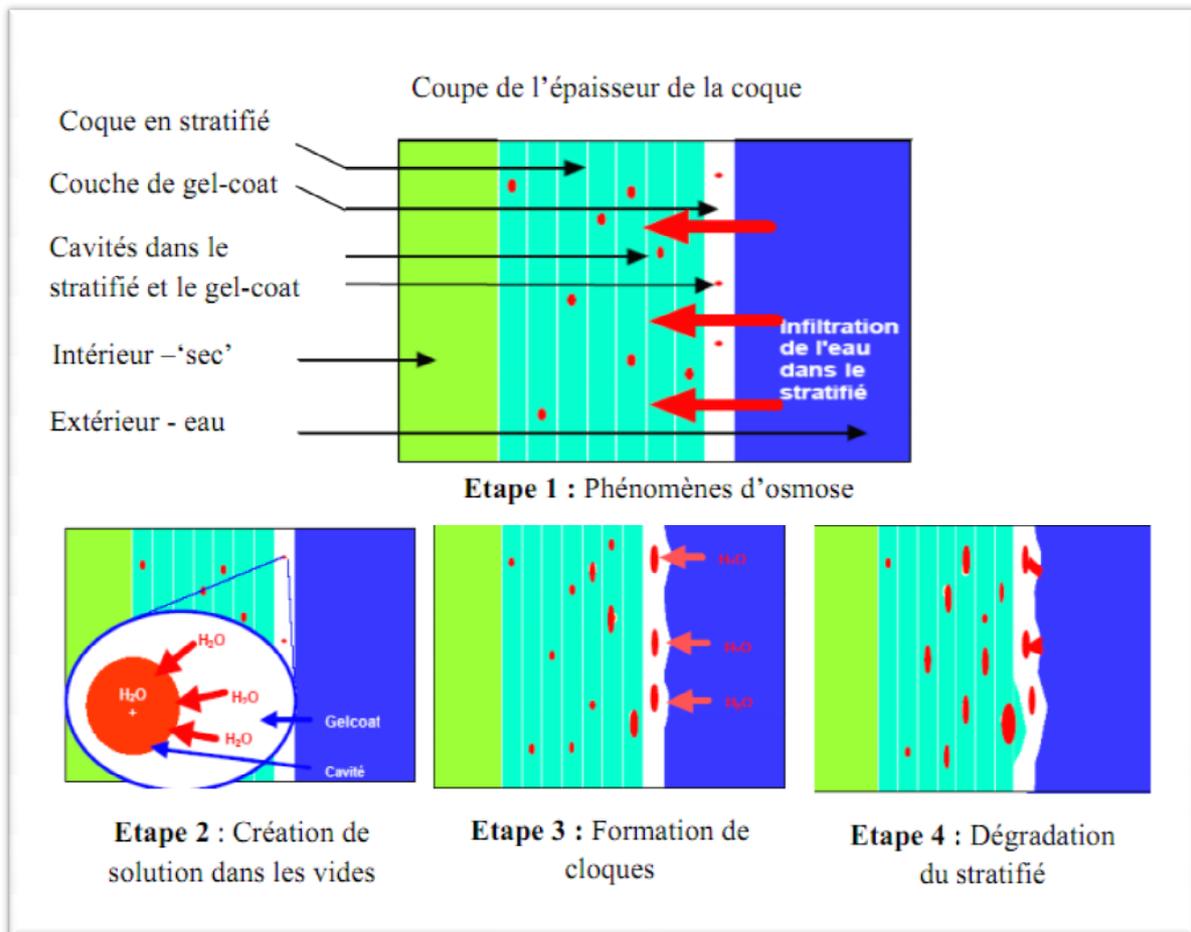


Fig III.9 : Modèle schématique du processus d'osmose [16]

Par ailleurs, dans le cas d'une résine thermodurcissable, la masse molaire peut affecter significativement sa vitesse d'hydrolyse. Pour une même composition chimique et des conditions de mise en œuvre identiques, Mortaigne [32] a montré que la vitesse d'hydrolyse d'un stratifié verre/polyester dépend de la masse molaire en nombre M_n de la résine. Plus la masse molaire est faible et plus la vitesse d'hydrolyse du composite est élevée (Figure III.10).

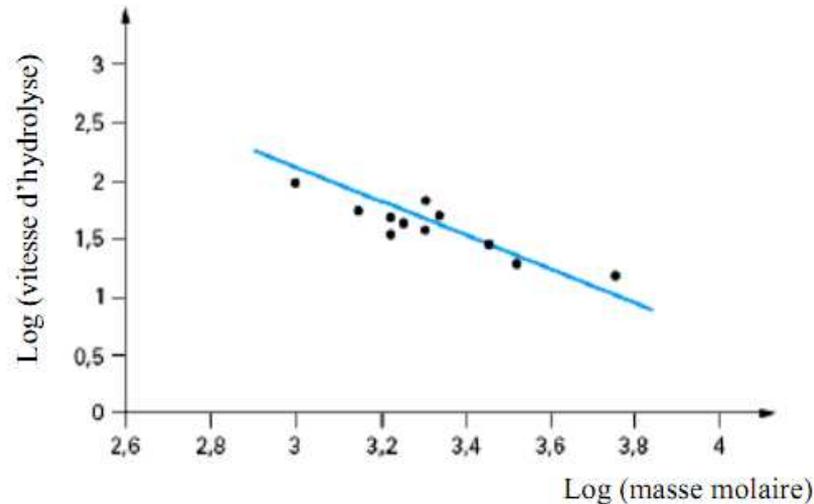


Fig III.10 : Influence de la masse molaire en nombre M_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre [20].

L'autre point important est la dégradation de la liaison fibre/matrice. L'interface, siège du transfert des charges de la matrice aux renforts, est en effet un maillon essentiel dans le processus d'endommagement des composites. Son hydrolyse favorise la propagation des fissures et l'apparition de délaminages.

III.4.3 Dégradation de l'interface fibre-matrice

Des résultats d'étude des effets de l'eau sur l'adhésion entre les fibres et la matrice ont été rapportés par Lebel [33]. La résistance au cisaillement de l'interface fibre-matrice est réduite à une valeur presque nulle en 400 heures lors d'une exposition à de l'eau à une température de 75°C, alors qu'une exposition à de l'eau à 60°C ne provoque qu'une diminution de 40 à 50% après 13000 heures d'immersion, et à 22°C, la perte de résistance n'est que de 20% pour le même temps d'immersion. Le phénomène est réversible, car ces pertes de résistance peuvent être récupérées à la suite d'un séchage à 80°C pendant 72 heures, sauf pour le cas d'un vieillissement à 75°C où la récupération est moindre.

III.4.4 Dégradation des fibres

Le mode de dégradation du verre, en milieu humide, dépend de sa composition chimique. Dans le cas des verres alcalins, on observe le phénomène de lixiviation du verre. Il s'agit de l'extraction des ions alcalins superficiels (Na, Al, B, Ca, etc.) et leur remplacement par des protons. La consommation des protons entraîne l'augmentation progressive du

caractère basique du milieu. La lixiviation des ions peut, pour les fibres de verre, conduire à la formation de microfissures, ce qui diminue la résistance mécanique de la fibre. Pour des verres très alcalins, l'altération du verre est généralisée et rapide. Dans le cas inverse, la dégradation est plus lente et localisée aux endroits où les ions ont été lixiviés [20].

III.5 Evolution des propriétés en flexion

Les variations des propriétés de flexion suite à un vieillissement en milieu marin ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Perrot [34] a effectué des essais de flexion 3 points sur quatre types de résines renforcées. Après 9 mois de vieillissement en eau de mer à trois températures différentes 20°C, 40°C et 60°C. Il a observé une baisse de contrainte apparente de rupture pour les échantillons vieillis à 20°C : 12% à 22% selon le type de résine. A 40°C, la baisse est comprise entre 24% et 29% et elle se situe entre 47% et 60% pour 60°C. Pour les trois températures (figure III.12), il a constaté que l'essentiel de la chute de la contrainte de rupture se produit durant les deux premiers mois de vieillissement.

Avec

SO1 : Polyester orthophtalique standard

LS2 : Polyester orthophtalique

LES2 : Polyester isophtalique

SV2 : Vinylester standard

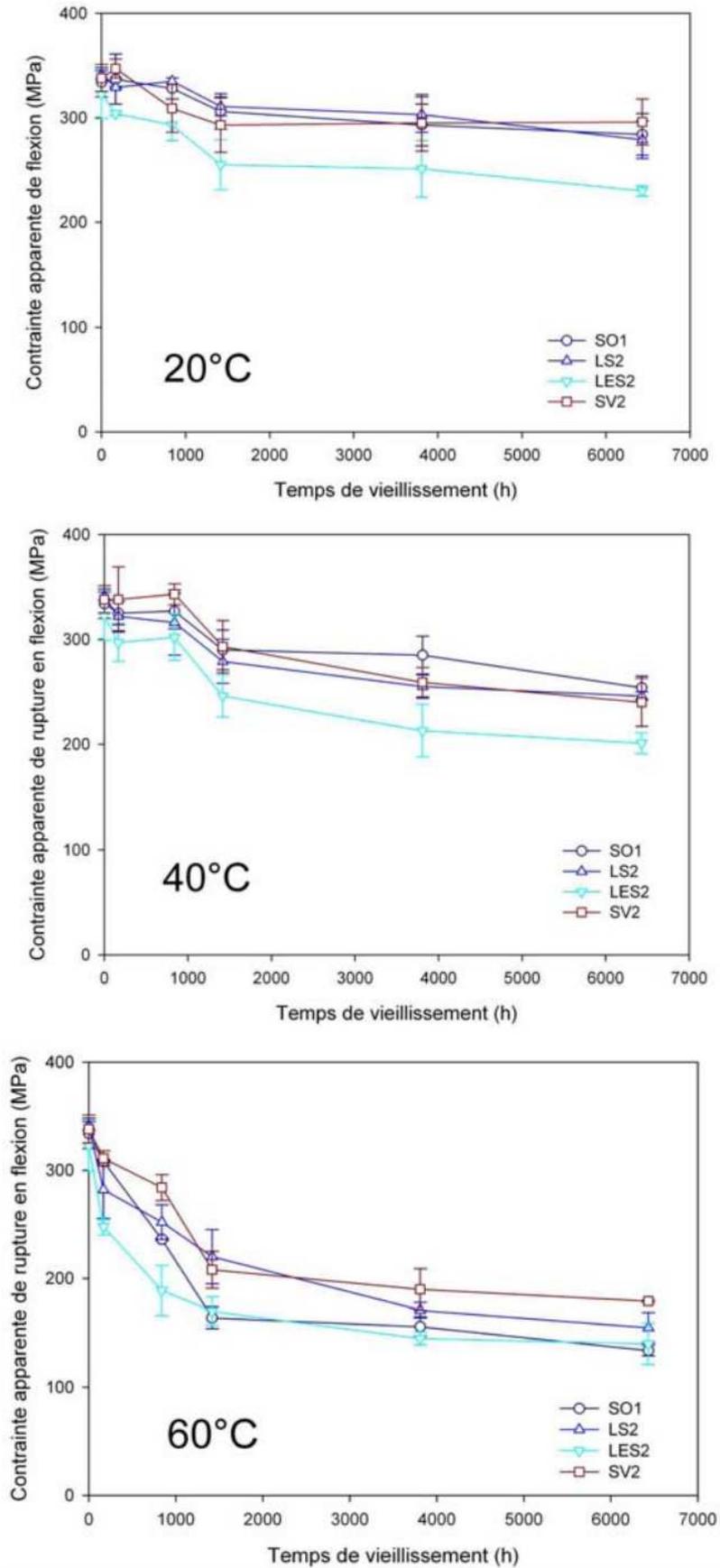


Fig III.12 : Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés en fonction de la température d'immersion (Perrot[34]).

III.6 Evolution des propriétés après séchage

Lebel [34] a rapporté que le séchage des composites vieillis par immersion peut engendrer la récupération en partie de certaines caractéristiques. L'auteur, en effectuant un séchage de 1500 heures à 65°C de composites verre/ polyester recouverts de gelcoat vieillis en immersion dans de l'eau douce à 65°C pendant 1500 heures, a constaté que les composites ont pu retrouver une bonne partie de la résistance de l'interface fibre / matrice et une partie des propriétés en flexion. De plus, il a enregistré une augmentation de température de transition vitreuse (T_g).

III.7 Corrélation entre vieillissement naturel et accéléré

Afin de s'assurer de la résistance au vieillissement des composites, de nombreux travaux ont été réalisés. Gutierrez et al [35] ont entrepris des essais de vieillissement naturel (21 ans) sur des résines polyesters et époxy avec différents types de renforts. Ces essais permettent de décrire dignement le comportement du matériau, mais une durée aussi longue reste l'inconvénient majeur. C'est pourquoi des essais de vieillissement accélérés furent menés en parallèle dans différents environnements (eau bouillante, eau de mer naturelle et synthétique et en eau douce) à des températures variant de 20°C à 70°C pour des durées allant de 4 heures jusqu'à 8000 heures. Pour le polyester, ils ont observé une symétrie très nette entre vieillissement naturel et accéléré. Ainsi, ils ont constaté que 1000 heures de vieillissement accéléré provoquent la même dégradation que 15 ans en conditions naturelles (figure III.13).

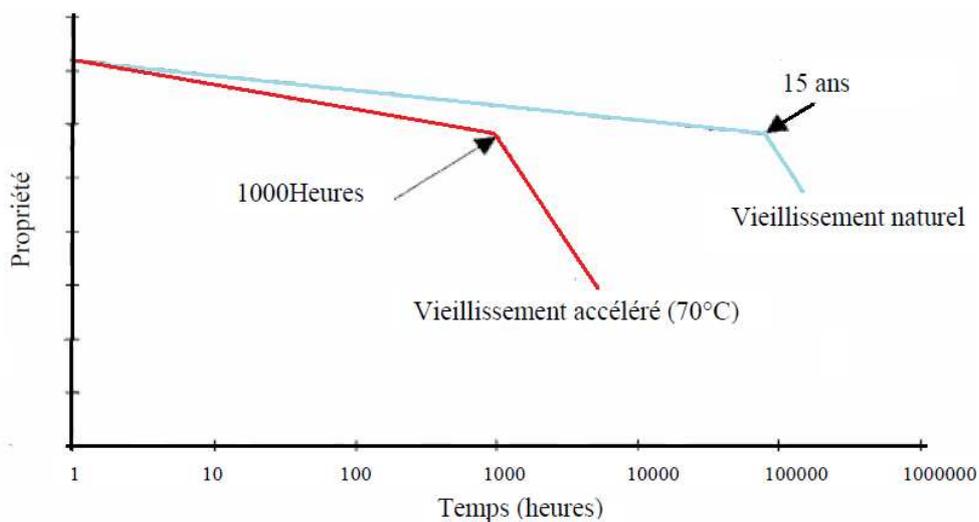


Fig III.13 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » [20]

De même, ils ont noté que, quelque soit le type de vieillissement, on obtient toujours le même type de courbes. Même si les facteurs de corrélation entre vieillissement naturel et accéléré ne sont pas toujours connus puisqu'ils diffèrent suivant la nature des matériaux, les essais de vieillissement accéléré permettent de sélectionner ou valider plus rapidement un matériau.

III.8 Conclusion

L'étude des matériaux composites à matrice polymère en vieillissement hygrothermique dans différents milieux, nous donne des informations sur les mécanismes de dégradations des propriétés physico-chimique de ces derniers. Pour connaître d'avantage ces matériaux, il est souhaitable d'étudier leur comportement mécanique et leur endommagement, ce qui est le but du chapitre subséquent.

IV.1 Introduction

La connaissance des caractéristiques mécaniques d'un matériau composite et sa structure permettent de comprendre, voir de prédire son comportement en service. Afin de caractériser son comportement dans des conditions bien précises, nous avons recours à un certain nombre d'essais. Car toute conception d'une nouvelle structure nécessite une connaissance du comportement mécanique des matériaux utilisés ainsi que leurs propriétés mécaniques (limite d'élasticité, charge de rupture, limite d'endurance en fatigue, etc.). Parmi les moyens utilisés pour avoir accès à ces données, la caractérisation passe donc par des essais sur chaque type de composite utilisé. Ces essais sont classés en plusieurs types :

❖ Essais mécaniques sur le composite

Les propriétés du composites doivent satisfaire le cahier des charges (calculs de résistance et durabilité). Le contrôle du taux de renfort et de la température de transition permet de situer la qualité du produit. Les essais non destructifs permettent la mise en évidence des défauts de structure qui initient l'endommagement ainsi que l'évolution du processus de rupture.

➤ Essais statiques

- Essai de traction et de compression (traction longitudinale, transversale, hors axes, compression longitudinale...);
- Essai de flexion (trois points, quatre points, par flambement, ...);
- Essai de dureté.

➤ Essais dynamiques

- Essai de compression dynamique ; [36]
- Essai au choc ;
- Essai de fatigue.

❖ Essais mécaniques sur l'interface fibre-matrice

- Essai sur éprouvettes modèles (Essai Pull-out, essai de fragmentation [37], ...)
- Essai sur produit fini (essai de micro-indentation, essais de cisaillement interlaminaire, par flexion ou par traction...)

De plus d'autres essais ou analyses permettront une meilleure connaissance du composite :

- ❖ Vieillissement (absorption d'eau, tenue en température,...)
- ❖ Dilatation thermique...

❖ **Essais sur les composants:**

- le renfort ;
- la matrice (la résine)...etc.

IV.2 Essais statiques**IV.2.1 Essai de traction**

Il s'agit d'un des essais les plus pratiqués et simple à mettre en œuvre, permet de déterminer des caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux : limite d'élasticité σ_e , charge de rupture σ_r , Le module de Young E, Le coefficient de poisson μ ainsi la contrainte maximale de traction $\sigma_{tr\max}$.

L'essai de traction est effectué en utilisant des éprouvettes normalisées, elles sont soumises à une extension progressive dans le sens de :

- longueur des fibres (traction longitudinale) ;
- perpendiculaire aux fibres (traction transversale) ;
- l'angle de 45° par rapport à la direction des fibres (traction hors axes).

a. Traction Longitudinale

La charge F_1 est exercée suivant la direction des fibres (composite unidirectionnel) ou suivant la direction de chaîne (composite tissu) sur la section droite S_1 du matériau, Fig IV.1[38].

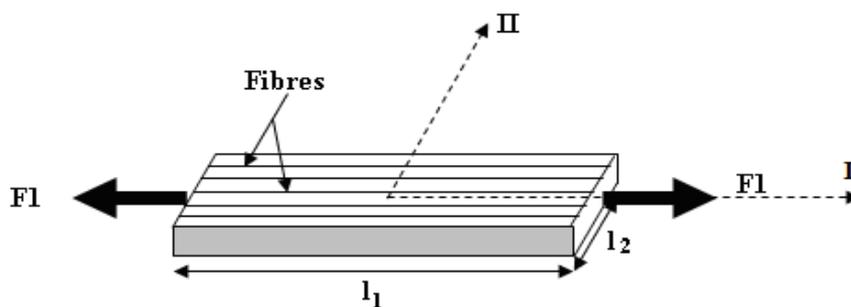


Fig IV.1 : Traction longitudinale.

La contrainte normale σ_{11} est donnée par :

$$\sigma_{11} = \frac{F_1}{S_1} \quad (\text{IV.1})$$

Les déformations longitudinales et transversales sont données respectivement par :

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta l_1}{l_1} \quad (IV.2)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{\Delta l_2}{l_2} \quad (IV.3)$$

Le module longitudinal E_L et le coefficient de poisson μ_{LT} sont ensuite calculés à partir des expressions suivantes :

$$E_L = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \quad (IV.4)$$

$$\mu_{LT} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (IV.5)$$

b. Traction transversale

La charge F_2 est exercée suivant la direction transverse aux fibres ou suivant le sens trame (Fig IV.2)[39].

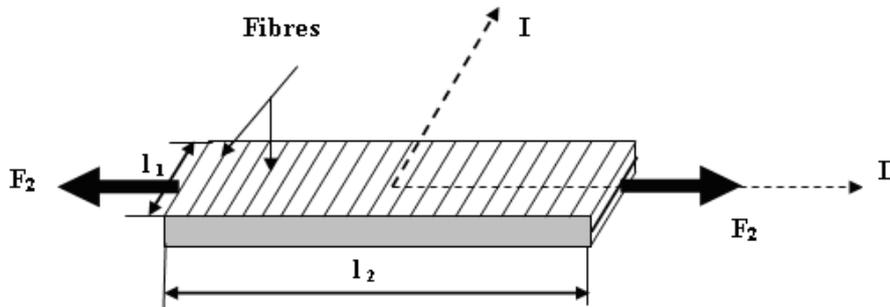


Fig IV.2 : Traction transversale.

La contrainte normale σ_{22} est donnée par :

$$\sigma_{22} = \frac{F_2}{S_2} \quad (IV.6)$$

S_2 : l'aire de la section droite sur la quelle est exercée la charge F_2 .

Le module de Young transversal E_T et le coefficient de poisson μ_{TL} sont calculés respectivement par les relations (IV.7) et (IV.8).

$$E_T = \frac{\sigma_{22}}{\epsilon_{22}} \quad (IV.7)$$

$$\mu_{TL} = -\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} \quad (IV.8)$$

c. Traction hors axes (essai de traction à 45°)

L'essai usuellement utilisé pour mesurer le module de cisaillement longitudinal G_{LT} , est un essai de traction effectué à 45° de la direction des fibres. La charge F est exercée suivant la direction X sur la section S (Fig IV.3)[40].

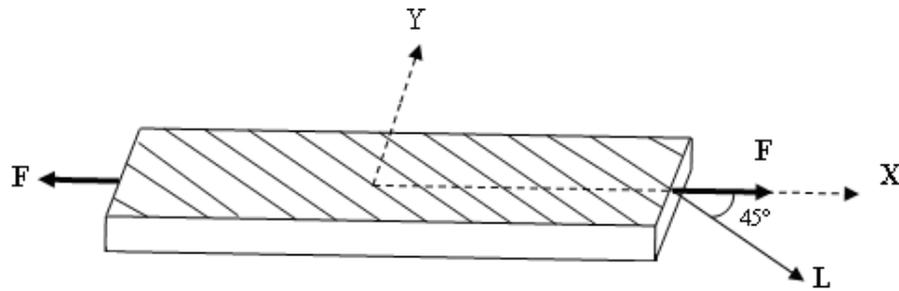


Fig IV.3: Traction hors axes.

Lors d'un essai de traction hors axes sur composites unidirectionnel, le matériau subit un état de contraintes planes (contraintes longitudinales, transversales et de cisaillement). La contrainte normale σ_{xx} est donnée par :

$$\sigma_{xx} = \frac{F}{S} \quad (IV.9)$$

Le module de Young dans la direction X s'exprime par :

$$E_{45} = E_x = \frac{\sigma_{xx}}{\epsilon_{xx}} \quad (IV.10)$$

Ce module s'exprime par :

$$\frac{1}{E_x} = \frac{1}{E_{45}} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{E_L} + \frac{1}{E_T} + \frac{1}{G_{LT}} - 2\frac{\mu_{LT}}{E_L} \right) \quad (IV.11)$$

Le module de cisaillement longitudinal G_{LT} est donné par :

$$\frac{1}{G_{LT}} = \frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_L} - \frac{1}{E_T} + 2\frac{\mu_{LT}}{E_L} \quad (\text{IV.12})$$

La Fig IV.4 représente des éprouvettes découpées avec des angles différents par rapport à la direction du renfort pour l'essai hors axe.

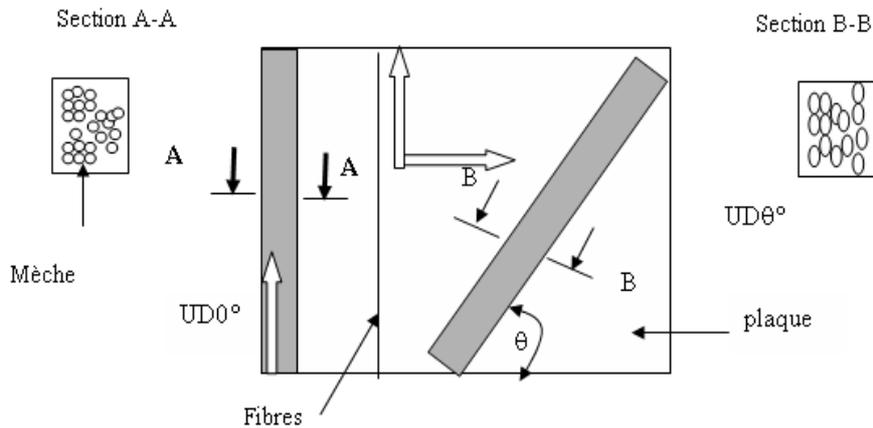


Fig IV.4 : Obtention des éprouvettes unidirectionnelle et hors axe dans la plaque.

Remarque

Il est nécessaire de bien veiller à ce que, lors d'un essai de traction longitudinale, la direction de la charge appliquée coïncide réellement avec la direction des fibres. Un désalignement, même faible, peut entraîner, dans le cas d'un composite unidirectionnel, des valeurs mesurées nettement plus faibles que les valeurs réelles du module d'Young longitudinal. Ce problème n'est pas aussi critique dans le cas d'un essai de traction transversale [39].

IV.2.2 Essai de compression

L'essai consiste à appliquer à vitesse constante un effort de compression sur un barreau parallélépipédique disposé verticalement. Il détermine la contrainte à la rupture en compression [41]. Mais pour cet essai la résistance du matériau composite unidirectionnel dépend de multiples facteurs tels que la fibre, la matrice, la résistance interfaciale et le taux de vide. Cet essai détermine la contrainte à la rupture en compression qui est définie par la formule (IV.13).

$$\sigma_r = \frac{F_r}{lh} \quad (\text{IV.13})$$

Avec : F_r charge à la rupture

l Longueur de l'éprouvette

h épaisseur de l'éprouvette

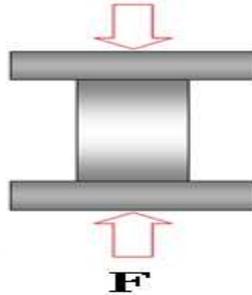


Fig IV.5 : Essai de compression.

IV.2.3 Essai de flexion

Les essais de flexion monotone sont réalisés suivant les recommandations de la T 57-105, T 57-302, ASTM D 790, JIS K 7074 ou future norme EN ISO 14125. Ces essais sont largement utilisés en raison de leur simplicité. Cependant, la flexion n'engendre pas un état de contrainte simple (ou pure) au sein des matériaux testés. En fonction de l'élancement de l'éprouvette (rapport de l'épaisseur sur la distance entre appuis) qui gouverne le rapport contraintes normales (traction/compression)/ contraintes de cisaillement et en fonction des résistances en traction, compression et cisaillement du matériau, l'un ou l'autre des trois modes de rupture peut être obtenu [42]. Nous proposons dans notre étude trois types d'essai de flexion :

- Essai de flexion trois points;
- Essai de flexion quatre points ;
- Essai de flexion par flambement (permet de remédier aux problèmes soulevés par les contraintes locales).

a. Essai de flexion trois points

Les essais de flexion trois points (Fig IV.6) sont réalisés suivant les recommandations de la norme française NFT57-104 et 105. Présentent les avantages d'utiliser des éprouvettes de conception simple avec des barreaux de section rectangulaire [38]. Le principe de cet essai

consiste à déformer une éprouvette parallélépipédique reposant sur deux appuis, par l'intermédiaire d'une panne située à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante, dans le but de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux telles que le module de Young et la résistance en flexion, la flèche maximale...etc ; on enregistre la courbe contrainte-déformation.

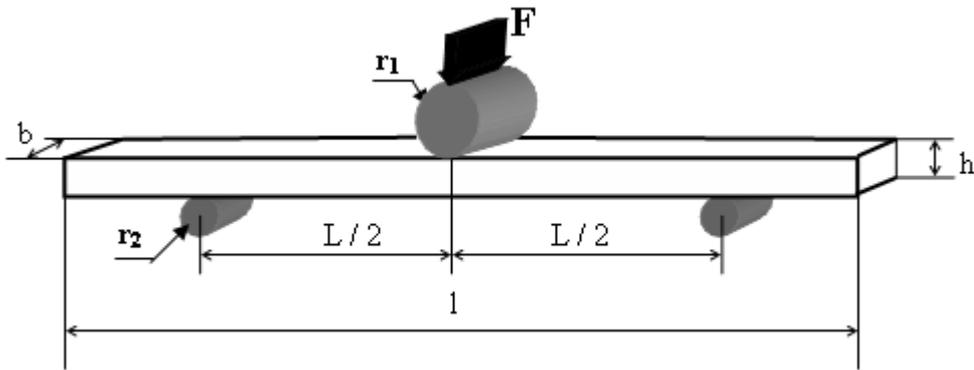


Fig IV.6 : Dispositif d'essai et dimensions de flexion trois points

Avec :

- F : charge appliquée ;
- r_1 : rayon de cylindre de la panne ($= 5mm$) ;
- r_2 : rayon des cylindres d'appuis ($= 2.5mm$) ;
- L : longueur entre appuis ;
- l : longueur totale de l'éprouvette ;
- h : hauteur de la poutre ;
- b : largeur de la poutre.

L'essai de flexion trois points sollicite de façon symétrique, une face de l'éprouvette soumise à une contrainte de traction et l'autre face à une contrainte de compression. Il existe aussi une troisième contrainte de cisaillement, sa valeur maximale est située au niveau de la ligne neutre, et que en fonction de la géométrie de l'éprouvette d'essai, il y a compétition entre une rupture en flexion et une rupture en cisaillement, et la courbe de contrainte – déformation est donnée par la Fig IV.7.

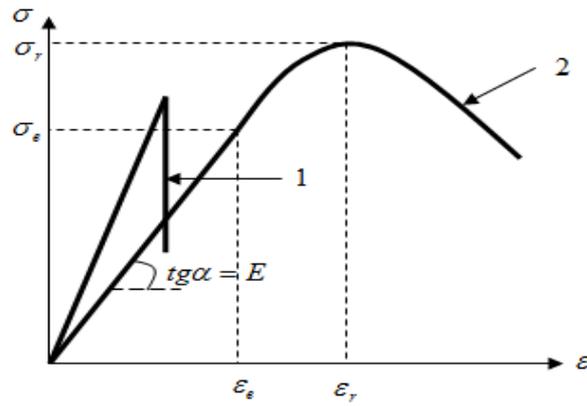


Fig IV.7: Courbe de contrainte-déformation : 1) matériau fragile; 2) matériau ductile.

Les dimensions de l'éprouvette sont telles que $l=16h$; b est fonction de h comme indique dans le tableau IV.1 (dimensions en mm)[40] :

Epaisseur h	Largeur b
$1 < h \leq 10$	$15^{\pm 0.5}$
$10 < h \leq 20$	$30^{\pm 0.5}$
$20 < h \leq 35$	$50^{\pm 0.5}$
$35 < h \leq 50$	$80^{\pm 0.5}$

Tableau IV.1:Dimensions des éprouvettes pour les essais de flexion.

Les informations extraites de cet essai sont force et flèche à la rupture.

La variation de la contrainte normale σ_f est donnée par la relation :

$$\sigma_f = \pm \frac{3FL}{2bh^2} \tag{IV.14}$$

Et la contrainte de cisaillement interlaminaire τ est donnée par la relation:

$$\tau = \frac{3F}{4bh} \tag{IV.15}$$

Pour la raison de symétrie, les réactions aux appuis sont :

$$R_A = R_B = \frac{F}{2}$$

Pour l'effort tranchant on a :

- $0 \leq x \leq L/2 : T = R_A = F/2$
- $L/2 \leq x \leq L : T = -R_B = F/2$

Les efforts tranchants sont schématisés dans la Fig II.8.

Le moment fléchissant est donné par : $M_f = \int_0^x T dx$ (IV.16)

$$\text{Pour } : 0 \leq x \leq \frac{L}{2} \Rightarrow M_f = R_A \cdot x = \frac{F}{2} \cdot x \Rightarrow \begin{cases} x = 0 : M_f = 0 \\ x = \frac{L}{2} : M_f = \frac{FL}{4} \end{cases}$$

$$\text{Pour } \frac{L}{2} \leq x \leq L \Rightarrow M_f = \frac{F}{2} \cdot \frac{L}{2} + \frac{F}{2} \left(x - \frac{L}{2} \right) = -\frac{F}{2} (x - L) \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{L}{2} : M_f = \frac{FL}{4} \\ x = L : M_f = 0 \end{cases}$$

Le diagramme des moments fléchissant est schématisé par la Fig IV.8.

