

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique, Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement
Le : 25 Avril 2016

Par
Mr BELAID Salim

THEME

Etude de l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique d'une résine en polyester renforcé à la fibre de verre

JURY :

Monsieur : **Benchatti Ahmed**..... **Président du jury**, Professeur,.....Université Amar Telidji Laghouat
Monsieur : **Chabira Salem Fouad**.....**Directeur de thèse**, Professeur,Université Amar Telidji ,Laghoaut
Monsieur : **Benhorma Hadj Aissa** **Examineur**, Professeur,Université Amar Telidji Laghouat
Monsieur : **Benachour Mustapha**.....**Examineur**, MCA,Université Abou Baker Belkaid
Tlemcen
Monsieu : **Benkhenafou Fethi**.....**Examineur**, MCA,Université Abou Baker Belkaid Tlemcen



Remercîments

Tous d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur F.S.CHABIRA, de m'avoir bien orienté durant toute la période de cette thèse. Je lui serai très reconnaissant d'avoir su partager ses connaissances, ses compétences et de m'avoir offert une telle disponibilité. Je tiens à présenter mes sincères remerciements au Professeur P.BALLAND pour son soutien constant, ses aides et ses nombreux conseils qui m'ont aidé à affranchir diverses difficultés rencontrées dans cette étude.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs les membres de jury, pour avoir acceptées d'expertiser ma thèse.

J'exprime mes remerciements les plus sincères pour Monsieur Jean-Christophe.Marty ingénieur au laboratoire Symme, Annecy, Pour ces aimablement servies.

Je suis très reconnaissant à Monsieur L.TABOUROT, Directeur du laboratoire Symme, Annecy France, dont j'ai pratiqué la partie expérimentale, pour ces invitations de stages au niveau du laboratoire, qui m'ont beaucoup aidés à faire ce travail, et tous les membres de ce labo pour leurs collaborations ainsi leurs soutiens.

Je tiens à remercier tous les membres de laboratoire de mécanique de Laghouat, ainsi le chef de mon équipe Monsieur Mohammed SEBAA, entre autre, Soufiane Belhouideg, Melle N. Benmilloud, A.Benchetti Directeur de laboratoire de mécanique, université de Laghouat.

Mes remerciements profonds trouveront tous les amis qui m'ont partagé mes soucis, je cite

A. Maati., A.Yousfi. N .Hamdi .

Dédicace

A ma mère et mon père les mots ne suffisent pas à vous remercier, j'espère seulement que j'ai pu réaliser l'un de vos rêves en poursuivant mes études.

A ma chère femme, pour son soutien constant durant ce travail, mes chers enfants : Nihel, Imad, Hichem.

A tous mes amies qui m'ont toujours soutenues.

Résumé :

Les matériaux composites orthotropes en polyester fibre de verre sont d'un grand intérêt dans les différents domaines industriels contemporains. Ils entrent dans la fabrication des bateaux de plaisance, ont une place prépondérante dans l'aéronautique, le génie civil (fabrication des baignoires et autres accessoires sanitaires) et la biomécanique vu leur résistance, leur légèreté et leur faible coût. Durant leur utilisation et sous l'effet des efforts extérieurs, tels que la chaleur et les sollicitations mécaniques, ces matériaux peuvent subir des changements structuraux pouvant altérer leurs propriétés tant physiques que mécaniques. Afin d'éviter et/ou de prévoir ce type de défaillance, une caractérisation physico-chimique et mécanique de ces matériaux dans leur milieu d'utilisation s'avère nécessaire. Cela permet de comprendre l'évolution de la microstructure du matériau et de mettre en évidence ses conséquences sur le comportement mécanique.

En effet, l'analyse des résultats des différentes méthodes de caractérisation permet la compréhension des mécanismes de dégradation qui repose essentiellement sur l'évolution de la structure interne, de sa géométrie, des conditions aux limites et des contraintes externes qui sont appliquées.

Notre travail repose donc sur une caractérisation physico-chimique et mécanique de plaques composites orthotropes en polyester fibre de verre sujettes à un traitement thermique et soumises à des contraintes mécaniques (flexion trois points). Il nous a été par la suite possible de réaliser une simulation numérique du comportement mécanique via l'utilisation d'un modèle numérique réalisé grâce au logiciel ABAQUS. Nous avons développé ce modèle en nous basant sur la méthode des éléments finis. Ce modèle numérique nous permet de déterminer les contraintes et les déformations pour tous les nœuds d'une plaque orthotrope. Ce dernier s'applique avec succès pour un matériau non vieilli. Il devient donc envisageable pour des travaux ultérieurs d'étendre ce modèle à des composites ayant subi un vieillissement.

Cette étude dans son ensemble nous a permis de comprendre la relation qui existe entre les changements structuraux subis par un matériau composite renforcé à la fibre de verre soumis à un traitement thermique et son comportement mécanique.

Abstract:

Orthotropic polyester fiberglass composites are of great interest in the various industrial contemporary fields. They are used for the pleasure boats building, have a prominent place in aircraft, civil engineering (manufacture of baths and other sanitary accessories) and biomechanics because of their strength, light weight and low cost. When used and under the effects of external solicitations, such as heat and mechanical stresses, these materials may undergo structural changes that may affect either their physical or mechanical properties. In order to avoid and / or to prevent this type of failure, physicochemical and mechanical characterization of these materials in their operating environment is required. This allows understanding the evolution of the material microstructure and to highlight its effects on the mechanical properties.

Indeed, the analysis of the data provided by different characterization methods enables the understanding of the degradation mechanisms mainly due to changes of the internal structure, geometry, boundary conditions and external applied stresses.

This work focuses on the physicochemical and mechanical characterization of orthotropic composite plates made of polyester fiberglass, subjected to thermal treatment and mechanical stresses (three points bending). It has been then possible to make a digitalization of the mechanical behavior via a numerical model done thanks to the ABAQUS software. This model has been developed by means of the finite element method. It allows the determination of the stresses and strains for all the nodes of an orthotropic plate. For unaged material this model was perfectly applied. Also, this opens the way for further works in order to extend this model to composite material having undergone ageing.

This study was finally very helpful to highlight the relationship existing between the structural changes undergone by a fiberglass composite material, subjected to a thermal treatment and their effect on its mechanical properties.

ملخص

المواد المركبة من البوليستر و الألياف الزجاجية المتعامدة هي ذات فائدة كبيرة في الصناعة المعاصرة. تستعمل هذه المواد في صناعة قوارب الترفيه، ولها مكانة بارزة في مختلف المجالات في مجال الفضاء، والهندسة المدنية (صناعة الحمامات وغيرها من الملحقات الصحية) والميكانيك الحيوية نظرا لقوتها، كما هي خفيفة الوزن ومنخفضة التكلفة. تتعرض هذه المواد للإجهاد أثناء الاستخدام وتحت تأثير قوى خارجية، مثل الحرارة والقوى الميكانيكية ، و قد تأثر في تغيرات الهيكلية مما يؤدي لتغير خواصها الميكانيكية والكيميائية على حد سواء . تحليل مختف النتائج لمختلف طرق التحليل الميكانيكية يسمح لنا فهم سبب هذا النوع من تدهور للهيكل الداخلي، الذي يقوم أساسا على التغيرات الفيزيائية والضغط الخارجية التطبيقية ، وهذا يساعد على فهم تطور البنية المهيكلية للمادة وإبراز آثارها على السلوك الميكانيكي للمادة. يستند عملنا على توصيف فيزيائي وكيميائي و ميكانيكي لهذه اللوحات المركبة المكونة من البوليستر و الألياف الزجاجية الخاضعة إلى درجة حرارة عالية مع دراسة تعرضها لتجارب ميكانيكية (مثل الانحناء ذو ثلاث نقاط). هذا ما سمح لنا في وقت لاحق من إجراء محاكاة رقمية للسلوك الميكانيكي من خلال استخدام نموذج عددي بواسطة برنامج

. ABAQUS

قمنا بتطوير هذا النموذج استنادا إلى طريقة العناصر المحددة هذا النموذج الرقمي يسمح لنا لتحديد الضغوط والتوترات لكافة العقد اللوحة المتعامدة. وهذا ينطبق بنجاح لمادة غير معالجة حراريا. هذا يجعل من الممكن لمزيد من العمل لتوسيع هذا النموذج لمواد التي تأثرت بالشيخوخة . سمحت هذه الدراسة لنا أن نفهم العلاقة بين التغيرات الهيكلية التي واجهتها المواد المركبة معززة بالألياف الزجاجية بعد تعرضها لمعاملة حرارية ودراسة هذا السلوك الميكانيكي.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1

Etude bibliographique sur les composites polyesters fibres de verre

1 Présentation et utilisation des matériaux composite en fibre de verre	5
1.1 TYPES DE MOULAGES	6
1.1.1 Les technologies dites en « moule ouvert »	6
1.1.2 Les technologies dites en « moule fermé »	8
1.2 LES ELEMENTS CONSTITUANTS LES MATERIAUX COMPOSITES EN RESINES ET FIBRE DE VERRE	9
1.2.1 Les matrices en résine	9
1.2.2 Les résines Polyesters insaturés.....	11
1.2.2.1 Les étapes pour l'obtention de la résine polyester.....	12
1.2.2.2 Copolymérisation.....	13
1.2.3 Caractéristiques des renforts en fibres	14
1.2.3.1 Les Fibres de verre E	15
1.2.3.2 Ensimage des fibres	15
1.2.3.3 Architectures des renforts en fibre de verre	16
1.3 ETATS STRUCTURELS DU COMPOSITE.....	17
1.3.1 Etats de transitions du matériau composite	18
1.3.2 Indice de transition.....	18
1.3.3 Paramètres influençant la température de transition vitreuse.....	19
1.4 L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DECOMPOSITION D'UN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE POLYMERE	19
1.4.1 Conséquences du vieillissement sur les caractéristiques physico-chimiques	19
1.4.2 Conséquences du vieillissement sur la perte de masse du matériau	20
1.5 EFFET DE LA THERMO OXYDATION SUR LA RESINE PURE.....	25
1.5.1 Résultats à l'échelle globale (macroscopique)	26
1.5.2 L'effet de la thermo oxydation sur les propriétés à rupture	27
1.6 CONCLUSION :.....	29

Chapitre 2

Méthodes et Techniques

2	Méthodes et Techniques	31
2.1	PRESENTATION DES CONSTITUANTS DE BASE	32
2.1.1	Caractéristique de la résine utilisée	32
2.1.2	Caractéristiques de la fibre utilisée	33
2.1.3	Elaboration du matériau composite	35
2.1.3.1	Modèle de moulage utilisé durant l'élaboration de notre matériau	35
2.1.3.2	Modèles de formation de l'interphase	37
2.2	ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DU MATERIAU.....	39
2.2.1	Analyses thermiques TGA et TMDSC	39
2.2.1.1	La Thermogravimétrie TGA	39
2.2.1.2	Analyse thermique différentielle DSC :.....	40
2.2.2	Préparation des échantillons pour les observations MEB et microscope optique	41
2.2.3	Analyses microstructurales MEB-EDX :	42
2.2.4	La spectroscopie Infra-Rouge ou Analyses chimiques IRTF.....	43
2.3	ANALYSE MECANIQUE DU MATERIAU.....	44
2.3.1	Traction uniaxiale avec prise d'images :	44
2.3.1.1	Eprouvettes préparés pour les essais mécaniques :	45
2.3.1.2	Mise en place expérimentale pour prise d'images.....	46
2.3.2	Dispositif de flexion trois points	47
2.3.3	Analyses thermomécaniques au DMA.....	48
2.3.4	Détermination des constantes élastique relatives au comportement du composite étudié	51
2.3.4.1	Structures composites stratifiées	51
2.3.4.2	Méthode de calcul des éléments de composite (loi de mélange).....	54
2.3.5	Coefficients d'expansion thermique α_L, α_T	57

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et interprétations

3	Caractérisation thermique, optique et mécanique du matériau après traitement thermique.	60
3.1	OBSERVATION VISUEL APRES VIEILLISSEMENT	60
3.2	EFFET DU VIEILLISSEMENT ET DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR SUR LE COMPOTEMENT PHYSIQUE ET THERMIQUE DU COMPOSITE	61
3.2.1	Essais DMA.....	61

3.2.2	Analyse enthalpique différentielle DSC	62
3.2.3	Mesure ATG dynamique.....	68
3.2.4	Observations au microscope optique (MO)	70
3.2.5	Microscope électronique à balayage (MEB).....	71
3.3	ESSAIS MECANQUES	78
3.3.1	Résultats d'essais de traction pour les éprouvettes avec des fibres de direction 0°/90° et vieillis à 80°C	78
3.3.1.1	Détermination du module d' Young	78
3.3.1.2	Evolution de la contrainte de rupture.....	80
3.3.2	Résultats d'essais de traction pour les éprouvettes vieilli à 100°C, direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/-45°	81
3.3.3	Résultats des essais de flexion 3 points	83

Chapitre 4

Simulations numériques des essais mécaniques sur le composite

4	Résultats d'analyse d'images en 7D de l'essai de traction :	87
4.1	PRESENTATION DU LOGICIEL 7D	87
4.2	RESULTATS DE L'ANALYSE DE L'EPROUVETTE A 2% DE CATALYSEUR ET DE DIRECTION DES FIBRES DE 0°/45°/90°/-45°/0°/45°	89
4.2.1	Le choix des éléments d'analyse 7D optimisés :	90
4.2.2	Résultats trouver après analyse avec le logiciel 7D, du composite à 2% et de direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/45°	92
4.2.3	Simulation numérique par Abaqus d'un essai de traction de notre matériau.....	97
4.2.4	Résultats de la simulation par Abaqus de l'essai de flexion 3 points	100
COCLUSION GENERALE		102
BIBLIOGRAPHIE		105

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I- 1 : Marché mondiale du composite 2012.....	5
Figure I- 2 : La ventilation du marché français des composites par Technologie.	6
Figure I- 3 : Exemples des applications du moulage en contact du composite polyester avec la fibre de verre.	6
Figure I- 4 : Moulage au contact.....	7
Figure I- 5 : Moulage par projection simultanée.	7
Figure I- 6 : Moulage en continu.	8
Figure I- 7 : Moulage par enroulement filamentaire.	8
Figure I- 8 : Schéma de principe de l'infusion sous vide [6].	9
Figure I- 9 : Etapes du procédé RTM (Resin Transfer Moulding) [6].	9
Figure I- 10 : Les étapes en temps et température du moulage de la résine polyester insaturé.	11
Figure I- 11 : Réaction d'obtention des résines de polyesters insaturés [12].	12
Figure I- 12 : Structure de Peroxyde de méthyl éthyl cétone «PMEC» [16].	13
Figure I- 13 : Réaction de Copolymérisation Figure I- 14 : Réaction de Copolymérisation	14
Figure I- 15 :Composition typique de l'ensimage de fibre de verre.	16
Figure I- 16 : la texture d'une nappe de fibres UD.	16
Figure I- 17 : L'architecture des renforts fibres de verre tissus unidirectionnels [3].	17
Figure I- 18 : Definition des différents états de transitions du matériau composite [28].	18
Figure I- 19 : Evolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction du temps et de la Température de vieillissement [17].	19
Figure I- 20 : Détermination de l'évaluation environnementale de méthode Ozawa (données expérimentales et les lignes droites ajustées pour différents degrés de décomposition) [21].	23
Figure I- 21 : Modification de $d\alpha/dT$ par rapport à la température [8].	24
Figure I- 22 : Différentes d'essais TGA de décomposition par rapport aux resultants.	25
Figure I- 23 : Description schématique du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation de la résine 977-2 [33].	26
Figure I- 24 : Evolution de la déformation à rupture des échantillons de résinePMR-15 vieillis à en fonction du temps de vieillissement [32].	27
Figure I- 25 : Profils de module élastique d'indentation obtenus sur des échantillons de résine vieillis 18h, 48h, 96h et 430h sous 5 bars d'oxygène (150°C) [25].	28
Figure I- 26 : Evolution de la couche oxydée/endommagée suivant deux directions : S1 direction transversale (perpendiculaire aux fibres), S3 direction parallèle aux fibres [5].	29

Chapitre 2

Figure II- 1 : Schéma de principe de la stratégie de l'étude.	31
Figure II- 2 : Fibre de verre tissé taffetas.	33
Figure II- 3 : Schéma de la couche d'ensimage déposée sur des fibres de verre commerciales [19].	35
Figure II- 4 : Le principe de moulage au contact [11].	36
Figure II- 5 : Les éléments à préparer pour l'élaboration de notre composite: pesage du durcisseur, le moule pain par le gel-coat, la fibre de verre.	36
Figure II- 6 : Matériau composite verre /UP de l'étude.	37
Figure II- 7 : Mécanismes de liaisons interfaciales : a) adhésion mécanique, b) interactions électrostatiques, c) liaisons chimiques, d) interpénétration, e) couche interfaciale formée par intrdiffusion [46].	38
Figure II- 8 : Mécanisme réactionnel du silane à la surface du verre E [48].	39
Figure II- 9 : Courbes de TGA de Polyester composé de différentes teneurs en agent ignifugeant de type APP, « ammonium polyphosphate », à hauteur de 0 %, de 4 % (APP(4)), de 6 % (APP(6)), de 8 % (APP(8)) et 12%.(APP(12)).	40
Figure II- 10 : Montage d'un DSC: T_e , T_{fe} , T_r , T_{fr} , étant les températures respectives échantillon [45].	40
Figure II- 11 : Mode de preparation des échantillons pour microscope optique et MEB.	41
Figure II- 12 : Machine de polissage et les produits de polissage de 6μ , 3μ , 1μ	42
Figure II- 13 : Microscope électronique à Balayage utilisé.	42
Figure II- 14 : Schématisation de l'analyse IRTF en TRA.	43
Figure II- 15 : Spectre IRTF de la résine non vieilli à l'état solide.	44
Figure II- 16 : Machine d'essai de traction INSTRON.	45
Figure II- 17 : Eprouvette de traction pour le composite avec $h=3.2$ mm.	46
Figure II- 18 : Eprouvette de flexion 3 points pour le composite avec $h=3.2$ mm.	46
Figure II- 19 : Pose du mouchetis sur une éprouvette de composite.	46
Figure II- 20 : Caméra CANON de prise d'image ultra rapide.	47
Figure II- 21 : Essais de flexion 3 points de notre matériau composite.	47
Figure II- 22 : Principe d'une mesure en mode single Cantilever en DMA.	48
Figure II- 23 : Représentation sinusoïdale de la contrainte et de la déformation. Les valeurs maximales de ces courbes sont (σ_0) pour la contrainte et (ε_0) pour la déformation.	49
Figure II- 24 : Courbes de DMA d'une éprouvette de PCB FR4 non vieilli : le module de conservation (en rose), le module de perte (en orange), $\tan \delta$ (en bleu) et T_{α} le maximum de $\tan \delta$ (flèche rouge).	50
Figure II- 25 : Stratifié constitué de couches parfaitement liées.	51
Figure II- 26 : Couche de matériau orthotrope [36].	52
Figure II- 27 : Presentation de la dilatation thermique ΔT sur une deformation du composite.	58

Chapitre 3

Figure III- 1: Eprouvettes vieillies thermique jusqu'à 150 jours avec un prélèvement régulier chaque 30 jours, Vieilli à 100°C.....	60
Figure III- 2 : Evolution du module d'élasticité E' et module de perte E'' du composite non vieilli en fonction de la temperature.	61
Figure III- 3: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite de 2% de catalyseur, vieillis à 80°C.	62
Figure III- 4: Variation de Tg température de transition vitreuse pour des échantillons de composite de 2% de catalyseur, vieillis à 80°C.	63
Figure III- 5: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite de à 2% de catalyseur, vieilli à 100°C	64
Figure III- 6: Variation de Tg température de transition vitreuse pour des échantillons de composite de à 2% de catalyseur, vieillis à 100°C.....	65
Figure III- 7: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite à 3% de catalyseur, vieillis à 100°C.....	66
Figure III- 8: Variation de l'enthalpie (effet endothermique) par rapport au temps de vieillissement du matériau exposée à 100°C.	67
Figure III- 9: Evolution de la masse du composite à 2% de catalyseur et vieilli à 80°C par rapport à la température.	68
Figure III- 10: Evolution de la masse du composite à 2% de catalyseur et vieilli à 100°C par rapport à la température.	69
Figure III- 11: Evolution de la masse du composite à 3% de catalyseur et vieilli à 100°C par rapport à la température.	69
Figure III- 12: Echantillons non vieillis – vieillis 30 j à 100°C respectivement.....	70
Figure III- 13: Echantillons vieillis à 60 j et 90 j à 100°C respectivement.	70
Figure III- 14: Echantillons vieillis à 120j et 150j à 100°C respectivement.	70
Figure III- 15: Trou dans l'échantillon 150 jours de vieillissement à 100°C.	71
Figure III- 16: Echantillons (a) non vieillis (b) vieillis à 80°C pendant 90 jours.	72
Figure III- 17: Echantillons non vieillis du composite 2.....	72
Figure III- 18: Echantillons vieillis durant 30 jours à 100 °C du composite 2.	72
Figure III- 19: Echantillons vieillis durant 60 jours à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.	73
Figure III- 20: Echantillons vieillis durant 120 jour à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.....	73
Figure III- 21: Echantillons vieillis durant 150 jour à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.....	73
Figure III- 22: Echantillons vieillis durant 30 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.	74
Figure III- 23: Echantillons vieillis durant 90 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.	74

Figure III- 24 :Echantillons vieillis durant 120 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.	75
Figure III- 25 : Echantillons vieillis durant 150 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.	76
Figure III- 26: Mécanisme de formation des groupements hydroperoxydes lors de la dégradation thermique de la résine [55].	77
Figure III- 27: Mécanisme de décomposition thermique de la résine [55].....	77
Figure III- 28: Essais de traction du composite à 2% de catalyseur et vieillis à 80°C.....	78
Figure III- 29: Essais de traction du composite à 3% de catalyseur, et vieillis à 80°C.....	78
Figure III- 30: Variation du Module d'Young en fonction du temps de vieillissement à 80 ° C pour les composites en polyester fibres de verre avec 2% et de 3% de catalyseur.	79
Figure III- 31: Variation de la contrainte de rupture par rapport au temps du vieillissement à 80°C, du composite polyester fibre de verre de 2% et 3% de catalyseur.....	80
Figure III- 32: Variation de la contrainte par rapport à la déformation des éprouvettes vieilles à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 3% de catalyseur.....	81
Figure III- 33: Variation de la contrainte par rapport à la déformation des éprouvettes vieilles à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 2% de catalyseur.....	82
Figure III- 34: Variation de la contrainte de rupture par rapport au temps du vieillissement à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 2% et 3% de catalyseur.....	82
Figure III- 35: Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points.	83
Figure III- 36: Résultats des essais de flexion 3 points sur des éprouvettes à 2% de catalyseur et vieillis à 100°C à différents temps.	84
Figure III- 37: Evolution des caractéristiques des composite à 2% de catalyseur vieilli à 100°C pour la flexion 3 points en fonction du temps de vieillissement : (a) déplacement à la rupture, (b) charge à la rupture (c) module d'élasticité.	85

Chapitre 4

Figure IV- 1: Choix du nombre d'éléments de maillage pour analyse d'image.	88
Figure IV- 2: Analyse image par image faite par le logiciel 7D.....	88
Figure IV- 3: déformation vrais ϵ analysé par le logiciel 7D.	89
Figure IV- 4: Résultats de nombres d'images prise par rapport au ϵ min.	89
Figure IV- 5: nouveaux paramètres de lissage des images analysées par 7D.....	90
Figure IV- 6: Courbe temps / force Courbes analysé par 7D du composite à 3%, Non vieilli.....	91
Figure IV- 7: Courbes Deformation / contraintes vrais analysé par 7D du composite à 3%, Non vieilli ...	91
Figure IV- 8 : Droite de regression de calcul des moindres carrés.	92
Figure IV- 9: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et non vieilli.....	92
Figure IV- 10: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 30 jours.	93

Figure IV- 11: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 60 jours	93
Figure IV- 12: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 90 jours.	94
Figure IV- 13: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 120 jours.....	94
Figure IV- 14: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 150 jours.....	95
Figure IV- 15: Variation des résultats des points limites des courbes contraintes max/ déformations max vis-à-vis le temps de vieillissement thermique	96
Figure IV- 16: variation des σ_r par rapport au temps de vieillissement.	96
Figure IV- 17: Variation des ϵ_r par rapport au temps de vieillissement.	97
Figure IV- 18: Orientation des fibres dans le composite non vieilli.	98
Figure IV- 19 : Résultats des contraintes de Van Mises de la simulation de traction.....	99
Figure IV- 20: Résultats des simulations de la traction du composite à 2% de catalyseur non vieilli et comparaison avec l'essai expérimentale et analyse 7D.	99
Figure IV- 21: Les contraintes de Van mises trouver lors de la simulation de l'essai de flexion 3 points.	100
Figure IV- 22: Les courbes charge / déplacement par les deux méthodes de l'essai de flexion 3 points.	101

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I- 1: Principales differences entre matrices TP et TD [19].	10
Tableau I- 2 :Caractéristiques des résines thermodurcissables.....	10
Tableau I- 3 : Les avantages et inconvénients des résines polyester.	14
Tableau I- 4 : Caractéristiques principales des différents types de fibres et renforts [3].	15
Tableau I- 5 : Compositions en oxydes du verre-E [10].	15
Tableau I- 6 : Les paramètres cinétiques par " multi-courbes " pour les 3 méthodes [8].	24
Tableau I- 7 : Les paramètres cinétiques par la méthode Manteaux-Redfern modifiée [26, 27].	25

Chapitre 2

Tableau II- 1 : Caractéristiques techniques de la résine polyester utilisée lors de la fabrication du composite [8].	33
Tableau II- 2: La composition chimiques de la fibre de verre E.....	34
Tableau II- 3 : Propriétés mécaniques des constituants du composite polyester fibre de verre.	56
Tableau II- 4 : Propriétés mécaniques du composite polyester fibre de verre de plis 0°/45°/90°/- 45°/0°/45°, avec la méthode de la loi de mélange.....	57
Tableau II- 5 : Propriétés mécaniques du composite polyester fibre de verre de plis 0°/45°/90°/- 45°/0°/45°, avec la méthode de Akkerman.....	57

Chapitre 3

Tableau III- 1 La variation de Tg avec le temps de vieillissement à 80°C.....	63
Tableau III- 2: DSC du composite à 10°C/min pour un vieillissement à 100°C pour différents temps (composite à 2% de catalyseur).	65
Tableau III- 3 La variation de Tg avec le temps de vieillissement à 100°C.....	66
Tableau III- 4: DSC du composite à 10°C/min pour 100°C de vieillissement à différents temps (composite à 3% de catalyseur).	67
Tableau III- 5: Résultats de l'essai de la flexion 3 points du composite à 2% de catalyseur et de direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/45.	84

Chapitre 4

Tableau IV- 1: Valeurs des contraintes de ruptures et déformations Max de l'essai de traction pour le matériau à 2% de catalyseur	95
---	----

Nomenclature

L'insigne	Désignation
C_{ijkl}	Tenseur d'élasticité (ou de rigidité)
S_{ijkl}	Tenseur de souplesse
ε_{ij}	Tenseur de déformation
x, y, z	Cordonnée principale
E_f, E_m	Modules d'Youngs du fibre et de la matrice.
ν_f, ν_m	Coefficients de poisson du fibre et matrice
E_L, E_T	Modules d' Youngs du composite suivants les directions X et Y
C_{ij}	Coefficient d'élasticité
e	Epaisseur des éprouvettes
D_{ij}	Coefficient qui caractérise la matrice de rigidité
1, 2, 3	Cordonnée global
D_{66}, D_{xy}	Rigidité à la torsion
T_g	Température de transition vitreuse
T_d	Température de décomposition
L	Longueur des éprouvettes
E'	Module de conservation ou d'élasticité
E''	Module de perte
$\tan \delta$	Facteur de perte
D_x, D_y, D	Moment d'inertie suivant l'axe Y
K_x, K_y, K_{xy}	Courbure de flexion et de torsion qui caractérise les déformations angulaires
F_d	Vecteur de force volumique d'intensité (correspond à la résistance linéaire)
$[\Delta]$	Déplacement généralisé
$f(t)$	Vecteur des force appliqué
$u(t)$	Vecteur de position de la masse
$\alpha_1^{cp}, \alpha_2^{cp}, \alpha_3^{cp}$	les coefficients de dilatation thermique
$\{\dot{u}\}$	Vecteur de vitesse
$\{u\}$	Vecteur de déplacement
UP	Polyester insaturé
α, β	Coefficient de New mark ou Constante d'amortissement de Rayleigh
Δt	Pas de temps
G	Coefficient de coulomb
G_{12}	Module de cisaillement
ν	Coefficient de poisson
F_x, F_y, F_z	Composantes de la force volumique suivant x, y, et z
M	Moment de la force
U	Déplacement suivant x
V	Déplacement suivant y
γ_{ij}	.Distorsion ou déformation angulaire

ρ	Densité ou masse volumique
μ	la viscosité
θ_x, θ_y	Rotation autour de l'axe x et y respectivement
$\{U\}, \{\Delta\}$...	Vecteur de déplacement
$\{P\}$	Vecteur de charge
$[S]$	Matrice de souplesse
$[K]$	Matrice de rigidité
$[m]$	Matrice de masses
DSC	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse dynamique mécanique
t	Temps(s)
σ	Contrainte
ε	Déformation

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux composites en polyester renforcés en fibre de verre (PRV) ont des applications importantes et diverses dans les domaines de la construction, du génie civil en générale, de l'automobile, de l'aéronautique, de l'industrie mécanique et biomécanique. Leurs propriétés sont comparables à ceux d'autres matériaux, et ils sont parfois utilisés de manière exclusive dans certain domaines d'application en raison de leur facilité de transformation en produits finis et leur poids plus léger comparativement à des matériaux traditionnels tels que l'acier ou la céramique. En 2010, la production totale des matériaux de PRF en Europe a atteint 1,015 Mt [1].

Les industriels, producteurs de salles de bains et de réservoirs d'eau en particulier font de plus en plus appels aux composites à matrice organique. Le but étant d'alléger au maximum le produit réalisé et de diminuer les contraintes des structures qui les supportent. Ces matériaux ont d'excellentes propriétés mécaniques pour une faible masse volumique, aussi leur faible cout de revient en font des matériaux commercialement et financièrement très intéressants pour les industriels. Ils sont cependant exposés durant leur service à de nombreuses sollicitations environnementales telles que les gradients de température les agressions chimiques, et les sollicitations mécaniques. Cet ensemble de paramètres, affectent négativement le matériau pouvant ainsi entrainer des modifications microstructurales qui ont un impact direct sur les propriétés mécaniques et ou optique (perte de clarté).

Un des facteurs environnemental fréquent dans le cadre de l'utilisation de ce type de matériau et surtout l'élévation de la température qui peut être dû au cycle diurne et nocturne, exposition direct au soleil entrainant dans le cas des régions sud une élévation de la température qui peut dépasser durant la période estivale les 70°C et plus lorsque le matériau est en contact avec des supports métalliques.

Dans tout les cas la connaissance de l'effet de la température sur la longévité de ce type de matériau s'impose afin de permettre au concepteur de produits finis de prendre en considération cet aspect dans leur calcul du dimensionnement et le choix du type de fibre à utiliser et leur orientation pour le renforcement. La Fibre de verre est le renforcement le plus couramment utilisé dans la fabrication de matériaux composites à matrices polymères.

Elle est composée de matières organiques, de polyester thermostable, vinylester, phénoliques et les résines époxy. Les résines de polyester, qui sont essentiellement bisphénolique et ortho ou isophtalic, constituent environ 75% de cette matrice [2].

Le composite est en fait la combinaison entre une matrice polymère et des fibres verres assemblées en plusieurs couches et ce pour avoir un ensemble cohérent ayant des propriétés mécaniques supérieurs à chacun des éléments pris séparément. Aussi dans son milieu d'utilisation de nombreux facteurs tels que les gradients de températures, les contraintes mécaniques, l'irradiation solaire etc., sont autant de facteurs pouvant nuire à la stabilité du matériau. Cependant, un des facteurs les plus fréquents dans les différents domaines d'utilisation du polyester à fibre est la température. En effet, la dégradation qui se produit lors de l'exposition thermique du matériau composite « polyester fibre de verre » peuvent conduire à la décomposition du matériau quand la température est suffisamment élevée et si la durée d'exposition est relativement longue. Dans le cas contraire pour une température non excessive ou un temps d'exposition réduit, le composite conserve sa structure et peut assurer son service. L'étude de la dégradation thermique des composites à matrice polyester et donc d'une grande importance pour l'industrie des produits exposés aux températures élevées (baignoire de salle de bains et réservoir d'eau chaude de Hammam etc.).

Aussi, avons-nous choisis d'étudier l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés physiques chimiques et mécaniques des composites polyesters fibre de verre. L'évaluation de la résistance d'un polymère renforcée à la fibre (FRP) à une sollicitation thermique pour des températures plus ou moins élevées et pour une durée de vieillissement donnée, permet d'évaluer la résistance du composite à de telles contraintes et de mettre en évidence les modifications physico-chimiques et mécanique subies par la matrice et son renforcement [8].

L'objectif de l'étude présentée dans cette thèse est de déterminer le changement des paramètres du matériau composite (Module longitudinal E , déformation, contrainte, L'enthalpie,.....), et de tenter d'expliquer les différents mécanismes associés à la dégradation de ces caractéristiques mécaniques et de propriétés thermo-physiques telles que la masse ou la densité spécifique la capacité thermique et la conductivité thermique. Le suivi du processus de vieillissement à différentes températures et temps (séparation de l'interface fibre-matrice, pontage et pull-out des fibres), est aussi interprété dans cette étude. Ceci sera applicable pour le composite polyester renforcé par des fibres de verre tissé en taffetas à différentes directions des fibres (tissu, mat, fibres coupées). Le Travail expérimental et la modélisation ont été menées pour caractériser la l'influence de la température sur les propriétés des matériaux composites et le changement

thermo-physiques à différentes étapes [1]. (Par exemple au-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) et la température décomposition (T_d)). Le changement de masse lorsque la température augmente peuvent être obtenus par analyse thermique gravimétrique (TGA), dans lequel la masse de l'échantillon est surveillée contre le temps et la température à un niveau constant de la vitesse de chauffage.

- Dans le premier chapitre composé de trois parties, l'accent sera mise sur l'aspect théorique sur le comportement du polymère soumis à une haute température puis une bibliographie sur les caractéristiques préliminaires de la résine polyester insaturée à l'état liquide, et la troisième partie sera consacrer à la présentation des matériaux composite de matrice thermodurcissable, et le composite polyester fibre de verre en particulier, et sont utilisation dans les différentes industries.
- Dans le deuxième chapitre, on le consacre au mode d'élaboration des stratifier, à la procédure de la sollicitation thermique aussi, Réponses thermiques et à la préparation des essais mécaniques et chimiques de la caractérisation du matériau.
- Troisième chapitre est consacrer à la caractérisation du matériau vieilli et non vieilli, soit par des essais mécaniques chimiques et par le changement de la microstructure du matériau après vieillissement thermique par le microscope à balayage MEB.
- Le quatrième chapitre c'est pour la création du modèle géométrique et la simulation numérique de l'essai de traction et de la flexion 3 points de nos essais sur le matériau en utilisant la méthode des éléments finis par le logiciel Abaqus, et l'analyse d'images faite par le logiciel 7D et faire une validation avec les essais expérimentaux.
- En fin une conclusion générale qui nous permis de conclure l'effet de la haute température sur le composite, et décrypter les résultats obtenue par ce travail.

Mots-clés:

Composites polyester fibre de verre ; propriétés thermophysiques ; Propriétés thermomécanique ; Réponses thermiques; réponses mécaniques ; Logiciel de simulation Abaqus; la modélisation; le microscope à balayage MEB; méthode des éléments finis.

Chapitre 1

Etude bibliographique sur les
composites polyesters fibres de verre

Introduction

Aujourd'hui, les matériaux composites sont compétitifs dans plusieurs génies applications, en raison de leur haute résistance spécifique et rigidité par rapport à leurs poids, de leurs bonnes propriétés statiques et dynamiques, bonne résistance à la corrosion et leurs fabrications simplifiées. Dans ce contexte, ces matières sont exposées à différentes conditions de l'environnement, qui affectent considérablement leurs propriétés mécaniques. En termes de vieillissement, la dégradation irréversibles des matériaux et les modifications chimiques peuvent être trouvées détente à l'oxydation de la matière des matrices, et au décollement fibre / matrice qui provoque des fissures [1,2].

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, les renforts qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes. Il faut différencier charges et renforts. Les charges, sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, modifient une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, le comportement au feu...). Les renforts, sous forme de fibres, contribuent uniquement à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de la pièce dans laquelle ils sont incorporés [3]. Cette 1 ère partie de ce chapitre illustre les différentes méthodes de fabrication des composites en polyesters renforcée à la fibre de verre, et l'effet de la haute température sur la décomposition du matériau.

1 Présentation et utilisation des matériaux composite en fibre de verre

En 2012, le poids du marché mondial des composites s'est élevé à 9,2 millions de tonnes pour un chiffre d'affaires (CA) évalué à environ 81,6 milliards d'euros. L'Amérique du Nord constitue 36 % du CA mondial, contre 33 % pour l'Europe et 31 % pour l'Asie Pacifique. Alors qu'en volume, l'Asie Pacifique avec près de 4 millions de tonnes représente 43 %, suivi de l'Amérique du Nord avec 35 % et l'Europe avec 22 %. La France est le deuxième marché européen, avec un volume de 300 000 tonnes en 2010, derrière l'Allemagne dont le poids du secteur des transports terrestres (train, tram, bus, camions) et de l'industrie de l'automobile est très important. Les transports représentent la part en volume la plus importante avec 32 %, contre 21 % pour le BTP. Avec 15 % de marché, le secteur de l'énergie ferme le podium en France. Selon la Direction générale de l'industrie, des technologies de l'information et des postes (Digitip) [3].

La figure I-1 nous présente Le marché mondiale des composites en 2012 .

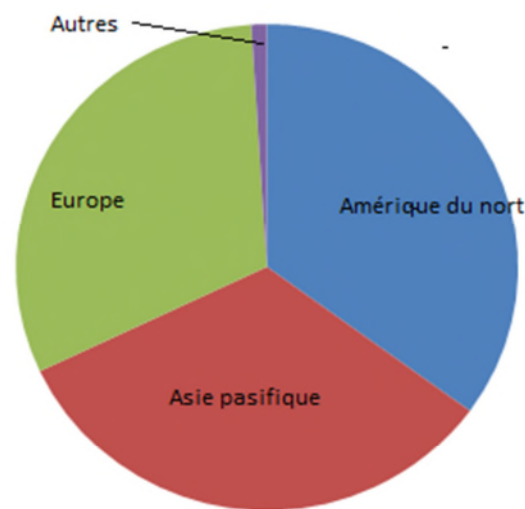


Figure I- 1 : Marché mondiale du composite 2012.

La filière des composites polyesters fait intervenir :

- les fournisseurs de matières de base (fibres de verre, matières plastiques, produits chimiques variés tels que catalyseurs...)
- les industriels du tissage de fibres, les entreprises spécialisées dans les formules et les semi-produits...
- les transformateurs qui élaborent des éléments en composites pour leur propre compte ou pour le compte de donneurs d'ordre,
- les entreprises utilisatrices.

Il existe différentes technologies permettant la réalisation de ces applications, et la figure I.2. Illustre les technologies de fabrication des composites en France [4] :

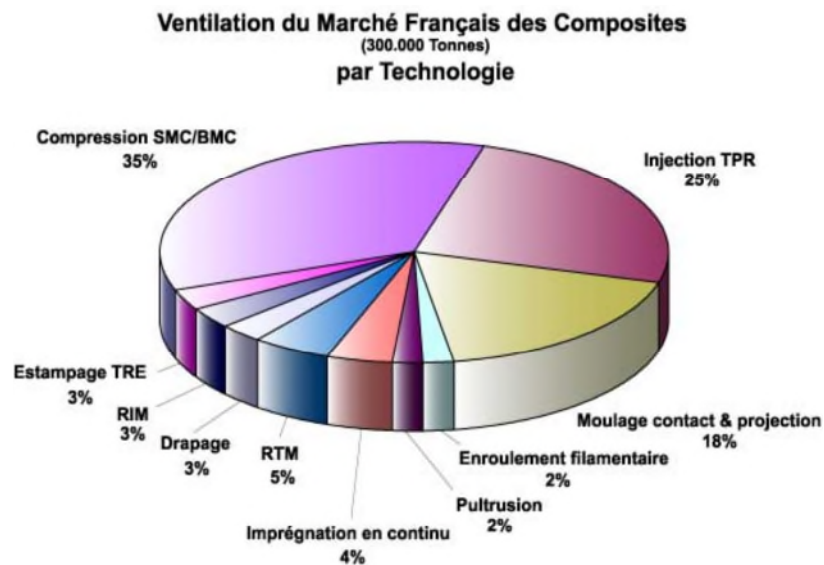


Figure I- 2 : La ventilation du marché français des composites par Technologie.

1.1 Types de moulages

La plupart des procédés font appel à un moule. On distingue les technologies en moule ouvert dans les quels la résine est en contact avec l'atmosphère et les technologies en moule fermé dans lesquels la résine n'est pas en contact avec l'atmosphère. Les moyens de mise en œuvre des résines conduisent à des émissions plus ou moins importantes de particules moléculaires.

En figure I-3 nous reportons quelques exemples d'application des résines composites qui peuvent être utilisées pour la confection de trémies, de carrosseries de voitures, de baignoires ou de piscines etc...



Figure I- 3 : Exemples des applications du moulage en contact du composite polyester avec la fibre de verre.

1.1.1 Les technologies dites en « moule ouvert »

On distingue quatre types de moulage :

Le moulage au contact : des fibres de verre de directions aléatoire ou des tissus tissé sont disposées dans un moule et imprégnés de résine accélérée et catalysée. L'imprégnation se fait à l'aide d'outils appropriés tels que rouleaux, pinceaux, pistolets, etc.... Les inclusions d'air doivent être éliminées (phase de débublage réalisée avec des rouleaux) Figure I-4. La polymérisation s'effectue à une température comprise entre 17 et 25 °C ou en étuve chauffée à 50-60 °C [4].

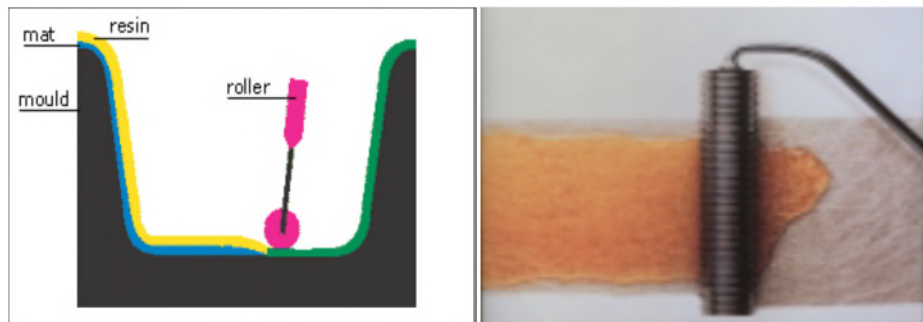


Figure I- 4 : Moulage au contact [4].

