

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

**Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**Khedoudja LAOUBI**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

**Filière : Génie des Procédés.**

**Option : Polymères et Composites.**

**TITRE : Vieillissement, Endommagement, Réparation des  
Matériaux Composites: Application au Verre/Polyester.**

**Devant le jury composé de :**

|                           |               |            |
|---------------------------|---------------|------------|
| - Mme Aïcha SERIER        | Prof. (UMBB)  | Président  |
| - Mr. Abdelbaki BENMOUNAH | Prof. (UMBB)  | Examineur  |
| - Mr Nourdine OUALI       | Prof. (USTHB) | Examineur  |
| - Mr Ali AHMED BENYAHIA   | Prof. (USTHB) | Rapporteur |

Année Universitaire : 2013/2014.

*Je dédie cette thèse :*

*A la mémoire du grand Monsieur qui a tant sacrifié pour nous :*

*Docteur Said Makdèche*

*Aucune dédicace ne peut exprimer l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour lui.*

*A mes très chers parents*

*Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour et reconnaissance. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé et longue vie.*

*A ma sœur Karima et son fils Lokmane qui ont souffert avec moi*

*A mes sœurs et frères*

*Fatma, Nassima, Fatiha, Khadidja, Yasmina, Mohamed, Abdelmalek et*

*Adlane*

*Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de ma reconnaissance pour tous vos efforts et votre soutien qui m'ont permis de résister pour poursuivre mes études.*

*A mes nièces et neveux*

*Rabab, Hoda, Yacine, Mehdi, Abderrahmane, Anes, Yaakoub et Adam*

# Remerciements

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon enseignante, Mme le Professeur. Aïcha SERIER, de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire (LRME) et de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance.*

*Je remercie, également, mon directeur de recherche, Mr A. AHMED BENYAHIA, Professeur à l'USTHB, qui est à l'origine de ce travail. C'est un honneur pour moi de travailler avec lui et je lui suis infiniment reconnaissante.*

*Mes remerciements s'adressent, aussi, à Mr A. BENMOUNAH, Professeur à l'UMBB et à mon Professeur, Mr N. OUALI de l'USTHB, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de soutenance.*

*Je suis très reconnaissante envers Mr K. AZOUAOUI, Professeur à l'USTHB et à son doctorant, Mr S. MOUHOUBI, pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Je voudrai témoigner ma reconnaissance à Melle Z. HAMADI pour sa contribution à la réalisation de la première partie de ce travail et je lui souhaite une excellente continuité dans sa thèse.*

*Je remercie, aussi, Mme N. BELLOUL et Melle L. Timhadjelt pour leurs conseils. Je leur souhaite bonne continuation et bonne chance.*

*Je tiens ensuite à remercier tout le personnel du Laboratoire des Revêtements, Matériaux et Environnement (LRME) pour leur disponibilité, je cite Mme N. Groni, Mme F. Adim, Melle S. Belameri et Mr M. Koroughli.*

*Je remercie également l'équipe du Laboratoire de la Mécanique avancée (LMA) de l'USTHB de m'avoir accueillie au sein de leur Laboratoire.*

*Merci à mes parents et à toute ma famille pour tous les sacrifices, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude et toute ma reconnaissance.*

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| Résumé.....                       | ix       |
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |

## **Chapitre I : Comportement thermique des matériaux composites**

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.Introduction.....                                                               | 4  |
| I.2.Effet de la température sur l'état d'un matériau polymère .....                 | 4  |
| I.2.1. Etat structural .....                                                        | 5  |
| I.2.1.1. Etat solide vitreux ( $T < T_g$ ).....                                     | 5  |
| I.2.1.2. Etat caoutchoutique ( $T_d > T > T_g$ ) .....                              | 5  |
| I.2.1.3. Etat de décomposition ( $T > T_d$ ) .....                                  | 6  |
| I.2.2. Indice de transition .....                                                   | 6  |
| I.3.Paramètres influençant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) .....    | 7  |
| I.3.1. Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants.....   | 8  |
| I.3.2. Effets de la géométrie des constituants.....                                 | 8  |
| I.3.3. Effets des liaisons secondaires.....                                         | 8  |
| I.3.4. Effet de la réticulation.....                                                | 8  |
| I.3.5. Plastification.....                                                          | 8  |
| I.4. Modifications irréversibles dans les polymères par l'effet de la chaleur ..... | 8  |
| I.4.1. Dégradation par thermolyse .....                                             | 9  |
| I.4.1.1.Réactions sur la chaîne principale .....                                    | 9  |
| I.4.1.2.Réactions concernant les groupes pendants.....                              | 10 |
| I.4.2. Dégradation thermo-oxydante .....                                            | 10 |
| I.4.3.Effet de la dégradation thermique sur la $T_g$ .....                          | 12 |
| I.4.4. Notion de stabilité thermique .....                                          | 13 |
| I.5. Endommagement de matériaux composites soumis à la thermo oxydation .....       | 16 |
| I.5.1. Dégradation de l'interface fibre matrice.....                                | 16 |
| I.5.2. Evolution thermo- mécanique des polymères et composites.....                 | 17 |
| I.6. Conclusion.....                                                                | 18 |

## **Chapitre II : Réparation des matériaux composites**

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| II.1 Introduction.....                                         | 19 |
| II.2. Réparation des matériaux composites.....                 | 19 |
| II.2.1. Réparations cosmétiques.....                           | 19 |
| II.2.2. Réparation par infiltration de résine.....             | 19 |
| I.2.3 Réparations structurales.....                            | 21 |
| 1) Réparation par recouvrement externe (simple ou double)..... | 21 |
| 2) Réparation par patch intérieur biseauté.....                | 22 |
| 3) Réparation en escalier par patch interne.....               | 22 |
| II.3. Préparation de la réparation.....                        | 24 |
| II.4. Mécanismes de rupture dans un assemblage stratifié.....  | 25 |
| II.5. Mécanismes de rupture dans un joint collé.....           | 25 |
| II.6. Comportement des pièces réparées.....                    | 26 |
| II.6.1. Mode de rupture des structures réparées.....           | 26 |
| II.6.2. Effet de la taille du patch.....                       | 27 |
| II.6.3. Effet de l'épaisseur du patch.....                     | 27 |
| II.6.4. Effet de la séquence d'empilement du patch.....        | 28 |
| II.6.5. Effet de l'épaisseur de l'adhésif.....                 | 29 |
| II.7. Conclusion.....                                          | 30 |

## Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction.....                                         | 31 |
| III.2. Présentation des matériaux.....                           | 31 |
| III.2.1. Constituants.....                                       | 32 |
| III.2.2. Elaboration des matériaux.....                          | 32 |
| III.2.2.1. Résine seule.....                                     | 32 |
| III.2.2.2. Composite.....                                        | 35 |
| III.3. Conditions d'exposition thermique des échantillons.....   | 35 |
| III.4. Techniques expérimentales.....                            | 35 |
| III.4.1. Caractérisation préliminaire de la résine.....          | 35 |
| III.4.1.1. Analyse rhéologique.....                              | 35 |
| III.4.1.1.a. Mesure de la viscosité.....                         | 36 |
| III.4.1.1.b Mesure de la réactivité.....                         | 36 |
| III.4.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier..... | 36 |
| III.4.1.3 Analyse par Rayon-X dispersif en énergie (EDX).....    | 37 |
| III.4.2 Interprétations et discussions.....                      | 37 |
| III.4.2.1 Analyse rhéologique.....                               | 37 |
| III.4.2.1.a Mesure de la viscosité.....                          | 37 |
| III.4.2.1.b Résultats de la réactivité.....                      | 38 |
| III.4.3. Analyse par Infrarouge à transformée de fourrier.....   | 39 |
| III.4.4 Analyse par Rayons-X dispersifs en énergie (EDX).....    | 39 |
| III.4.5. Conclusion.....                                         | 40 |
| III.4.6. Analyse thermogravimétrique.....                        | 41 |
| III.4.7. Analyse différentielle mécanique DMA.....               | 41 |
| III.4.8. Analyse spectrale FT-IR .....                           | 41 |
| III.4.9. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....           | 41 |
| III.4.10. Caractérisations mécaniques .....                      | 41 |
| III.4.10.1. Essais de traction .....                             | 41 |
| III.4.10.2. Essai de flexion trois points.....                   | 42 |
| III.4.11. Microscope électronique à balayage (MEB).....          | 42 |
| III.4.12. Machine de fatigue par chocs et ses accessoires.....   | 42 |
| a). Montage des éprouvettes.....                                 | 43 |
| b) Impacteur.....                                                | 44 |
| c) Variateur de vitesse.....                                     | 44 |
| d) Compteur de cycles.....                                       | 45 |
| e) Amortisseur de chocs.....                                     | 45 |
| III.4.13. Mesure des dommages.....                               | 45 |
| III.5. Procédure de réparation du composites.....                | 46 |
| 1) Réparation par patch rectangulaire.....                       | 46 |
| 2) Réparation par patch circulaire.....                          | 48 |
| III.6. Conclusion.....                                           | 49 |

## Chapitre IV : Résultats de la sollicitation thermique des matériaux composites

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| IV.1. Introduction.....                                         | 50 |
| IV.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) ..... | 50 |
| IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA).....                    | 51 |
| IV.4. Analyse thermogravimétrique.....                          | 54 |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| IV.4.1 Mesures ATG dynamiques .....                          | 55 |
| IV.4.1.1. Influence de la vitesse de chauffe.....            | 56 |
| IV.4.2. Estimation des paramètres cinétiques .....           | 57 |
| IV.4.2.1. Résine seule.....                                  | 59 |
| IV.4.2.2. Matériau composite.....                            | 61 |
| IV.4.3. Mesures ATG isotherme.....                           | 62 |
| IV.5. Caractérisation après chauffage.....                   | 63 |
| IV.5.1. Observation visuelle.....                            | 63 |
| IV.5.2. Observation microscopique.....                       | 64 |
| IV.5.3. Influence sur la chimie de la matrice.....           | 65 |
| IV.5.5. Influence sur les propriétés mécaniques.....         | 69 |
| IV.5.5.1. Evolution des propriétés en traction.....          | 69 |
| IV.5.5.2. Evolution des propriétés flexion trois points..... | 73 |
| IV.5.5.3. Discussion.....                                    | 78 |
| IV.6. Conclusion.....                                        | 79 |

## **Chapitre V : Caractérisation des matériaux composites réparés**

|                                                            |            |
|------------------------------------------------------------|------------|
| V.1. Introduction.....                                     | 81         |
| V.2. Evolution de l'aire délaminée.....                    | 81         |
| V.3. Comportement des plaques réparées.....                | 84         |
| V.4. Conclusion.....                                       | 87         |
| V.5. Modélisation numérique par ABAQUS.....                | 88         |
| V.5.1. Modélisation des éprouvettes saines et réparés..... | 88         |
| V.5.2. Résultats de la modélisation.....                   | 89         |
| a) Plaque saine.....                                       | 89         |
| b) Plaques réparées.....                                   | 90         |
| V.5.3. Discussions des résultats.....                      | 95         |
| <b>Conclusion et perspectives.....</b>                     | <b>96</b>  |
| <b>Références.....</b>                                     | <b>99</b>  |
| <b>Annexes.....</b>                                        | <b>104</b> |

Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I. 1.</b> Définition des différents états et transitions des matériaux .....                                                                                                                 | 6  |
| <b>Figure I. 2.</b> (a) : Thermogravimétrie de la résine UP sous air. (b) : consommation de l'O <sub>2</sub> lors de la décomposition de la résine [19].....                                           | 14 |
| <b>Figure I. 3.</b> Dégradation thermique de la résine polyester [18].....                                                                                                                             | 15 |
| <b>Figure I. 4.</b> Endommagement sur un stratifié soumis à des sollicitations thermiques.....                                                                                                         | 16 |
| <b>Figure I. 5.</b> Courbes de traction en température du composite verre/UP.....                                                                                                                      | 17 |
| <b>Figure I. 6.</b> Effet de la dégradation thermique sur les modes de rupture en traction.....                                                                                                        | 18 |
| <b>Figure II. 1.</b> Coupe micrographique d'un stratifié carbone/époxy endommagé par poinçonnement quasistatique (empilement [02/+602/-602]s) [29] .....                                               | 20 |
| <b>Figure II. 2.</b> Schéma de principe de la méthode de réparation par infiltration de résine dans le réseau de fissures [29] .....                                                                   | 20 |
| <b>Figure II. 3.</b> Réparation par patch externe [28] .....                                                                                                                                           | 21 |
| <b>Figure II. 4.</b> Schéma de la réparation biseautée par patch [30] .....                                                                                                                            | 22 |
| <b>Figure II. 5.</b> Schéma de réparation en escalier par patch interne [30] .....                                                                                                                     | 22 |
| <b>Figure II. 6.</b> Réparation par patch interne [36-37]... ..                                                                                                                                        | 23 |
| <b>Figure II. 7.</b> Modes de rupture dans un assemblage collé entre composites [30] .....                                                                                                             | 25 |
| <b>Figure II. 8.</b> Défauts typiques dans un joint collé [30].....                                                                                                                                    | 25 |
| <b>Figure II. 9.</b> Géométrie de la structure réparée [39].....                                                                                                                                       | 26 |
| <b>Figure II. 10.</b> Mode de rupture des structures réparées (a) et zones de concentration de contrainte (b) [39].....                                                                                | 27 |
| <b>Figure II. 11.</b> Effet de la taille du patch [39].....                                                                                                                                            | 28 |
| <b>Figure II. 12.</b> Influence de l'épaisseur du patch [39].....                                                                                                                                      | 29 |
| <b>Figure II. 13.</b> Résistance des structures réparées avec des patches de différentes séquences d'empilement [39].....                                                                              | 29 |
| <b>Figure II. 14.</b> Effet de l'épaisseur de l'adhésif [39].....                                                                                                                                      | 29 |
| <b>Figure III. 1.</b> Eprouvettes d'essais en résine seule, (a) éprouvette de traction (b) éprouvette de flexion, avec h=4mm.....                                                                      | 33 |
| <b>Figure III. 2.</b> Elaboration des plaques par moulage au contact (1) Application du gelcoat (2) superposition des fibres (mat, roving) sur la couche du gelcoat (3) imprégnation de la résine..... | 34 |
| <b>Figure III. 3.</b> Eprouvettes d'essais en composite pour la traction avec h=5mm.....                                                                                                               | 34 |
| <b>Figure III.4.</b> Eprouvettes d'essais en composite pour la flexion avec h=5mm.....                                                                                                                 | 34 |
| <b>Figure III. 5.</b> Eprouvette d'essais de fatigue par chocs.....                                                                                                                                    | 37 |
| <b>Figure .III. 6.</b> Courbes de réactivité de la résine.....                                                                                                                                         | 38 |
| <b>Figure III. 7.</b> Spectre d'absorption IR de la résine à l'état liquide.....                                                                                                                       | 40 |
| <b>Figure III. 8.</b> Spectre EDX de la résine.....                                                                                                                                                    | 43 |
| <b>Figure III. 9.</b> Machine de fatigue par chocs.....                                                                                                                                                | 43 |
| <b>Figure III. 10.</b> Montage des éprouvettes.....                                                                                                                                                    | 44 |
| <b>Figure III. 11.</b> Impacteur à tête hémisphérique.....                                                                                                                                             | 44 |

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III. 12.</b> Montage du Variateur de vitesse relié au moteur asynchrone.....                                                           | 45 |
| <b>Figure III. 13.</b> Compteur de cycles.....                                                                                                   | 45 |
| <b>Figure III. 14.</b> Amortisseur de choc.....                                                                                                  | 46 |
| <b>Figure III. 15.</b> Endommagement par impacts sur un composite verre/polyester.....                                                           | 46 |
| <b>Figure III. 16.</b> préparation de la surface avant réparation .....                                                                          | 47 |
| <b>Figure III. 17.</b> Illustration de la première étape de la réparation .....                                                                  | 47 |
| <b>Figure III.18 :</b> Géométrie des éprouvettes réparées.....                                                                                   | 47 |
| <b>Figure III.19 :</b> Préparation de la deuxième géométrie des éprouvettes réparées.....                                                        | 48 |
| <b>Figure III.20 :</b> Deuxième géométrie des éprouvettes réparées.....                                                                          | 49 |
| <b>Figure .IV. 1.</b> Thermogrammes DSC de la résine.....                                                                                        | 50 |
| <b>Figure .IV. 2.</b> Essai de DMA en mode de flexion trois points.....                                                                          | 51 |
| <b>Figure .IV. 3.</b> Evolution de module d'élasticité ( $E'$ ) et de module de perte ( $E''$ ) de la résine en fonction de la température.....  | 52 |
| <b>Figure .IV. 4.</b> Evolution de module d'élasticité ( $E'$ ) et de module de perte ( $E''$ ) du composite en fonction de la température ..... | 52 |
| <b>Figure .IV. 5.</b> Variation du facteur de perte en fonction de la température.....                                                           | 54 |
| <b>Figure .IV. 6.</b> Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) de la résine seule en fonction de la température.....    | 55 |
| <b>Figure IV. 7.</b> Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) de la résine seule par rapport à la température.....      | 56 |
| <b>Figure IV. 8.</b> Evolution de la masse de la résine seule par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe.....             | 57 |
| <b>Figure IV. 9.</b> Evolution de la masse du composite par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe.....                   | 57 |
| <b>Figure IV. 10.</b> Courbe $\alpha'$ / $\alpha''$ en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.....                         | 60 |
| <b>Figure IV. 11.</b> Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.....                                                         | 60 |
| <b>Figure IV. 12.</b> Courbe $\alpha'$ / $\alpha''$ en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.....                         | 61 |
| <b>Figure IV. 13.</b> Calcul d'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.....                                                            | 62 |
| <b>Figure .IV. 14.</b> Evolution de la masse en fonction du temps d'exposition.....                                                              | 63 |
| <b>Figure IV. 15.</b> Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.....                                 | 64 |
| <b>Figure IV. 16.</b> Evolution de la couleur des éprouvettes du composite en fonction du traitement thermique.....                              | 64 |
| <b>Figure IV. 17.</b> Microphotographie du composite verre/UP: (a) vierge, (b), (c) et (d) chauffé à 100°C, 200°C et 280°C respectivement.....   | 65 |
| <b>Figure IV. 18.</b> Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 100°C .....                          | 66 |
| <b>Figure IV. 19.</b> Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 200°C.....                           | 66 |
| <b>Figure IV. 20.</b> Comparaison des spectres infrarouge: (a) à température ambiante et (b) film chauffé à 280°C.....                           | 67 |