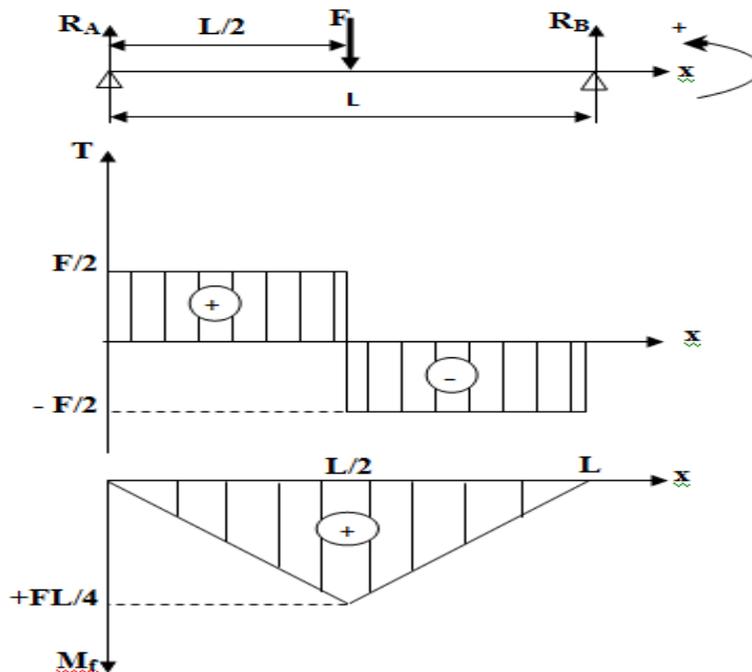


Fig IV.8: Répartition des efforts sur la longueur d'une éprouvette sollicitée à une flexion trois points.

Calcul de l'énergie de déformation (W)

on a: $W = W_{fl} + W_{Tr}$ (IV.17)

avec
$$W_{fl} = \frac{1}{EI} \int_0^{L/2} (M_f)^2 dx \quad (IV.18)$$

et
$$W_{tr} = \frac{1}{GS_2} \int_0^{L/2} T^2 dx \quad (IV.19)$$

On remplaçant (IV.18) et (IV.19) dans (IV.17) on aura l'équation suivante

$$W = \int_0^{L/2} \frac{1}{EI} \left(\frac{1}{2} Fx \right)^2 dx + \int_0^{L/2} \frac{1}{GS_2} \left(\frac{1}{2} F \right)^2 dx$$

$$W = \frac{F^2}{4EI} \left[\frac{x^3}{3} \right]_0^{L/2} + \frac{F^2}{4GS_2} [x]_0^{L/2}$$

$$W = \frac{F^2}{12EI} \left[\frac{L}{2} \right]^3 + \frac{1}{4GS_2} \cdot \frac{L}{2}$$

$$W = \frac{F^2 L^3}{96EI} + \frac{F^2 L}{8GS_2}$$

$$W = \frac{F^2 L^3}{96EI} \left[1 + \frac{12EI}{GS_2 L^2} \right] \quad (IV.20)$$

D'après le théorème de Castigliano

$$\delta_T = \frac{\partial W}{\partial F}$$

Donc
$$\delta_T = \frac{\partial}{\partial F} \left[\frac{F^2 L^3}{96EI} \left(1 + \frac{12EI}{GS_2 L^2} \right) \right]$$

$$\delta_T = \frac{F L^3}{48EI} \left(1 + \frac{12EI}{GS_2 L^2} \right) \quad (IV.21)$$

L'équation de la déformée s'écrit sous forme :

$$EIY'' = -M_f \quad (IV.22)$$

$$\Rightarrow Y'' = -\frac{1}{EI} \left(\frac{F}{2} x \right)$$

E: module de Young longitudinal.

I : le moment d'inertie de l'éprouvette tel que :

$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (\text{IV.23})$$

- $x \in \left[0, \frac{L}{2} \right]$

En intégrant on aura :

$$Y' = -\frac{1}{EI} \left(\frac{F}{4} x^2 + C_1 \right)$$

$$Y = -\frac{1}{EI} \left(\frac{F}{12} x^3 + C_1 x + C_2 \right)$$

C_1 et C_2 étant des constantes déterminées par les conditions aux limites :

- $x = 0 \Rightarrow Y = 0$, d'où $C_2 = 0$
- $x = \frac{L}{2} \Rightarrow Y' = 0$, d'où $C_1 = -\frac{FL^2}{16}$

L'équation de la flèche sera :

$$Y = -\frac{1}{EI} \left(\frac{F}{12} x^3 - \frac{FL^2}{16} x \right) \quad (\text{IV.24})$$

La flèche est maximale au centre de la poutre, c'est-à-dire pour la valeur $x = \frac{L}{2}$:

$$Y_{\max} = \frac{FL^3}{48EI} \quad (\text{IV.25})$$

De cette relation on peut déterminer l'expression du module d'Young qu'est :

$$E = \frac{FL^3}{48Y_c I} = \frac{FL^3}{4Y_c bh^3} \quad (\text{IV.26})$$

Y_c : La flèche au centre (la flèche maximale).

Remarque : A cause de la symétrie, on se limite à l'étude de cette partie d'éprouvette.

Si l'éprouvette est en matériau homogène isotrope, on peut calculer la contrainte normale s'exerçant sur les deux surfaces par la relation :

$$\sigma_x = \frac{M_f \cdot Y}{I} \quad (IV.27)$$

$$\tau = \frac{3F}{4bh} \left(1 - \left(\frac{2Y}{h} \right)^2 \right) \quad (IV.28)$$

Certaines conditions de sollicitation doivent être respectées. En effet lors de la sollicitation de flexion, le champ de contrainte n'est pas homogène, et l'effort appliqué engendre non seulement des contraintes normales de traction compression (IV.27) (Fig IV.9.a) mais également des contraintes de cisaillement (IV.28), maximum sur la ligne neutre (y=0) (Fig IV.9.b).

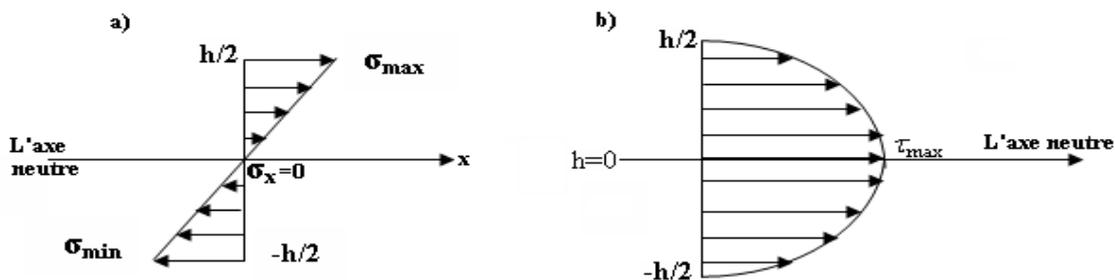


Fig IV.9 : Représentation des contraintes internes d'une éprouvette sollicitée en flexion trois points.

L'influence de ces contraintes de cisaillement n'est pas négligeable car lors d'un essai de flexion trois points, la flèche total δ_r imposée à l'éprouvette est la résultante des contributions du fléchissement δ_f et du cisaillement δ_c .

De l'expression (IV.26) et l'expression de σ_{max} on peut introduire l'expression de la

déformation :

$$\epsilon_{max} = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (IV.29)$$

Lors des essais de flexion, il est possible de privilégier un mode de rupture par rapport à l'autre en jouant sur la distance entre appuis. Par exemple, pour des composites à fibres de verre, on aura :

- Pour $L/h \geq 16$, rupture en traction compression ;
- Pour $L/h \leq 5$, rupture en cisaillement interlaminaire.

➤ **Délaminage en flexion trois points**

Les composites obtenus par empilement des couches sont sujet au délaminage, se traduisant par une décohésion des couches. Pour obtenir un cisaillement dans l'essai de flexion trois points, le rapport L/h doit être inférieur à 5. Ce type d'essai ne permet pas de calculer le mode de cisaillement interlaminaire : si la distance entre appuis est très faible, il est très difficile, en pratique, de mesurer la flèche de l'éprouvette.

b. Essai de flexion quatre points

L'essai de flexion à quatre points consiste à exercer entre les appuis deux points d'applications de la charge, distants de L , (Fig IV.10) où l'effort tranchant est nul dans la zone des contraintes maximales.

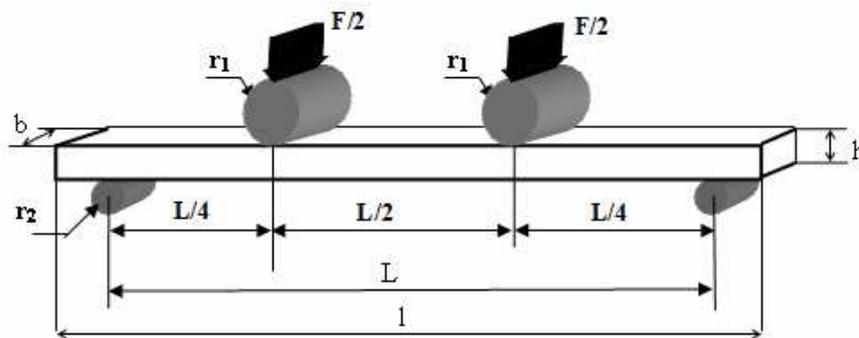


Fig IV.10 : Essai de flexion à quatre points.

La contrainte maximale et le module de flexion s'exprime par :

La contrainte de flexion :

$$\sigma_{fl} = \frac{3FL}{4bh^2} \tag{IV.30}$$

Le module de flexion :

$$E_{fl} = \frac{11L^3}{64bh^3} \frac{F}{\delta} \tag{IV.31}$$

Détermination des efforts tranchants :

$$T = -\frac{F}{2} \quad 0 \leq x \leq \frac{L}{4}$$

$$T = 0 \quad \frac{L}{4} \leq x \leq \frac{L}{2}$$

Détermination du moment :

$$M = -\frac{Fx}{2} \quad 0 \leq x \leq \frac{L}{4}$$

$$M = -\frac{FL}{8} \quad \frac{L}{4} \leq x \leq \frac{L}{2}$$

Ainsi que la répartition des efforts sur la longueur d'éprouvette est schématisée par la Fig IV.11.

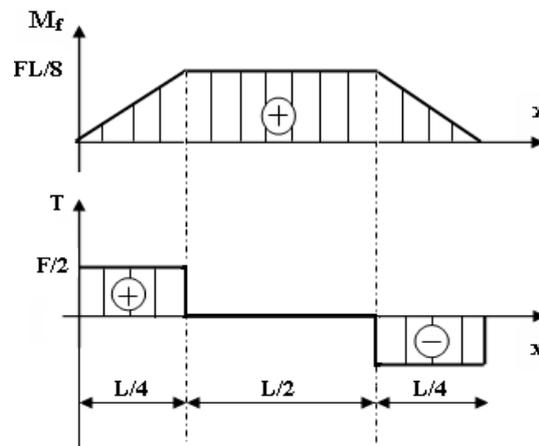


Fig IV.11: Répartition des efforts sur la longueur d'une éprouvette sollicitée à une flexion quatre points.

Remarque

Nous ne devrions pas négliger les inconvénients générés par l'essai de flexion trois points et qui peuvent masquer parfois de beaucoup les résultats à obtenir par, d'un côté, la présence des contraintes de cisaillement (qu'on néglige bien sûr avec l'augmentation de la longueur entre appuis) et l'autre là où les pannes de chargement engendrant des contraintes de contact surtout sur les composites à matrice organique thermoplastique en la déformant ce qui fera passer l'application de charge linéaire en un chargement surfacique.

Des déformations sont aussi créées à l'endroit des pannes d'appui, ce qui augmenterait les contraintes de cisaillement et au point même de remettre en cause la considération des appuis simples ou par la présence des frottements vont transformer la forme de la courbure. Toutefois, Nous nous proposons d'utiliser la flexion par flambement.

c. Essai de flexion par flambement

Lorsqu'on exerce un effort de compression sur une poutre bi-articulée à fort élancement, la ruine de la structure ne se produit pas par rupture en compression comme le prédit la résistance des matériaux, mais par un phénomène de courbure de grande amplitude appelée flambement (Fig IV.12). Dans cette configuration, la force appliquée crée, au centre de la poutre, un moment fléchissant d'autant plus important que la courbure est grande. On est en présence d'un phénomène d'instabilité. Le seuil est caractérisé par la charge critique d'Euler.

$$P_c = \frac{\pi^2 EI}{L^2} \quad (\text{IV.32})$$

E : module de Young dans la direction X

I : moment d'inertie par rapport à l'axe Z

L: longueur initiale de la poutre.

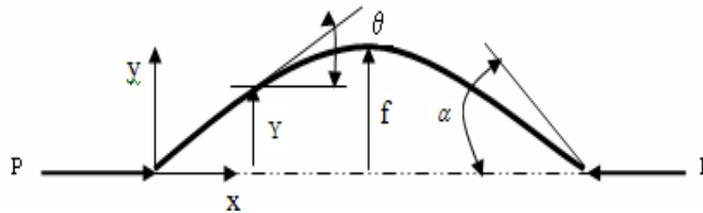


Fig IV.12: Configuration de flambement.

L'essai de flambement permet en effet de contourner les problèmes de concentrations de contraintes de contact générées par les appuis en flexion trois ou quatre points.

La validation de cette méthode demande la mise au point d'un banc d'essai spécifique qui nous permettra de mener différents essais sur des matériaux composites à matrices organiques.

IV.3 Essai de cisaillement

Les essais de cisaillement utilisés pour l'étude des matériaux composites permettent de connaître le comportement au cisaillement (contrainte et module de cisaillement) soit selon une sollicitation dans le plan des couches (cisaillement interlaminaire), soit selon une sollicitation perpendiculaire aux couches [43].

Ces essais sont très souvent difficiles à mettre en œuvre, portant sont très importants pour l'étude d'un matériau composite. Plusieurs méthodes d'essais existent et chacune présente quelques inconvénients

IV.4 Essai de torsion tube

❖ Principe

Une éprouvette de forme tubulaire et de longueur suffisante se fixe sur un embout métallique avec un renforcement continu de plastique armé (Fig IV.13). la mesure de la déformation se fait à l'aide des jauges de déformation dans la partie centrale, en deux points opposés (les jauges sont placées à 45°)[43].

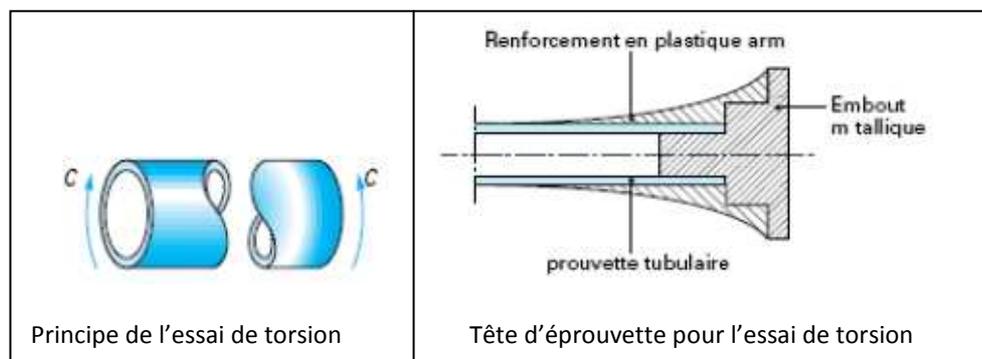


Fig IV.13 : Essai de torsion d'un tube.

IV.5 Essai de dureté

La dureté peut être définie comme une mesure de la résistance à la déformation plastique localisée. Les méthodes de mesure de la dureté (essais Brinell, Vickers et Rockwell ... etc.) sont basées sur la pénétration d'un indenter à la surface du matériau (Fig IV.14). Une valeur de dureté est déterminée par la mesure de dimension de l'empreinte fait par l'indenter soumis à des charges et des vitesses d'application contrôlées.

❖ Dureté Brinell (symbole HB) :

Elle est obtenue par calcul. Après essai, on mesure l'empreinte laissée par une bille polie (diamètre : 1-2,5-5-10 mm) et la valeur de la charge F appliquée pour obtenir cette empreinte (essai usuel : $F = 3\ 000$ daN, $d = 10$ mm, pendant 15 à 60 secondes).

Utilisation : tous métaux.

❖ **Dureté Vickers (symbole HV) :**

Elle est obtenue par calcul ; le principe est identique au précédent mais avec une pyramide droite en diamant à base carrée dont l'angle au sommet est de 136° . Utilisation: tous métaux.

Variante : essai Knoop (microdureté, empreinte en forme de losange, matériaux durs pour petites pièces et fines sections).

❖ **Dureté Rockwell (symbole HR)**

C'est l'essai de dureté le plus connu mondialement. Dans ce cas, la dureté, contrairement à Brinell et Vickers, est obtenue par lecture directe d'une longueur d'enfoncement d'un pénétrateur, bille acier ou cône diamant.

Une pré charge (F_0) permet de faire une empreinte initiale et, par là, d'éliminer les incertitudes propres aux défauts de la surface.

Le tableau IV.2 donne l'échelle de mesure pour l'essai de dureté

Échelle	Utilisation
HR_C	Pour ferreux
HR_D et HR_A avec cônes	Pour matériaux durs et très durs : carbures, Aciers trempés...
HR_B	Non ferreux et métaux en feuilles
HR_E, HR_F, HR_G	Pour métaux doux
HR_M et HR_R avec billes	Pour matières plastiques.

Tableau IV.2: Echelle de mesure

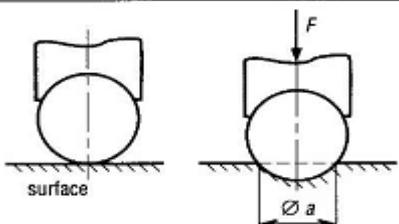
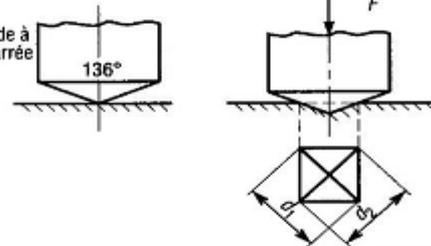
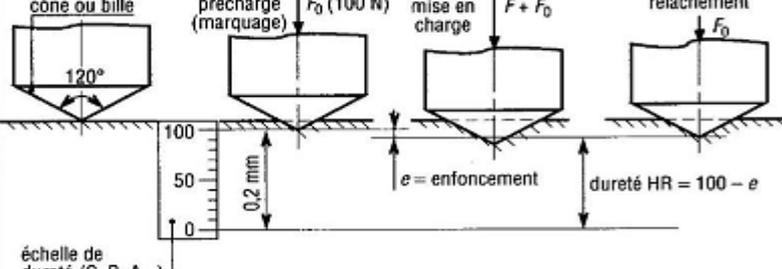
essai	symbole	principe et conduite de l'essai	
Brinell	HB		$HB = \frac{0,102 \times 2F}{S}$ avec $S = \frac{\pi d}{2} (d - \sqrt{d^2 - a^2})$ (F en N, a et d en mm)
Vickers	HV		$HV = 0,189 \frac{F}{d^2}$ avec $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (F en N, d1 et d2 en mm)
Rockwell	HR		

Fig IV.14 : Principaux essai de dureté [44].

IV.6 Essais dynamiques

IV.6.1 Essai de résilience (choc)

Il arrive souvent que les matériaux de très bonnes qualités plastiques deviennent très fragiles sous l'action du choc. La résilience caractérise la résistance aux chocs des matériaux. C'est une caractéristique mécanique importante. L'essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée (Fig IV.15). On utilise un mouton-pendule munit à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc. Cette énergie est classiquement dans le cas de la norme européenne de 300 joules.

L'essai consiste à rompre d'un seul coup de mouton pendule une éprouvette entaillée en son milieu et reposant sur deux appuis (Fig IV.16). On détermine l'énergie absorbée exprimée en joule. D'autres caractéristiques peuvent être déterminées à partir de cette essai ; il s'agit, en particulière, de la cristallinité (taux de rupture fragile) ou de l'expansion latérale mesurée sur chaque d'éprouvette après essai. Nous verrons que le développement des analyseurs transitoire a permis d'instrumenter l'essai de résilience et de mesurer d'autres paramètres caractéristique du comportement des matériaux a la température d'essai .

L'énergie absorbée est obtenu en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai. La machine est munie d'index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que la pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette.

L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est donnée par la formule IV.33 :

$$W = m.g.h - m.g.h' \tag{IV.33}$$

m : masse du mouton-pendule

g : accélération de la pesanteur (environ 9.81 m.s^{-2})

h : hauteur du mouton-pendule à sa position de départ

h' : hauteur du mouton-pendule à sa position

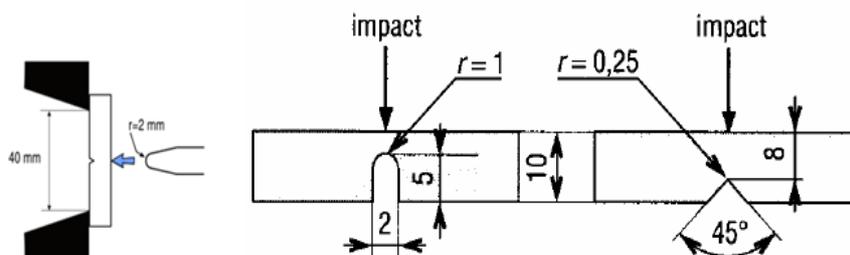


Fig IV.15 : Forme des éprouvettes en U et en V .

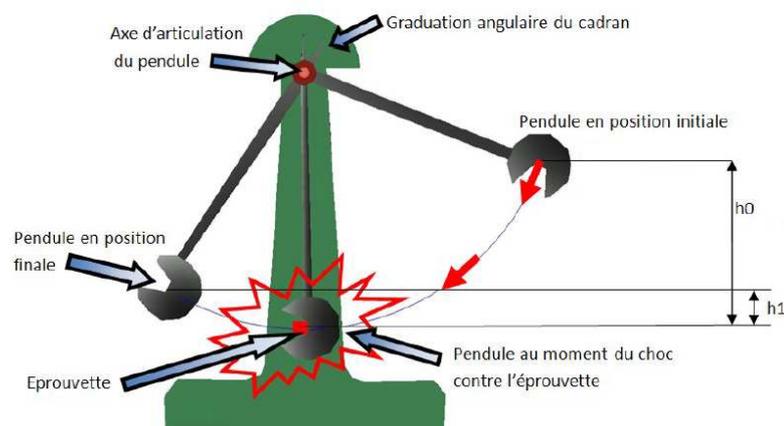


Fig IV.16 : Essai de résilience.

La résilience est définie par la lettre K (joules /cm)

$$K = \frac{\text{énergie absorbée } W}{\text{section au droit de l'entalle}}$$

IV.6.2 Fatigue des composites

Lorsqu'une structure est soumise à une charge d'intensité variable, elle est soumise à un phénomène de fatigue qui peut conduire à sa rupture bien que la charge reste à tout moment inférieure à sa résistance statique. Ce phénomène est lié à l'amorçage et la propagation d'une fissure à partir d'un défaut au sein de la structure, c'est-à-dire un ensemble de circonstances favorables à une décohésion locale du matériau du fait d'une forte concentration de contraintes. L'étude du comportement en fatigue des matériaux présente deux aspects. Le premier est lié à la prédiction de la durée de vie et conduit à l'obtention des courbes de Wöhler. Le deuxième consiste à étudier et identifier le dommage spécifique causé par la fatigue au sein du matériau, et à comprendre comment ce dommage conditionne la durée de vie.

IV.6.2.1 Fatigue et endurance

La notion de fatigue ou d'endommagement en fatigue désigne la modification du comportement d'un matériau, suite à l'application répétée d'une sollicitation mécanique cyclique ; conduisant à une rupture prématurée de la pièce pour des amplitudes souvent bien inférieures aux caractéristiques observées en monotone [44]. L'endurance est la capacité du matériau à résister au phénomène de fatigue. Les paramètres caractéristiques d'un cycle de fatigue à déformation (ε) ou contrainte (σ) sinusoïdale imposée sont :

- l'amplitude maximale de la contrainte (déformation) atteinte au cours d'un cycle, notée σ_a , (ε_a) la valeur moyenne de la contrainte (déformation) σ_m , (ε_m)
- le rapport des contraintes maximale et minimale, et le paramètre R :

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \qquad \sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \qquad R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$$

(Ces paramètres sont aussi valables en déformation imposée en remplaçant le terme σ par ε) ; un cycle sinusoïdale de fatigue est alors entièrement décrit par les trois paramètres σ_{\max} (ε_{\max}), R et f (fréquence de l'essai) [37]. On est parfois conduit à distinguer la composante alternative σ_a de la composante statique σ_m ; Ainsi, selon les valeurs relatives de ces composantes, et les valeurs de rapport R on distingue plusieurs types d'essais sous sollicitations (Fig IV.17) :

- alternée symétrique : $\sigma_m = 0$ $R = -1$
- alternée dissymétrique : $0 < \sigma_m < \sigma_a$ $-1 < R < 0$
- répétée $\sigma_m = \sigma_a$ $R = 0$

➤ ondulée

$$\sigma_m > \sigma_a$$

$$0 < R < 1$$

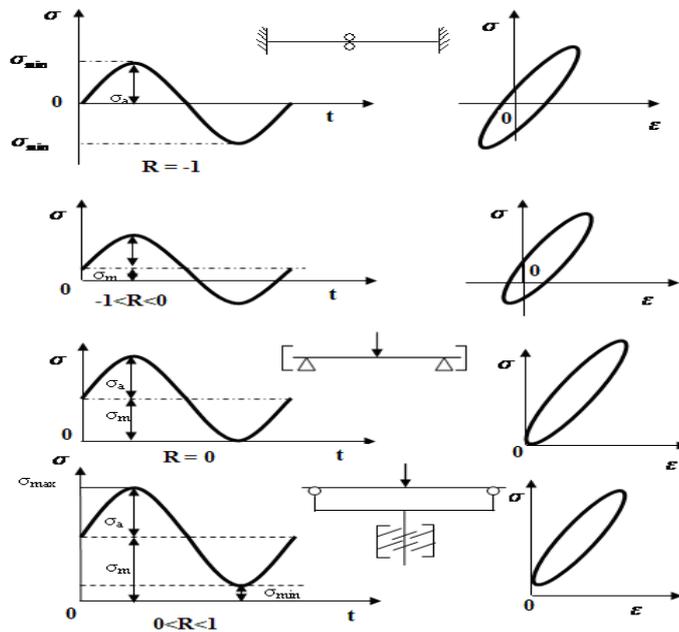


Fig IV.17: Différents cas de sollicitations [41].

Remarque

Pour $R=1$, on n'est plus dans la fatigue dynamique mais dans la fatigue statique (fluage, relaxation). Pour des conditions d'essai données (et en particulier pour un niveau ϵ_{\max} , ou σ_{\max} de sollicitations), on définit la durée de vie du matériau comme le nombre de cycles que le matériau peu supporter avant sa rupture.

IV.6.2.2 Les principales caractéristiques et propriétés impliquées dans le comportement en fatigue d'un polymère [45]

1. La structure et la composition chimique, la masse molaire et sa distribution, les états physiques.
2. Le chargement mécanique du polymère peut générer la rupture de liaisons covalentes puis la croissance des fissures au cours du procédé de fabrication sous l'effet de la force de cisaillement.
3. La déformation homogène comme la déformation élastique et viscoélastique. Quand la concentration de contraintes à la tête de la fissure est assez haute et la rupture n'intervient pas encore, la limite d'élasticité du matériau peut être atteinte. Dans le cas des polymères vitreux, le point maximal de la limite d'élasticité présente deux modes : La limite d'élasticité

du cisaillement et la limite d'élasticité normale de la contrainte, mais le cas des polymères semi-cristallins est différent. Ils sont parmi les polymères qui ont la meilleure tenue en fatigue. Par contre le mécanisme de la déformation, la balance entre l'énergie dissipée et la résistance à la fissuration dépendent du mode de rupture.

4. La déformation non-homogène comme la création de craquelures et bandes de cisaillement. La craquelure est différente dans le cas des polymères et dans le cas des autres matériaux comme les céramiques. La différence est qu'elle n'est pas une fissure réelle et elle nécessite une déformation plastique. Elle dépend du type de sollicitations, de la masse molaire et des paramètres de la fatigue comme, la fréquence, de paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité. Ce phénomène se produit sous certaines conditions pour les polymères amorphes vitreux et quelques polymères semi cristallins. La formation de craquelures se traduit par une dissipation d'énergie et la résistance mécanique du matériau devient faible.

5. Le phénomène de transition vitreuse de la matrice avec son changement d'état physique.

6. Les modifications morphologiques comme l'orientation et la cristallisation.

7. L'effet thermique induit par l'auto-échauffement.

IV.6.2.3 Paramètres généraux qui influent sur la tenue en fatigue

Les paramètres les plus importants sont les paramètres liés au matériau, au chargement et à l'environnement. La Fig IV. 18 montre bien cette influence.

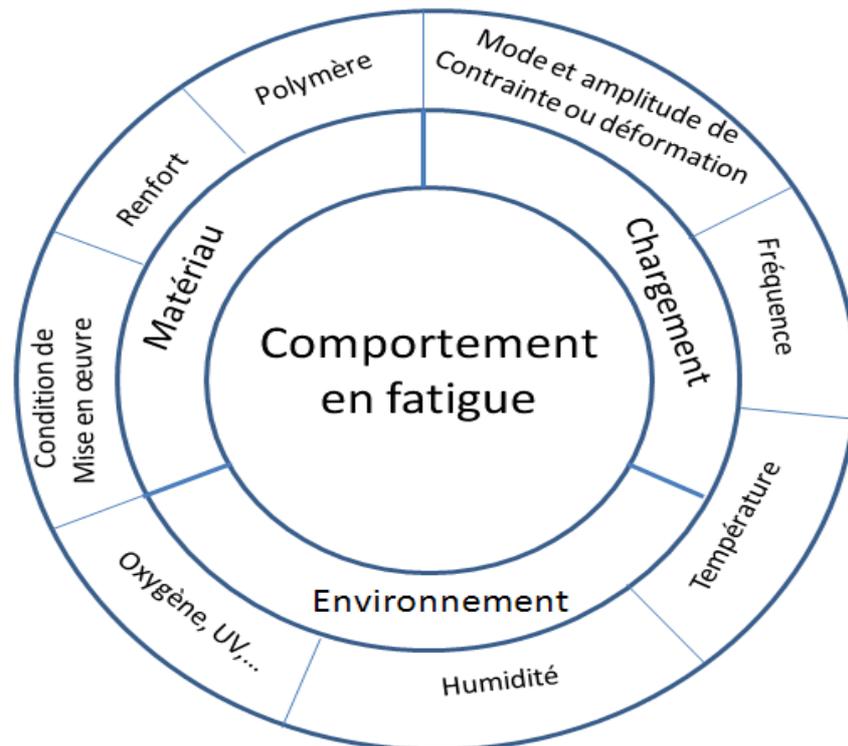


Fig IV.18 : Schéma illustrant l'influence des paramètres sur le comportement en fatigue.[45]

A. Les paramètres liés au matériau peuvent être classés en deux groupes :

- Les composants d'un matériau composite (matrice et renfort) ;
- Les conditions de mise en forme.

B. Les paramètres liés au chargement sont : le mode et l'amplitude de la contrainte (ou déformation) imposée et la fréquence.

C. Les paramètres liés à l'environnement sont : la température et les paramètres agressifs comme l'humidité, l'oxygène, les UV qui peuvent être la cause du vieillissement du polymère. La température peut être un facteur de l'environnement ou un facteur généré lors de la sollicitation. Quand on parle de la température extérieure, elle est un facteur de l'environnement mais quand on parle de la température induite par l'auto-échauffement, c'est un facteur qui dépend directement de la fréquence de sollicitation.

IV.6.3 Analyse mécanique dynamique [46]

La caractérisation mécanique dynamique de nos échantillons passe par une analyse DMA ou DMTA (Dynamic Thermal Mechanical Analyser) sur une machine DMA50 issue de 01dB Metravib. Le principe est décrit par la Fig IV.19 et se base sur la mesure de déphasage entre le déplacement forcé d'un échantillon et la contrainte engendrée pour une excitation en traction-compression.

Les paramètres auxquels on accède par cette mesure sont :

- Le module de stockage, ou module de Young réel E' ;
- Le module de perte, ou module de Young imaginaire E'' ;
- L'angle de perte δ et le facteur de perte $\eta = \tan(\delta)$.

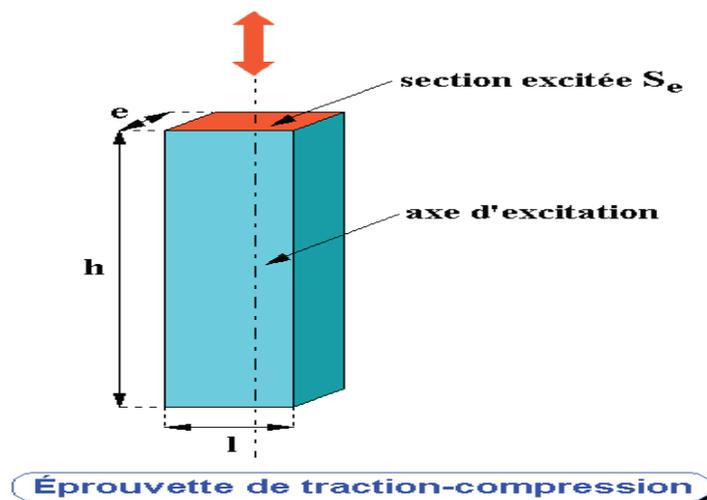


Fig IV.19: Schéma de fonctionnement de DMA [46]

IV.7 Endommagement des composites

Lors de leur vie en service, les pièces peuvent être soumises à diverses sollicitations mécaniques dont les effets peuvent être aggravés par le facteur temps ou par un environnement plus ou moins agressif. Le comportement dépend en grande partie des paramètres microstructuraux. De par leur nature hétérogène, l'endommagement des matériaux composites est complexe ; il se manifeste généralement par la combinaison de trois modes : rupture de fibre, décohésion de l'interface fibre-matrice et fissuration de la matrice.