Le moulage par projection simultanée : la résine, l'accélérateur, le catalyseur et la fibre de verre sont projetés simultanément sur un moule. Les pistolets utilisés sont de natures diverses : à mélange interne ou externe, pneumatique ou airales, haute pression ou basse pression... La projection peut être robotisée mais elle est le plus souvent manuelle. La nature des pistolets et l'adresse de l'opérateur influencent les émissions de styrène (Figure I-5).

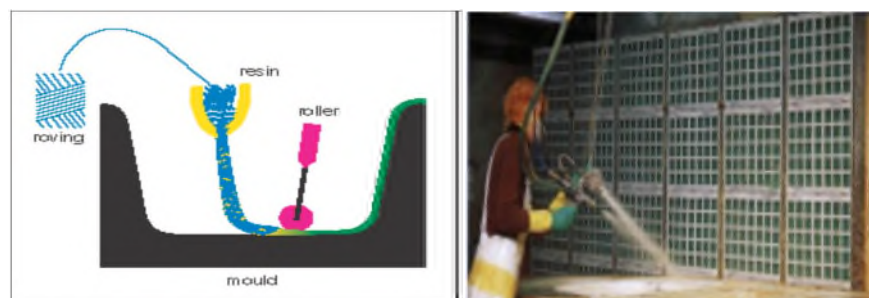


Figure I- 5 : Moulage par projection simultanée [6].

Le moulage en continu est utilisé pour obtenir des produits de très grande dimension telle que les plaques ondulées, les panneaux éclairants... Un dépôt de gelcoat/ résine a lieu sur une feuille plastique en mouvement. Le dépôt de résine catalysée et additionnée de tous les éléments nécessaires se fait par une goulotte de dépôt. La fibre de verre est également déposée. L'imprégnation se fait à l'aide de rouleaux ébulleurs. Le stratifié est recouvert d'une autre feuille

plastique de façon à obtenir un sandwich et il passe ensuite dans un four de cuisson chauffer entre 60 et 100 °C. Des conformateurs (pour réaliser des panneaux ondulés par exemple) peuvent être présents dans le four. A la sortie, les plastiques sont éliminés et les pièces découpées selon les besoins. La Figure I-6 nous présente le procédé de fabrication du composite par ce type de moulage.

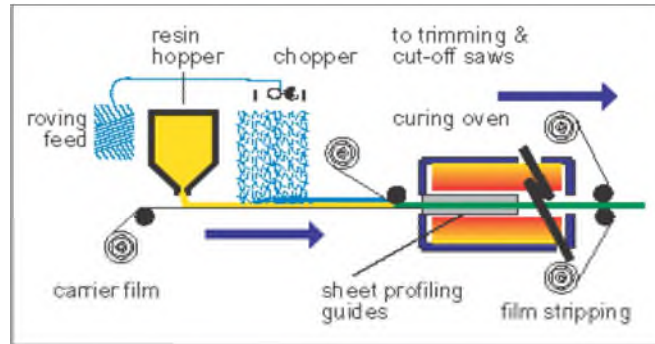


Figure I- 6 : Moulage en continu [6].

Le moulage par enroulement filamentaire est utilisé pour la fabrication de tubes, tuyaux, viroles... par dépose sur un moule en rotation autour de son axe (mandrin) d'un renfort imprégné de résine (pré imprégnation ou imprégnation in situ). Ce procédé est présenté par la Figure I-7.

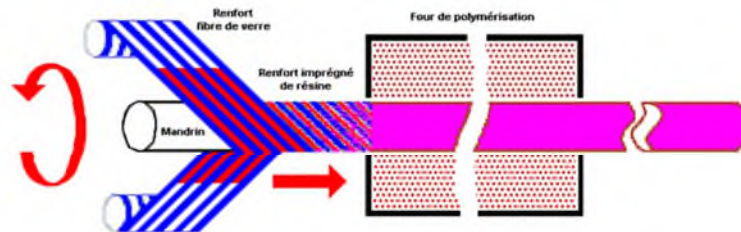


Figure I- 7 : Moulage par enroulement filamentaire[6].

1.1.2 Les technologies dites en « moule fermé »

Infusions sous vide Le VARI (Vacuum Assisted Resin Infusion) consiste à placer le renfort entre le moule et une membrane étanche, le poinçon exerçant une pression sur l'ensemble constitué du renfort et de la membrane (Figure I-8, [6]). Le vide est alors fait grâce à un ou des orifices placés sur le moule, la membrane entraînant le renfort. Une fois le vide fait, la résine est injectée à faible pression à l'opposé des orifices d'évacuation et la dépression aide à l'entraînement de la résine dans la pièce. Une fois le vide totalement remplacé par la résine, la pièce est chauffée pour polymériser cette résine.

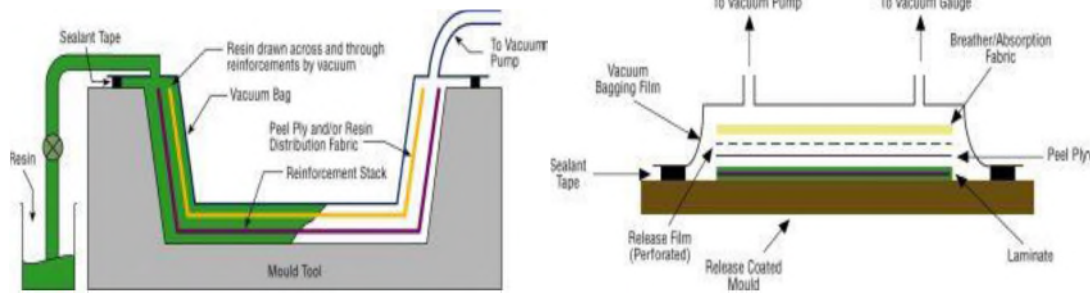


Figure I- 8 : Schéma de principe de l'infusion sous vide [6].

Une variante de ce procédé d'infusion sous vide consiste à placer le renfort entre le moule et une membrane étanche mais ici c'est le vide fait entre le film et le moule qui entraîne la résine au sein de la pièce qui, une fois imprégnée, est polymérisée.

Resin Transfer Molding Le procédé RTM (Resin Transfer Molding) est également très utilisé pour la mise en forme des composites à renforts tissés [1]. Le renfort est placé entre un moule (ou *matrice*) et un poinçon. Ce dernier vient alors emboutir le renfort jusqu'à ce qu'il ait pris la forme du moule, le renfort étant éventuellement maintenu par des serre-flans. La résine est ensuite injectée sous une pression élevée dans le renfort avant d'être polymérisée.

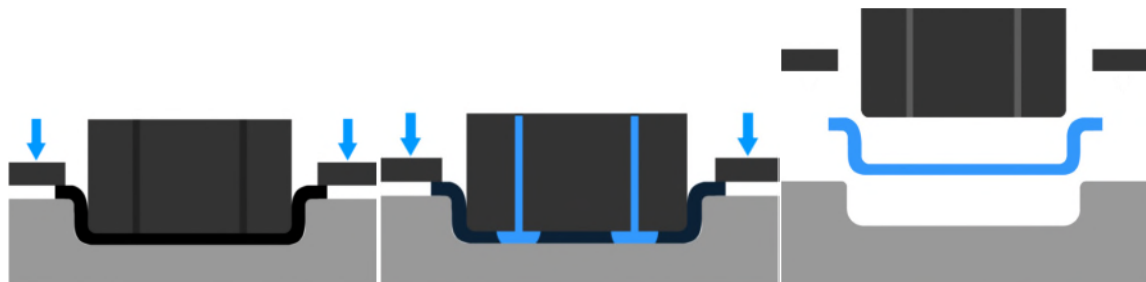


Figure I- 9 : Etapes du procédé RTM (Resin Transfer Moulding) [6].

1.2 Les éléments constituant les matériaux composites en résines et fibre de verre

1.2.1 Les matrices en résine

La matrice a pour rôle de contenir les fibres et renforts, de répartir les contraintes encaissées, d'apporter la résistance chimique de la structure, d'alléger la pièce finale, et donner la forme désirée au produit.

On utilise actuellement surtout des résines thermodurcissables (TD) que l'on associe à des fibres longues, mais l'emploi de polymères thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes se

développe fortement. Il est important de bien situer les différences fondamentales de ces deux types de matrices.

- La structure des TP se présente sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se ramollissent), les refroidir pour les figer (les chaînes se raidissent). Cette opération est réversible.
- La structure TD thermodurcissable fait intervenir une polymérisation, qui est irréversible et conduit à un produit fini solide, généralement rigide. Ce dernier est infusible donc non transformable, ce qui empêche son recyclage. Elle est constituée de chaînes linéaires réticulées entre-elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent.

Dans le tableau I-1, nous reportons les principales différences entre les matrices TP et TD.

Tableau I- 1: Principales différences entre matrices TP et TD [19].

Matrices	Thermoplastiques TP	Thermodurcissables TD
Etat de base	solide prêt à l'emploi	liquide visqueux à polymériser
Stockage	illimité	réduit
Mouillabilité renforts	difficile	aisée
Moulage	chauffage + refroidissement	chauffage continu
Cycle	court	long
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite	bonne
Chutes et déchets	recyclables	perdus ou recyclés en charges
Conditions de travail	propreté	émanation pour "méthode humide"

Les résines thermodurcissables sont obtenues à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant. ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques) et les résines époxyes sont des résines thermodurcissables. Les exemples de résines thermodurcissables classiquement rencontrées sont 914, 5208, 70, LY556. Les matériaux les plus performants ont des caractéristiques mécaniques élevées et une masse volumique faible. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau I-2.

Tableau I- 2 :Caractéristiques des resines thermodurcissables [19].

résines	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\rho \text{ (Kg/m}^3\text{)}$	$\varepsilon_t^R(\%)$	$\sigma_t^R \text{ (MPa)}$	$\sigma_c^R \text{ (MPa)}$	E (GPa)
polyesters	60 à 100	1 140	2 à 5	50 à 85	90 à 200	2,8 à 3,6
phénoliques	120	1 200	2,5	40	250	3 à 5
epoxydes	290	1 100 à 1 500	2 à 5	60 à 80	250	3 à 5

On donne T_f température de fusion c'est la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Et ρ la masse volumique.

Les polymères thermodurcissables ou thermo durcis sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules :

- il y a des liaisons fortes dans les macromolécules et entre les macromolécules.
- il y a également des liaisons faibles entre les molécules

La résine Polyester est obtenue par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols. Le polyester formé est mis en solution dans un solvant copolymérisable, généralement du styrène [60].

1.2.2 Les résines Polyesters insaturés

Sont les résines les plus utilisées dans l'application composite de grande distribution. Une résine polyester insaturé contenant un monomère insaturé (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 (figure I-10). La réaction de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, largeur,....etc.), de la nature et du dosage du système catalytique.

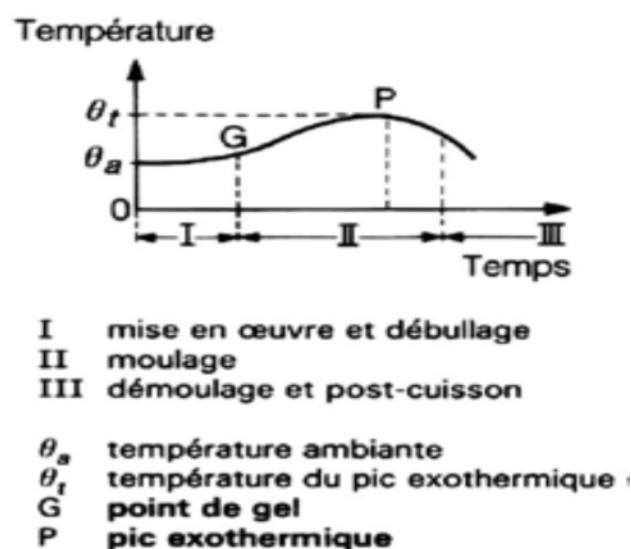


Figure I- 10 : Les étapes en temps et températures du moulage de la résine polyester insaturé [10].

- **Pure maléique** si le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs glycols.

- **Isophthalique** si le polyester est synthétisé à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des diacides correspondants) et d'acide isophthalique, ainsi que d'un ou plusieurs glycols.

- **Les Phénoliques** : sont issues de la polycondensation du phénol et du formol, et se caractérisent par une bonne tenue au feu, sans fumée. Elles restent fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en œuvre.

- **Les Epoxydes** : Elles résultent de la polyaddition de l'épichlorhydrine sur un polyalcool et constitue la résine type des composites hautes performances HP. On distingue deux classes de résines en fonction du durcissement à chaud ou à froid, de la tenue en température (120-130 °C, ou 180-200 °C).

Les résines polyesters insaturées sont obtenues en faisant réagir, en général, des polyacides ou anhydrides d'acide dont l'un au moins est insaturé avec un diol ou un mélange de diols [15]. On fabrique d'abord un polyester insaturé proprement dit, par estérification-condensation de diols (Figure. I.11). On dilue, ensuite, ce polyester dans un monomère, on se trouve alors en possession d'une résine de polyester insaturé. L'utilisation finale de la résine s'effectue par polymérisation [11].

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} = \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} = \text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\
 \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \xrightleftharpoons{(60 \text{ à } 130^\circ \text{C})} \text{HO} - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$$
$$n \left(\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \qquad | \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array} \right) \xrightleftharpoons{(160 \text{ à } 200^\circ \text{C})} \left[\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H} \\ | \qquad | \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array} \right]_n + (n-1) \text{H}_2\text{O}$$

12

1.2.2.2 Copolymérisation

La réaction de copolymérisation est déclenchée par un système catalytique dont le choix est fonction du procédé utilisé (rôle de la température).

A- **Les constituants du système catalytique** sont les suivantes :

- **Catalyseurs**

Un catalyseur est un corps qui favorise une réaction sans paraître, ni participer et que l'on retrouve intact à la fin de l'expérience. Le catalyseur initie la réticulation des chaînes de polyesters insaturés et des monomères réactifs en les faisant passer de l'état liquide à l'état solide, ce sont des peroxydes organiques.

Le plus utilisé est le *Peroxyde de méthyl éthyl cétone* «PMEC» [12]. Il est employé pour le travail au contact, sa formule est présentée par la Figure I-12 :

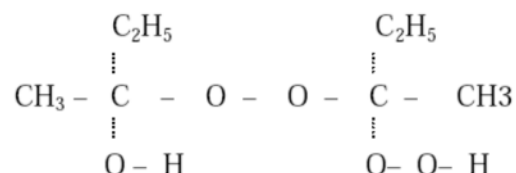


Figure I- 12 : Structure de Peroxyde de méthyl éthyl cétone «PMEC» [16].

- **Accélérateurs**

La gélification et le durcissement des résines polyesters insaturées s'effectuent au moyen des peroxydes qui sont utilisés comme sources de radicaux libres. Pour obtenir ces derniers, il est nécessaire de fournir au peroxyde une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur. Pour un durcissement à froid ou à température peu élevée; on associe au peroxyde un accélérateur. Le sel de cobalt (naphténate ou octoate de cobalt «OC6») est le plus employé. Ce dernier offre une meilleure reproductibilité des produits [1, 4,12].

B- Système de durcissement

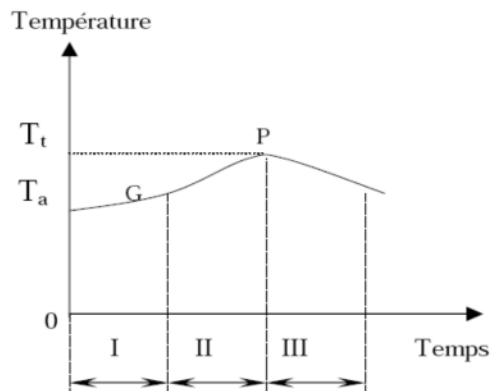
- **Copolymérisation à froid**

Le durcissement des résines polyesters insaturées s'effectue selon un mécanisme radicalaire activé par la formation de radicaux. Une résine polyester insaturée passe successivement de l'état liquide visqueux à l'état de gel, puis à l'état de solide infusible (Figure I-13).

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.

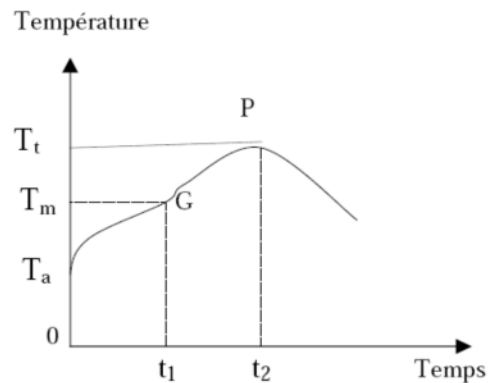
• Copolymérisation à chaud

Le principe du moulage à chaud consiste à alimenter un moule chauffé avec de la résine froide. La température de la résine augmente progressivement (Figure. I-14) depuis la température du moule ou de l'enceinte jusqu'à un maximum (pic exothermique) en raison du caractère exothermique de la réaction de durcissement [12].



I - mise en œuvre et débullage
II - moulage
III - démoulage et post cuisson

Ta : température ambiante
Tt : température du pic exothermique
G : point de gel
P : Pic exothermique



Ta : température ambiante
Tm : température du moule ou de l'enceinte
Tt : température du pic exothermique
G : point de gel
P : Pic exothermique

Figure

I- 13 : Réaction de Copolymérisation à froid [12].

Figure I- 14 : Réaction de Copolymérisation à chaud [12].

Les résines en polyester ont des avantages et des inconvénients qui sont présentés dans le tableau I-3.

Tableau I- 3 : Les avantages et inconvénients des résines polyester [19].

Avantages	Inconvénients
Bonne accroche sur fibres de verre	Inflammabilité (sauf résines chlorées)
Translucidité	Tenue vapeur et eau bouillante
Bonne résistance chimique	Retrait important (6 à 15 %)
Mise en œuvre facile	Durée de conservation en pot limitée
Tenue en température (> 150 °C)	Emission de styrène
Prix réduit	

1.2.3 Caractéristiques des renforts en fibres

Les fibres constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elle est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). On distingue les trois types de fibres les plus utilisés [3] :

E : pour les composites de grande diffusion et les applications courantes ;

R : pour les composites hautes performances ;

D : pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques).

Le tableau I-4 nous présente les caractéristiques des différentes fibres utilisées dans la fabrication des composites.

Tableau I- 4 : Caractéristiques principales des différents types de fibres et renforts [3].

Renforts	Diamètre du filament (µm)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité longitudinal (Mpa)	Module de cisaillement (Mpa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (traction) MPa	Allongement à rupture %	Coefficient de dilatation thermique °C ⁻¹
	d	ρ	E	G	ν	σ _r	A	α
Verre E	16	2 600	74 000	30 000	0.25	2 500	3.5	0.5*10 ⁻⁵
Verre R	10	2 500	86 000		0.2	3 200	4	0.3*10 ⁻⁵
Carbone HM	6.5	1 800	390 000	20 000	0.35	2 500	0.6	0.08*10 ⁻⁵
Carbone HR	7	1 750	230 000	50 000	0.3	3 200	1.3	0.02*10 ⁻⁵
Kevlar 49	12	1 450	130 000	12 000	0.4	2 900	2.3	-0.2*10 ⁻⁵
Bore	100	2 600	400 000			3 400	0.8	0.4*10 ⁻⁵
Silicate d'alumine	10	2 600	200 000			3 000	1.5	
Polyéthylène		960	100 000			3 000		

1.2.3.1 Les Fibres de verre E

La composition chimique du verre-E est celle d'un borosilicate d'alumine à faible taux d'alcalin. Les réseaux tétraédriques de silice, agent vitrifiant, constituent la structure du matériau. Cette structure est modifiée par l'introduction d'autres oxydes (Tableau I.5), dont le rôle est d'abaisser la température de fusion (B₂O₃, CaO, ...), d'améliorer les propriétés mécaniques (Al₂O₃) ou de lui conférer des propriétés particulières comme diélectriques (B₂O₃).

Tableau I- 5 : Compositions en oxydes du verre-E [10].

SiO ₂	52-62%
Oxydes alcalins (Na ₂ O, K ₂ O)	<2%
Oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO)	16-30%
B ₂ O ₃	0-10%
Al ₂ O ₃	11-16%
TiO ₂	0-3%
Fe ₂ O ₃	0-1%
HF	0-2%

1.2.3.2 Ensimage des fibres

Les fibres subissent un traitement de surface, l'ensimage, destiné à empêcher la rupture pendant leur mise en œuvre et à améliorer l'adhésion de la résine choisie. Les ensimages commerciaux universels contiennent majoritairement des agents filmogènes à base d'oligomères époxydes ainsi que des agents couplant silane compatibles avec les matrices.

Gorrowsa & al [19] ont examiné des brevets américains pour déterminer les agents employés et leurs proportions ; à titre indicatif, ils donnent la proportion relative de chaque constituant d'un ensimage type pour des fibres de verre utilisées avec des résines thermodurcissables (Figure I-15). L'élément principal de l'extrait sec est l'agent filmogène. Plusieurs études sur les fibres de verre ensimées commerciales ont été menées mais celles avec les constituants des ensimages connus sont très peu nombreuses [19].

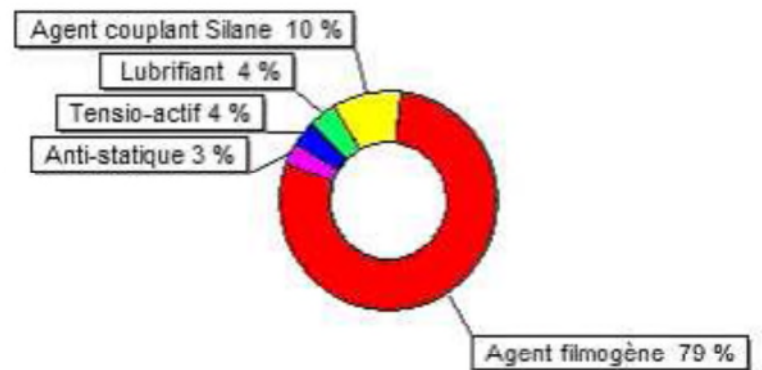


Figure I- 15 : Composition typique de l'ensimage de fibre de verre.

1.2.3.3 Architectures des renforts en fibre de verre

Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée. Parmi les géométries des renforts en fibre de verre, on présente la plus utilisée, et surtout la texture utilisée lors de la fabrication de notre matériau d'étude (UD Teffetas), on les appelle les **unidirectionnels**.

Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère, ce qui crée un taux de déséquilibre très grand. Les tissus se composent de fils de chaîne et de trame perpendiculaires entre eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise (Figure I-16). On donne les 3 catégories listées ci-dessous :

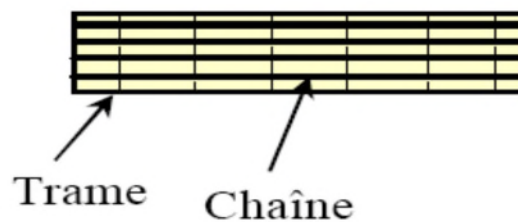


Figure I- 16 : la texture d'une nappe de fibres UD.

Serge : Chaque fil de chaîne flotte au dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au dessous de (m) fils de chaîne. C'est une armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonne densité de fils. (Figure I.17) un sergé 2/2.

Toile ou taffetas : Chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement. Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais peu déformable lors de la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.

Satin : Chaque fil de chaîne flotte au dessus de plusieurs (n- 1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissus présente une forte masse spécifique.

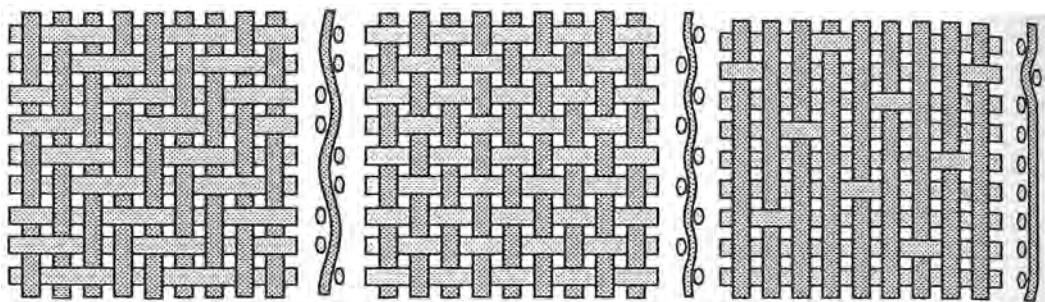


Figure I- 17 : L'architecture des renforts fibres de verre tissus unidirectionnels [3].

En plus des tissages plans, sont apparus sur le marché pour satisfaire les besoins de la construction aéronautique de fusées (cônes de rentrés, tuyères), des fils constitués de plusieurs centaines de filaments (350 –500) sont associés en torons de section rectangulaire orientés suivant les trois directions de l'espace.

1.3 Etats structuraux du composite

1.3.1 Etats de transitions du matériau composite

L'état structurel du composite se décompose par rapport à la température d'exposition de ce dernier en trois états :

Etat solide vitreux $T < T_g$ Comportement vitreux dû aux innombrables liaisons faibles entre molécules Elle marque le passage de l'état solide (à basse température : cassant) à un état caoutchouteux, et concerne la phase amorphe.

Etat caoutchouteux $T_d > T > T_g$

Comportement caoutchouteux en raison de la fusion progressive des liaisons faibles. Mais il reste des ponts de liaisons fortes d'où la mémoire de forme du matériau. Les thermodurcissables ne fondent pas en raison de la présence des liaisons fortes entre molécules. Il n'y a pas

d'écoulement visqueux, seulement décomposition à plus haute température. La mise en forme d'un thermodurcissable est réalisée par injection des monomères avec un catalyseur éventuel dans un moule chaud. La réaction se déroule dans le moule.

Etat de décomposition $T > T_d$ Une élévation de température entraîne la rupture d'un nombre important de liaisons covalentes avec, selon le cas, la décomposition du matériau (réaction irréversible) [8]. Yu Bai [8] a utilisé l'analyse mécanique dynamique [DMA], pour étudier le comportement du composite polyester fibre de verre à haute température, il a constaté 4 états distincts de comportement : état vitreux, état viscoélastique (ou transition vitreuse), état caoutchoutique, et état de décomposition. Ces 4 zones sont présentées dans la figure I-18.

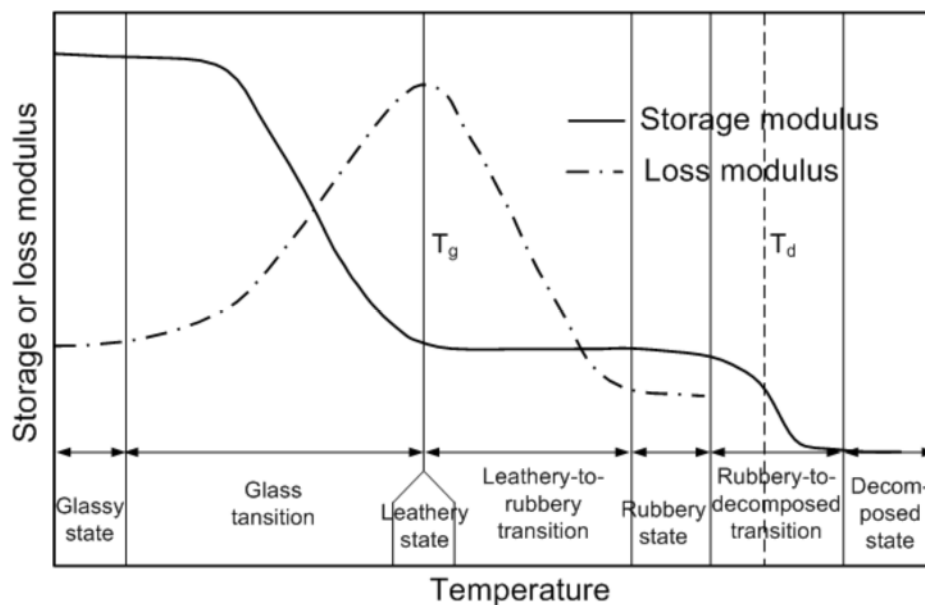


Figure I- 18 : Definition des différents états de transitions du matériau composite [28].

Cela montre qu'à une température donnée, le matériau composite peut être considéré comme un mélange de matériaux se trouvant dans des états différents avec des propriétés mécaniques différentes, selon la température d'exposition qui affecte l'état du matériau.

1.3.2 Indice de transition

Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux est décrit comme la zone de transition vitreuse. Elle s'accompagne d'une augmentation sensible du volume libre, et au niveau moléculaire, de mouvement de segments de chaînes [50].

Les extrémités de chaînes, les repliements, les enchevêtrements, ainsi que les décalages latéraux de chaîne empêchent, pour des raisons purement géométriques, un empilement très dense de macromolécules. De cet encombrement des chaînes stérique résulte la création d'espace libre, de dimension voisine à celle d'un atome, et la proportion et la taille des espaces libres augmentent avec la température.

1.3.3 Paramètres influençant la température de transition vitreuse

La Tg est influencée par plusieurs paramètres. La nature et la structure chimique du polymère sont des facteurs primordiaux dans le choix d'un polymère pour une application donnée. Deux approches existent pour décrire les effets de ces différents facteurs qui modifient, soit la mobilité moléculaire et donc la facilité avec laquelle, les changements conformationnels peuvent se produire, soit le volume libre, notion complexe que l'on peut représenter comme le volume du polymère non occupé par la matière [51]. Donc ces paramètres ont une grande influence sur le changement des paramètres du renfort en résine, d'où le changement des caractéristiques mécaniques du composite influencé par la haute température.

1.4 L'effet de la température sur la décomposition d'un matériau composite à matrice polymère

1.4.1 Conséquences du vieillissement sur les caractéristiques physico-chimiques

Le vieillissement chimique d'un matériau entraîne une diminution de la densité de réticulation du matériau polymère, c'est-à-dire le nombre de liaisons pontales par motif constitutif du matériau polymère [17]. R. Polansky et al ont étudié l'évolution de la température de transition vitreuse Tg initialement égale à 124°C d'un composite à base d'une résine polyester au cours de vieillissements isothermes sous air. Cette évolution des Tg en fonction des vieillissements à 170°C, 180°C, 190°C et 200°C est reportée dans la Figure I-19.

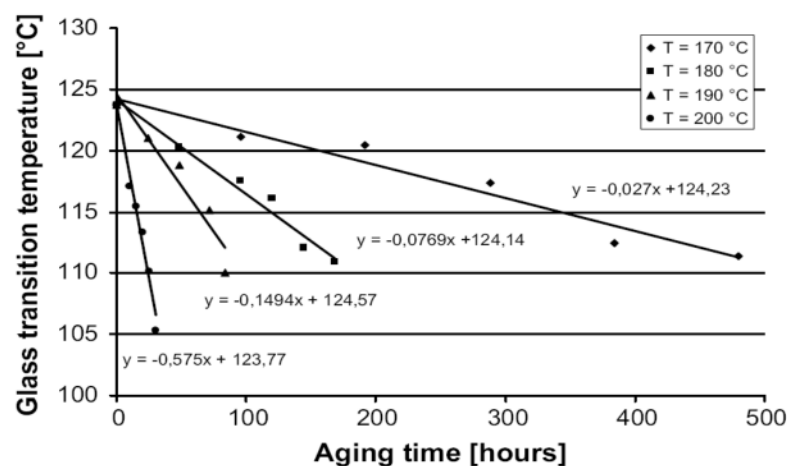


Figure I- 19 : Evolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction du temps et de la Température de vieillissement [17].

Ces auteurs montrent par cette figure I-19 que la température de transition vitreuse Tg diminue au cours du vieillissement et que la diminution est d'autant plus importante que la température de

vieillissement est grande. Sa décroissance est de plus linéaire quelles soit la température de vieillissement.

1.4.2 Conséquences du vieillissement sur la perte de masse du matériau

Le changement de masse lorsque la température augmente peut être obtenu par analyse thermique gravimétrique (TGA), dans la quelle la masse de l'échantillon est surveillée contre le temps et la température contre la vitesse de chauffage. La masse du matériau composites en résine polyester montre peu de changement jusqu'à que la décomposition qui commence. Le processus de décomposition peut être décrit par la théorie de la vitesse de la réaction chimique et la Loi d'Arrhenius [20]. Approprié le modèle de transfert de masse fondé sur la loi d'Arrhenius est le plus présentatif de ce changement de masse lors d'un vieillissement thermique, alors qu'il apparaît que la détermination de la cinétique des paramètres utilisés dans ces modèles garde une grande incertitude.

Compte tenu du processus de décomposition en tant que réaction chimique en une seule étape, la vitesse de décomposition est en fonction de la température, T , et la quantité de réactifs et se présente comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

Où α est le degré de décomposition ($\alpha = (M_i - M) / (M_i - M_e)$), M est la masse, M_i est la masse initiale et M_e est la masse finale après décomposition), da / dt est le taux de perte de masse (taux de décomposition), $k(T)$ décrit l'effet de la température et $f(\alpha)$ l'effet de la quantité de réactif à la vitesse de réaction.

La fonction $f(\alpha)$ peut être exprimée comme suit:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Où n est l'ordre de la réaction, tandis que la fonction $k(T)$ peut être à partir de l'équation d'Arrhenius.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, E_A est l'activation de l'énergie, R est la constante universelle des gaz (8,314 kJ / mol K).

Lors des essais de TGA, une vitesse de chauffage constante est utilisée

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (5)$$

Si on combine les équations précédentes on trouve

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

De l'équation (6), le degré de décomposition peut être déterminé en fonction de la température, T, si les paramètres cinétiques A, E_A et n sont connus.

Ainsi l'expérience a été exécutée à partir de la température ambiante jusqu'au 550 ° C. Quatre vitesses de chauffage (2,5° C / min, 5° C / min, 10 °C / min, et 20° C / min) ont été utilisées pour l'étude. Deux échantillons ont été testés pour chacune des vitesses de chauffage (séries 1 et 2). La masse de l'échantillon a été maintenue cohérente pour tous les essais: 5,3 ± 0,4 mg. Les paramètres cinétiques ont été estimés sur la base des résultats expérimentaux d'une série. Les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation (1) [8].

$$\frac{E_A \beta}{RT_m^2} = An(1 - \alpha)_m^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT_m}\right) \quad (7)$$

Quatre méthodes différentes sont présentées ci-dessous pour estimer les paramètres cinétiques (A, E_A, n). Trois des méthodes utilisent différentes courbes TGA à différentes vitesses de chauffage (le soi-disant " multi-courbes Procédé "), tandis que la quatrième méthode utilise seulement une courbe TGA d'un seul taux de chauffage.

- **Procédé Friedman**

En prenant le logarithme de chaque côté de l'équation (6), la relation suivante peut être trouvée

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) + n \cdot \ln(1 - \alpha) - \left(\frac{E_A}{RT}\right) = k_1 + k_2 T^{-1} \quad (8)$$

Pour un α spécifié, les deux premiers termes sur le côté droit sont constants, et pour A, E_A et n sont pensés pour être indépendants de la vitesse de chauffage β , l'intrigue du côté gauche par rapport à T^{-1} produit une ligne droite. E_A peut être obtenu à partir de la pente de cette droite. En

outre, n et A peut être calculée en traçant E_A / RT_0 contre $\ln(1 - \alpha)$, où T_0 est la température à laquelle $\ln \beta (d\alpha/dT) = 0$ [21]. Ce procédé a été appliqué aux résultats expérimentaux, et les résultats sont résumés dans le tableau I.6.

- **Méthode Kissinger** [22]

Lorsque la vitesse de réaction à la température maximale T_m se produit, soit $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$

(Voir Fig. I-9), la dérivée de l'équation. (6) donne :

$$\frac{E_A \beta}{RT_m^2} = An(1 - \alpha)_m^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT_m}\right) \quad (10)$$

L'ordre de réaction n peut être déterminé par l'équation. (11) pour $n \neq 1$:

$$-n(1 - \alpha_m)^{n-1} = 1 + (n - 1) \frac{2RT_m}{E_A} \quad (11)$$

Où α_m est le degré de décomposition à température T_m (voir fig. I.19). Le facteur pré-exponentiel A peut être déterminée en remplaçant n et E_A dans l'équation. (7). Les résultats trouvés à partir de ces calculs pour le composite polyester fibre de verre qui sera utilisé dans cette étude sont résumés dans le tableau I.6.

- **Méthode Ozawa** [24] : l'intégration de l'équation (6) donne :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{AE}{R\beta} \cdot p(x) \quad (12)$$

$$E_A = - \frac{R}{0.4567} \cdot \frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} \quad (13)$$

E_A peut être calculée à partir des pentes des droites par $\log \beta$ complétant contre $1/T$, comme le montre la figure I.20. La valeur moyenne du facteur pré-exponentiel à chaque taux de chauffage peut être calculée à partir de l'équation (14) [21]

$$\log A = \log \beta + \log E_A + 0.434E_A/RT - \log R - 2 \log T \quad (14)$$

Après avoir obtenu les valeurs de A et E_A , n, peut être déterminé en substituant l'équation (15) dans (Equation (16)) [21] :

$$g(\alpha) \approx \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n}, \quad \text{Si } n \neq 1 \quad (15)$$

$$\log g(\alpha) = \log(AE_A/R) - \log \beta^* - 2.315 \quad (16)$$

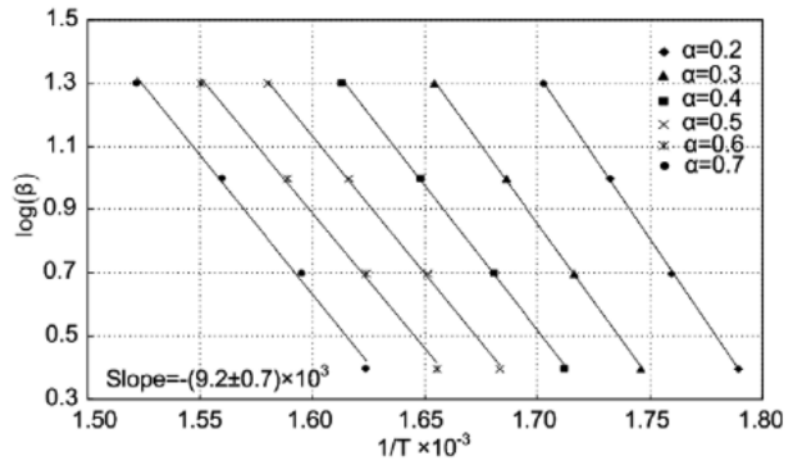


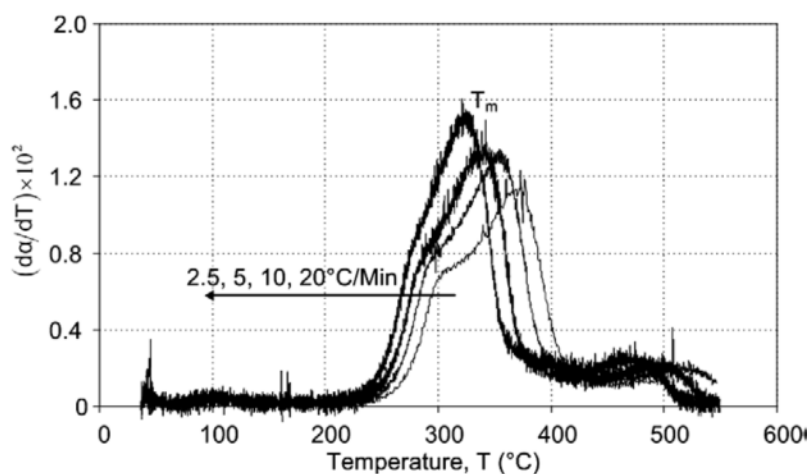
Figure I- 20 : Détermination de l'évaluation environnementale de méthode Ozawa (données expérimentales et les lignes droites ajustées pour différents degrés de décomposition) [21].

Où $\log \beta^*$ est l'ordonnée à l'origine de la ligne de la Figure I.20 (ie la valeur de $\log \beta$ quand E_A / RT est prise comme zéro). Les valeurs calculées de A, E_A et n à différents degrés de décomposition, sur la base des résultats expérimentaux des méthodes, sont résumés dans le tableau I-6.

Tableau I- 6 : Les paramètres cinétiques par " multi-courbes " pour les 3 méthodes [8].

	α	E_A (J/mol)	A (min^{-1})	n
Friedman method	0.2	184732	2.46×10^{16}	8.84
	0.3	163447	3.18×10^{14}	7.82
	0.4	146055	9.10×10^{12}	6.99
	0.5	155574	6.36×10^{13}	7.44
	0.6	153662	4.31×10^{13}	7.35
	0.7	163217	3.03×10^{14}	7.81
Kissinger method		163417	1.60×10^{13}	1
Ozawa method	0.2	190743	1.20×10^{17}	11.93
	0.3	178038	2.80×10^{15}	5.85
	0.4	166435	1.12×10^{14}	3.19
	0.5	159235	1.34×10^{13}	1.79
	0.6	156476	4.38×10^{12}	0.99
	0.7	159393	4.31×10^{12}	0.52

La figure I-21 nous montre la variation de $\frac{d\alpha}{dT}$ en fonction de la température de l'expérience.

**Figure I- 21 :** Modification de $d\alpha/dT$ par rapport à la température [8].

Modifié de la méthode Manteaux-Redfern [26,27] :

Pour les soi-disant " multi-courbes " méthodes introduites ci-dessus, les courbes TGA de différents taux de chauffage sont nécessaires. Manteaux et Redfern [26,27] ont proposé une méthode pour déterminer E_A afin d'obtenir des paramètres cinétiques d'une seule courbe. Comme présenté dans la méthode Manteaux-Redfern, le côté droit de l'équation (12) peut être exprimé en tant que :

$$(ART^2/\beta E_A) \cdot (1 - 2RT/E_A) \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (17)$$

Après des calculs, on obtient l'équation 18 qui est :

$$\ln(\alpha/T_2) = \ln(AR/\beta E_A) \cdot (1 - 2RT/E_A) - (E_A/RT) \quad (18)$$

Dans le cas de faibles valeurs de α , les termes en α^2 d'ordre supérieur peuvent être négligés :

$$\alpha \approx (ART^2/\beta E_A) \cdot (1 - 2RT/E_A) \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (19)$$

Les paramètres ainsi déterminés sont donnés dans le tableau I-7 :

Tableau I- 7 : Les paramètres cinétiques par la méthode Manteaux-Redfern modifiée [26, 27].

	$\beta = 20$	$\beta = 10$	$\beta = 5$	$\beta = 2.5$
E_A (J/mol)	74,099	78,136	81,686	77,878
A (min^{-1})	444,856	727,157	1,073,086	316,990
n	1.49	1.37	1.34	1.08

La Figure I-22 montre la comparaison entre les quatre courbes théoriques (sur la base de l'équation (6)) à une vitesse de chauffage de $20^\circ \text{C} / \text{min}$, et la courbe expérimentale à la même vitesse de chauffage de série 2 (paramètres cinétiques choisis d'après les tableaux I-6 et I-7, les valeurs à $\alpha = 0,4$ pour les méthodes Friedman et Ozawa). Bien que les paramètres cinétiques diffèrent de manière significative dans ces méthodes, toutes les courbes calculées montrent des tendances similaires à la courbe expérimentale. En particulier, les résultats de l'Ozawa et Manteaux-Red modifiés.