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure .IV. 21.</b> Mécanisme de formation des groupements hydroperoxydes lors de la dégradation thermo-oxydante de la résine [55].....                     | 68 |
| <b>Figure IV. 22.</b> Mécanisme de la décomposition Thermo-oxydante de la résine [55].....                                                                     | 68 |
| <b>Figure IV. 23.</b> Mécanisme de décomposition thermique de la résine [55].....                                                                              | 69 |
| <b>Figure IV. 24.</b> Courbes contrainte-déformation de la résine.....                                                                                         | 70 |
| <b>Figure IV. 25.</b> Courbes contrainte-déformation du matériau composite.....                                                                                | 70 |
| <b>Figure IV. 26.</b> Evolution des propriétés mécanique en traction.....                                                                                      | 73 |
| <b>Figure IV. 27.</b> Courbes charge-déplacement de la résine seule.....                                                                                       | 74 |
| <b>Figure. IV. 28.</b> Evolution des caractéristiques mécaniques sous flexion trois points....                                                                 | 76 |
| <b>Figure IV. 29.</b> Séquence de stratification.....                                                                                                          | 77 |
| <b>Figure IV. 30.</b> Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points.....                                                                              | 81 |
| <br>                                                                                                                                                           |    |
| <b>Figure V. 1.</b> Endommagement par chocs répétés sur un composite verre/polyester....                                                                       | 81 |
| <b>Figure V. 2.</b> Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J).....                                   | 83 |
| <b>Figure V. 3.</b> Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J) et $S \geq S(tête\ d'impacteur)$ ..... | 84 |
| <b>Figure V. 4.</b> Schéma présentant la première géométrie de réparation.....                                                                                 | 86 |
| <b>Figure V. 5.</b> Maillage des plaques : saine et réparée.....                                                                                               | 89 |
| <b>Figure V.6.</b> Conditions aux limites et de chargement pour une sollicitation de traction.                                                                 | 89 |
| <b>Figure V. 7.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xx}$ dans la plaque.....                                                                            | 90 |
| <b>Figure V. 8.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xz}$ dans la plaque saine.....                                                                      | 90 |
| <b>Figure V. 9.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xx}$ dans la plaque réparée <b>a</b> .....                                                          | 91 |
| <b>Figure V. 10.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xy}$ dans la plaque réparée <b>a</b> .....                                                         | 91 |
| <b>Figure V. 11.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xx}$ dans la plaque réparée <b>b</b> .....                                                         | 92 |
| <b>Figure V. 12.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xy}$ dans la plaque réparée <b>b</b> .....                                                         | 92 |
| <b>Figure V. 13.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xx}$ dans la plaque réparée <b>c</b> .....                                                         | 93 |
| <b>Figure V. 14.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xy}$ dans la plaque réparée <b>c</b> .....                                                         | 93 |
| <b>Figure V. 15.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xx}$ dans la plaque réparée <b>d</b> .....                                                         | 94 |
| <b>Figure V. 16.</b> Distribution de la contrainte $\sigma_{xy}$ dans la plaque réparée <b>d</b> .....                                                         | 94 |

Liste des tableaux

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I. 1.</b> Energies de quelques liaisons chimiques [10].....                                                                     | 9  |
| <b>Tableau I. 2.</b> Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères [39].....                                                    | 11 |
| <b>Tableau IV.1.</b> Températures maximale $T_m$ à différentes vitesses de chauffe.....                                                    | 60 |
| <b>Tableau IV. 2.</b> Températures maximale $T_m$ à différentes vitesses de chauffe.....                                                   | 61 |
| <b>Tableau IV. 3.</b> Résultats de la traction.....                                                                                        | 71 |
| <b>Tableau IV. 4.</b> Caractéristiques mécaniques sous flexion trois points.....                                                           | 74 |
| <b>Tableau V. 1.</b> Evolution de la surface endommagée de la plaque en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J)..... | 82 |
| <b>Tableau V. 2.</b> Etat des plaques avant la réparation.....                                                                             | 84 |
| <b>Tableau V. 3.</b> Modes d'endommagements des différentes géométries de réparation.....                                                  | 85 |

## Liste des abréviations

**UP** : polyester insaturé

**T<sub>d</sub>** : température de décomposition

**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse

**MEB** : microscope électronique à balayage

**DSC** : Analyse enthalpique différentielle

**DMA** : analyse mécanique dynamique

**E'** : module de conservation

**E''** : module de perte

**Tanδ** : facteur de perte

**TGA** : Analyse thermogravimétrique

: vitesse de chauffe

: degré d'avancement

**T<sub>m</sub>** : température maximale

: énergie d'activation

**S** : surface délaminée

**N** : nombre d'impact

## Résumé

L'objet du présent travail porte, en premier lieu, sur l'étude du comportement d'un composite en verre/polyester insaturé, utilisé dans la fabrication des bateaux, soumis à des températures modérées à élevées.

Les résultats obtenus montrent que les propriétés chimiques, physiques et mécaniques de la résine et du composite varient avec l'élévation de la température. Une analyse TGA a révélé que l'augmentation de la température provoque la dégradation du composite.

La caractérisation résiduelle (après refroidissement) des deux matériaux a révélé qu'à des températures modérées (inférieure à 100°C), une amélioration des propriétés des matériaux est observée. Pour des températures élevées mais inférieures à la température de décomposition  $T_d$ , les résistances mécaniques de la résine semblent être peu affectées, voire même améliorées pour certains cas. Pour les mêmes températures, le composite présente des ruptures d'interfaces fibre/matrice, ce qui s'est traduit par des pertes de résistance et de ductilité.

Lorsque la température atteint la température de décomposition ( $T_d$ ), une chute des propriétés mécaniques a été enregistrée aussi bien pour la résine que pour le composite.

Dans la deuxième partie, une étude du comportement de matériaux composites soumis à des sollicitations d'impact répétés a été effectuée dans le but de proposer une réparation adéquate à ce type d'endommagements, puis de vérifier la tenue des différentes géométries de réparation par des approches expérimentale et numérique.

Les résultats expérimentaux montrent, initialement, l'existence de deux types d'endommagement: une fissuration matricielle et un délaminage de la partie impactée. Puis, avec l'augmentation du nombre d'impact, l'endommagement s'accroît en profondeur jusqu'à la perforation totale de la plaque.

La réparation des plaques perforées confirme que la méthode de réparation la plus adaptée au matériau étudié est la réparation par stratification avec patch circulaire. Cette méthode a permis de rétablir la résistance initiale du matériau. En revanche, la performance des réparations dépend fortement de la géométrie et de la nature du patch utilisé.

Les résultats de la simulation numérique montrent une bonne cohérence avec ceux des essais expérimentaux.

## Mots clés

Composite verre/ polyester ; dégradation thermique ; propriétés thermo physiques; propriétés thermomécanique ; fissuration, comportement, impact répétés, endommagement, ruptures de fibres, perforation, simulation numérique.

## **Abstract**

The aim of this work is to study the behavior of E-glass fiber unsaturated polyester composites, subjected to moderate and high temperatures. The obtained results show that the chemical, physical and mechanical properties of the resin and the composite change with the rise of the temperature. An analysis TGA revealed that the increase in the temperature causes the degradation of the composite. The characterization of the resin and the composite, after heating, revealed that at moderate temperatures (lower than 100°C) an improvement of the properties of materials is observed. For high temperatures but lower than the temperature of decomposition ( $T_d$ ), the mechanical strength of the resin does seem to be very affected, even improved for certain cases. For these temperatures, the composite presents some fractures of the fiber–matrix interfaces, which causes losses in strength and ductility.

When the temperature reaches the temperature of decomposition ( $T_d$ ), a fall of the mechanical properties was recorded for both resin and composite.

In the second part of this work, the object is to study the behavior of composite material subjected to repeated impact, to propose an adequate repair then to find the optimal repair by experimental and numerical approach.

The experimental results show the existence of two types of damage: a damage of the resin (matrix cracking) and fiber ruptures. Then, with the increase in the number of impact, the damage is accentuated in-depth until the complete perforation of the plate.

The repair of the perforated plates confirms that the performance of repairs strongly depends on the geometry and the nature of the patch used. The repair of the perforated plates confirms that the method of repair the most adapted to the studied material is repair by stratification with circular patch. This method can restore the initial resistance of material. The results of the digital simulation show a perfect coherence with those of the experimental tests.

## **Keywords**

Unsaturated polyester, glass fiber, composites, thermal behavior, behavior, impact repeated, damage, ruptures of fibers, perforation, and digital simulation.

## ملخص

يتمثل الهدف من هذا العمل في مرحلته الأولى في دراسة سلوك مادة مركبة زجاج/بوليستر مستعملة في صناعة السفن، تحت تأثير درجة حرارة معتدلة إلى مرتفعة.

النتائج المتحصل عليها بينت تغير في الخصائص الكيميائية، الفيزيائية والميكانيكية لمادتي البوليستر و مركب الزجاج /بوليستر تحت تأثير درجة الحرارة. تحليل TGA أثبت أن التحليل الحراري للمادة يتم في مرحلتين. اقترحنا نموذج لتفكك المادة و تقدير طاقتها التحفيزية.

خضوع المادة لدرجات حرارة معتدلة (  $100^{\circ}\text{C}$  درجة مئوية) تؤدي إلى تحسين خواص المادة، و بالنسبة للدرجات المرتفعة التي لا تتجاوز  $T_g$ ، سجلنا تحسن في الخصائص الميكانيكية لهذه المادة. أما بالنسبة للمركب وفي نفس الظروف لاحظنا انفصال الألياف الزجاجية عن المادة مما أدى إلى تدهور في الخصائص الميكانيكية. عندما تصل درجة الحرارة إلى درجة التفكك  $T_d$ ، كلتا المادتين ( المادة و المركب)، أظهرنا انخفاضاً في الخصائص الميكانيكية. قد يكون هذا نتيجة الأكسدة الحرارية للمادة.

الجزء الثاني من هذه الدراسة، يتعلق بإمكانية إصلاح الأضرار الناتجة عن الصدمات المتكررة، النتائج المتحصل عليها بينت أن :

- هذا النوع من الصدمات يؤدي إلى إتلاف المادة و الخيوط الزجاجية وبتزايد عمق الضرر تقل صلابة المادة.
- نوعية الإصلاحات تعتمد بشكل كبير على شكل و طبيعة المادة المستعملة في عملية لإصلاح.
- نتائج المحاكاة الرقمية متناسقة تماماً مع النتائج التطبيقية المجرات.

**كلمات المفتاح :** مادة مركبة: زجاج/ بوليستر، خصائص فيزيائية حرارية، خصائص كيميائية حرارية، صدمات متكررة، تصليح، محاكاة رقمية.

## Introduction

Les matériaux composites sont des matériaux révolutionnaires qui disposent d'atouts importants. Contrairement aux matériaux traditionnels, ils apportent de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils offrent une meilleure tenue aux chocs et au feu ainsi qu'une excellente isolation thermique ou phonique et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils permettent d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions.

Cependant, malgré le grand essor que connaissent ces matériaux composites, leur durabilité vis-à-vis de certains types de sollicitations reste à élucider. Ainsi leur comportement sous des sollicitations : Mécanique (chocs, fatigue, fluage), thermique (hausse excessive de température), vieillissement (température, humidité, agressivité chimique) est loin d'être totalement compris et nécessite d'être étudié d'avantage. Ces diverses sollicitations peuvent engendrer des endommagements tellement préjudiciables, qu'une réparation soit nécessaire pour le maintien de la pièce en service. Il s'agit de la naissance et du développement de dégradations à petite échelle, le plus souvent microscopique, peu perceptibles au départ mais dont l'aggravation progressive finit par déclencher la rupture macroscopique de la pièce, et afin d'éviter le remplacement de la structure endommagée, opération toujours longue et coûteuse, il est plus économique d'envisager de réparer ces dommages afin de redonner aux pièces composites leurs propriétés originelles. Cependant, les techniques de réparation couramment utilisées, réclament un savoir faire important et sont souvent d'une mise en œuvre complexe. Cette complexité représente un obstacle pour le développement de structures composites en grandes séries.

C'est pourquoi, il serait impératif que tout matériau utilisé dans ce domaine soit accompagné d'une brochure descriptive contenant les caractéristiques et le mode d'entretien obligatoire, autrement dit, ça nécessite un travail de recherche au préalable, tâche que les petites entreprises ne peuvent assurer sans le concours et le soutien des scientifiques universitaires.

A ce titre, l'apport que pourrait bien apporter le scientifique serait une caractérisation du produit sous les conditions de service aussi bien en termes de sollicitations qu'en termes d'environnement.

C'est pourquoi, nous avons choisi, pour le présent travail, d'étudier l'effet du vieillissement thermique et l'endommagement sous fatigue par choc répété qui sont les sollicitations les plus rencontrées en service par ce type de matériau ainsi que les différentes méthodes de réparation des matériaux composites en général et proposer un mode opératoire adéquat pour la réparation du verre/polyester. Le matériau choisi est celui utilisé par nos entreprises nationales dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance.

Ce travail comprend cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, composé de trois parties on mettra l'accent sur l'aspect théorique du comportement thermique des matériaux composites. Sa première partie sera consacrée aux généralités concernant l'effet de la température sur l'état d'un matériau polymère. La deuxième partie décrira les mécanismes de dégradation thermique et thermo-oxydante et leurs effets sur la température de transition vitreuse. Dans la troisième partie seront exposés les différents types d'endommagement de matériaux composites soumis à la thermo-oxydation.

Le deuxième chapitre rassemble les éléments de la bibliographie nécessaire à l'étude de la réparation des matériaux composites. Il présente tout d'abord des généralités sur les différentes méthodes de réparations adaptées à ce type de matériaux, puis une recherche bibliographique liée au comportement des structures réparées et les paramètres qui influencent la performance d'une réparation.

Dans le troisième chapitre, seront présentées les propriétés du matériau, son mode d'élaboration, la procédure de travail retenue pour l'étude du comportement thermique et de la réparation ainsi que les différentes techniques de caractérisation et les moyens utilisés.

Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats d'essais expérimentaux. Il contiendra les résultats des essais préliminaires sur la résine pour arrêter le processus d'élaboration. Il comportera, aussi, tous les autres résultats obtenus sur la résine et le matériau composite sollicité thermiquement ainsi que leur discussion.

Quant au cinquième chapitre, il résumera les résultats du comportement des matériaux sous choc répété et après leur réparation. Une discussion de ces résultats sera donnée à la fin de ce chapitre.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

### I.1 Introduction

L'identification et la compréhension des différents phénomènes de dégradation thermique que peuvent subir les matériaux composites et les polymères sont extrêmement importantes pour toute conception utilisant ces matériaux aussi bien comme structures que comme enveloppe. Il s'agit de préoccupations majeures tant chez les industriels que chez les scientifiques. Il suffit de consulter la littérature pour en juger.

Au vu de ce qui vient d'être dit, le présent chapitre sera consacré à un état de l'art sur l'effet thermique sur le comportement des matériaux composites et les polymères. L'accent sera mis, surtout, sur les composites et les polymères thermodurcissables.

On commencera par décrire les différents domaines d'état que peuvent traverser les polymères thermodurcissables au cours du chauffage. Puis, on présentera les mécanismes de dégradation thermique des polymères en présence ou non d'oxygène. Ensuite, on traitera l'endommagement de matériaux composites soumis à la thermo-oxydation.

### I.2 Effet de la température sur l'état d'un matériau polymère

En industrie navale, deux paramètres limitent l'utilisation des matériaux composites : le premier est le feu, la fumée, la toxicité et la température de service et le second est leur comportement mécanique en ce qui concerne l'intégrité structurale [1].

Lorsque la température augmente, un polymère thermodurcissable peut connaître trois transitions d'état structural délimité par deux températures : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de décomposition  $T_d$  [2]. Cette dernière correspond à l'état où les liaisons covalentes du squelette des macromolécules commencent à se rompre sous l'action de la chaleur fournie aux molécules. Le polymère perd donc son intégrité [2,3].

Il est important de rappeler que lorsque la température passe des très basses températures à la température de décomposition thermique, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité. A basse température, les chaînes macromoléculaires peuvent être supposées inertes. Avec l'élévation de la température; certains éléments vont se libérer des contraintes qui entraînent le mouvement des molécules.

En général, ceux qui se libèrent les premiers sont des groupements latéraux peu volumineux, tels que les groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{COOCH}_3$ . Les premiers mouvements décrits dans la littérature sont appelés vibrations torsionnelles, apparaissent ensuite des vibrations rotatoires [2].

Ces mouvements (vibrations torsionnelles et rotatoires) ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone. Par contre, les processus agissant lors de la transition vitreuse font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale ou les segments macromoléculaires deviennent plus mobiles et peuvent se déformer sous l'effet de la sollicitation [4]. Gottfried [5] a rapporté que dans le cas des résines thermodurcissables et des élastomères, les nœuds chimiques de réticulation, qui agissent en complément, sont préservés quelle que soit la température ou, plus exactement tant que la température n'atteint pas la limite de la dégradation des chaînes.

Par contre, dans le cas des thermoplastiques, les enchevêtrements restent encore largement fixes, mais les chaînes peuvent glisser les unes par rapport aux autres et certains nœuds peuvent disparaître [2].

### I.2.1 Etat structural

#### I.2.1.1 Etat solide vitreux ( $T < T_g$ )

La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère en général à tous les polymères, une bonne rigidité, une résistance mécanique correcte et une faible capacité de déformation [6].

#### I.2.1.2 Etat caoutchoutique ( $T_d > T > T_g$ )

Il est dû à la phase amorphe, et il existe pratiquement dans tous les polymères; il démarre généralement aux environs de la température de transition vitreuse et il est limité supérieurement par la température de décomposition  $T_d$ .

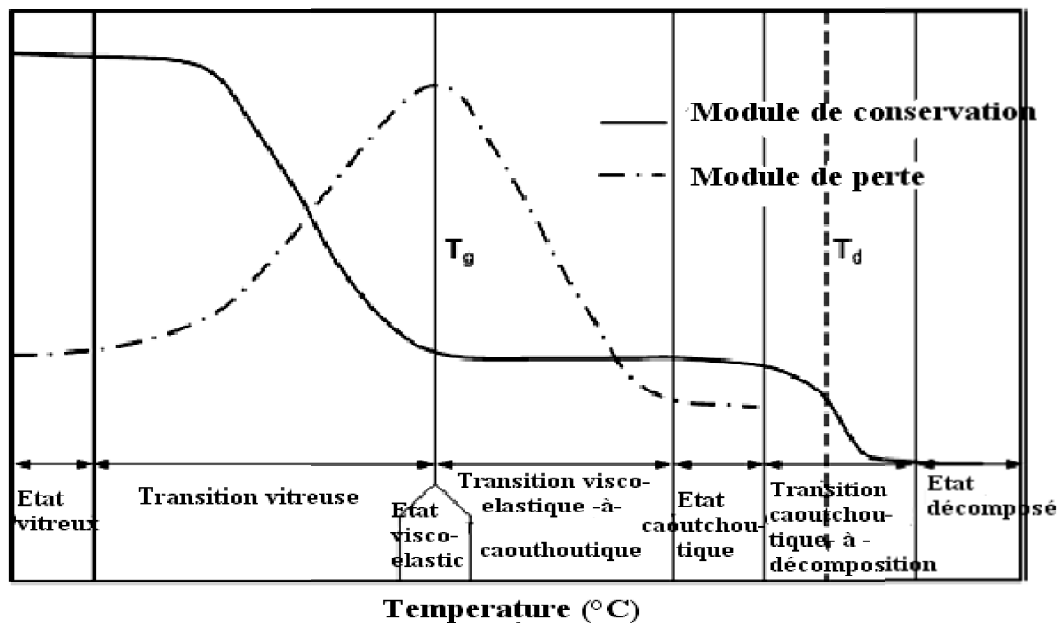
Dans cet état, la phase amorphe voit constamment son organisation moléculaire changer par un déplacement des molécules, dû à l'activation thermique ou à la sollicitation appliquée (contrainte, ...) [6]. Ce changement d'état est accompagné d'une perte d'une partie des liaisons faibles (Vander Waals) entre molécules par agitation thermique, et d'une augmentation importante du volume du polymère [7]. Il en résulte une plus grande facilité de mouvement des molécules. C'est ainsi que la mobilité moléculaire très faible à l'état vitreux, croît en fonction de l'élévation de température, ce qui permet un déploiement des chaînes dans le sens de la contrainte appliquée entraînant une déformation. Lorsque cette contrainte est relâchée, il y a retour à l'état initial dont la mémoire provient des nœuds de réticulation. L'allongement du matériau sera d'autant plus élevé que le taux de réticulation est faible, c'est-à-dire que la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation est grande. D'autre part, si

les nœuds de réticulation sont supprimés, la mémoire de l'état initial disparaît et la réversibilité de la déformation aussi [6].