Ces mécanismes et la multiplicité des facteurs influençant la résistance du composite rendent difficile la description de son endommagement.

Ainsi, il existe des paramètres, tels que la fraction volumique, l'orientation des fibres, l'épaisseur des plis et l'espacement entre fibres, jouent un rôle très important dans la cinétique de l'endommagement.

IV.7.1 Les différentes échelles d'observation de l'endommagement

Plusieurs types d'endommagement au sein d'une structure stratifiée, unidirectionnelle ou tissés qui se révèlent à différentes échelles d'observation (Fig IV.20). Les plus significatifs sont les suivants : [47]

- A l'échelle microscopique apparaissent les ruptures d'interfaces : c'est le phénomène de décohésion fibre/matrice et d'autre part, la rupture de fibre, de matrice;
- A l'échelle macroscopique on observe le phénomène de décollement inter pli : c'est le délaminage ;
- A l'échelle mésoscopique on observe l'apparition de nombreuses fissures intralaminaires mais également la rupture de fibres qui intervient au stade ultime de la ruine du matériau, qui sont parallèles à la direction des fibres.

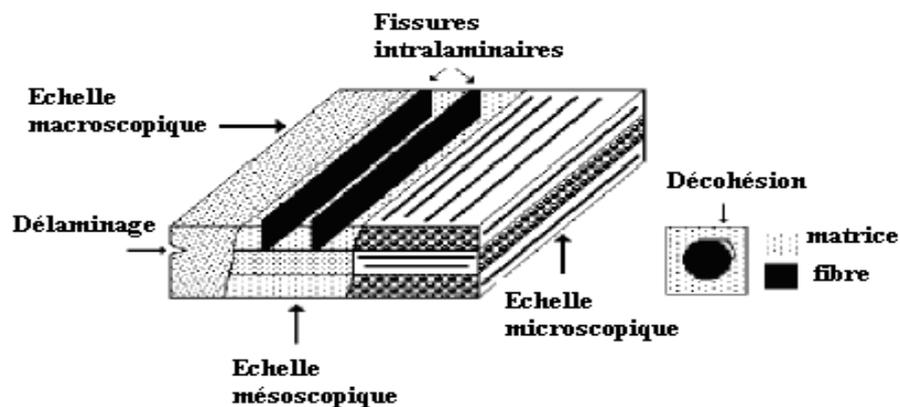


Fig IV.20: Les différentes échelles d'observation de l'endommagement: illustration sur un matériau stratifié.

IV.7.2 Modes de rupture [48]

L'état de propagation d'une fissure plane soumise à un système de forces, peut être ramené à la superposition de trois modes élémentaires de rupture (figure IV.21).

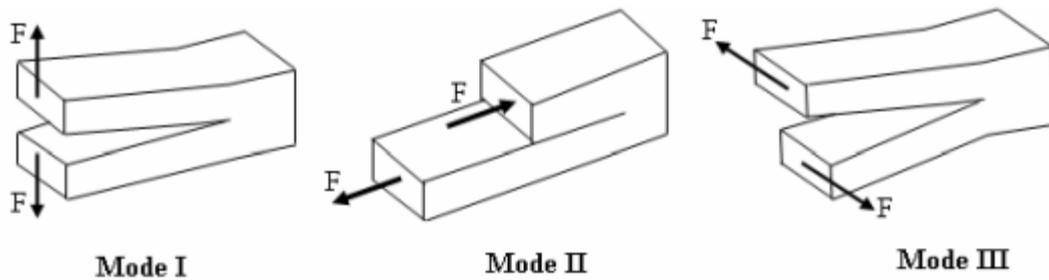


Fig IV.21 : Différents modes de rupture

- Mode I ou mode d'ouverture : la charge appliquée est perpendiculaire au fond de fissure . Les surfaces de la fissure se déplacent perpendiculairement l'une à l'autre. ce mode correspond à une traction uniaxiale.
- Mode II ou mode de glissements droit : la charge appliquée est parallèle au plan de la fissure. Les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au fond de la fissure, il s'agit du cisaillement plan.
- Mode III ou mode de glissement vis : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction parallèle au front de la fissure.

Deux ou trois modes de sollicitations peuvent exister simultanément, ce qui correspond aux modes mixtes. Cependant, les ruptures les plus dangereuses sont celles du mode I [49].

IV.7.3 Les mécanismes d'endommagement

Les mécanismes d'endommagement d'un matériau hétérogène ne sont pas uniformément présents au sein du matériau. Ils dépendent notamment de la sollicitation, de l'architecture des constituants et de l'orientation des plis[47]. Un composite à matrice polymère soumis à une sollicitation mécanique, peut regrouper trois principaux modes différents :

- ❖ Rupture des fibres;
- ❖ Fissuration matricielle ;
- ❖ Rupture de l'interface fibre-matrice et déchaussement de fibre ;

Généralement, un mécanisme n'est pas isolé, mais divers mécanismes coexistent. Ces mécanismes se développent suivant la nature des matériaux et les conditions de sollicitations mécaniques imposées.

IV.7.3.1 Rupture de fibre

La rupture de fibre (Fig IV. 22) intervient soit à la première mise en charge soit au cours de la sollicitation. On peut dire que la fibre rompt si elle subit une contrainte supérieure à sa résistance. On aperçoit ce phénomène lors d'existence d'un défaut qui subit une concentration de contrainte.

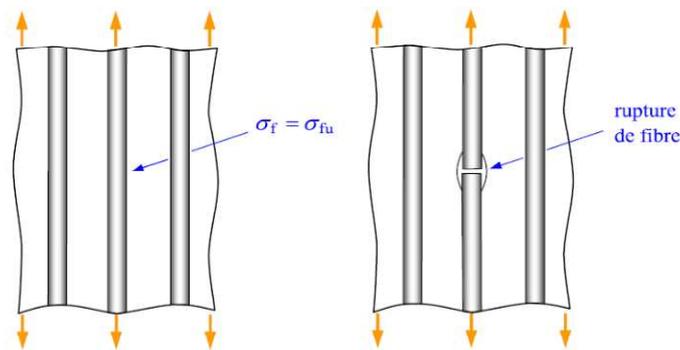


Fig IV.22 : Rupture de fibre.

IV.7.3.2 Fissuration matricielle

Les matrices organiques étant des matériaux ductiles. La rupture finale intervient, après une initiation de la fissure et sa progression, dès que la contrainte à la rupture σ_R est atteinte. Ces fissures prennent naissance aux défauts présents dans le matériau lors de son élaboration.

En traction longitudinale, la fissuration de la matrice est soit transverse dans le cas où σ_m dans la matrice atteint la contrainte à la rupture en traction ; soit longitudinale dans le cas où la contrainte à la rupture en cisaillement est atteinte (Fig IV.23). Ce dernier mode ne se produit que dans le cas où la contrainte de décohésion de l'interface est supérieure à la contrainte en cisaillement de la matrice. Dans le cas contraire, il y aura alors décohésion de l'interface [1].

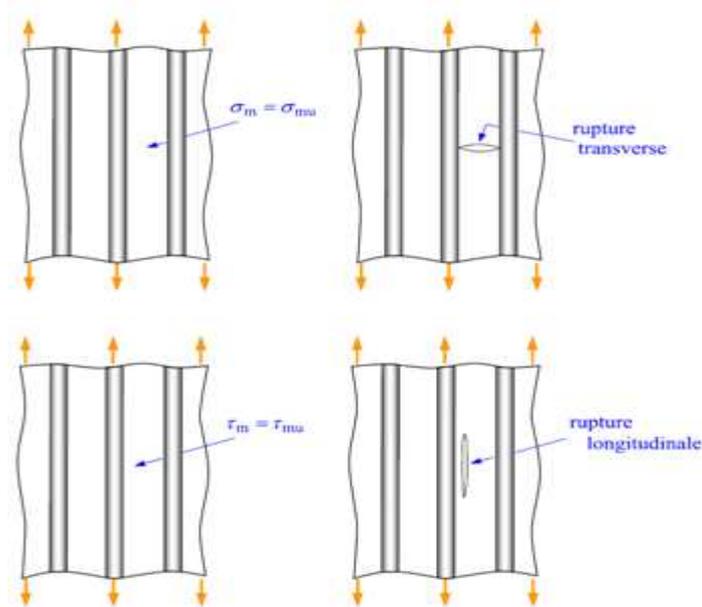


Fig IV.23 : Rupture de la matrice.

Pour des déformations assez faibles, les fissures n'apparaissent que dans la matrice. L'application des charges cycliques fait augmenter le nombre de fissures. On parle de fissuration dispersée (Fig IV.24). Par contre, pour des contraintes élevées, les fibres se cassent au bout de la longueur et permettent la propagation de fissures. C'est le mode de rupture localisé.

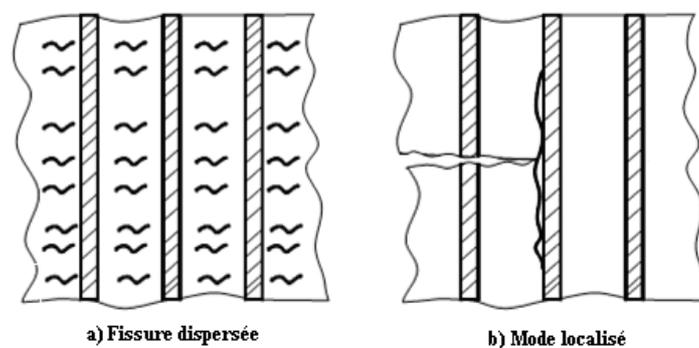


Fig IV.24 : Modes de fissuration de la matrice.

IV.7.3.3 Décohésion fibre-matrice

Dans un polymère renforcé par les fibres unidirectionnelles, la décohésion de l'interface intervient lorsque la contrainte de cisaillement τ dans la matrice atteint la contrainte de décohésion τ_d , et cela arrive quand cette dernière est inférieure à la contrainte en cisaillement à la rupture de la matrice τ_m (Fig IV.25) [1].

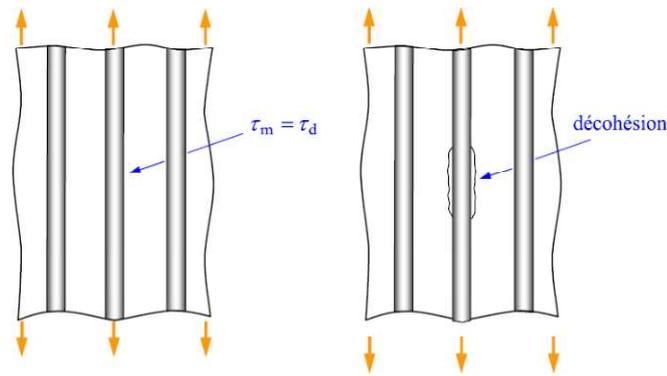


Fig IV.25: Décohésion fibre-matrice.

IV.8 Fissurations des composites stratifiés

Les matériaux composites stratifiés constitués des couches superposées renforcées de fibres unidirectionnelles, de tissus ou de mats peuvent présenter différents types de fissuration (interlaminaire, intralaminaire, ou translaminaire) [1]. Ces termes définissent les plans dans lesquels peuvent se développer les fissures dans les matériaux composites.

- **Fissures interlaminaire :** la fissure se développe suivant un plan parallèle aux couches de renfort, entre deux couche (Fig IV.26. a). Ce type d'endommagement se rencontre lors d'essai en mode I ou II, lors d'essai de flexion entre appuis rapprochés ;
- **Fissures Intralaminaire :** le plan de la fissure est perpendiculaire ou parallèle aux couches de renfort à l'intérieure des couches (Fig IV.26.b). Ce mode d'endommagement se rencontre lors d'essai de cisaillement ou de traction transverse sur matériau unidirectionnel par exemple ;
- **Fissures translaminaire :** le plan de la fissure est perpendiculaire aux couches et aux renforts (Fig IV.26.c). Ce mode d'endommagement est par exemple observé lors d'essai de traction ou compression uniaxial dans le sens des fibres.

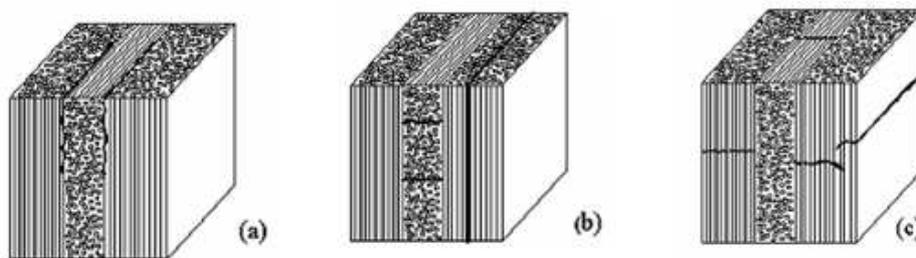


Fig IV.26 : Différentes types de fissuration au sein d'un composite stratifié.

Dans le cas des stratifiés, aux mécanismes élémentaires décrits précédemment (décohésion fibre matrice ; rupture longitudinale de la matrice ; rupture transverse de la matrice ; rupture des fibres) s'ajoute un mécanisme de rupture entre couches, il est dit rupture par délaminage (Fig IV.27).

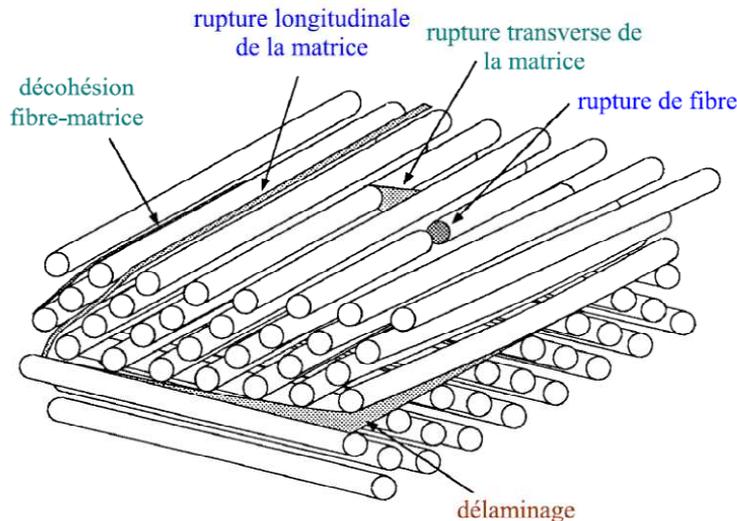


Fig IV.27 : Mécanismes de rupture dans les stratifiés.

a. Cas d'un stratifié croisé soumis à une traction dans la direction 0°

Dans le cas d'un stratifié croisé soumis à une traction dans la direction 0° (Fig IV.28), le premier phénomène de rupture observé est celui de la fissuration des couches orientées à 90° . La fissuration se produit par rupture longitudinale de la matrice ou/et par rupture de l'interface fibre -matrice dans les couches orientées à 90° . Cette fissuration conduit à la formation des fissures orientées transversalement (Fig IV.29) à la direction du chargement mécanique. Ainsi, cette fissuration initiale des couches à 90° est appelée fissuration transverse du stratifié croisé. Lorsque le chargement mécanique est augmenté, le nombre de fissures croît jusqu'à atteindre un état de saturation de la fissuration. Les fissures transverses créent en pointes de fissures, entre les couches orientées à 90° et à 0° des concentrations de contraintes qui conduisent à l'initiation puis à la propagation du délaminage à l'interface entre les couches. Ce délaminage se développe ensuite jusqu'à la rupture finale du stratifié par rupture des fibres et de la matrice dans les couches à 0° . La Fig IV.29 montre l'aspect final de la surface après rupture [1].

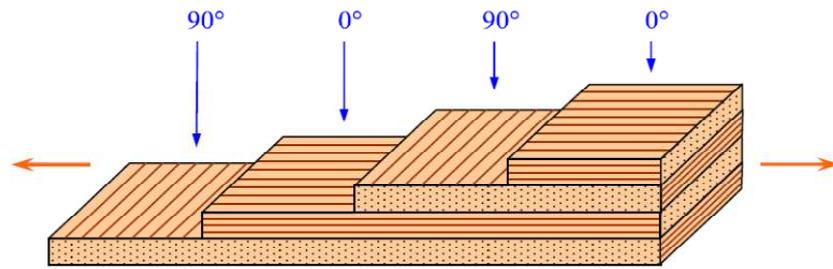


Fig IV.28 : Stratifié croisé soumis à une traction dans la direction 0° .

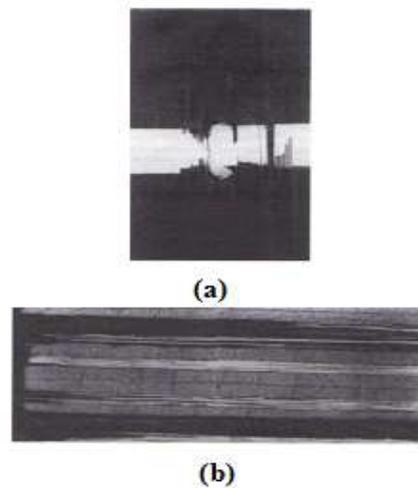


Fig IV.29 : Rupture en présence d'un trou d'un composite $[0^\circ/90^\circ]_{2S}$ à fibres de carbone. (a) Rupture macroscopique au droit de trou. (b) Bord de l'éprouvette loin du trou : les couches à 90° sont microfissurées.

b. Cas d'un stratifié croisé $\pm 45^\circ$, soumis à une traction longitudinale dans la direction 0° (Fig IV.30)

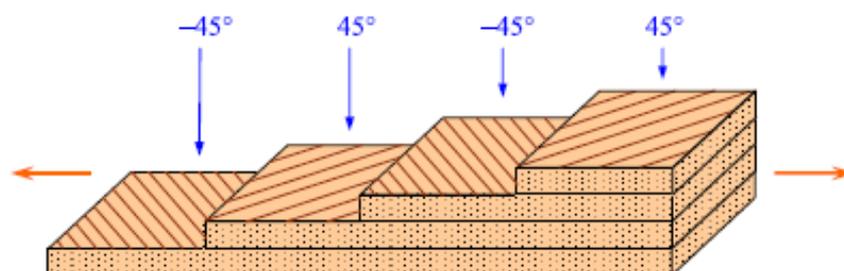


Fig IV.30 : Stratifié croisé $\pm 45^\circ$ soumis à une traction dans la direction 0° .

Dans ce cas, on observe d'abord une rupture longitudinale dans les couches à $\pm 45^\circ$, suivi d'un délaminage entre les couches. La Fig IV.31 donne un exemple de rupture observé dans ce cas.

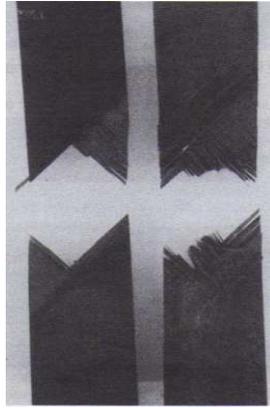


Fig IV.31:Rupture d'un composite $[\pm 45^\circ]_{2S}$ à fibres de carbone.

IV.9 Facteurs influençant la résistance du composite

Plusieurs facteurs agissent sur la résistance à la rupture des composites. Une analyse exacte de la rupture devient compliquée par la présence de contraintes résiduelles, par la nature hétérogène et anisotrope du matériau, par la présence de défauts et le manque de connaissance sur le comportement de l'interface.

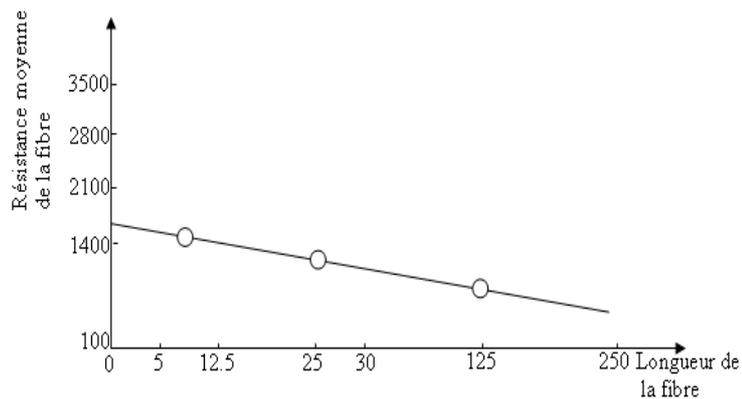


Fig IV.31: Effet de la longueur d'une fibre de verre E sur la résistance moyenne de la fibre.

♦ La probabilité de trouver des défauts dans la fibre augmente quand sa longueur augmente ce qui réduit sa résistance à la rupture (Fig IV.32) [37] ;

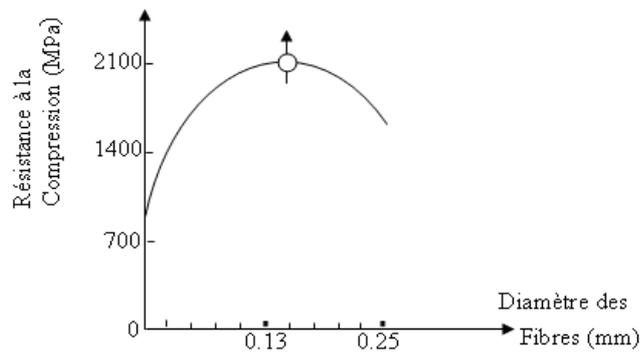


Fig IV.33: Influence du diamètre des fibres de verre sur la résistance à la compression d'un composite.

♦ La résistance de la résine dépend de son degré de cuisson, de son degré d'homogénéité et du taux de porosité. Les figures IV.34[37] et IV.35[50]montrent l'influence du taux de porosité sur la résistance au cisaillement et à la compression des matériaux composites

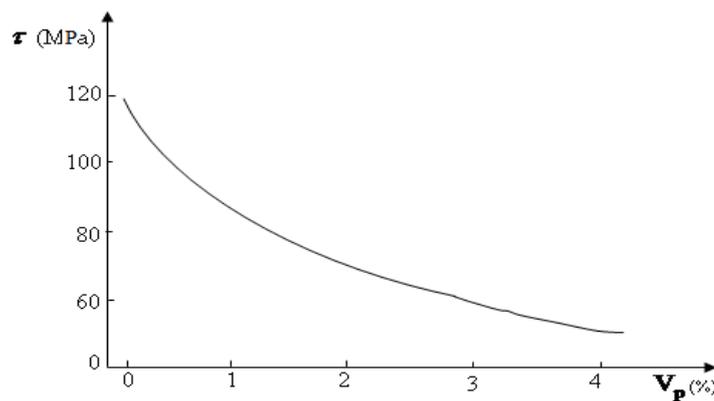


Fig IV.34: Corrélation entre la résistance au cisaillement du composite et le taux de porosité.

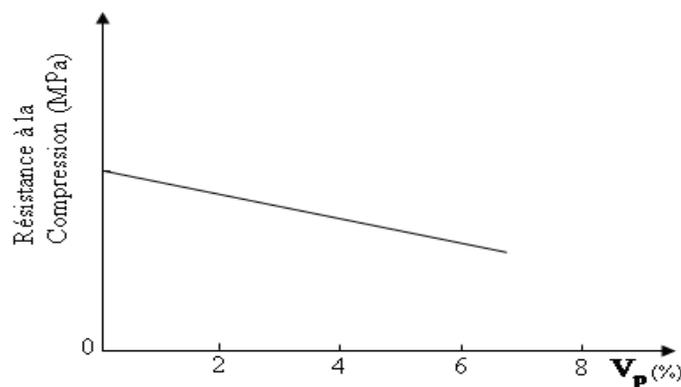


Fig IV.35 : Influence du taux de porosité sur la résistance à la Compression du composite à fibre de verre.

L'espace entre les fibres est aussi un paramètre important. La diminution de celui-ci augmente le risque de rupture brutale du composite.

IV.10 Conclusion

La connaissance de l'état d'endommagement d'une structure travaillante en matériaux composites est une nécessité largement reconnue, et ce tant pour des raisons de fiabilité, et par conséquent de sécurité.

Si on considère le cycle de vie d'un matériau, on s'aperçoit qu'à chaque étape de sa vie, il est soumis obligatoirement à différentes conditions d'exposition au cours de laquelle ce matériau voit ses propriétés initiales décroître en totalité ou en partie jusqu'à atteindre un seuil minimal qui définit la durée de vie du matériau ou sa durabilité. L'endommagement désigne toute altération des propriétés d'un matériau au cours du temps, ces propriétés peuvent être des caractéristiques mécaniques, physico-chimique, de surface,...

V.1 Introduction

L'objectif envisagé dans cette partie est l'étude de comportement mécanique de différents matériaux composites (stratifiés) aux sollicitations statique par le biais des essais de flexion trois points, et dynamique par le biais des essais de traction/compression (essai DMA) et physico-chimique (vieillessement dans l'eau de mer et l'eau distillée) et de voir les mécanismes de ruptures engendrés.

V.2 Matériaux de l'étude

Les matériaux composites utilisés dans cette étude, proviennent de l'entreprise ISELMAN (Ets. AMOKRANE Abdallah). Ils sont principalement destinés à la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance (figure V.1). Les constituants de base de ces matériaux (résine et renfort) sont des produits commerciaux de composition complexe.



Fig V.1 : Domaine d'utilisation du matériau composite.

Dans cette étude nous avons gardé la même stratification que celle utilisée par l'entreprise pour la réalisation des coques de bateaux 4,80 m (composée de quatre couches après le gel-coat : mat 300, mat 450, taffetas 800 et mat 300 présentées par la figure V.2) , ensuite pour valoriser le recyclage des déchets, nous avons élaboré d'autres matériaux contenant de la matière broyée (recyclée) en remplaçant à chaque fois une couche par le recyclé. De plus, nous avons utilisé deux types de recyclés avec et sans gel-coat, on obtient ainsi neuf matériaux.

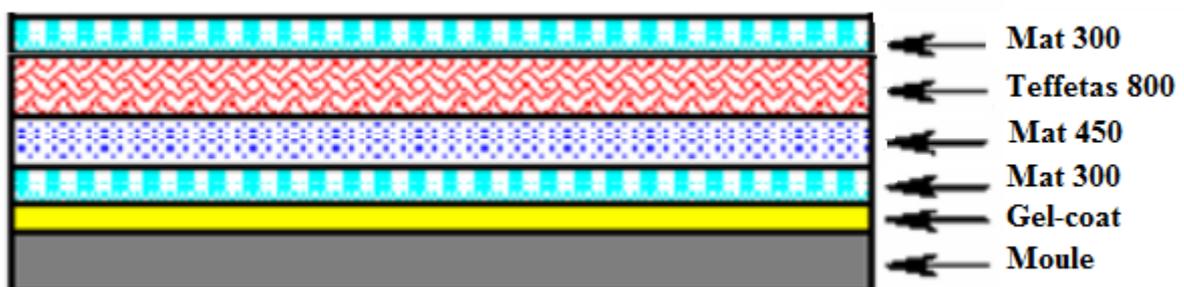


Fig V.2 : Stratification utilisée par l'entreprise pour le bateau 4.80 dénommé $VG_{(A)}$

V. 2.1 Constituants des matériaux

❖ Matrice

Nous avons utilisé une matrice synthétique en polyester insaturé thermodurcissable.

❖ Renforts

Nous avons utilisé les fibres de verre type E, sous différentes architectures à savoir : mat 300, mat 450 et taffetas 800 (roving 800) présentées par la figure V.3.



Fig V.3 : Les différents renforts utilisés ; a) Mat 300g/m² ; b) Mat 450g/m²
c) Taffetas 800g/m²

❖ Recyclés

Les différents types de matières broyées (recyclées) sont montrés dans la figure V.4. Ils présentent le résultat de broyage des deux types de déchets composites (avec et sans gel-coat).



Fig V.4 : Recyclé sans gel-coat(RI), Recyclé avec gel-coat(RII)

Une fois les déchets récupérés (découpés des bords des objets moulés), on les trie, ensuite on procède au broyage. La figure V.5 représente les différentes étapes de découpe, de tri et de broyage des déchets.



Fig V.5: Opérations de : découpe, récupération, triage et broyage des déchets

V.2.2 Procédé d'élaboration des matériaux

Les plaques de stratifiés ayant servi au découpage des éprouvettes sont obtenues par le même procédé de fabrication que celui utilisé pour les bateaux de pêche, à savoir, le moulage au contact (figure V .6). Le procédé est manuel, il consiste à nettoyer d'abord le moule avec de la cire (norpol FI-180-10) qui sert d'un agent de démoulage puis appliquer une couche colorée de gel-coat d'épaisseur ($0,28 \pm 0,05$) mm sur une plaque lisse et rigide à l'aide d'un pistolet. Après 12 heures environ, on procède à l'empilement des différentes couches imbibées de résine (mélangée à 3% du durcisseur) et les compactées manuellement à l'aide d'un rouleau d'ébulleur pour chasser les bulles d'air, jusqu'à obtention de la séquence désirée. Après conditionnement à température ambiante pendant 24 heures, les plaques sont démoulées et subissent par la suite une post-cuisson à température ambiante. Pour les matériaux contenant du recyclé, on verse une couche du recyclé imprégné dans la résine à l'état pâteux. L'ensemble est maintenu dans cet état et à température ambiante pendant la polymérisation jusqu'à la fin de la gélification qui dure à peu près une journée aussi. A la fin de la polymérisation nous procédons au démoulage.

Il est commode de laisser environ une demi-heure la première couche de renfort au contact avec le gel-coat.

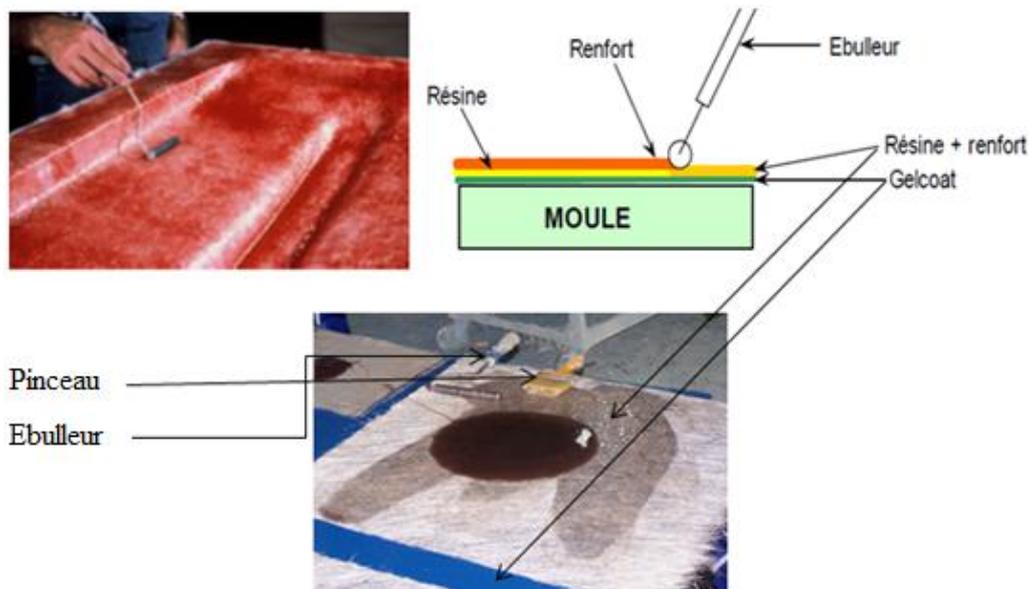


Fig V.6 : Moulage au contact

V.2.3 Matériaux élaborés

Nous avons élaboré différentes plaques stratifiées telles qu'elles sont présentées dans le tableau V.1 et suscitées dans le paragraphe V.2. De plus, pour le besoin de l'entreprise à défaut de rupture de stock en fibre Mat 450 et Taffetas 800, nous avons élaboré deux autres matériaux en remplaçant :

- le Taffetas 800 par deux fois Mat 450 (dénommé $SGT_{(A)}$: Sans Gel-coat Test « A »).
- le Mat 450 par deux fois Mat 300 (dénommé $SGT_{(B)}$: Sans Gel-coat Test « B »).

En outre, nous avons élaboré deux autres matériaux afin de mettre en évidence l'importance des positions des plis qui sont comme suit :

- Gel-coat + taffetas 800 + mat 300 + mat 450 + mat 300 (Dénommé $VG_{(B)}$: Viège Gel-coat test « B »);
- Gel-coat + taffetas 800 + mat 300 + mat 300 + mat 450 (Dénommé $VG_{(C)}$: Viège Gel-coat test « C »).