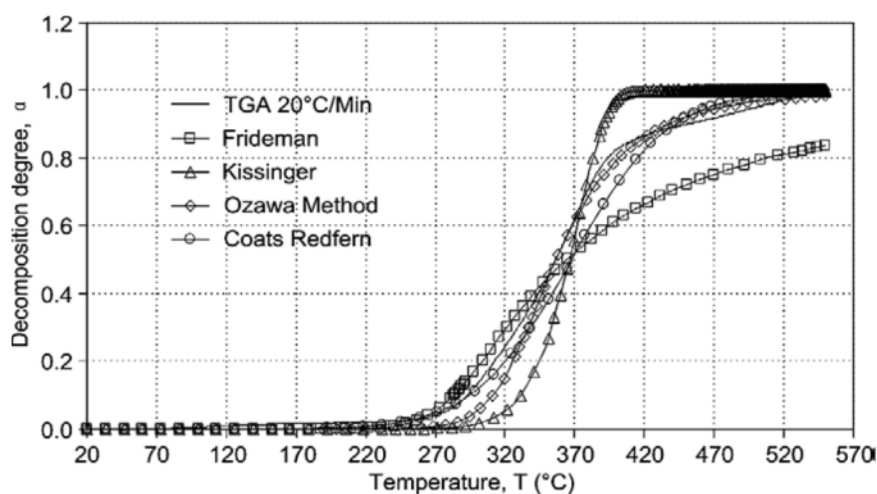


Figure I- 22 : Différentes d'essais TGA de décomposition par rapport aux resultants.

1.5 Effet de la thermo oxydation sur la résine pure

Le processus de la thermo oxydation des polymères et des composites à matrices organiques dépend fortement de la composition chimique de la résine. Le vieillissement à haute température des polymères et ses composites a été étudié dans [29-30]. Lors du maintien à hautes

températures, les polymères organiques subissent des changements structuraux irréversibles qui sont associés à leur instabilité ou/et à une interaction avec l'oxygène atmosphérique. D'après Buch et al [31], le changement de couleur d'échantillons polymères polyester ayant subi des traitements thermiques sous air est une indication des modifications chimiques liées à la thermo oxydation, alors qu'un vieillissement sous vide ne conduit à aucune modification apparente de couleur. Des observations par microscopie optique ont montré que la couche oxydée située près de la surface exposée à l'environnement a une couleur plus sombre que le matériau sain (non-oxydé). Des études récentes [30] ont caractérisé l'évolution de la couche oxydée et les modifications des propriétés mécaniques induites par le vieillissement isotherme : le processus de vieillissement se passe notamment au sein de la couche oxydée qui se développe pendant le vieillissement alors que le cœur du matériau reste presque intact.

1.5.1 Résultats à l'échelle globale (macroscopique)

Pour comprendre l'évolution des propriétés élastiques et viscoélastiques macroscopiques d'un matériau polymère en fonction du degré d'oxydation, les spectres d'analyse mécanique dynamique (DMA) peuvent être employées. En effet, il a été montré, pour une résine 977-2, que la thermo-oxydation engendre des phénomènes d'anti plastification sur ces matériaux [32, 33] conduisant notamment à une diminution du pic correspondant à la relaxation β (vers -60°C) et à une augmentation de la valeur du module de conservation E' à température ambiante (Figure I-23). Pour un échantillon vieilli sous air pendant 1000h, le décalage de la T_{β} est d'environ -10°C (-70°C contre -60°C) et de la T_g est d'environ -10°C [33].

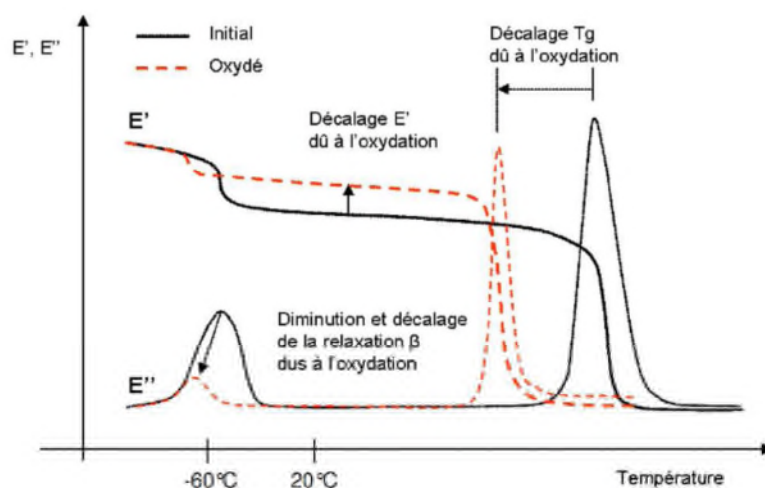


Figure I- 23 : Description schématique du phénomène d'antiplastification interne dû à la thermo-oxydation de la résine 977-2 [33].

L'effet de la thermo oxydation sur l'évolution de la température de transition vitreuse T_g dépend du polymère étudié. Certains polymères ont initialement une diminution puis une augmentation de T_g ; d'autres peuvent avoir seulement soit une diminution soit une augmentation de T_g . Cela peut être dû à la compétition entre le vieillissement chimique et le vieillissement physique ou à la différence des mécanismes de réaction d'oxydation puisque les composites à matrices organiques « hautes températures » sont généralement exploités à proximité de leur T_g .

1.5.2 L'effet de la thermo oxydation sur les propriétés à rupture

La thermo oxydation conduit à la formation d'une couche oxydée et à la fragilisation des surfaces exposées à l'environnement, ce qui peut engendrer l'amorçage de l'endommagement sous la forme de microfissures, décohésions fibre/matrice, micro-délaminage (Figure I-24). Tout cela peut avoir un effet significatif sur les propriétés macroscopiques du matériau.

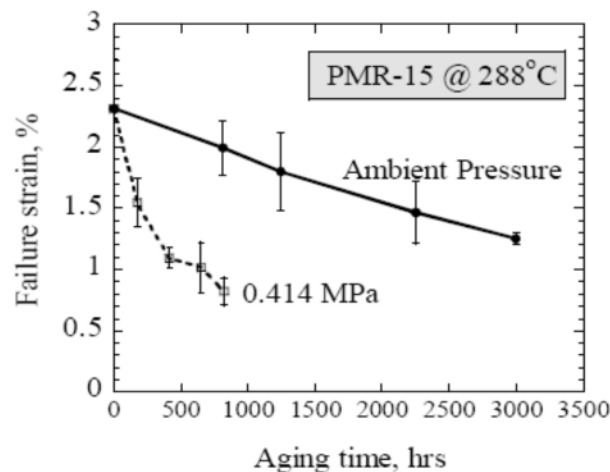


Figure I- 24 : Evolution de la déformation à rupture des échantillons de résine PMR-15 vieilliss à en fonction du temps de vieillissement [32].

Olivier et al. [34] ont réalisé des mesures d'ultra-micro indentation sur des échantillons de résine époxy vieilliss à 150°C sous 5 bars d'oxygène. Dans le cas de vieillissement sous 5 bars d'oxygène, les profils des modules d'indentation dans la couche oxydée présentent une tangente horizontale près de la surface exposée à l'environnement (Figure I-25), alors que dans le cas de vieillissement sous air, des variations importantes de module sont observées dès les premiers microns de profondeur

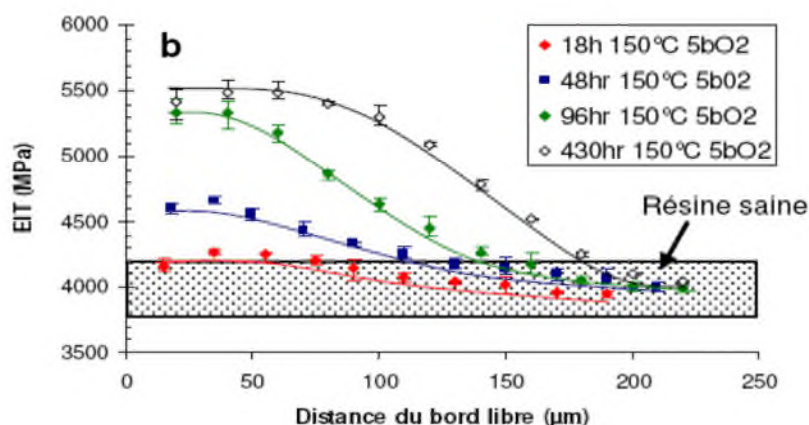


Figure I- 25 : Profils de module élastique d'indentation obtenus sur des échantillons de résine vieillies 18h, 48h, 96h et 430h sous 5 bars d'oxygène (150°C) [25].

Cela peut s'expliquer par la saturation de la vitesse d'oxydation au delà de la valeur critique de concentration d'oxygène. Pour une concentration d'oxygène inférieure à la concentration critique, le profil d'oxydation présente un gradient dès les premiers micromètres de profondeur : en revanche, lorsque la concentration d'oxygène dépasse la valeur critique, la saturation de la vitesse d'oxydation en surface conduit à une tangente horizontale du profil près de la surface exposée à l'environnement [25].

La véritable capacité calorifique spécifique a été obtenue par une approche générale de mélange et la fraction massique de chaque phase a été déterminée par la décomposition et le modèle de transfert de masse. La capacité spécifique de chaleur efficace est utile pour capturer la décomposition endothermique de résine et peut encore être vérifiée par des essais de DSC. Chaque modèle a été comparé avec les données expérimentales recueillies dans le cadre de la présente étude, ou les modèles précédents et les résultats expérimentaux, et de bons accords ont été trouvés. Basé sur ces résultats, les réponses de température peuvent être prédites par l'assemblage de ces modèles de propriétés thermodynamiques dans l'équation régissant finale de modèles de réponse thermique.

La Figure I-26 présente l'évolution des épaisseurs des couches oxydées/endommagées dans les directions parallèle (longitudinale) et perpendiculaire (transverse) aux fibres. Elle montre quantitativement que la couche oxydée/endommagée se propage beaucoup plus vite suivant la direction parallèle aux fibres.

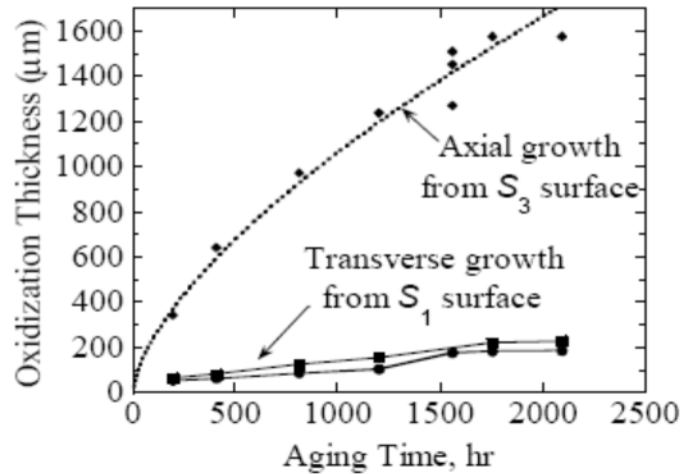


Figure I- 26 : Evolution de la couche oxydée/endommagée suivant deux directions: S1 direction transversale (perpendiculaire aux fibres), S3 direction parallèle aux fibres [5].

1.6 Conclusion :

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons répertorié les domaines de fabrication des matériaux composites en générale et les composites polyesters fibre de verre en particulier, aussi les mécanismes d'adhésion et les rôles des interfaces. L'état de l'art sur les interphases montre que la mobilité moléculaire est un paramètre pertinent pour discuter de leurs structures, de leurs organisations et de leurs évolutions. L'analyse mécanique dynamique est adaptée pour une réponse globale du composite, alors qu'une réponse à l'échelle locale nécessite une technique basée sur le principe de la microanalyse thermique.

Dans la seconde partie, on s'intéresse par le processus de décomposition de la résine dans les matériaux composites, et les paramètres cinétiques ont été déterminés en utilisant les données TGA basé sur les méthodes " multi-courbes " (par exemple Ozawa) et une méthode " seule courbe " (par exemple Manteaux-Redfern). Bien qu'un certain écart entre les paramètres obtenus à partir de différentes méthodes a été observé, chaque méthode a donné un match raisonnable avec les résultats expérimentaux. Basé sur le degré de décomposition calculé à partir du modèle de décomposition, un modèle de transfert de masse dépend de la température a été obtenu. Considérant que les composites sont combinés de deux phases différentes (matériau non décomposé et matériau décomposé), la fraction volumique de chaque phase a été obtenue directement à partir du modèle de décomposition et le modèle de transfert de masse. La conductivité thermique dépendant de la température a ensuite été estimé par le modèle de série. La diminution rapide de la conductibilité thermique pendant le processus de décomposition est aussi modélisé en tenant compte de la notion de conductivité thermique efficace.

Chapitre 2

Matériaux et Techniques

Introduction :

La démarche de ce travail consiste à confronter notre matériau de l'étude polyester fibre de verre E au vieillissement thermique en regardant l'influence du comportement thermomécanique. Pour cela, un système a été choisi pour suivre l'influence de la température de transition vitreuse et de la nature de la matrice. La nature de la résine polyester est importante pour faire une caractérisation complète sur notre composite. Pour que ces matériaux composites issus d'un seul résine, nous avons limité notre étude à un seul et même type de renfort de fibres de verre-E avec un ensimage optimisé à l'égard du renfort et de ces résines. Sachant qu'une parfaite connaissance des constituants des matériaux composites est essentielle avant de pouvoir dégager la contribution propre aux interphases, notre étude commencera par la présentation des constituants, et caractérisation des composants de base retenus, et l'élaboration du composite en polyester fibre de verre par moulage en contact.

Nous avons choisi d'étudier le comportement de nos composites tissés de différentes directions par différentes techniques expérimentales de caractérisations. En particulier, les données viscoélastiques et diélectriques permettent de remonter à l'état de mobilité moléculaire des matériaux. Ces techniques seront présentées dans ce chapitre, en présentant les moyens utilisés pour l'analyse physico-chimique. Des essais mécaniques sont ensuite réalisés pour discriminer les systèmes par leurs propriétés mécaniques macroscopiques. Enfin, nous tenterons de relier les propriétés macroscopiques à des effets analysés à l'échelle microscopique par la microanalyse par microscope électronique à balayage. Seuls les principaux moyens d'analyses et leurs paramètres d'essais sont détaillés, les techniques utilisées exceptionnellement ne le seront pas.

2 Méthodes et Techniques

Les moyens d'analyse sont classés selon la nature de leur caractérisation : chimiques, mécaniques, thermiques....avec pour objet principal de caractérisations de l'interphase. On a suivie une stratégie présenté sur la figure II-1.

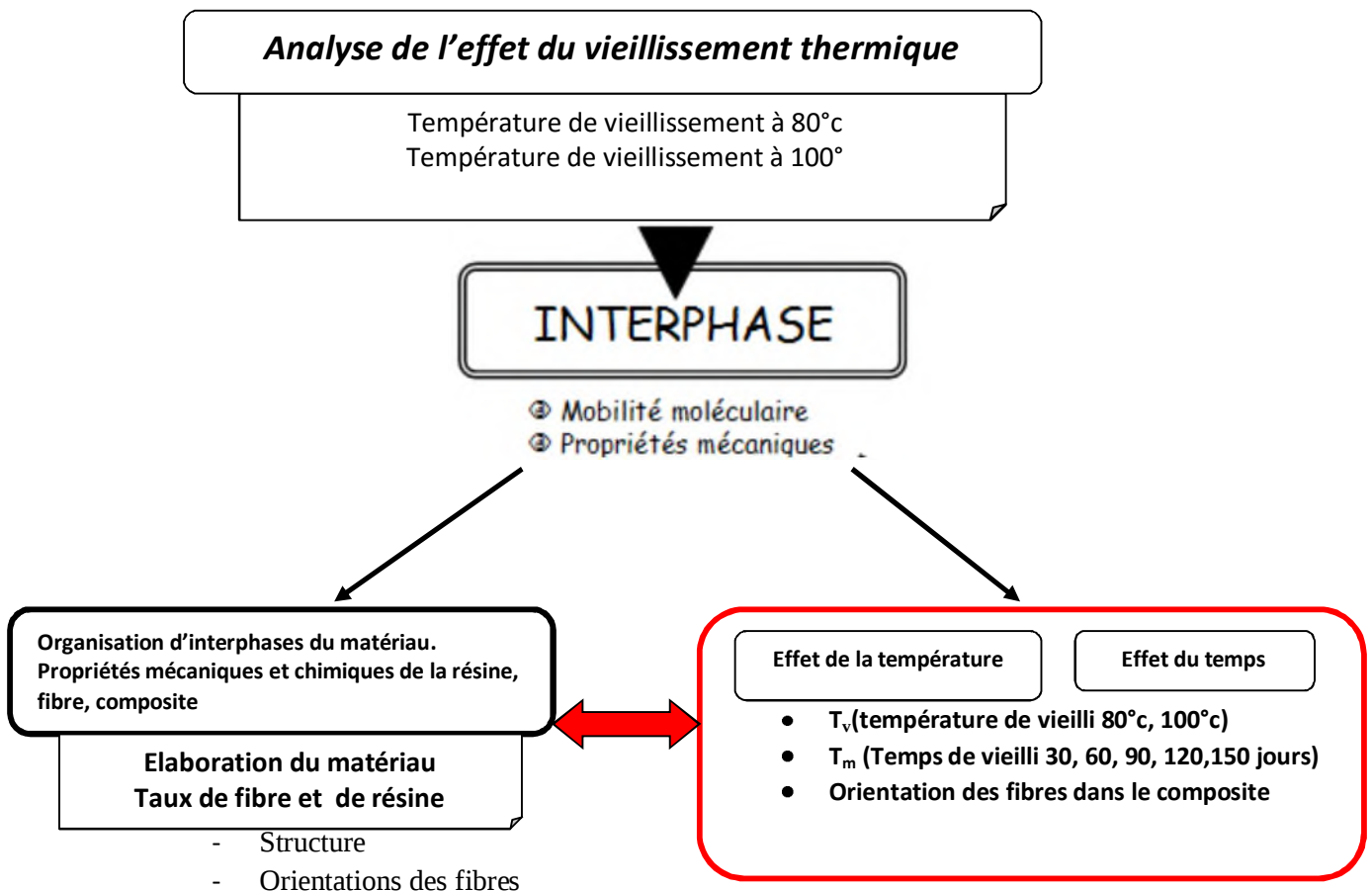


Figure II- 1 : Schéma de principe de la stratégie de l'étude.

Les travaux de cette thèse concernent principalement un matériau très utilisé dans le milieu des bassins, piscines et réservoirs : le composite verre/ Polyester, L'objectif est d'étudier le comportement de ce matériau dans les conditions imposées par le milieu agressif et chaud, qui sont généralement sévères. Ensuite, ces résultats sont analysés afin de définir une loi de comportement générale permettant une modélisation plus juste de ces matériaux.

Qu'est-ce que le composite verre/UP ?

Le Verre/UP est un composite utilisé dans les réservoirs et les coques. Notre matériau est composé d'une matrice de résine polyester et chargée de 6 plis de fibres de verre tissés dans les directions 0°/90° ou 0°/45°/90°/-45°/0°. Les résines polyesters sont des polymères thermodurcissables. Ce sont des matières plastiques qui, au cours de leur mise en œuvre,

subissent une transformation irréversible i.e. sous l'action de chaleur et/ou de catalyseurs ou de durcisseurs, ou de nouvelles liaisons covalentes entre les molécules sont alors créées. Le verre/UP est connu pour sa résistance aux contraintes liées à son application². Certaines grandeurs physiques sont essentielles :

- *Temps de vieillissement thermique* : la durée d'exposition à la chaleur est très importante vis-à-vis cette étude.
- *Température maximale de travail* : ce paramètre pourra déterminer les conditions de température maximale en service que peut supporter le verre/UP.
- *Coefficient d'expansion thermique* : le composite doit pouvoir résister aux contraintes mécaniques internes induites par les sollicitations thermiques.
- *Température de transition vitreuse T_g du polymère thermodurcissable* : l'étude de cette température est incontournable car elle permet de déterminer la durée maximale de brasage (changement de phase).

2.1 Présentation des constituants de base

2.1.1 Caractéristique de la résine utilisée

La résine utilisée est un polyester NORSODYNEÒ H 44281 TA insaturé Orthophtalique diluée au styrène moyennement réactif et à faible viscosité. On donne ci-dessous les différentes caractéristiques mécaniques et chimiques de cette résine (sans renforcement) après durcissement. Ces résines sont accélérées à l'aide d'une solution d'octoat de cobalt à 6% en solution dans le phtalat et catalysée à l'aide d'une solution de peroxyde nommé P MEC 50. On donne les caractéristiques de la résine utilisée :

Masse volumique à 20°C : 1.10 g/cm³

Contrainte de rupture en traction : 70 MPa

Allongement à la rupture : 2.6 %

Contrainte de rupture en flexion : 107 MPa

Module d'élasticité : 3530 MPa

Retrait volumique : 1.7 %

Le tableau II-1 donne les caractéristiques physiques et mécaniques de la résine utilisée dans notre étude.

Tableau II- 1 : Caractéristiques techniques de la résine polyester utilisée pour la fabrication du composite [8].

Caractéristiques, Méthodes et Conditions	Valeurs (Valeurs moyennes connues à la date du présent document)
Physiques -Masse volumique à 20°C : -Viscosité (dPa.s) : V25 M3V50 : -Extrait sec (%) : PC53 -Réactivité :	1.10 g/cm ³ Brookfield à 23 °C 6 - 7 50 - 54 Méthode : R 151 (test en tube) Température d'essai : 23 °C Système catalytique : 1.5 % PMEC 50 Temps de gel : 17 - 23 min Temps de pic : 35 - 45 min Température de pic : 140 - 170 °C
Propriétés mécaniques (Propriétés de la résine durcie non renforcée) Recuit (16 h à 40°C + 2 h à 90°C) -Traction ISO 527 (1999) -Module d'élasticité (MPa) : -Contrainte de rupture (MPa) : -Allongement à la rupture (%) : -Flexion ISO 178 (2003) -Contrainte de rupture (MPa) : -Module d'élasticité (MPa) :	3530 70 2.6 140 3460
Thermomécanique (Propriétés de la résine durcie non renforcée) HDT ISO 75-2 A (1999) (°C) :	95 (2h à 120°C)

Le catalyseur utilisé est une solution de peroxyde PMECS50 (solution à 50% par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans une solution titrant 9 % à 9.2% d'oxygène actif.), Il fait durcir cette résine polyester et accéléré à l'aide d'une solution d'octoat de cobalt à 6% en solution. Les pourcentages massiques en catalyseur et en accélérateur considéré dans cette étude sont respectivement de 2% et 3%.

2.1.2 Caractéristiques de la fibre utilisée

Le renfort utilisé pour l'élaboration de notre matériau composite est une fibre de **verre E** Roving SICOMIN BX 600, du type Taffetas tissé, et de masse surfacique 600 g/m². La figure II.2 nous présente le type de tissage de la fibre utilisée lors de ce travail.

**Figure II- 2 :** Fibre de verre tissé taffetas.

La composition chimique de ce type de fibre se trouve sur le tableau II-2 :

Tableau II- 2: La composition chimique de la fibre de verre E [23].

Les éléments constitutifs	% massique du verre E
SiO ₂	53-55 %
Al ₂ O ₃	14-15 %
CaO	17-23 %
MgO	1 %
Na ₂ CO ₃	0,8 %
B ₂ O ₃	0-8 %
Fe ₂ O ₃	0,3 %
TiO ₂	0,5 %
ZrO ₂	/

Le procédé de fabrication de la fibre se déroule en cinq étapes principales :

Affinage à 1 500 °C : La composition est chauffée ; elle devient visqueuse (vers 800 °C), puis liquide, et finalement se vitrifie. À 1 500 °C, elle est homogène, et les dernières bulles et impuretés disparaissent.

Filage par étirement : Le verre en fusion se transforme en filament en étant étiré à grande vitesse ; la filature des filaments s'apparente en fait à la filature textile classique pour produire un fil. Ce fil de verre se bobine ensuite autour d'une broche.

Ensimage : l'étirage et le bobinage n'ont pas suffisamment d'effet pour rassembler durablement les centaines de filaments en un fil (le verre est trop lisse pour s'agglomérer). L'ensimage consiste à ajouter un revêtement protecteur pour permettre l'agglomération des filaments et faciliter l'intégration dans les polymères.

Les formulations d'ensimage ont toutes comme principaux constituants :

- **Des agents filmogènes** collants qui permettent d'assurer la cohésion des filaments et favorisent l'impregnation par la matrice. Ils sont choisis pour être compatibles avec la matrice polymère prévue. Ils assurent, avec le lubrifiant, une protection des fibres contre l'abrasion.
- **Des agents couplant ou pontant** qui permettent d'établir des liaisons fortes entre la fibre et la résine (Cf. théorie de la liaison chimique), tout en assurant la protection contre les actions du vieillissement telles que l'attaque par l'eau. Ce sont des organosilanes.
- **Des agents lubrifiants** qui favorisent la répartition de l'ensimage et surtout apportent protection et lubrification des fibres, ce sont des tensioactifs.

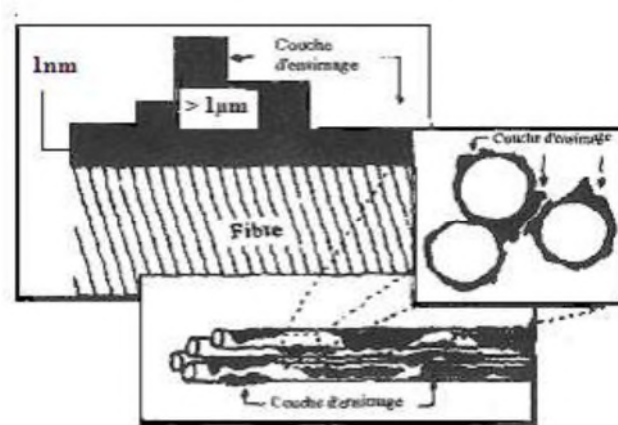


Figure II- 3 : Schéma de la couche d'ensimage déposée sur des fibres de verre commerciales [19].

Finition : les fils sont ensuite bobinés ou coupés selon les finalités.

Séchage (oven drying) : les fils sont finalement séchés à des températures de 700 à 800 °C.

Aussi, les caractéristiques mécaniques de ce verre E donné par le fournisseur sont :

- Module d'Young $E = 73000 \text{ MPa}$,
- Coefficient de Poisson $\nu = 0,25$
- Module de cisaillement $G = 30000 \text{ MPa}$
- Densité $d = 2,56$
- Contrainte de rupture $\sigma = \frac{E}{2(1+\nu)} = 29200 \text{ MPa}$

2.1.3 Elaboration du matériau composite

2.1.3.1 Modèle de moulage utilisé durant l'élaboration de notre matériau

Le moulage au contact (Figure II-4) est le plus simple procédé auquel nous allons nous intéresser. Le renfort est manuellement placé dans un moule puis la résine est ajoutée. Ensuite, un opérateur fait pénétrer la résine dans le renfort et compacte l'ensemble à l'aide d'un rouleau afin de chasser les bulles d'air. Ce type de procédé permettant de traiter de très petites séries de pièces de grandes dimensions est fortement dépendant de l'opérateur. En effet, la manière dont celui-ci dépose le renfort dans le moule et la pression qu'il exerce sur le rouleau lors de la compaction de l'ensemble influent grandement sur les propriétés finales de la pièce.

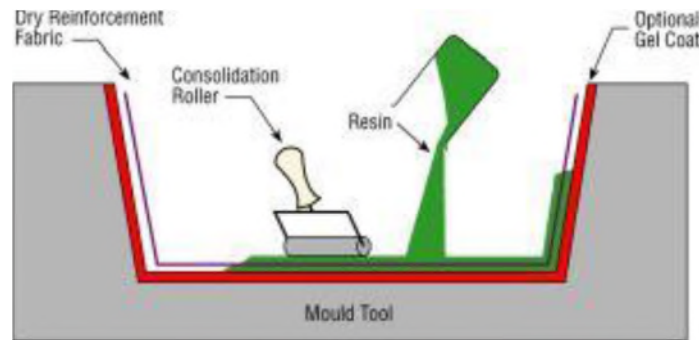


Figure II- 4 : Le principe de moulage au contact [11].

Les composites unidirectionnels à plis croisés ont été élaborées par moulage au contact. Des feuilles de fibres pré-imprégnées sont mises dans un moule après avoir mis du gel coat sur le moule afin d'enlever facilement le composite après séchage. Le durcissement se fait à température ambiante. On a choisie (après calcul) un pourcentage de fibres et de résine de telle sorte qu'on trouve un équilibre dans notre matériau Composite : **40% volume de fibres de verre ($E=73$ GPa), 60% volume de résine ($E=3.53$ GPa).**

Les faces du moule sont enduites d'un démoulant gel coat MOLD-WIZ F57 NC, elles sont en aluminium mesurent 500×500 mm² (figure II-5). Six feuilles de fibres 380×250 mm² sont prédécoupées dans un rouleau pour chaque plaque à élaborer. La méthode de moulage consiste à déposer successivement sur une face du moule une couche de résine, puis une couche de renfort sous forme de couche de fibre. On réalise l'imprégnation du renfort par une opération manuelle à l'aide d'un rouleau à roues dentées en acier et d'une brosse (débullage et roulage) afin d'éliminer les plus grosses bulles [1].

Cette opération est répétée autant de fois qu'il y a de couches de renfort afin d'obtenir l'épaisseur de plaque désirée. Dans notre cas 6 plis de 2 matériaux (de $0^\circ/90^\circ$ et $0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/90^\circ$ pour les directions des fibres) ont été ainsi superposés. Le contre-moule est mis en place après la pose de ces plis à l'autre face, sans aucun serrage.



Figure II- 5 : Les éléments à préparer pour l'élaboration de notre composite: pesage du durcisseur, le moule pain par le gel-coat, la fibre de verre.

Après le décollement du matériau élaboré du moule, on le laisse sécher soit par air naturel ou de préférence par des étuves à 40° pendant 2 heures, le matériau élaboré pour cette étude est présenté sur la figure II-6.



Figure II- 6 : Matériau composite verre /UP de l'étude.

2.1.3.2 Modèles de formation de l'interphase

Le mouillage est un des phénomènes importants intervenant lors de la première étape de mise en œuvre de notre composite verre /UP. Cela est obtenu seulement si la résine n'est pas trop visqueuse, mouillant la surface du renfort et provoquant une diminution de l'énergie libre de surface du système. Une fois le renfort mouillé par la matrice, la liaison peut se faire. Le type d'adhésion varie d'un système à l'autre, il est souvent la somme de plusieurs mécanismes opérant en même temps. Le mécanisme d'adhésion est basé sur les cinq théories différentes de l'adhésion généralement rencontrées [46]. Les différents types de liaisons décrites sont présentés sous forme de schéma (Figure II-7).

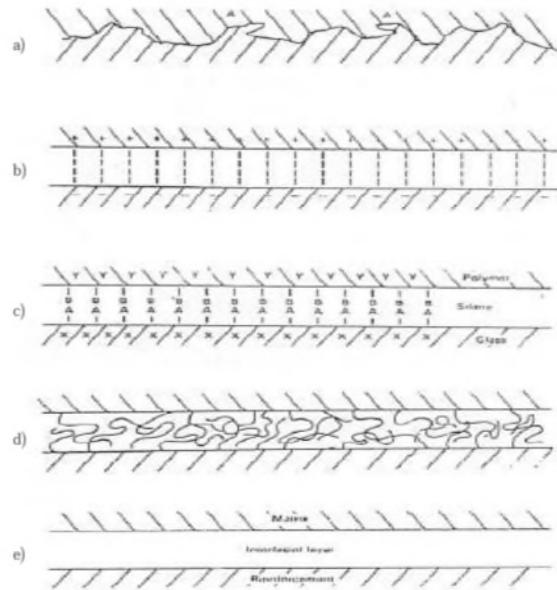


Figure II- 7 : Mécanismes de liaisons interfaciales : a) adhésion mécanique, b) interactions électrostatiques, c) liaisons chimiques, d) interpénétration, e) couche interfaciale formée par intradiffusion [46].

D'après la théorie de la liaison chimique, la structure de l'interphase est liée au mode d'action de l'agent de pontage organosilicié RSi(X)_3 di fonctionnel, utilisé dans les ensimages. Les molécules d'organosilanes possèdent donc deux sites réactionnels. D'une part, le groupement alkoxy hydrolysable X est capable de réagir avec la surface minérale et ainsi lors de l'hydrolyse, former des silanols qui peuvent créer des liaisons siloxanes Si-O-Si (liaisons covalentes) ou hydrogène avec les silanols de la surface du verre. D'autre part, le groupement fonctionnel organique R compatible avec la résine, favorise la création de liaisons avec la matrice par réactions chimiques ou par la formation d'un réseau interpénétré.

Réaction chimique de la résine et la fibre verre : Théorie de la monocouche

Les réactions des silanes sur les surfaces de verre se déroulent en quatre étapes. Dans un premier temps, une réaction d'hydrolyse des groupements X a lieu, suivie d'une condensation des oligomères sous forme de polysiloxane, puis de la formation des liaisons hydrogène entre les oligomères et les groupements OH du substrat en verre. En dernier lieu, la molécule est liée au substrat par liaison covalente (la liaison siloxane) et il y a départ d'eau simultanément lors du séchage : c'est la condensation des silanols de l'organosilane avec le verre pour former un réseau siloxane [47]. Ce mécanisme théorique est présenté ci-dessous (Figure I-8) [48].

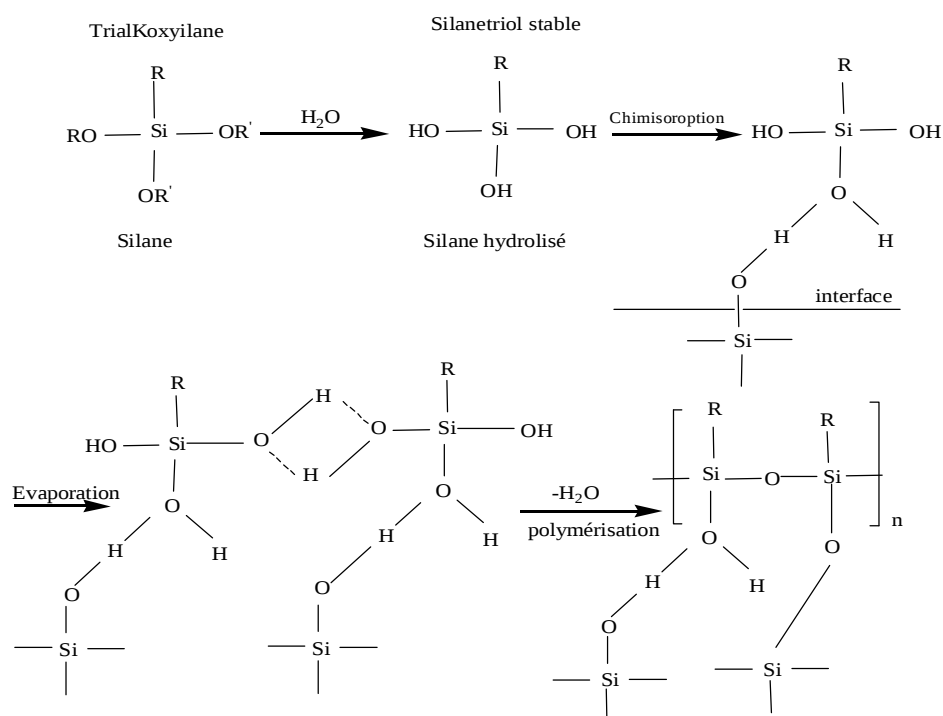


Figure II- 8 : Mécanisme réactionnel du silane à la surface du verre E [48].

2.2 Analyse physico-chimique du matériau

2.2.1 Analyses thermiques TGA et TMDSC

2.2.1.1 La Thermogravimétrie TGA

L'analyse Thermogravimétrique ou « *Thermogravymetric Analysis* », TGA, consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini et sous une atmosphère contrôlée. Nous obtenons par cette méthode une courbe de perte de masse du matériau au cours de la montée en température ou l'évolution au cours du temps pendant un maintien à une température constante. La courbe DTG, dérivée de la courbe précédente, révèle la cinétique de perte de masse.

Cette méthode d'analyse permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux et d'obtenir les températures correspondant aux différentes étapes de dégradation des matériaux polymères (200°C et 750°C) comme le montre la figure II-9.

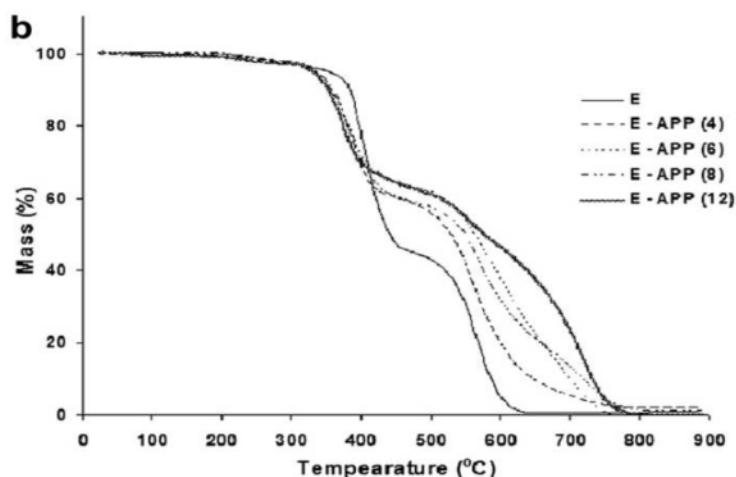


Figure II- 9 : Courbes de TGA de Polyester composé de différentes teneurs en agent ignifugeant de type APP, « ammonium polyphosphate », à hauteur de 0 %, de 4 % (APP(4)), de 6 % (APP(6)), de 8 % (APP(8) et 12%.(APP(12)) [26].

Toutes les analyses ont été effectuées avec une thermo balance NETZCH TG209, à une température qui varie de 35°C à 800°C sous N_2 , dans un creuset en Al_2O_3 , et à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

2.2.1.2 Analyse thermique différentielle DSC :

Le principe de l'analyse thermique différentielle (DSC « *Differential Scanning Calorimetry* ») ou Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage consiste à mesurer la variation du flux de chaleur entre une coupelle avec échantillon et coupelle vide dite référence sous une atmosphère contrôlée [45]. Ainsi, elle permet de déterminer la différence de température des deux coupelles induite par l'échantillon analysé.

En début d'analyse, les deux coupelles introduites dans l'appareil sont à la même température (cf. figure II-24). Ces coupelles sont ensuite soumises à une rampe linéaire de température. L'accroissement de la température n'est pas le même dans chacune des coupelles compte tenu de la masse additionnelle que représente l'échantillon.

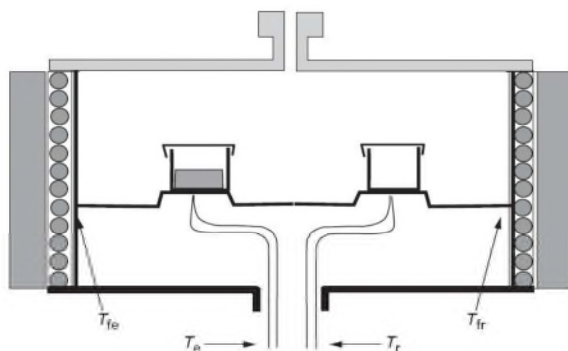


Figure II- 10 : Montage d'un DSC: T_e , T_{fe} , T_r , T_{fr} , étant les températures respectives échantillon [45].

Un signal proportionnel à la masse de l'échantillon et à la différence de température entre la coupelle comportant l'échantillon et celle de référence est mesuré. Ce signal est la capacité thermique massique de l'échantillon, noté C et déterminé par l'équation (II-11) :

$$C = \frac{\Delta T}{R} \times \frac{1}{m \times q} \quad (\text{II.11})$$

Avec m la masse de l'échantillon, R la constante des gaz parfaits et q la vitesse de chauffage. Pour le matériau composite étudié, cette méthode permet d'observer l'évolution des grandeurs thermiques (capacité thermique massique et température T_g) en fonction du vieillissement du matériau.

2.2.2 Préparation des échantillons pour les observations MEB et microscope optique

On prépare des enrobés de nos échantillons de composite dans des moules ronds, dans le quels on fait coulé une résine spéciale, afin d'avoir des forme uniforme pour tous les composites vieillis et non vieillis et facilité leurs préparations pour des observations microscopiques. La figure II.11 nous montre la préparation des échantillons au niveau du laboratoire de mécatronique Symme à l'IUT d'Annecy en France.

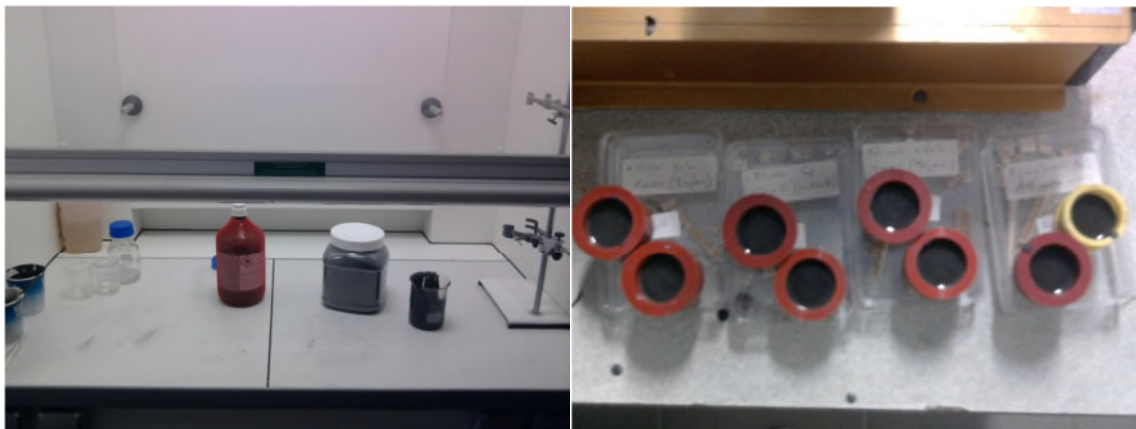


Figure II- 11 : Mode de preparation des échantillons pour microscope optique et MEB.

Les microscopes optiques utilisés sont une binoculaire Leica Microsystems (grossissement jusqu'à six fois) et un microscope optique de Reichert-Jung (grossissement jusqu'à 2000 fois). Ces deux dispositifs sont équipés du logiciel de prise d'images IM 50. Les échantillons de composite fibre de verre/polyester ont été polis avant observation. La technique de polissage (vitesse de rotation et durée selon granulométrie) a été adaptée et optimisée pour nos matériaux, avec des disques de polissage de 240 mm, 600 mm, 1200 mm, 6μ, 3μ, 1μ.(figure II-12).



Figure II- 12 : Machine de polissage et les produits de polissage de 6 μ , 3 μ , 1 μ .

2.2.3 Analyses microstructurales MEB-EDX :

Le Microscope Electronique à Balayage (Figure II-13) MEB de marque Philips modèle XL30 et l'analyse des images au moyen du logiciel d'analyse d'image « ANALYSIS », et qui permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif. Il permet également, à partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques) sur la surface observée.

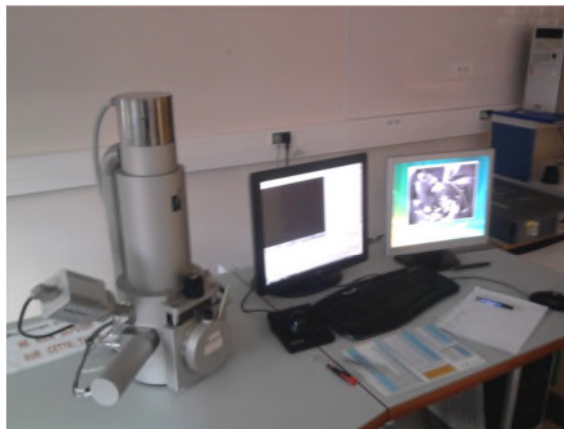


Figure II- 13 : Microscope électronique à Balayage utilisé.