### I.2.1.3 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) [3].

Yu Bai [3] a utilisé l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour étudier le comportement de composite Verre /UP à haute température. En augmentant la température, il a constaté quatre états de comportement : état vitreux, état viscoélastique (généralement nommé : transition vitreuse), état caoutchoutique et état de décomposition. Ces états sont séparés de transition : transition vitreuse, transition viscoélastique à caoutchoutique, et transition caoutchoutique à décomposition (Figure. I.1). Il a montré qu'à une température donnée, un matériau composite peut être considéré comme un mélange de matériaux se trouvant dans des états différents avec des propriétés mécaniques différentes.



**Figure I.1.** Définition des différents états et transitions des matériaux.

### I.2.2 Indice de transition

Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est décrit comme la zone de transition vitreuse. Elle s'accompagne d'une augmentation sensible du volume libre et, au niveau moléculaire, de mouvements de segments de chaînes [4].

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 des macromolécules. De cet encombrement stérique résulte la création d'espace libre, de dimension voisine de celles d'un atome. La proportion et la taille des espaces libres augmentent avec la température.

Les macromolécules individuelles peuvent d'autant plus facilement vibrer dans les espaces libres sous l'effet de la température (pour des températures d'autant plus faibles) qu'elles sont moins liées les unes aux autres par des forces intermoléculaires ou par des nœuds chimiques de réticulation ou encore qu'elles sont moins encombrées par des groupements latéraux volumineux. La température de ramollissement des matières thermodurcies fortement réticulées est par conséquent, supérieure à celle des matières thermodurcies ayant un taux de réticulation moins élevé [2].

### **I.3 Paramètres influençant la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>)**

La T<sub>g</sub> est influencée par de nombreux facteurs. 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, au moins qualitativement, comme le volume du polymère non occupé par de la matière [6].

#### **I.3.1 Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants**

J. Simitzis [8] a rapporté que la T<sub>g</sub> de la résine polyester est fortement influencée par la nature chimique de ses constituants. De même, Belloul [9] a observé que la structure et les propriétés d'une résine UP réticulée dépendent fortement du taux de durcisseur utilisé.

#### **I.3.2 Effets de la géométrie des constituants**

La valeur de T<sub>g</sub> dépend de la nature chimique des groupements moléculaires contenus dans la chaîne ; elle augmente avec la raideur de la chaîne principale ou lorsque la rotation des liaisons C- C de la chaîne principale est freinée par des groupements latéraux encombrants ou polaires. Quelques exemples donnés par Combette [2] sont portés ci-dessous:

- Les groupes aromatiques dans la chaîne principale font augmenter la  $T_g$  ; les rotations des liaisons dans la chaîne principale sont gênées.
- Les groupes polaires latéraux tels que  $-Cl$ ,  $-OH$ ,  $-CN$  font augmenter la  $T_g$  ; dans ce cas, les interactions électriques entre groupes restreignent les mouvements de rotation des maillons qui composent la chaîne principale.
- Les groupes latéraux volumineux font aussi augmenter la  $T_g$ . Ainsi dans les polymères vinyliques  $(-CH_2-CH_2X-)_n$ , la nature des groupes  $X$  fait augmenter fortement la température  $T_g$  par rapport à celle du polyéthylène  $(-CH_2-CH_2-)_n$ .
- L'introduction de groupes flexibles dans la chaîne principale a pour effet de diminuer la  $T_g$ .

### I.3.3 Effets des liaisons secondaires

La création, au sein du réseau, de liaisons secondaires (liaisons hydrogènes ou de type Van der Waals) provoque un arrangement des chaînes dans une conformation donnée, ce qui aboutit à une baisse de la mobilité moléculaire et donc à une augmentation de la température de transition vitreuse [6].

### I.3.4 Effet de la réticulation

L'augmentation du degré de réticulation diminue le volume libre et provoque une augmentation de la  $T_g$  par baisse de la mobilité moléculaire au sein du matériau [4].

### I.3.5 La plastification

Un plastifiant est un solvant qui diminue les interactions entre chaînes sans modification chimique du polymère de base. Il transforme un matériau rigide en un matériau souple et baisse la  $T_g$  [2].

En résumé, on peut dire qu'une  $T_g$  élevée sera obtenue dans un réseau fortement réticulé, contenant de petites chaînes rigides susceptibles de créer entre elles des liaisons secondaires.

## I.4 Modifications irréversibles dans les polymères par effet de la chaleur

Il s'agit des modifications qui altèrent la structure de la molécule, c'est-à-dire détruisent ou créent des liens entre atomes rendant ainsi la molécule, différente dans son agencement et sa composition [4].

### I.4.1 Dégradation par thermolyse

La décomposition thermique est un phénomène endothermique nécessitant l'apport d'une énergie supérieure à l'énergie des liaisons chimiques des macromolécules. Les énergies des principales liaisons chimiques sont présentées dans le tableau I.1.

Le mécanisme de décomposition dépend de la nature de la liaison chimique, de la structure du polymère et de la présence ou non d'oxygène. Le classement des types de dégradation thermique non oxydante peut être fait selon le type de réactions (cyclisation, rupture aléatoire, dépolymérisation et élimination). Ces diverses réactions peuvent être elles mêmes regroupées en deux catégories selon la zone de la macromolécule concernée par la dégradation (chaîne principale ou groupes substitués à la chaîne principale) [10].

**Tableau I.1.** Energies de quelques liaisons chimiques [10]

| Liaisons          | Energie (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | Liaisons          | Energie (KJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| C≡N               | 875                             | P-O               | 376                             |
| C≡C               | 837                             | Si-O              | 372                             |
| C=O               | 728                             | C-O               | 364                             |
| C=C               | 607                             | N-H               | 351                             |
| C-C               | 519                             | C-C (aliphatique) | 348                             |
| C-F               | 498                             | C-Cl              | 327                             |
| P=O               | 460                             | C-Br              | 288                             |
| O-H               | 460                             | C-S               | 276                             |
| C-H (éthylénique) | 443                             | C-N               | 272                             |
| C-H (méthane)     | 410                             | O-O (peroxide)    | 268                             |
| N-H               | 391                             | C-I               | 214                             |

#### I.4.1.1 Réactions sur la chaîne principale

Les réactions de dégradation agissant sur la chaîne principale se présentent sous forme de scissions aléatoires des chaînes macromoléculaires ou de réactions de dépolymérisation. Des réactions de réticulation peuvent également s'y produire.

La rupture des chaînes principales de manière statistique provoque la formation de bouts de chaîne et d'une large distribution de masses molaires. Les produits de plus faibles masses molaires sont volatiles tandis que les produits de décomposition de masse molaire plus élevées sont liquides ou solides [11].

Selon Verdu [11], lorsque la rupture des liaisons chimiques apparaît à des points spécifiques de la chaîne de polymère et qu'il y a formation de monomères, on parle de dépolymérisation. En réalité, pour de nombreux polymères, la dégradation thermique ne s'effectue pas selon un mécanisme unique. On assiste, plutôt, à des compétitions entre les réactions de dégradation.

Les réactions de réticulation en l'absence d'oxygène concernent essentiellement des polymères déjà réticulés mais pas complètement, ce qui est le cas de la grande majorité des réticulés industriels. Les groupes susceptibles de donner des pontages réagissent entre eux, ce qui provoque une augmentation de la densité de réticulation, c'est le cas du PE réticulé et des résines thermodurcissables [10,11].

### **I.4.1.2 Réactions concernant les groupes pendants**

Certains polymères possèdent des groupes pendants ou des atomes positionnés régulièrement le long de la chaîne principale de polymère. Ces groupes latéraux se détachent en premier lors de la dégradation du polymère en raison de leur liaison covalente de faible énergie les liant à la chaîne principale. Ce type de réaction est appelé élimination, souvent suivie de réactions de ruptures aléatoires des chaînes macromoléculaires.

Les groupements substitués peuvent entrer en interaction entre eux et entraîner une cyclisation, comme dans le cas du poly acrylonitrile (PAN) qui est l'exemple type d'une telle réaction [10].

### **I.4.2 Dégradation thermo-oxydante**

La dégradation thermo-oxydante s'effectue en présence d'oxygène. La résistance à l'oxydation, pour un polymère, dépend de l'énergie de liaison polymère -hydrogène.

L'oxydation thermique du polymère fait augmenter la vitesse de dégradation thermique par la création des radicaux libres et par le transfert, vers le polymère, de la chaleur produite dans les réactions d'oxydation [11].

Le mécanisme d'oxydation, développé à l'origine par Bolland et Gee rapporté par la référence [12] pour expliquer l'oxydation thermique des polyoléfines et des caoutchoucs, a été appliqué avec succès à l'oxydation thermique d'un nombre important de polymères. Une forme de la séquence réactionnelle est illustrée par le tableau I-2.

**Tableau .I.2** Mécanisme général de l'oxydation thermique des polymères [12]

|                                         |                                                                                          |      |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Etape d'initiation ou d'amorçage</b> | $\text{PH} \xrightarrow{\Delta} \text{P}^\cdot + \text{H}^\cdot$                         | (1)  |
|                                         | $\text{PH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{P}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot$         | (2)  |
| <b>Etape de propagation</b>             | $\text{P}^\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{PO}_2^\cdot$                     | (3)  |
|                                         | $\text{PO}_2^\cdot + \text{PH} \xrightarrow{\Delta} \text{POOH} + \text{P}^\cdot$        | (4)  |
| <b>Etape de branchement</b>             | $\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \cdot\text{OH}$                           | (5a) |
|                                         | $\text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \text{P}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$      | (5b) |
|                                         | $2 \text{POOH} \longrightarrow \text{PO}^\cdot + \text{PO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ | (6)  |
|                                         | $\text{PO}^\cdot + \text{PH} \longrightarrow \text{POH} + \text{P}^\cdot$                | (7)  |
|                                         | $\text{OH} + \text{PH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{P}^\cdot$              | (8)  |
| <b>Etape de terminaison</b>             | $\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{PO} + \text{PO} + \text{O}_2$           | (9)  |
|                                         | $\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$                     | (10) |
|                                         | $\text{PO}_2 + \text{PO}_2 \longrightarrow \text{produits inertes} + \text{O}_2$         | (11) |
|                                         | $\text{P}^\cdot + \text{PO}_2^\cdot \longrightarrow \text{POOP}$                         | (12) |
|                                         | $\text{P}^\cdot + \text{P}^\cdot \longrightarrow \text{P-P}$                             | (13) |

L'étape (1) représente l'**amorçage** par réaction directe du substrat et de l'oxygène moléculaire sous l'action de la chaleur. Cette réaction est très fortement endothermique et très lente à de basses températures. Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits volontairement [6].

L'étape (2), la **propagation**, représente la réaction de conversion des radicaux hydrocarbonés en radicaux peroxydes. C'est une étape très importante qui absorbe la majeure partie de l'oxygène moléculaire consommé dans le processus d'oxydation. L'oxygène moléculaire est  $10^6$  fois plus réactif que le styrène qui est lui-même très réactif vis-à-vis des radicaux. L'étape est aussi appelée étape de stabilisation car le radical R-O-O $\cdot$  est très stable en dessous de 300°C. Néanmoins, un autre aspect doit être pris en considération : la vitesse de la réaction dépend de la concentration en oxygène et de sa vitesse de diffusion. Si la concentration en oxygène à l'extérieur est faible, la réaction est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus probables [6,10]. La vitesse de la réaction (équation 4 du tableau I-2) qui gouverne le processus est à la fois fonction de la

force de liaison polymère-hydrogène et de la stabilité du radical  $P^\bullet$  formé. La formation des hydroperoxydes est le plus souvent intramoléculaire [10].

L'étape (3) ou l'étape de **branchement** représente la décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes. Les réactions (5a), (5b) et (6) traduisent la décomposition des groupes hydroperoxydes. Ces réactions de hautes énergies d'activation (surtout 5a) se produisent à des températures élevées. La décomposition des hydroperoxydes peut être unimoléculaire ou bimoléculaire (Réaction I-1) [6].

La décomposition des hydroperoxydes peut efficacement être catalysée par la présence d'ions métalliques présents dans le polymère oxydé. Ce type de réaction mène donc à des ruptures de chaînes et en conséquence à une décroissance de la masse molaire moyenne du polymère. Les radicaux  $RO^\bullet$  et  $OH^\bullet$  peuvent à leur tour réagir avec le polymère (réaction I-1 et I-2).



Ces réactions créent des branchements en produisant des radicaux libres latéraux qui peuvent, soit amorcer la polymérisation de monomère libre, soit réagir avec d'autres macro radicaux.

Enfin, pour l'étape (4) ou la **Terminaison**, si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons se font surtout par rencontre  $RO_2^\bullet$  et  $RO^\bullet$  car la réaction de  $R^\bullet$  avec  $O_2$  est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux  $R^\bullet$  deviennent importantes. Les mécanismes de terminaisons de la dégradation oxydante sont encore très mal connus [10].

### I.4.3. Effet de la dégradation thermique sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ )

La température de transition vitreuse est une caractéristique thermique très importante pour les structures composites à matrice polymérique, puisqu'elle détermine la température maximale de service.

Devaune [13] a étudié le vieillissement d'une matrice époxy par effet thermique à des températures de 180°C, 200°C et 220°C. Il a pu suivre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement pour les différentes températures. Il a constaté que, pour chacune des trois températures de chauffe, la température  $T_g$  est constante au cours du vieillissement. Ces résultats sont en accord avec ceux de Trabelsi [14]

Pour Devaune [13], la constance de la température  $T_g$  est due à un équilibre lié à la

présence simultanée des trois effets lors du vieillissement : la modification de la rigidité des chaînes, les coupures de chaînes et la réticulation.

Par contre, Buch [15] a constaté une diminution rapide de la  $T_g$  puis une remontée plus lente d'un composite carbone / époxy vieillis à 230 °C et à 250°C. Cette chute est expliquée par deux phénomènes dus aux scissions de chaînes par thermolyse dont les effets s'ajoutent, à savoir, l'augmentation de la mobilité moléculaire du fait de la diminution du degré moyen de réticulation, et la plastification du réseau par les segments de faibles poids moléculaires qui sont libérés.

### I.4.4 Notion de stabilité thermique

L'expression « stabilité thermique » tend actuellement à désigner exclusivement la résistance à la décomposition. En fait, cette notion renvoie à un comportement du polymère dans des conditions artificielles où la chaleur intervient comme seul agent de dégradation. En réalité, d'autres agents d'attaque (l'oxygène de l'air, l'humidité, les radiations) peuvent intervenir seuls ou en se combinant à la chaleur [4].

Pour caractériser utilement un polymère et prédire son comportement lors de son utilisation à grande échelle, il est bon d'étudier les formes complexes de stabilité en associant par exemple la thermo-stabilité et la chimio-stabilité. Parmi les agents chimiques, l'élément le plus couramment associé à la chaleur est l'oxygène de l'air. L'attaque de l'oxygène porte particulièrement sur les carbones porteurs d'hydrogène : on peut alors parler de la stabilité thermo-oxydative [10, 4].

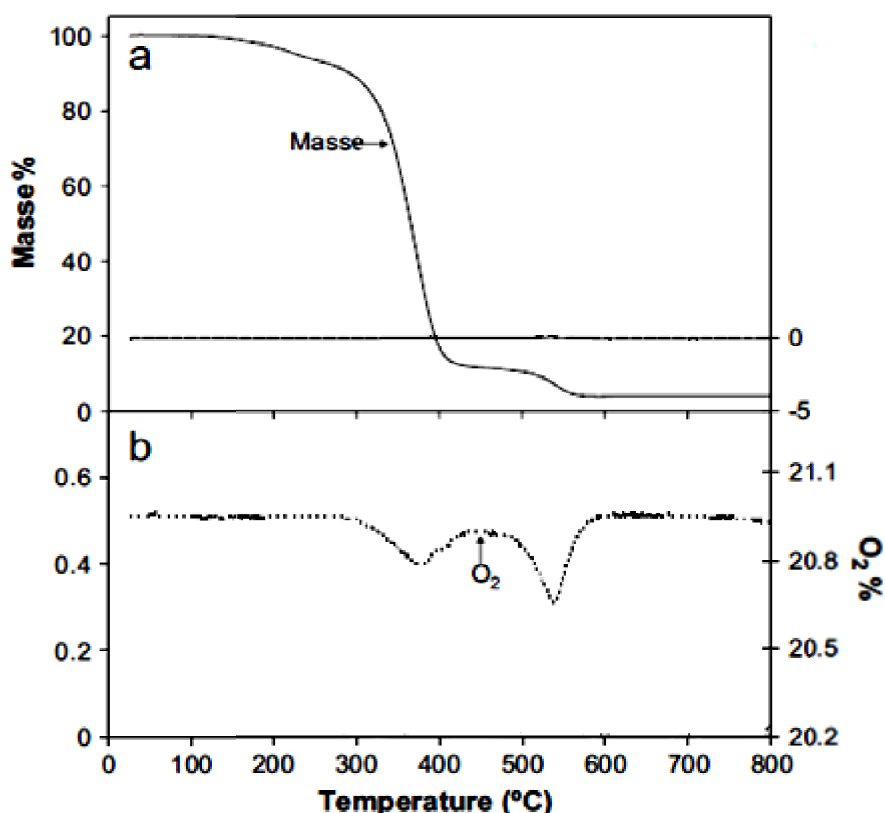
L'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen très efficace pour l'étude de la stabilité thermique des polymères. Elle permet de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. En utilisant cette analyse, la température de dégradation correspond à une chute brutale de la courbe de perte de poids. Cette température est un indice qui donne une bonne caractérisation de la stabilité thermique d'un polymère.

Selon Verdu [11], la majorité des processus de dégradation thermique s'accompagne de dégagements gazeux d'où la possibilité d'utiliser des critères gravimétriques pour réaliser un classement des stabilités.

Par contre, pour Dyakonov et al. [16], si les produits de dégradation formés sont non volatils, il peut se produire de nombreuses coupures des chaînes sans pour autant observer une importante perte de masse. C'est l'avis aussi de Hilaire [17] qui a rappelé qu'il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui, par scission des chaînes sans production de

volatils, conduisent à une baisse des propriétés mécaniques sans pour autant s'accompagner d'une perte de masse. Pour cet auteur, les produits de dégradation seront, soit volatils, soit dissous dans la matrice.

S.J. Evans et al [18] ont révélé que la dégradation thermo-oxydante d'une résine polyester insaturée est survenue en trois étapes. E. Kandare et al [19] ont observé que la première étape de la perte de masse est indépendante de la consommation d'oxygène. Quant à la deuxième étape, elle consomme peu d'oxygène avec une perte de masse de 80%. La troisième étape est attribuée à l'oxydation des produits charbonnés formés à la deuxième étape (figure I.2). Quant à la dégradation sous azote, elle s'effectue en deux étapes seulement avec l'absence de la troisième étape (figure I.3) [18]. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par J.M. Ferreira et al [21], B. Mortaigne [20].



**Figure I.2.** (a) : thermogravimétrie de la résine UP sous air. (b) : consommation de l' $O_2$  lors de la décomposition de la résine [19].