La mise en évidence de la contribution des différents renforts et matière recyclée nous ont conduits à l'élaboration des différents stratifiés qui sont montrés dans le tableau V.1.

Lots	Ordre des plis
VG_(A)	Gel coat-300-450-800-300
RIG_(A)	Gel coat -300-RI-800-300
RIG_(B)	Gel coat -300 -800-RI -300
RIG_(C)	Gel coat -300-450-800-RI
RIG_(D)	Gel coat -RI-450-800-300
RIIG_(A)	Gel coat -300-RII-800-300
RIIG_(B)	Gel coat -300 -800-RII -300
RIIG_(C)	Gel coat -300-450-800-RII
RIIG_(D)	Gel coat -RII-450-800-300
SGT_(A)	300-450-450-450-300
SGT_(B)	300-300-300-800-300
VG_(B)	Gel coat-800-300-450-300
VG_(C)	Gel coat-800-300-300-450
VSG	300-450-800-300

Tableau V.1 : Différents lots d'éprouvettes d'essais

V.3 Découpage des éprouvettes

Les plaques que nous avons élaboré en composite verre /polyester insaturé sont de dimensions (450×450) mm². Les éprouvettes sont découpées des plaques suscitées à l'aide d'une scie à disque diamanté (figure V.7) sous un jet d'eau. Après la découpe, les éprouvettes sont ébavurées par un léger ponçage, puis nettoyées rapidement à l'acétone.



Fig V.7 : Scie à disque diamanté

❖ Géométrie des éprouvettes de flexion

Les dimensions des éprouvettes utilisées pour les essais de flexion trois points (figure V.8) ont été choisies selon la norme NF EN ISO 178, ASTM D 790 [24], c'est-à-dire :

$$L = 16h + 20 (\pm 1) \text{ mm};$$

$$10 < b \leq 15 \text{ mm} \quad \text{pour} \quad h \leq 5 \text{ mm}$$

L: longueur de l'éprouvette;

b : largeur ;

h : épaisseur.

Les dimensions utilisées dans les calculs, sont les valeurs moyennes :

$$h_m = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 h_i \quad ; \quad b_m = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 b_i$$

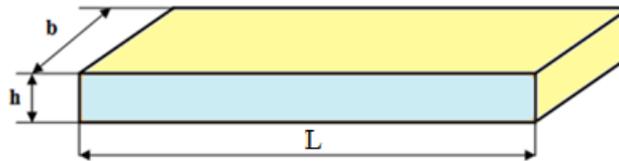


Fig V.8 : Géométrie des éprouvettes

V.4 Essais physico-chimiques

Dans cette section, nous allons étudier le comportement des matériaux élaborés sous les essais suivants:

- 1) Identification des différents constituants du composite par l'IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier)
- 2) Essai de perte au feu (Calcination)
- 3) Essai de vieillissement dans différents milieux :
 - Eau douce (distillée).
 - Eau saline (eau de mer).

V.4. 1 Identification des constituants par l'I.R.T.F

Pour l'identification des constituants on utilise la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, qui est une technique d'analyse. Elle permet de connaître les longueurs d'ondes (ou les fréquences) infrarouges absorbées par un échantillon donné et de mesurer quantitativement cette absorption. L'analyse spectrochimique infrarouge fournit des renseignements sur la nature de la structure moléculaire (arrangement des atomes, distance entre atomes, composition chimique, ...).

Un phénomène de résonance intervient dans les molécules quand le rayon infrarouge les traverse :

- Si la fréquence de rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires, la radiation n'est pas absorbée.
- Dans le cas contraire la radiation perd une partie de son énergie : la molécule ou une partie de la molécule, absorbe cette énergie ; cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration.

Dans notre travail, nous avons identifiés deux spectres des constituants du composite. Tout en s'appuyant sur les tables de corrélation spectre-structure. Pour cela nous avons utilisé le spectromètre FTRF-8400-Shimadzu, piloté par un ordinateur dans un domaine de nombre d'ondes 300 et 4000cm^{-1} . La méthode consiste à mettre une goutte de résine entre deux pastilles préparées à l'aide d'une presse manuelle et d'envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. L'analyse des spectres nous donne quelques groupements fonctionnels de la résine et du gel-coat, les spectres sont représentés ci-dessous.

V.4.1.1 Identification de la résine par l'I.R.T.F

La résine utilisée est insaturée et pré-accélérée, son nom commercial est : PolyLite 440-800.

Elle est incolore et visqueuse, importée par l'entreprise ISELMAN.

Le spectre infrarouge obtenu lors de son analyse par l'I.R.T.F est le suivant :

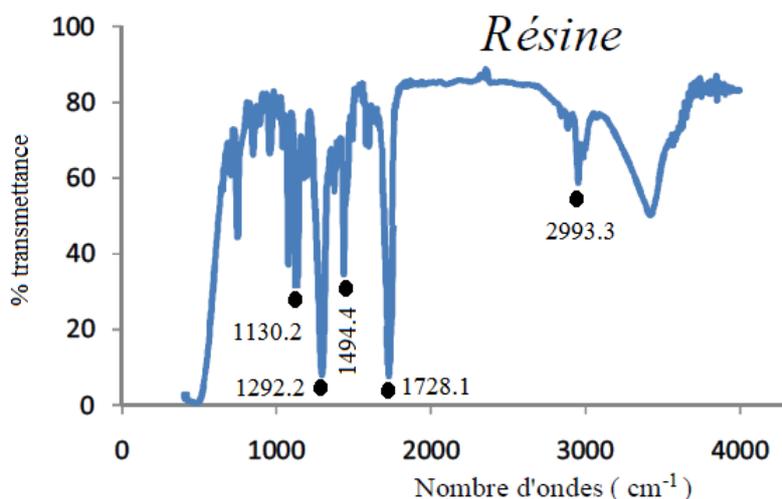


Fig V.9 : Spectre IR de la résine

A l'aide de la table de corrélation dans le moyen infrarouge entre groupes fonctionnels et bandes d'absorption infrarouges caractéristiques avec la permission de : Standard Research Labs, Américain Cyanamid Co. (table of vibrational fréquences for organic molécules) du

spectromètre IR, nous pouvons interpréter les différents pics du spectre de la résine qui identifient les groupements suivants (Figure V.9).

- Le pic $2993,3 \text{ cm}^{-1}$: correspond à la vibration de l'allongement des liaisons des alcanes C-H, des Alcools /Phénols O-H et Aldéhydes O=C-H ;
- Le pic $1494,7 \text{ cm}^{-1}$: correspond à la vibration de déformation des groupes CH_2 , OH et RNO_2 ;
- Le pic $1130,2 \text{ cm}^{-1}$: correspond à la vibration de l'élongation de la liaison C-O de acide et de l'ester ;
- Le pic $1728,1 \text{ cm}^{-1}$: correspond à la vibration de l'allongement C=O de l'ester ;
- Le pic $1292,7 \text{ cm}^{-1}$: correspond à la vibration de l'allongement des molécules C-N des Amines et C-O.

V.4.1.2 Identification du Gel coat par l'I.R.T.F

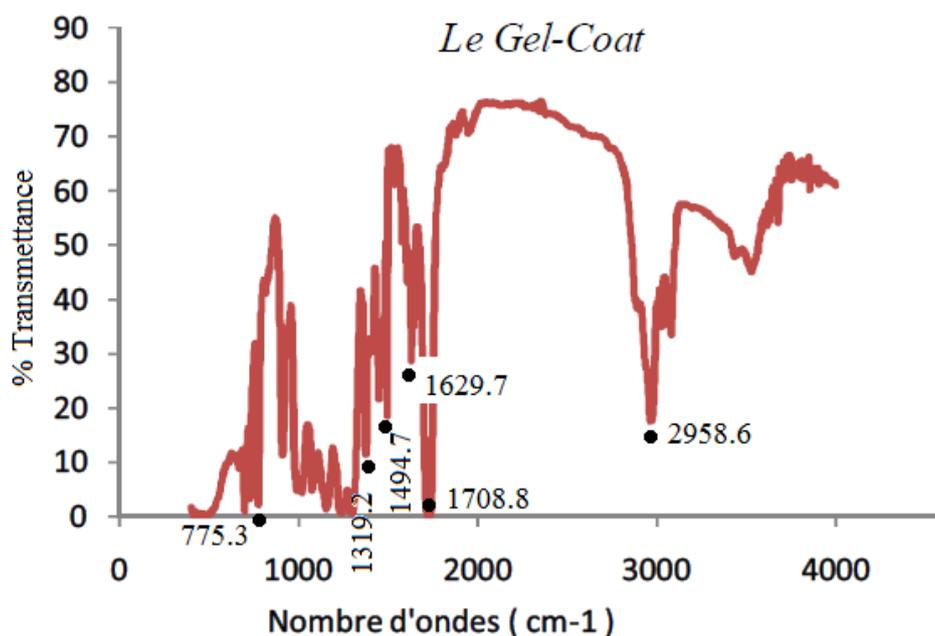


Fig V.10 : Spectre IR du Gel-coat

La figure V.10 nous montre les différents pics du spectre du gel-coat.

- Le pic $2958,6 \text{ cm}^{-1}$ correspond à vibration d'allongement des liaisons C-H des Alcanes, O-H et O=C-H des Aldéhydes ;

- Le pic 1708,8 cm⁻¹ : correspond à la vibration d allongement de la liaison C=O de l'ester ;
- Le pic 1629,7 cm⁻¹ : correspond à la vibration de l allongement des groupes C=C et de N-H des amides;
- Le pic 1494,7 cm⁻¹ : correspond à la vibration de déformation des groupes CH₂, OH et RNO₂ ;
- Le pic 1319,2 cm⁻¹ : correspond à la vibration des élongations des liaisons S=O ;
- Le pic 775,3 cm⁻¹ : correspond aux liaisons RO-N=O.

V.4.2 Essai de perte au feu (calcination)

Ce test permet de déterminer, pour un matériau composite, le taux de fibres en masse et celui de la résine et permet aussi de voir l'architecture des fibres dans chaque type de matériau utilisé.

V.4.2.1. Principe de l'essai

Nous avons effectué des essais de perte au feu pour tous les lots. Les échantillons sont pesés à sec et placés dans des creusets préalablement pesés, le tout est placé dans un four dans lequel la température évolue de 25°C à 1100°C. L'essai est réalisé à 650°C, température pour laquelle la résine est entièrement calcinée (environ 30 mn), l'ensemble est alors mis dans le dessiccateur, nous le laissons refroidir pendant 30min. Les creusets et les fibres de verre sont pesés. Le taux massique de la matrice est calculé comme suit :

V.4.2.2 Matériel utilisé

- Creuset pour mettre les échantillons dedans (figure V.11.a)
- Un four dont la température est réglé à 650° C (figure V.11.b)
- Une balance de précision 10⁻⁴ g (figure V.11.c)

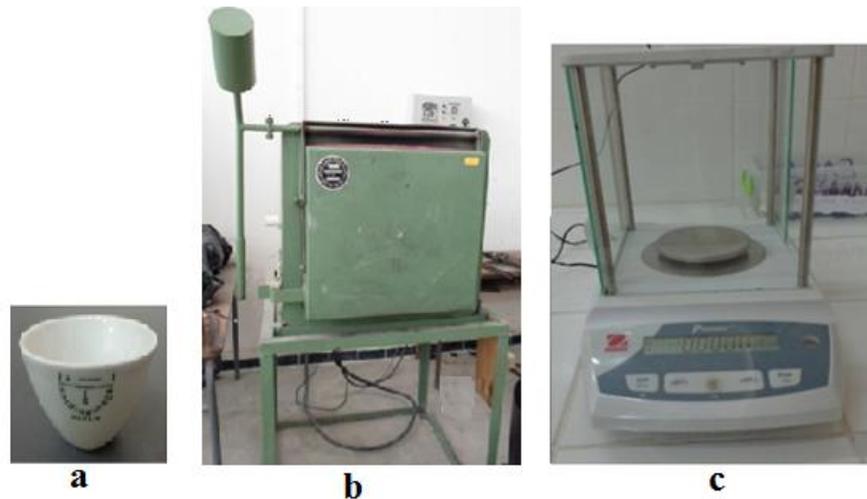


Fig V.11 : (a) Creuset, (b) Four , (c) balance de précision

V.4.2.3 Déroulement de l'essai

Nous pesons à vide les creusets, en suite nous les pesons avec les échantillons et on les met dans un four réglé à une température suffisante pour la calcination entière de la résine, soit 650° C, pendant 30 min environ. Après le refroidissement, on fait la pesée des fibres restante dans chaque creuset et cela nous permet de calculer toutes les fractions massiques des fibres et celle de la résine avec les lois ci-dessous. Après calcination, il restera juste les fibres et la cendre du gel coat.

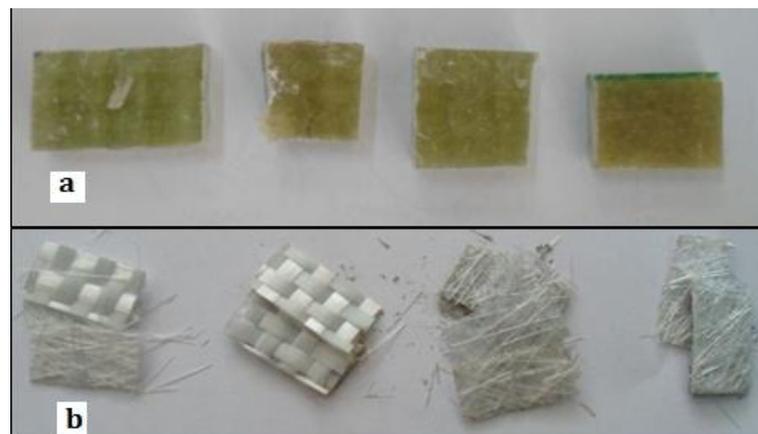


Fig V.12 : a) Echantillons avant calcination, b) Echantillons après calcination

$$Mf(\%) = \left(1 - \frac{Me-mf}{Me}\right) \times 100 \quad (V.01)$$

$$Mm(\%) = \left(\frac{Me-mf}{Me}\right) \times 100 \quad (V.02)$$

$Mf(\%)$: Fractions massique de la fibre

Me : Masse de l'échantillon avant calcination.

mf : Masse des fibres + la cendre de gel coat .

$Mm(\%)$: Fractions massique de la matrice

$$Mm(\%) = 100 - Mf(\%) \quad (V.03)$$

Me = la masse de l'échantillon avec le creusé avant calcination - la masse creusé à vide

Mf = la masse de l'échantillon avec le creusé après calcination - la masse creusé à vide

Les résultats obtenus après calcination sont représentés dans le tableau ci dessous :

<i>Lots</i>	<i>Creuset</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>Moyenne</i>
VG_(A)	<i>A vide</i>	18,8604	17,4136	14,7403	17,4581	
	<i>Avant calcination</i>	22,6248	21,3918	18,6563	21,3180	
	<i>Après calcination</i>	20,2319	18,8151	16,1616	18,9267	
<i>Mf</i>(%)		36,4334	35,2295	36,2946	38,0476	36,5013
VG_(B)	<i>A vide</i>	18,8741	17,4259	14,7509	17,4708	
	<i>Avant calcination</i>	22,6819	21,4750	18,3339	21,5414	
	<i>Après calcination</i>	20,1468	18,7629	16,0355	18,8406	
<i>Mf</i>(%)		33,4234	33,0196	35,8526	33,6510	33,9867
VG_(C)	<i>A vide</i>	14,7509	17,4261	18,8745	17,4712	
	<i>Avant calcination</i>	18,7475	21,5697	22,9558	21,6197	
	<i>Après calcination</i>	16,0487	18,7923	20,2735	18,8307	
<i>Mf</i>(%)		32,4726	32,9713	34,2782	32,7708	33,1232
SGT_(A)	<i>A vide</i>	14.7509	17.4262	18.8745	17.4712	
	<i>Avant calcination</i>	20.1055	22.9864	24.9390	22.8130	
	<i>Après calcination</i>	16.5095	19.3087	20.9020	19.2987	
<i>Mf</i>(%)		32,8427	33,8566	33,4322	34,2113	33,5857
SGT_(B)	<i>A vide</i>	14.7510	17.4263	18.8745	17.4711	
	<i>Avant calcination</i>	18.9074	21.6411	23.1294	21.7831	
	<i>Après calcination</i>	16.2840	18.9024	20.4508	19.0465	
<i>Mf</i>(%)		36,8828	35,0218	37,0466	36,5352	36,3716
VSG	<i>A vide</i>	14.7514	18.8751	17.4715	17.4266	
	<i>Avant calcination</i>	18.6716	22.9226	21.6206	20.8017	
	<i>Après calcination</i>	16.2195	20.2952	18.9766	18.6886	
<i>Mf</i>(%)		37,4496	35,0858	36,2753	37,3914	36,5505

Tableau V.2 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots vierges

<i>Lots</i>	<i>Creuset</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>Moyenne</i>
RIG_(A)	<i>A vide</i>	14.7516	17.4266	18.8750	17.4717	
	<i>Avant calcination</i>	17.6648	20.5815	21.7199	19.8118	
	<i>Après calcination</i>	15.5017	18.2399	19.5821	18.0947	
Mf(%)		25,7483	25,7789	24,8554	26,6227	25,7512
RIG_(B)	<i>A vide</i>	17,4713	18,8744	17,4261	14,7510	
	<i>Avant calcination</i>	21,6838	22,7599	20,9637	18,3182	
	<i>Après calcination</i>	18,7395	19,8870	18,4224	15,7253	
Mf(%)		30,1056	26,0609	28,1631	27,3127	27,9106
RIG_(C)	<i>A vide</i>	14.7509	17.4261	18.8745	17.4711	
	<i>Avant calcination</i>	20.5279	23.6818	23.9309	22.6039	
	<i>Après calcination</i>	16.1598	18.8350	20.2428	18.8453	
Mf(%)		24,3880	22,5218	27,0607	26,7729	25,1859
RIG_(D)	<i>A vide</i>	14.7510	17.4263	18.8751	17.4730	
	<i>Avant calcination</i>	17.5752	20.6487	21.7031	21.2456	
	<i>Après calcination</i>	15.5808	18.3598	19.7220	18.4910	
Mf(%)		29,3817	28,9690	29,9469	26,9840	28,8204

Tableau V.3 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots avec le recyclé RI

<i>Lots</i>	<i>Creuset</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>Moyenne</i>
RIIG_(A)	<i>A vide</i>	14.7508	17.4262	18.8745	17.4712	
	<i>Avant calcination</i>	19.0307	22.4707	23.3724	21.4532	
	<i>Après calcination</i>	15.6482	18.4442	19.7912	18.2571	
Mf(%)		20,9677	20,1803	20,3806	19,7363	20,3162
RIIG_(B)	<i>A vide</i>	18,8604	17,4130	14,7401	17,4581	
	<i>Avant calcination</i>	23,3595	21,8692	19,9695	21,8492	
	<i>Après calcination</i>	19,8842	18,4222	16,0830	18,5552	
Mf(%)		22,7556	22,6470	25,6798	24,9846	24,0167
RIIG_(C)	<i>A vide</i>	18,8591	17,4118	14,7396	17,4572	
	<i>Avant calcination</i>	24,8940	23,1514	20,3468	23,1714	
	<i>Après calcination</i>	20,2993	18,7708	16,0645	18,7970	
Mf(%)		23,8645	23,6776	23,6285	23,4468	23,6543

RIIG_(D)	<i>A vide</i>	14.7510	17.4263	18.8745	17.4712	
	<i>Avant calcination</i>	18.3337	21.2199	22.1675	21.5864	
	<i>Après calcination</i>	15.5796	18.3497	19.6740	18.4242	
Mf(%)		23,1278	24,3409	24,2787	23,1580	23,7264

Tableau V.4 : Résultats des essais de perte au feu pour tous les lots avec le recyclé RII

V.4.3 Essai de vieillissement dans différents milieux

❖ Conditions de vieillissement

Pour reproduire des conditions de vieillissement proches de celles rencontrées en utilisation réelle, un vieillissement accéléré a été réalisé aux matériaux afin d'évaluer leurs comportements sous deux milieux agressifs : environnement marin (l'eau de mer) et l'eau distillé (eau douce).

Le mode de vieillissement que nous avons appliqué est basé sur les travaux réalisés et rapportés par les références [34] et [20]. Nous avons procédé par immersion des éprouvettes dans les deux milieux suscités, à une température de 40°C. Nous n'avons pas considéré des températures plus élevées car, en général à partir de 70°C des dégradations structurelles peuvent avoir lieu dans ce type de résine [34], en plus la température de fusion de la paraffine qui sera utilisée est de 54°.

Dans les conditions d'utilisation réelles, la diffusion de l'eau dans le matériau ne s'effectue qu'à travers le gel-coat. C'est pourquoi les faces latérales des éprouvettes ont été enduites d'une couche de paraffine.

❖ Déroulement de l'essai (gravimétrie)

L'une des méthodes les plus utilisées pour suivre l'absorption d'eau dans un matériau est la gravimétrie. Cette dernière consiste à suivre l'évolution de la masse des échantillons vieilliss en fonction du temps.

Les échantillons sont, tout d'abord, marqués, pesés, puis immergés dans les bacs d'eau de mer et d'eau distillé pour vieillir à la température voulue. Les échantillons sont sortis des bacs de vieillissement, essuyés par un chiffon doux en surface, puis pesés en utilisant une balance de précision 10^{-4} g voir figure V.11.c, avant d'être remis dans une étuve de marque BINDER présentée dans la figure V.13. Cette opération est faite d'une manière irrégulière. En

se référant à la masse initiale de chaque échantillon, la valeur de la prise en masse (en % par rapport à la masse initiale) au cours du vieillissement est calculée comme suit :

$$M_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (V.04)$$

Où :

m_0 : Masse initiale de l'échantillon.

m_t : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement.

M_t : Prise en masse au temps t (en %)



Fig V.13 : Etuve de marque BINDER

❖ Les cinétiques d'absorptions pour les différents lots en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petites et grandes éprouvettes) :

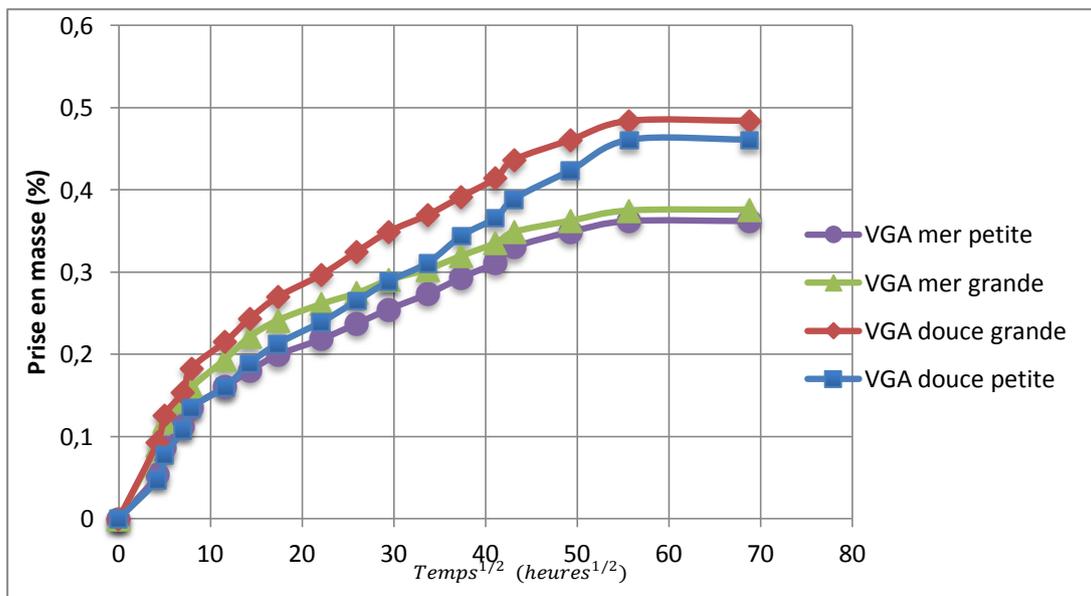


Fig V.14 : Cinétique d'absorption du lot vierge (VGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

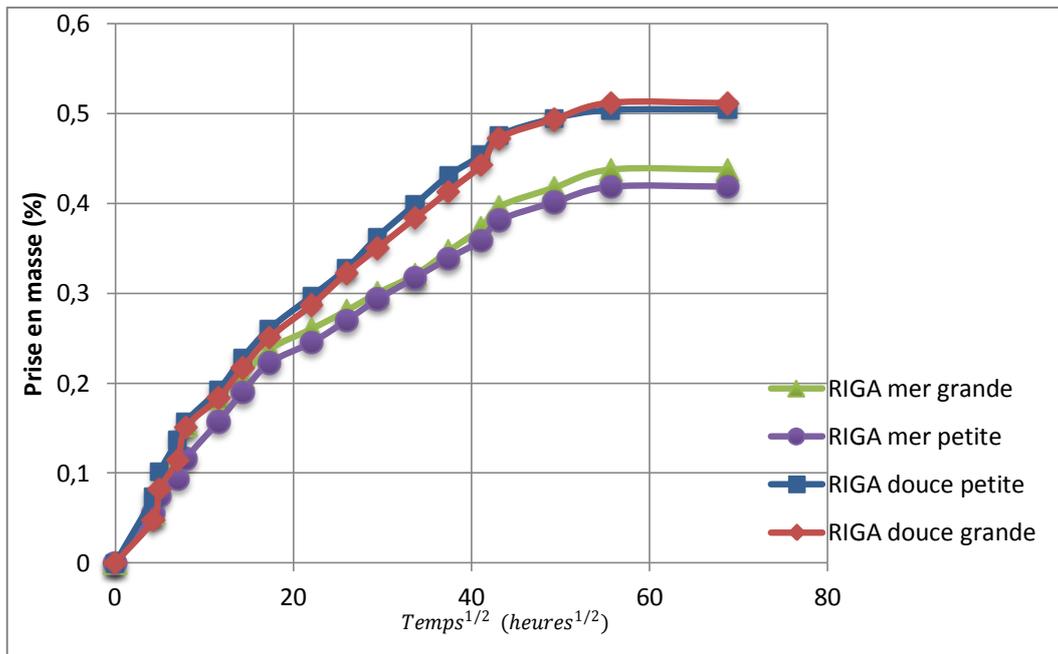


Fig V.15 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

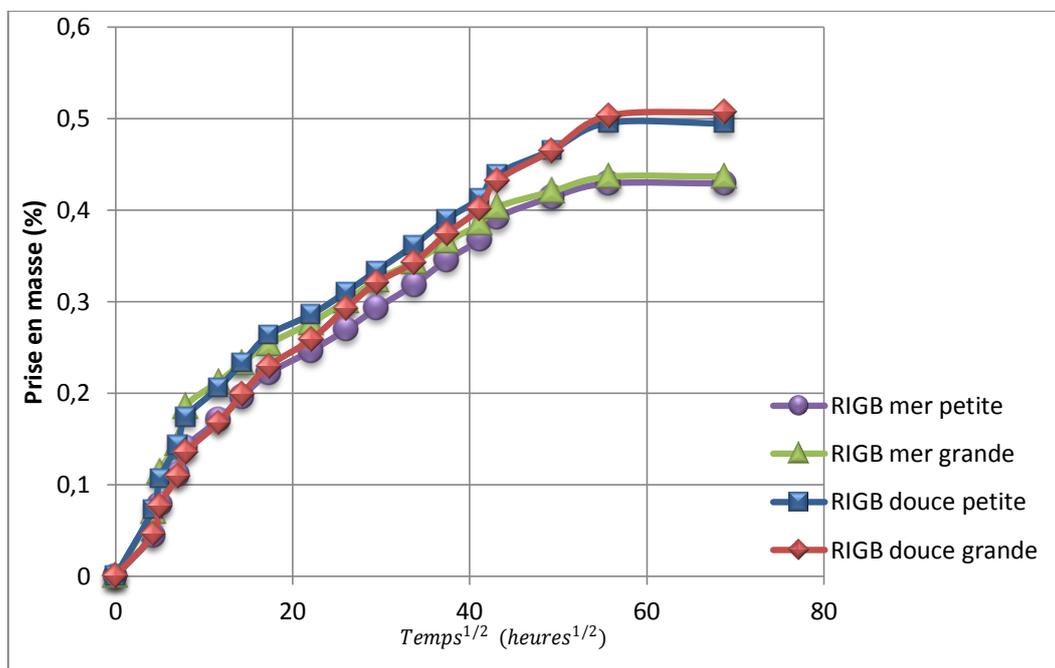


Fig V.16 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGB) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

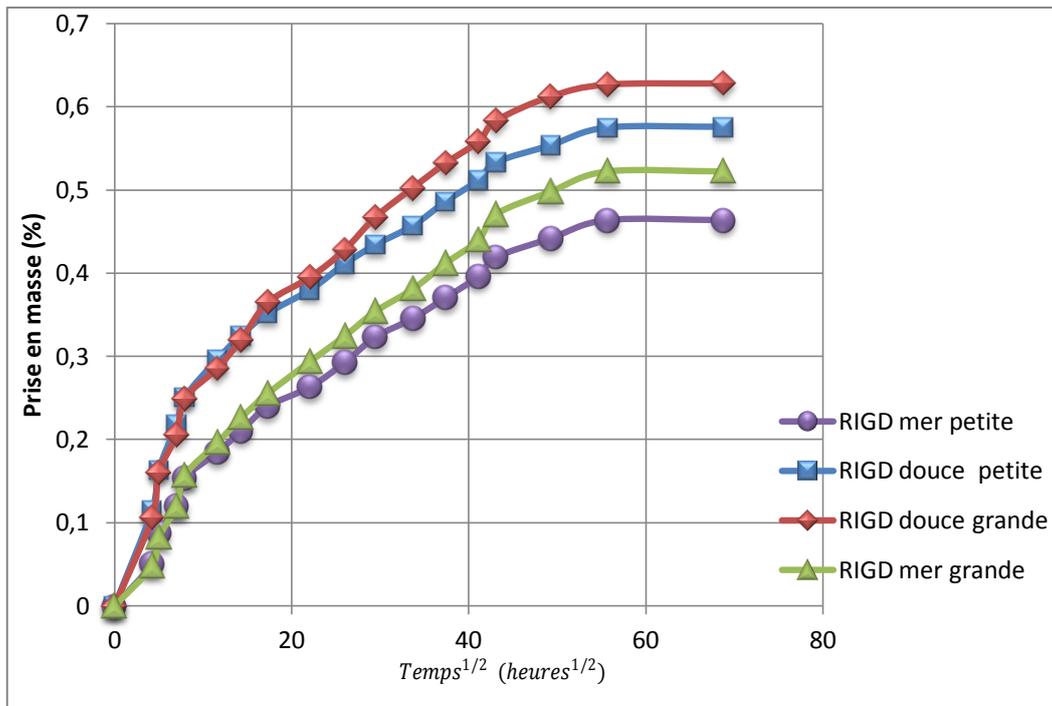


Fig V.17 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIGD) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

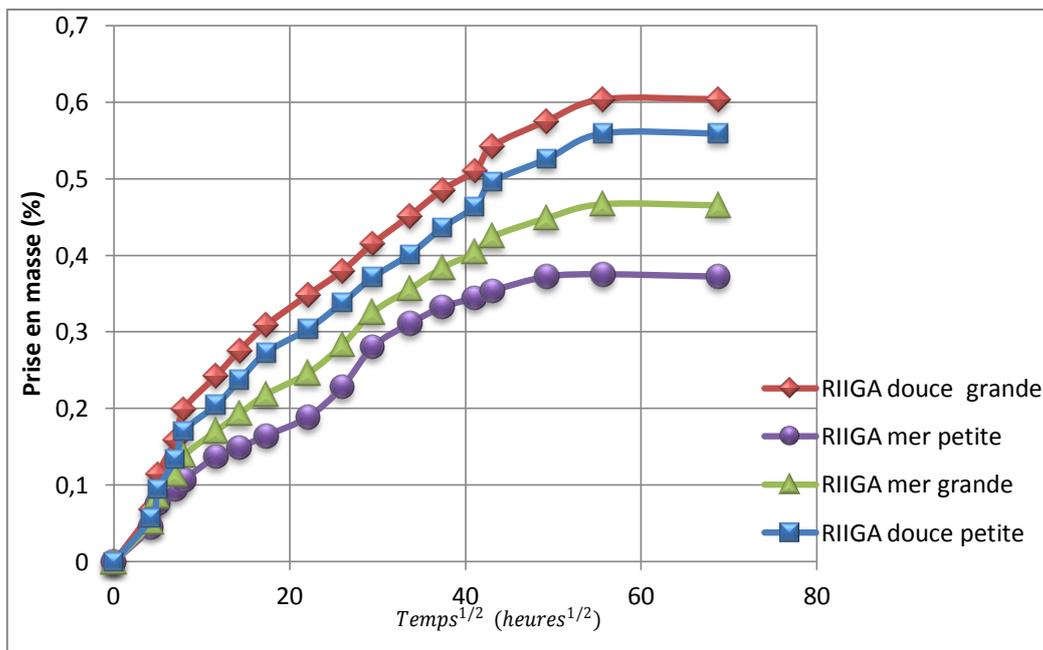


Fig V.18 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGA) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