Les morphologies de plaques composites tissées sont données par des clichés obtenus par microscopies. Les clichés sens longitudinal et sens transverse présentés sont obtenus au microscope optique (MO) à différents grossissements (x50 ; x500 et x1500). Les tranches de composites ont été polies à l'aide de différents disques de granulométrie différentes jusqu'au feutre accompagné de pâte diamantée de 1 μ m. Les surfaces perpendiculaires aux mono filaments ont également été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) Cela

permet notamment de déterminer les proportions surfaciques des phases en présence et de confirmer les résultats de perte au feu.

2.2.4 La spectroscopie Infra-Rouge ou Analyses chimiques IRTF

Le principe de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basé sur le phénomène d'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau par la détection des vibrations caractéristiques de chaque liaison chimique [95]. Pour les échantillons du composite Polyester/fibre de verre, la méthode de Réflexion Totale Atténuée, TRA, est utilisée comme le montre la figure II-14.

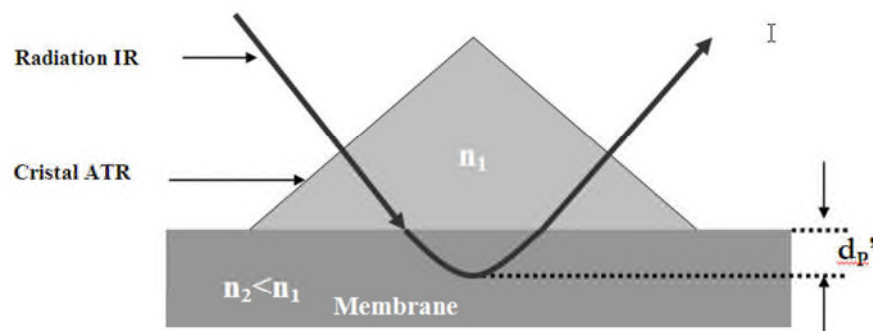


Figure II- 14 : Schématisation de l'analyse IRTF en TRA.

La surface et le cœur de la résine utilisée dans le composite est analysés par IRTF. Pour l'analyse de la surface, aucune préparation de l'éprouvette n'est nécessaire. Pour celle du cœur du matériau, des lamelles très fines (1 mm) sont découpées dans l'épaisseur du composite.

Plus la lamelle est fine et meilleur est le contact entre l'éprouvette et le diamant. Ainsi, les spectres d'analyses sont moins parasités par le spectre de l'air. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF Nexus de ThermoNicolet dont la gamme de longueur d'onde dépend du mode d'analyse. En réflexion totale atténuée (ATR) sur un cristal de Germanium (Ge), les spectres sont enregistrés avec 64 balayages et une résolution de 8cm^{-1} sur les différents échantillons préparés selon le mode d'utilisation. la figure II-15 nous présente le résultat de l'analyse IRTF de la résine polyester utilisé pour l'élaboration du composite.

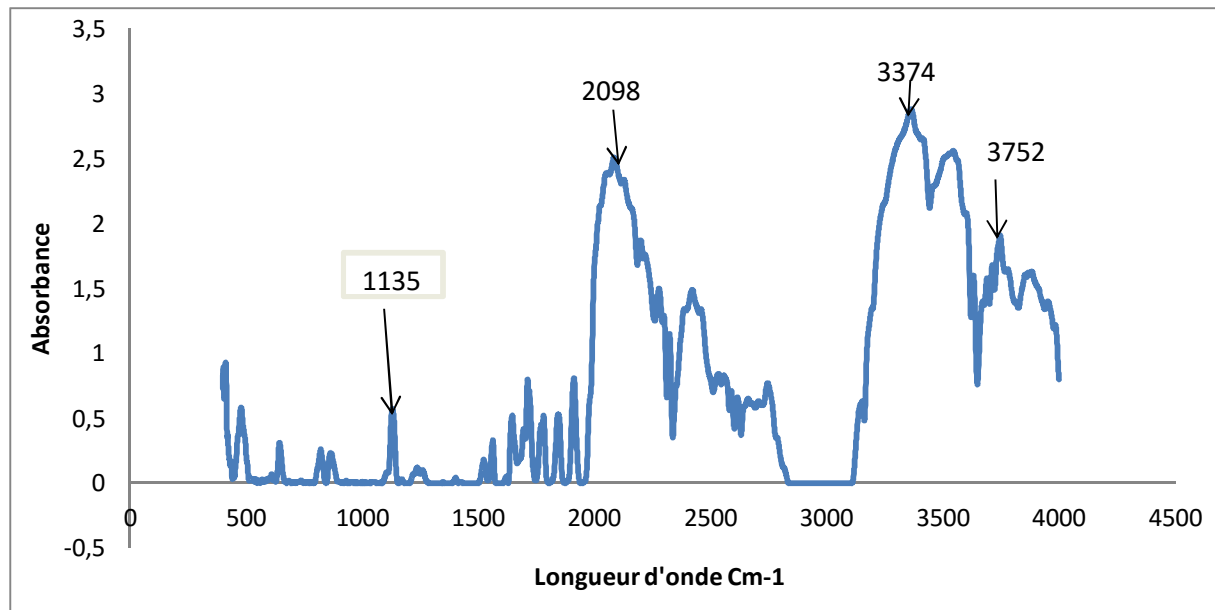


Figure II- 15 : Spectre IRTF de la résine non vieillie à l'état solide.

Les pics du spectre présenté par cette figure sont caractéristiques de la résine analysée. Par exemple, celui à 3374 cm-1 correspond à la liaison C=O. Il montre que le matériau contient des liaisons doubles carbone-oxygène dans sa formulation chimique.

2.3 Analyse mécaniques du matériau

Tous les essais mécaniques sur les composites sens longitudinal ou transversal sont réalisés sur une machine de traction INSTRON 5569 cellule de force 50kN, et un extensomètre de 12.5mm d'épaisseur pour mesurer la déformation. On applique une moyenne des résultats de trois éprouvettes pour chaque essai de traction, ce qui permet de donner la dispersion des résultats par l'écart-type. Afin d'obtenir des résultats représentatifs, il est possible qu'une éprouvette ait été exclue si elle sortait du lot.

2.3.1 Traction uniaxiale avec prise d'images :

L'essai de traction avec prise d'images présente l'avantage d'acquisition des données avec deux manières extensomètre et analyse d'images, aussi donner accès à des grandeurs mécaniques par deux méthodes, avec une vitesse de l'essai de 2mm/min et à température ambiante 22°C. La norme NF EN 2747 fixe les conditions d'essais. La machine est pilotée à vitesse traverse constante choisie suivant le type et la nature de d'échantillons testés. . La machine de traction est présentée sur la figure II-16.



Figure II- 16 : Machine d'essai de traction INSTRON.

Les essais de traction sur éprouvettes unidirectionnelles en direction transversale sollicitent plus particulièrement la matrice et l'interface fibre-matrice. Les modules d'Young, contrainte à la rupture et déformation sont notés E_T , σ_T et ε_T . Les essais de traction en direction longitudinale sollicitent eux préférentiellement les fibres et donnent accès aux mêmes grandeurs notées E_L , σ_L et ε_L . Les expressions des modules d'élasticité en direction longitudinale ou transverse les plus simples sont celles de la loi des mélanges en supposant respectivement pour E_L une déformation uniforme et identique des fibres et de la matrice (Équation II-1) et pour E_T que la contrainte suivant la direction transversale est transmise aux fibres et à la matrice, soit l'égalité des contraintes dans les fibres et dans la matrice (Équation II-2) [13]:

$$E_L = \Phi_{vf} E_f + (1 - \Phi_{vf}) E_m \quad \text{II-1}$$

$$E_T = E_m / [1 + (E_m/E_f - 1) \Phi_{vf}] \quad \text{II-2}$$

On donne E_m module de Young de la matrice, E_f module de Young de la fibre. Et Φ_{vf} est le pourcentage volumique des fibres. La relation de la loi des mélanges pour le module longitudinal est vérifiée par l'expérience tandis qu'un modèle empirique (Équation II-3) semble en meilleur accord avec l'expérience pour le module transversal dans le cas de systèmes Polyester d'après Barrère-Tricca [14].

$$E_T = [E_m + 0,2 \Phi_{vf} (1 - \Phi_{vf}) E_f (1 - E_m/E_f)^2] / [1 - \Phi_{vf} (1 - E_m/E_f)] \quad \text{II-3}$$

2.3.1.1 Eprouvettes préparés pour les essais mécaniques :

Les éprouvettes de notre matériau composite sont découpées à partir des plaques élaborées à l'aide d'un disque diamanté sous un jet d'eau selon les dimensions préconisées par la norme ISO 524.4 pour la

traction et NF51.001 pour la flexion 3 points. Les figures II-17 et II-18 respectivement, illustre les dimensions des éprouvettes de traction et de flexion 3 points de notre étude.

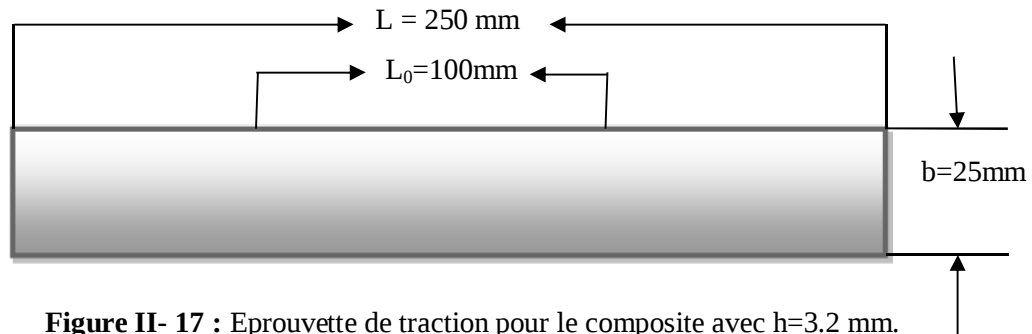


Figure II- 17 : Eprouvette de traction pour le composite avec $h=3.2$ mm.

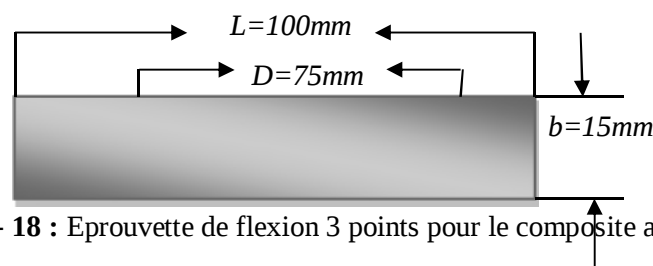


Figure II- 18 : Eprouvette de flexion 3 points pour le composite avec $h=3.2$ mm.

2.3.1.2 Mise en place expérimentale pour prise d'images

Préparation de l'échantillon afin d'obtenir un état de surface utilisable pour la méthode de la corrélation d'images numériques (motif aléatoire, unique et suffisamment petit en fonction de la résolution des résultats que l'on souhaite obtenir), on dépose un mouchetis sur chaque éprouvette. Il s'agit d'une peinture acrylique noire mélangée à de fines particules blanches de polymère de dimension d'environ $7\ \mu\text{m}$. La figure II.19 présente un exemple de mouchetis obtenu à la surface d'une éprouvette de composite fibre de verre / polyester.

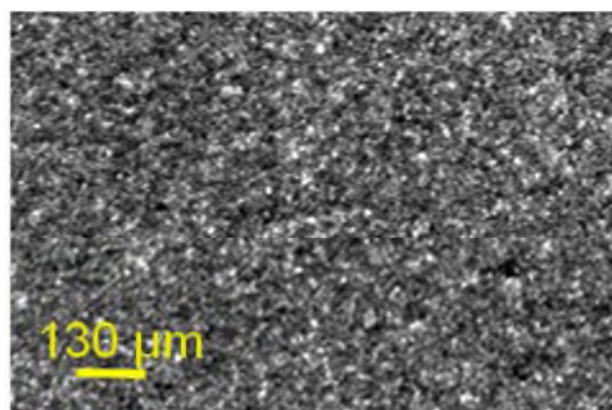


Figure II- 19 : Pose du mouchetis sur une éprouvette de composite.

Prise d'images La caméra utilisée pour l'acquisition d'images est une caméra haute-définition de 10 Mpixels (4004 pixels x 2670 pixels) et de distance focale de 80 mm, fixée sur un plateau

permettant de faire la mise au point à l'aide de vis micrométrique. L'éprouvette est éclairée par un anneau de LED blanches (Figure II.20). Le grandissement obtenu est de $2,6 \mu\text{m}$ pour 1 pixel. Les images prises par la caméra couvrent une surface de $10,6 \text{ mm} \times 7,1 \text{ mm}$ [49].



Figure II- 20 : Caméra CANON de prise d'image ultra rapide.

2.3.2 Dispositif de flexion trois points

Les matériaux composites utilisés comme pièces de structures pour la fabrication de coques et les plaques sont soumis à des sollicitations mécaniques souvent complexes. L'essai classique de flexion effectué en laboratoire est généralement assez proche des conditions réelles de subira un effort de flexion, et facile à mettre en œuvre. Mais il présente l'inconvénient d'être difficile à interpréter. En effet, l'éprouvette est sollicitée en traction sur une de ses faces, et en compression sur l'autre et en cisaillement dans l'épaisseur : la déformation n'est donc pas homogène. (Figure II.21)



Figure II- 21 : Essais de flexion 3 points de notre matériau composite.

Les essais de flexion trois points conduisent à la détermination du module de flexion ou d'élasticité et la contrainte de flexion à la rupture. La contrainte de flexion σ_f est donnée par l'équation suivante (Équation II-4) :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2le^2} \quad (\text{II.4})$$

Où F est la force appliquée, L la distance entre appuis, l la largeur et e l'épaisseur de l'éprouvette. Le module d'Young E , déterminé dans le domaine linéaire de la courbe force/déplacement, est donné par l'équation suivante (Équation II-5):

$$E = \frac{L^3}{4le^3} \frac{\Delta F}{\Delta d} \quad (\text{II.5})$$

Où ΔF est une variation de force sur le domaine rectiligne de la courbe force/déplacement et Δd la variation de flèche correspondant à la variation de force.

2.3.3 Analyses thermomécaniques au DMA

Protocole d'analyses : Les analyses sont réalisées avec un viscosimètre Q800 de TA Instruments en mode « **ElectroForce 3520 test instrument** ». Avec ce mode de sollicitation, l'éprouvette est maintenue par une partie fixe et une partie mobile qui va osciller selon une ou plusieurs fréquences prédéfinies (cf. figure II-22).

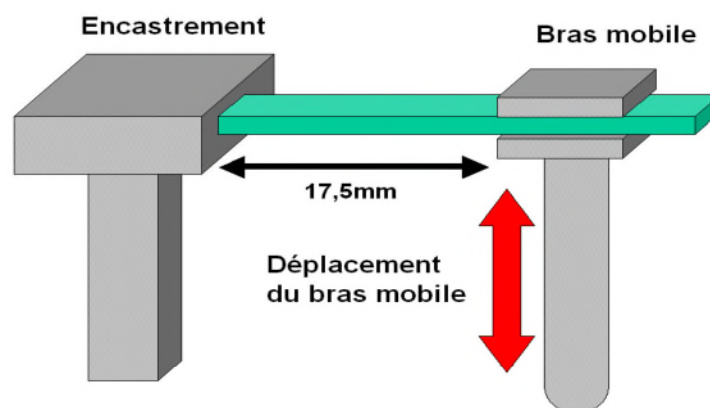


Figure II- 22 : Principe d'une mesure en mode single Cantilever en DMA.

La distance entre le point de flexion et l'encastrement est de 17,5 mm. La fréquence d'excitation de l'éprouvette retenue est de 1 Hz. Les essais sont réalisés entre 35°C et 250°C et le profil programmé est le suivant :

- Augmentation de la température ambiante à 35°C
- Maintien de la température à 35°C pendant 5 min afin de stabiliser l'éprouvette à cette température
- Rampe de chauffage jusqu'à 250°C à la vitesse de 3 °C/min
- Arrêt de l'essai à 250°C.

Les éprouvettes étudiées sont de dimensions moyennes de : 50 mm x 10 mm x 3.32 mm. Ces dimensions sont en accord avec le facteur géométrique imposé par l'instrument.

Principe de l'analyse : Le principe d'une analyse thermomécanique « *Dynamical Mechanical thermal Analysis* », DMA, ou Analyse Mécanique en Dynamique, est d'appliquer une déformation dynamique à un échantillon et de mesurer la contrainte associée, ceci pour différentes températures. Au cours de l'analyse, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale $\varepsilon(t)$ et la Contrainte $\sigma(t)$ est alors mesurée. La déformation sinusoïdale s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

La contrainte mesurée est définie par deux termes, le premier est une réponse en phase avec la sollicitation et le second en quadrature de phase :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta) \quad (\text{II.7})$$

Où δ est l'angle de déphasage ou angle de perte entre la contrainte et la déformation. Ces différentes grandeurs sont présentées schématiquement sur la Figure II-21:

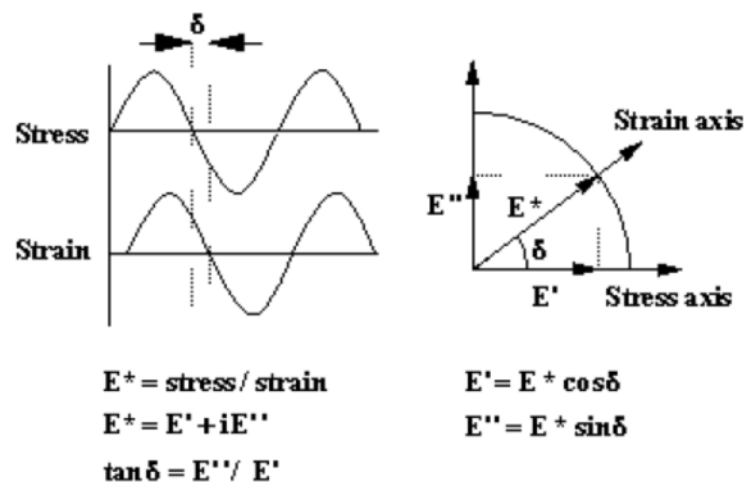


Figure II- 23 : Représentation sinusoïdale de la contrainte et de la déformation. Les valeurs maximales de ces courbes sont (σ_0) pour la contrainte et (ε_0) pour la déformation.

La déformation ε et la contrainte σ permettent de définir ensuite les deux modules dynamiques suivants :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos(\delta) \quad (\text{II.8})$$

Et le module de conservation est :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin(\delta) \quad (\text{II.9})$$

Où E' est la partie réelle du module, en phase avec la déformation, est appelée module de conservation et E'' est la partie imaginaire du module, déphasée de $\pi/2$ par rapport à la déformation, est appelé le module de perte. Le module complexe E^* et l'angle de déphasage entre le module de perte et le module de conservation peuvent être définis selon les relations suivantes :

$$E^* = E' + i.E'' \quad (\text{II.10})$$

Les courbes E' , E'' et $\tan \delta$ sont présentées en figure II-22 pour le Verre/UP non vieilli.

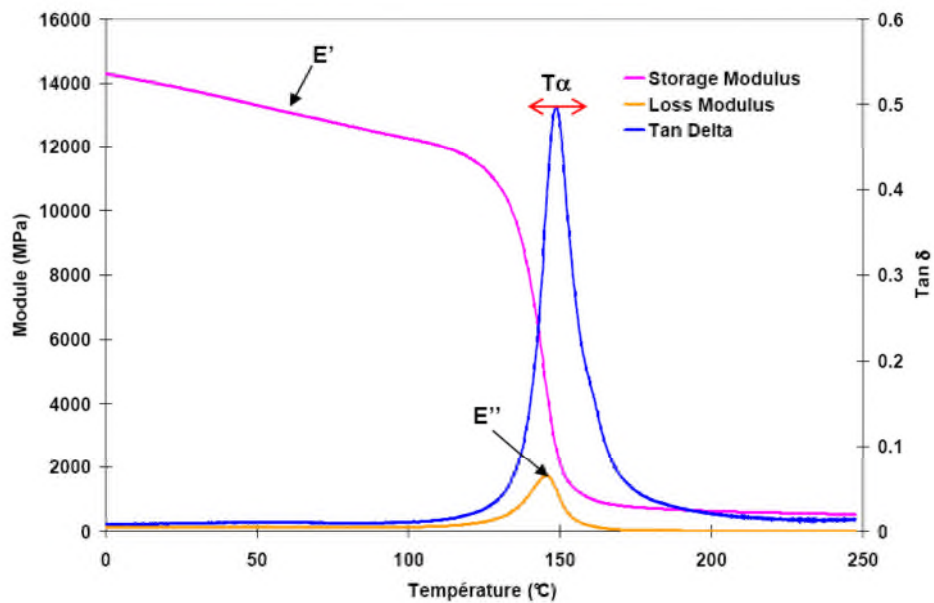


Figure II- 24 : Courbes de DMA d’une éprouvette de PCB FR4 non vieilli : le module de conservation (en rose), le module de perte (en orange), $\tan \delta$ (en bleu) et T_α le maximum de $\tan \delta$ (flèche rouge).

2.3.4 Détermination des constantes élastique relatives au comportement du composite étudié

2.3.4.1 Structures composites stratifiées

Les structures composites stratifiées sont constituées de couches successives de renforts imprégnés de résines, les couches sont également nommées plis ou nappes. Les structures stratifiées réalisées à partir de matériaux composites sont constituées d'empilements de nappes unidirectionnelles ou bi-directionnelles. Ces nappes sont formées de renforts en fibres longues liées par de la résine (figure II-25). Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La résine assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques. Les pièces structurales sont réalisées par empilement de plis en optimisant les directions des nappes en fonction des charges qu'elles doivent subir.

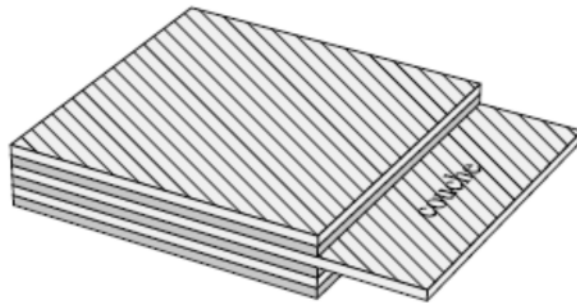


Figure II- 25 : Stratifié constitué de couches parfaitement liées.

L'objectif de la partie *Comportement du matériau* est d'obtenir une loi de comportement macroscopique du matériau composite après procédé de fabrication et prenant en compte les effets liés à l'endommagement du matériau, afin de l'utiliser dans un code de calcul par éléments finie (simulation EF) à échelle réelle. En effet, bien qu'il existe des techniques de modélisation multi échelles directes dans un calcul de structure [57], la taille et la complexité des modèles microscopiques imposent l'utilisation d'un modèle d'endommagement macroscopique afin de palier les coûts de calcul excessifs intervenant si l'on effectue directement le passage de l'échelle microscopique à l'échelle de la structure.

Cependant, la plupart de ces modèles d'endommagement macroscopiques restent phénoménologiques et reposent sur une description des effets de mécanismes physiques observés expérimentalement (anisotropie initiale du matériau, anisotropie de l'endommagement, viscosité) [58]. Ainsi les approches multiéchelles peuvent servir de plateforme d'essais virtuels dans le but de déterminer la valeur de certains paramètres de couplage, ou encore pour enrichir les modèles

en rendant compte de phénomènes difficilement quantifiables expérimentalement (propriétés mécaniques ou effet de l'endommagement hors-plan).

L'hypothèse de Kirchhoff [62] pour le cintrage de plaques plus au moins minces est valide et par conséquent, pour lequel la théorie classique des stratifiés (CLT) est une description appropriée. Une couche de tissu tissé orthogonale renforcés peut être généralement caractérisée au niveau macroscopique comme matériau orthotrope avec neuf constantes élastiques indépendantes ($E_1, E_2, E_3, \nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}, G_{12}, G_{13}, G_{23}$). Cela peut être généralisée à d'autres types d'armature textile comme en trois dimensions tissus et non-sertir tissus.

Dans cette sous-partie, nous utilisons la matrice de souplesse défini par Berthelot [36] afin d'écrire le module d'Young en fonction de l'angle de sollicitation θ , $E = f(\theta)$. Rappelons que le matériau étant un composite Orthotrope de fibres de verre tissées $0^\circ/90^\circ$ dans une matrice de résine Polyester. S'il est sollicité dans la direction $0^\circ/90^\circ$, la réponse est identique mais elle diffère entre les deux angles de sollicitations.

Nous commençons par déterminer les termes de matrice de souplesse. Ensuite, nous appliquons la transformation mathématique permettant de passer d'une matrice dans l'axe (i.e. direction de sollicitation 0° ou 90°) à une matrice hors axe. Enfin, nous analysons le modèle obtenu et ses limites.

Définition de la matrice de souplesse

Dans notre étude, deux cas sont présentés : le premier matériau de directions des fibres par plis (0° ou 90°), et le deuxième matériau de direction des fibres plis ($0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ$).

Cas d'une sollicitation dans son axe : [36]

Considérons un matériau composite orthotrope dont une couche est représentée sur la figure III-26. Les axes 1 (ou L) et 2 (ou T) correspondent respectivement aux angles $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$. La figure présente un pli de fibre de verre tissu tissé en taffetas.

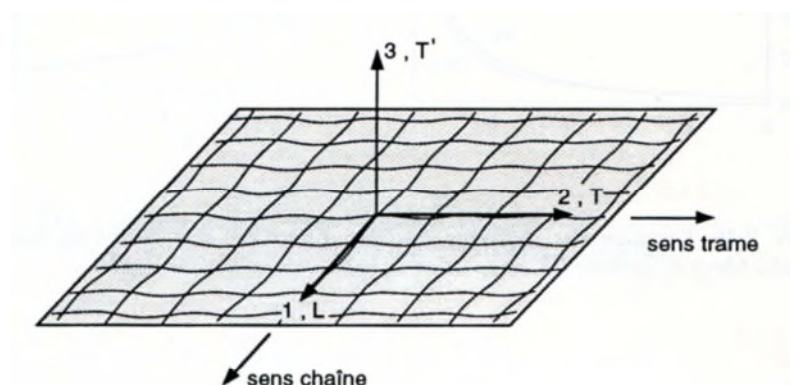


Figure II- 26 : Couche de matériau orthotrope [36].

D'après Berthelot, le comportement élastique reliant déformation et contrainte d'un matériau orthotrope est décrit avec les constantes de souplesse S_{ij} :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.12})$$

Les constantes de souplesse est définies pour un matériau composite orthotrope sollicité dans son axe, la matrice de souplesse s'écrit alors :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Le comportement élastique d'un matériau orthotrope peut alors être décrit par 9 constantes indépendantes [36] :

- 3 modules d'Young : E_1, E_2, E_3 ou E_L, E_T, E_{LT}' ,
- 3 coefficients de Poisson : $\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$ ou $\nu_{LT}, \nu_{LT}', \nu_{TT}$
- 3 modules de cisaillement : G_{12}, G_{13}, G_{23} ou G_{LT}, G_{LT}', G_{TT}'

Les résultats accessibles par les essais de traction déjà réalisés sont :

Les essais permettent de déterminer les propriétés E_L, ν_{LT}, E_T et $\sigma_{\max}$. E_L et E_T sont les modules d'Young respectivement sollicité dans le sens longitudinal et transversal. ν_{LT} est le coefficient de Poisson. σ_E la contrainte à la limite d'élasticité et $\sigma_{\max}$ la contrainte maximale.

• Les modules d'Young :

- E_1 (E_L) est calculable en effectuant un essai de traction dans la direction L (0°) : on mesure la contrainte σ_1 et la déformation ε_1 dans cette direction. Ces valeurs sont reportées dans les tableaux. On peut alors directement calculer S_{11} avec $S_{11} = \frac{1}{EL}$.
- E_2 (E_T) est calculable en effectuant un essai de traction dans la direction T (90°) : on mesure la contrainte σ_1 et la déformation ε_1 dans cette direction. Nous ne l'avons pas fait car le matériau est symétrique par rapport à $\theta = 45^\circ$. Par conséquent On peut alors directement donner S_{22} avec $S_{22} = S_{11} = \frac{1}{E_{11}} = \frac{1}{E_{22}}$.

Le coefficient de Poisson :

- ν_{12} (ν_{LT}) est calculable en effectuant un essai de traction dans la direction L (0°) : on mesure la contrainte σ_1 et les déformations ε_1 et ε_2 : ceci a été réalisé avec les jauges d'extensomètres. On peut ainsi accéder à : $S_{12} = -\frac{\nu_{12}}{E_1}$ ou $\nu_{LT} = \nu_{12} = -\frac{S_{12}}{S_{11}}$.

Le module de cisaillement :

- Le module d'élasticité G_{12} peut être calculé à l'aide des essais hors axe (ou de cisaillement) avec :
 $G_{12} = 1/S_{66}$.

2.3.4.2 Méthode de calcul des éléments de composite

La loi des mélanges

Les propriétés élastiques du matériau stratifié sont déterminées par la loi des mélanges. Ces propriétés de ces éprouvettes sont le module d'Young (E_1 - dans la direction 1, E_2 - dans le sens 2, E_3 - dans le sens 3), des coefficients de Poisson (ν_{12} , ν_{13} , et ν_{23}), en plan le module de cisaillement (G_{12}) et modules de cisaillement transversaux (G_{13} et G_{23}) comme indiqué sur la Figure II-26. Les constantes élastiques du composite unidirectionnel laminé sont calculées en utilisant la loi des mélanges par les relations de l'équation (II-13).

Dans la présente étude nous intéressants d'analysé le composite à direction des fibres $0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ$. On donne :

Module d'Young : Fibre E_f , matrice E_m

Coefficients de poisson : Fibre ν_f , Matrice ν_m

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_f V_f + E_m V_m \\
E_2 &= E_m \left[\frac{E_f + E_m + (E_f - E_m) V_f}{E_f + E_m - (E_f - E_m) V_f} \right] \\
\nu_{12} &= \nu_f V_f + \nu_m V_m \\
\nu_{23} &= \nu_f V_f + \nu_m V_m \left[\frac{1 + \nu_m - \nu_{12} \frac{E_m}{E_1}}{1 - \nu_m^2 + \nu_m \nu_{12} \frac{E_m}{E_1}} \right] \\
G_{12} &= G_m \left[\frac{G_f + G_m + (G_f - G_m) V_f}{G_f + G_m - (G_f - G_m) V_f} \right] \\
G_{23} &= \frac{E_2}{2(1 + \nu_{23})}
\end{aligned} \tag{II.13}$$

Rapprochement unidirectionnel Akkerman [38]:

Comme point de départ, il est utile d'examiner s'il est vraiment nécessaire d'utiliser les mécanismes de stratifié de tissu présentée ici WF (plis tissés renforcés). Serait-il pas plus facile à utiliser l'équivalent plie à directions unidirectionnelles (UD) pour atteindre les mêmes résultats avec l'approche CLT existant. Pour ce faire, l'équivalente propriété unidirectionnelle doit être déterminée en premier [38].

L'approximation la plus simple est un ensemble de propriétés élastiques $\{E_1, E_2, G_{12}, \nu_{12}\}$ utilisé pour qui utilise les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
E_1^{UD} &= E_2^{UD} = E_1^{WF} \\
G_{12}^{UD} &= G_{12}^{WF} \\
\nu_{12}^{UD} &= \nu_{12}^{WF}
\end{aligned} \tag{II.14}$$

On n'entrera pas dans les détails de la détermination de toutes les propriétés. On peut simplement mettre en évidence les essais destinés à caractériser ces propriétés qui sont assez proches des essais présentés pour caractériser les plis UD. Cet ensemble a des raideurs de la membrane identique à l'original des plis tissé renforcé WF. Les calculs de cette méthode on été faites suivants le composite non vieilli à direction des fibres de $0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ$, les raideurs de flexion des nappes WF qui présentent le stratifié tissé, sont convertie en plis UD, par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{1}{E_1}\right)^{WF} &= \left(\frac{2}{E_1} \frac{E_1(E_1 + (1 - \nu_{12}^2)E_2) - \nu_{12}^2 E_2^2}{E_1(E_1 + 2E_2) + (1 + 2\nu_{12}^2)E_2^2}\right)^{UD} \\
\left(\frac{\nu_{12}}{E_1}\right)^{WF} &= \left(\frac{4}{E_1} \frac{\nu_{12} E_2 (E_1 - \nu_{12}^2 E_2)}{E_1(E_1 + 2E_2) + (1 + 2\nu_{12}^2)E_2^2}\right)^{UD} \\
\left(\frac{\nu_{13}}{E_1}\right)^{WF} &= \left(\frac{1}{E_1} \frac{E_1(\nu_{12} + \nu_{23} + \nu_{12}\nu_{23}) + \nu_{12}^2 E_2}{E_1 + (1 + 2\nu_{12})E_2}\right)^{UD} \\
\left(\frac{1}{E_3}\right)^{WF} &= \left(\frac{(1 - \nu_{23}^2)E_1^2 + (1 + 2\nu_{12} + 2\nu_{12}\nu_{23})E_1 E_2 - \nu_{12}^2 E_2^2}{E_1 E_2 (E_1 + (1 + 2\nu_{12})E_2)}\right)^{UD} \\
\left(\frac{1}{G_{12}}\right)^{WF} &= \left(\frac{1}{G_{12}}\right)^{UD} \\
\left(\frac{1}{G_{13}}\right)^{WF} &= \left(\frac{1 + \nu_{23}}{E_2} + \frac{1}{2G_{12}}\right)^{UD}
\end{aligned} \tag{II.16}$$

On donne les fractions volumiques des constituant 40% volume de fibres de verre (E=73 GPa), 60% volume de résine (E=3.54 GPa).

Le tableau II-3 nous présente après calcul les propriétés du renfort fibre de verre et résine polyester insaturé utilisées pour l'élaboration de notre matériau.

Tableau II- 3 : Propriétés mécaniques des constituants du composite polyester fibre de verre.

	Fibre de verre E	Polyester
Fraction volumique (%)	40	60
Module d'Young E (GPa)	73	3.54
Coefficient de poisson ν	0.24	0.34
Module de cisaillement G (GPa)	29	1.15

Les résultats trouvés par l'approche de Akkerman, pour notre matériau qui se constitue à 6 plis de direction 0°/45°/90°/-45°/0°/45° sont présentés sur les tableaux II-4 et II-5 :

Tableau II- 4 : Propriétés mécaniques du composite polyester fibre de verre de plis 0°/45°/90°/-45°/0°/45°, avec la méthode de la loi des mélanges

Propriétés du composite	Loi des mélanges
$E_1 = E_2$ (GPa)	60
E_3 (GPa)	10
G_{12} (GPa)	4.5
$G_{13} = G_{23}$ (GPa)	5
ν_{12}	0.05
$\nu_{13} = \nu_{23}$	0.5

Tableau II- 5 : Propriétés mécaniques du composite polyester fibre de verre de plis 0°/45°/90°/-45°/0°/45°, avec la méthode de Akkerman

Propriétés du composite	Rapproche UD (Akkerman)
$E_1 = E_2$ (GPa)	111
E_3 (GPa)	8.6
$G_{13} = G_{12}$ (GPa)	4.5
G_{23} (GPa)	5
$\nu_{12} = \nu_{13}$	0.366
ν_{23}	0.487

2.3.5 Coefficients d'expansion thermique α_L, α_T :

Pour compléter la définition des propriétés effectives, il reste à déterminer l'approximation des coefficients d'expansion thermique du matériau homogène équivalent. Ces grandeurs sont très utilisées dans l'étude des matériaux composites, que ce soit pour étudier le comportement en service, sous des sollicitations d'origine thermique ou hydrique, ou bien lors de l'élaboration des composites. En effet, pendant la cuisson la résine passe d'un état liquide à un état solide, ce changement s'accompagnant d'un retrait chimique, de l'ordre de 5 à 6 % pour des résines polyester par exemple, cette phase de cuisson étant suivie par une phase de refroidissement. Or les fibres et la matrice possèdent des propriétés thermo-élastiques très différentes, typiquement de l'ordre de 10^{-6}°C^{-1} pour les fibres $\alpha_f = 3$ (10^{-6}°C^{-1}), et de l'ordre de 10^{-4}°C^{-1} pour la matrice thermodurcissable $\alpha_m = 0.8$ (10^{-4}°C^{-1}) [61].

De cette incompatibilité des déformations d'origine thermique résultent des contraintes internes, qu'il est essentiel de quantifier. Pour déterminer ces propriétés, repartons des approches micromécaniques utilisées pour établir les rigidités normales E_L et E_T . L'empilement de couches

raides et souples est ici soumis à un différentiel de température, noté ΔT , ce différentiel étant mesuré à partir de l'état de référence, i.e. libre de contraintes d'origine thermo-élastique. Par contre, cette fois les conditions de bord libre doivent être vérifiées (figure II-27).

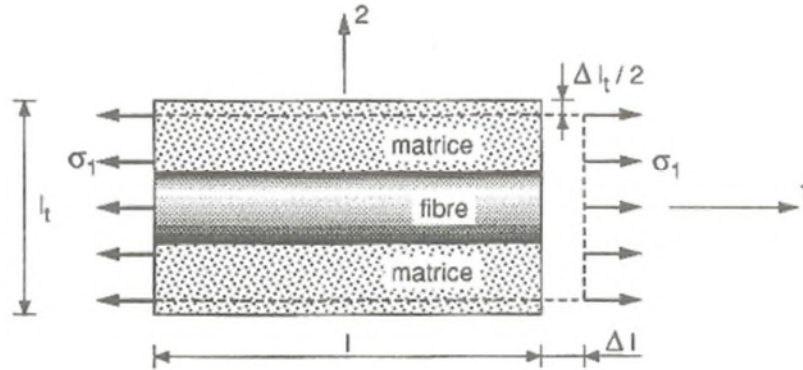


Figure II- 27 : Présentation de la dilatation thermique ΔT sur une déformation du composite.

En supposant que le déplacement transverse à l'empilement est la somme des déplacements induits par les déformations d'origine thermique, on exprime assez directement le coefficient d'expansion thermique transverse α_T :

$$\frac{\Delta h}{h} = \alpha_T \Delta T = \frac{\Delta h_f}{h} + \frac{\Delta h_m}{h} = \alpha_{ft} \frac{h_f}{h} \Delta T + \alpha_m \frac{h_m}{h} \Delta T \Rightarrow \alpha_T = \alpha_{ft} V_f + \alpha_m (1 - V_f) \quad (\text{II.17})$$

Cette approximation par une loi des mélanges présente les mêmes problèmes que ceux évoqués vis-à-vis de l'approximation de la rigidité transverse, l'interaction fibres-matrice est totalement ignorée. Ici, ceci implique notamment qu'il ne peut y avoir de contraintes résiduelles provenant d'un refroidissement après la cuisson du composite. Pour approcher au mieux ces propriétés thermo-élastiques, il faut donc considérer les équations de comportement dans les constituants (la notation $X(i)$ permet de rendre lisible ces équations) :

$$\begin{cases} \sigma_1^{(i)} = L_{11}^{(i)}(\varepsilon_1^{(i)} - \alpha_l^{(i)} \Delta T) + L_{12}^{(i)}(\varepsilon_2^{(i)} - \alpha_t^{(i)} \Delta T) \\ \sigma_2^{(i)} = L_{21}^{(i)}(\varepsilon_1^{(i)} - \alpha_l^{(i)} \Delta T) + L_{22}^{(i)}(\varepsilon_2^{(i)} - \alpha_t^{(i)} \Delta T) \end{cases} \text{ avec } (i) = f, m \text{ et } \begin{cases} \alpha_l^m = \alpha_t^m = \alpha_m \\ \alpha_l^f = \alpha_{fl}, \alpha_t^f = \alpha_{ft} \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

En combinant ces relations sur les contraintes avec les expressions reliant les contraintes et les déformations élastiques dans les constituants (Eq. II.18), on arrive finalement à l'expression des coefficients de dilatation thermique effectifs

$$\alpha_L = \frac{(\alpha_{lf} E_{lf} - \alpha_m E_m) V_f + \alpha_m E_m}{(E_{lf} - E_m) V_f + E_m} \quad (\text{II.19})$$

$$\alpha_T = \alpha_{ft} V_f + \alpha_m (1 - V_f) + \left(\frac{E_{fl} \nu_m - E_m \nu_{f,lt}}{E_L} \right) (\alpha_m - \alpha_{ft}) (1 - V_f) V_f \quad (\text{II.20})$$

Après avoir résolu les propriétés élastiques, il est une tâche relativement simple pour trouver les coefficients d'équivalence de dilatation thermique. Les $\alpha_1^{\text{cp}}, \alpha_2^{\text{cp}}, \alpha_3^{\text{cp}}$ d'un stratifié à plis croisés avec renfort unidirectionnel sont présenter par les calcules suivants :

$$\alpha_1^{\text{cp}} = \alpha_2^{\text{cp}} = \frac{(E_1 + \nu_{12} E_2) \alpha_L + (1 + \nu_{12}) E_2 \alpha_T}{E_1 + (1 + 2\nu_{12}) E_2} \quad (\text{II.20})$$

$$\alpha_3^{\text{cp}} = \frac{(\nu_{12} E_2 - \nu_{23} E_1) \alpha_L + ((1 + \nu_{23}) E_1 + (1 + \nu_{12}) E_2) \alpha_T}{E_1 + (1 + 2\nu_{12}) E_2} \quad (\text{II.21})$$

Les résultats trouvés pour les coefficients de dilatation thermique sont comme suite :

$$\alpha_1^{\text{cp}} = \alpha_2^{\text{cp}} = 5.10^{-6} \text{ C}^{-1}$$

$$\alpha_3^{\text{cp}} = 60.10^{-6} \text{ C}^{-1}$$

Les propriétés mécaniques trouvées dans ce chapitre vont être utilisé dans le chapitre 4 afin de bien simuler numériquement les essais de traction et de flexion 3 points du matériau composite polyester / fibre de verre non vieilli.

Conclusion :

Nous avons exposé dans une première partie les matériaux utilisés pour la fabrication du matériau de l'étude aussi la façon d'élaboration, dans la partie qui suit nous avons présenté les moyens techniques qui ont été nécessaires pour caractériser les matériau .Aussi on trouvé les caractéristique mécaniques du matériau suivant son épaisseur , nombre de couches , type de la nappe du renfort , et la direction des fibres au sein du composite afin d'avoir le comportement du matériau à introduire dans la simulation numérique des essais mécaniques.

Dans la suite du travail, nous allons donner les différents résultats des essais mécaniques et physiques présentés dans ce chapitre.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et
interprétations

3 Caractérisation thermique, optique et mécanique du matériau après traitement thermique

Les éprouvettes de notre matériau en polyester renforcé à fibre de verre sont soumises à un traitement thermique de 150 jours selon deux températures (80°C et 100°C) avec des prélèvements réguliers de 30 jours. Les échantillons sont soumis à différentes techniques de caractérisation afin d'évaluer l'effet du vieillissement sur les propriétés thermiques, mécaniques et optiques du matériau.

3.1 Observation visuel après vieillissement

Sur la figure III-1, nous reportons les clichés des éprouvettes vieilles à 100°C dans des étuves. Une première observation montre que le vieillissement de notre matériau dans les étuves, conduit à un changement de couleur qui passe de blanc à brun et cette dernière couleur devient plus foncée avec la durée de traitement. Ce changement de couleur indique une transformation du matériau d'un point de vue chimique de la résine.