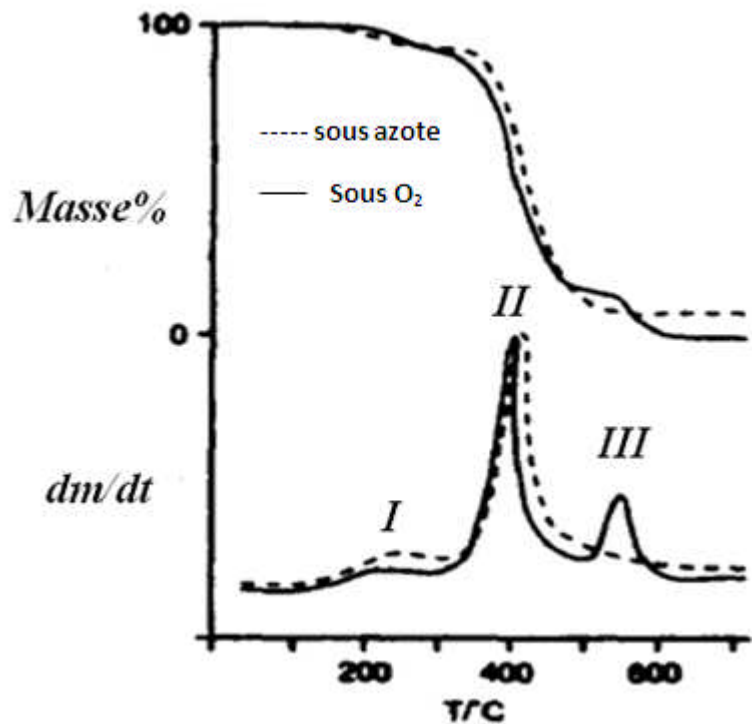


Figure I.3. Dégradation thermique de la résine polyester [18]

### I.5 Endommagement de matériaux composites soumis à la thermo oxydation

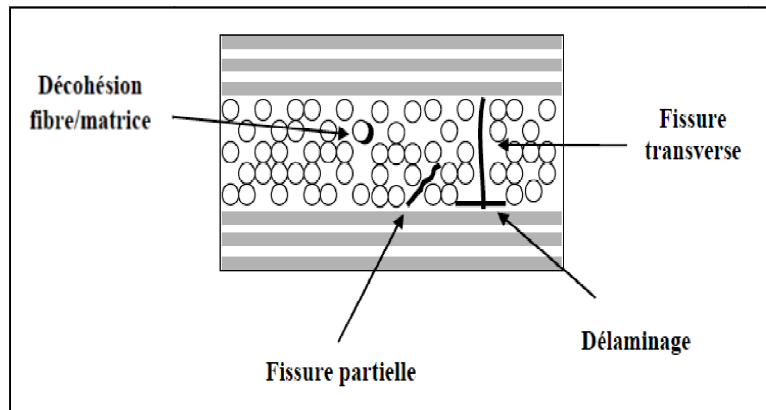
Les composites résultent de l'association de deux constituants, fibres et matrice, dont les propriétés très diverses, créent une hétérogénéité de comportement. Lorsque ces composites sont soumis à des variations de température, les différences de coefficients de dilatation entre les fibres et la matrice et entre les couches d'orientations différentes de l'empilement sont telles que des contraintes résiduelles sont générées dans le matériau. En effet, l'apparition des contraintes internes se produit dès l'élaboration, car avant le cycle de polymérisation, la matrice très fluide ne supporte pas d'effort et le composite est initialement dans un état libre de contrainte. Cependant, plus le phénomène de réticulation est avancé, plus la viscosité de la matrice augmente, et il se produit un retrait susceptible de générer des contraintes lorsque la température décroît de  $T_g$  à la température ambiante.

Une surexposition thermique fonctionnelle ou accidentelle peut également contribuer à dégrader le matériau bien avant qu'il ne soit soumis à des sollicitations mécaniques. Cette dégradation touche la matrice et, plus particulièrement, son interface avec les fibres. Les paramètres, tels que la fraction volumique, l'orientation des fibres et l'épaisseur, jouent un rôle très important dans la propagation de l'endommagement [22].

Selon Buch [15], lorsque les matériaux composites stratifiés dégradés thermiquement sont soumis à des sollicitations mécaniques, trois types d'endommagements peuvent apparaître : des fissures matricielles, des délaminages entre couches d'orientations différentes et des ruptures à l'interface fibre/ matrice. Ces endommagements sont schématisés par la figure I.4.

Le processus de décohesion fibre/matrice peut être observé à une échelle fine au microscope électronique à balayage MEB, les photos permettent de bien visualiser des ruptures d'interface fibre /matrice.

L'endommagement qui peut découler de ces sollicitations thermiques peut altérer les fonctions principales que ce matériau doit remplir.



**Figure I.4.** Endommagement sur un stratifié soumis à des sollicitations thermiques.

### I.5.1 Dégradation de l'interface fibre-matrice

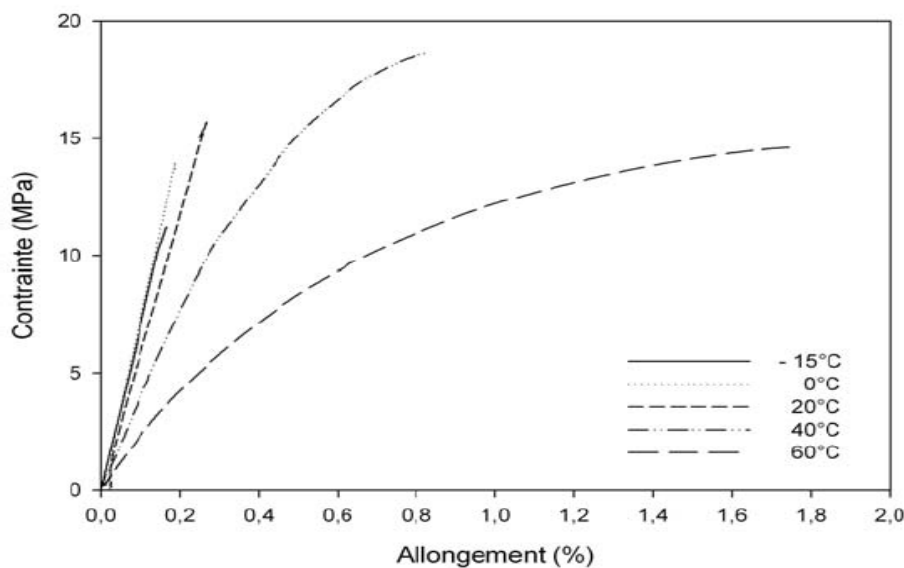
De nombreux travaux menés par Bowles [23, 24], ont mis en évidence la différence de comportement vis-à-vis de la dégradation thermique d'un polymère renforcé par des fibres d'une part et d'une résine seule, d'autre part. L'auteur attribue la différence de comportement à l'interface fibre-matrice qui constitue un chemin de diffusion privilégié pour l'oxygène mais aussi pour le départ des produits de dégradation. La séparation de l'interface est expliquée par la fragilité des liaisons fibre-matrice et par des contraintes thermiques dues aux coefficients de dilatation différents.

Selon cet auteur, le composite le plus stable thermiquement sera obtenu non pas avec la fibre la plus stable, mais avec la fibre développant les liaisons les plus fortes à l'interface fibre-matrice.

### I.5.2 Evolution thermo- mécanique des polymères et composites

Yu Bai [3] a étudié le comportement du composite verre/ UP à des températures modérées à élevées (20- 220°C) utilisant des essais de traction à chaud. Il a constaté une diminution progressive de la contrainte à la rupture pour les températures inférieures à 100°C (une perte d'environ 18 % entre 20°C à 100°C). Pour des températures supérieures à 100°C, il a constaté une chute de la contrainte à la rupture (perte d'environ 80% à 220°C).

Quant à Perrot [25], il a constaté que les caractéristiques à la rupture ainsi que l'allure de la courbe de comportement des stratifiés verre/polyester dépendent fortement de la température de sollicitation (figure I.5).



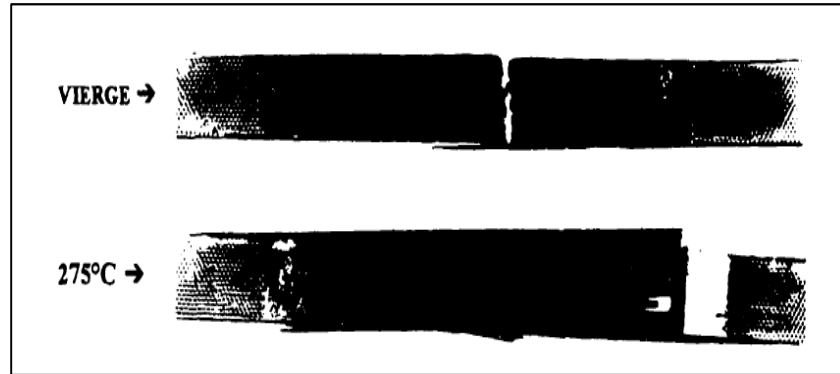
**Figure I.5.** Courbes de traction en température du composite verre/UP.

Schengu wang et al [26] ont réalisé des essais de flexion 03 points, à la température ambiante, sur deux types de composites à base de résine phénolique ayant subi différents traitements thermiques (200-500°C). Ils ont observé une diminution du module de flexion et de la contrainte à la rupture en augmentant la température d'exposition.

De même, Saadaoui [27] a évalué expérimentalement l'effet de l'exposition thermique sur les propriétés mécaniques d'échantillons en carbone/ époxyde sollicités en traction uni-axiale. L'échantillon thermiquement exposé à différentes températures pendant 10 minutes, a montré une diminution de l'ordre de 7,85 %. Cette faible variation expliquée par la dominance du comportement des fibres dans la détermination des propriétés mécaniques, est attribuée d'une part à la diminution des propriétés de la matrice thermodurcissable et d'autre

part, à la détérioration de l'interface fibre /matrice. La figure I.6 montre le mode de rupture de deux échantillons vierge et dégradé ayant subi un essai de traction quasi statique.

Cette figure illustre l'impact de la dégradation thermique sur le mode de rupture traduite par une rupture explosive.



**Figure I. 6.** Effet de la dégradation thermique sur les modes de rupture en traction

### I.6. Conclusion

Au vu de la recherche bibliographique détaillée ci-dessus, il apparaît clairement que le comportement thermomécanique des composites dépend bien du composite et de la procédure de sollicitation (caractérisation à chaud ; caractérisation après chauffage). Par ailleurs, peu de travaux consacrés à l'étude de dégradation thermique (caractérisation après chauffage) ont été réalisés pour les composites verre/polyester, matériaux connaissant un grand essor dans notre pays. C'est pourquoi nous avons choisi, pour la présente étude, un composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre.

### II.1 Introduction

Les matériaux composites présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux de construction traditionnels, et arrivent à les supplanter même dans des fonctions structurales. Parmi ces avantages, nous notons que les matériaux composites peuvent assurer leur service tout en étant endommagés, on dit que les matériaux composites savent vivre avec leurs endommagements. Un autre avantage non moindre c'est que ces matériaux sont facilement réparables et ont une bonne durabilité après réparation à condition que cette dernière soit réalisée de manière adéquate. La procédure de réparation dépend, tout d'abord des caractéristiques du matériau à réparer, de celles du matériau d'apport, mais aussi du type d'endommagement. C'est pourquoi nous allons commencer ce chapitre par présenter les différentes méthodes de réparation adaptées aux matériaux composites. Nous discuterons ensuite une recherche bibliographique liée au comportement des structures réparées et les paramètres qui influencent la performance d'une réparation.

### II.2. Réparation des matériaux composites

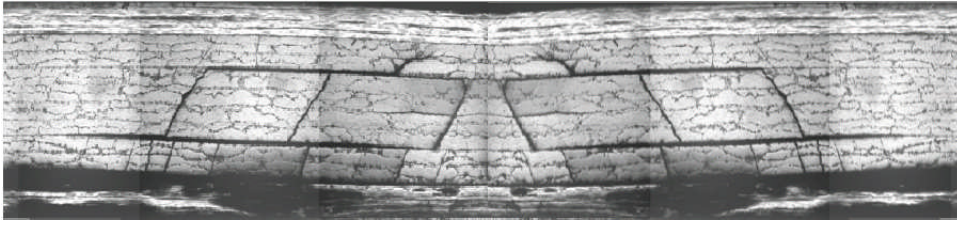
En raison des difficultés de réutilisation des matériaux composites, il est plus écologiquement efficace de réparer les structures au lieu de les remplacer [28]. Dans la littérature, on distingue différentes solutions de réparation spécifiques à ce type de matériaux et qui se définissent surtout en fonction de la gravité de l'endommagement.

#### II.2.1. Réparations cosmétiques

Ces réparations concernent les éraflures, les rayures et les fissures surfaciques dans un matériau et interviennent lorsque l'endommagement est mineur. Elles permettent de rétablir la cosmétique des pièces et ne contribuent en aucun cas à réhabiliter une pièce mécaniquement. Pour ce type de réparation, l'emploi de résine et de fibre n'est pas justifié, l'application d'un mastic est suffisant après nettoyage de la surface.

#### II.2.2. Réparation par infiltration de résine

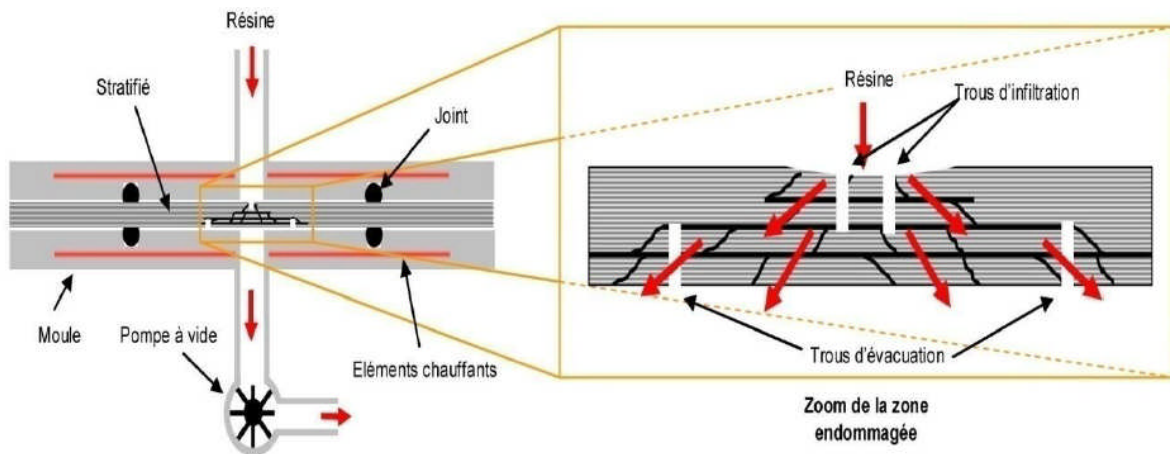
Ce procédé est particulièrement bien adapté aux dommages d'impact faible énergie qui génèrent essentiellement des délaminages et des fissures transverses, donc un mode d'endommagement matriciel (figure II.1).



**Figure II.1.** Coupe micrographique d'un stratifié carbone/époxy endommagé par poinçonnement quasistatique (empilement [02/+602/-602]s) [29].

D'après les travaux de M. Hautier [29], le principe de ce procédé est basé sur les travaux de Russell et est représenté par la Figure II.2. Il consiste à répandre la résine dans le réseau de fissures depuis la face impactée de la pièce jusqu'à sa face opposée. Un multi perçage de la pièce est nécessaire pour permettre l'infiltration et l'évacuation de la résine. Ce procédé de réparation se décompose en plusieurs étapes :

- Préparation de la pièce endommagée et du matériel de réparation ;
- Préchauffage de l'ensemble ;
- Mise sous vide des composants ;
- Infiltration de la résine dans la pièce à réparer ;
- Cuisson de la résine de réparation ;
- Traitement de surface finale



**Figure II.2.** Schéma de principe de la méthode de réparation par infiltration de résine dans le réseau de fissures [29].

Cette méthode semble très simple à appliquer, mais elle a un certain nombre d'inconvénients tel que le choix de la résine (avoir une certaine viscosité pour une injection facile), le perçage

des trous qui peut éventuellement faire des dégâts et la qualification de la main d'œuvre qui nécessite un certain degré de compétence et d'expérience pour l'exécution de ces opérations.

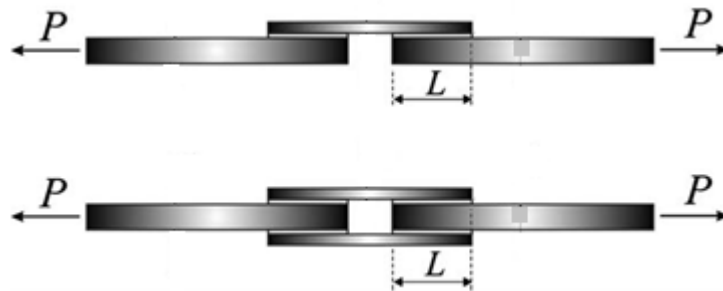
### I.2.3 Réparations structurales

Ce type de réparation intervient lorsqu'il y a rupture intégrale de l'élément sur la totalité de son épaisseur (cassures et trous). Pour redonner à l'élément toutes ses caractéristiques mécaniques, il est impératif de le consolider en faisant appel à un renfort qui est du mat et/ou du tissu de verre imbibé de résine catalysée.

Les réparations structurales sont celles qui permettent de restituer les propriétés mécaniques des structures en matériaux composites. Le principe de ces réparations consiste à enlever la zone endommagée et la recouvrir par l'application d'un patch (pièce rapportée). Dans la littérature, plusieurs références [30-34] ont rapporté la réparation des matériaux composites par patches qui sont classés en deux catégories : patches externes et patches internes.

#### 1) Réparation par recouvrement externe (simple ou double)

Dans la technique de recouvrement, le patch de réparation est collé sur l'une ou sur les deux faces du stratifié sur la zone endommagée. Différentes formes géométriques sont utilisées afin de couvrir au mieux la zone endommagée. Nous rencontrons des patches circulaires, carrés, rectangulaires, elliptiques, hexagonaux, etc.



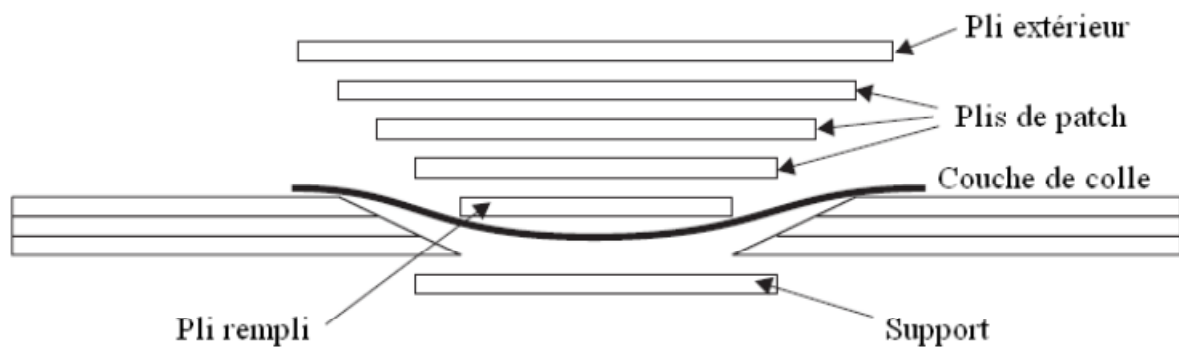
**Figure II.3.** Réparation par patch externe [28].

Campilho et al [28] ont étudié les réparations des matériaux composites par des recouvrements simple et double, En évaluant les distributions d'effort et la force résiduelle sous chargement d'un composite réparé. Il a été observé que les principaux paramètres qui influencent une bonne réparation sont la géométrie de l'échantillon, la séquence d'empilement et l'épaisseur de la pièce rapportée.

De plus, Rousseau et al [35] ont rapporté que le champ de contrainte observé dans un joint collé dépend non seulement des caractéristiques mécaniques de l'adhésif et des substrats, mais aussi de la géométrie du système.