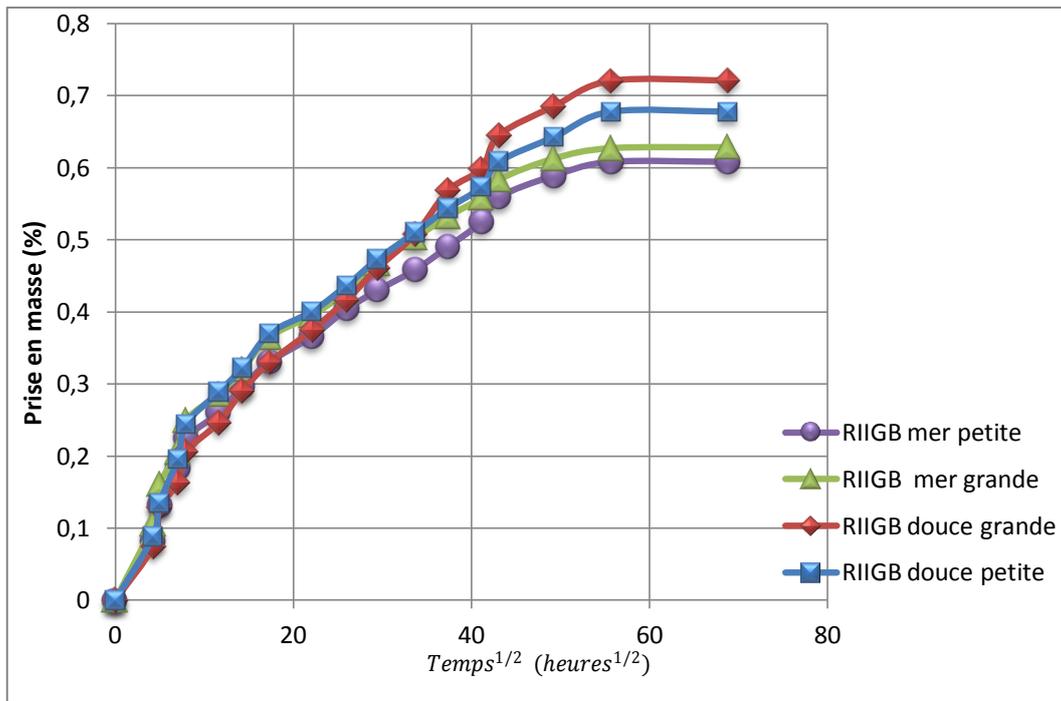


Fig V.19 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGB) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

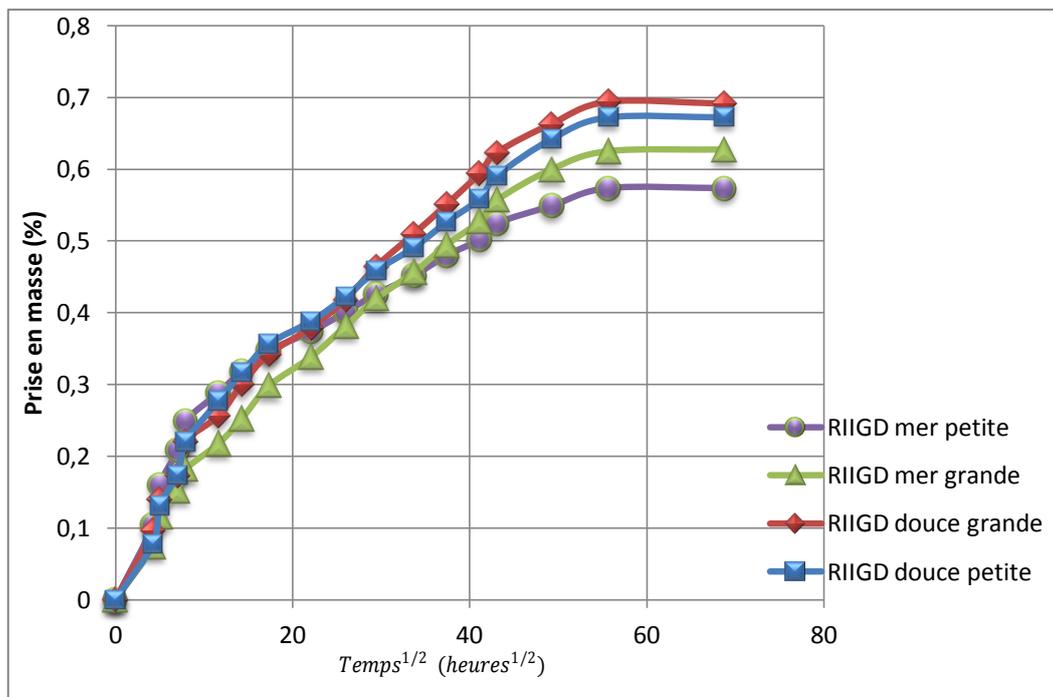


Fig V.20 : Cinétique d'absorption du lot contenant du recyclé (RIIGD) en immersion dans l'eau de mer et l'eau distillée pour différentes dimensions (petits et grandes éprouvettes).

❖ Comparaisons des cinétiques d'absorption :

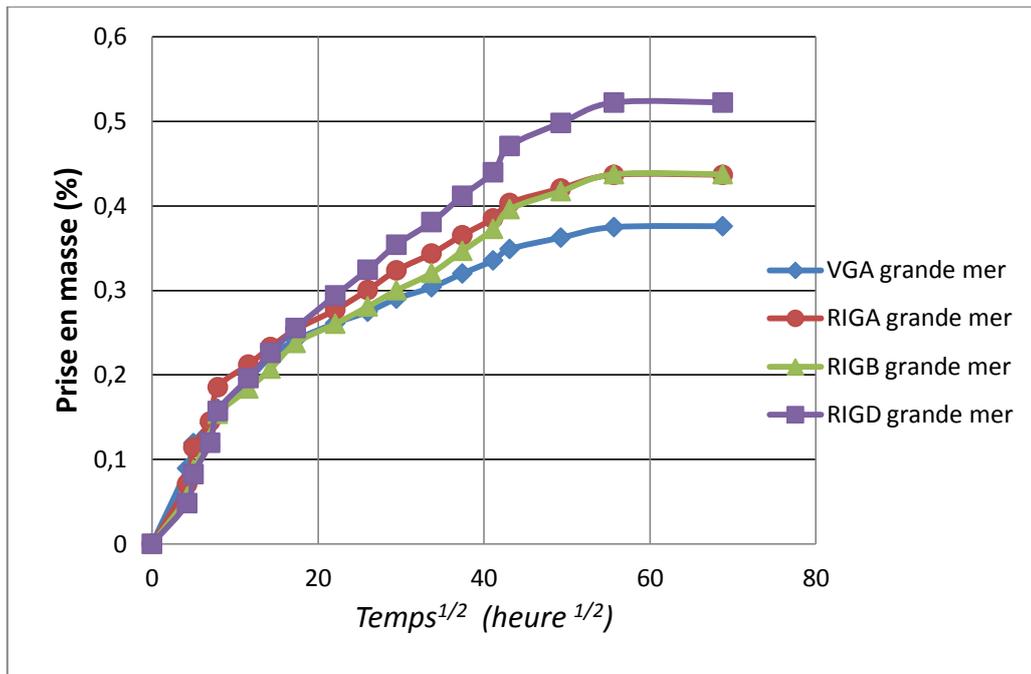


Fig V.21 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RI dans l'eau de mer

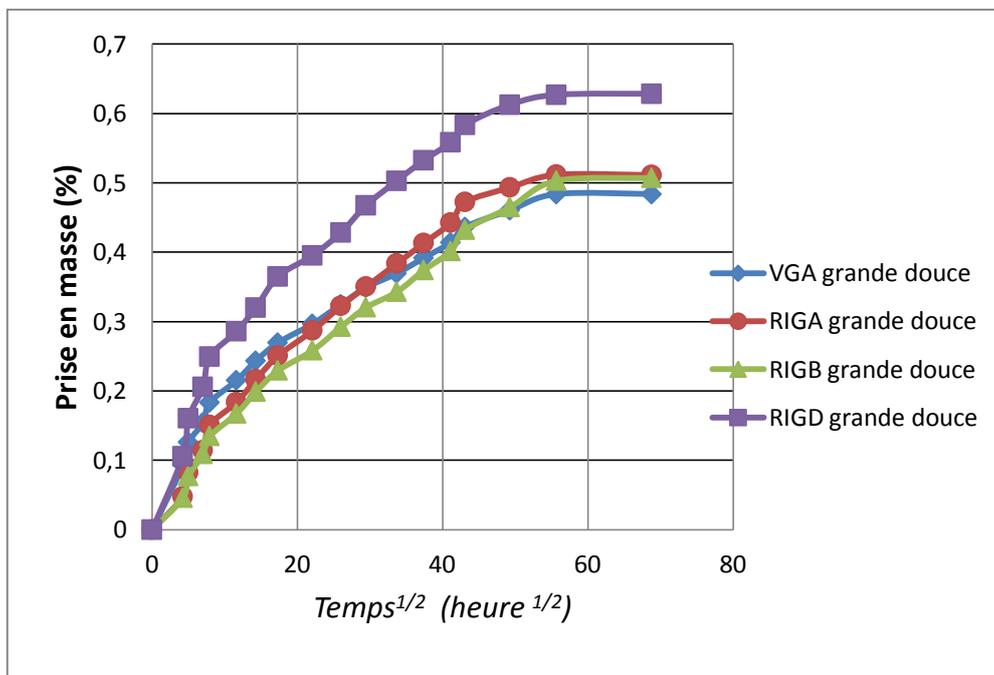


Fig V.22 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RI dans l'eau douce

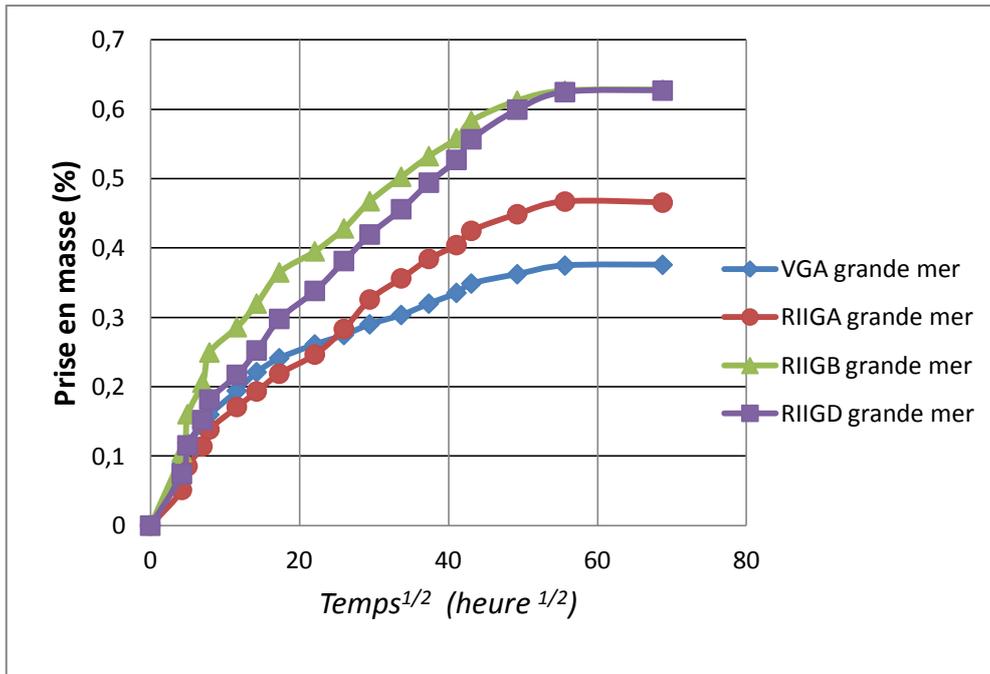


Fig V.23 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RII dans l'eau de mer

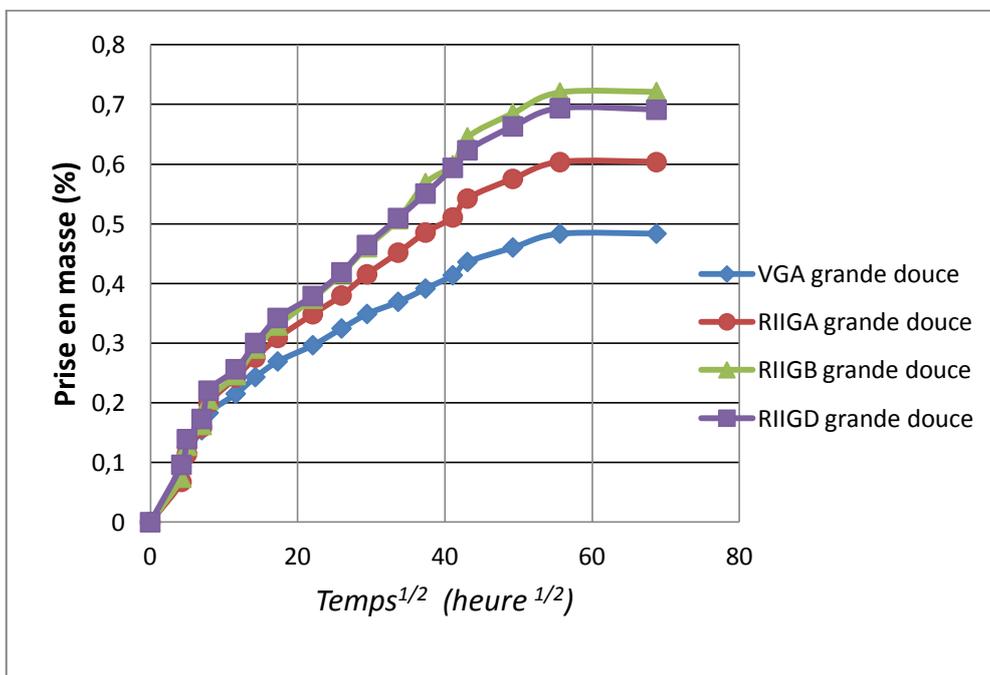


Fig V.24 : Comparaison des cinétiques d'absorption selon la disposition du recyclé RII dans l'eau douce

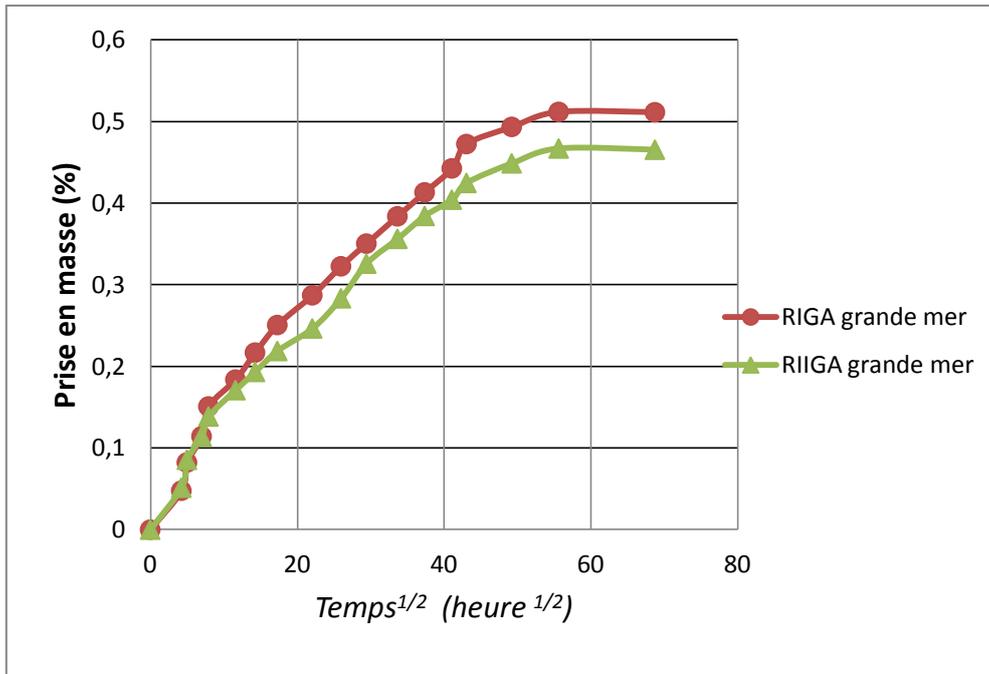


Fig V.25 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « A » dans l'eau de mer

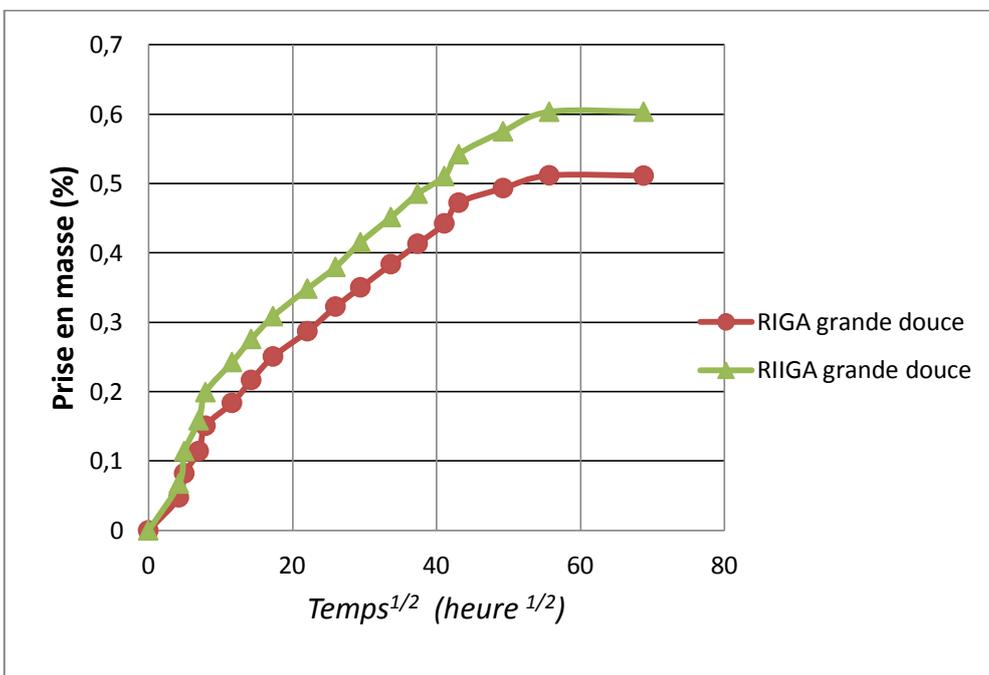


Fig V.26 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « A » dans l'eau douce

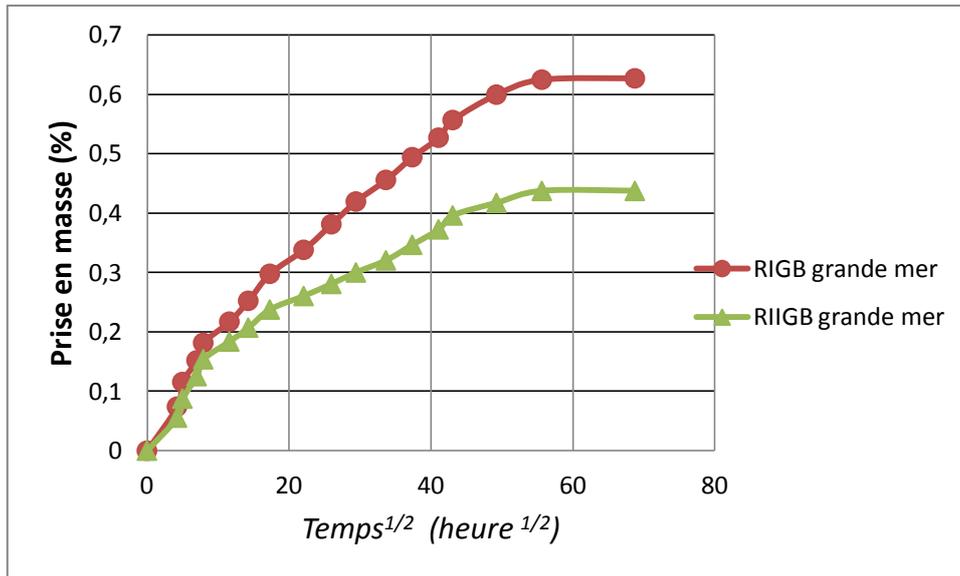


Fig V.27 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « B » dans l'eau de mer

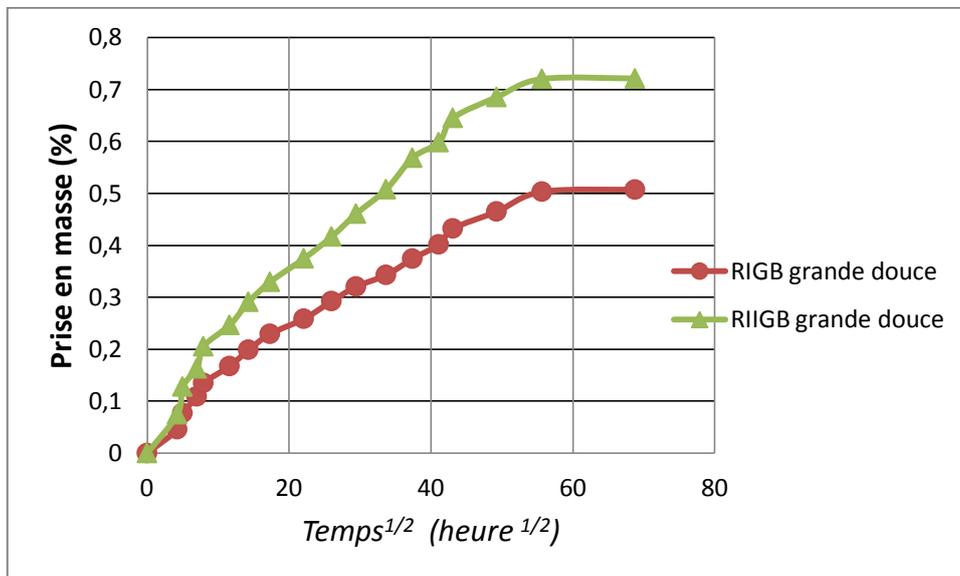


Fig V.28 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « B » dans l'eau douce

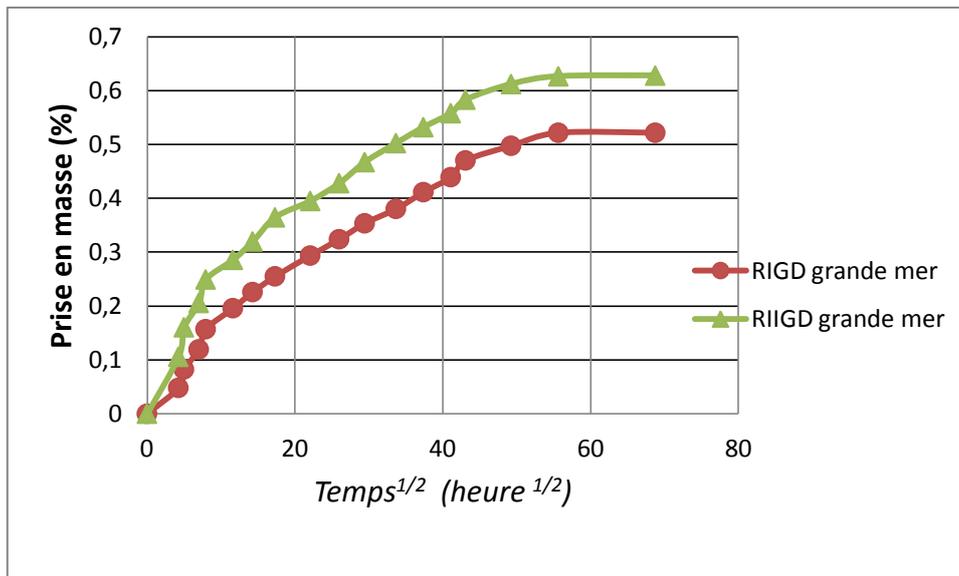


Fig V.29 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « D » dans l'eau de mer

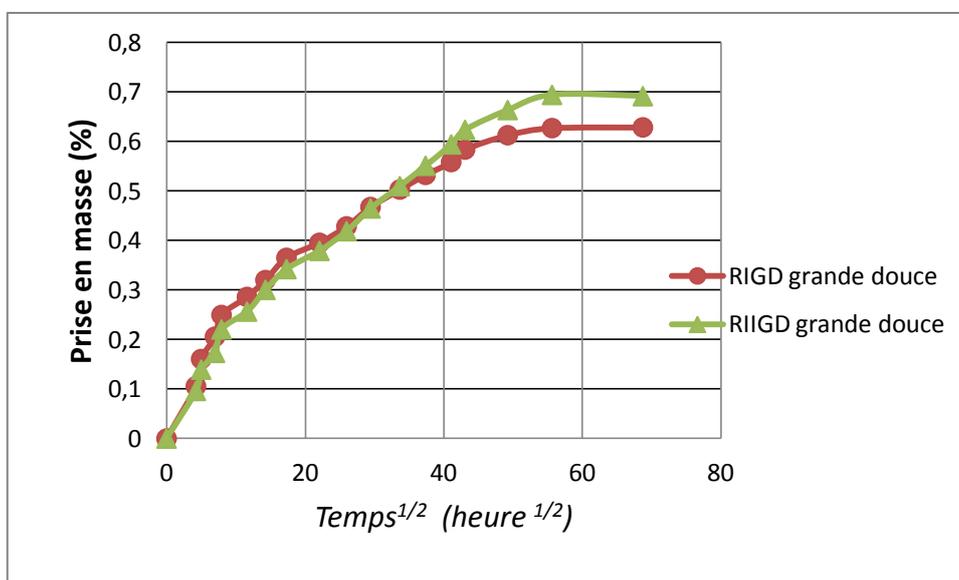


Fig V.30 : Comparaison des cinétiques d'absorption entre les deux recyclés (RI et RII) pour la même disposition « D » dans l'eau douce

❖ Analyse des résultats:

Les courbes d'absorptions de l'eau saline présentent la même allure que celles de l'eau distillée. Les remarques seront donc les mêmes. Chaque courbe présente deux parties:

- La première pourrait être approchée par une droite de pente D_x , elle correspond au régime transitoire de diffusion. La diffusion s'opère à une vitesse caractérisée par la pente de la droite qui représente le coefficient de diffusion D_x ;

- La deuxième partie, pourrait être approchée par une droite parallèle à l'axe des abscisses, c'est le régime permanent de diffusion (l'équilibre est atteint). Il s'agit de l'état de saturation de l'eau dans l'échantillon,

C'est ainsi que deux grandeurs sont déduites de ces courbes :

- Le taux max d'absorption w_∞ du solvant représentant l'équilibre atteint : il caractérise la solubilité du solvant dans le matériau (teneur massique d'absorption à l'équilibre) ;
- Le coefficient de diffusion D_x : relatif à la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint. Il dépend principalement de l'épaisseur de l'échantillon et de la cinétique de diffusion.

Les valeurs de ces grandeurs sont résumées dans le tableau V. 5 :

Lots	Eau mer		Eau distillée	
	Taux d'absorption à l'équilibre w_∞ (%)	Coefficient de diffusion D_x (%/h)	Taux d'absorption à l'équilibre w_∞ (%)	Coefficient de diffusion D_x (%/h)
VGA	0.3622	0.0162	0.4836	0.0226
RIGA	0.4375	0.0177	0.5115	0.0262
RIGB	0.4366	0.0154	0.5072	0.0209
RIGD	0.5222	0.0168	0.6283	0.0298
RIIGA	0.4655	0.0163	0.6035	0.0225
RIIGB	0.6283	0.0154	0.7210	0.0298
RIIGD	0.6271	0.0218	0.6913	0.0252

Tableau V.5: Valeurs de D_x et de w_∞ (%) d'absorption dans l'eau distillée et l'eau saline

- Nous remarquons que les deux paramètres D_x et w_∞ dépendent du solvant (les valeurs ne sont pas les mêmes dans l'eau distillée et dans l'eau saline).
- Le coefficient de diffusion dans l'eau saline est plus réduit comparé au coefficient de diffusion dans l'eau douce. Ce qui pourrait s'expliquer par la présence de sels dans l'eau saline qui ralentit la diffusion (tableau V.5).
- Les figures, V.14 à V.20, montrent que le taux d'absorption est indépendant de la géométrie de l'échantillon. Par contre le coefficient de diffusion D_x diffère d'un lot à l'autre dans le même solvant, et montrent aussi que le taux d'absorption à la saturation est plus grande dans l'eau distillée ce qui explique que l'eau distillée est plus agressive que l'eau de mer.
- Les figures V.21, V.22, V.23 et V.24 illustrent que le taux d'absorption dans le lot vierge est nettement inférieur aux lots contenant du recyclé, ce qui peut être expliqué par la présence élevée de porosités. De plus, le taux d'absorption est plus important dans la disposition du lot « D » pour les différents milieux et recyclés.

- Nous constatons d'après les figures V.25, V.26, V.27 et V.28 que les cinétiques d'absorption sont aléatoires, parfois le taux d'absorption pour les lots contenant le recyclé RII est plus important que ceux contenant le recyclé RI dans l'eau de mer, par contre dans l'eau distillée le taux d'absorption des lots contenant RII est toujours plus important que ceux contenant RI.

Il en ressort, au vu de ces résultats que la diffusion de l'eau dans les matériaux composites répond à des mécanismes complexes qui font intervenir la matrice, les fibres, les interfaces fibre-matrice, les défauts et les porosités.

V.5 Essais mécaniques

La détermination des caractéristiques mécaniques intrinsèques d'un quelconque matériau nécessite la pratique d'un certain nombre d'essai mécanique. Dans notre étude nous avons effectué des essais :

- Statique en flexion trois points pour tous les lots avant vieillissement et pour les lots ($VG_{(A)}$, $RIG_{(A)}$, $RIG_{(B)}$, $RIG_{(D)}$, $RIIG_{(A)}$, $RIIG_{(B)}$ et $RIIG_{(D)}$) après vieillissement dans les deux milieux.
- Dynamique en DMA pour le lot $VG_{(A)}$
- Essai de micro-dureté

V.5.1 Essai statique en flexion trois points

Nous intéressons à la détermination des propriétés mécaniques usuelles telles que le module d'élasticité E , la contrainte à la rupture σ_r , et la déformation à la rupture ε_r , la force maximale P_r , la flèche à la rupture f_r , ainsi qu'au profil du comportement du matériau.

❖ Machine de flexion

Les essais de flexion sont réalisés sur une machine de flexion de type Z50 (figure V.24). C'est une machine universelle qui peut effectuer sans encombre la traction, la compression et la flexion, avec bien sûr changement de mors qui se montent et démontent facilement, elle est dotée d'une cellule de charge d'une capacité de 50 KN, accompagnée par des vitesses de chargement qui varient de 1 à 500 mm/min contrôlées automatiquement. Elle est constituée essentiellement d'une traverse inférieure fixe et d'une traverse supérieure mobile entraînée par deux vis sans fin, misent en rotation par un moteur électrique situé dans

le compartiment supérieur sur laquelle se trouvent les capteurs servant à mesurer la force appliquée sur l'éprouvette ainsi que le déplacement au cours de l'essai qui seront projetées directement sur l'écran d'un ordinateur lié à la machine. Sur chacune des traverses se trouve des mors permettant de fixer l'éprouvette.

Nous avons effectués des essais de flexion à deux vitesses qui sont : 2 et 3 mm/mn en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette h , et à une température ambiante d'environ 20°C.



Fig V.31 : Machine de flexion et de traction Z 50.

❖ Résultats des essais de flexion trois points

Pour une représentation plus cohérente des résultats des essais nous avons utilisé les formules de passage suivantes données par la théorie des poutres :

$$\sigma_{\max} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad , \quad \varepsilon_{\max} = \frac{6hf}{L^2}$$

σ_{\max} : la contrainte normale maximale

ε_{\max} : la déformation relative maximale

f : flèche mesurée au cours de l'essai pour chaque charge.

Dans les tableaux qui suivent nous présentons les dimensions des éprouvettes utilisées et les caractéristiques mécaniques intrinsèques.