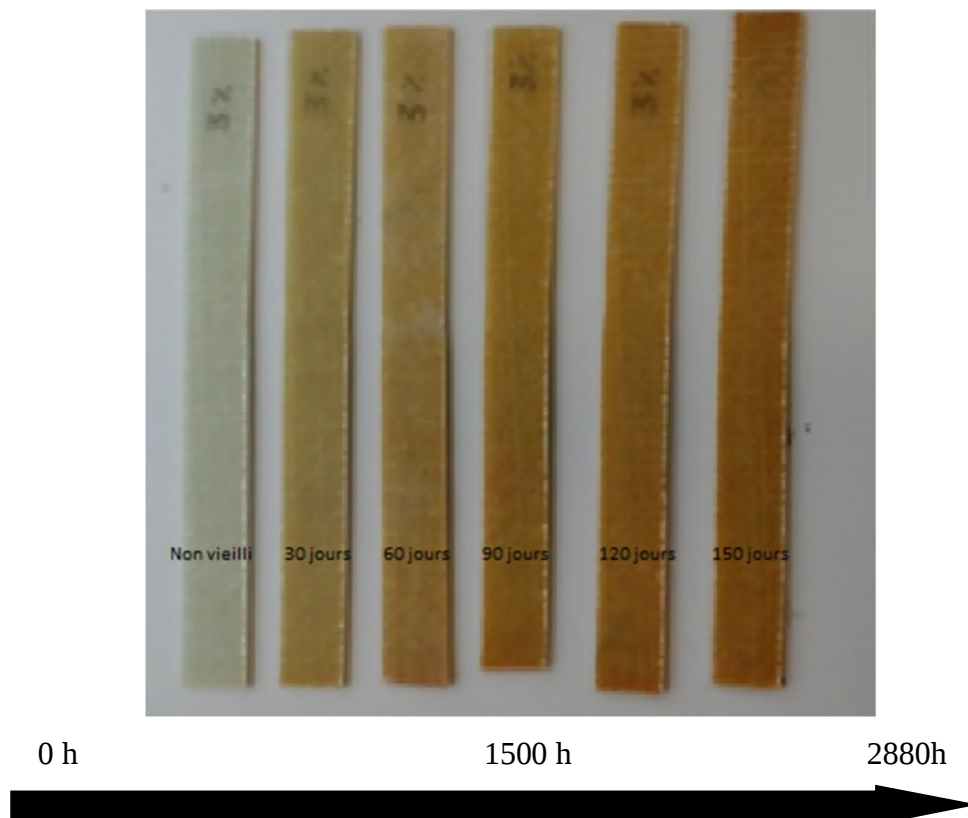


Figure III- 1: Eprouvettes vieilles thermique jusqu'à 150 jours avec un prélèvement régulier chaque 30 jours, Vieilli à 100°C.

3.2 Effet du vieillissement et de la concentration du catalyseur sur le comportement physique et thermique du composite

3.2.1 Essais DMA (Analyse mécanique dynamique) :

L'évolution des modules E' et E'' du composite en fonction de la température de chauffage de l'essai pour une éprouvette non vieillie, est présenté sur la figure III.2.

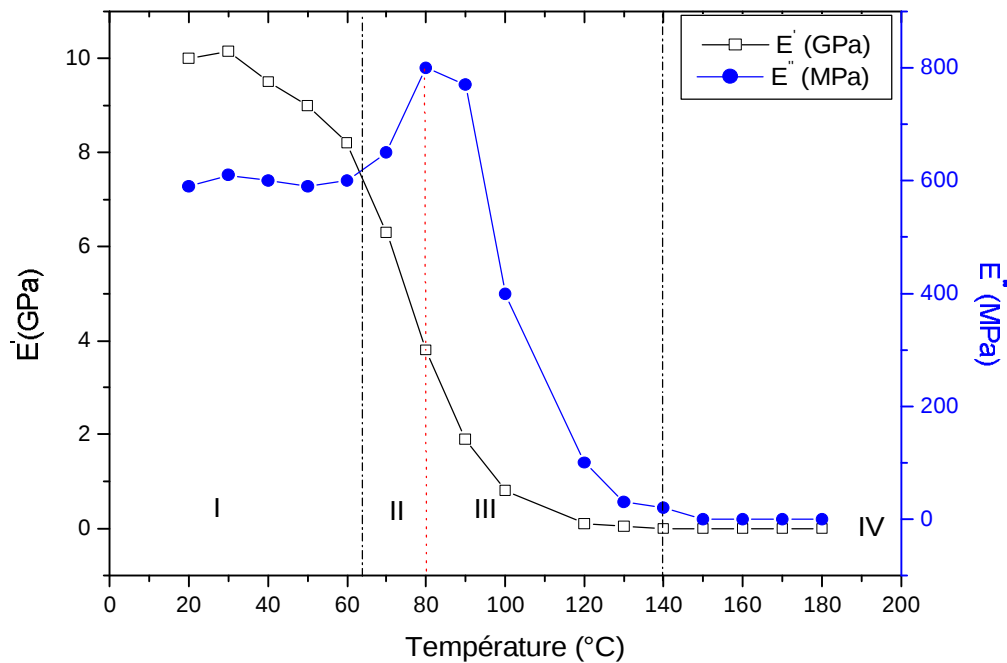


Figure III- 2 : Evolution du module d'élasticité E' et module de perte E'' du composite non vieilli en fonction de la température.

Le maximum de la courbe E'' représente la température de transition vitreuse dynamique T_g qui est 80°C pour le composite, et trouvé comme les résultats de Yu Bai ,et all [8], montre que, les propriétés mécaniques du composite varient fortement avec la température, et cette variation de ces propriétés sont décrits en 4 phases :

- **Phase 1 :** nous constatons à $T < 63^{\circ}\text{C}$, une lente diminution pour le module d'élasticité E' et lente augmentation pour le module de perte E''
- **Phase 2 :** lorsque la température augmente et ne dépasse pas le 80°C ($T < 80^{\circ}\text{C}$) nous constatons une chute du module d'élasticité E' et une augmentation du module de perte E'' , synonyme de l'augmentation de la viscosité qui est peut être due à l'élimination des liaisons physiques qui sont sensés exclure le glissement des chaines les unes par rapport aux autres [8].

- **Phase 3** : lorsque la température dépasse la température 80°C, on remarque une diminution lente du module E' et une chute lente du module de perte E'' .
- **Phase 4** : au delà de la température 140°C, et jusqu'avant la température de décomposition (de 110°C – 125°C) le module d'élasticité E' et le module de perte E'' varient peu, dans cette plage de températures les chaines de polymère s'enchevêtrent, et les molécules en raisons de leur longueur et leur flexibilité, se nouent entre elles .Cet état est appeler état Caoutchoutique , avec un module d'élasticité constant égaleà 18 MPa.

3.2.2 Analyse enthalpique différentielle DSC

Dans ce qui suit, nous allons comparer le comportement thermique de deux composites : un préparé avec 2% de catalyseurs et l'autre avec 3%. Sur la figure III-3, nous reportons les courbes de DSC du matériau à 2% vieilli à 80°C. Nous observons un comportement thermique différent en fonction du temps de vieillissement. On observe une enthalpie positive pour les courbe de 30 à 90 jours et une monté en température jusqu'au 290°C. Par contre, elle devient négative pour les échantillons de 90 et 120 jours de traitements. Dans tous les cas, on remarque un pic endothermique aux alentours de 380°C mais à différents flux de chaleur. On notera que l'échantillon de 30 jours laisse apparaitre un second minimum plus large entre 520 et 650 °C, ce dernier disparaît pour les autres temps.

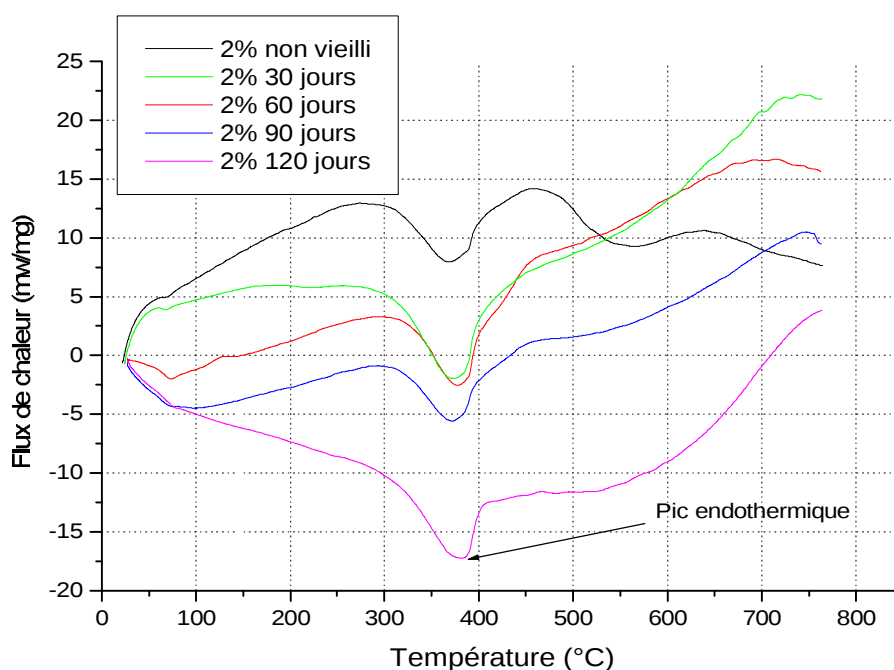


Figure III- 3: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite de 2% de catalyseur, vieillis à 80°C.

On remarque qu'il y'a une variation de l'enthalpie décroissante avec le temps de vieillissement pour chaque échantillon plus vieilli. La figure III-4 présente la variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la température de 0 à 140°C, et ca pour les échantillons vieillis à 80°C et pour différentes temps. On remarque que T_g augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement thermique, donc la vitesse de chauffage /refroidissement qui est de 10°C/min. Plus les vitesses de chauffage/refroidissement ou de sollicitation ne sont élevées, plus la valeur T_g est grande. Ce qui confirme que le temps de vieillissement thermique à 80°C à une grande influence sur le changement de la zone de transition vitreuse, d'où un changement de la structure du composite.

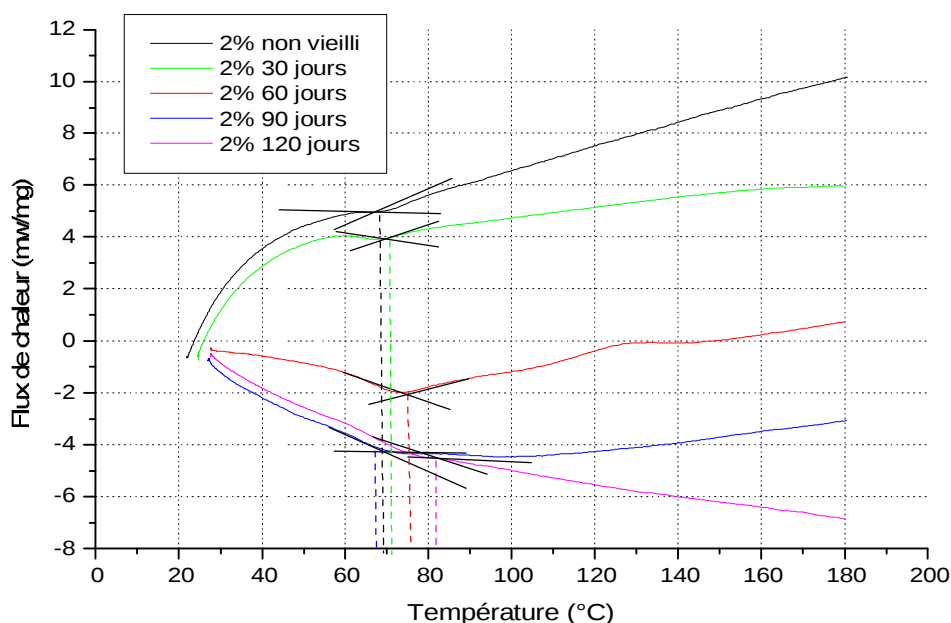


Figure III- 4: Variation de T_g température de transition vitreuse pour des échantillons de composite de 2% de catalyseur, vieillis à 80°C.

Le tableau III-1 nous donne la variation de la température de transition vitreuse avec le temps de vieillissement à 80°C.

Tableau III- 1 La variation de T_g avec le temps de vieillissement à 80°C.

Temps de vieillissement à 80°C	T_g (°C)
Non vieilli	69
30 jours	70.5
60 jours	76
90 jours	68
120 jours	82

On voit une nette augmentation de T_g avec le temps de vieillissement, sauf l'échantillon vieilli à 90 jours, ou l'on pense qu'il y'a une erreur de mesure qui n'influe pas sur l'effet de l'augmentation de l' T_g avec le temps de vieillissement.

Les prochains essais qui sont présentés par la figure III-5 sont effectués sur les échantillons de composites vieillis à 100°C à différentes temps de vieillissement.

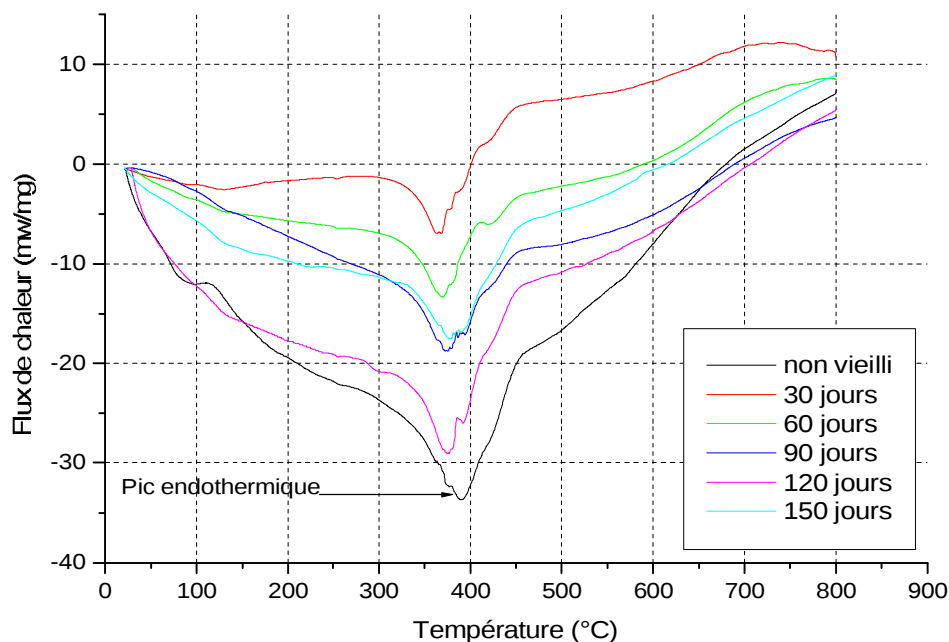


Figure III- 5: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite de 2% de catalyseur, vieilli à 100°C

On remarque à cette température de vieillissement thermique de 100°C qu'il y a un changement dans la variation de l'enthalpie, ou l'on voit une augmentation de l'enthalpie dans les 30 jours du traitement thermique, mais une diminution durant tout le long de la procédure de vieillissement et après 120 jours une autre augmentation du flux de chaleur qui fait augmenter le pic endothermique de -34 mw/mg à 120 jours jusqu'au -17 mw/mg à 150 jours de vieillissement thermique. Cette variation est due à la haute température qui infecte en deux temps la matrice du composite, avant une stabilité de l'enthalpie après 120 jours de traitement. Le tableau III-2 nous présente l'enthalpie au point endothermique pour le composite à 2% de catalyseur.

Tableau III- 2: DSC du composite à 10°C/min pour un vieillissement à 100°C pour différents temps (composite à 2% de catalyseur).

Temps de vieillissement (Jours)	Enthalpie (effet endothermique) ($\mu\text{V.s/mg}$)
Non vieilli	190
30	70
60	77
90	131
120	141
150	169

On remarque, une augmentation de cette enthalpie sauf les premiers 30 jours où il y a une dégradation brusque. A partir de ces résultats, on déduit aussi la variation de la température de transition vitreuse pour chaque matériau vieilli, vis à vis le temps de vieillissement thermique à 100°C. La figure III-6 décrit une augmentation de T_g vis à vis l'augmentation de la durée d'exposition à la source de chaleur de 78°C pour le matériau non vieilli à 128°C pour celui vieilli pendant 150 jours.

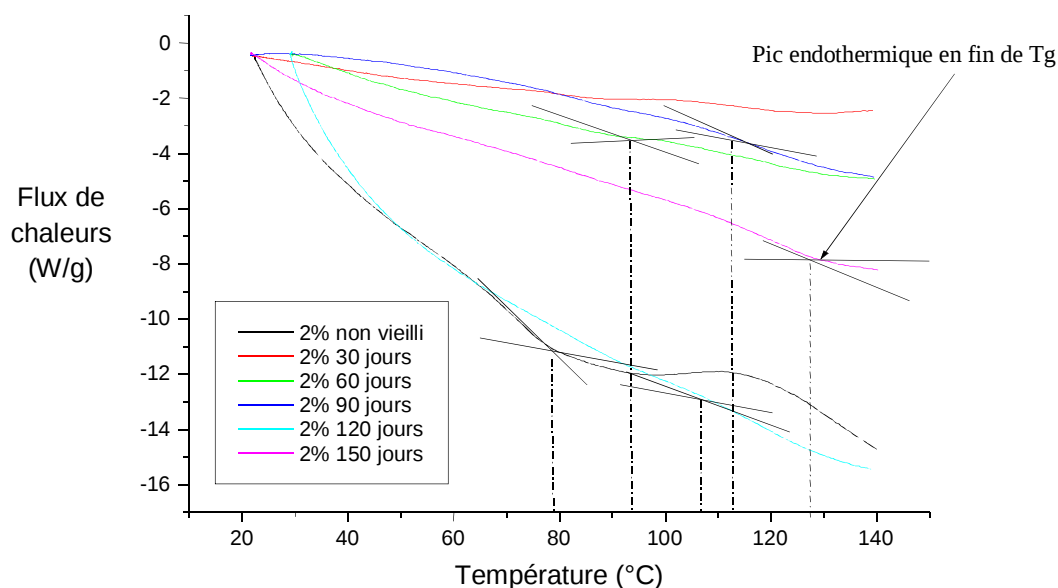


Figure III- 6: Variation de T_g température de transition vitreuse pour des échantillons de composite de à 2% de catalyseur, vieillis à 100°C.

Cette augmentation de la température de transition vitreuse est peut être due au changement des cristaux qui sont affecter par la température, d'où le changement important dans la structure des résines [50]. Le tableau III-3 donne les Tg des échantillons vieillis à 100°C.

Tableau III- 3 La variation de Tg avec le temps de vieillissement à 100°C.

Temps de vieillissement à 100°C	Tg (°C)
Non vieilli	78
30 jours	91
60 jours	93
90 jours	107
120 jours	112
150 jours	128

Les mesures de l'enthalpie des échantillons de composite fabriqués avec 3% de catalyseur et vieillis à 100°C, sont présentées par la figure III-7, et qui représente la variation de l'enthalpie par rapport aux temps de vieillissement.

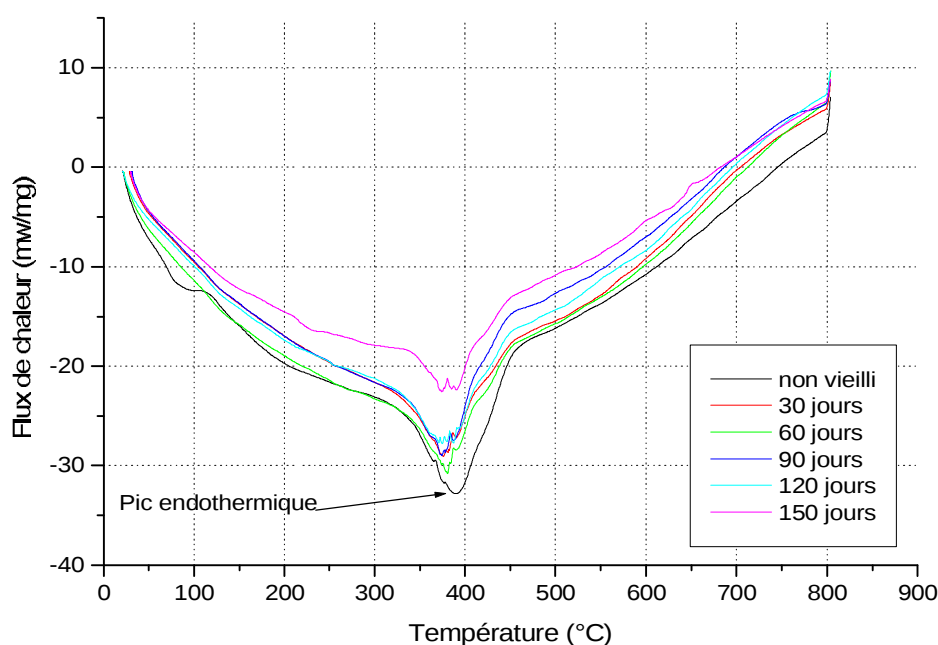


Figure III- 7: Variation de l'enthalpie par rapport à la température pour des échantillons de composite à 3% de catalyseur, vieillis à 100°C.

On remarque que la variation du flux de chaleur pour ce type de composite est différente de celle du composite catalyser à 2%, on voit une variation aléatoire avec le temps de vieillissement thermique, peut être due à l'augmentation du pourcentage du catalyseur dans la résine. Le tableau III-4 nous présente l'enthalpie au point endothermique pour le composite à 3% de catalyseur, et de direction des fibres de 0°/45°/90°/-45°/0/45° pour des échantillons vieillis à 100°C, et pour différents temps de vieillissement thermique.

Tableau III- 4: DSC du composite à 10°C/min pour 100°C de vieillissement à différents temps (composite à 3% de catalyseur).

Temps de vieillissement (Jours)	Enthalpie (effet endothermique) ($\mu\text{V.s/mg}$)
Non vieilli	225.09
30	208.94
60	186.29
90	71.71
120	68.32
150	10.85

Les résultats présents donnent une diminution nette de l'enthalpie au point endothermique, ou on remarque une perte de 210 $\mu\text{V.s/mg}$ entre l'échantillon non vieilli et l'échantillon vieilli à 150 jours chauffés à 100 °C. Tandon G.P et all [5] ont étudiés l'effet de la température sur le changement de la structure de la résine polyester, et ils ont trouvés des résultats similaires aux notre. La figure III-8 donne la variation de l'effet endothermique par rapport au temps de vieillissement thermique.

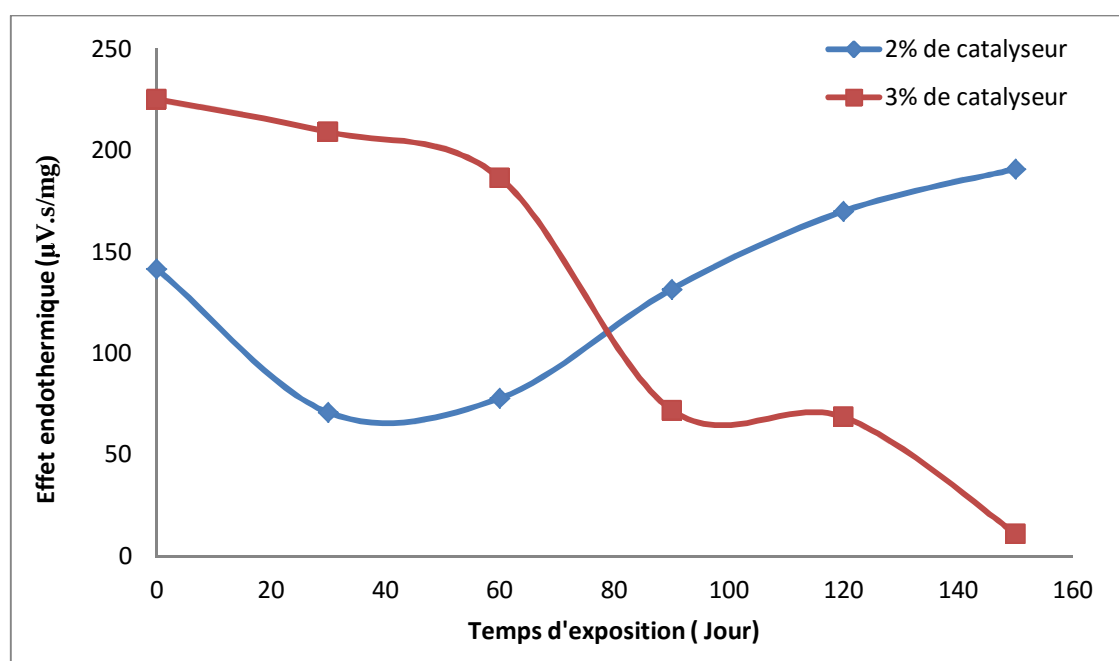


Figure III- 8: Variation de l'enthalpie (effet endothermique) par rapport au temps de vieillissement du matériau exposée à 100°C.

La variation de l'effet endothermique des deux composites varie avec le changement du pourcentage de catalyseur ajouté dans la résine du composite, on remarque pour 2% de catalyseur, une diminution suivie d'une augmentation de l'effet, mais à 3% de catalyseur, on voit une diminution globale de l'effet endothermique du matériau traité, ce qui prouve l'importance

de la quantité de catalyseur ajouté dans les résines des composites dans leur structure ,donc dans le comportement du matériau composite élaboré.

3.2.3 Mesure ATG dynamique

La figure III-9 présente les résultats de l'ATG des éprouvettes à 2% de catalyseur vieilli à 80°C.

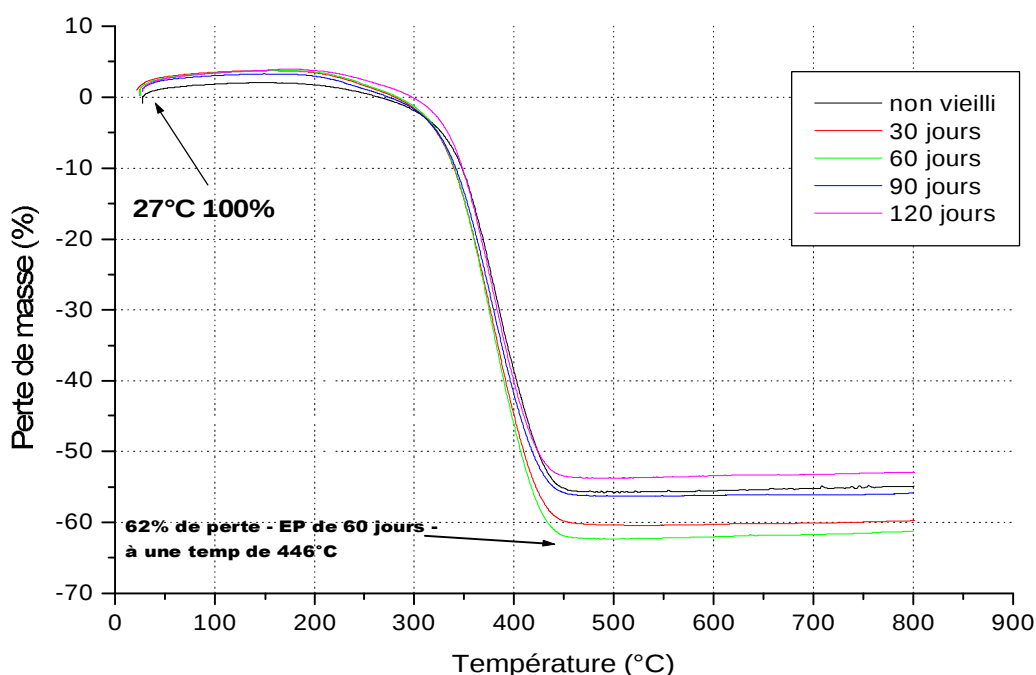


Figure III- 9: Evolution de la masse du composite à 2% de catalyseur et vieilli à 80°C par rapport à la température.

D'après la figure III-9, la dégradation de la masse du composite s'effectue en deux étapes, la première étape se produit entre 207°C et 380°C ou la dégradation est de -5 mg, elle est uniforme pour tous les échantillons vieillis à différents temps. La deuxième étape se produit entre 380 et 500 °C ou le composite perd entre 40 et 62 % de son poids initial. Aussi on remarque que la perte de masse pour le composite vieilli à 30 jours et 60 jours est plus importante que la perte de masse des échantillons vieillis à 90 et 120 jours, cela est due au changement des caractéristiques physiques du matériau qui devenu plus résistant aux températures qu'avant.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [4,5] ; on note que la première étape est attribuée à la perte d'eau par le phénomène de déshydratation. La deuxième étape est attribué à la rupture statique des chaine de polyester et du polystyrène, d'où une perte de masse, pour former l'anhydride phtalique, styrène, CO₂, CO,.....

Pour les échantillons vieillis à 100°C, la figure III-10 nous donne la variation de perte de masse du composite à 2% de catalyseur, par rapport à la température de chauffage.

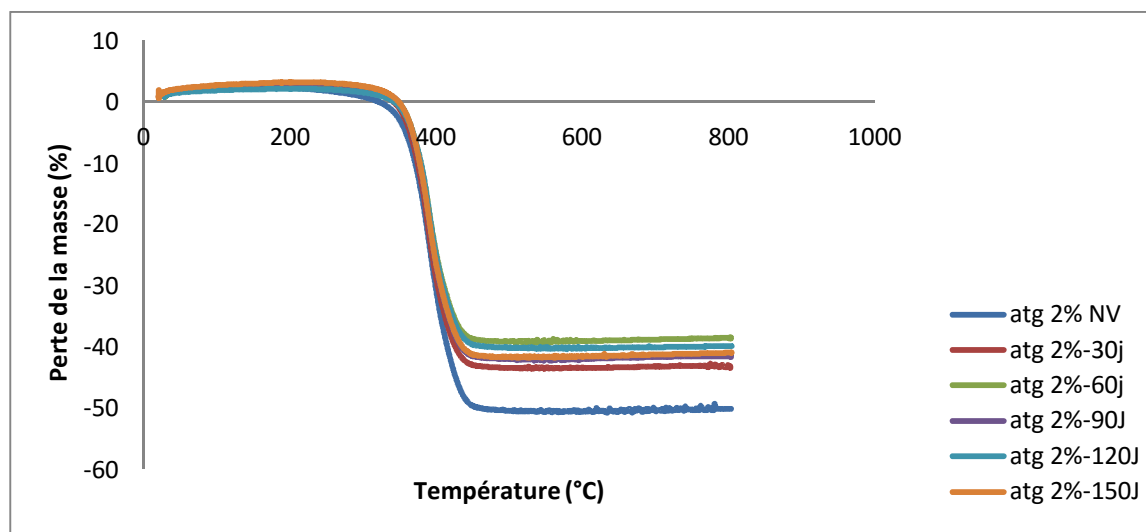


Figure III- 10: Evolution de la masse du composite à 2% de catalyseur et vieilli à 100°C par rapport à la température.

Les résultats présente sur la figue III-10, nous confirme les courbes trouver sur le composite vieilli à 80°C et à 2% de catalyseur. On remarque une diminution considérable de la perte de masse a partir du composite non vieilli et vieilli à 30 jours jusqu'à l'échantillon vieilli à 60 jours . Après en voit un phénomène de stabilité de la perte de masse à partir des échantillons vieillis à 90 jours, ou les graphes sont un peu prés égaux et se stabilise entre 40% et 45% de perte de masse. Elles sont peux être dues à la stabilité des caractéristiques physiques du matériau, qui est devenu plus résistant aux températures qu'avant.

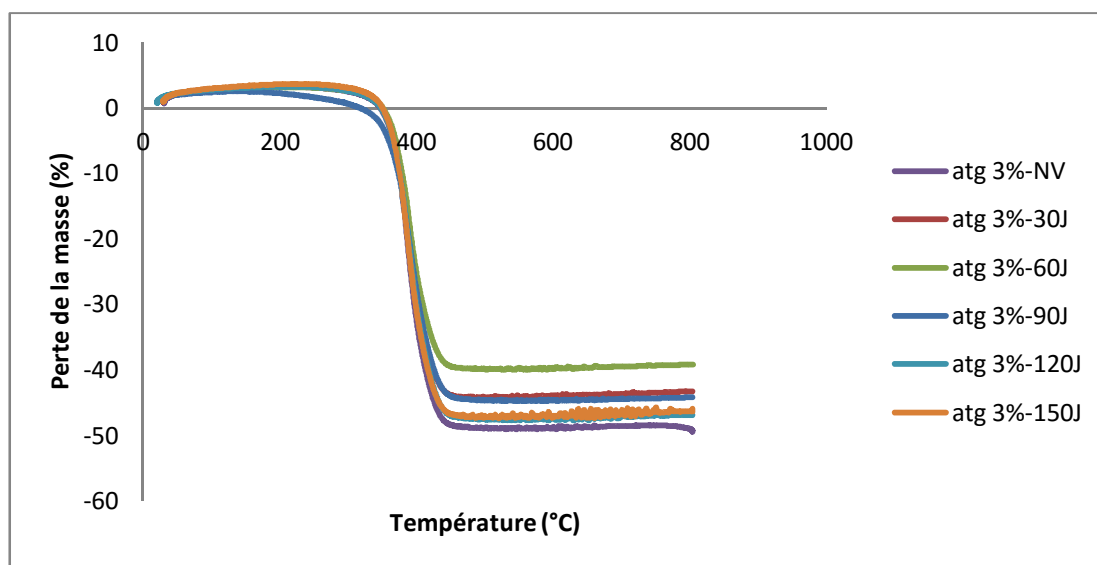


Figure III- 11: Evolution de la masse du composite à 3% de catalyseur et vieilli à 100°C par rapport à la température.

Pour cette figure III-11, on a le même phénomène, donc les mêmes conclusions.

3.2.4 Observations au microscope optique (MO)

Les échantillons vieillis à 100°C ont été observés par microscope optique, des micrographies sont illustrées par les figures suivantes, pour différents échantillons vieillis à différents temps :

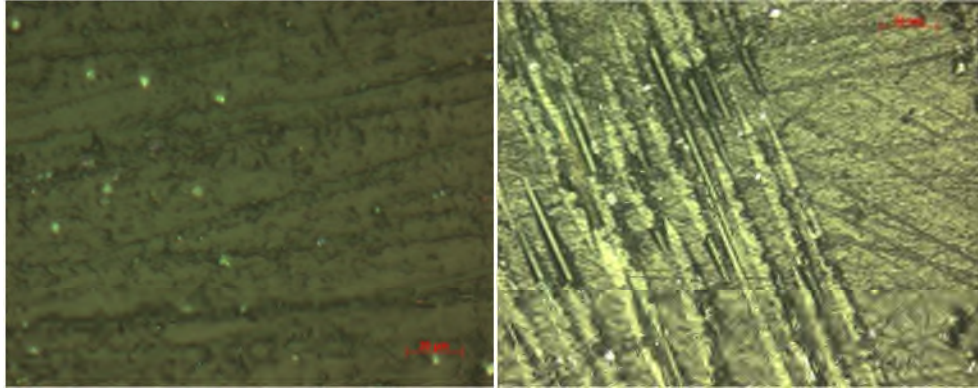


Figure III- 12: Echantillons non vieillis – vieillis 30 j à 100°C respectivement.

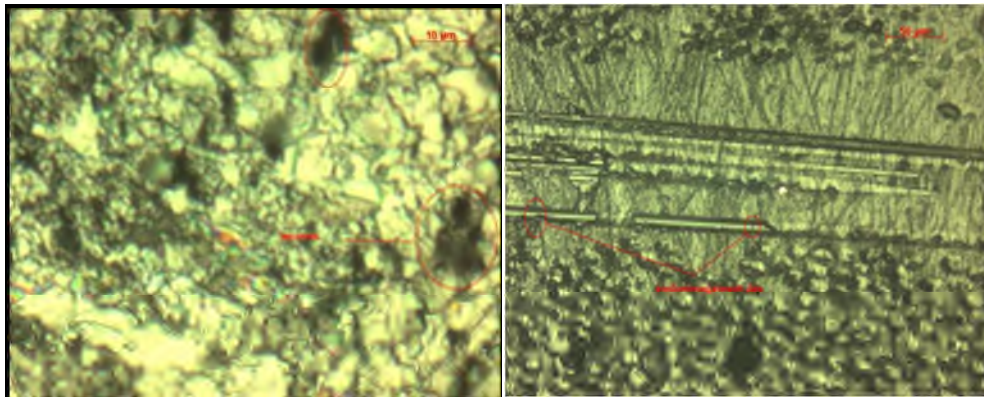


Figure III- 13: Echantillons vieillis à 60 j et 90 j à 100°C respectivement.

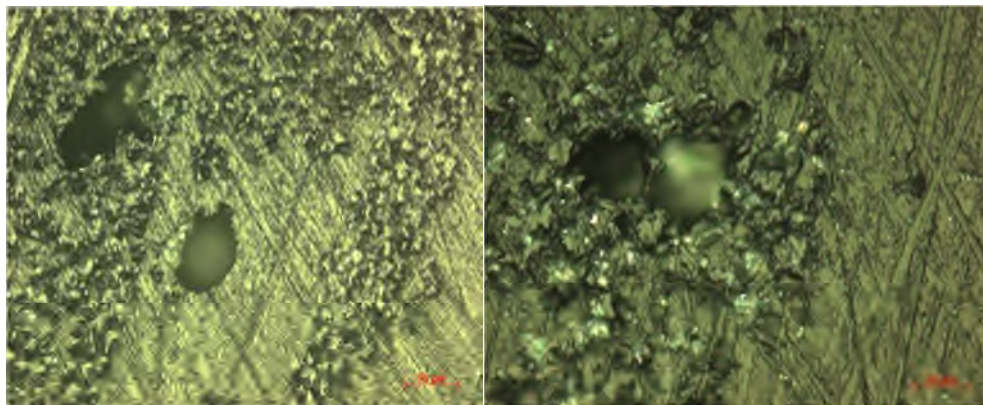


Figure III- 14: Echantillons vieillis à 120j et 150j à 100°C respectivement.

Les images du microscope optique illustre une nette dégradation des composites vieillis à 100°C , on voit dans la figure III-12 , après 30 jour de vieillissement une légère dégradation de la surface du composite , mais après 60 et 90 jours , la figure III-13 illustre le début effectif de la dégradation de la surface présenté par des petits trous et le noircissement des fibres à cause de la

température qui influe sur la matrice et les fibre ,sur la figure III-14, on voit clairement des grands trous qui sont dus à la résine qui à fondu dans plusieurs parties du composite .

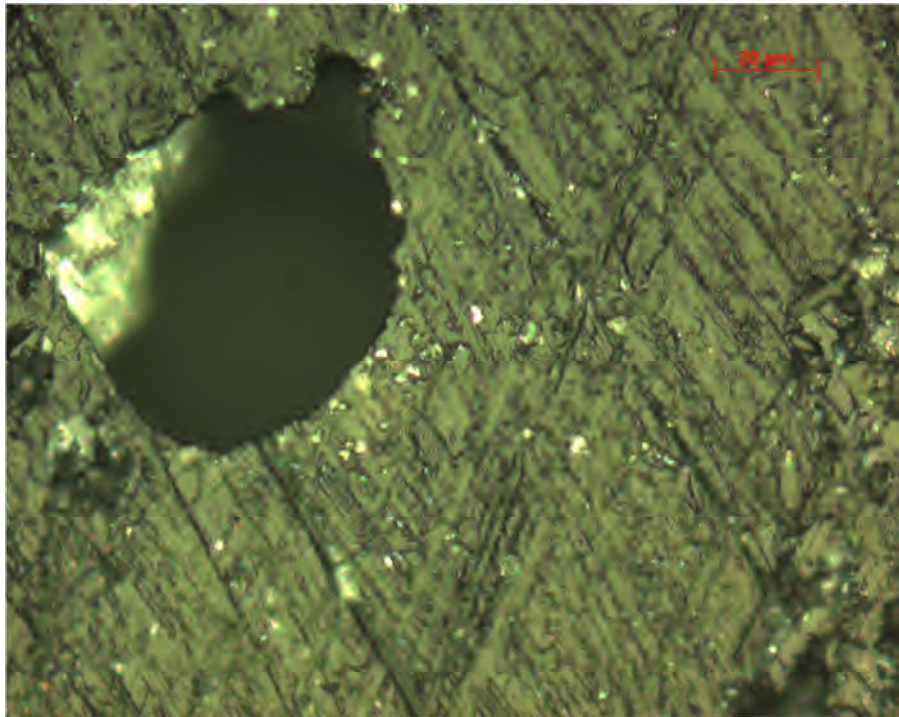


Figure III- 15: Trou dans l'échantillon 150 jours de vieillissement à 100°C.

Les clichés dans le sens longitudinal (Figure III-15) nous donnent une information sur la forme particulière des défauts. On observe des porosités allongées dues à la géométrie du composite et aux températures élevées qui attaquent l'interface fibre-matrice : les bulles d'air, et trous vide sont restées coincés entre les fibres. Des défauts d'alignement et d'ondulation des fibres ont également été observé par microscopie dans ces composites à fibre tissée unidirectionnels à partir de 120 jours de vieillissement par rapport au matériau non vieilli. Aucun flambage n'est observé chez les composites observés.

3.2.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

On a utilisé le MEB pour observer les transformations des surfaces et interfaces des différents échantillons vieillis à différentes températures et fabriqués avec 2 et 3% de catalyseurs. Pour ces observations, les échantillons ont été métallisés avec un métalliseur **Cressington** 108 Auto, qui réalise le dépôt d'un film d'or-palladium, pendant 30 S et avec un courant de 40 mA. Le grossissement des images se diffère d'une image à une autre suivant la cible prévue, il est de 1000 à 10000 foies.

1 Echantillons à 2% de catalyseur, vieillis à 80°C :

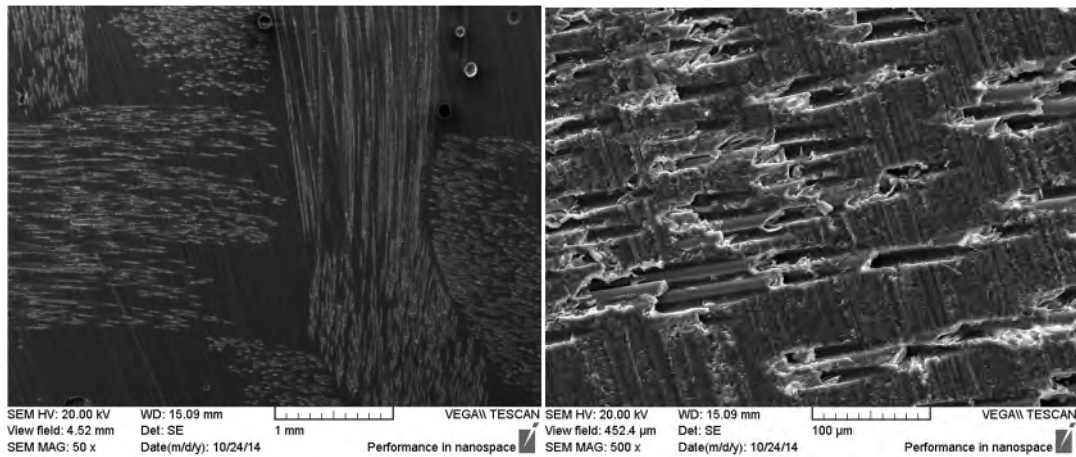


Figure III- 16: Echantillons (a) non vieillis (b) vieillis à 80°C pendant 90 jours.

La figure III-16 nous donne l'endommagement de l'interface des composites vieillis dans les étuves à 80°C, où l'on voit un enlèvement de la résine dû à la haute température et les contraintes thermiques qui influent sur la cohésion des éléments du matériau.