### 2) Réparation par patch intérieur biseauté

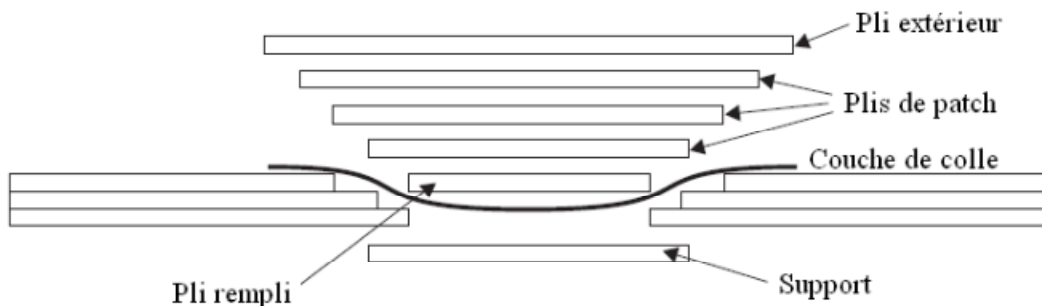
Le principe de cette méthode est de nettoyer la partie endommagée avec un très petit angle biseauté afin d'obtenir une surface de collage importante. Ensuite, de remplir le trou couche par couche. Dans ce cas, les charges sont transmises essentiellement par l'interface entre le patch et la plaque composite. Cette méthode, couramment utilisée dans l'industrie, est réputée du fait des bonnes performances mécaniques finales obtenues [30]. En plus, la géométrie du système réparé est peu modifiée. En revanche, il est relativement difficile d'obtenir un petit angle biseauté. Certains équipements sont nécessaires et le temps de réalisation est conséquent. Aussi, la réparation dépend de la technique de réalisation [3].



**Figure II.4.** Schéma de la réparation biseautée par patch [30].

### 3) Réparation en escalier par patch interne

La réparation en escalier est basée sur la création d'une surface biseautée lisse avec un très petit angle et la réalisation d'une surface biseautée en escalier. Cette méthode a pratiquement les mêmes avantages et les inconvénients que la méthode précédente [30].



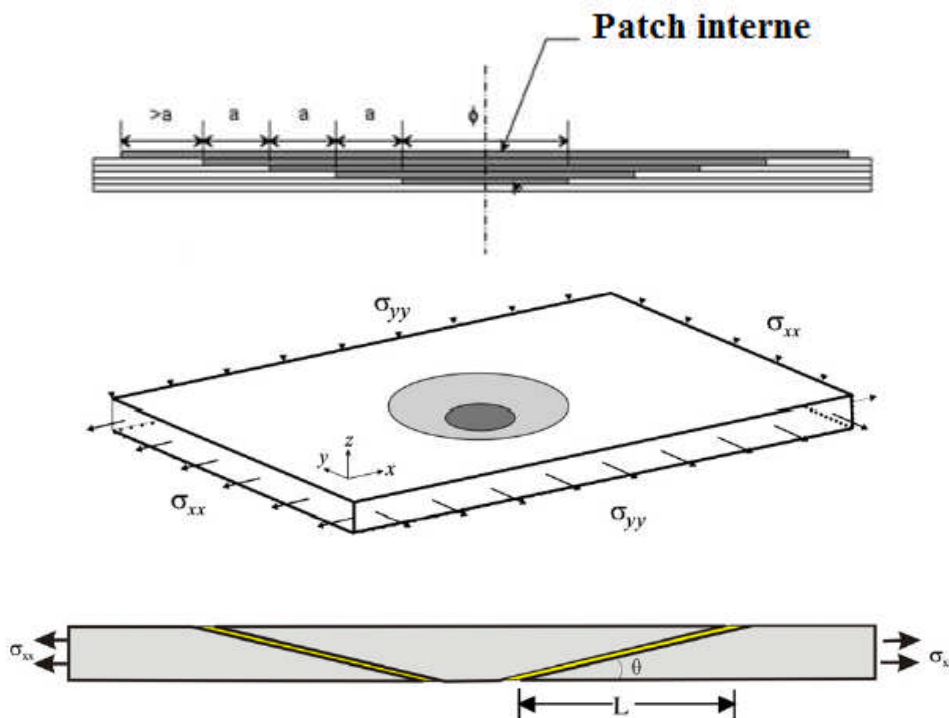
**Figure II.5.** Schéma de réparation en escalier par patch interne [30].

Selon l'état du matériau, les patches de réparation en composite peuvent également être classés en deux types: patches durs et patches mous [30, 32]. Les patches durs sont solidifiés avant leur mise en place tandis que pour les patches mous, leur solidification est réalisée après leur mise en place sur la structure [30].

Notons que les caractéristiques des patches en composite peuvent varier sensiblement selon les caractéristiques du pli élémentaire et la séquence d'empilement du composite utilisée. En outre, la rigidité et la force d'une pièce réparée par collage de patches dépendent du type du patch utilisé (mou ou dur), adhésif, paramètres géométriques (forme, angle) et paramètres de la procédure (traitement de surface, condition de cuisson) qui sont employés dans la réparation [32].

Egalement, la conception doit assurer la transmission des charges en service (tension, compression, fatigue) sous les conditions environnementales (humidité et température) par l'adhésif [32].

Les réparations structurales devraient maximiser l'efficacité de la réparation et réduire au minimum le risque de défaillance de structure dans les conditions de service [32].



**Figure II.6.** Réparation par patch interne [36-37].

La performance des patches collés dépend de plusieurs procédures, le matériau, paramètres géométriques, et de ce fait la prévision du comportement de la pièce réparée est compliquée

[32]. De plus, d'après la référence [32], les erreurs et les contradictions humaines dans des processus de réparation peuvent de manière significative influencer la résistance de la structure et la longévité des composites réparés par collage.

Dans la présente étude, nous ne nous concentrons que sur la réparation des structures composites avec le collage des patchs composites durs et mous.

Dans la référence [33], l'endommagement de l'adhésif dans les réparations par collage des structures d'avion est analysé par éléments finis. Quatre formes différentes de pièce rapportée ont été choisies pour analyser les dommages d'adhésifs: rectangulaire, trapézoïdal, circulaire et elliptique. Les résultats de cette étude ont prouvé que les dommages d'adhésifs réduisent de manière significative la longévité de réparation et peuvent être localisés au-dessus des lèvres des fissures et au bord libre de la pièce rapportée. Ces dommages sont fortement affectés par la forme de pièce rapportée. Les patchs rectangulaires offrent une très grande protection comparée aux autres formes de patchs. Cependant, cette forme de patch réduit la performance de la réparation parce que le niveau de concentration de contrainte dans cette forme est très important. La forme elliptique du patch peut être considérée comme la forme optimale parce qu'elle améliore simultanément l'efficacité de réparation et la longévité de réparation. La pièce rapportée trapézoïdale doit être évitée parce qu'elle présente le plus gros risque de rupture de l'adhésif.

### II.3. Préparation de la réparation

La réussite d'une réparation par collage de patchs repose sur une conception permettant de mieux répartir les efforts tout en limitant l'apparition de concentrations de contrainte.

Après une analyse complète des causes de l'endommagement nécessitant la réparation, il faut éliminer toute trace de délaminage, puis commencer la mise en œuvre.

L'objectif de la réparation est de réaliser la continuité de la structure à l'aide d'une nouvelle stratification composée de la même nature de matériaux (fibre et résine). Il faut préalablement préparer la surface sur laquelle on va stratifier, éventuellement la biseauter pour ne pas avoir une discontinuité trop brutale entre l'ancienne et la nouvelle fabrication.

La technique de réparation par stratification est en fait un moulage au contact d'une structure stratifiée.

La surface, sur laquelle on va stratifier, doit être préparée un peu comme pour un collage : en fait, c'est la résine de la stratification qui va adhérer.

On peut difficilement tirer une règle de conception, chaque cas est particulier. La première précaution est de veiller à ne pas créer des zones de concentrations de contraintes, donc répartir les efforts et généralement assouplir la zone d'assemblage [38].

### II.4. Mécanismes de rupture dans un assemblage stratifié

La défaillance d'un assemblage collé entre composites stratifiés peut résulter d'une rupture cohésive dans l'adhésif, d'une rupture adhésive à l'interface adhésif/substrat, d'une rupture dans les composites, et encore plus fréquemment d'une rupture mixte combinant successivement ces trois modes [30]. L'initiation peut se produire dans la résine par rupture transverse ou interlaminaire, ainsi qu'à l'interface fibre/résine. On peut également noter des cas de ruptures des substrats en tension. Ces phénomènes sont résumés dans la figure II.7.

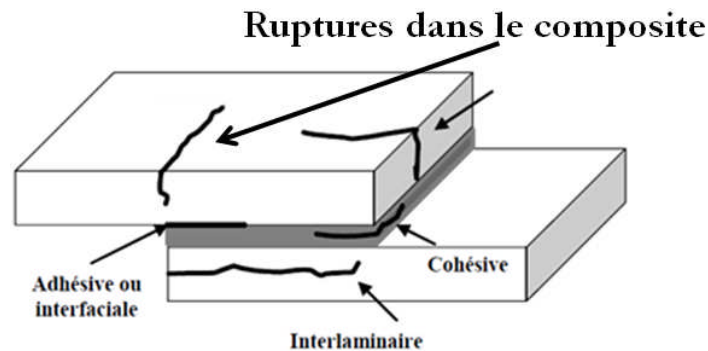


Figure II.7. Modes de rupture dans un assemblage collé entre composites [30].

### II.5. Mécanismes de rupture dans un joint collé

Dans un joint collé, les mécanismes de rupture sont relativement simple par rapport à un stratifié composite: Rupture cohésive; Rupture adhésive ou interfaciale [30]. Les défauts qui peuvent se présenter, en générale, dans un joint collé sont illustrés par la Figure II.8:

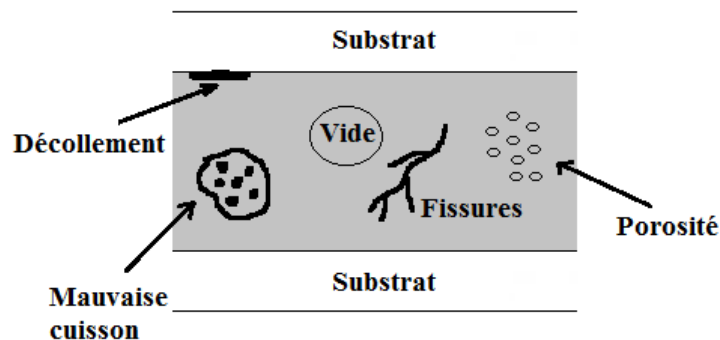
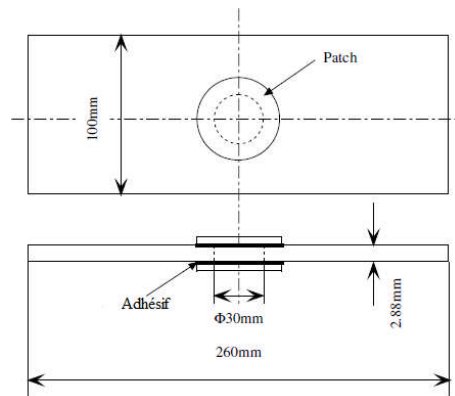


Figure II.8. Défauts typiques dans un joint collé [30].

Afin d'obtenir une bonne performance de la réparation, il est nécessaire d'éviter ces défaut le mieux possible [30].

### II.6. Comportement des pièces réparées

Liu et al [39] dans leur travail « Analyse progressive de la rupture des composites réparés par collage », ont étudié le comportement en traction des composites perforés (troués) et réparés par collage de patches externes. Cette étude a permis d'analyser les effets de plusieurs paramètres de réparation sur l'amorçage de la rupture, la résistance ultime et le mécanisme de la rupture.



**Figure II.9.** Géométrie de la structure réparée [39].

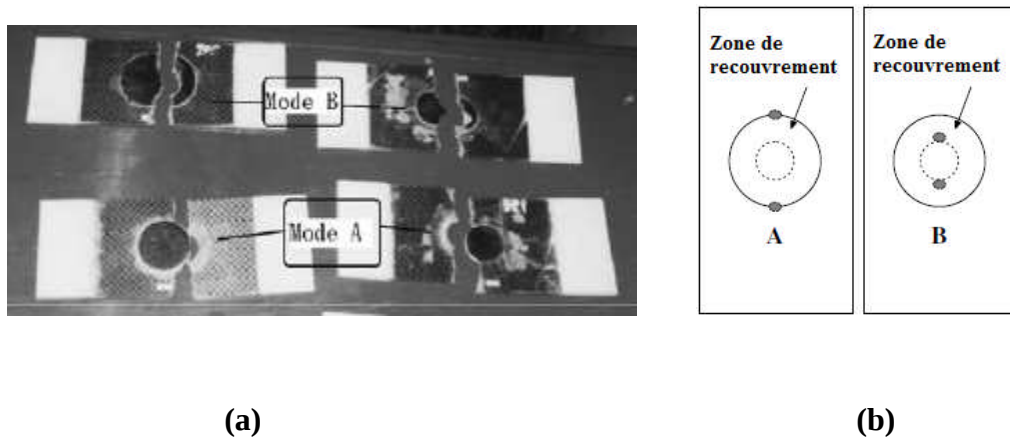
Leurs résultats peuvent être résumés comme suit :

#### II.6.1. Mode de rupture des structures réparées

Deux modes de rupture finale des échantillons ont été observés :

**Mode A :** En raison des fortes contraintes de cisaillement et de pelage dans l'adhésif près des bords de raccordement (patch), des dommages se sont amorcés et propagés rapidement dans l'adhésif, puis dans le patch et la structure est partiellement ou complètement détachée. Enfin, les plaques ont été endommagées (rompues) le long de la direction transversale à travers les trous, en laissant les patches intacts. Ce mode se produit toujours quand les structures sont réparées avec patches durs, et les concentrations de contrainte sont induites dans le patch, qui encourt un effort de cisaillement élevé dans l'adhésif.

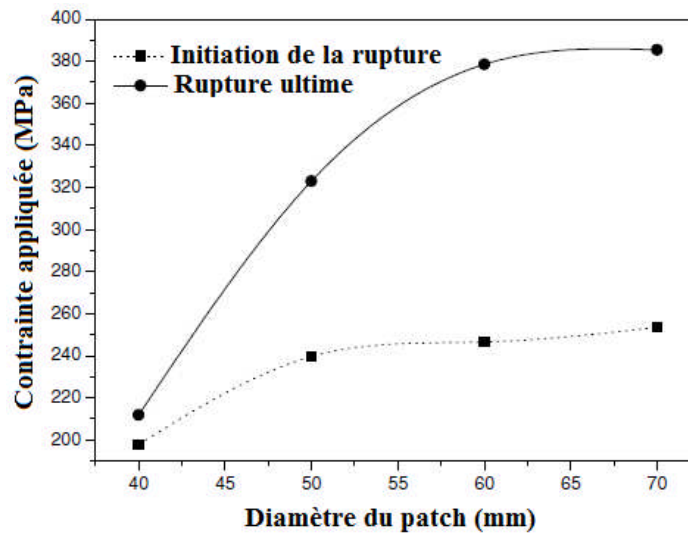
**Mode B :** Les patches n'ont pas pu supporter la charge transférée par les plaques et se sont séparées le long de la direction transversale. Ce mode se produit quand les patches ne sont pas assez durs.



**Figure II.10.** Mode de rupture des structures réparées (a) et zones de concentration de contrainte (b) [39].

## II.6.2. Effet de la taille du patch

En modélisant l'effet du diamètre du patch sur l'initiation de la rupture et la résistance ultime des structures réparées, Liu et al [39] ont montré que la résistance ultime des plaques réparées augmente avec l'augmentation du diamètre du patch (Figure II. 11). Cependant, lorsque le diamètre dépasse 60 mm, la pente des deux courbes diminue et entre dans une phase stable.



**Figure II.11.** Effet de la taille du patch [39].

## II.6.3. Effet de l'épaisseur du patch

Quant à l'effet de l'épaisseur du patch, ils ont montré qu'il y a une épaisseur optimale du patch, qui est d'environ 60% de l'épaisseur de la plaque réparée pour la configuration utilisée (figure II.12).

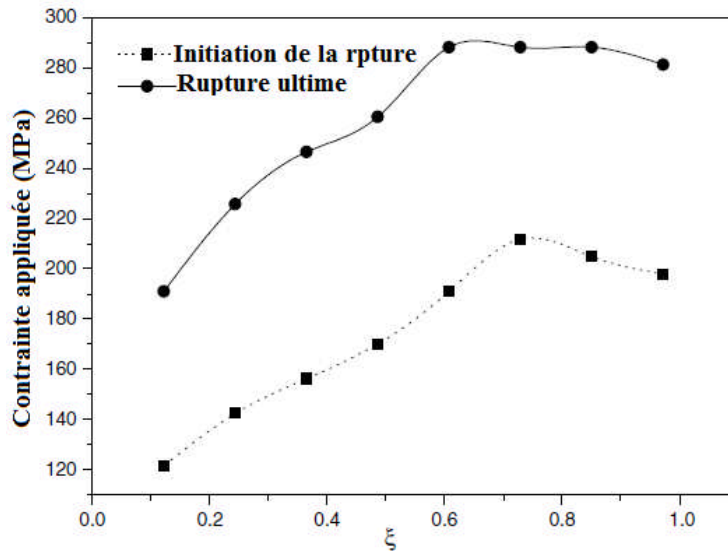


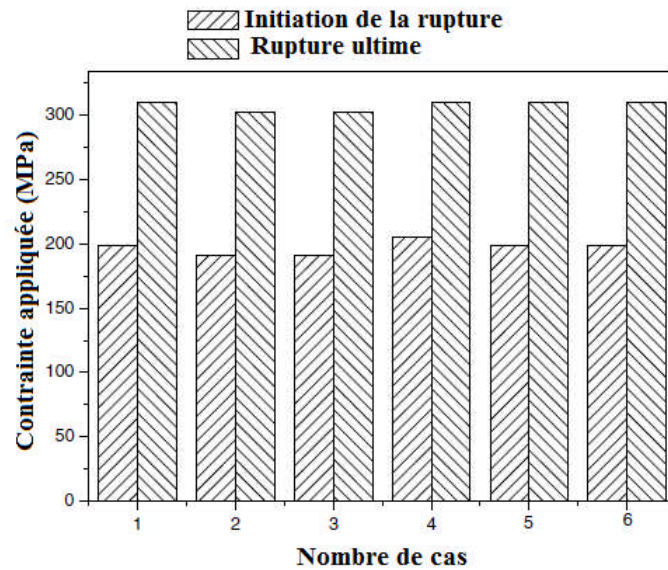
Figure II.12. Influence de l'épaisseur du patch [39].

Comme montre la figure, quand  $\xi < 0.6$  ( $\xi$  est le rapport entre l'épaisseur du patch et celle la structure réparée), la force des structures réparées augmente pour des patches plus épaisses. Cependant, quand  $\xi > 0.6$ , la pente des courbes devient négative, indiquant que les patches trop épaisses détérioreront la force des structures réparées.

Etant donné que les patches minces sont relativement fragiles, ils ne peuvent supprimer efficacement la propagation de fissures à proximité du bord du trou. Ainsi, avant la rupture finale des structures, de grandes zones de dommages locaux dans les échantillons ont eu lieu le long du bord du trou. Et lorsque des patches épaisses sont appliqués, les dommages de la plaque autour du bord du patch, et la propagation des fissures le long du bord du trou est évidemment ralenti, ce qui explique l'augmentation de la résistance des structures réparées. Cependant, les patches épais apportent également des problèmes, car ils augmentent la contrainte de cisaillement dans les adhésifs [39].