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
VG _(A)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
VG _(A) 1	15,3	3,46	58	11,87	215,3	22	45,59	75,6	111,89	2239
VG _(A) 2	15	3,4	58	11,37	286,6	20	46,84	73	113,48	2605
VG _(A) 3	15,5	3,96	58	12,16	260,1	29	42,54	82	90,52	2214
VG _(A) 4	15,26	3,5	58	11,41	316,6	20	58,37	69	146,96	2995
VG _(A) 5	15,06	3,76	58	11,97	251,6	19	41,66	81	106,28	2226
Moyenne	15,224	3,62	58	11,76	266,04	22	47 (16,71)	76,12 (56,44)	113,82 (781)	2455,8

Tableau V.6 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG_(A) » non vieillis en flexion

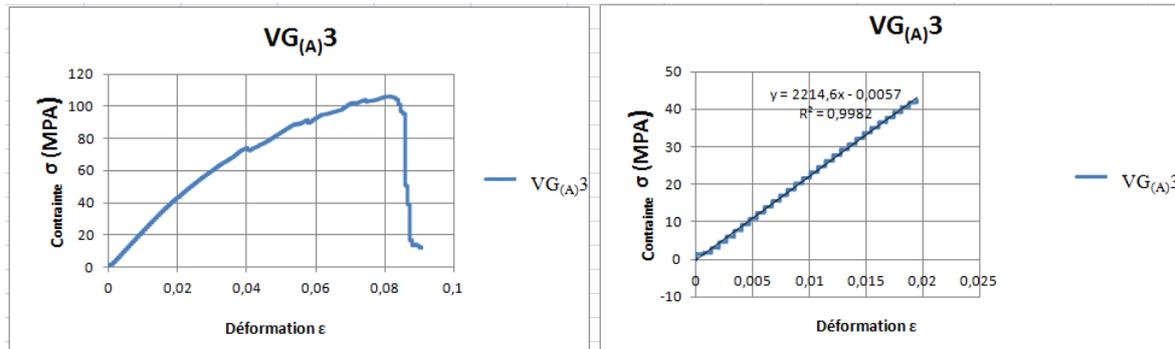


Fig V.32 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG_(A) 3 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
VG _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
VG _(B) 1	15,26	4,06	64	4,28	241,4	16	69	25	91,5	4440
VG _(B) 2	14,83	4,2	64	3,35	186,4	16	60,52	20	68,39	3788
VG _(B) 3	15,13	4,03	64	3,7	218,8	14	67,2	21	85,4	4662
VG _(B) 4	15,3	3,96	64	4,19	177,21	14	50,7	23	70	3540
VG _(B) 5	15,23	3,96	64	4,25	205	18	72	23	86,46	4269
moyenne	15,15	4,042	64	3,954	205,762	15,6	63,88 (21,3)	22,4 (23,11)	80,35 (1122)	4139,8

Tableau V.7 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG_(B) » non vieillis en flexion

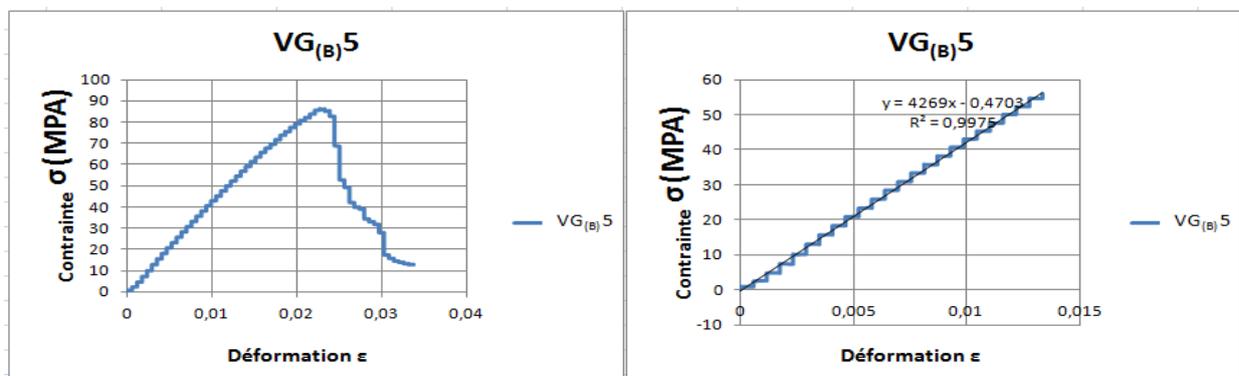


Fig V.33 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG_(B) 5 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
VG _(C)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
VG _(C) 1	14,83	3,8	61	4,51	163,9	16	53,61	26	60,86	3385
VG _(C) 2	15,1	3,73	61	3,36	154,38	14	56,92	19	67,19	4176
VG _(C) 3	14,73	4	61	3,64	203,07	18	68,88	22	78,69	3895
VG _(C) 4	15,2	4	61	4,12	190,08	17	56,41	25	68,08	3513
VG _(C) 5	15,13	3,9	61	5,44	217	16	55,66	16	88	3486
moyenne	14,998	3,886	61	4,214	185,686	16,2	58,29	21,6	72,56	3691
							(15,27)		(27,14)	(791)

Tableau V.8 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG_(C) » non vieillis en flexion

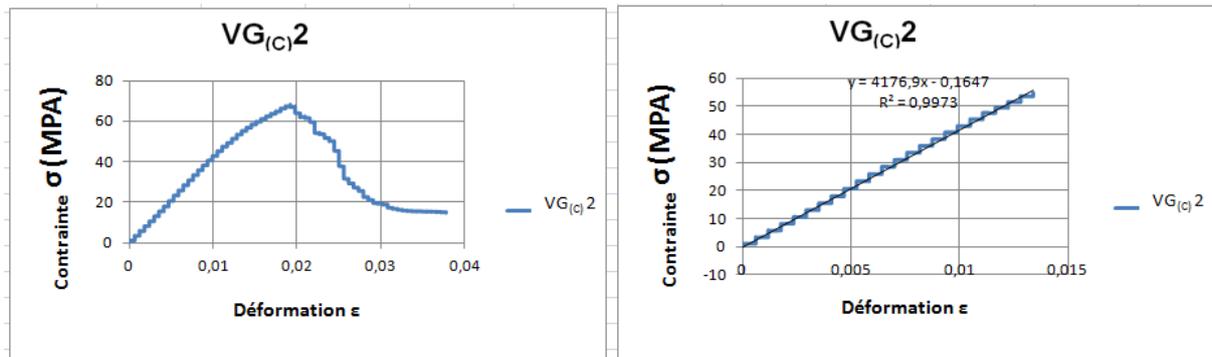


Fig V.34 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG_(C) 2 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
SGT _(A)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
SGT _(A) 1	15,33	5,46	86	5,57	316,7	11	49,54	23	86,81	4520
SGT _(A) 2	15,46	5,56	86	5,77	226,6	13	57,13	25	86,64	4270
SGT _(A) 3	15,16	5,4	86	7,41	283,8	9	40,36	31	81,23	4075
SGT _(A) 4	15,26	5,26	86	5,97	299,8	14	61,29	24	88,1	4570
SGT _(A) 5	15,16	5,1	86	6,76	291,1	12	57,48	27	93,16	4736
moyenne	15,274	5,356	86	6,296	283,6	11,8	54,06	26	87,18	4436,4
							(20,93)		(11,93)	(661)

Tableau V.9 : Caractéristiques mécaniques du « lot SGT_(A) » non vieillis en flexion

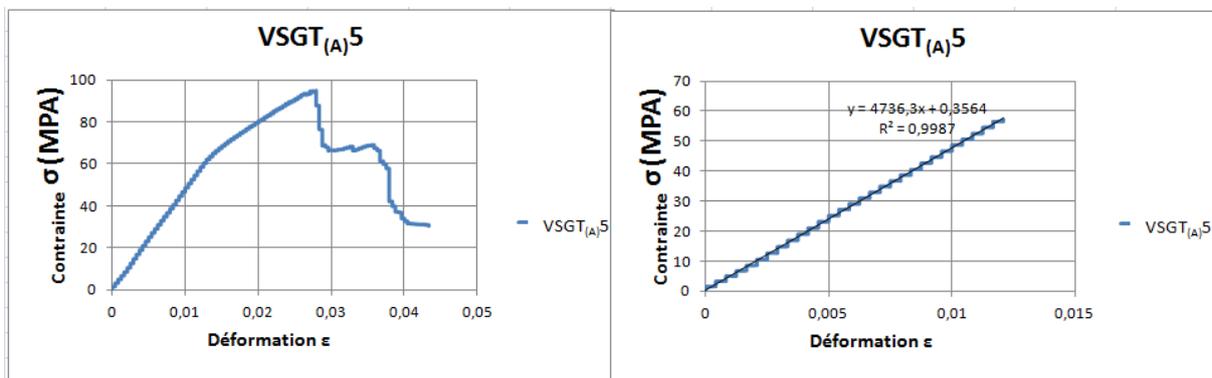


Fig V.35 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSGT_(A) 5 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
SGT _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
SGT _(B) 1	15,4	3,26	54	6,17	301,3	17	90,38	39	146,46	5100
SGT _(B) 2	15,36	3,2	54	4,80	245,8	15	88,32	27	127,7	6048
SGT _(B) 3	15,1	3,4	54	6,16	340,7	14	88,04	40	155,68	5884
SGT _(B) 4	15,3	3,1	54	7,57	240,8	14	73,6	45	131,24	5377
SGT _(B) 5	15,26	3,66	54	6,09	324,8	16	77,87	43	125,15	4625
moyenne	15,28	3,32	54	6,15	290,68	15,2	83,64 (16,78)	38,8	137,24 (30,53)	5406,8 (1423)

Tableau V.10 : Caractéristiques mécaniques du « lot SGT_(B) » non vieillis en flexion

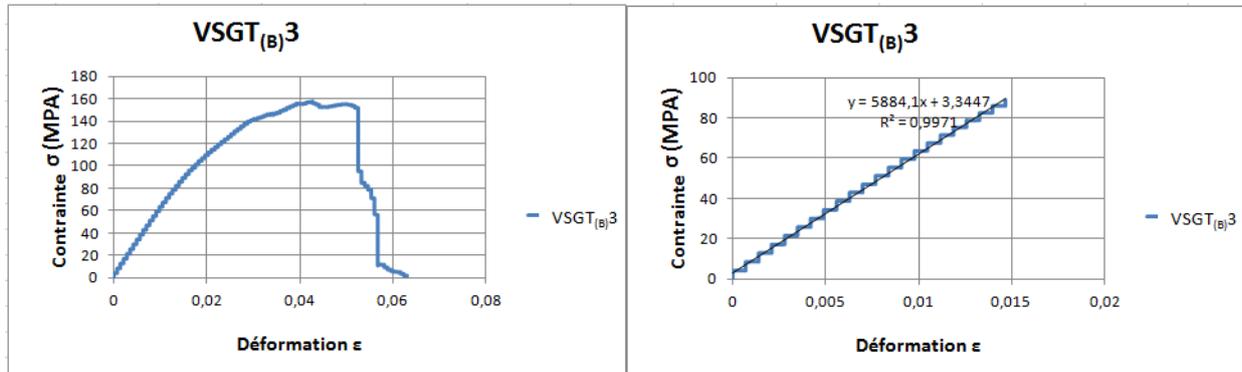


Fig V.36 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSGT_(B) 3 non vieilli

Lot VSG	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
VSG1	15,2	3,27	58	9,1	213,3	11	44,62	55	111,9	3956
VSG2	15,3	3,6	58	7,9	230,76	20	62,12	51	97,09	3111
VSG3	14,83	4,16	58	9,09	179,5	26	58,24	56,8	97,828	3551,2
VSG4	15,9	3,4	58	9,16	153,1	21	55,55	54,55	97,28	3411,7
VSG5	15,13	3,3	58	9,86	290,2	15	62	54,96	105,62	3914,4
Moyenne	15,272	3,546	58	9,022	213,372	18,6	56,5 (17,5)	54,46	101,94 (14,81)	3588,8 (845)

Tableau V.11 : Caractéristiques mécaniques du « lot VSG » non vieillis en flexion

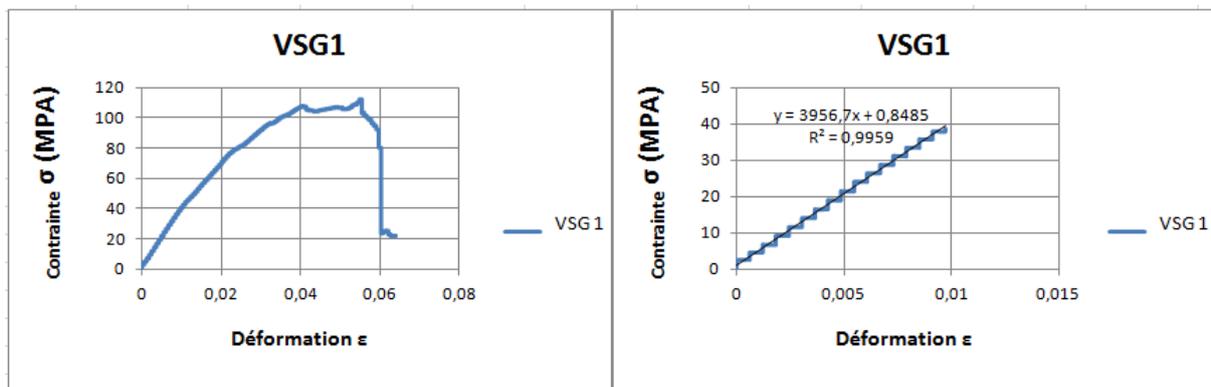


Fig V.37 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VSG1 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(A)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(A) 1	14,6	4,26	68	13,57	305	14	40,39	27	54,9	2738
RIG _(A) 2	14,9	3,8	68	18,34	150	16	33,54	89	70,12	2185
RIG _(A) 3	14,86	4,43	68	13,39	314,5	28	50,64	74	108,17	1846
RIG _(A) 4	14,86	4,26	68	11,16	251	26	49,37	59	94,59	2452
RIG _(A) 5	15,43	4,3	68	11,97	275	16	44,7	64	98,18	2700
moyenne	14,93	4,21	68	13,686	259,1	20	43,72 (17,1)	62,6 (53,27)	85,192 (892)	2384,2

Tableau V.12 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(A) » non vieillis en flexion

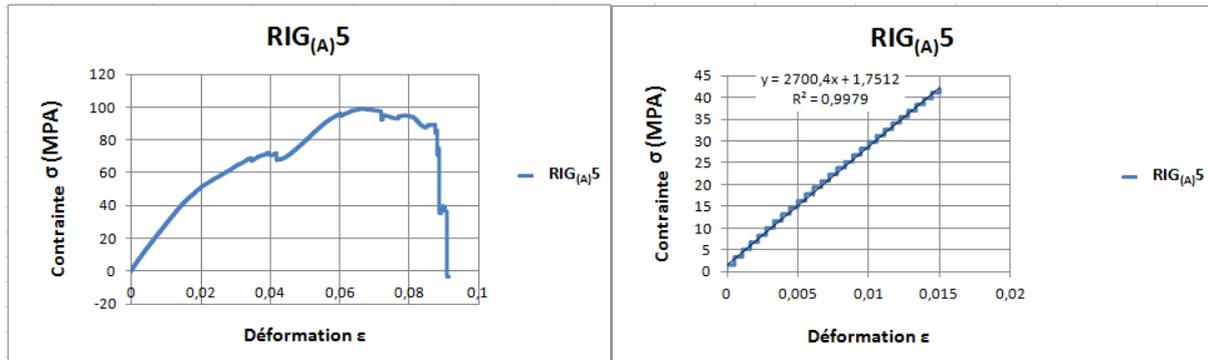


Fig V.38 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG_(A) 5 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(B) 1	15,16	4,5	80	5,07	147,4	10	33,90	24	50,02	3476
RIG _(B) 2	15,23	5,13	80	6	192,9	11	41,74	19	53,71	3961
RIG _(B) 3	15,4	5,13	80	4,4	205,8	9	24,99	14	31,28	2965
RIG _(B) 4	15,2	5,43	80	4,5	287,5	14	41,63	19	50,19	2984
RIG _(B) 5	15,23	4,5	80	4,7	124	11	40,15	19	52,22	3603
moyenne	15,244	4,938	80	4,934	191,52	11	36,48 (16,75)	19 (22,43)	47,48 (996)	3397,8

Tableau V.13 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(B) » non vieillis en flexion

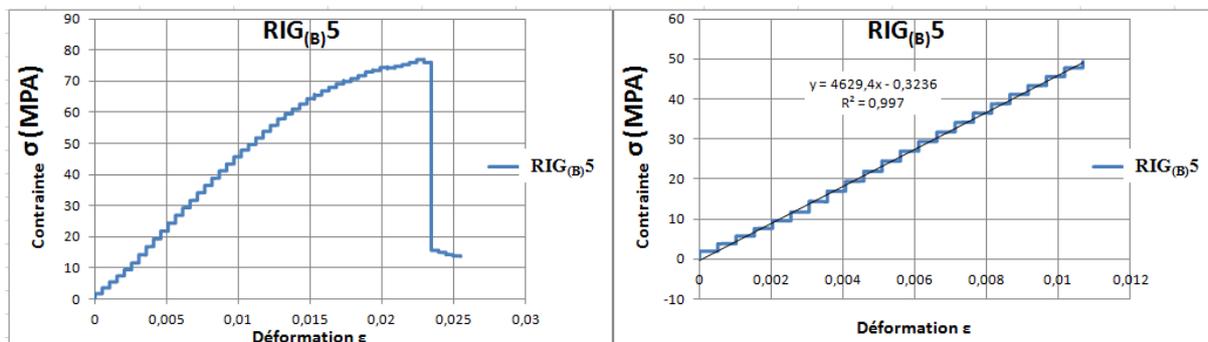


Fig V.39 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG_(B) 5 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(C)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(C) 1	14,9	5,93	96	23,81	179	12	37,6	89	49,18	3102
RIG _(C) 2	15,06	5,63	96	19,96	181,7	12	31,65	72	53,62	2591
RIG _(C) 3	14,76	5,96	96	18,48	162,5	13	30,28	71	43,73	2285
RIG _(C) 4	14,73	6,2	96	18,8	209,3	15	34,12	80	52,97	2305
RIG _(C) 5	14,86	6,2	96	15,8	146,18	14	34,95	61	36,05	2377
moyenne	14,862	5,984	96	19,37	175,736	13,2	33,72 (7,32)	74,6	47,11 (17,57)	2532,6 (817)

Tableau V.14 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(C) » non vieillis en flexion

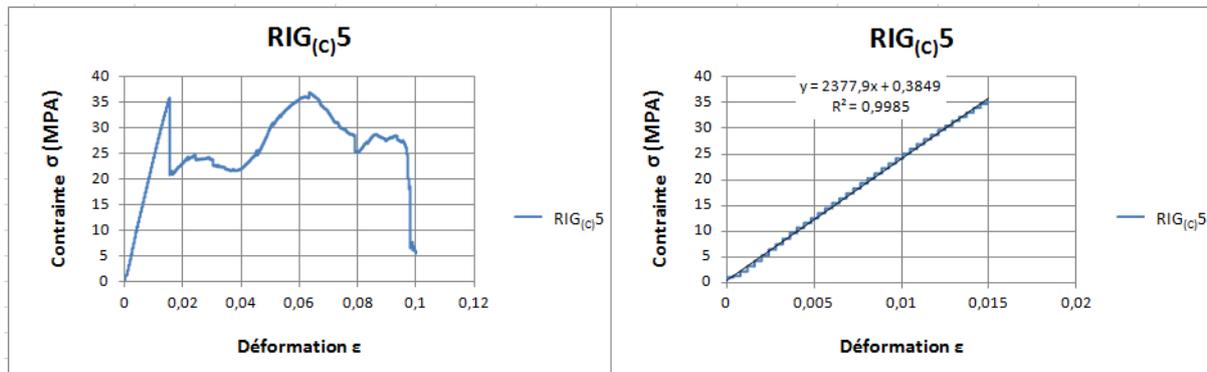


Fig V.40 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG_(C) 5 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(D)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(D) 1	15	4,63	72	12,02	236,6	24	51,75	63	79,26	2254
RIG _(D) 2	15,16	4,43	72	13,14	216,63	20	48,85	66	78,71	2882
RIG _(D) 3	14,26	4,53	72	11,22	178,99	20	46,42	56	64,96	2252
RIG _(D) 4	14,76	4,63	72	12,37	246,85	20	47,61	61	88,48	2297
RIG _(D) 5	15,13	4,36	72	12,58	239,99	18	48,41	60	88,89	2924
moyenne	14,862	4,516	72	12,266	223,812	20,4	48,60 (5,33)	61,2	80,06 (23,93)	2521,8 (672)

Tableau V.15 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(D) » non vieillis en flexion

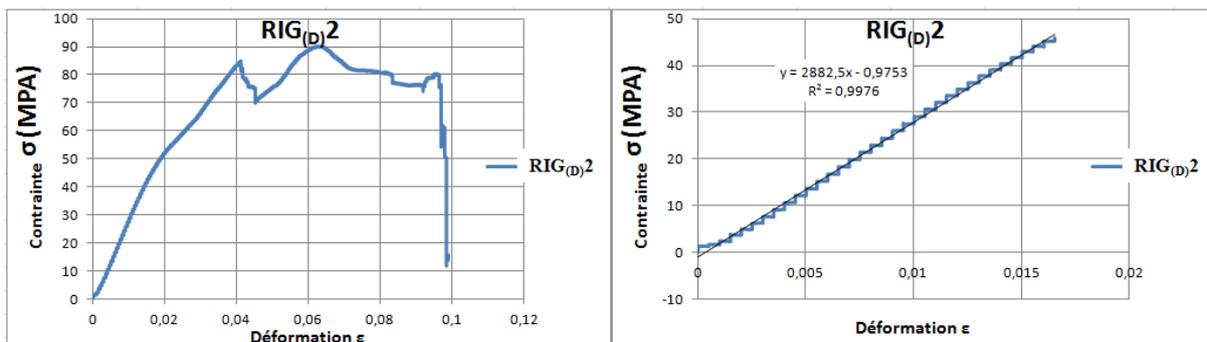


Fig V.41 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG_(D) 2 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(A)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(A) 1	14,46	5,53	90	12,99	390,6	12	41,16	51	101,6	3407
RIIG _(A) 2	14,76	5,4	90	13,55	463,4	12	60,80	36	135,75	5178
RIIG _(A) 3	14,56	5,73	90	10,57	395	12	42,76	66	109,09	3706
RIIG _(A) 4	14,6	5,46	90	11,44	412	18	61,90	46	120,73	3568
RIIG _(A) 5	14,56	5,53	90	13,3	370,6	12	42,01	44	84,43	3638
moyenne	14,588	5,53	90	12,37	406,32	13,2	49,72 (20,74)	48,6 (51,32)	110,32 (1771)	

Tableau V.16 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(A) » non vieillis en flexion

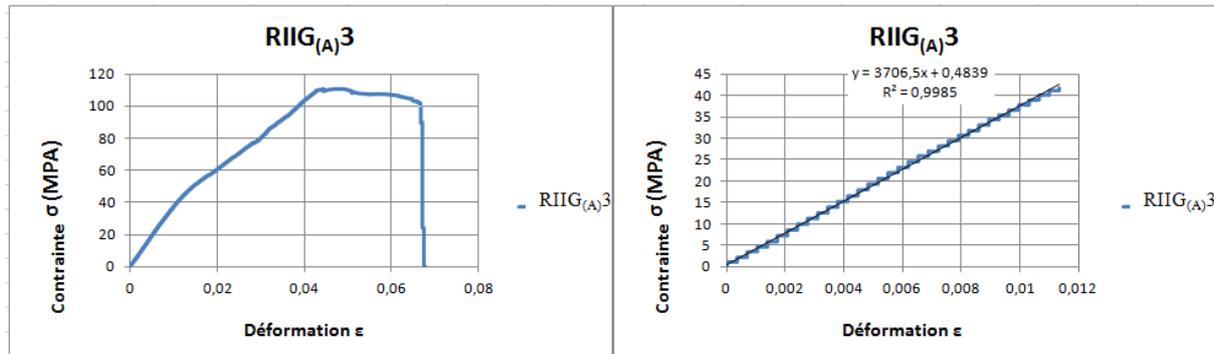


Fig V.42 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG_(A) 3 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(B) 1	15,16	5,8	96	4,95	154,2	8	29,37	18	43,54	3473
RIIG _(B) 2	14,73	5,96	96	5,43	201,8	9	39,38	19	63,23	4343
RIIG _(B) 3	14,76	6,13	96	5,75	254,3	10	43,49	22	65,3	4233
RIIG _(B) 4	14,8	6,83	96	8,09	194,8	10	31,45	29	57,47	3220
RIIG _(B) 5	14,96	6,06	96	5,23	234,9	9	35	19	50,23	3500
moyenne	14,882	6,156	96	5,89	208	9,2	35,73 (14,76)	21,4 (21,76)	55,95 (1123)	

Tableau V.17 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(B) » non vieillis en flexion

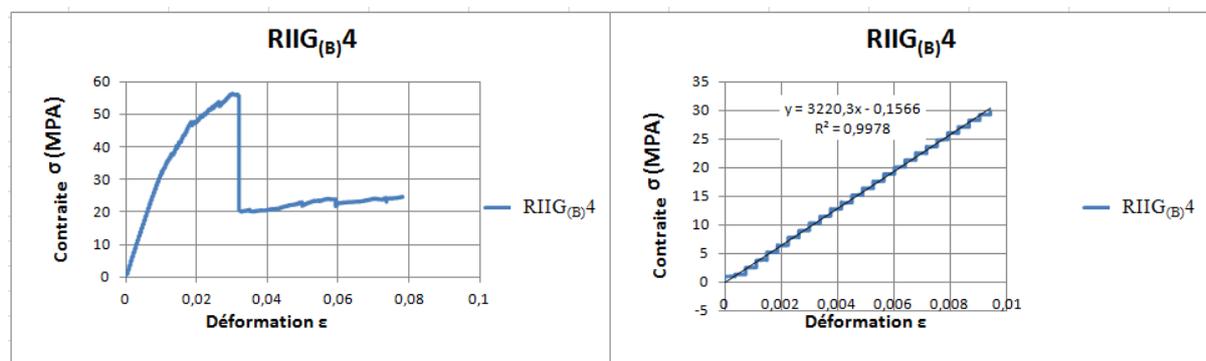


Fig V.43 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG_(B) 4 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(C)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(C) 1	14,93	5,8	98	1,68	55,8	5	15,99	5	15,99	2624
RIIG _(C) 2	14,36	6,23	98	2,43	88	9	23,19	9	23,19	2405
RIIG _(C) 3	14,96	5,6	2098	1,64	94,8	7	26,23	7	26,23	2893
RIIG _(C) 4	14,73	6,26	98	1,64	83	10	31,82	10	31,82	3522
RIIG _(C) 5	14,83	6,66	98	1,78	92	10	22,51	10	22,51	2121
moyenne	14,762	6,11	98	1,834	82,72	8,2	23,94 (15,83)	8,2	23,94 (15,83)	2713 (1401)

Tableau V.18 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(C) » non vieillis en flexion

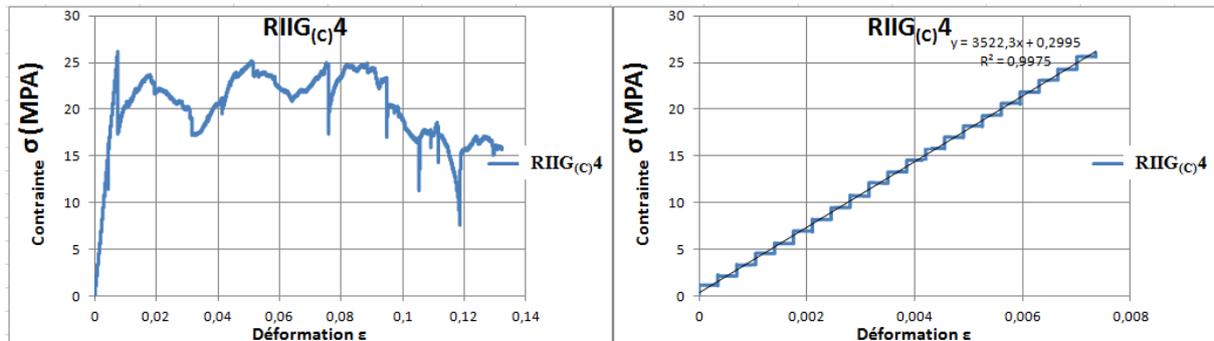


Fig V.44 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG_(C) 4 non vieilli

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(D)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(D) 1	14,66	6,36	100	13,87	409,8	20	69,34	54	116,86	3554
RIIG _(D) 2	15,1	6,43	100	14,31	571,6	15	77,45	54	138,63	5335
RIIG _(D) 3	15,76	5,73	100	19,35	361,6	20	70,56	44	107,89	3653
RIIG _(D) 4	14,66	6	100	13,08	426,9	16	63,48	46	122,93	4025
RIIG _(D) 5	14,8	6,46	100	11,79	349,3	16	61,76	55	110	3729
Moyenne	14,996	6,196	100	14,48	423,84	17,4	68,51 (15.69)	50,6	119,26 (30.74)	4059,2 (1781)

Tableau V.19 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(D) » non vieillis en flexion

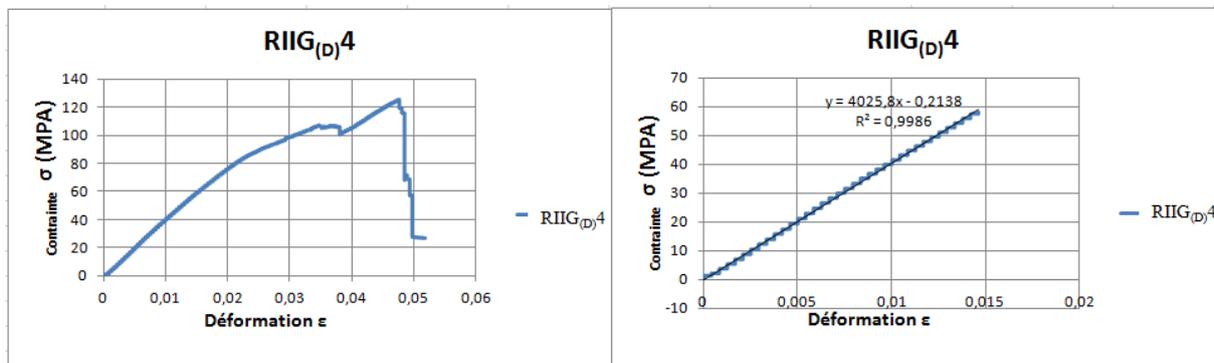
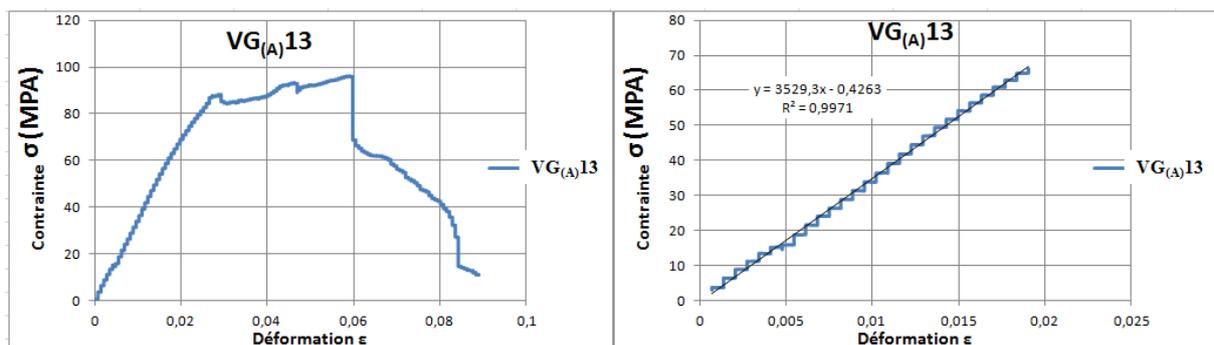


Fig V.45 : Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIIG_(D) 4 non vieilli

❖ Vieillessement dans l'eau distillée (douce)

Lot VG _(A)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
VG _(A) 11	15,06	3,63	60	9,9	261,11	19	63,99	54	118,15	3365
VG _(A) 12	15,11	3,6	60	8,1	215,67	17	64,39	48	99,12	3758
VG _(A) 13	15,23	4,08	60	8,74	270,02	17	62,23	58	95,91	3529
VG _(A) 14	15,36	3,98	60	6,66	243,98	19	63,52	43	90,24	3466
VG _(A) 15	15,23	3,44	60	7,72	244,57	18	62,59	55	122,13	3502
moyenne	15,198	3,746	60	8,224	247,07	18	63,34 (2,16)	51,6 (31,89)	105,11 (393)	3522,4

Tableau V.20 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG_(A) » vieillis dans l'eau distillée



FigV.46: Evolution contrainte / déformation de l'échantillon VG_(A)13 vieilli dans l'eau douce

Lot RIG _(A)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIG _(A) 11	15,3	4,78	72	9	304	22	65,6	50	93,97	3054
RIG _(A) 12	14,9	4,83	72	10,9	372,86	16	53,8	61	115,84	3387
RIG _(A) 13	15,33	4,26	72	10,5	275,69	14	44,74	51	107,23	3925
RIG _(A) 14	14,33	4,41	72	11,04	306	15	59,2	56	118,8	4026
RIG _(A) 15	15,2	4,23	72	11,53	246	20	67,3	56	97,78	3532
moyenne	15,012	4,502	72	10,594	300,91	17,4	58,128	54,8	106,724	3586,8

Tableau V.21 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(A) » vieillis dans l'eau distillée

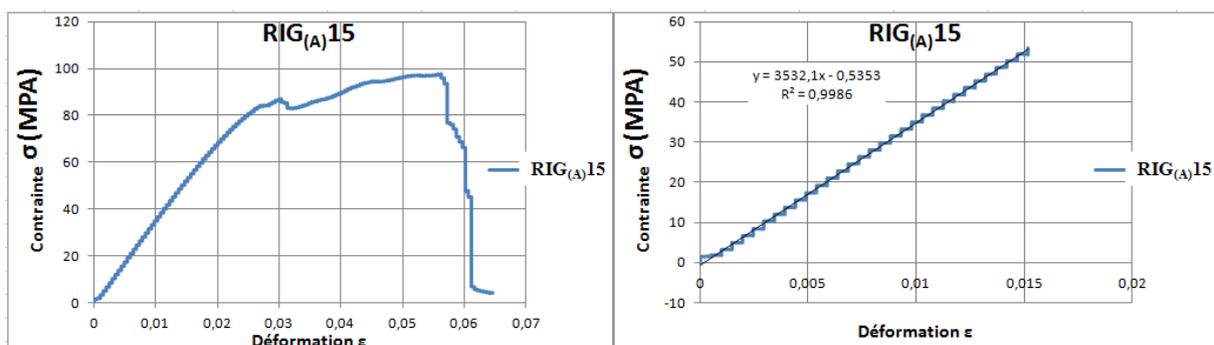


Fig V.47: Evolution contrainte / déformation de l'échantillon RIG_(A)15 vieilli dans l'eau douce.