2. Echantillons à 2% de catalyseur, vieilli à 100°C :

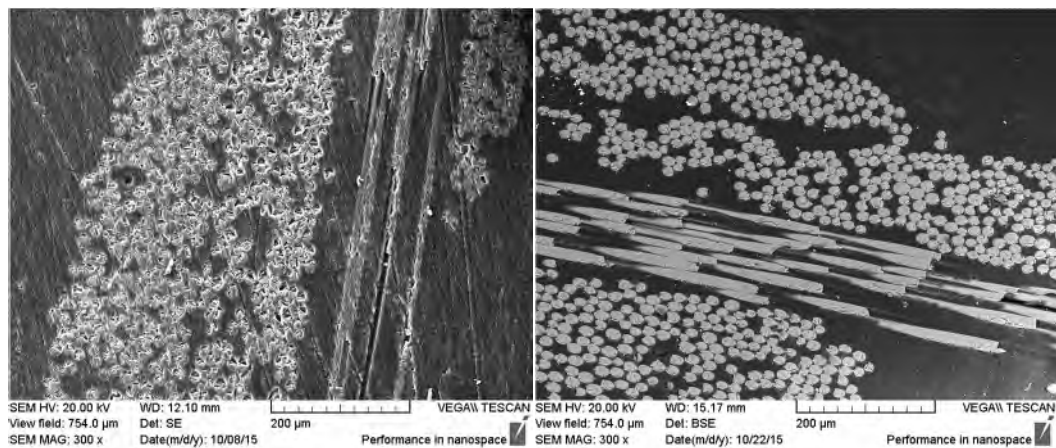


Figure III- 17: Echantillons non vieillis du composite 2.

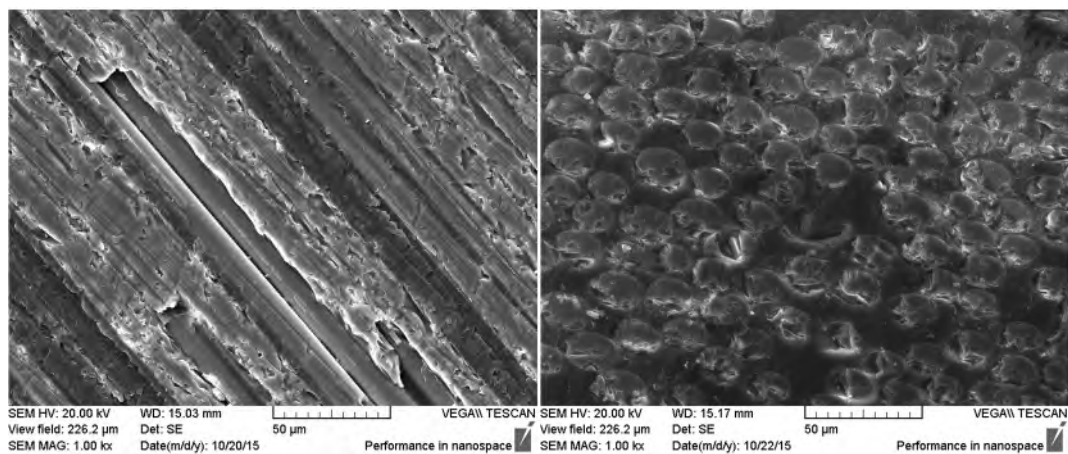


Figure III- 18: Echantillons vieillis durant 30 jours à 100 °C du composite 2.

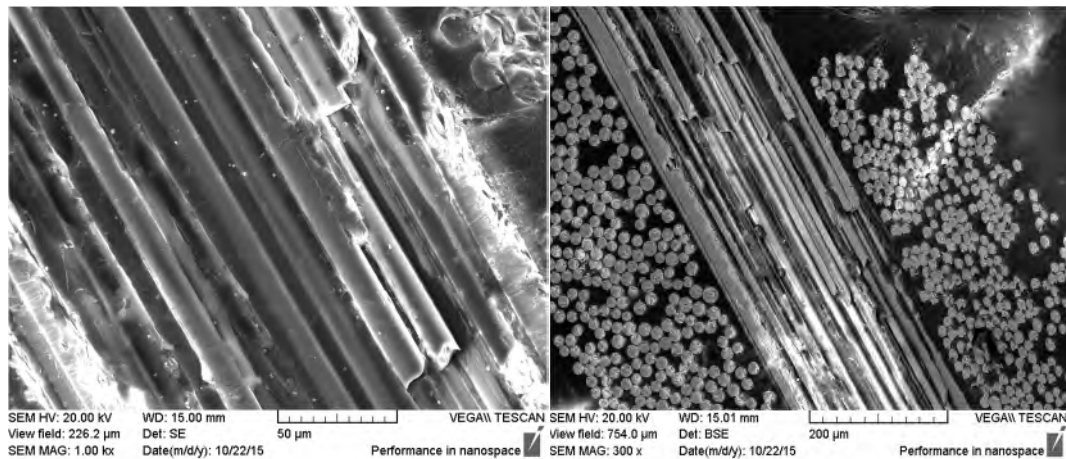


Figure III- 19: Echantillons vieillis durant 60 jours à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.

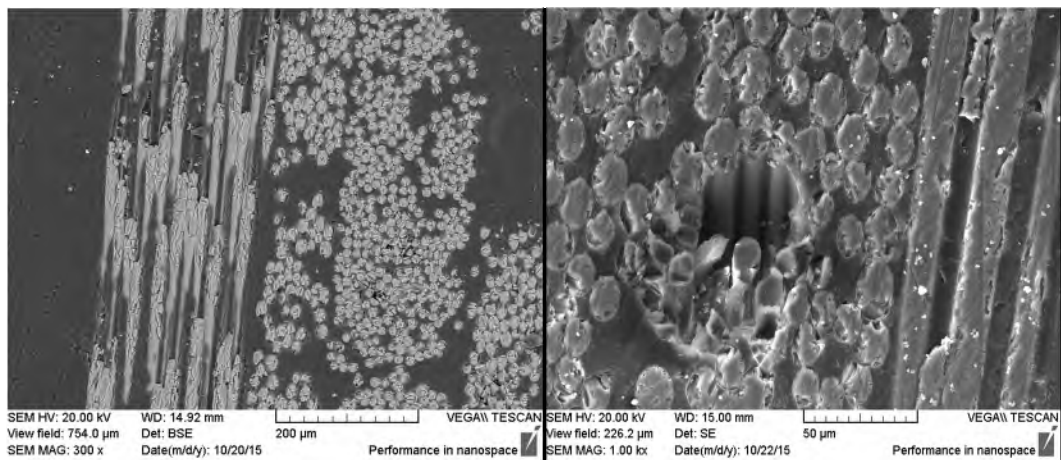


Figure III- 20: Echantillons vieillis durant 120 jour à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.

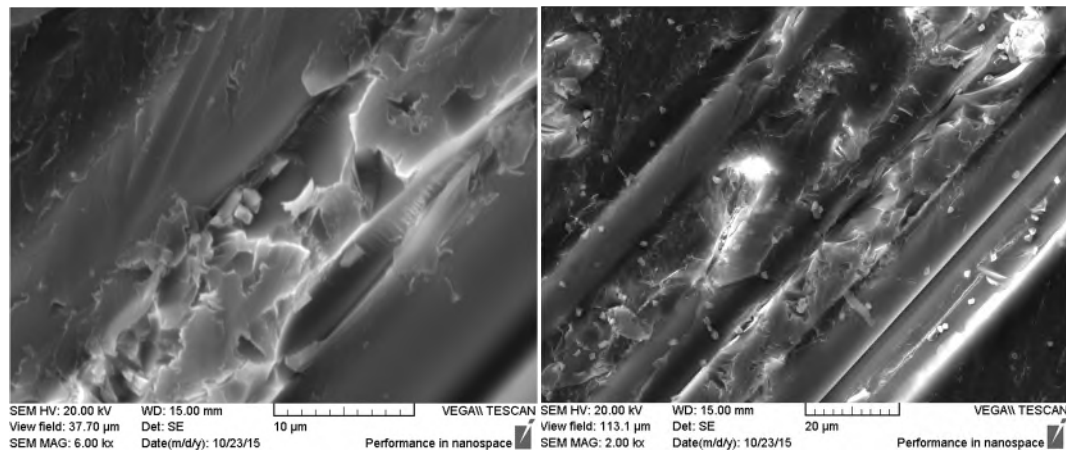


Figure III- 21: Echantillons vieillis durant 150 jour à 100 °C du composite à 2% de catalyseur.

Ces images obtenus par microscopie électronique à balayage, et par ordre de temps de vieillissement thermique nous confirme la décohésion à l'interface fil/résine sur ces échantillons de composite polyester /fibre de verre vieillis à 100°C, ou on voit une nette dégradation des fibres et de la matrice vis-à-vis le temps d'exposition.

3. Les échantillons à 3% de catalyseur, vieillis à 100°C :

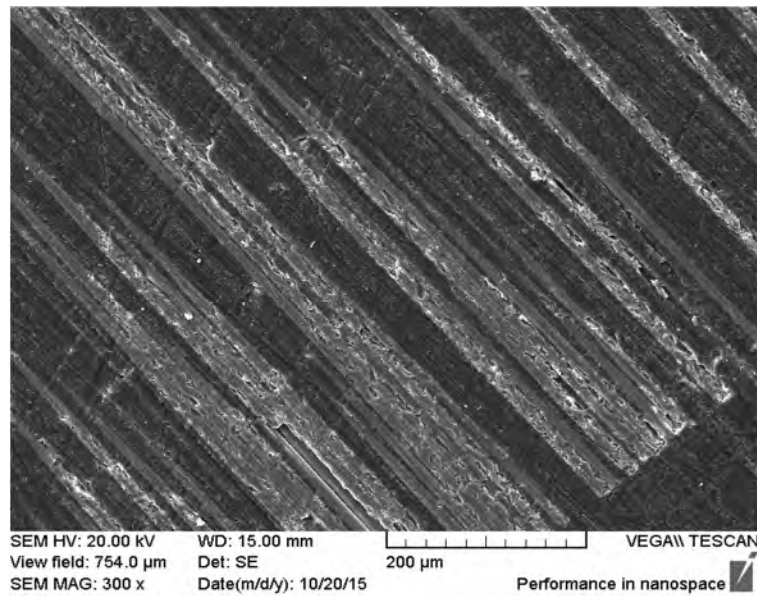


Figure III- 22: Echantillons vieillis durant 30 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.

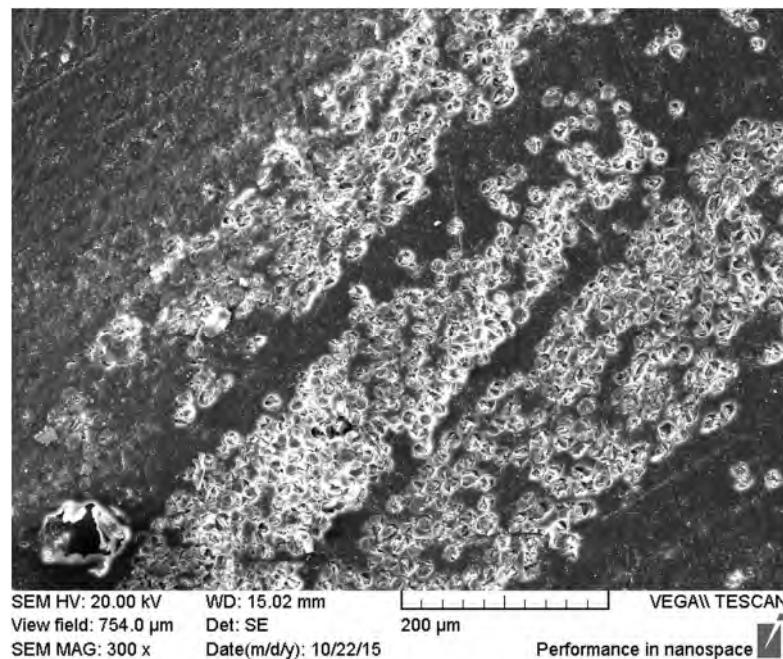


Figure III- 23: Echantillons vieillis durant 90 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.

Ces observations de MEB pour les échantillons à 3% de catalyseur montrent que pour des vieillissements de 30 à 60 jours pour une température de 80°C ou température de 100°C ,la dégradation du composite n'est pas grande , aussi bien pour la matrice que pour les fibres , tandis qu'après 90 jours de vieillissement (figure II-18) l'effet thermique de la chaleur provoque une dégradation dans l'interface fibre/matrice , des imperfections dues à la disparition de la résine dans quelques zones des échantillons , ou l'on voit des trous dans la

matrice de résine sans la matière . Les figures suivantes nous donnent des images MEB pour des échantillons vieillis à 100°C, durant 120 jours et 150 jours dans des étuves.

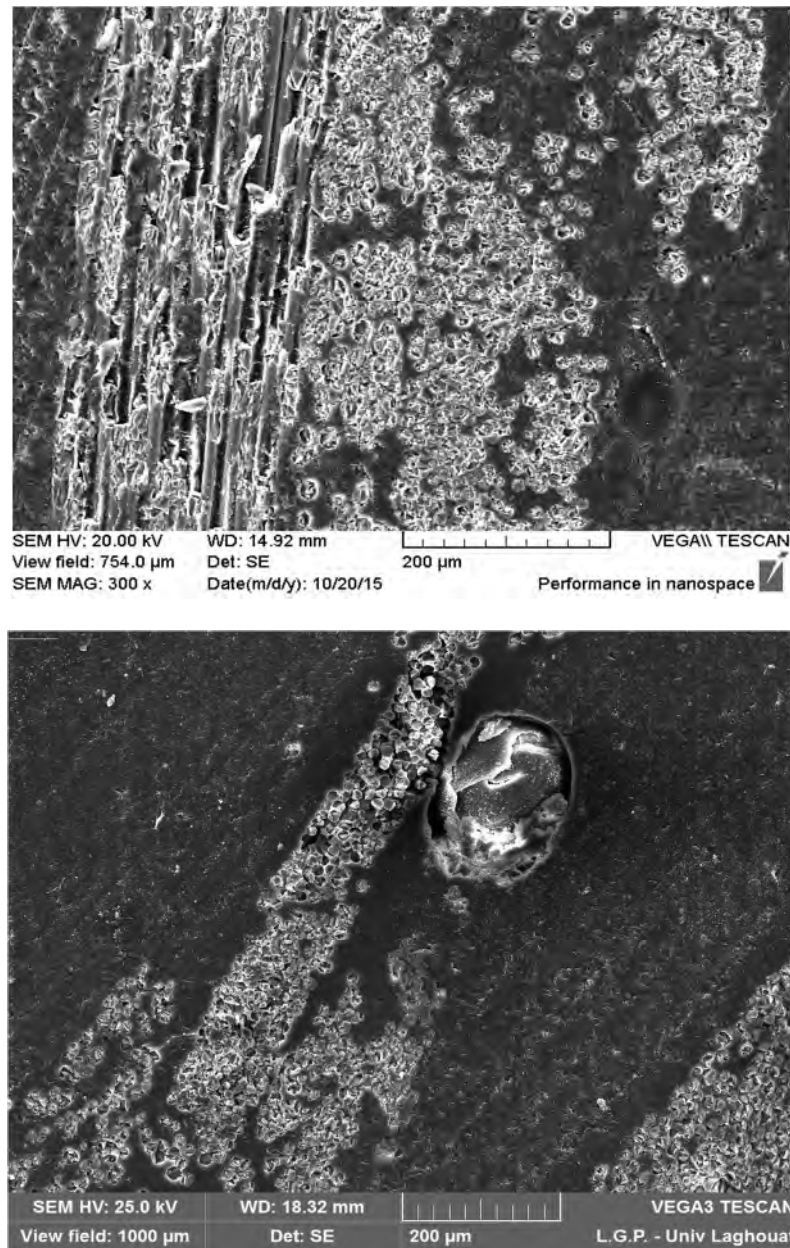


Figure III- 24 :Echantillons vieillis durant 120 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.

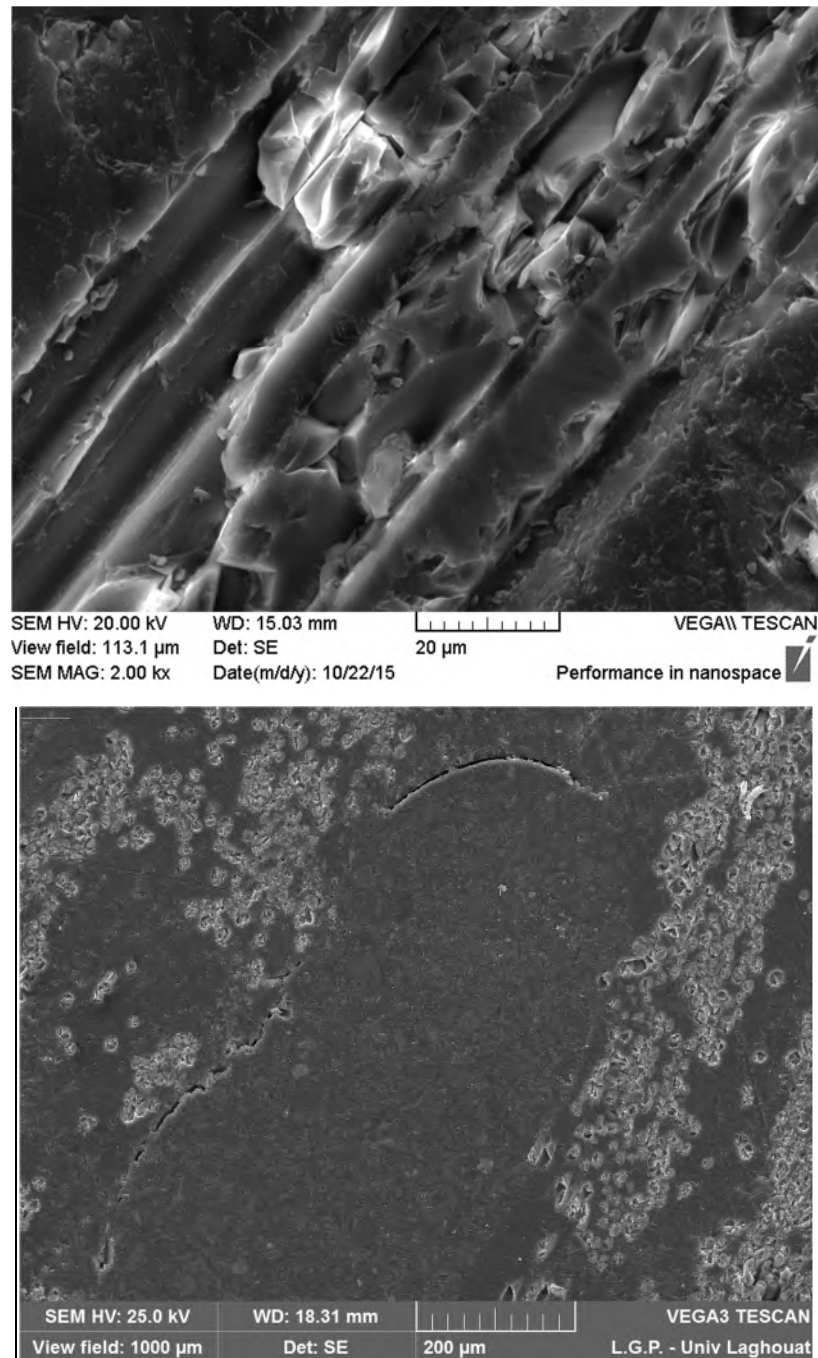


Figure III- 25 : Echantillons vieillis durant 150 jours à 100 °C du composite à 3% de catalyseur.

Les figures III-24 et III-25 nous montrent les défauts sur le composite causé par la longue durée de vieillissement thermique à 100°C. Dans la matrice, on voit des fissures et des enlèvements de la matière dus à la température élevée, et au niveau des fibres, une dégradation donnée par des défauts vus sur les fibres qui sont plus présents à hautes températures.

Plusieurs mécanismes de dégradation thermique de la résine polyester ont été proposés dans la littérature [54, 55,56]. Le mécanisme représenté par Anderson et Freeman [55] est illustré sur la

figure III-26, cette réaction est considérée comme prédominante lors de la dégradation thermo-oxydante. L'oxygène attaque le groupement styryl et forme le groupement hydroperoxyde.

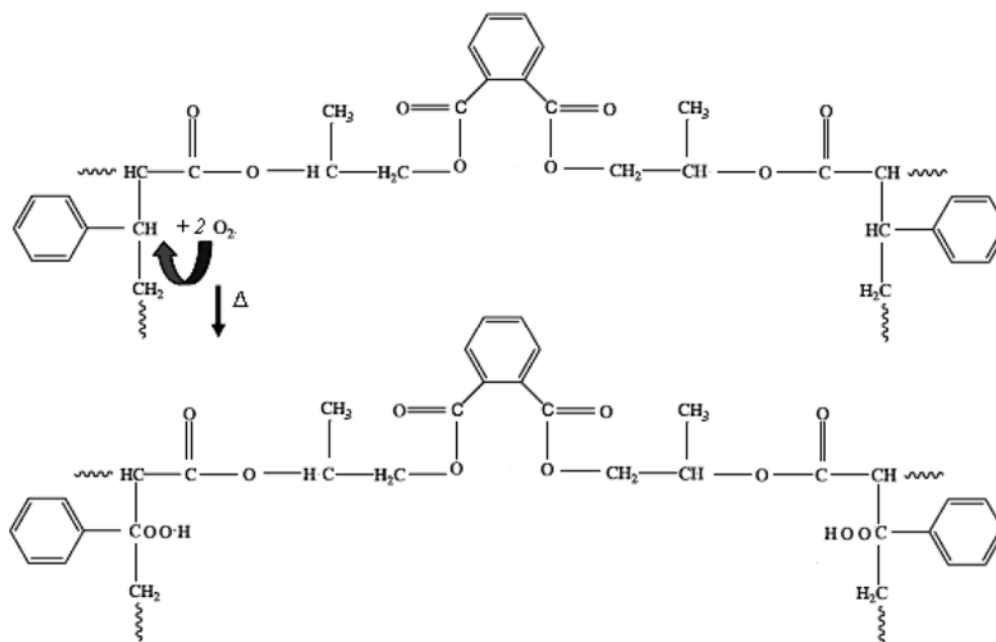


Figure III- 26: Mécanisme de formation des groupements hydroperoxydes lors de la dégradation thermique de la résine [55].

Un autre mécanisme proposé par Anderson et Freedman, est représenté sur la figure III-27 pourrait expliquer la décomposition thermique de la résine. Sous l'effet de la chaleur, il se forme soit du dioxyde de carbone et propylène, soit de l'acide carboxylique.

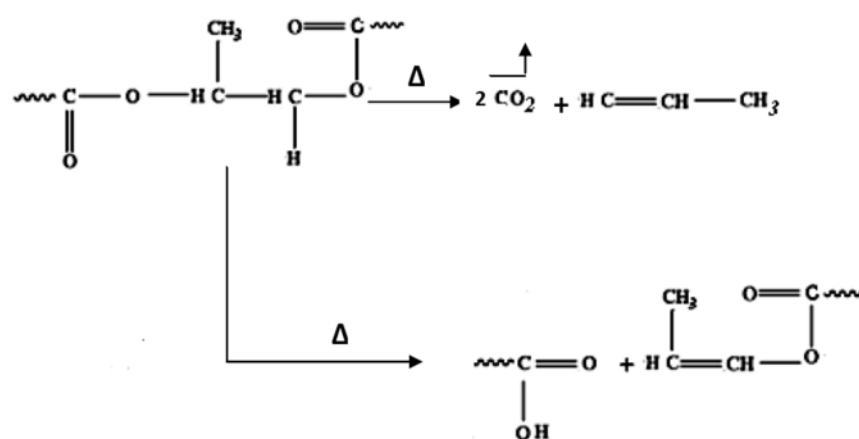


Figure III- 27: Mécanisme de décomposition thermique de la résine [55].

3.3 Essais mécaniques

3.3.1 Résultats d'essais de traction pour les éprouvettes avec des fibres de direction 0°/90° et vieillis à 80°C

3.3.1.1 Détermination du module d' Young

Les propriétés mécaniques des stratifiés non vieillis faites en laboratoire sont déterminés par les essais de traction, à une vitesse de 2mm/min, et à température ambiante 22°C. Cela est nécessaire pour caractériser les propriétés initiales du matériau. Les Figure III-28 et Figure III-29 montre des courbes de contraintes-déformations du matériau étudié pour des échantillons contenant 2% de catalyseur, et les échantillons avec 3% de catalyseur, respectivement avec des directions de fibres taffetas 0°/90°. On constate que le temps de vieillissement (à 80°C) affecte aussi les propriétés mécaniques, sachant que pour ces matériaux, il n'y a pas de domaine plastique.

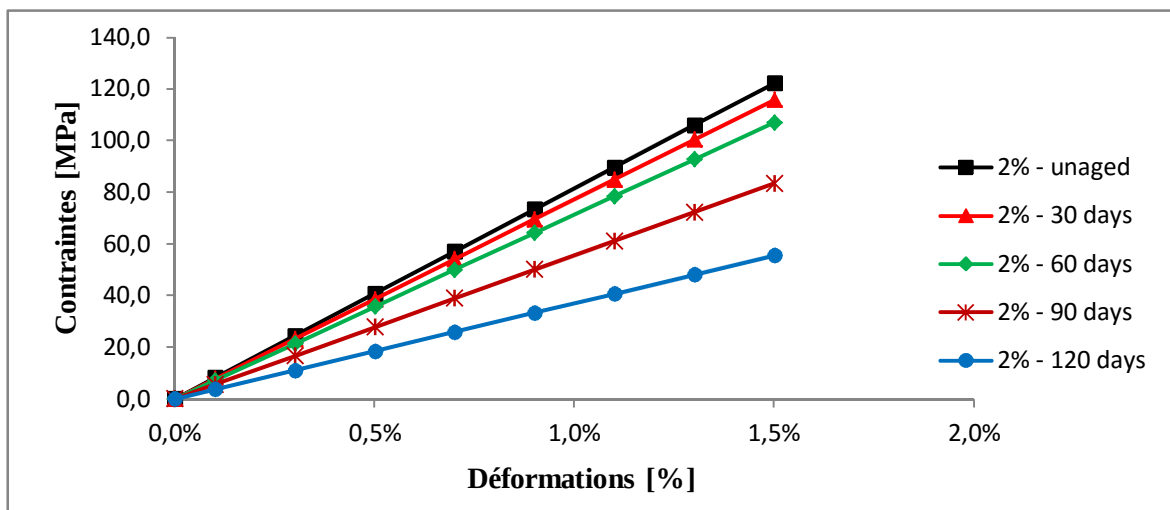


Figure III- 28: Essais de traction du composite à 2% de catalyseur et vieillis à 80°C, V=2mm/min.

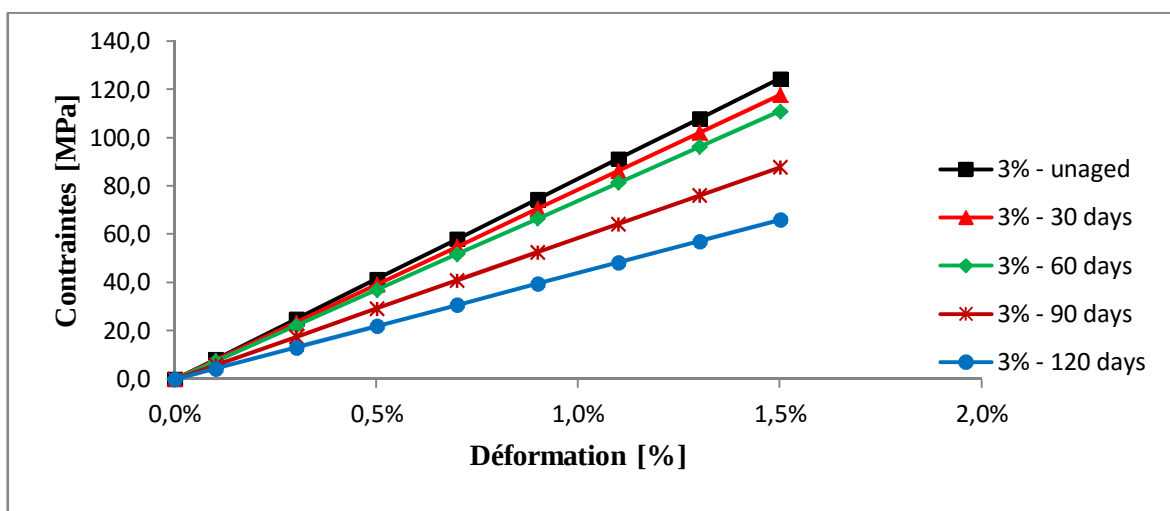


Figure III- 29: Essais de traction du composite à 3% de catalyseur, et vieillis à 80°C, V=2mm/min.

Le module d'Young (E) est mesuré au cours de l'essai de traction selon la direction L. Le module d'Young est déterminé à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation. Ce dernier diminue progressivement pour les composites à 2% et 3% du catalyseur avec le temps de vieillissement comme représenté sur la Figure III-25. Ces courbes montrent l'influence de la concentration du catalyseur et le temps vieillissement sur le module d'élasticité. Après 55 jours de traitement thermique, une diminution brutale de la pente est observable pour les deux concentrations, elle varie de $E = 8,15$ GPa pour le composite à 2% du catalyseur et $E = 8,3$ GPa avec 3%. Lorsque l'échantillon passe de la phase non vieillie à l'étape de 120 jours de vieillissement à 80°C , le module d'Young diminue de 55% pour le composite à 2% de catalyseur et 47% pour le composite avec 3% de catalyseur. En fait, à la fin du protocole de vieillissement, le module d'Young atteint $E = 3,7$ GPa pour l'échantillon et avec 2% et $E = 4,4$ GPa pour l'échantillon à 3% de catalyseur. On peut donc considérer que le catalyseur tend sensiblement à améliorer le module de Young du matériau.

La figure III-30 représente les résultats des modules d'Young par rapport au temps de vieillissement, et qui confirme la dégradation de ce dernier pour les échantillons qui ont subi un vieillissement plus long que les autres, ou on voit que le module diminue de 8.3 GPa jusqu'au voisinage de 4 GPa. Quant au module de Young, on peut considérer que le catalyseur a tendance à améliorer légèrement ce dernier.

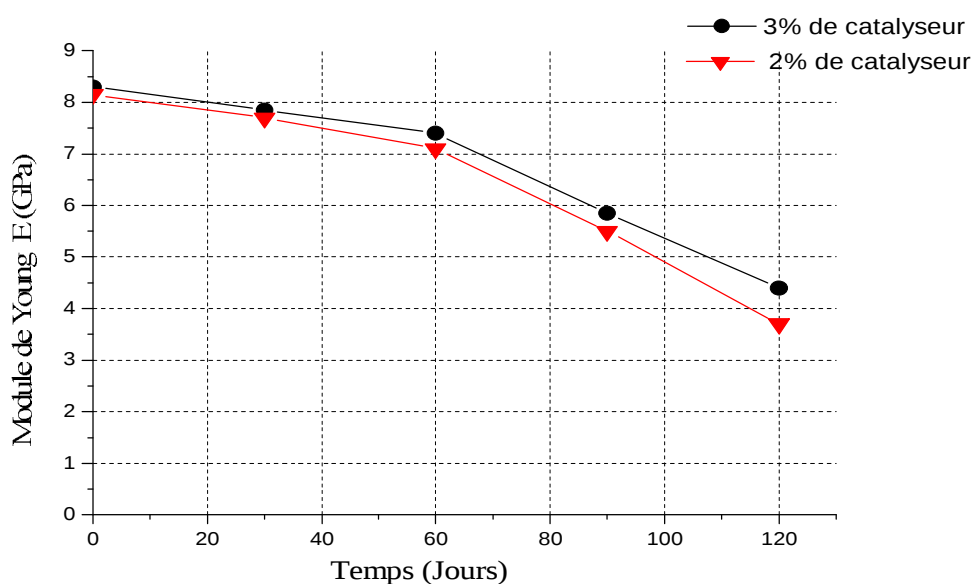


Figure III- 30: Variation du Module d'Young en fonction du temps de vieillissement à 80°C pour les composites en polyester fibres de verre avec 2% et de 3% de catalyseur.

3.3.1.2 Evolution de la contrainte de rupture

La figure III-31 représente la variation des vers de contrainte de rupture de temps pour des composites polyester de fibre de verre avec 2% de catalyseur et de 3% de catalyseur. Dans les deux cas, la contrainte à la rupture diminue avec le temps de vieillissement. En général, la contrainte de rupture de la matrice est inférieure à celui des fibres .En effet, la rupture par fissuration se produit pour la résine que pour les fibres de verre.

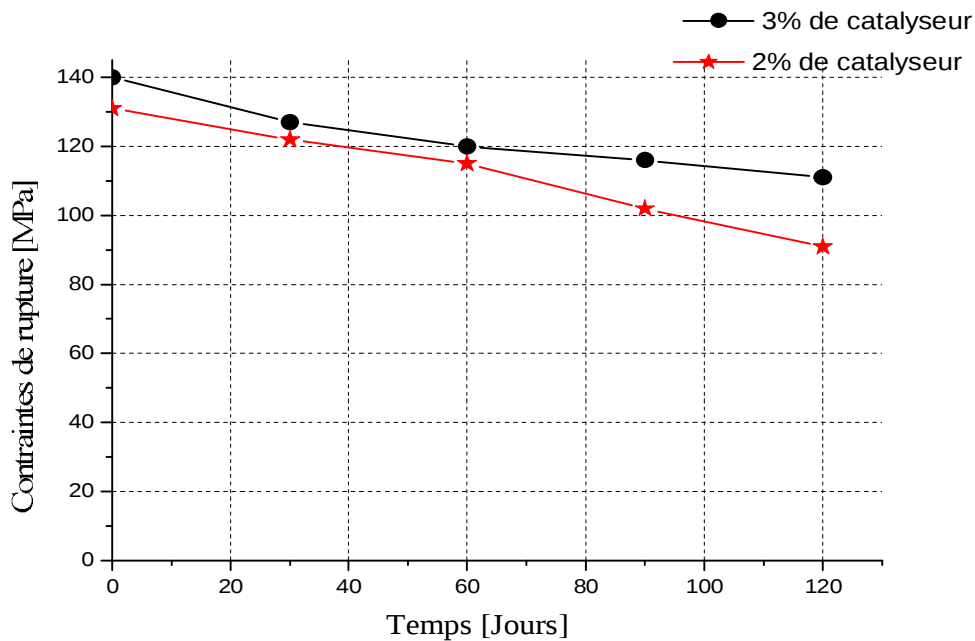


Figure III- 31: Variation de la contrainte de rupture par rapport au temps du vieillissement à 80°C, du composite polyester fibre de verre de 2% et 3% de catalyseur.

Lorsque la rupture d'une fibre se produit, la charge est transmise à l'interface par cisaillement de la matrice, les fibres brisées conservent partiellement leur capacité qui est supporter la charge sur une courte distance (de 20 à 100 fois le diamètre de la fibre, la longueur critique) .Lorsque la longueur moyenne des fibres endommagées est inférieure à la longueur critique, la rupture du matériau se produit, avec un relâchement des fibres. Avec le vieillissement (120 jours, 80 ° C) la contrainte à la rupture diminue de 31% pour les échantillons avec 2% de catalyseur et de 21% pour les échantillons avec 3% de catalyseur.

Avant vieillissement, la contrainte de rupture est d'environ 130 MPa pour les échantillons avec 2% de catalyseur et 140MPa pour les échantillons avec 3% de catalyseur. Pour la dernière étape de vieillissement, la contrainte à la rupture diminue jusqu'à 90 MPa pour les échantillons avec 2% de catalyseur et 110 MPa pour ceux de 3%.

3.3.2 Résultats d'essais de traction pour les éprouvettes vieilli à 100°C, direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/-45°

Les essais de traction sur le composite en verre /polyester vieilli à 100°C ont été réalisés par la même machine de traction, avec la même vitesse d'essai 2 mm/min, et à température ambiante 22°C, les mesures des déformations sont faites à l'aide d'un extensomètre attaché au centre de chaque éprouvette. Les résultats de l'essai pour les échantillons à 3% de catalyseur sont présentés sur la Figure III-32, et pour 2% de catalyseur sur la Figure III-33.

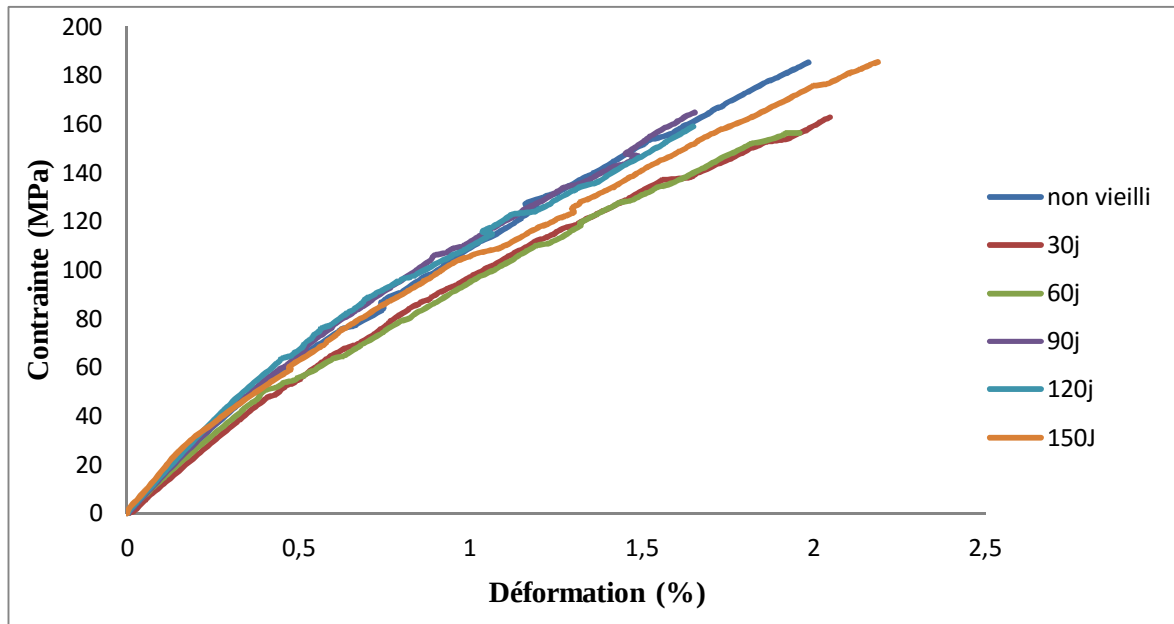


Figure III- 32: Variation de la contrainte par rapport à la déformation des éprouvettes vieilles à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 3% de catalyseur, V=2mm/min.

On Remarque une variation des résultats, mais il n'y a pas d'ordre dans les courbes par rapport au temps de vieillissement, cela peut être du à la dispersion des résultats que l'on peut observer sur les composites (matériaux très hétérogène).

La figure III-33 présente la variation de la contrainte par rapport à la déformation de l'éprouvette des échantillons à 2% de catalyseur vieilli à 100°C pour différents temps de vieillissement thermique.

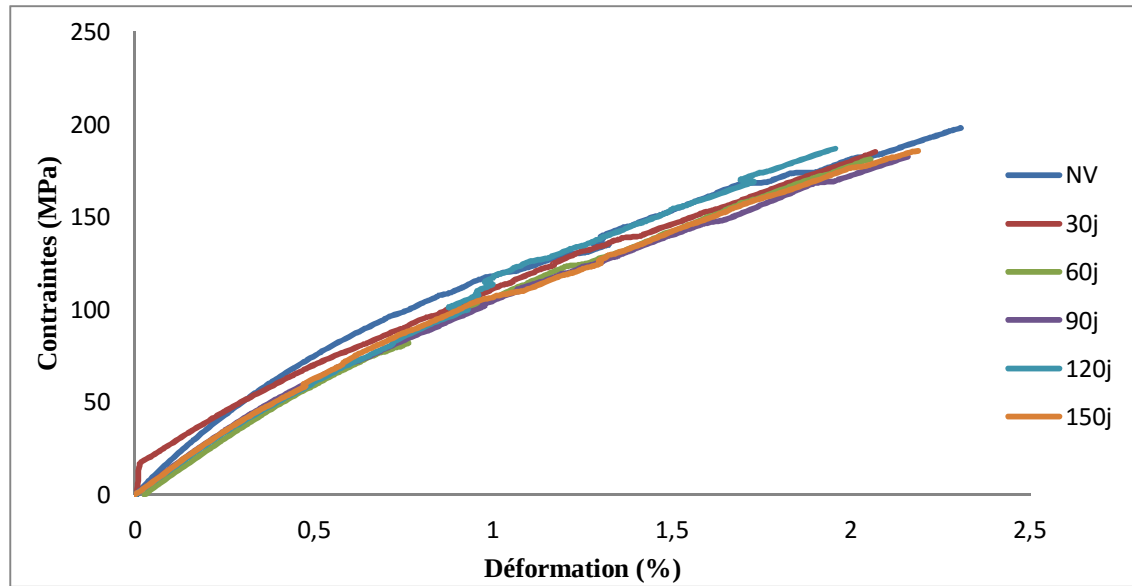


Figure III- 33: Variation de la contrainte par rapport à la déformation des éprouvettes vieilles à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 2% de catalyseur, V=2mm/min.

On remarque que la variation des contraintes de rupture par les déformations ne varie pas beaucoup, donc le vieillissement à 100°C pour ce type de matériau ne change pas les contraintes, mais en remarque une variation des contraintes de rupture suivant le temps d'exposition à la température. La Figure II-34 présente la variation de la contrainte à la rupture avec le temps de vieillissement thermique.

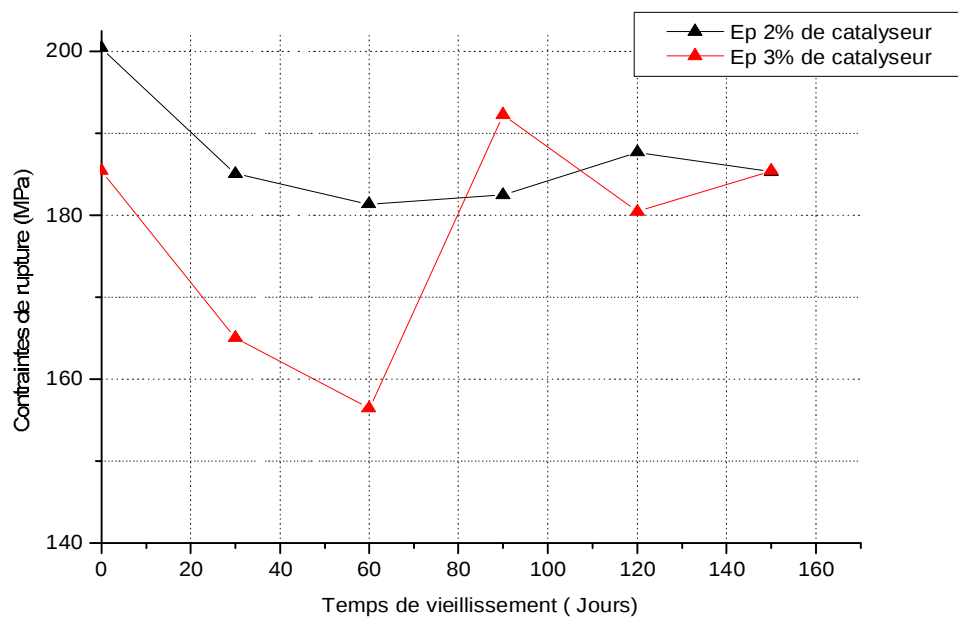


Figure III- 34: Variation de la contrainte de rupture par rapport au temps du vieillissement à 100°C, du composite polyester fibre de verre de 2% et 3% de catalyseur.