#### II.6.4. Effet de la séquence d'empilement du patch

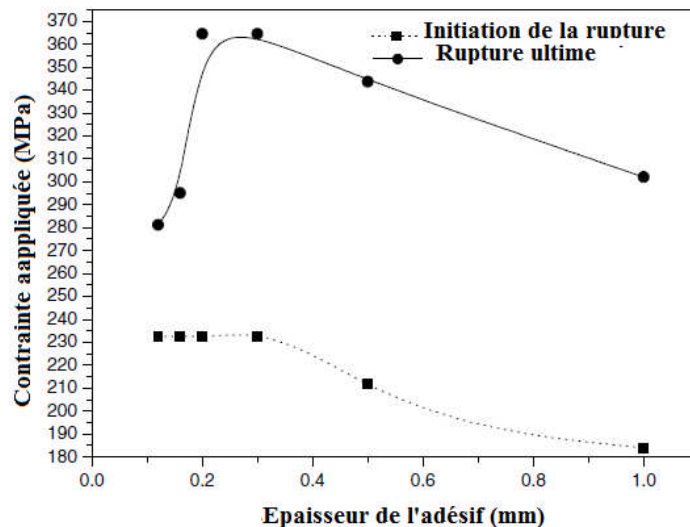
La comparaison de la résistance des structures réparées indique que la séquence d'empilement des patches a peu d'influence sur l'initiation de la rupture et la résistance ultime. En outre, elle a un effet sur le mécanisme de rupture.



**Figure II.13.** Résistance des structures réparées avec des patches de différentes séquences d'empilement [39].

#### II.6.5. Effet de l'épaisseur de l'adhésif

Les adhésifs, qui collent les patches à la structure à réparée, sont toujours considérés comme la chaîne la plus faible dans la réparation par collage, et jouent un rôle essentiel. Par conséquent, un choix rigoureux de ses paramètres est très important [39]. L'effet de l'épaisseur de l'adhésif sur l'initiation de la rupture et la résistance ultime des structures réparées est donné par la figure suivante (figure II.14).



**Figure II.14.** Effet de l'épaisseur de l'adhésif [39].

Elle montre que si l'adhésif est trop mince, il sera fragile et une rupture par cisaillement est la plus probable à s'initier dans les zones de concentration de contrainte près des bords de patch et du trou. D'autre part, s'il est trop épais, il sera trop plastique. Sous une charge externe, la

grande déformation de l'adhésif affaiblit l'efficacité du transfert de charge entre la structure réparée et le patch.

### II.7. Conclusion

Nous avons commencé ce chapitre par un rappel sur la réparation des matériaux composites et une recherche bibliographique sur l'influence de la géométrie des patches de réparation sur le comportement mécanique des composites stratifiés réparés.

Bien que la littérature traitant du comportement des composites utilisés en aéronautique est très riche, le comportement mécanique du composite verre/UP, est peu abordé.

C'est pourquoi, nous cherchons dans le chapitre suivant, d'étudier le comportement de matériaux composites soumis à des sollicitations d'impact répétés dans le but de proposer une réparation adéquate à ce type d'endommagements, puis de vérifier la tenue des différentes géométries de réparation par des approches expérimentale et numérique.

### **III.1. Introduction**

Le matériau utilisé dans la présente étude est un stratifié en verre/polyester insaturé de séquence [mat300/mat450/2[mat600]/mat300] recommandée par les experts maritimes pour la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance. Ce chapitre est constitué de trois parties : une première partie présente le matériau de l'étude, son mode d'élaboration et expose les techniques expérimentales de caractérisation utilisées avant et après sollicitation thermique telles que les essais mécaniques et les techniques d'analyse physicochimiques. La deuxième partie présente la machine de fatigue par choc suivie par une présentation des différentes techniques de réparation utilisées.

### **III.2. Présentation des matériaux**

#### **III.2.1. Constituants**

La résine polyester insaturée utilisée est une Polylite-442-025 fabriquée par la société Rischold à base d'acide orthophtalique. Quant au gelcoat, c'est un EUROGEL GCP chargé en pigments blancs, il s'agit d'une résine polyester à base d'acide isophtalique. Ces résines sont accélérées à l'aide d'une solution d'octoat de cobalt à 6% en solution dans le phtalate et catalysés à l'aide d'une solution de peroxyde, nommée P MEC 50. Il s'agit d'une solution à 50% par masse de peroxyde de méthyléthylcétone dans le diméthylphtalate titrant 9% à 9,2% d'oxygène actif. Le pourcentage massique en catalyseur et en accélérateur considéré dans cette étude est de 2% et 0,06% respectivement.

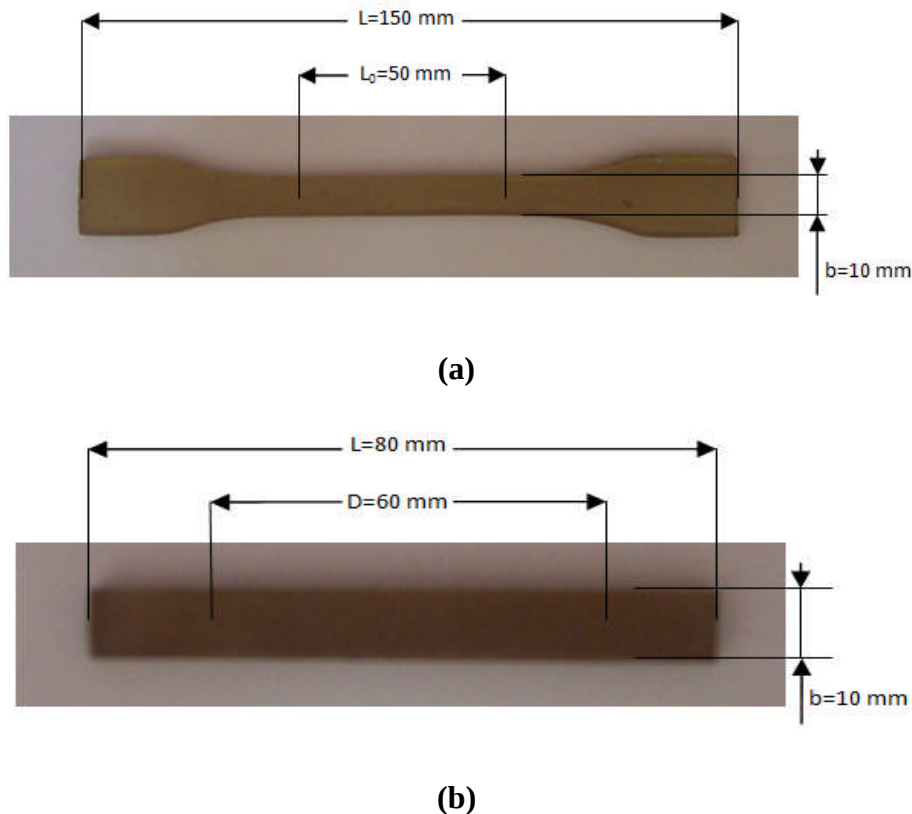
Quant aux renforts utilisés, il s'agit de mats et roving en fibres de verre E fabriqués par la société AHLSTROM. Les mats sont à fibres courtes réparties aléatoirement et de masses surfaciques 300 g/m<sup>2</sup>, 450 g/m<sup>2</sup> et 600 g/m<sup>2</sup>. Quant au roving, c'est un Taffetas de masse surfacique 500 g/m<sup>2</sup>.

Les fiches techniques des différents constituants et leurs caractéristiques sont présentées en annexe B.

### III.2.2. Elaboration des matériaux

#### III.2.2.1. Résine seule

La résine est élaborée sous formes d'éprouvettes par coulée dans des moules en aluminium. Ce qui consiste à porter la résine et le moule, préalablement traités avec une cire de démoulage. Puis à verser la résine dans le moule, immédiatement, après incorporation de 0,06% d'accélérateur et de 2% de catalyseur et avec un bon mélangeage. Le pourcentage massique en catalyseur et en accélérateur est choisi d'après les travaux de N. Belloul [9] qui a trouvé que les propriétés mécaniques optimales sont obtenues pour les échantillons élaborés à 20°C avec 2% de catalyseur et de 0,06% d'accélérateur. Alors que les films en résine sont élaborés par compression entre deux plaques en verre.



**Figure III.1.** Eprouvettes d'essais en résine seule, (a) éprouvette de traction, (b) éprouvette de flexion, avec une épaisseur  $h = 4 \text{ mm}$ .

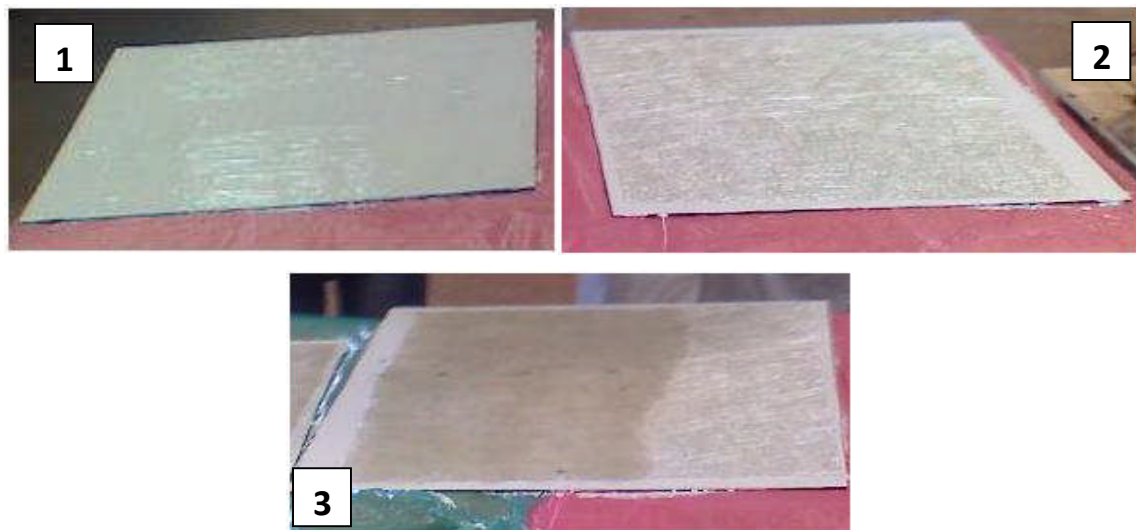
#### III.2.2.2. Composite

La méthodologie d'élaboration du matériau composite se résume à une imprégnation des six plis de renfort imbibé de résine UP par la méthode de moulage au contact à la température

ambiante. Le pourcentage massique en catalyseur est de 2 % avec 0.06% d'accélérateur. La procédure d'élaboration consiste à :

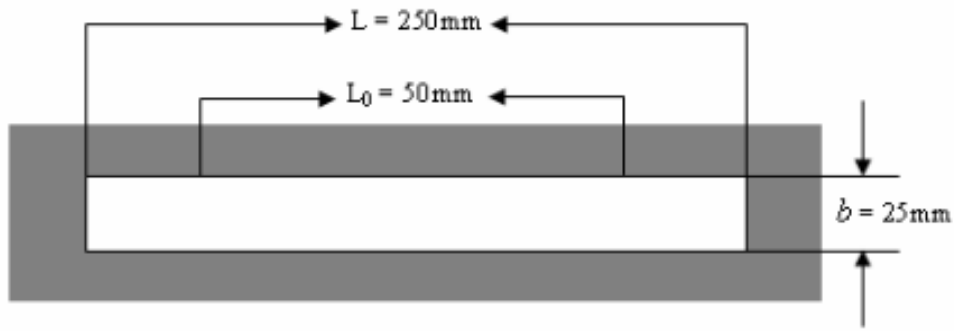
- appliquer une cire de démoulage sur une plaque rigide (support lisse en bois) et laisser sécher pendant quelques minutes, puis bien essuyer avec un chiffon afin de faciliter le démoulage;
- appliquer une couche de gelcoat (Eurogel GCP blanc) d'épaisseur ( $0,28 \pm 0,05$ ) mm sur une plaque lisse et rigide à l'aide d'un pinceau.
- étaler une première couche de résine puis poser les plis l'un après l'autre. Chaque pli est soigneusement imprégné de résine à l'aide d'un pinceau et d'un rouleau débulleur (Figure III.2).

Les taux de fibres utilisés ont été choisis selon les recommandations de la norme ISO 1268-2, ils sont respectivement de 30% et 45% pour les mats et les rovings. Les plaques élaborées sont de dimensions  $300 \times 300 \text{ mm}^2$ .

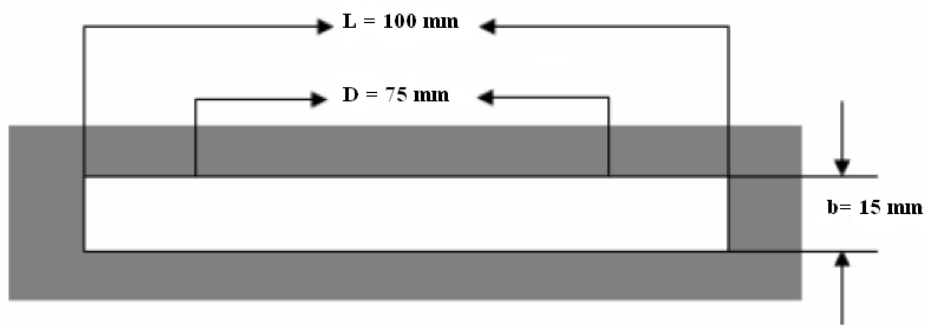


**Figure III.2.** Elaboration des plaques par moulage au contact **(1)** Application du gelcoat **(2)** superposition des fibres (mat, roving) sur la couche du gelcoat **(3)** imprégnation de la résine.

A partir des plaques décrites ci-dessus, les éprouvettes du composite sont découpées à l'aide d'un disque sous un jet d'eau selon les dimensions préconisées par les normes ISO 527 pour la traction (Figure III.3) et NF T 51-001 pour la flexion (Figure III.4).



**Figure III.3.** Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la traction avec  $h=5 \text{ mm}$ .



**Figure III.4.** Eprouvettes d'essais en matériau composite pour la flexion avec  $h=5 \text{ mm}$ .

Pour les essais de fatigue par choc, des éprouvettes de dimensions  $280 \times 100 \times 4,27 \text{ mm}^3$  sont découpées des plaques suscitées (Figure III.5).



**Figure III.5.** Eprouvette d'essais de fatigue par choc.

Après conditionnement pendant 24 heures, les éprouvettes ainsi que les films ont subi un post cuisson de 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot [41] qui a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel.

### III.3. Conditions d'exposition thermique des échantillons

Pour étudier l'effet de la dégradation thermique sur les propriétés du composite verre/polyester (caractérisation résiduelle), les échantillons sont soumis à une source thermique selon la procédure décrite ci-dessous. Cette procédure est répétée, dans la mesure du possible, pour veiller à la reproduction des mêmes conditions expérimentales.

L'étuve est d'abord préchauffée à la température d'exposition, avant chaque nouvelle opération. Les échantillons sont placés sur un support en aluminium et séparés d'une distance d'environ 30 mm les uns des autres. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans l'étuve (avec une précision de  $\pm 3^\circ\text{C}$ ).

Les échantillons (résine et composites) sont exposés à des températures de 100 °C, 200°C et 280°C une heure durant. Après refroidissement à température ambiante différentes caractérisations sont effectuées.

### III.4. Techniques expérimentales

#### III.4.1. Caractérisation préliminaire de la résine

##### III.4.1.1. Analyse rhéologique

##### III.4.1.1.a. Mesure de la viscosité

Le viscosimètre utilisé dans ce travail est de marque Brookfield modèle DV-III. Il est constitué d'une tête pouvant se mouvoir le long du bâti qui la porte et elle est équipée d'un cadran à affichage numérique et des touches pour la commande manuelle de l'appareil. Le principe de fonctionnement du DV-III est de faire tourner une broche immergée dans le fluide à tester, par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La résistance exercée (viscosité) par le fluide sur la broche se traduit par la déflexion du ressort et cette dernière se mesure par l'intermédiaire d'un capteur de rotation. La plage de mesure d'un DV-III est déterminée par la vitesse de rotation de la broche, par les cotes et la forme de cette dernière ainsi que par le couple maximal du ressort. Un réglage de l'appareil s'effectue obligatoirement avant la mise

en marche de l'essai. Les résultats sont affichés directement sur le cadran de l'appareil ou sur ordinateur.

Pour des raisons de manque d'accessoires, nous avons réalisé nos essais en mode autonome (manuellement). La broche LV<sub>3</sub>, sélectionnée selon les instructions du guide de l'appareil, est immergée dans un bécher de 500ml contenant la résine. L'immersion se fait avec précaution pour éviter d'emprisonner des bulles d'air sous le disque de la broche. Ensuite, on la fixe à la tête. Avant de lancer le test, on fait entrer le code de la broche ainsi que la vitesse de rotation fixée à 50 tours/minute et de manière à avoir un torque suffisant ( $\geq 10\%$ ) pour l'obtention d'une viscosité avec une erreur acceptable. La valeur de la viscosité est donnée en centipoises (cPo) et la température en °C.

### III.4.1.1.b Mesure de la réactivité

La mesure de la réactivité de la résine sert à la détermination du temps approximatif de gélification qui est nécessaire pour l'optimisation du temps de l'élaboration des matériaux.

Les essais de la réactivité sont réalisés d'après les travaux de J. Adami [42] qui a trouvé que le temps de gélification est atteint lorsque la température du mélange atteint 36°C lors d'une élaboration à la température ambiante. La procédure consiste à immerger un thermomètre dans un bêcher contenant 50 g de résine catalysée. Le chronomètre est lancé immédiatement après ajout du catalyseur. Cette méthode permet de tracer les courbes de réactivité : température en fonction du temps. Il est à noter que le thermomètre est recouvert d'une cire de démoulage afin de le retirer facilement après durcissement de la résine.

### III.4.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Pour déterminer la nature chimique de la résine Polylite 442-025, une analyse de cette dernière par FT-IR est réalisée avec une résolution de 8 cm<sup>-1</sup> en absorbance.

La méthode consiste à mettre une goutte de résine entre deux pastilles de KBr préparées à l'aide d'une presse manuelle et d'envoyer sur l'échantillon un rayonnement infrarouge.

### III.4.1.3 Analyse par Rayon-X dispersif en énergie (EDX)

Le spectromètre sélectif en énergie (EDS) est un détecteur de rayonnement X, placé dans le microscope électronique à balayage (MEB). Il permet d'analyser les éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Le test de la microanalyse X sera effectué sur l'instrument « Quanta 600 », à 10 Kv.

### III.4.2 Interprétations et discussions

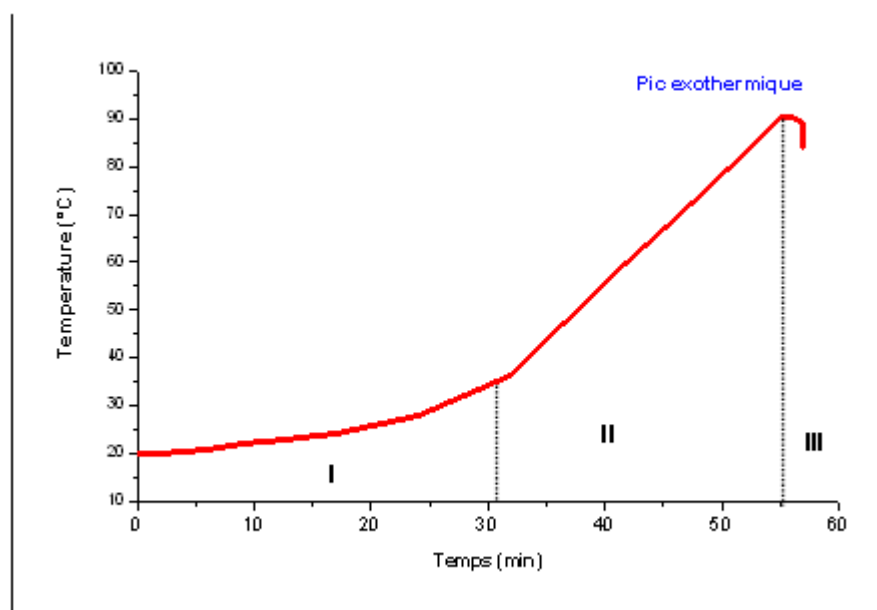
#### III.4.2.1 Analyse rhéologique

##### III.4.2.1.a Mesure de la viscosité

Dans le cas de la présente étude, la viscosité mesurée à température ambiante (25°C) pour une vitesse de rotation de 50 tours/min est de 3,81 Poises. Cette valeur de la viscosité nous convient bien puisqu'elle est dans l'intervalle de viscosité requise par la fiche technique (entre 3,7 et 4,8 poises).