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(B) 11	14,88	4,98	84	4,63	224,16	11	58,4	19	76,51	5513
RIG _(B) 12	15,4	5,1	84	4,16	252,7	11	60,66	18	79,49	5700
RIG _(B) 13	15,2	5,35	84	3,62	215	10	47,16	16	62,28	5147
RIG _(B) 14	15,3	5,5	84	3,33	268,7	14	69,94	15	73,16	5052,6
RIG _(B) 15	15,25	5,23	84	4,09	268	10	52,89	18	78,18	5918,9
moyenne	15,206	5,232	84	3,966	245,712	11,2	57,81 (22,78)	17,2 (17,21)	73,92 (866,3)	5495,5

Tableau V.22 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(B) » vieillis dans l'eau distillée

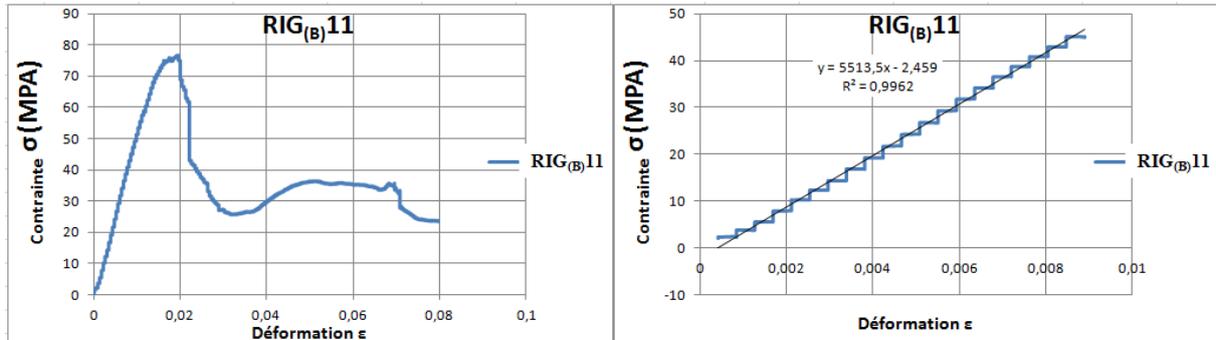


Fig V.48: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG_(B)11 vieilli dans l'eau douce

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(D)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(D) 11	15,14	4,3	72	11,7	218,3	15	41,47	58	84,22	2779
RIG _(D) 12	15	4,03	72	11,71	219,3	27	71,14	54	97,26	2262
RIG _(D) 13	15,3	4,2	72	11,29	221,23	21	55,21	54	88,56	2804
RIG _(D) 14	14,6	4,96	72	13,12	271,5	27	61,40	72	84,08	2340
RIG _(D) 15	15	4,8	72	12,11	288	26	61,78	67	90,03	2320
moyenne	15,008	4,458	72	11,986	243,666	23,2	58,2 (29,67)	61 (13,18)	88,83 (542)	2505,4

Tableau V.23 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(D) » vieillis dans l'eau distillée

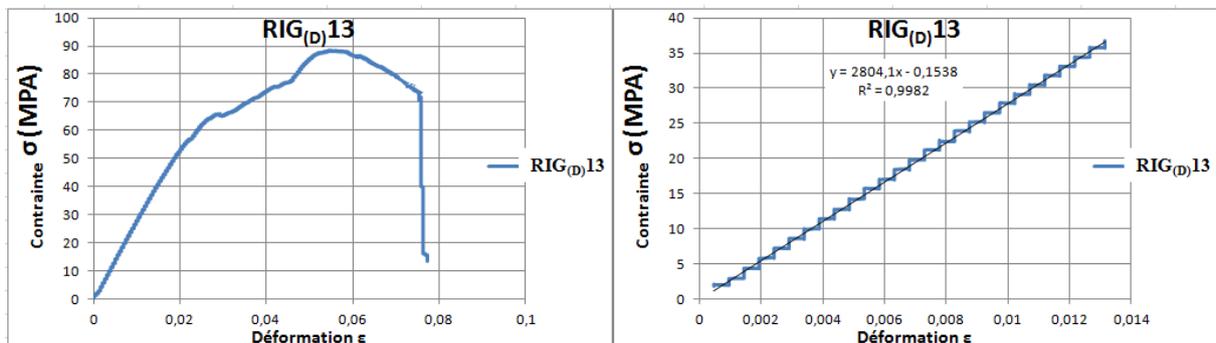


Fig V.49: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG_(D)13 vieilli dans l'eau distillée

Lot RIIG _(A)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIIG _(A) 11	14,9	5,3	86	10,42	337,7	18	68,06	40	101,79	2803
RIIG _(A) 12	14,45	5,4	86	11,72	398,2	10	41,99	48	120,18	4037
RIIG _(A) 13	14,5	5,08	86	10,14	344,6	12	50,9	40	116,68	4577
RIIG _(A) 14	14,55	5,4	86	11,43	364,5	16	56,5	48	109,8	3475
RIIG _(A) 15	14,2	5,8	86	9,4	393,8	20	74,06	44	106,34	3765
moyenne	14,52	5,396	86	10,62	367,7	15,2	58,30 (32,07)	44	110,95 (18,39)	3741,2 (1774)

Tableau V.24 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(A) » vieillis dans l'eau distillée

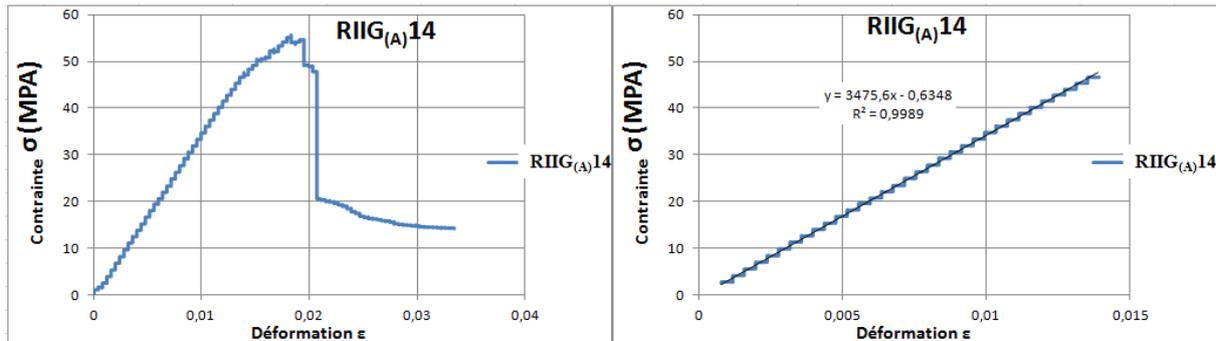


Fig V.50: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG_(A)14 vieilli dans l'eau douce

Lot RIIG _(B)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIIG _(B) 11	14,8	5,28	92	6,48	211	10	37,99	23	68,44	4671
RIIG _(B) 12	15,03	5,73	92	4,5	160	13	38,99	17	46,35	3050
RIIG _(B) 13	14	5,9	92	5,33	209,4	11	45,12	21	58,85	4026
RIIG _(B) 14	14,5	5,73	92	6,4	235	13	49,13	25	67,62	3798
RIIG _(B) 15	15,05	5,9	92	4,5	203,6	12	41,66	18	53,62	3383
Moyenne	14,676	5,708	92	5,442	203,8	11,8	42,57 (11,14)	20,8	58,97 (22,09)	3786 (1621)

Tableau V.25 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(B) » vieillis dans l'eau distillée

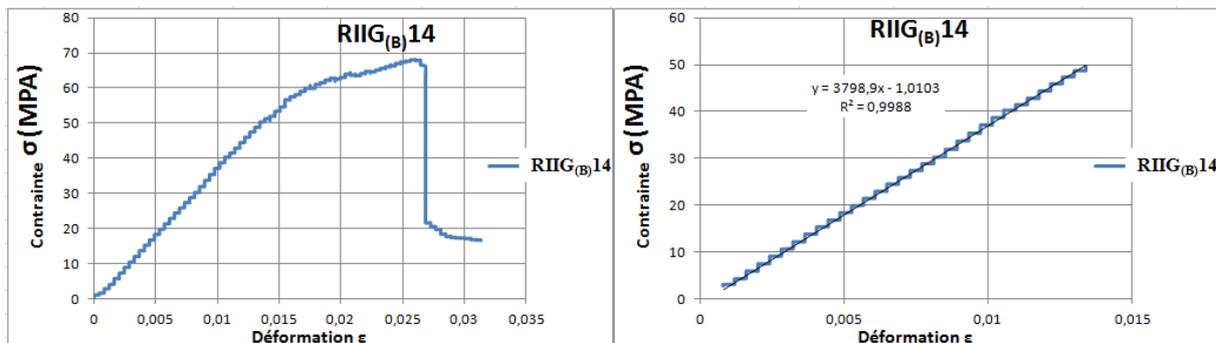


Fig V.51: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG_(B)14 vieilli dans l'eau douce

Lot RIIG _(D)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIIG _(D) 11	14,9	5,93	92	11,13	310	15	43,45	46	81,75	2800
RIIG _(D) 12	14,2	5,75	92	8,28	244	13	39,84	34	71,49	3424
RIIG _(D) 13	14,6	6,1	92	11,08	425	12	41,54	47	107,66	3622
RIIG _(D) 14	15,1	5,6	92	4,66	190	13	44,45	17	54,28	3454
RIIG _(D) 15	15	5,65	92	14,37	365	11	35,27	56	104,56	1814
Moyenne	14,76	5,806	92	9,904	306,8	12,8	40,91 (9,18)	40	83,94 (53,38)	3031,6 (1808)

Tableau V.26: Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(D) » vieillis dans l'eau distillée

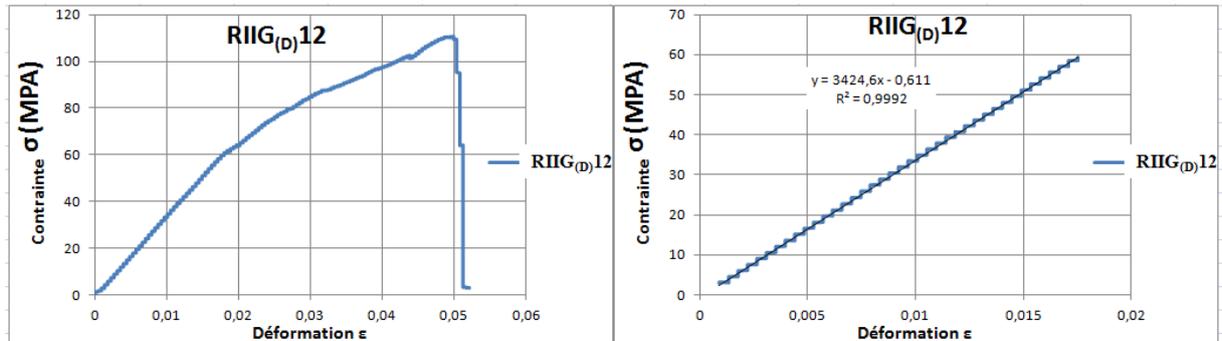


Fig V.52: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG_(D)12 vieilli dans l'eau douce

❖ Vieillessement dans l'eau de mer (salinée)

Lot VG _(A)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
VG _(A) 16	15,11	3,76	60	9,71	262	22	74,63	60	110,46	3472
VG _(A) 17	14,8	3,63	60	8,09	242	13	49,91	48	112	3721
VG _(A) 18	15,1	4	60	6,8	262	17	59,59	45	97,67	3552
VG _(A) 19	15,1	3,6	60	8,6	243,22	21	67,07	50	111	3310
VG _(A) 20	15,1	3,4	60	8,18	235,6	15	60,08	46	121,5	3843
moyenne	15,042	3,678	60	8,276	248,964	17,6	62,25 (24.72)	49,8	110,52 (23.83)	3579,6 (533)

Tableau V.27 : Caractéristiques mécaniques du « lot VG_(A) » vieillis dans l'eau de mer

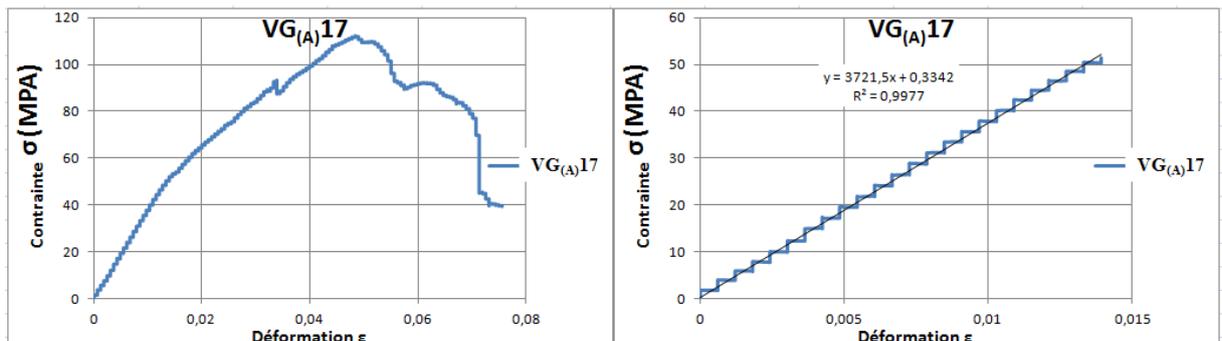


Fig V.53: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon VG_(A)17 vieilli dans l'eau de mer

Lot RIG _(A)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIG _(A) 16	14,7	4,43	72	10,99	269,5	18	58,85	55	100,89	3472
RIG _(A) 17	15,23	4,86	72	8,52	367	14	66,22	37	110,2	4590
RIG _(A) 18	15,1	4,5	72	10,2	336	24	83,33	53	118,69	3463
RIG _(A) 19	15	4,26	72	8,8	386	17	80,35	43	153,4	4558
RIG _(A) 20	15,63	4,6	72	6,98	326	22	79,94	36	106,53	3563
moyenne	15,132	4,53	72	9,098	336,9	19	73,73 (24.48)	44,8	117,94 (52.51)	3929,2 (1127)

Tableau V.28 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(A) » vieillis dans l'eau de mer

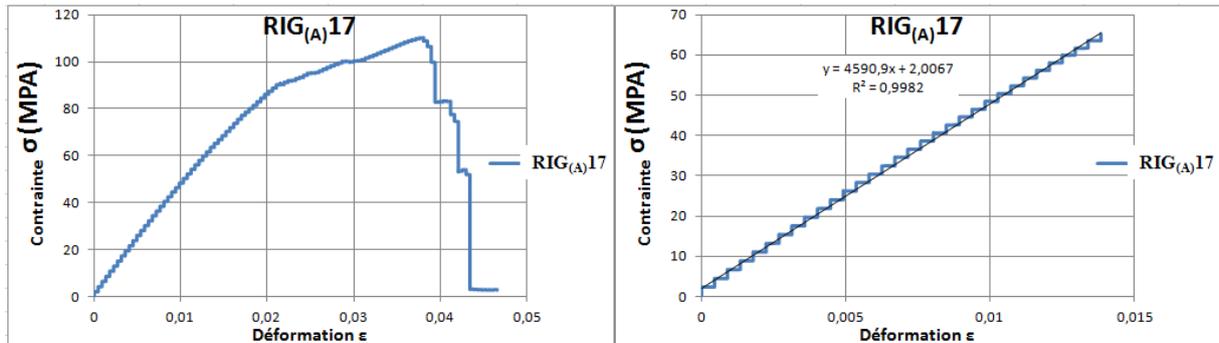


Fig V.54: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG_(A)17 vieilli dans l'eau de mer

Lot RIG _(B)	B (mm)	h (mm)	l (mm)	f _r (mm)	P _r (N)	ε _e 10 ⁻³	σ _e (MPa)	ε _r 10 ⁻³	σ _r (MPa)	E (MPa)
RIG _(B) 16	15,26	4,8	70	4,11	238,4	11	45,22	24	70,26	4090
RIG _(B) 17	14,94	4,66	70	4,43	178	13	38,63	23	55,9	3003
RIG _(B) 18	14,46	4,83	70	3,84	190	12	41,71	20	58	3453
RIG _(B) 19	15,66	4,5	70	5,5	170	12	38,31	28	55,6	3185
RIG _(B)	14,90	4,66	70	4,11	171	12	38,05	23	54,72	3012
moyenne	15,044	4,69	70	4,398	189,48	12	40,38 (7.17)	23,6	58,89 (15.54)	3348,6 (1087)

Tableau V.29 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(B) » vieillis dans l'eau de mer

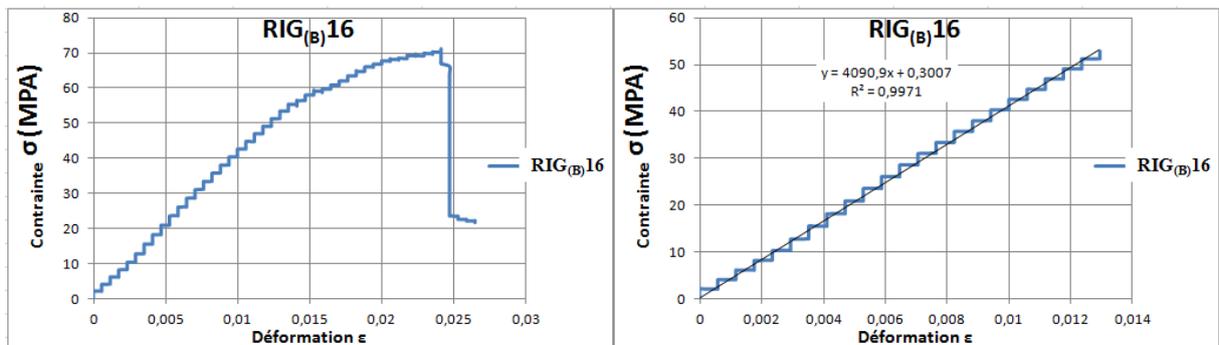


Fig V.55: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG_(B)16 vieilli dans l'eau de mer

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIG _(D)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIG _(D) 16	14,4	5	74	10,67	272,93	14	37,9	52	82,15	2557
RIG _(D) 17	14,7	4,73	74	13,2	227,83	19	49,22	66	76,72	2530
RIG _(D) 18	14,2	5,06	74	13	258,98	28	58,4	75	78,08	2127
RIG _(D) 19	14,5	4,56	74	10,48	212,24	13	36,06	49	76,06	2502
RIG _(D) 20	14,2	4	74	8,17	146	19	41,57	35	65,82	2180
moyenne	14,4	4,67	74	11,104	223,596	18,6	44,63 (22.34)	55,4 (16.33)	75,76 (430)	2370

Tableau V.30 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIG_(D) » vieillis dans l'eau de mer

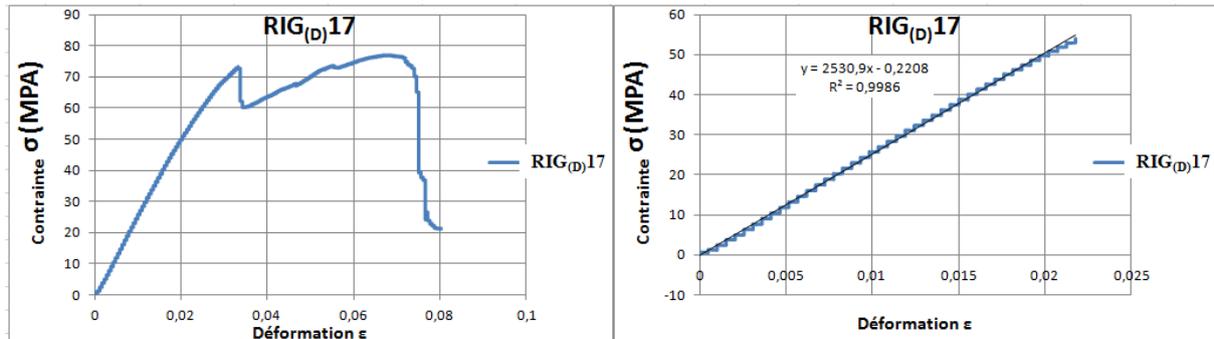


Fig V.56: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIG_(D)17 vieilli dans l'eau de mer

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(A)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(A) 16	15	6,6	100	9,5	351,79	17	49,84	36	80,02	2995
RIIG _(A) 17	15,1	6,6	100	13,76	419	19	55,6	52	95,03	3030
RIIG _(A) 18	15	6,5	100	9,99	428,5	10	35,39	38	99,6	3322
RIIG _(A) 19	14,6	6,1	100	14,4	337,9	13	44,66	51	91	3382
RIIG _(A) 20	15	6,6	100	12,48	401,8	14	48,47	48	91,66	3337
moyenne	14,94	6,48	100	12,026	387,798	14,6	46,79 (20.21)	45 (19.58)	91,46 (387)	3213,2

Tableau V.31 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(A) » vieillis dans l'eau de mer

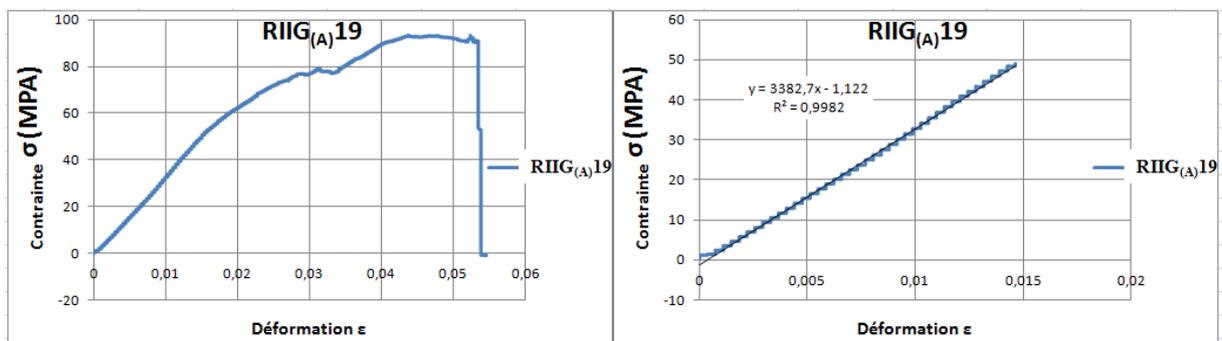
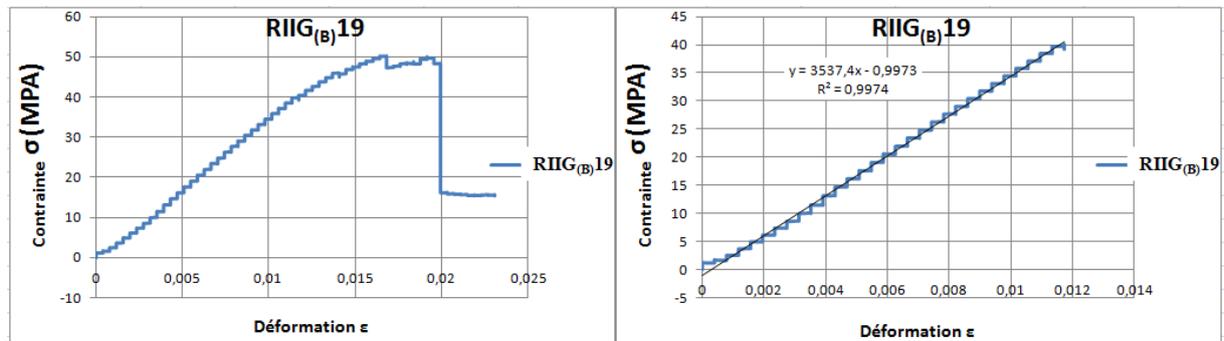


Fig V.57: Evolution contrainte/déformation de l'échantillon RIIG_(A)19 vieilli dans l'eau de mer

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(B)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(B) 16	15,1	5,86	96	4,41	164,7	8	29,83	16	44,40	3456
RIIG _(B) 17	15,3	6,2	96	5,15	268,26	11	47,85	18	64,22	4172
RIIG _(B) 18	15,2	6,03	96	5,18	223	13	45,46	18	55,92	3588
RIIG _(B) 19	15,2	6	96	4,3	190,54	10	37,09	16	49,44	3537
RIIG _(B) 20	14,6	5,8	96	5,39	188,8	14	47,33	18	54,10	3295
moyenne	15,08	5,978	96	4,886	207,06	11,2	41,51 (18.02)	17,2 (19.82)	53,61 (877)	3603,6

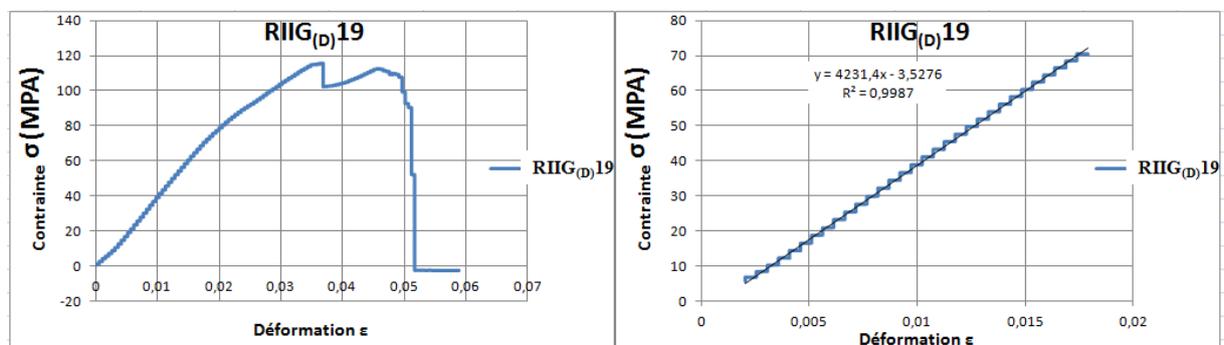
Tableau V.32 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(B) » vieillis dans l’eau de mer



FigV.58: Evolution contrainte/déformation de l’échantillon RIIG_(B)19 vieilli dans l’eau de mer

Lot	B	h	l	f _r	P _r	ε _e	σ _e	ε _r	σ _r	E
RIIG _(D)	mm	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	10 ⁻³	(MPa)	10 ⁻³	(MPa)	(MPa)
RIIG _(D) 16	14,66	4,83	80	9,05	234,85	13	49,56	39	81,58	3735
RIIG _(D) 17	14,6	5,3	80	9,48	278,8	16	68,05	45	108,5	4073
RIIG _(D) 18	14,9	4,76	80	11,38	384	10	45,9	49	134,66	4785
RIIG _(D) 19	14,76	5,46	80	7,19	424,46	15	60,76	35	114,85	4231
RIIG _(D) 20	15,3	4,4	80	12,45	331,7	17	70,70	51	130,02	4075
moyenne	14,844	4,95	80	9,91	330,762	14,2	58,99 (24.8)	43,8 (53.08)	113,92 (1050)	4179,8

Tableau V.33 : Caractéristiques mécaniques du « lot RIIG_(D) » vieillis dans l’eau de mer



FigV.59: Evolution contrainte/déformation de l’échantillon RIIG_(D)19 vieilli dans l’eau de mer

❖ Analyse et comparaison des résultats de flexion trois points

Toutes les éprouvettes présentent un comportement similaire pour le même lot avec une dispersion des caractéristiques mécaniques, ceci est dû principalement à l'existence de défauts (bulles d'air) et au procédé d'obtention des matériaux (moulage au contact).

Nous relevons selon les courbes contrainte déformation que la majorité des lots présentent un comportement ductile, mise à part les lots RIGC et RIIGC (illustrés par les figure V.40 et figure V.44) qui présentent un comportement fragile.

Au cours de ces essais, nous avons remarqué deux modes de rupture :

- 1) Traction/délamination : où nous avons entendu des craques avant la rupture totale des échantillons, qui correspondent en premier lieu à la rupture de la matrice suivi de la décohésion fibre matrice, délamination inter plis, puis la rupture des fibres (observé sur les lots contenant les recyclés: RIGA, RIGB, RIGC, RIGD, RIIGA, RIIGB, RIIGC, RIIGD).
- 2) Traction : Nous avons obtenu des ruptures en traction (Mode I) pour tous les lots vierges.

Les résultats obtenus pour la repense à la problématique posée, concernant le besoin de l'entreprise à défaut de rupture de stock en fibres mat 450 et taffetas 800, sont présentés dans la figure suivante :

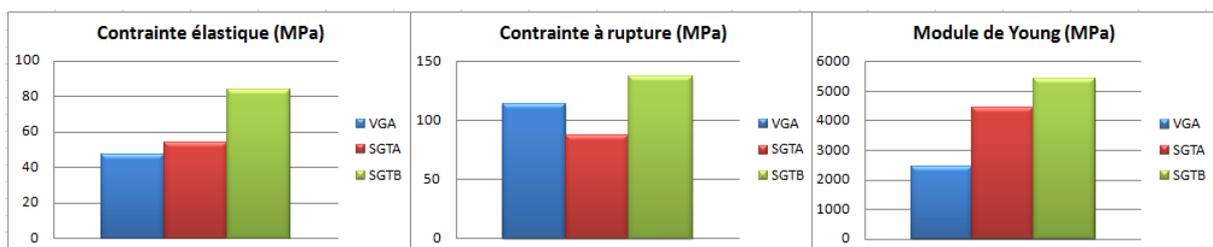


Fig V.60 : Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots VGA, SGTA et SGTB

La figure V.60 montre que les modèles proposés offrent une opportunité pour la problématique posée au départ. Où, le SGTB présente des caractéristiques mécaniques meilleures que le matériau de référence (VGA). Par contre, le SGTA présente une légère réduction des contraintes élastique et rupture, et on constate aussi une augmentation de l'épaisseur à plus de 50%.

Concernant le point qui met en évidence l'importance des positions des plis, nous allons présenter les résultats obtenus dans ce qui suit :

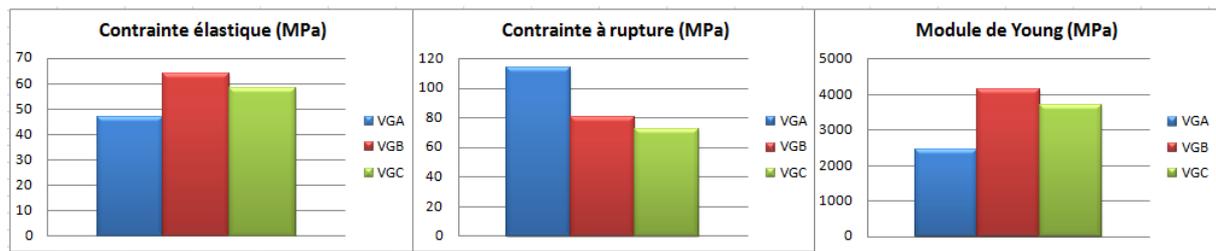


Fig V.61 : Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots VGA, VGB et VGC

Sur la figure V.61, nous constatons un gain en contrainte élastique et en module de Young, et une diminution de la contrainte à rupture pour les deux lots (VGC et VGB) par rapport au lot de référence VGA. Les figures V.33 et V.34 montrent un comportement presque fragile ce qui n'est pas intéressant, d'où l'intérêt de respecter la disposition choisie par l'entreprise (VGA).