3.3.3 Résultats des essais de flexion 3 points

L'allure des courbes charge / déplacement présente une forte similitude entre le comportement des composites sain et celui vieillis thermiquement. Un exemple de courbe charge / déplacement en flexion 3 points d'un composite est illustré par la Figure III-35, cette courbe se compose de trois phases différentes I, II, et III :

- La phase I traduit le comportement linéaire élastique et réversible du matériau au début de la sollicitation.
- La phase II correspond à un comportement non linéaire, traduit la rupture progressive des 6 plis.
- La phase III située au delà du sommet de la courbe, correspond à une ruine en forme d'escalier (chute brutale de la charge), c'est la rupture des 1^{ères} roving, il reste des ponts de fibres, qui vont constituer une certaine résistance traduite par un palier après la rupture des plis restants.

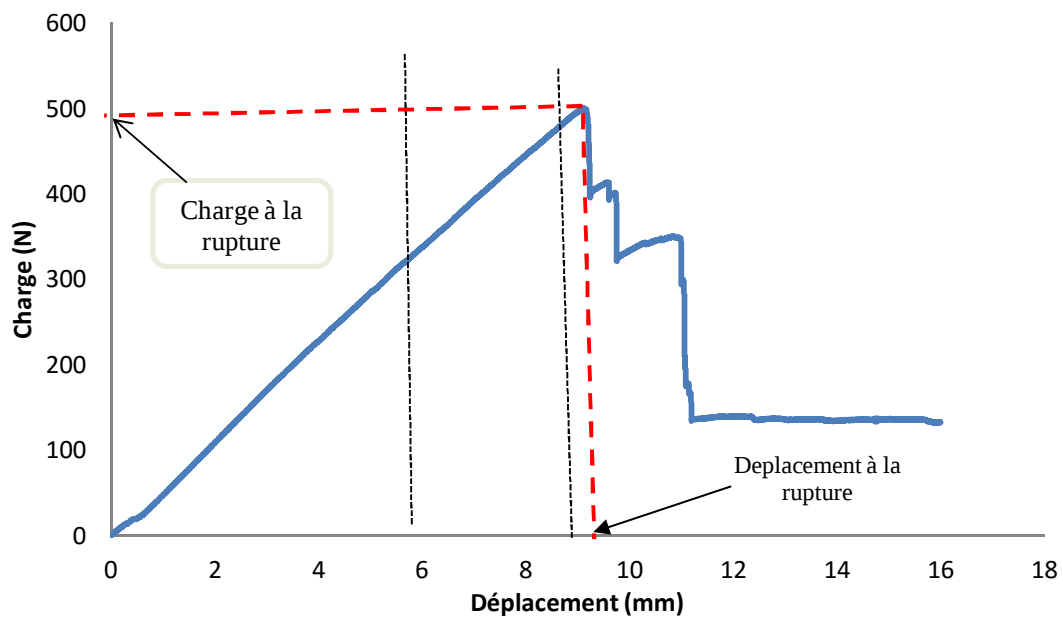


Figure III- 35: Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points.

Les résultats de la flexion 3 points pour le composite polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et à 6 plis ($0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ$) vieilli à 100°C à différents temps dans des étuves, sont résumés dans le tableau III-5.

Tableau III- 5: Résultats de l'essai de la flexion 3 points du composite à 2% de catalyseur et de direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/45.

Temps de vieillissement (jours)	Charge à la rupture (N)	Déplacement à la rupture (mm)	Module d'élasticité (MPa)
Non vieilli	446.95	9.47	16.63
30j	408	9.43	15.13
60j	363.23	7.66	15.49
90j	498.6	9.15	19.19
120j	532.22	9.94	18.51
150j	501.62	8.6	17.66

La figure III-36 présente les résultats de l'essai de flexion 3 points pour les différents échantillons vieillis à 100°C et non vieillis, et qui est la charge en fonction du déplacement vertical (ou la flèche de flexion) de l'éprouvette.

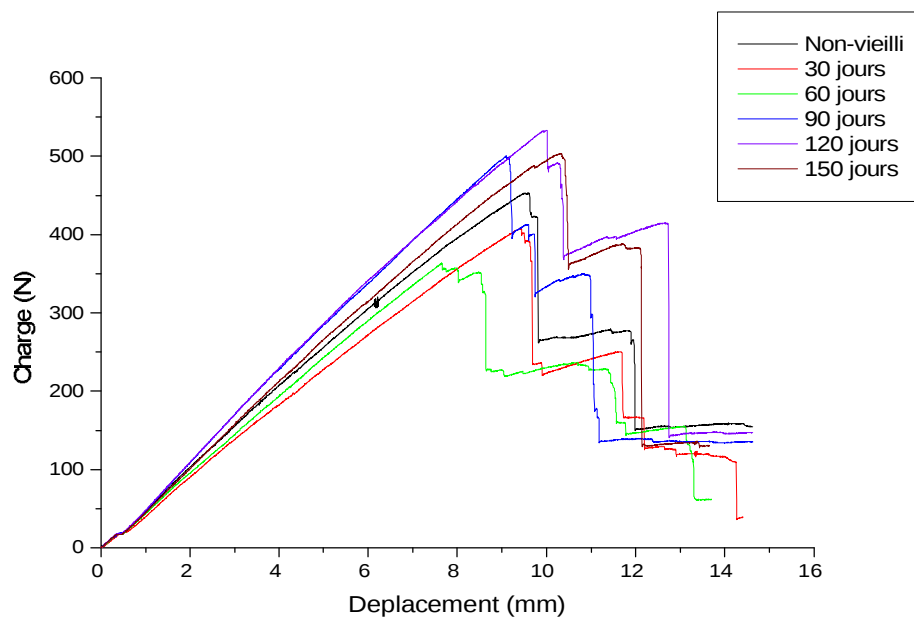


Figure III- 36: Résultats des essais de flexion 3 points sur des éprouvettes à 2% de catalyseur et vieillis à 100°C à différents temps.

La courbe III-36 montre la diminution de la charge max de rupture et du déplacement de la flèche de flexion du composite jusqu'aux éprouvettes vieillis à 60 jours à 100°C. Mais il y'a après une augmentation de ces éléments de flexion, peut être due à la stratification du matériau et à la solidité du matériau après un certain temps de chauffage à 100°C. Ces résultats sont d'une importance capitale dans l'interprétation du comportement du composite vieilli thermiquement fléchi, en fonction du temps de vieillissement et la participation de chacun de ces plis et sa

chronologie dans le comportement globale de la flexion. La Figure III.37 nous décortique la variation des différents éléments par rapport au temps de vieillissement.

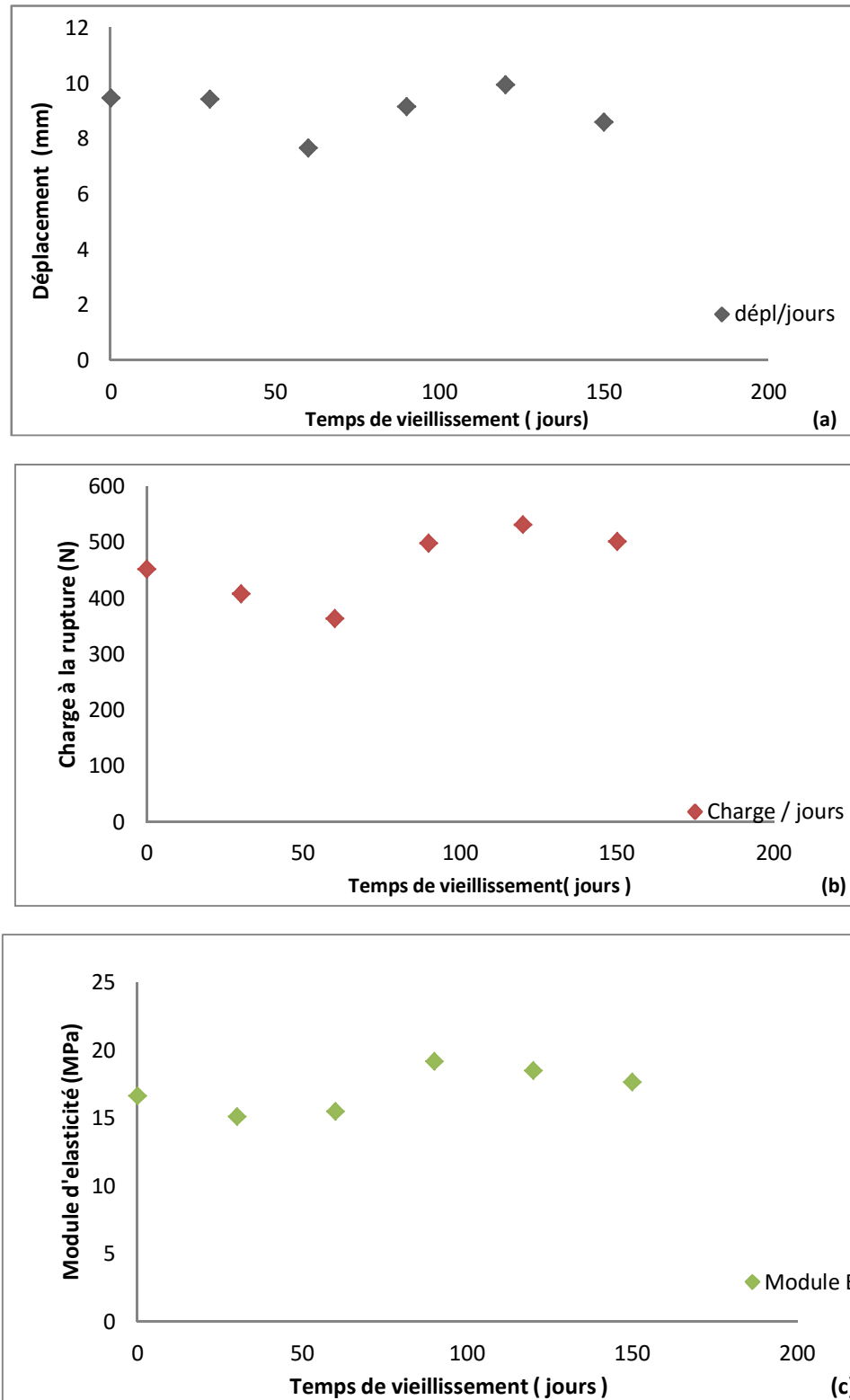


Figure III- 37: Evolution des caractéristiques des composite à 2% de catalyseur vieilli à 100°C pour la flexion 3 points en fonction du temps de vieillissement : (a) déplacement à la rupture, (b) charge à la rupture (c) module d'élasticité.

Les résultats trouvés et qui sont présentés sur la figure III-37 de l'essai de flexion 3 points, sont divisés en 2 étapes :

La première étape pour les échantillons vieillis jusqu'au 60 jours : on voit une diminution des propriétés de flexion du matériau, soit pour le déplacement de la flèche , ou pour la charge à la rupture qui diminue de 24% de l'éprouvette non vieilli , à celle vieillie durant 60 jours . De même pour le module d'élasticité du matériau qui à diminué de 14 % environs, donc un chauffage de ce matériau à 100 °C durant 60 jours fait diminuer ces caractéristiques mécaniques. Une deuxième étape est le vieillissement entre 90 jours et 150 jours : on voit une augmentation des différentes caractéristiques comme le déplacement max et la charge max de l'essai de flexion 3 points dans les éprouvettes vieilles à 90 et 120 jours, puis une diminution pour les éprouvettes vieilli à 150 jours. Ainsi l'augmentation de la durée de vieillissement thermique ne donne pas automatiquement une dégradation des caractéristiques mécaniques du matériau composite en polyester renforcé à la fibre de verre, mais améliore dans des intervalles de température et du temps les caractéristiques du composite utilisé lors de notre étude.

Conclusion

Une simulation numérique des deux essais (traction et flexion 3 points) pour des éprouvettes non vieilles a été réalisée à 2% de catalyseur et de direction des fibre de $0^{\circ}/45^{\circ}/90^{\circ}/-45^{\circ}/0^{\circ}/45^{\circ}$, est présenté dans le chapitre qui suit .Aussi une analyse d'images des essais de traction suivi du tracé des courbes contrainte déformation avec le logiciel de colorations d'image 7D, vont valider les essais expérimentaux pour les éprouvettes verre/UD vieillis à 100°C.

Chapitre 4

Simulations numériques des essais
mécaniques sur le composite

4 Résultats d'analyse d'images en 7D de l'essai de traction :

4.1 Présentation du logiciel 7D

"SevenDi" ou "7D" est un logiciel d'analyse d'images numériques dont la fonction principale est de mesurer des déplacements et calculer des déformations sur des surfaces planes ou gauches.

Le simple enregistrement de deux images numériques d'un même objet dont la surface présente un motif contrasté est suffisant pour déterminer des cartographies de déplacements en pixels entre les images. La recherche d'un correspondant entre deux points (principe d'appariement) est obtenue par comparaison de niveaux de gris. Ces informations en terme de déplacements sont analysées par le logiciel, soit pour définir des champs de déformations, soit pour réaliser des numérisations 3D.[52].

Au cours de l'opération de cintrage, le matériau est fortement déformé. Pour caractériser le comportement mécanique de notre composite, différents essais de traction sont réalisés sur un appareil Instron 5569 machine d'essai équipé d'une cellule de 50 kN de charge. Ces tests sont effectués sur des échantillons plats à une constante traverse vitesse $V = 2 \text{ mm / min}$ correspondant à une moyenne $\dot{\epsilon}$ taux de déformation égale à environ $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ souche. Les déformations des échantillons sont mesurées en utilisant la corrélation d'images (Vacher et al., 1999) qui détermine le déplacement et par conséquent le champs de déformation sur toute la surface de l'échantillon pendant l'essai. La contrainte (Cauchy stress) associée à ces mesures (souches HENCKY) est calculée comme la charge F sur la section S telle que $\sigma_{11} = F / S$ ou $F / (l \times e)$ où l et e sont respectivement la largeur et l'épaisseur actuelle de l'échantillon. Si nous notons ϵ_2 la déformation principale dans le sens de la largeur et ϵ_3 la déformation principale dans l'épaisseur de l'échantillon, calculée en supposant que la déformation de matériau est réalisée d'une manière isochore (à volume Cst).

La figure IV-1 nous présente l'analyse surfacique d'une surface de l'éprouvette de traction, en choisissant un nombre précis d'éléments de maillage et leur taille, afin de trouver les résultats voulus.

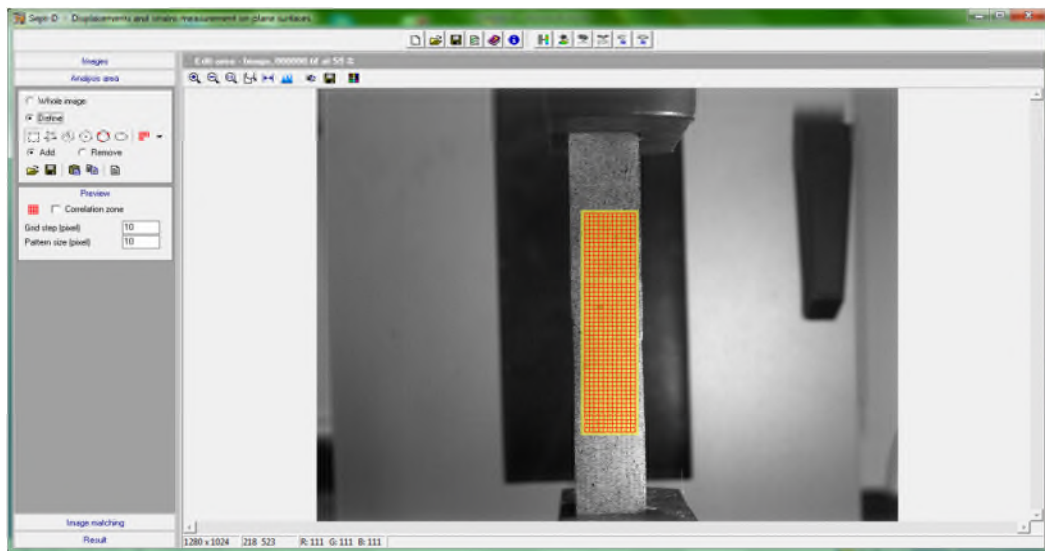


Figure IV- 1: Choix du nombre d'éléments de maillage pour analyse d'images.

La figure IV-2 nous donne l'opération d'analyse de la surface avec le logiciel 7D, qui calcule les déplacements et les déformations de l'éprouvette suivant le maillage, pour tous les images réalisées au cours de l'essai en fonction de la 1 ère image .

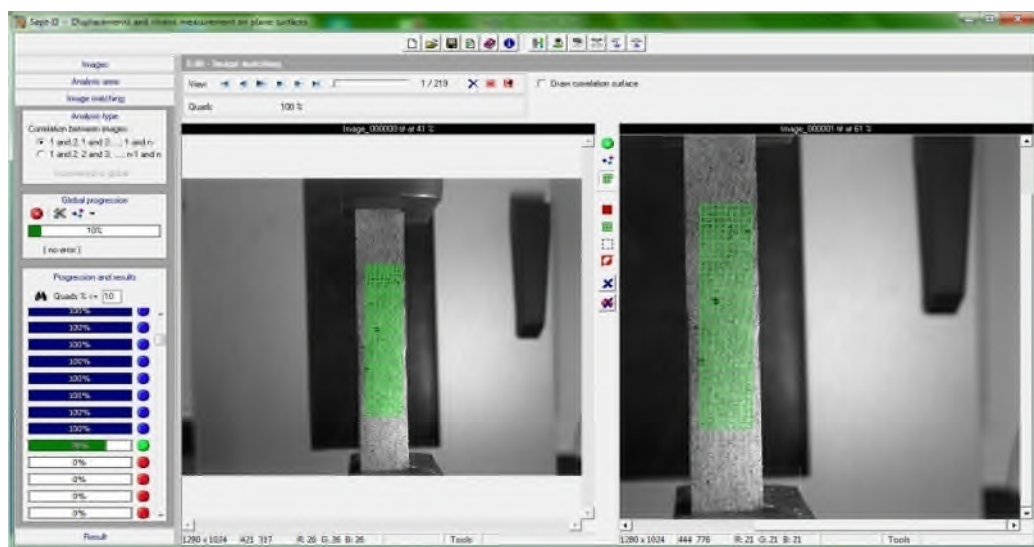


Figure IV- 2: Analyse image par image faite par le logiciel 7D.

Ces analyses nous a permis de trouver différents résultats : le déplacement selon l'axe Y (axe de l'éprouvette) qui est présenté sur la figure IV-3 , les vecteurs de déplacements qui sont verticaux , les déformation maximale et minimale

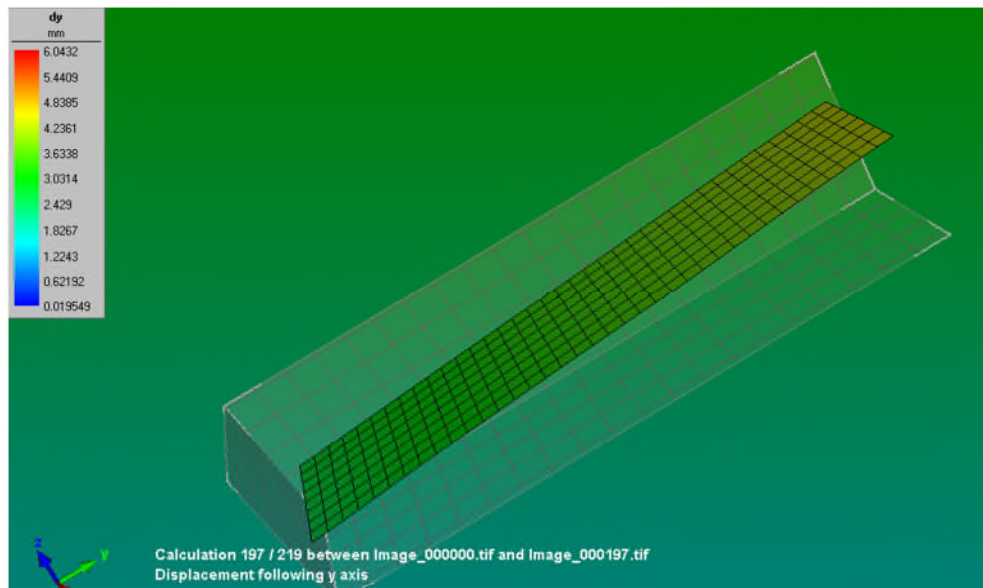


Figure IV- 3: Déplacement suivant OY analysé par le logiciel 7D.

4.2 Résultats de l'analyse de l'éprouvette à 2% de catalyseur et de direction des fibres de 0°/45°/90°/-45°/0°/45°

Les résultats trouvés après analyse par le logiciel 7D, et surtout la partie déformation axiale suivant la direction de l'axe Y, présentent des vagues régulières à cause de la nature du matériau composite qui est très résistant à la déformation. Aussi l'orthotropie du composite et le changement de directions des fibres dans les couches des renforts à l'intérieur du matériau sont d'autres causes de la non linéarité des courbes trouvées. La figure IV-4 illustre un exemple d'évolution de la déformation vraie maximale de l'essai de traction du composite à 6 plis de direction des fibres de 0°/45°/90°/-45°/0°/45°, en fonction du numéro d'images (donc en fonction du temps puisque les images ont été prises à fréquence fixe)

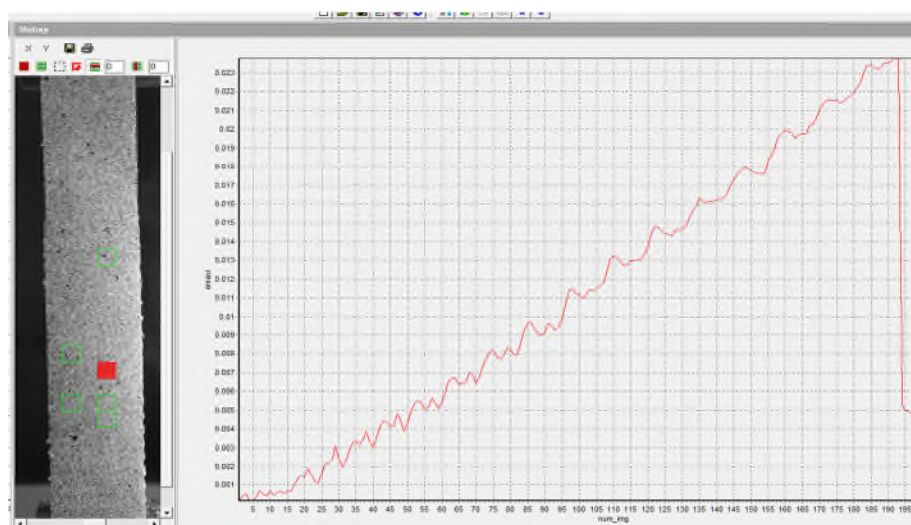


Figure IV- 4: Evolution de la déformation maximale au cours du temps obtenue par corrélation d'images.

4.2.1 Le choix des éléments d'analyse 7D optimisés :

Le choix des paramètres 7D utilisés pour l'analyse est très important pour trouver des meilleurs résultats. On a choisie les 1 ères temps les paramètres pas de grille et taille des éléments 10*10. Pour raffiner le maillage à cause du mouchetée trop fin et/ou de la nature du matériau, on utilise les paramètres **7D optimisés** , afin de trouver une courbe plus linéaire de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour notre essai de traction . Donc on choisit de nouveaux paramètres de maillage pour un lissage des images tel que augmenter la precesion et pas de la grille, ces nouveaux paramètres d'analyse sont présentés sur la figure IV-5.

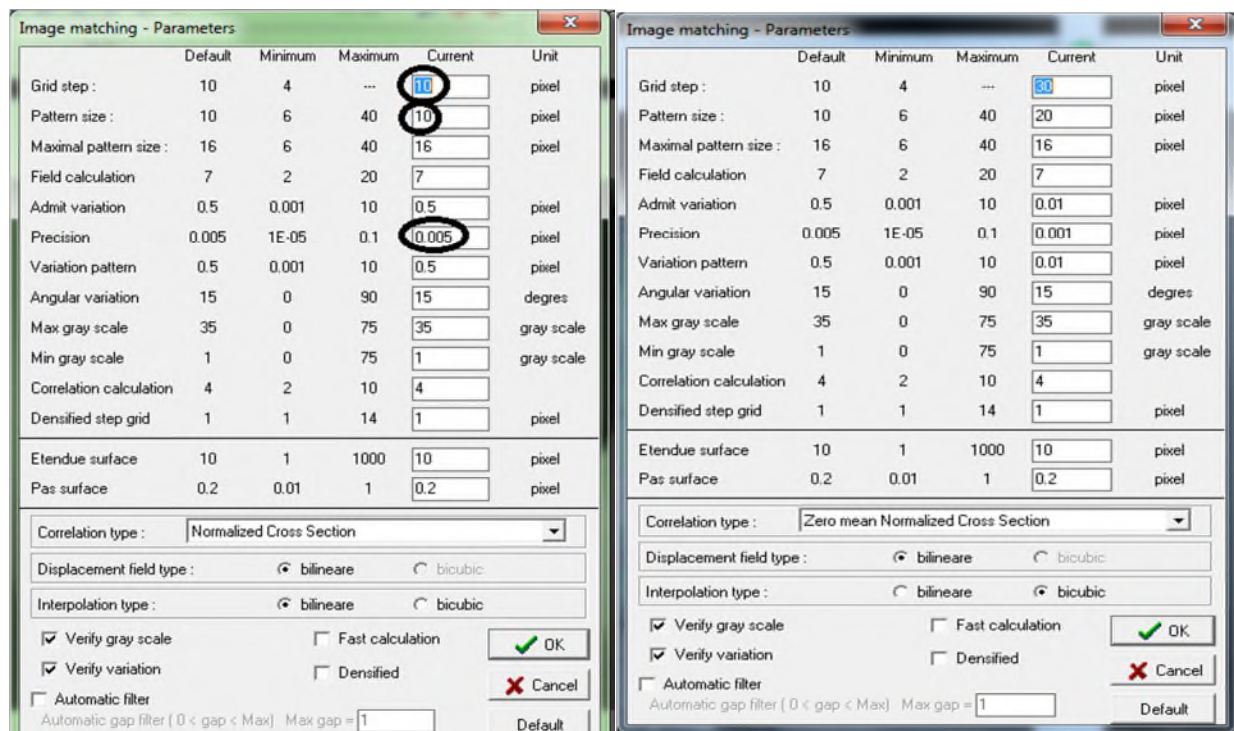


Figure IV- 5: a) Paramètres par défaut , b)Nouveaux paramètres de lissage des images analyses par 7D.

Les résultats trouvés pour le composite polyester fibre de verre à 3% de catalyseur, non vieilli et de direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/45° sont illustrés dans les figures IV-9 et Figure IV-10 respectivement.

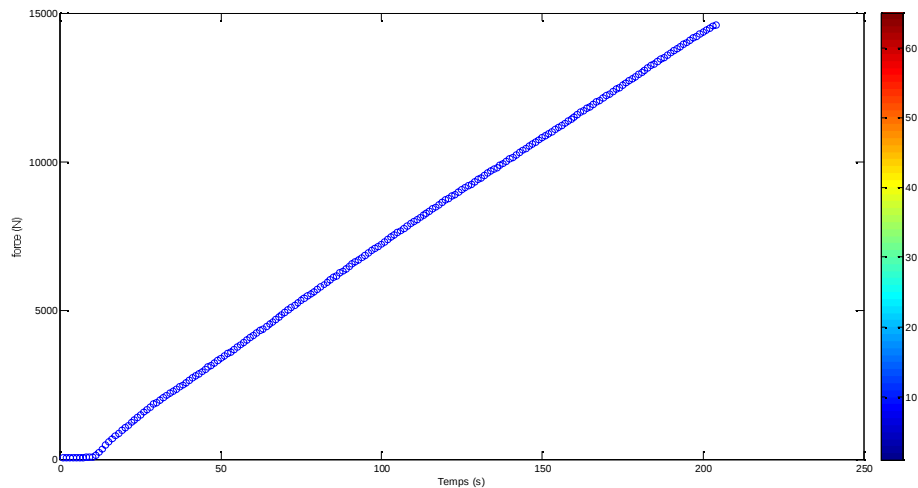


Figure IV- 6: Courbe force en fonction du temps du composite à 3%, Non vieilli.

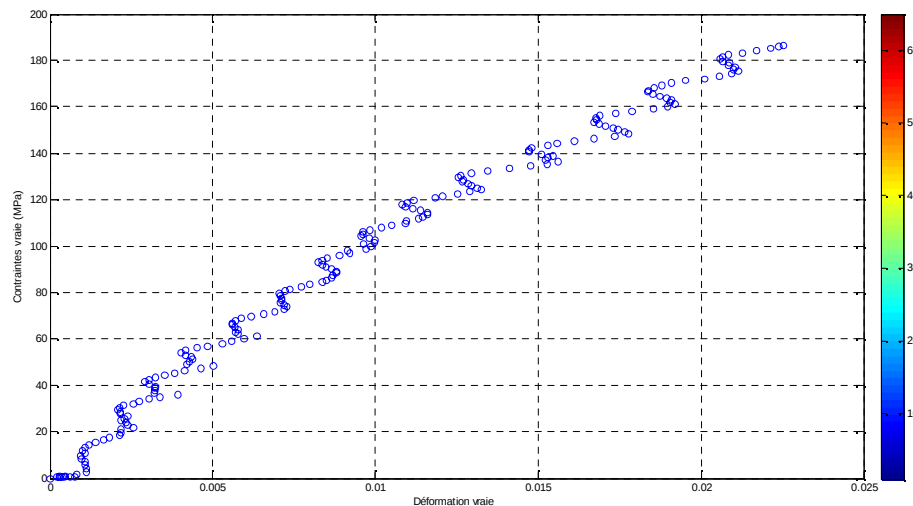


Figure IV- 7: Courbe contrainte vrais /Déformation vrais analysé par 7D du composite à 3%, non vieilli

La courbe est améliorée mais il reste des vagues régulières due au mouchetis trop fin. faute d'autres essais, nous allons les dépouiller en les lissant par régression linéaire qui est présentée ci-après. Afin de trouver une courbe linéaire, on utilise la méthode des moindres carrés. Les données $\{(x_i, y_i), i = 1, \dots, n\}$ peuvent être représentées par un nuage de n points dans le plan (x, y) , le diagramme de dispersion. Le centre de gravité de ce nuage peut se calculer facilement : il s'agit du point de coordonnées $(x, y) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right)$ rechercher une relation affine entre les variables X et Y revient à rechercher une droite qui s'ajuste le mieux possible à ce nuage de points. Parmi toutes les droites possibles, on retient celle qui jouit d'une propriété remarquable : C'est celle qui rend minimale la somme des carrés des écarts des valeurs observées y_i à la

droite $y_i = ax_i + b$. Si ε_i représente cet écart, appelé aussi résidu le principe des moindres carrés ordinaire (MCO) consiste à choisir les valeurs de **a** et de **b** qui minimisent l'erreur [40].

$$E = \sum_{i=0}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=0}^n (y_i - (ax_i + b))^2. \quad (\text{IV-1})$$

La figure IV-8 nous donne l'approche faite par le calcul de la moyenne par cette règle.

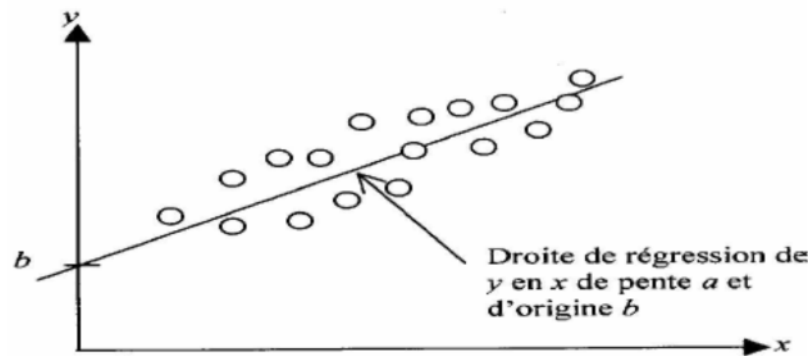


Figure IV- 8 : Droite de regression par le calcul des moindres carrés.

4.2.2 Résultats trouver après analyse avec le logiciel 7D, du composite à 2%, et de direction des fibres 0°/45°/90°/-45°/0°/45°

On donne les résultats d'analyse d'images de l'essai de traction pour le composite polyester fibre de verre de 2% de catalyseur, de direction des fibres de 0°/45°/90°/-45°/0°/45°, du non vieilli jusqu'au vieilli 150 jours à 100°C, présentés sur les figures de IV-9 à la figure IV-13 :

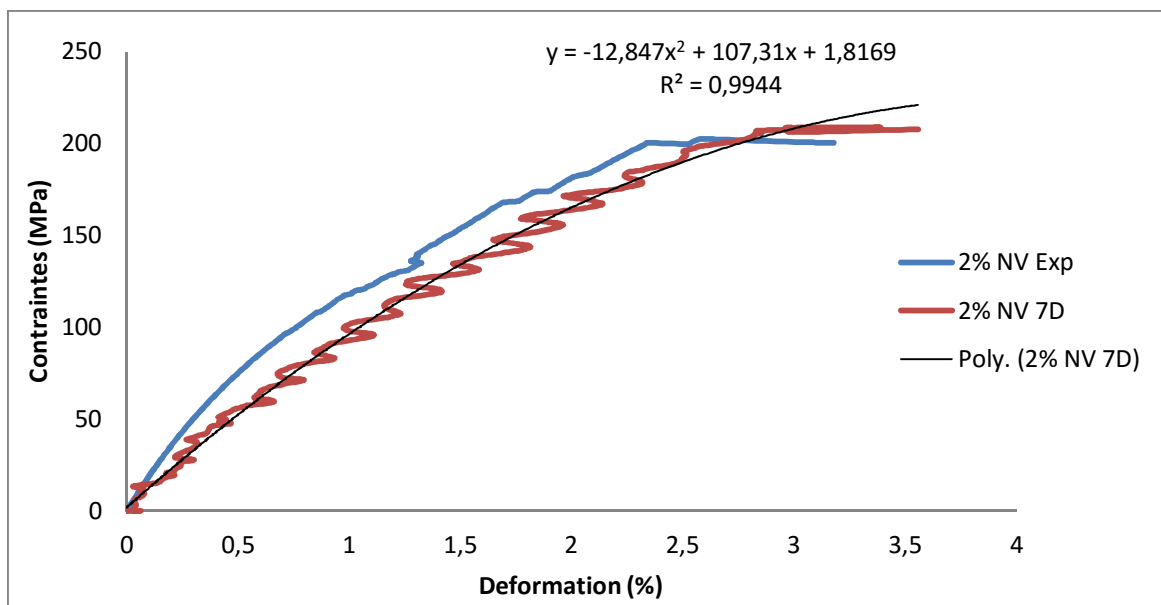


Figure IV- 9: Courbes contraintes – déformations exp et analyse 7D d'un essai de traction d'un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et non vieilli.

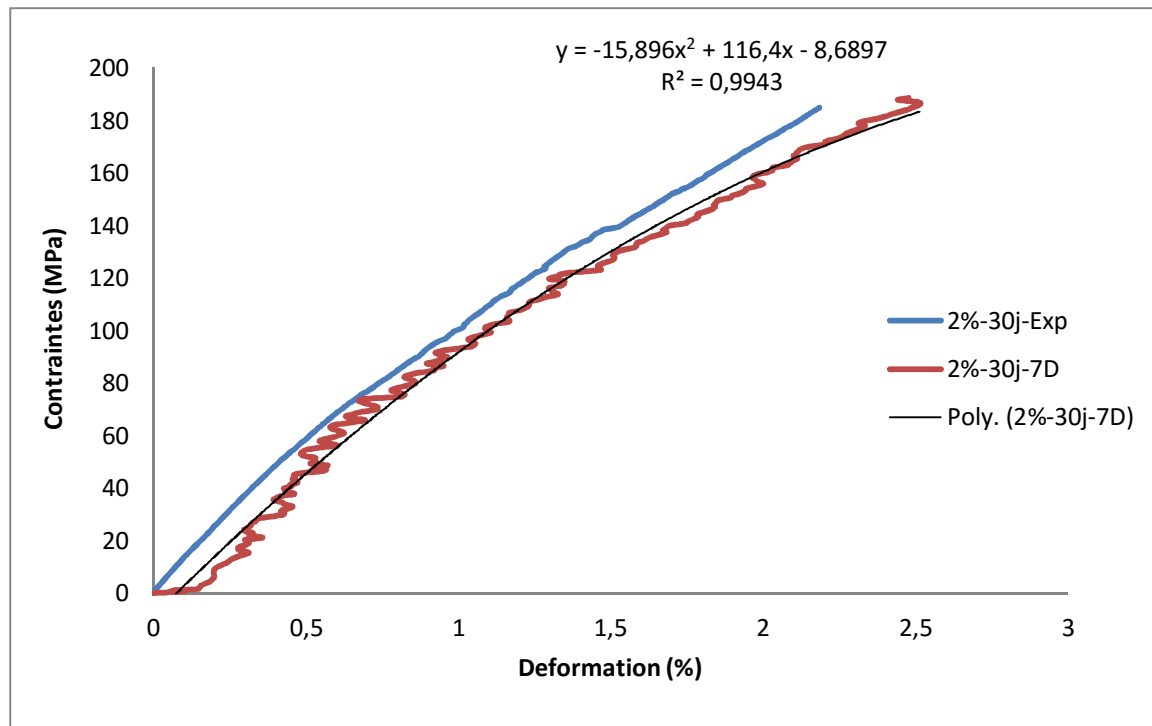


Figure IV- 10: Courbes contraintes – déformations éxtensmètre et analyse 7D d’un essai de traction d’un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 30 jours.

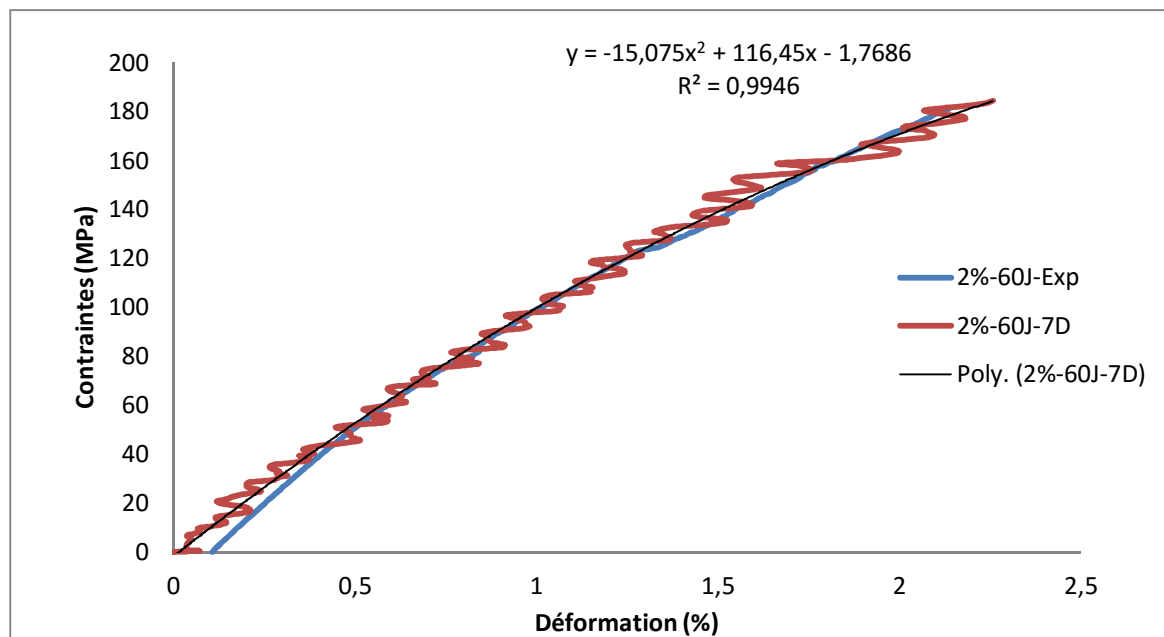


Figure IV- 11: Courbes contraintes – déformations éxtensmètre et analyse 7D d’un essai de traction d’un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 60 jours

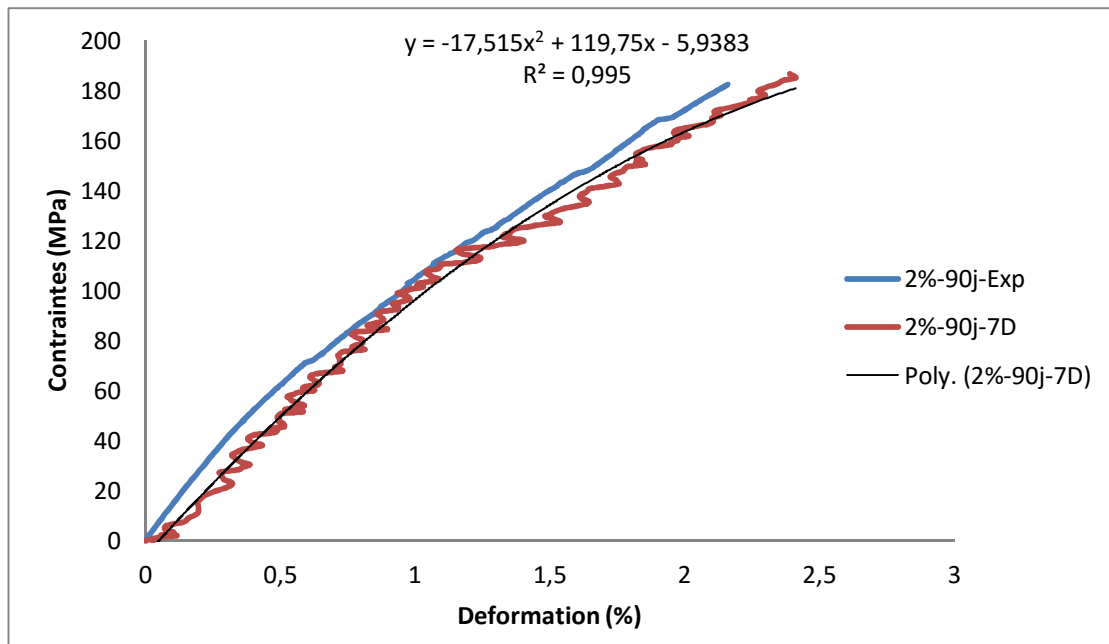


Figure IV- 12: Courbes contraintes – déformations extensmètre et analyse 7D d’un essai de traction d’un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 90 jours.