##### III.4.2.1.b Résultats de la réactivité

Les résultats du test de la réactivité sont illustrés par la figure III.6. L'ajout du peroxyde P MEC à la résine pré-accélérée, conduit à une réaction exothermique en passant successivement de l'état liquide visqueux à l'état solide infusible par un état intermédiaire de gel.



**Figure III.6.** Courbes de réactivité de la résine.

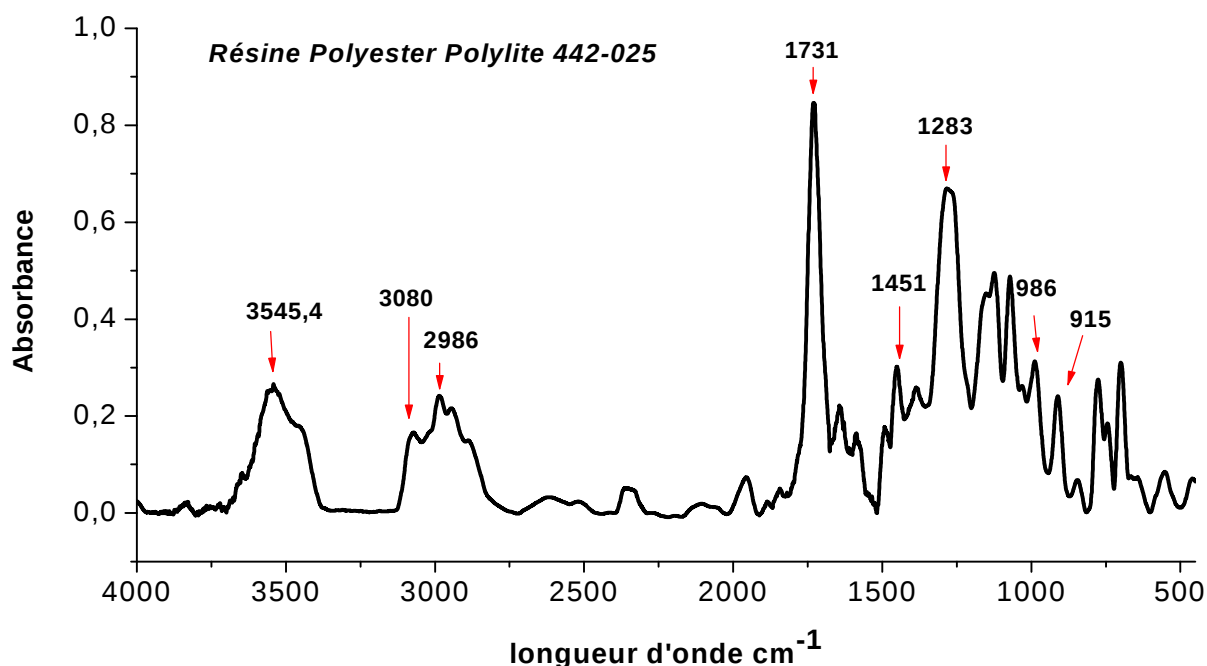
Le thermogramme résultant du test de réactivité peut être subdivisé en trois zones :

- Zone I : elle traduit la phase d'induction. La détermination de la fin de cette phase est primordiale, car elle correspond au temps nécessaire à la mise en œuvre du matériau et à son débullage. Dans notre cas, le point d'inflexion qui est le point de gel (32±0,20 minutes) est déterminé sur la base des travaux d'Adami [43] qui fait correspondre ce point à une température de 36°C.

- Zone II : elle correspond au passage de la résine de l'état liquide à l'état vitreux, durant lequel la manipulation de la résine ne doit plus être permise. Cette phase traduit l'apparition progressive du phénomène de gélification. Elle est représentée par la partie croissante de la courbe du thermogramme.
- Quant à la zone III, elle correspond à la phase qui suit le maximum d'exothermie (95,5 °C). Ce point correspond au temps de fin de réaction, après quoi, le démoulage de la pièce peut s'effectuer. Il faut signaler qu'après l'atteinte du pic exothermique le test peut être poursuivi jusqu'au retour à la température ambiante.

### III.4.3. Analyse par Infrarouge à transformée de fourrier

L'interprétation des différentes bandes du spectre obtenu lors de l'analyse par spectrométrie FT-IR de la résine sans ajout de catalyseur se fait à base des travaux de M. Robert et al [43] et à l'aide de tables de spectres infrarouges aussi, des travaux de N. Belloul [9] et de K. Laoubi [44] réalisés sur le même matériau. Le spectre infrarouge de la résine Polylite est illustré par la figure III.7.



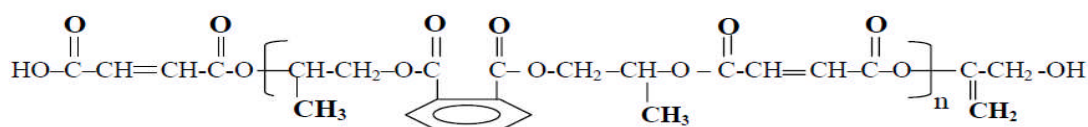
**Figure III.7.** Spectre d'absorption IR de la résine à l'état liquide.

Le spectre montre la présence des C-H aromatiques (bandes de vibration entre 3080  $\text{cm}^{-1}$  et 3030  $\text{cm}^{-1}$ ) et des C=C correspondant au cycle aromatique (bande de vibration entre 1650  $\text{cm}^{-1}$  à 1450  $\text{cm}^{-1}$ ).

La présence du groupement carbonyle de la fonction ester est détectée à  $1731\text{ cm}^{-1}$  et la liaison C-O correspondante est détectée à  $1283\text{ cm}^{-1}$ . Quant à la série des bandes entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1076\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond aux déformations symétriques de C-O-C. Les bandes d'absorption situées à  $986\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation C=C du polyester, alors que celle du styrène se retrouve à  $915\text{ cm}^{-1}$ .

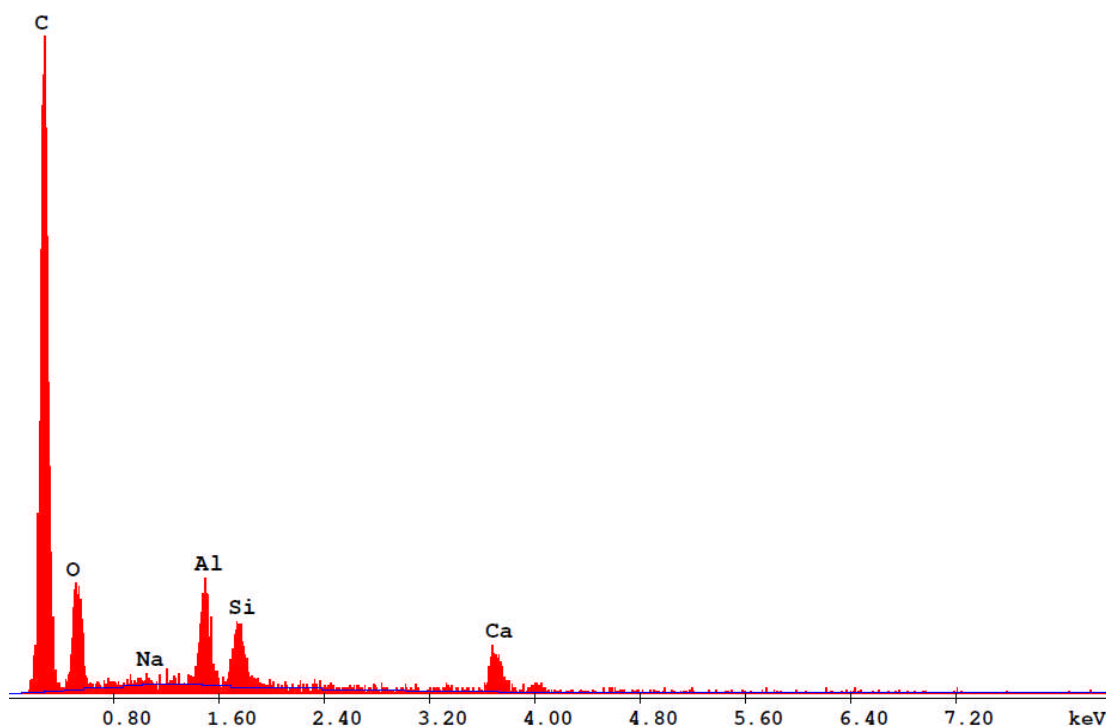
Les bandes de vibration caractéristiques de la fonction alcool sont détectées entre  $3600$  à  $3200\text{ cm}^{-1}$  et celles propres à la fonction acide sont observées entre  $3200$  à  $2500\text{ cm}^{-1}$ .

Il faut noter que, dans la limite de détection de la technique, les principales bandes du spectre du produit correspondent bien aux fonctions attendues. La structure chimique de la résine prépolymère est comme suit :



#### III.4.4 Analyse par Rayons-X dispersifs en énergie (EDX)

Selon l'entreprise de fabrication, la résine contient plusieurs additifs, dont l'identification a nécessité une microanalyse par rayon X, le résultat du spectre obtenu est illustré par la figure III.8.



**Figure III.8.** Spectre EDX de la résine.

Le spectre de la figure III.8 révèle la présence de l'aluminium en plus des traces d'autres éléments chimiques tels que le silicium, le sodium et le calcium. La présence du silicium est attribuée à la présence de la silice  $\text{SiO}_2$  à l'état pur ou combiné à des oxydes métalliques. En général, la silice est utilisée comme charge pour l'amélioration de la dureté et de quelques propriétés mécaniques et diélectriques du produit. [9]. Pour les autres éléments, ils sont introduits dans la résine sous forme de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) et ont pour rôle de réduire le prix du produit et de diminuer le retrait [45].

#### III.4.5. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de visualiser les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps selon un programme de température et une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique caractérisant la décomposition et la stabilité thermique peut aussi déterminer les cinétiques des processus physico-chimiques de l'échantillon.

L'analyseur thermogravimétrique est un TGA Q50 V6.1, sous argon (Annexe. C) .Un échantillon de masse  $6 \pm 1$  mg est déposé dans une nacelle en alumine. Le programme de température appliqué pour l'analyse thermique est de  $25^\circ\text{C}$  à  $580^\circ\text{C}$  à différentes vitesses de chauffe (10, 15 et  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

### **III. 4.6. Analyse différentielle mécanique DMA**

Les essais sont réalisés en flexion trois points avec un appareil de type DMA Pyris Diamond Instruments (annexe C). Conformément aux spécifications de la norme ISO 6721, une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffe de 5°C/min sont utilisées.

### **III. 4.7. Analyse spectrale FT-IR**

Des analyses spectrale en infrarouge ont été réalisées sur des films en résine chauffés et non chauffés. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.

Afin de vérifier les transformations chimiques produites dans la résine, des films en résine sont élaborés par compression entre deux plaques en verre. Le spectre infrarouge sera fait avant et après chauffage.

### **III. 4.8. Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

L'analyse thermique à balayage est effectuée en utilisant un appareil DSC de type NETZSCH phoenix 204 F1 (annexe.c), avec :

- Vitesse de chauffe : 10 °C/min.
- Etalonnage à l'indium (pureté 99,99%)
- Capsule pour échantillonnage : coupelle en aluminium.
- Débit de gaz vecteur (azote pur) : 20 ml/min.
- Masse de l'échantillon : 5mg.

### **III.4.9. Caractérisations mécaniques**

#### **III.4.9.1. Essais de traction**

Les essais de traction sont effectués sur une machine Zwick/Roell Z050 (Annexe C). Les éprouvettes de traction sont testées avec une vitesse de 2mm/min et les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre placé sur la partie calibrée de l'éprouvette.

Les dimensions des éprouvettes sont mesurées avant l'essai et introduites dans le programme de mise en marche. Le logiciel de commande de la machine permet d'accéder directement au module de Young, à la contrainte maximale et à la déformation à la rupture. Une série de cinq éprouvettes est requise aussi bien pour la résine que pour le composite.

### **III.4.9.2. Essai de flexion trois points**

La flexion a été sélectionnée parce que les composites étudiés sont surtout utilisés dans des applications de type plaques et coques. Dans ce genre de structure, la principale sollicitation subie est un effort de flexion. La distance entre appuis choisie assure un élanement  $\frac{l}{h}=15$  (longueur entre appuis / épaisseur de l'éprouvette). Les éprouvettes de flexion sont disposées sur les deux appuis de manière à avoir toujours le roving dans la partie tendue de la section droite. Une série de cinq éprouvettes par matériau est requise pour ce test.

### **III.4.10. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. L'étude de la morphologie des échantillons a été faite par un MEB « Quanta 600 », à 10 kV (annexe C).

### **III.4.11. Machine de fatigue par chocs et ses accessoires**

La machine d'essais de fatigue par chocs a été fabriquée au Laboratoire de la Mécanique Avancée (LMA) de l'USTHB (Figure III.9). Elle transforme un mouvement de rotation continu en un mouvement de translation alternatif grâce à un système bielle-manivelle. Cette machine a déjà fait l'objet de quelques travaux de recherche parmi eux, celui publié par Azouaoui et al. [46].

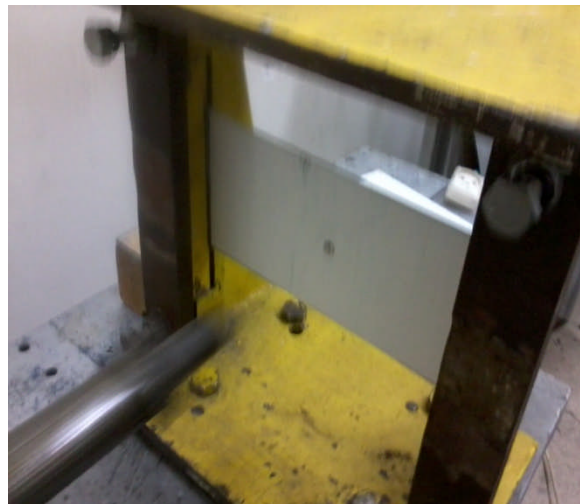
La production de chocs cycliques permet d'impacter répétitivement une plaque composite afin d'étudier l'évolution des dommages en fonction du nombre d'impacts et de l'énergie d'impact. Quelques modifications et réglages ont été apportés à la machine pour permettre de réaliser des essais de basse vitesse.



**Figure III.9:** Machine de fatigue par chocs.

**a). Montage des éprouvettes**

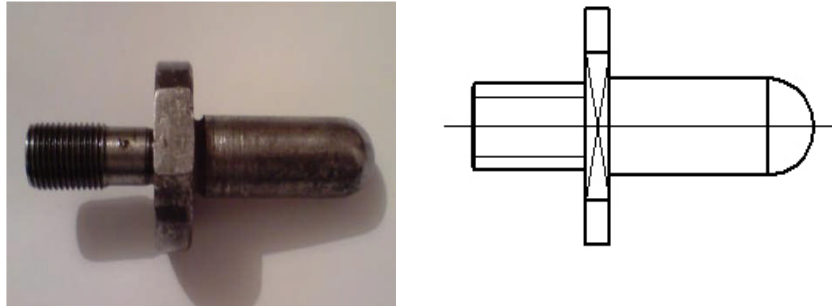
Le montage des éprouvettes a été conçu de façon à ce que les deux bords de l'éprouvette soient encastrés alors que les deux autres bords soient libres. La surface utile est  $280 \times 100 \text{ mm}^2$  avec le point d'impact localisé au centre de l'éprouvette (Figure.III.10).



**Figure III.10:** Montage des éprouvettes.

### b) Impacteur

L'impacteur est lié au poinçon par l'intermédiaire d'une liaison par filetage, sa tête pesant 5,7kg est hémisphérique (20 mm de diamètre) afin d'assurer un contact ponctuel lors des chocs (Figure.III.11).



**Figure III.11:** Impacteur à tête hémisphérique

### c) Variateur de vitesse

Le variateur de vitesse reçoit une tension alternative à fréquence fixe (50 Hz) qu'il peut transformer en une fréquence alternative variant de 0 à 50Hz avec un pas de 0,1Hz. Il est couplé à un moteur asynchrone (Figure.III.12).



**Figure III.12:** Montage du Variateur de vitesse relié au moteur asynchrone

**d) Compteur de cycles**

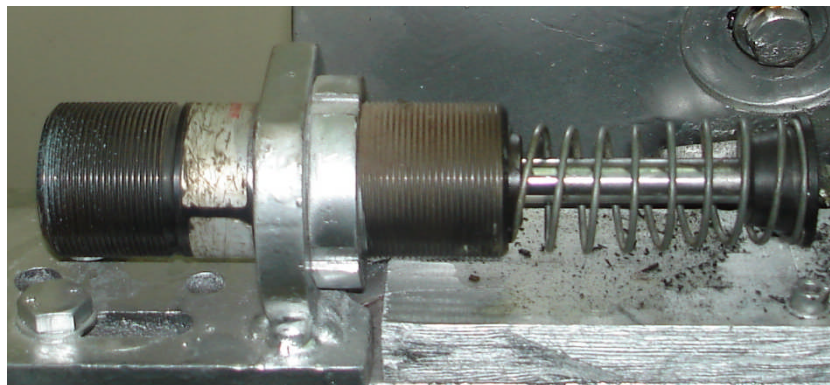
Le rôle principal du compteur de cycles est de donner le nombre d'impacts effectués. Il est constitué d'un capteur de proximité et d'un afficheur. Le compteur de cycles et le capteur sont montés sur la machine de fatigue par chocs comme indiqué dans la figure.III.13.



**Figure III.13:** Compteur de cycles.

**e) Amortisseur de chocs**

Le rôle d'amortisseur est d'amortir le projectile afin que la vitesse de rebond soit nulle à l'instant  $t$ , moment de la percussion de la fourchette sur le projectile.



**Figure III.14.** Amortisseur de choc

**III 4.13. Mesure des dommages**

La mesure de la surface des zones délaminées est effectuée avec une méthode de pesée. Elle consiste à imprimer l'image de l'éprouvette endommagée et à découper puis peser la forme de

la zone délaminée. La masse surfacique du papier étant déterminée en pesant une forme dont l'aire est connue, l'aire de la surface endommagée est obtenue en effectuant le rapport : masse de papier de la zone délaminée / masse surfacique du papier. (figure.III.15).



**Figure III.15:** Endommagement par impacts sur un composite verre/polyester.

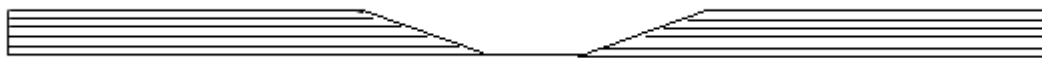
### **III. 5. Procédure de réparation du composite**

Dans cette étude, deux types de réparation ont été choisis pour déterminer la méthode de réparation la plus adéquate pour le verre/polyester.