Passant maintenant aux lots contenant les recyclés, les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.62 ;

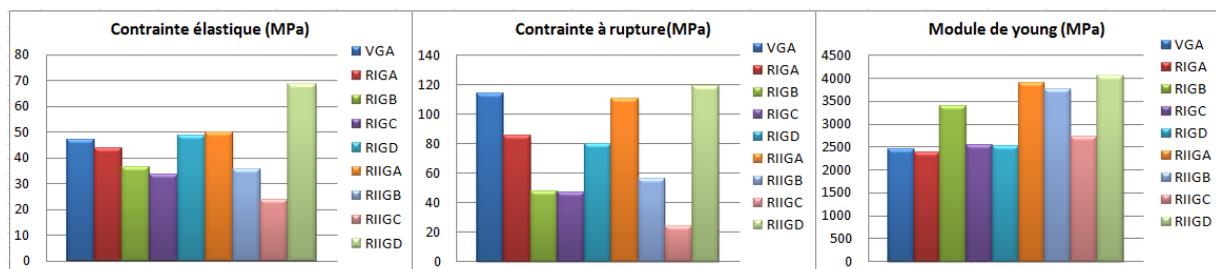


Fig V.62 : Histogrammes des résultats obtenus pour les moyennes des lots vierge, recyclés RI et recyclés RII

Sur la base de ces résultats :

- Nous avons pu illustrer, l'augmentation des modules de Young (d'élasticité) pour les lots RIGB, RIIGA, RIIGB et RIIGD, de la contrainte élastique pour le lot RIIGD et de la contrainte à rupture .pour les lots RIIGA et RIIGD.
- Les lots RIGC, RIIGC présentent un comportement fragile (figure V.40 et figure V.44), de plus les caractéristiques mécaniques sont dégradées. C'est pour ces raisons que ces lots ont été exclus de la suite de l'étude (vieillessement).

- La position plus optimale pour les deux recyclés est représentée par les lots RIGD et RIIGD (où les recyclés sont positionnés dans la première couche après le gel-coat, figure V.63).

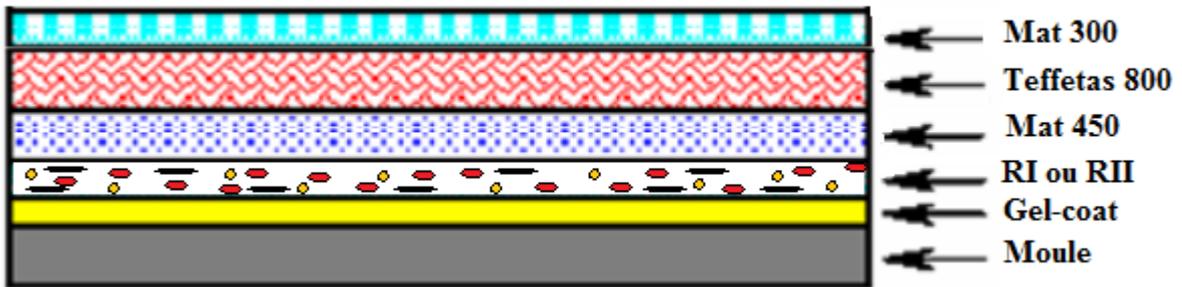


Fig V.63 : La position optimale des recyclés RI et RII

Pour ce qui est des évolutions des caractéristiques mécaniques (contraintes élastiques, contraintes à rupture et module de Young) des composites, avant et après immersion dans les milieux agressifs (l'eau de mer et l'eau distillée), sont illustrées sur les figures suivantes ;

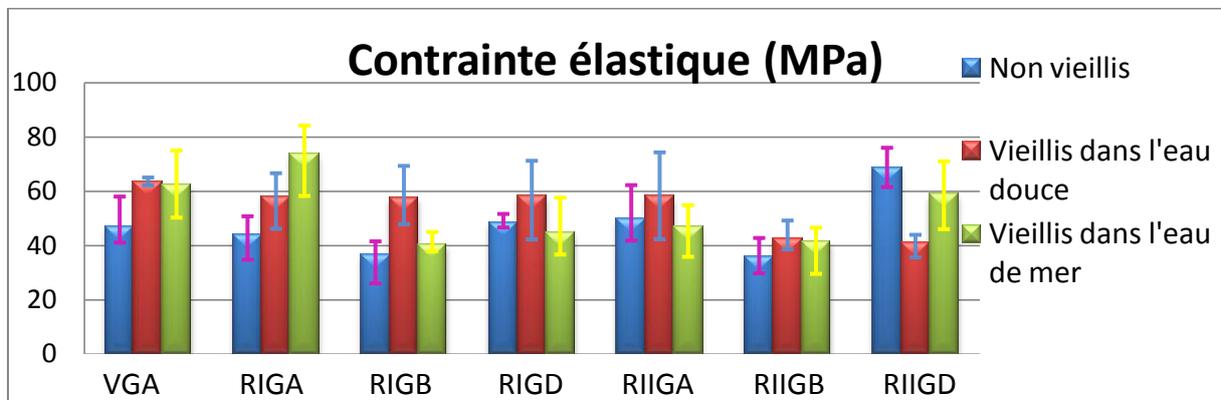


Fig V.64 : Histogrammes des évolutions de la contrainte élastique pour différents lots avant et après vieillissement

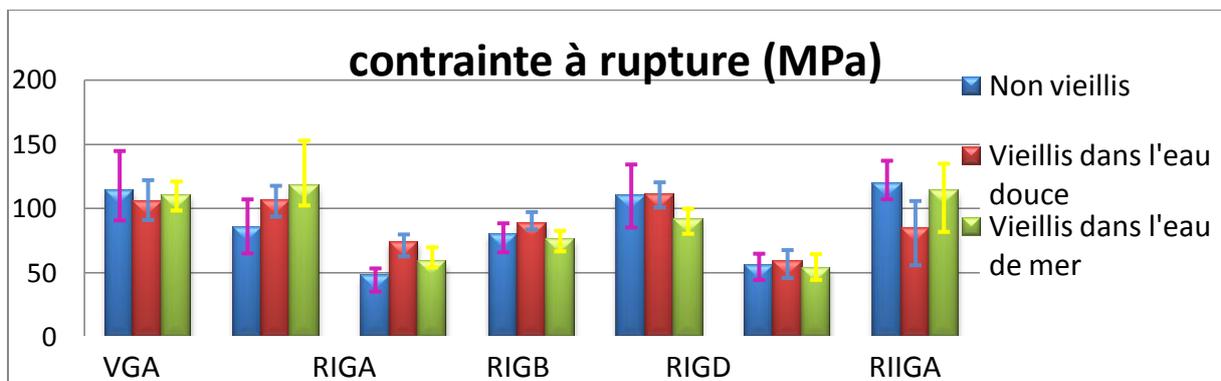


Fig V.65 : Histogrammes des évolutions de la contrainte à rupture pour différents lots avant et après vieillissement

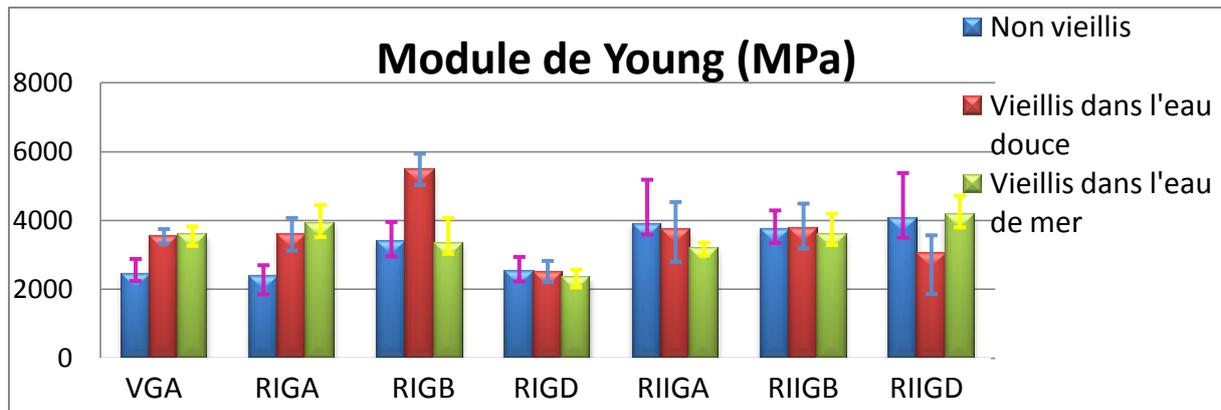


Fig V.66 : Histogrammes des évolutions du module de Young pour différents lots avant et après vieillissement

Pour la plupart des lots nous remarquons une grande dispersion des résultats qui est due au procédé manuel d'élaboration, et nous constatons aussi pour certains lots une légère dégradation des caractéristiques mécaniques après vieillissement. En revanche, pour les lots contenant du recyclé, nous constatons une dispersion des résultats.

V.6 Essai DMA

La caractérisation mécanique dynamique de nos échantillons passe par une analyse DMTA (Dynamic Thermal Mechanical Analyser) sur une machine DMA50 issue de 01dB Metravib. Le principe est décrit dans le paragraphe IV.6.3.

L'analyse DMA du composite $VG_{(A)}$ a été effectuée sur des éprouvettes de taille 27.48x3.4x3.1mm dans la gamme de température de 25 à 200°C. Nous avons travaillé à des fréquences différentes de 0.1 à 30 Hz, sur chacune des quelles un balayage de température est pratiqué.

La figure V.67.a et V.67.b présente le module de stockage et le facteur de perte en fonction de la température pour les différentes fréquences. Sur la courbe V.67.c, on constate que le module de stockage diminue de 8400 MPa à 450 MPa entre la température ambiante et 200°C. Cette baisse de module est associée à un maximum du facteur de perte, où la relaxation mécanique principale liée à la transition vitreuse de $VG_{(A)}$ à 85,85°C au maximum du facteur de perte.

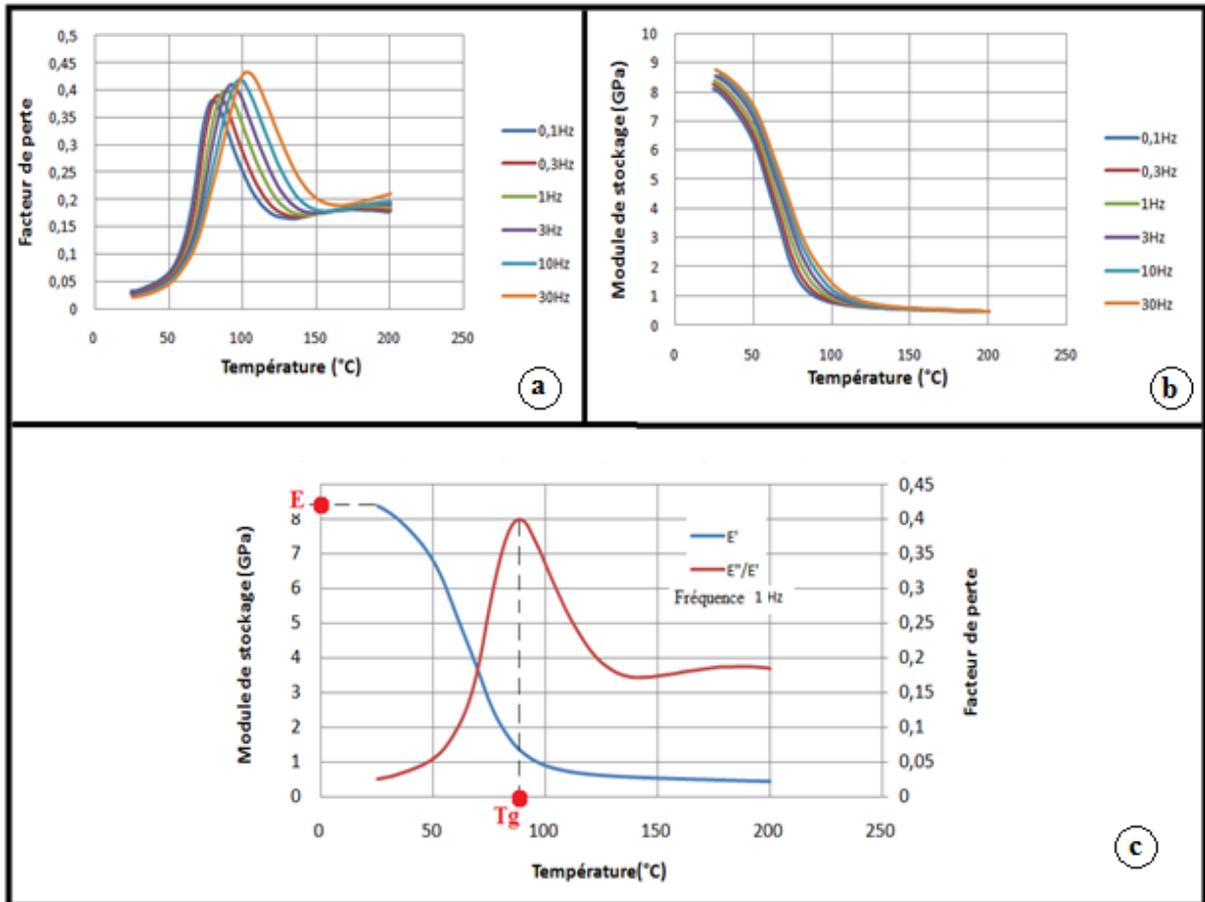


Fig V.67 : Courbes DMA: a) Facteur de perte VS température, b) Module de stockage VS température, c) Facteur de perte et le module de stockage à 1Hz VS température

V.7 Essai de microdureté

La microdureté a été définie comme résistance d'un matériau à la pénétration permanente par un autre matériau plus dur. La mesure est faite auprès de la dimension de l'empreinte laissée (surface ou profondeur) après que la force d'essai ait cessé. La connaissance de la valeur de la microdureté nous permet d'accéder aux caractéristiques mécaniques du matériau, ainsi que de prévoir son comportement à l'usure lors d'un contact avec d'autres matériaux.

Les tests de microdureté ont été réalisés sur un appareil semi automatique de type ZWICK ROELL ZHV (figure V.30). Ce microduremètre est constitué d'un microscope permettant d'avoir une image agrandie à 400 fois et d'un système d'indentation. Le pénétrateur utilisé est en diamant de forme pyramidale (Knoop) à base rectangulaire avec un angle de $172^{\circ}30'$ entre deux faces opposées et 130° pour les deux autres faces. Une fois les paramètres introduits dans le programme (valeur de la charge tel que Les charges appliquées sont inférieures à

1kgf) la phase à indenter est localisée est ramenée en un point connu de la règlette (deux droites superposées). En actionnant l'indentation, le pénétrateur est déplacé de sorte à indenter la phase ciblée laisse une empreinte dont la taille est comprise entre 0.01 et 0.1mm ($D=7d$). La charge est appliquée pendant 20 seconds puis retirée automatiquement. Le microscope se repositionne sur l'empreinte et permet de mesurer, par déplacement des deux droites, les deux diagonales de l'empreinte. L'appareil affiche les mesures effectuées et le programme calcul alors la valeur de la microdureté correspondante.

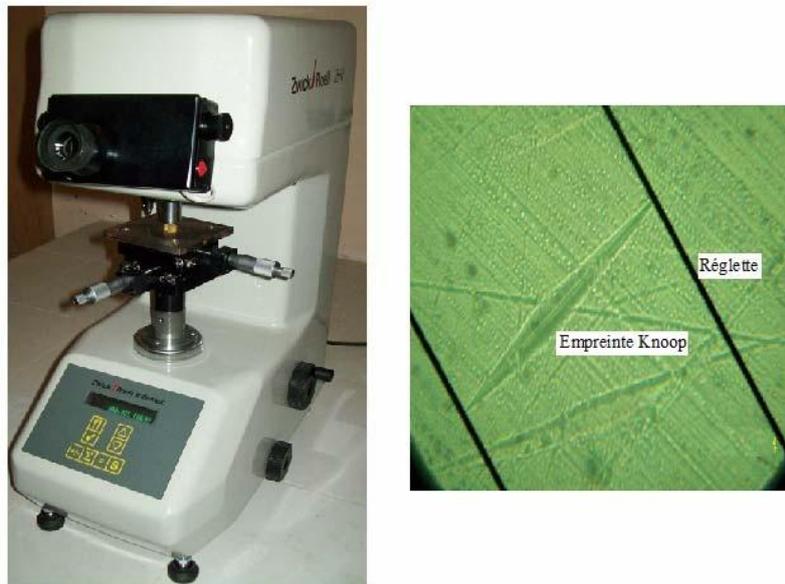


Fig V.68 : Duromètre et empreinte Knoop

- **Résultats obtenus**

Après avoir appliqué une charge de 0,025 Kgf à l'aide de microduromètre sur différents échantillons, nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau V.34.

Lots		Test 1	Test 2	Test 3	Moy.
VGA	d (μm)	136,9	136,5	138,5	137,3
	HK	19	19	19	19
RIGA	d	128,3	132,1	138,1	132,8
	HK	22	20	19	20,33
RIIGA	d	128	108,3	94	110,1
	HK	22	30	40	30,66
RIGB	d	145,5	115,8	148,2	136,5
	HK	17	27	16	20
RIIGB	d	130,8	129,7	121,9	127,4
	HK	21	21	24	22
RIGC	d	138,9	136	135,2	136,7
	HK	18	19	19	18,66
RIIGC	d	140,2	129,3	135,3	134,9
	HK	18	21	19	19,33
RIGD	d	128,5	147,9	141,5	139,3
	HK	22	16	18	18,66
RIIGD	d	111,1	123,1	127,4	120,5
	HK	29	23	22	24,66

Tableau V.34 : Résultats de la microdureté pour les différents lots testés

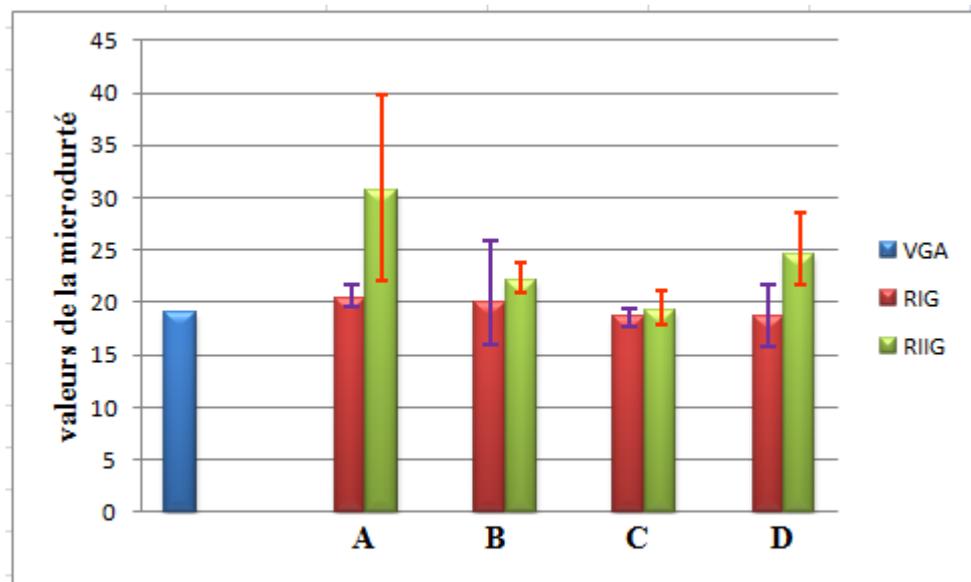


Fig.V.69 : Comparaison des résultats de la microdureté pour différents lots.

- **Interprétation des résultats**

Tous les matériaux présentent une dispersion de valeur de la microdureté due à l'hétérogénéité de la distribution des fibres dans la matrice à l'échelle microscopique, cela peut s'expliquer par le fait que pour certains essais le pénétrateur s'est enfoncé dans des

endroits moins durs (la matrice) qui ont résulté les petites valeurs par contre les grandes valeurs sont obtenus sur des endroits plus durs (zone où il y'a des fibres).

V.8 Conclusion

Après les expériences menées lors de cette étude, nous avons constaté :

- Le suivi de l'absorption des échantillons au cours du temps, provoque des sources d'erreurs non négligeables qui sont dues, d'abord de sortir à chaque fois l'échantillon de son environnement, à l'incertitude de la pesée et au séchage des éprouvettes (cette méthode conduit seulement à une estimation macroscopique).
- Une dispersion parfois importante des résultats concernant les caractéristiques mécaniques pour un même lot, ce qui peut être due à la technique d'élaboration qui joue un rôle considérable sur le produit fini.

Conclusion générale et recommandations

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement à long terme des composites en verre/polyester insaturé, utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance, et des composites contenant du recyclé vieillis dans l'eau de mer et dans l'eau distillée à une température constante de 40°C.

Pour ce, une étude théorique nous a permis de présenter :

- Les matériaux composites d'une manière générale et nous avons mis le point sur la matrice thermodurcissable, représentée par le polyester insaturé, et les fibres de verre du type E comme renfort.
- Les différents procédés de recyclage des matériaux composites à matrice thermodurcissable afin de valoriser les déchets de production et les pièces de fin de vie.
- Les différents types de diffusion probables dans un polymère en contact avec un solvant et les types de vieillissement éventuels engendrés.
- Les essais mécaniques, statiques et dynamiques, et les différents types d'endommagements enregistrés ainsi que les paramètres influençant le comportement des matériaux composites en fatigue.

Ensuite, nous avons décrit le procédé d'élaboration des matériaux destinés à la présente étude, et détaillé les différentes techniques de caractérisation. Les résultats obtenus montrent que l'immersion dans les deux milieux (eau distillée et l'eau de mer) provoquent le vieillissement du verre/polyester insaturé pour des temps courts d'immersion, l'absorption de l'eau de mer ainsi que l'eau distillée suit la loi Fickienne aussi bien pour le matériau vierge que pour les matériaux contenant une couche de recyclé.

Un phénomène de dégradation est constaté, suite à la perte de résistance et de ductilité détectées par les essais mécaniques des échantillons immergés dans les deux milieux. De plus, nous avons constaté une perte de brillance du gel-coat pour les composites et un changement de couleur pour la résine, en revanche l'éclat du gel-coat des bateaux de pêche et de plaisance doit être conservé au cours des années.

En ce qui concerne la disposition des plis (mat 300, mat 450 et taffetas 800) nous avons constaté une importance capitale.

A propos des préoccupations de l'entreprise à défaut de rupture de stock en taffetas 800, nous avons remarqué la solution proposée (remplacer le taffetas 800 par deux couches de mat 450) n'est pas adéquate, par contre le remplacement du mat 450 par deux couches de 300 donne des résultats meilleurs en qualité résistance, néanmoins l'épaisseur est plus grande et le temps de réalisation du produit est élevé (bien sûre est dû à la couche supplémentaire).

L'intérêt recherché par l'entreprise pour la valorisation de ses déchets peut être réalisé en remplaçant un pli par une couche de recyclé dans une position à respecter.

Les recommandations futures de ce thème de travail, nous pensons qu'il serait utile de prévoir un travail complémentaire qui traitera :

- Une caractérisation chimique plus poussée afin d'identifier toute évolution dans la structure du matériau (analyse de l'eau d'immersion au cours de vieillissement,...).
- Une étude de la réversibilité des effets de vieillissement.
- L'influence du traitement de surface de la fibre sur le vieillissement afin de préserver l'interface fibre/matrice intacte.
- Une prise en compte des paramètres susceptibles d'influencer le vieillissement en milieu marin, tels que la présence d'oxygène, les rayonnements UV, introduction de l'humidité...
- L'étude du comportement dynamique du matériau vieilli.
- L'étude de la fatigue dynamique et statique des matériaux contenant du recyclé.
- La repense de ce type de matériaux à des basses températures.
- L'étude de la possibilité d'entretien et de réparation du matériau.

Bibliographie

- [1] **Jean-Marie BERTHLOT**
Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures
4^{ème} édition, Ed TEC&DOC, Lavoisier, 2005.
- [2] **Hull D. et Clyne T.W**
An introduction to composite materials 2nd edition
Edition Cambridge University Press, UK, 1997.
- [3] **Barrau J.-J. et Laroze S.**
Calcul des structures en matériaux composites
Collection Résistance des matériaux et structures. Edition Masson, Paris, 1987.
- [4] **Harris B.**
Fatigue in composites: science and technology of the fatigue response of fibre-reinforced Plastics .
Edition B. Harris, University of Bath, UK, 1983.
- [5] **Tsai S.W., Ha S.S., Miyano Y., Tay T.E., Sih S.**
Strength & Life of Composites
Edition Aero & Astro, Stanford, USA, 2009.
- [6] **Frédéric Laurin**
Introduction générale sur les matériaux composites.
ONERA Châtillon cedex 2011.
- [7] **Bathias C.**
Matériaux composites, 2^{ème} édition.
Edition Dunod l'usine nouvelle, Paris, 2009.
- [8] **Glossaire des matériaux composites**
CARMA, Actualisation octobre 2006.
- [9] **DANIEL GAY**
Matériaux composites
3^{ème} Edition revue et augmentée, HERMES 1991.
- [10] **Louis Berreur, Bertrand de maillard, Stanislas nösperger**
L'industrie française des matériaux composites
Etude stratégique réalisée Nodal consultants pour le compte de la iGITIP/SIM.
17 décembre 2001, Rév.2 du 13 mai 2002.
- [11] **PICKERING (S.J.).**
Recycling technologies for thermoset composite materials – current status,
Composites Part A. Applied Science and Manufacturing, 37, 1206-1215, 2006.

- [12] **Patricia KRAWCZAK**
Recyclage des composites.
Am 5895 techniques de l'ingénieur 10/07/2011.
- [13] Main dynamics of the world wide composite industry.
JEC Strategic Studies, JEC Group, Paris, 85 p., 2006.
- [14] **Guide Déchets**
Valorisation des déchets composites à matrice thermodurcissable.
Projet RECYCOMP 2, 2005.
- [15] **DE LARY (J.P.), HEMBERT (C.), HENRY (S.) et CAUDRON (J.C.)**.
Les composites, un matériau d'avenir, Groupement de la Plasturgie Industrielle et des Composites (GPIC).
Plaquette de synthèse de l'enquête, 2003.
- [16] **SCHEIRS (J.)**.
Polymer recycling.
Science technology and applications. London :Wiley ; 1998.
- [17] **PICKERING (S.J.) et BENSON (M.)**.
Recovery of materials and energy from thermosetting plastics.
Sixth European Composite Materials Conference, Recycling concepts and procedures,
Bordeaux, September 1993, p. 41–46, 1993.
- [18] **J. Crank**.
The Mathematics of diffusion.
Oxford University Press, 2nd edition reprinted. 1983.
- [19] **A. Guiu**.
Assemblages multicouches de polymères semi-cristallins : Adhésion et vieillissement.
Thèse ENSMP, Avril 2002.
- [20] **J. Mercier**.
Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse, Paris, 2006
- [21] **C.H. Shen, G.S. Springer**.
Moisture absorption and desorption of composite materials. Environmental effects on composites materials, ed G.S. Springer, Technomic 1981.
- [22] **B. Dewimille**.
Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde. These, ENSMP, Juillet 1981.
- [23] **B.Dewimille et A.R.Bunsell**.
The modelling of hygrothermal aging in glas fibre reinforced epoxy composites.
Journal of Physics D, 15, p2079, (1982).

[24] P. ZINCK.

De la caractérisation micromécanique du vieillissement hygrothermique des interfaces poly époxyde –fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel. Relations entre les échelles Micro et Macro, Thèse, Lyon, 1999.

[25] Y. Weitsman.

Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate. Journal of. Applied Mechanics, 1977.

[26] JN. Dewas.

Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d'Eau dans les matériaux composites type Carbone-Epoxy". Suresnes, 1982.

[27] A. CHATEAUMINOIS.

Effects of hydrothermal aging on the durability of glass/epoxy composites. Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM9), Madrid, 1993.

[28] P. Bonniau.

Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites a matrice organique. Thèse doctorat , Mars 1983.

[29]A.C. Loos, G.S. Springer.

Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air.

J. Composites Materials, vol. 13, 1979.

[30]A.C. Loos, G.S. Springer.

Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air.

Ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, 1981.

[31] N. Dubois.

Caractérisation et modélisation du vieillissement de matériaux composites.

Stage Mastère, Septembre 2003.

[32] Bruno MORTAIGNE

Vieillessement des composites-mécanismes et méthodologie d'étude.

Ref : cor 115 Techniques de l'ingénieur 10/07/2005.

[33]J. Lebel.

Etude des effets de l'humidité sur les composites recouverts de gelcoat.

Mémoire de maîtrise des sciences appliquées,

Ecole polytechnique de Montréal, Septembre 1999, pp 1-97.

[34] Y. Perrot.

Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrene -

Thèse, Paris, 2006.

- [35]J. Gutierrez, F. LE LAY, P. Hoarau.**
 Etude du vieillissement de composites verre résine en milieu marin.
 La construction navale en composites. IFREMER,
 Actes de colloques n° 15, communication n° 33, Paris, décembre 1992, pp 346-354.
- [36] Béatrice LARGE-TOUMI**
 Etude du comportement en fatigue de composites carbone/époxy : rôle de l'interface.
 Thèse de doctorat, école centrale de Lyon, 1994.
- [37] Ourahma Ali**
 Etude de comportement en fatigue de composites à fibres de verres discontinus
 Renforçant une matrice en polypropylène.
 Thèse doctorat, Ecole centrale de Lyon 2003-2004.
- [38] Pascal Reynaud ET Jean-François Gérard**
 Interfaces dans les composites à fibres longues.
 Edition HERMES, Paris 1997.
- [39] Jean WEISS ET Claude BORD**
 Les matériaux composites, T1 et T2.
 Edition De l'usine nouvelle 1991.
- [40] G. CHRETIEN**
 Matériaux composites à matrice organique. Technique et documentation.
 Edition EYROLLES 1986.
- [41] Claude Bathias, Jean-Paul Bailon**
 La fatigue des matériaux et des structures.
 Edition HERMES 1997.
- [42] D. Rouby**
 Comportement des composites à fibres longues et matrice flexible et tenace.
 Micromécanique des composites (1999).
- [43] José Martin HERRERA RAMIREZ**
 Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques.
 Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, septembre 2004.
- [44] Abir AL-MAGHRIBI**
 Comportement des matériaux composites à fibres courtes : applications à l'impact
 base vitesse.
 Thèse de doctorat université Paul Sabatier Toulouse, Septembre 2008.
- [4 5] Bardia ESMAEILLOU**
 Approche cinétique du comportement en fatigue du Polyamide 66 renforcé par 30% de
 fibres de verre.
 Thèse doctorat , ENSAM PARIS 2011.
- [46] Nicolas ROCHE**
 Comportement vibro-acoustique de matériaux et structures á base de poudrettes de
 pneumatiques recyclés.
 Thèse doctorat, Lyon, 2010.

[47] Sébastien BLASSIAU

Modélisation des phénomènes microstructuraux au sein d'un composite unidirectionnel
Carbone/époxy et prédiction de durée de vie : contrôle et qualification de réservoirs
bobines.

Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2005).

[48] B. KACIMI

Comportement aux chocs des composites à renfort verre et matrice organique.

Mémoire de magister, UMMTO, 2010.

[49] D.FRANCOIS et L.JOLY

La rupture des métaux.

Edition MASSON 1972.

[50] BIKERMAN (J.J.)

The science of adhesive joints.

2ème édition, 258 p., Academic Press, Inc., New York & London (1968).

Caractéristiques	Déchet composite à traiter (alimentation du procédé)		
	SMC	Tube réalisé par enroulement filamentaire	Panneau sandwich
Typologie du déchet ⁽¹⁾	Fibres de verre E coupées (25 %) Polyester insaturé (25 %) CaCO ₃ (35 %) Hydroxyde d'aluminium (15 %) Autres additifs polymériques (3 %)	Fibres de verre E (34 %) Fibres de silice (31 %) Polyester insaturé (35 %) NB : renfort également réparti entre fibres continues et fibres coupées de longueur 50 mm	Âme en mousse polyuréthane Peaux en composite (mat de verre, CaCO ₃ , polyester insaturé) Inserts aluminium Peinture, top-coat Fibres + charges = 15 % de la masse totale du panneau
Taille des morceaux de déchet	< 6,7 mm	< 10 mm	< 10 mm
Température du lit.....(°C)	450	450	450
Vitesse du flux..... (m.s ⁻¹)	1	1	1
Temps de traitement	60	90	30
Quantité de déchet introduite... (g)	2 770	2 116	500
Quantité totale de produit fibreux..... (g)	411	300	33
Taux massique de fibres..... (%)	66	81	80
Taux massique de charges..... (%)	24	16	15
Taux massique de matière organique..... (%)	10	3	5
Rendement en fibres récupérées.....(%) ⁽²⁾	44	46	40
(1) les pourcentages donnés sont massiques (2) calculé par rapport à la quantité de fibres contenue dans le déchet alimentant le procédé			

Tableau A1 : Conditions caractéristiques du procédé de traitement thermique en four à lit fluidisé et résultats obtenus pour différents types de gisements composites (pièces en fin de vie) [21]