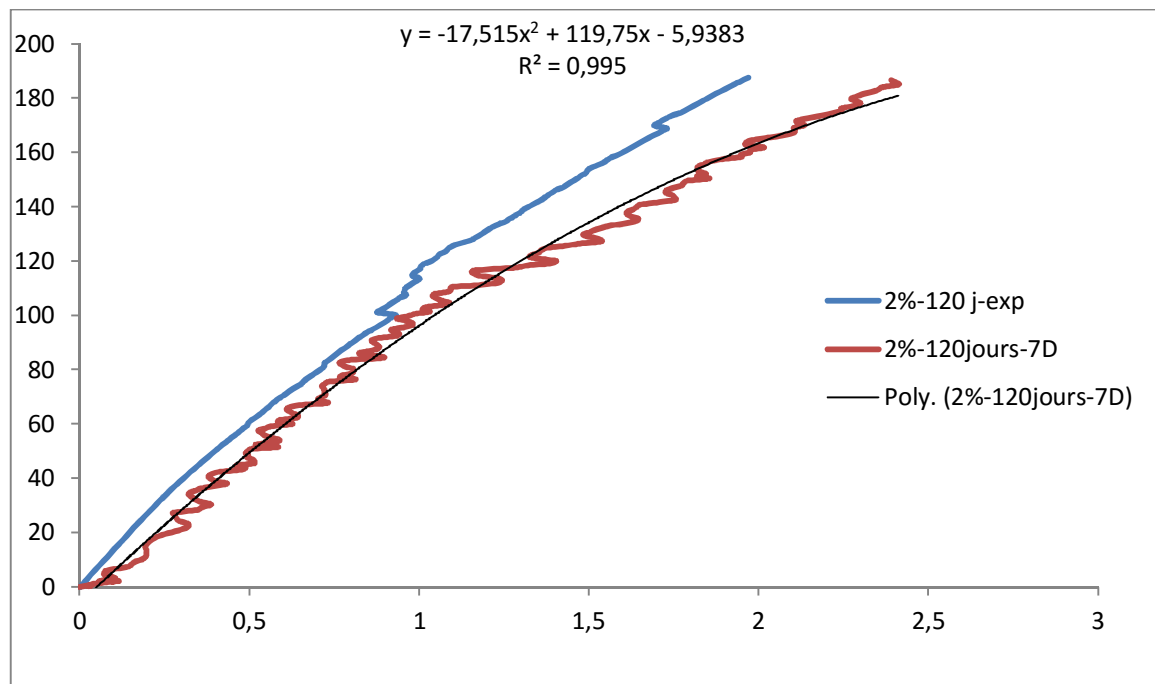


Figure IV- 13: Courbes contraintes – déformations extensmètre et analyse 7D d’un essai de traction d’un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 120 jours.

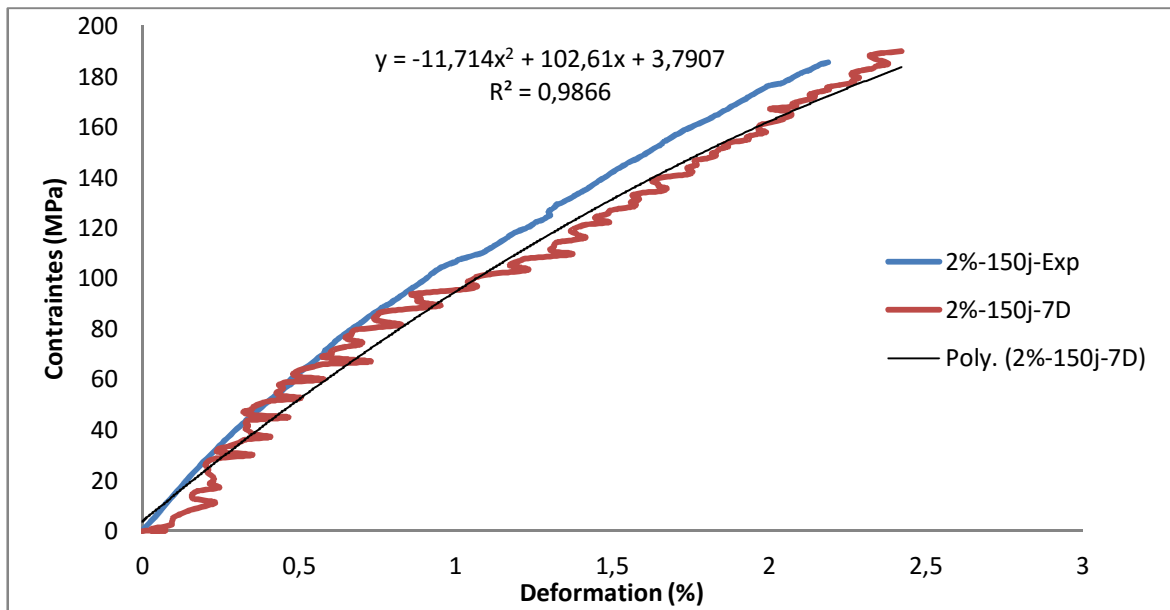


Figure IV- 14: Courbes contraintes – déformations extensomètre et analyse 7D d’un essai de traction d’un matériau Polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, et vieilli de 150 jours.

Ces courbes donnent des intervalles d’approches qui varient entre petites et moyennes entre les deux résultats expérimentaux de déformations de l’éprouvette avec extensomètre et analyse d’images 7D. Les résultats expérimentaux trouvés ont été mesurés dans une seule petite section de l’éprouvette (section mesurer par l’extensomètre), tandis que les résultats trouvées par analyse d’images sont répartis sur toute la section de l’éprouvette, et donne des déformations plus juste pour chaque partie de la section, vue la méthode d’analyse qui consiste à analysée le déplacement de chaque points pris par la caméra rapide lors de l’essai de traction.

Le tableau IV-1 nous donne les différentes caractéristiques mécaniques pour les deux résultats trouvés pour ce matériau à 2% de catalyseur.

Tableau IV- 1: Valeurs des contraintes de ruptures et deformations Max de l’essai de traction pour le matériau à 2% de catalyseur, V=2mm/min , Temp=22°C.

Composite de 2% de catalyseur	Contraintes de ruptures (Mpa)	Contraintes de rupture (Mpa) Logiciel 7D	Déformation Max (%) Extensomètre	Déformation Max (%) Logiciel 7D
Non vieilli	202.61	207.67	3.18	3.55
Vieilli à 30j	185.04	188.77	2.29	2.47
Vieilli à 60j	181	184.87	2.135	2.224
Vieilli à 90j	182.48	186.69	2.15	2.38
Vieilli à 120j	187.35	193.26	1.96	2.25
Vieilli à 150j	185.67	190.02	2.11	2.42

Ces résultats permettent de faire une analyse qui donne la variation des caractéristiques mécaniques par rapport au temps de vieillissement thermique à 100°C , et une analyse sur le comportement du matériau . La figure IV-15 nous présente la variation des points max de la valeur contraintes de rupture/ déformation max des matériaux vieillis et non vieilli , trouvés par les deux méthodes d'analyse .

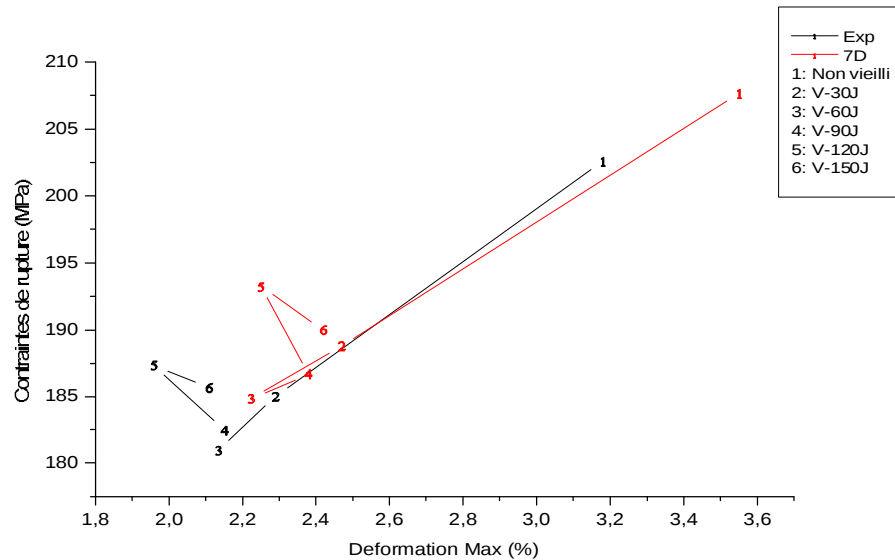


Figure IV- 15: Variation des résultats des points limites des courbes contraintes max/ déformations max pour différents temps de vieillissement thermique .

On donne la figure IV-16 qui donne la variation de la contrainte de rupture avec le temps de vieillissement suivant les deux méthodes d'analyse extensomètre et analyse d'images avec le logiciel 7D.

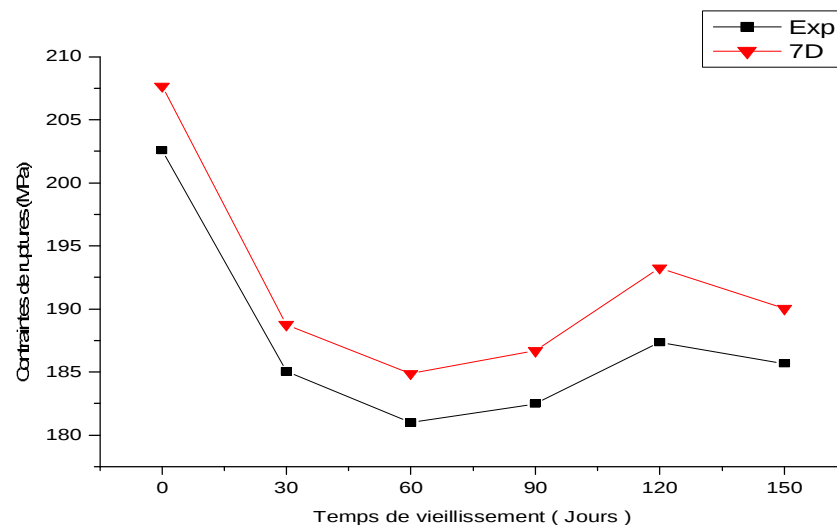


Figure IV- 16: Variation des contraintes de rupture par rapport au temps de vieillissement.

La figure IV-17 nous donne la variation de la déformation max de traction du matériau composite à 2% de catalyseur par rapport au temps de vieillissement.

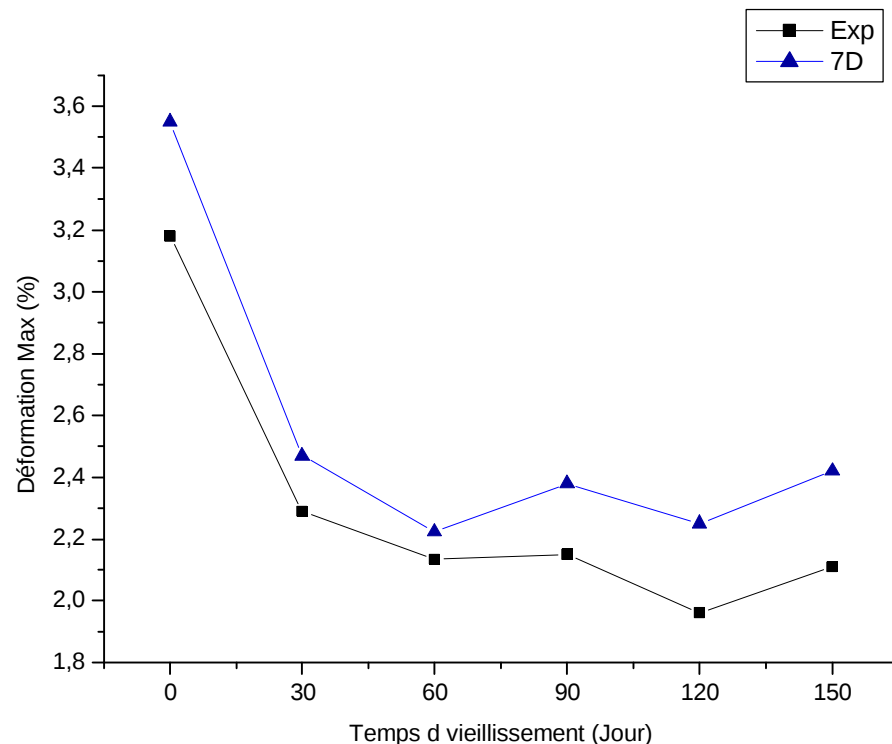


Figure IV- 17: Variation des ϵ_r (deformation max) par rapport au temps de vieillissement.

D'après ces résultats, on remarque qu'il y a une diminution de la qualité du composite dans les 60 jours de vieillissement thermique à 100°C, car on voit une diminution de la contrainte à la rupture, et la déformation Max ϵ_r . Après ce temps, on remarque une stabilité des caractéristiques qui varie entre 180 et 195 MPa pour les contraintes de rupture et 1.9 et 2.4 % pour les déformations max du matériau peut être elle est due à la stabilité moléculaire des interfaces matrice renfort. Vu les résultats très proches obtenus pour le matériau à 3% de catalyseur, on va donner seulement les résultats d'analyse d'images pour le composite à 2% de catalyseur.

4.2.3 Simulation numérique par Abaqus d'un essai de traction de notre matériau

Dans ce travail , nous allons tenter deux simulations numérique en utilisant le logiciel de calcul par éléments finis ABAQUS ,pour décrire le champ de contraintes et de déformations pour l'essai de traction et la charge et le déplacement pour l'essai de flexion 3 points pour un seul matériau qui est le composite Verre/ UP à 2% de catalyseur et de direction des fibres de 0°/45°/90°/-45°/0°/45° . Une comparaison avec les résultats trouver avec l'extensomètre et l'analyse d'image 7D sera faite dans qui ce suit. Les propriétés du matériau ont été déterminés

dans le chapitre 2, et on utilise les deux simulations avec deux propriétés différentes (loi des mélanges [36] et approche d'Akkerman [38]). On introduit ces propriétés dans le modèle crée sur le logiciel Abaqus afin de simuler l'essai de traction d'un composite à 2% de catalyseur. Cette figure nous présente l'orientation des fibres pour chaque pli stratifié, qui est basée sur une approche des plis tissés à des plis unidirectionnelles présentée dans le chapitre 2.

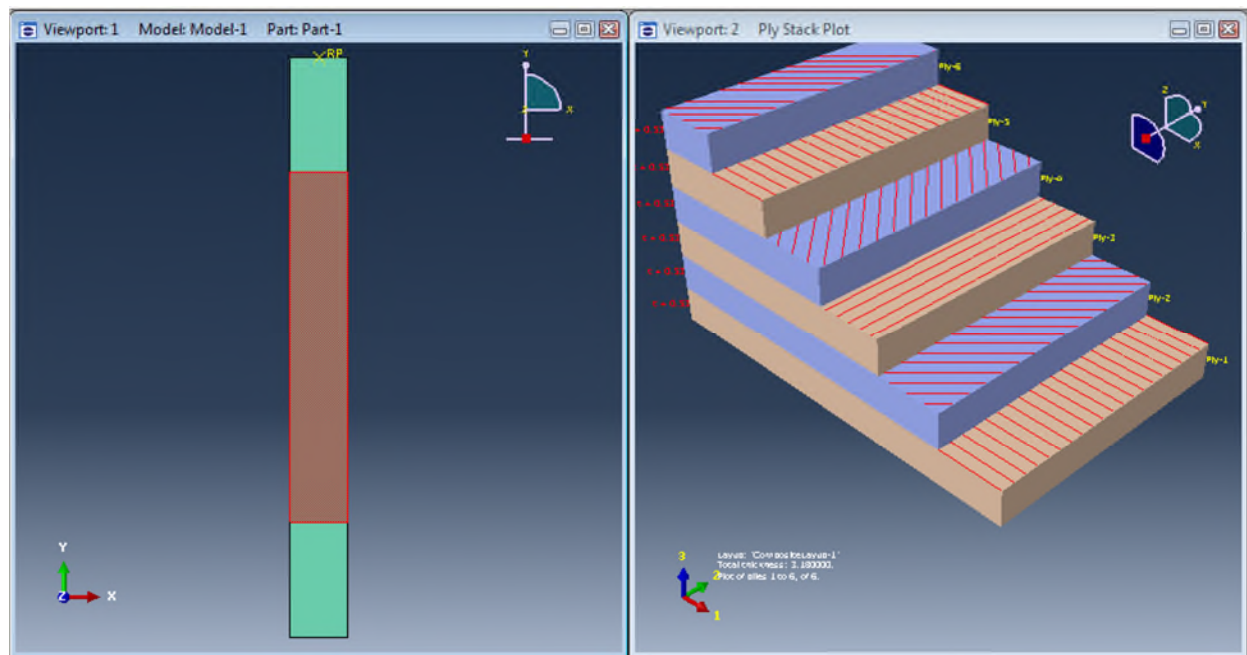


Figure IV- 18: Orientation des fibres dans le composite non vieilli.

Après cette opération, on choisit les conditions aux limites de l'essai de traction. On donne une vitesse suivant la direction Y qui est la même vitesse de l'essai expérimental soit 2 mm/min. Aussi il faut choisir le type de maillage, qui est pris pour les matériaux composites en général, c'est le type S4R : Un 4-nœud doublement de coque incurvée mince ou épaisse, intégration réduite, le contrôle de sablier, souches membranaires finis. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure IV-19.

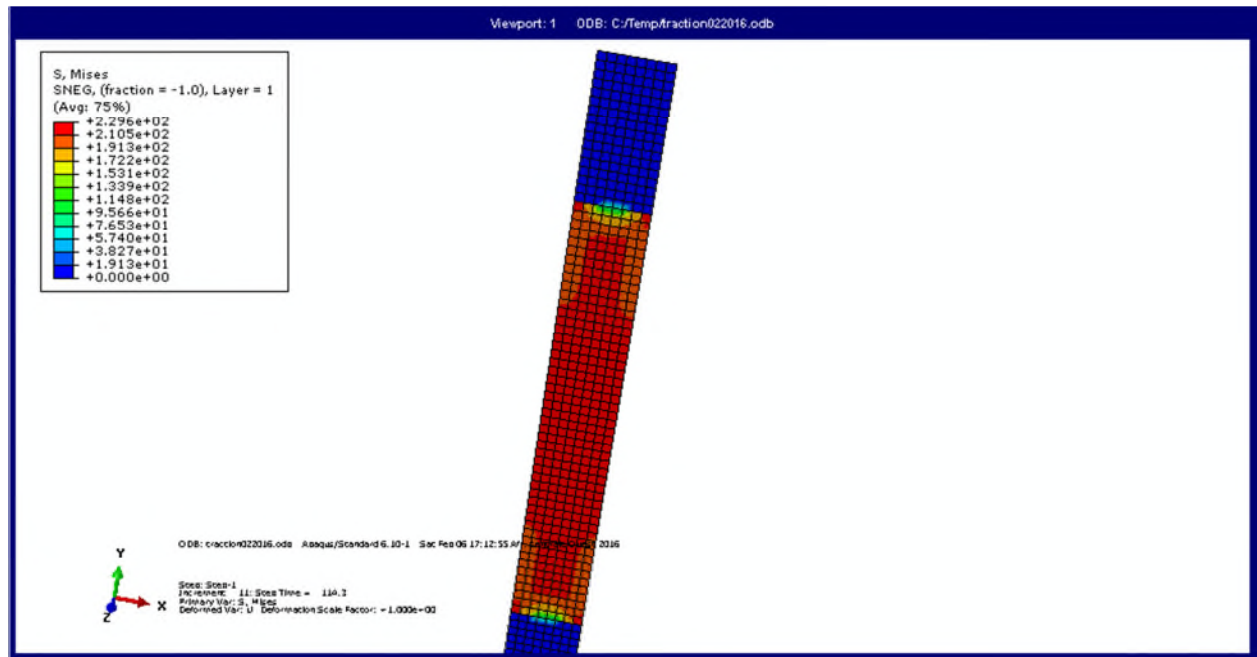


Figure IV- 19 : Résultats des contraintes de Van Mises de la simulation de traction (Approche d'Akkreman).

Les résultats trouvés de la simulation numérique de l'essai de traction d'une éprouvette non vieilli par les deux méthodes sont illustrées dans la figure IV-20, on les compare avec l'essai extensomètre et l'analyse d'images 7D.

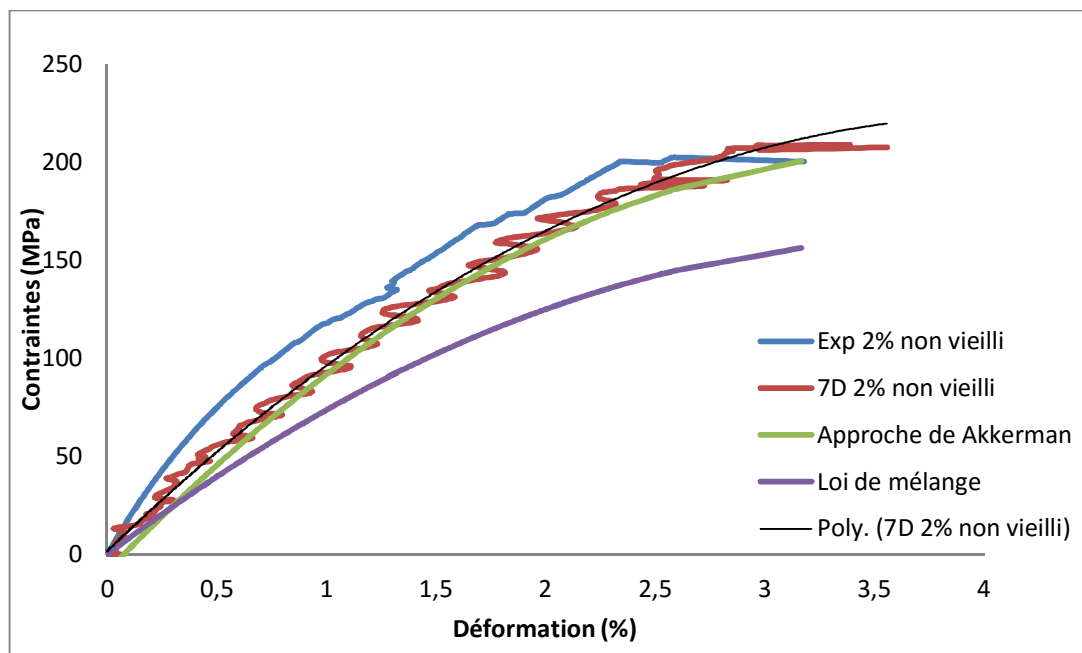


Figure IV- 20: Résultats des simulations numériques de l'essai de traction du composite à 2% de catalyseur non vieilli et comparaison avec l'essai extensomètre et analyse 7D.

Ces résultats montrent que la simulation numérique peut rendre compte des essais expérimentaux, mais cette simulation varie entre la loi des mélanges et l'approche d'Akkerman, ce dernier étant plus proche pour validation du modèle que les résultats donner par la loi des mélanges.

4.2.4 Résultats de la simulation par Abaqus de l'essai de flexion 3 points

Pour la présente simulation, on choisit toujours un composite polyester fibre de verre à 2% de catalyseur, non vieilli thermiquement et les directions des fibres sont $0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ/45^\circ$.

La géométrie des matériaux étudiés impose la définition de conditions de périodicité sur les contours du VER [18 ; 23]. Celles-ci sont ici appliquées sur ABAQUS telles quelles sont décrites par hallal et al. [53], neuf constantes doivent être imposées entre toutes les paires de nœuds périodiques des différentes faces du VER (sauf sur les arêtes et les sommets).

Dans les deux cas considérés ici, le composite est supposé orthotrope, son tenseur de souplesse S s'écrit à partir de E_{ij} , ν_{ij} et G_{ij} qui sont les constantes élastiques du matériau orthotrope, soient respectivement les modules d'Young, les coefficients de Poisson et les modules de cisaillement dans les directions i et j considérées. Les résultats trouvés et utilisés lors de la simulation sont présentés dans les tableaux II-3 et II-4.

La figure IV-21 représente la simulation numérique de la flexion 3 points du matériau composite polyester fibre de verre non vieilli avec la méthode d'Akkerman.

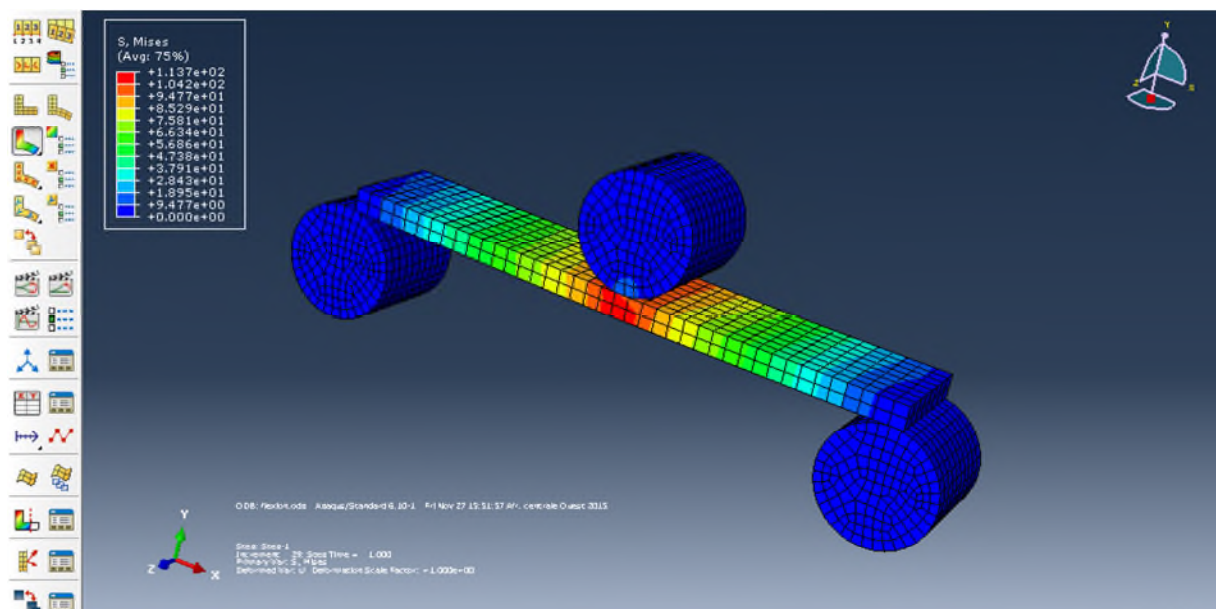


Figure IV- 21: Les contraintes de Van Mises trouvées lors de la simulation de l'essai de flexion 3 points.

Les résultats trouvés par la simulation de la flexion 3 points, et pour seulement le modèle d'approche d'Akkerman sont comparées avec les résultats expérimentaux présentés sur la figure IV-22.

Remarque : On n'a pas présenté les résultats de la simulation de cet essai par la loi des mélanges et cela vu les résultats trouvés lors de l'utilisation des propriétés mécaniques calculer par la loi des mélanges et qui sont très loin des essais expérimentaux.

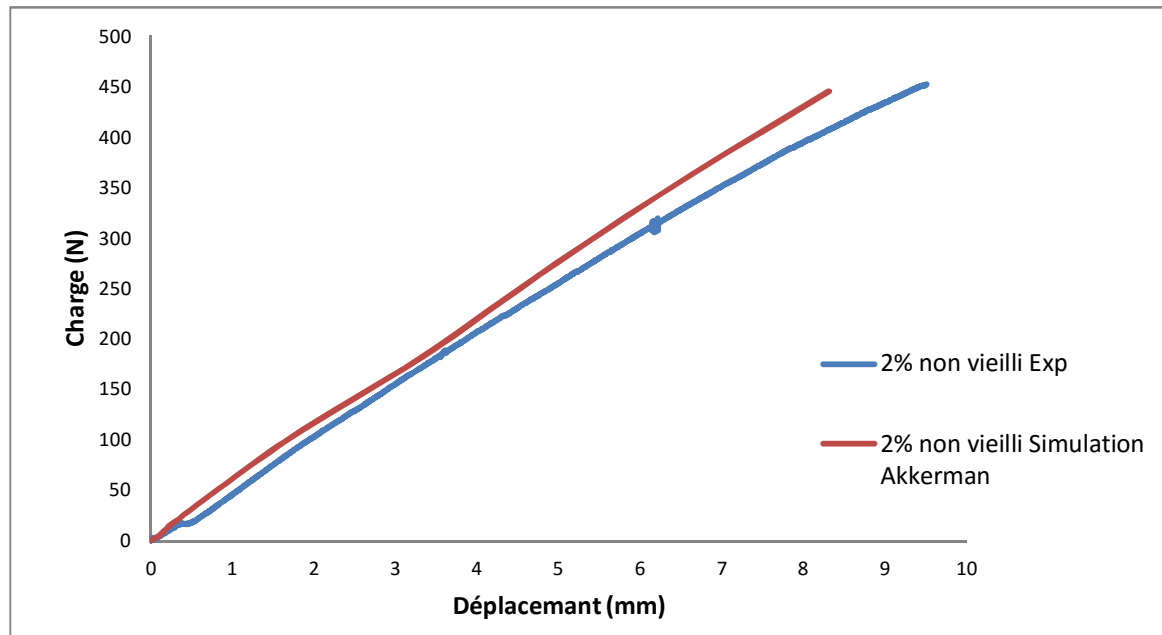


Figure IV- 22: Les courbes charge / déplacement par les deux méthodes de l'essai de flexion 3 points.

Les résultats trouvés confirment les résultats expérimentaux, donc la charge max pour l'essai expérimental est de 446.95 N et la charge max pour la simulation est de 405.75 N, d'où une marge d'erreur de 8.6% et pour le déplacement de l'essai expérimental il est de 9.51 mm et pour la simulation de 8.45 mm. Cette erreur provient de la complexité de la géométrie des matériaux composites en général, et les composites stratifiés et les tissés en particulier, et l'hétérogénéité des composites qui conduit à des erreurs lors des calculs par éléments finis. Aussi l'orthotropie du matériau composite est un obstacle lors de la simulation numérique de la flexion 3 points de l'échantillon non vieilli, et donne des résultats plus ou moins loin de la réalité. Plusieurs études faites par des chercheurs comme HOANG1 et alla [63] afin de bien déterminer le comportement élasto-plastique et l'anisotropie de la géométrie des composites en polyester renforcé à la fibre de verre tissés.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement thermique d'un matériau composite (polyester-fibre de verre). Ce type de matériau étant destiné à un usage en région sub-saharienne il était nécessaire de contrôler son comportement vis-à-vis de la chaleur importante dans cette région.

Il va de soit que les conditions climatiques prévalentes dans le sud algérien favorise une dégradation sensible des propriétés du matériau. Aussi pour quantifier la tenue au vieillissement de ce matériau composite due à l'effet de la chaleur, différentes techniques de caractérisations tant physico-chimiques que mécanique ont donc été utilisées.

Le protocole de vieillissement a été réalisé en étuve thermostatée pour des températures de 80° et 100° et les prélèvements régulier ont donc permis la mise en évidence de la progression des effets de la dégradation en fonction du temps d'exposition.

Il en ressort que la diminution des propriétés thermiques pour les deux températures de vieillissement intervient rapidement durant les 60 premiers jours puis devient soudainement peu progressive et ce jusqu'à la fin du protocole (150 jours). La température de transition vitreuse du composite augmente de manière irrégulière mais progressive jusqu'à la fin du traitement thermique. La variation de cette grandeur révèle que la matrice polymère est le siège de modification structurale telle que les réactions d'oxydation dues à la présence de l'oxygène environnent et de réticulations, probablement accompagné d'un vieillissement physique du matériau.

Une observation aux microscopes électronique à balayage et optique a permis de mettre en évidence que la matrice et la fibre sont le siège d'une dégradation importante pour les durées de traitement relativement longues. En effet, la résine présente des microfissurations et parfois même la formation de cavités probablement due à un enlèvement de matière. La fibre à proximité de la surface connaît également une dégradation qui se manifeste par une fissuration de sa surface accompagnée d'un décollement à l'interphase fibre-matrice.

Sur le plan des propriétés mécaniques il a été observé que pour le traitement à 80° C les propriétés à la rupture (σ_r et ϵ_r) diminuent de manière progressive avec un taux non loin 60% au dernier état de vieillissement. Cela semble bien corroborer avec l'observation optique de l'état de surface du matériau fortement fissuré et du décollement des fibres faisant office de renforcement. Il est connu que l'élongation à la rupture est liée à la concentration des microfissurations en surface.

Pour le traitement à 100°C, l'évolution des propriétés mécaniques est quelque peu différente : on observe une diminution des grandeurs à la rupture durant les 60 premiers jours puis elle devient aléatoire au-delà (tantôt diminution, tantôt renforcement). Les mesures mécaniques réalisées en flexion trois points varient comme pour la traction par une diminution régulière jusqu'à 60 jours puis deviennent totalement irrégulières au-delà. Il reste difficile cependant d'expliquer le phénomène de renforcement mais il est très probablement lié aux changements structuraux de la matrice polymère qui doit être lié à des réactions de réticulations favorisées à cette température par rapport à la précédente. L'analyse d'image 7D réalisée durant les essais de tractions pour les mesures des déformations obtenues avec un esthésiomètre conforte les résultats expérimentaux et ont permis de mettre en évidence les phénomènes de déformation sur tout le long des éprouvettes. Aussi il apparaît que le matériau perd énormément de son élasticité, phénomène mis également en évidence grâce à l'évolution du module d'Young.

L'utilisation du code de calcul par éléments finis ABAQUS pour les essais mécaniques a permis de modéliser le comportement de notre matériau en traction et en flexion trois points. Le modèle numérique basé sur les caractéristiques mécaniques selon l'approche d'Akkermann est plus précis que celui basé sur la loi des mélanges.

Bien entendu cette étude n'étant pas totalement exhaustive, il serait d'ores et déjà possible d'envisager la continuité de ces travaux par une variété de protocoles de vieillissement avec d'autres gammes de températures mais aussi avec d'autres paramètres environnementaux telles que la radiation UV et/ou l'humidité qui joue un rôle fondamental sur la dégradation du matériau et donc sur toutes ses propriétés. En outre, il ne serait point fortuit de prendre en considération le facteur temps (en augmentant de manière progressive les durées de protocoles) puisque la durée de vieillissement et/ou d'exposition en site naturel influence de manière considérable l'état physico-chimique du matériau.

La compréhension de l'influence propre de chaque facteur environnemental sur l'évolution de la microstructure qui a un impact direct sur les paramètres mécaniques internes du composite permettrait d'améliorer le modèle de simulation qui serait plus précis et donc plus conforme au comportement réel du matériau.

Enfin, nous considérons que ce travail pluridisciplinaire nous a été profitable et nous a permis l'utilisation et la compréhension des différentes techniques de caractérisation tant physico-chimique que mécanique ce qui nous a aidé à déterminer un modèle de comportement mécanique d'un composite à structure complexe.

Nous souhaitons que ce modeste travail relatif au comportement d'un matériau composite en condition d'exposition sévère contribuera à la compréhension de ce sujet en s'ajoutant à ceux réalisés par d'autres.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Composites Europe 2010, p235-256.
- [2] F.A. López, M.I. Martín, F.J. Alguacil, J. Ma. Rincón, T.A. Centeno, M. Romer : Thermolysis of fibreglass polyester composite and reutilisation of the glass fibre residue to obtain a glass–ceramic mater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 (2012) 104–112.
- [3] <http://plastiques-caoutchoucs.com/Le-marche-des-composites-en-France.html>. JEC Composites 2013.
- [4] Guide de Rédaction de SME de COV, Secteur des Composites (Plasturgie), 2004, p89-95.
- [5] Tandon, G.P., K.V. Pochiraju, and G.A. Schoeppner, Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. 498(1-2): p. 150-161.
- [6] Evaluation of the damaged area of glass-fiber-reinforced epoxy-matrix composite materials submitted to ballistic impacts. *Composites Science and Technology*, 64(7-8), pp.945–954.
- [7] Multi scale analysis by acoustic emission of damage mechanisms in natural fibre woven fabrics/epoxy composites. In 14th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM-14). Poitiers, France.
- [8] Bai Yu ,Vallee Till ,Keller Tomas « Modeling of thermo-mécanical propriétés for FRP composite under elevated and high température », *composites science and technology* ,2008, pp3099-3106 .
- [9] Acoustic emission energy as a fatigue damage parameter for CFRP composites. *International Journal of Fatigue*, 29(3), pp.457–470.
- [10] Vetrotex, Saint-Gobain. Fiche de données de sécurité, 2003: p. 1-13.
- [11] D. GAY «Matériaux composites», HERMES, Paris, 1997, 672P.
- [12] P. CANARD «Monographies des thermodurcissables: Polyesters insaturés», *Techniques de l'ingénieur*, Paris, 1985, PP: A3445- (1-17).
- [13] Le plastique armé: application au matériel tubulaire. Technip. 1986: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel.
- [14] Barrère-Tricca, C., Relation entre les propriétés de la résine et le phénomène de perlage de tubes composites verre - époxy. Thèse de doctorat (*Chimie et physico-chimie des polymères*) Soutenue à Paris VI, 1998.
- [15] M.GEIER, D.DUEDAL «Guide pratique des matériaux composites», TEC & DOC (Lavoisier), Paris, 1985, 349P.
- [16] J.WEISS, C. BORD «*Les matériaux composites, Tome I: Structure, constituants, fabrication*», Ed. l'Usine nouvelle, Paris, 1983, Partie: A-B-C.
- [17] R. Polansky', V. Mentlik, P. Prosr, J. Susir, *Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate*, *Polymer Testing*, vol. 28, p. 428–436, Elsevier, 2009.

- [18] Kanit, T., Forest, S., Galliet, I., Mounoury, V., Jeulin, D. "Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 40, pp. 3647–3679, 2003.
- [19] Gorowara, R.L., et al., *Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 2001. 32: p. 323-329.
- [20] Friedman HL. *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermo-gravimetry: Application to a phenolic plastic*. J Polym Sci Part C 1965;6:183–95.
- [21] Lee JY, Shim MJ, Kim SW. *Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent*. J Appl Polym Sci 2001;81(2):479–85.
- [22] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem 1957;29:1702–6.
- [23] Z. Xia, Y. Zhang, F. Ellyin "A unified periodical boundary conditions for representative volume elements of composites and applications", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 40, pp. 1907–1921, 2003
- [24] Ozawa T. A new method of analysing thermogravimetric data. Bull Chem Soc Jpn 1965;38(11):1881–6.
- [25] J. Grenet, B. Légendre, Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), Technique de l'Ingénieur, P1205, 2010
- [26] Coats AW, Redfern JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature 1964;201:68.
- [27] Coats AW, Redfern JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data II. Polym Lett; 3:917–920.
- [28] Y. Bai and T. Keller. Shear failure of pultruded FRP composites under Axial compression. *ASCE Journal of Composites for Construction*, in press.
- [29] Abdeljaoued, K., Thermal oxidation of PMR-15 polymer used as a matrix in composite materials reinforced with carbon fibers, 1999, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers: Paris, France.
- [30] Colin, X., Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques. 2000, Thèse de Doctorat, ENSAM Paris.
- [31] Buch, X. and M.E.R. Shanahan, Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. 68(3): p. 403-411.
- [32] Pascault, J.P., et al., *Thermosetting Polymers* 2002: Marcel Dekker.
- [33] Ho, N.Q., Endommagements de composites carbone/époxy induits par la thermooxydation de la matrice en présence de contraintes mécaniques, 2006, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers: Poitiers, France , pp 89-94.
- [34] Olivier, L., et al., Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(2): p. 489-497.
- [35] Olivier, L., « *Prévision du vieillissement thermo-oxydant de composites à matrice organique dédiés à l'aéronautique : Prise en compte des couplages multi physiques* », 2008, Thèse de Doctorat, Université

de Poitiers - Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA): Poitiers - France. p. 228.

[36] Jean-Marie Bertherlot, Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures, 4ème édition, Lavoisier.

[37] F. NIZEYIMANA, Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques, Doctorat ParisTech, 2012,

[38] Akkerman R., *J.Composites.Part B*, 37 (2006) 108.

[40] Moindre Carrée, math.unice.fr/~diener/MAB07/MCO.pdf

[41] Wong, R., M.C. Flautt, et R.M. Haines, *Size composition for glass fibers*, in *United States Patent 4,500,600*. 1985, Owens-Corning Fiberglas Corporation (Toledo, OH).

[42] Das, B., C. S.Temple, et C.A. Melle, *Sized glass fibers and reinforced polymers containing same*, in *United States Patent 4,637,956*. 1987, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).

[43] Kuang-Hong, H., *Glass fibers having a size composition containing the reaction product of an acid and/or alcohol with the terminal epoxy groups of a diglycidyl ether of a bisphenol*, in *United States Patent 4,981,754*. 1991, Owens-Corning Fiberglas Corporation (Toledo, OH).

[44] Klett, M.W. et K.D. Beer, *Chemical treating composition for glass fibers having emulsified epoxy with good stability and the treated glass fibers*, in *United States Patent 5, 604,270*. 1997, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).

[45] Sanzero, G.V., H.J. Hudson, et D.T. Melle, *Chemically treated glass fibers for reinforcing polymeric materials processes*, in *United States Patent 4, 752,527*. 1988, PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA).

[46] Xu, S., *Evaluating thermal and mechanical properties of electrically conductive adhesives for electronic applications*. 2001, Dissertation, Blacksburg.p8-10.

[47] Drown, E.K., H. Al-Moussawi, et L.T. Drzal, *Glass fiber sizings and their role in fiber-matrix composites*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1991. 5: p. 865-884.

[48] Wituki, G.L., *A silane primer: chemistry and applications of alkoxy silanes*. Journal of cotions technology, 1993. 65: p. 57-60.

[49] EoSens CL Supersensitive High Speed-CMOS-Camera, caracteristiques_camera, pdf

[50] Rocaboy .F. « Comportement thermique des polymères synthétique. Tome I » edition 120 Bd Saint Germain ,Paris , 1972 ,pp84-98.

[51] Combette, Patrik ,Ernault ,Isabelle , « Physique des polymères. Tome2 : propriétés mécaniques » Herman éditeur, Canada, 2005, pp62-67.

[52] VACHER. P, COUDERT.T, Guide d'utilisateur, logiciel de corrélations d'image 7D, 2007.

- [53] A. Hallal, R. Younes, F. Fardoun, S. Nehme “Improved analytical model to predict the effective elastic properties of 2.5D interlock woven fabrics composite”, *Composite Structures*, Vol. 94, pp. 3009–3028, 2012.
- [54] Ravey .M .J Polym Shem edi : 1983 ; 21Pyrolysis of unsaturaeted polyester quantitative aspect : 2003 pp ; 870-889.
- [55] D.A.Anderson, E.S.Freeman « The kinetics of the thermal dégradation of the synthetic styrenated polyester » Journal of applied polymer science, 1959, pp192-199.
- [56] J.M.Marc « Etude cinétique de la réticulation du polyester isophtalique insaturé par DSC », Eur Polym .J.V.28.No.8 ; 1992, pp 873-879.
- [57] Feyel F, Chaboche JL. « FE² multiscale approach for modelling the elastoviscoplastic behaviour of long fibre SiC/Ti composite materials ». *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 183, p. 309-330, 2000.
- [58] Marcin L. « Modélisation du comportement des matériaux composites tissés et analyse de la nocivité des défauts sur la tenue structurale ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.
- [59] GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES - CARMA - Actualisation décembre 2004.
- [60] <http://mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/thdur/thdur.htm>.
- [61] S. Drapier, *Mécanique des Composites Hautes Performances*, Version 2, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Octobre 2014, pp 11-16.
- [62] S. Timoshenko « théory of plates and Sahels » MC Graw-Hill, 2nd ed 1959.
- [63] M. P. HOANG¹, P. T. M. DUONG², B. ABBÈS³, Y-Q. GUO⁴, « Modèle d’homogénéisation élasto-plastique pour des structures composites », CSMA 2013 ,11e Colloque National en Calcul des Structures ; Mai 2001.