#### **1) Réparation par patch rectangulaire**

Les étapes suivies dans l'assemblage par stratification sont :

**1-** préparation de la surface à réparer : afin de stopper la propagation de fissures dans la structure, on commence par enlever la surface délaminée, pour toutes les éprouvettes endommagées, à l'aide d'une scie, biseauter par une lime et on termine par un ponçage et une réactivation de la surface avec du styrène (figure.III.16) ;



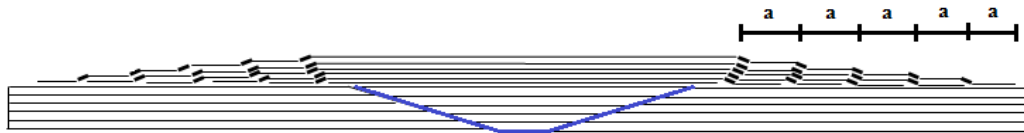
**Figure III.16:** préparation de la surface avant réparation.

**2-** après la réactivation de la surface à réparer, on pose un mat d'accrochage (un mat de 300g) sur les deux éléments à assembler puis on continue la mise en place de la stratification des différentes couches de renforts selon la séquence de la structure à réparer (mat450/2×mat600/roving 500/mat300) (figure.III.17) ;



**Figure III.17 :** Illustration de la première étape de la réparation.

3- dans le but d'assurer la continuité de la pièce à réparer, après l'assemblage des deux éléments à réparer, on procède par un ponçage et une réactivation de la surface sur laquelle on dépose soit des plis externes (patch rectangulaire mou) ou on colle un patch dur rectangulaire. Dans le cas de l'application d'un patch mou, l'ensemble éprouvette/patch subit un cycle de polymérisation qui permet à la fois de solidifier le patch et de le coller sur l'éprouvette. La géométrie des différentes réparations est représentée par la figure III.18.



(a)



(a)



(b)



(c)



(c)

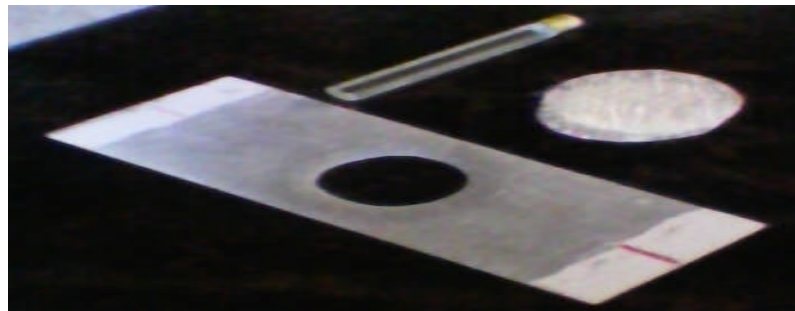
**Figure III.18 :** Géométrie des éprouvettes réparées.

Dans le cas de la réparation (a), le nombre de plis externes est égal au nombre de couches du stratifié de base et ils sont superposés en dégradé avec un décalage « **a** » entre les couches successives de 1, 4 mm (noté **a** sur la figure. III.18).

Pour la deuxième géométrie (b), la différence par rapport à la géométrie (a) réside dans le nombre de plis externes qui est égal à la moitié de la séquence de base du matériau à réparer (mat300/roving500/mat300). Tandis que dans le cas (c), les éprouvettes endommagées sont réparées par collage d'un patch rectangulaire avec la même résine utilisée dans l'élaboration du matériau de base.

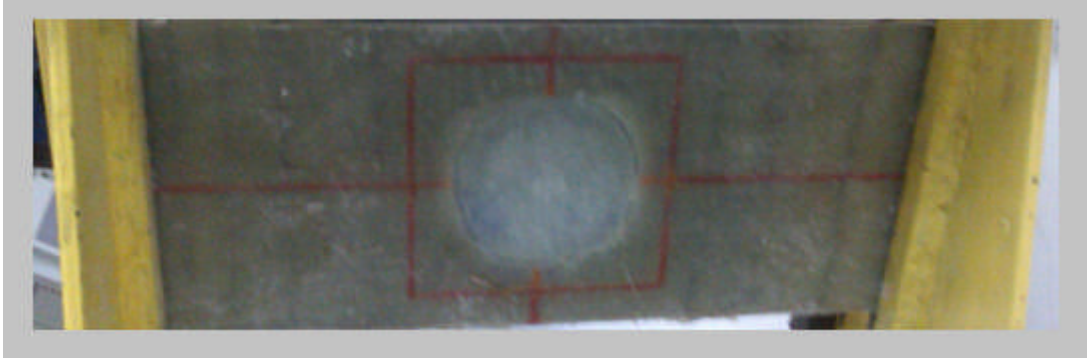
### 2) Réparation par patch circulaire

La préparation de la surface à réparer est réalisée par enlèvement de la surface endommagée sous forme circulaire. Avant le positionnement du patch, les bords du trou obtenu sont biseauté d'un angle de 20 degrés et réactivés avec du styrène (Figure III.19).



**Figure III.19** : Préparation de la deuxième géométrie des éprouvettes réparées.

Ensuite, après la réactivation de la surface à réparer, le trou est rempli avec un patch interne de même séquence que la surface à réparer suivi par un patch externe de six plis. L'ensemble éprouvette/patch subit un cycle de polymérisation qui permet à la fois de solidifier le patch et de le coller sur l'éprouvette (Figure III.20).



**Figure III.20** : Deuxième géométrie des éprouvettes réparées.

### **III.6. Conclusion**

Nous avons exposé dans la première partie de ce chapitre, les matériaux utilisés pour cette étude. Nous avons ensuite présenté l'ensemble des moyens techniques qui ont été nécessaires pour caractériser ces matériaux.

Dans la suite de notre travail, nous allons exposer et discuter :

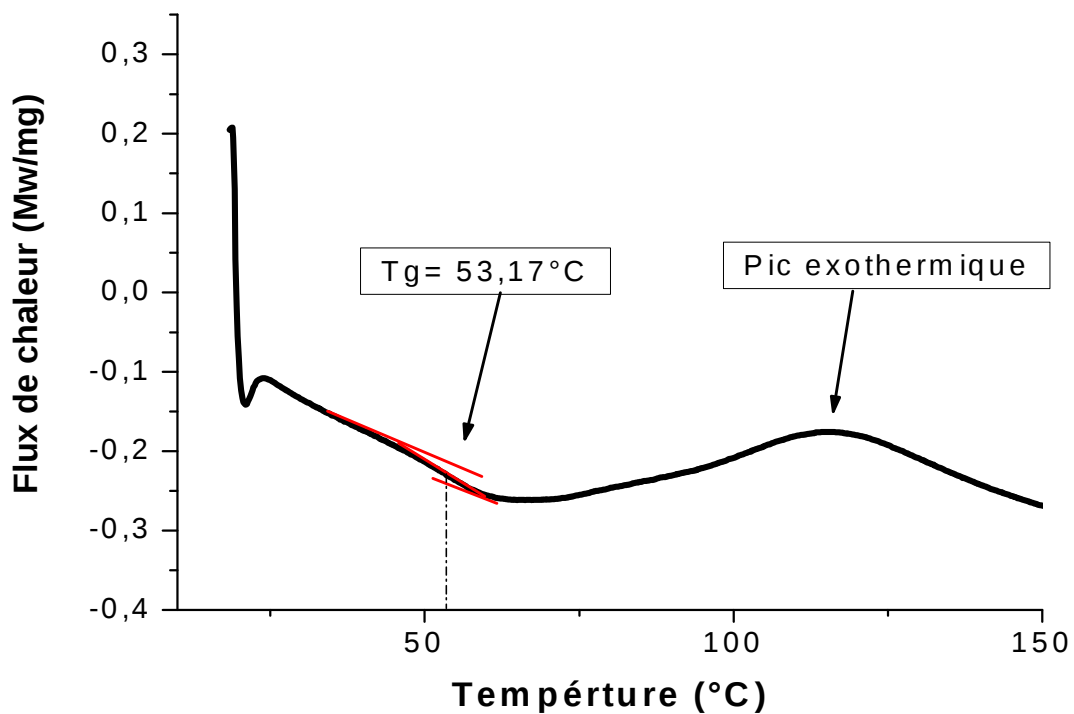
- l'effet de température sur le comportement de la résine polyester (UP) et du composite Verre/UP.
- le comportement sous fatigue par choc répété du composite verre/UP.
- les techniques de réparation optimales pour ce type de matériaux.

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des différents essais expérimentaux réalisés dans le cadre de la présente étude: l'effet de l'élévation de température sur le comportement de la résine et du composite verre/ polyester. Nous commençons tout d'abord par l'étude des propriétés thermomécaniques et thermophysiques. Nous présentons, ensuite les résultats des différentes caractérisations (physique, chimique et mécanique) de la résine et du composite, à température ambiante, soumis à différents traitements thermiques.

## IV.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par DSC a été réalisée entre 25 et 150°C, à une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous une atmosphère inerte d'azote. Le thermogramme de la résine polyester est illustré par la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Thermogrammes DSC de la résine.

Cette figure montre la présence d'un large pic exothermique dans l'intervalle 100°C-160°C. Selon J. Simitzis [47], l'aire intégrée de ce pic représente la réactivité de fonctions n'ayant pas réagi durant la post cuisson telles que la copolymérisation du styrène avec les insaturations des chaînes de polyester insaturé (continuité de la réaction de

réticulation). Cela révèle que le taux de réticulation de la résine de la présente étude n'est pas total et il s'est bien amélioré par l'augmentation en température. Ceci est bien conforme aux résultats rapportés par la littérature [47-48]. Sur la courbe de la figure IV.1 représentant le premier passage en température, on note la présence d'une transition vers 53,1°C. Il s'agit de la température de transition vitreuse  $T_g$  de la résine.

### IV.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La DMA est un essai thermomécanique qui permet d'étudier les caractéristiques viscoélastiques d'un matériau. La viscoélasticité peut être modélisée par un système ressort- amortisseur : le ressort simule la partie linéaire du comportement (la contrainte en fonction de la déformation) alors que l'amortisseur simule la partie visqueuse du comportement traduisant la vitesse de déformation.

Cette séparation entre les propriétés visqueuse et élastique est exprimée mathématiquement sous la forme d'une notation complexe :

$$E^* = E' + jE''$$

Où  $E'$  représente le module de conservation car il dépend de l'énergie restituable du matériau. Il caractérise l'énergie cumulée sous forme élastique. Alors que  $E''$  est la partie imaginaire de  $E^*$ , c'est aussi le module de perte. Il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus au comportement viscoélastique du matériau.

L'échantillon d'une dimension de 50\*10\*3 mm<sup>3</sup> est soumis à une oscillation en flexion de fréquence et amplitude constantes. Le levier mobile (appui vibrant) est animé d'un mouvement de balancier d'une amplitude de 1Hz pendant qu'on fait augmenter la température de l'échantillon de façon linéaire jusqu'à 180°C (Figure .IV.2).

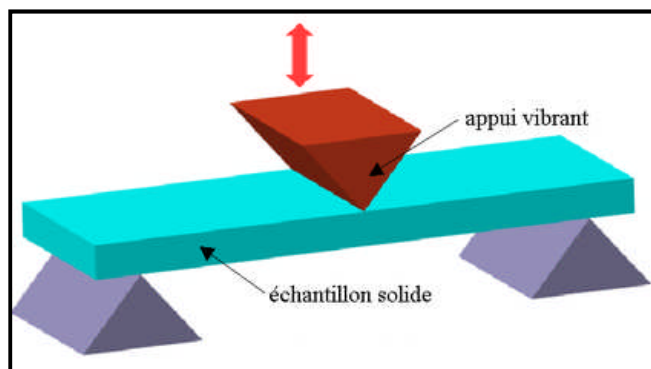
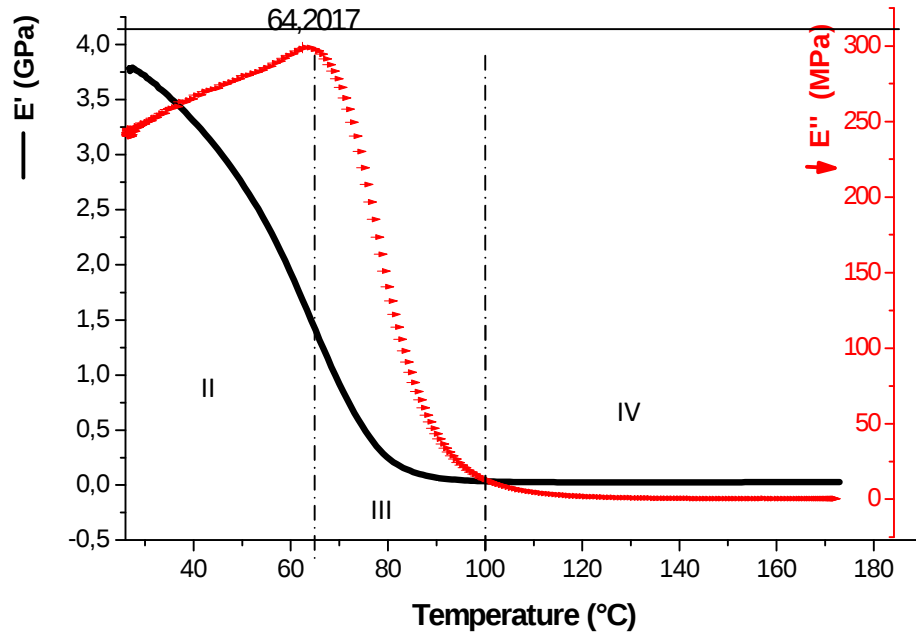
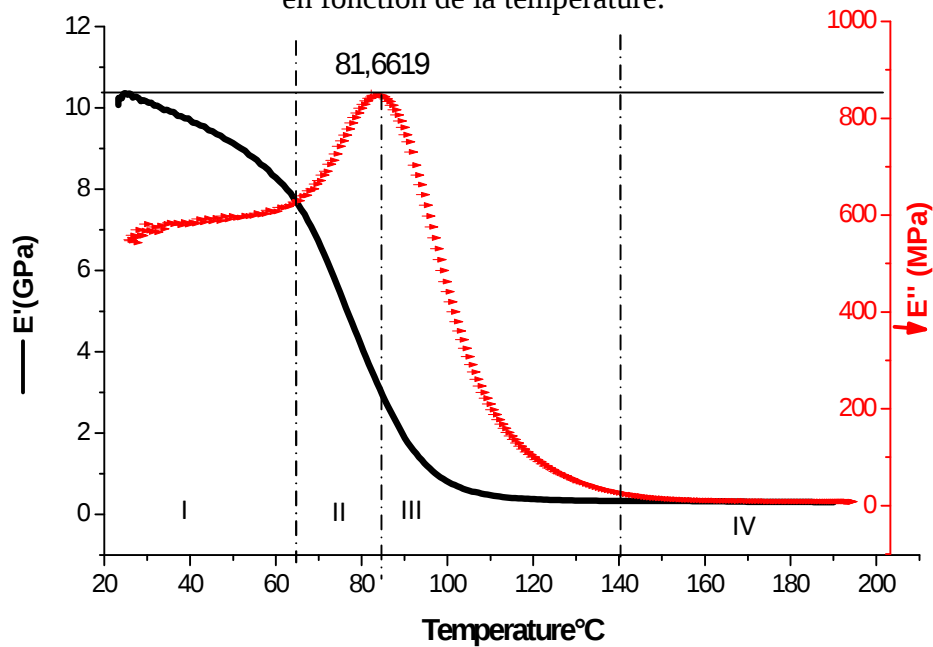


Figure IV.2. Essai de DMA en mode de flexion trois points.

L'évolution des modules  $E'$  et  $E''$  de la résine seule et du composite en fonction de la température est illustrée par les figures IV.3 et IV.4.



**Figure IV.3.** Evolution du module d'élasticité ( $E'$ ) et du module de perte ( $E''$ ) de la résine en fonction de la température.



**Figure IV. 4.** Evolution du module d'élasticité ( $E'$ ) et du module de perte ( $E''$ ) du composite en fonction de la température.

Conformément à la norme ASTM D 4065-2001 [49], le max de la courbe de  $\tan \delta$  représente la température de transition vitreuse ( $T_g$  dynamique) qui est de 64,2°C pour la résine seule et de 81,6°C pour le composite (figures IV.3 et IV.4).

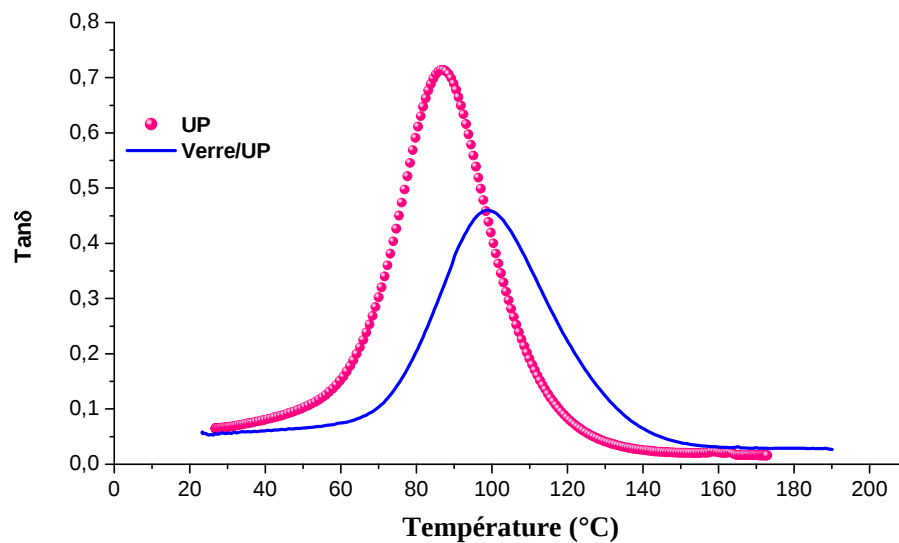
Ces figures montrent que les propriétés mécaniques de la résine seule et du composite varient fortement avec la température. Cette variation des propriétés mécaniques décrit trois (03) phases pour la résine (II, III et IV) et 04 phases pour le composite (I, II, III et IV) :

- **Phase I** : elle est spécifique au composite ( $T < 60^\circ\text{C}$ ). Nous constatons une lente diminution du module d'élasticité  $E'$  et une lente augmentation du module de perte  $E''$ .
- **Phase II** : lorsque la température augmente et ne dépasse pas la  $T_g$  ( $T < 64^\circ\text{C}$  pour la résine seule et  $60^\circ\text{C} < T < 81,6^\circ\text{C}$  pour le composite), nous constatons une chute du module d'élasticité  $E'$  et une augmentation du module de perte  $E''$ , synonyme de l'augmentation de la viscosité. L'augmentation de la viscosité peut être expliquée par l'élimination des liaisons physiques. Quant aux liaisons chimiques, elles sont conservées et elles excluent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres [3].
- **Phase III** : lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse, nous constatons une diminution lente du module  $E'$  et une chute du module de perte  $E''$ .
- **Phase IV** : au delà de 100°C pour la résine seule et 120°C pour le composite et jusqu'avant la température de décomposition, le module de conservation  $E'$  et le module de perte  $E''$  varient peu. Dans cette plage de températures, les chaînes des polymères s'enchevêtrent et les molécules, en raison de leurs longueurs et leurs flexibilités, se nouent entre elles. Cet état est appelé état caoutchoutique, avec un module d'élasticité constant de 25,2 MPa pour la résine et de 330 MPa pour le composite.

La tangente de l'angle de perte,  $\tan \delta$ , appelée aussi facteur de perte, est le rapport entre le module de perte et le module de conservation. Ce facteur est sans dimension. Il peut être utilisé pour évaluer les pertes d'énergie par rapport à l'énergie restituée, il définit

l'absorption mécanique ou le frottement interne d'un système viscoélastique. Son évolution en fonction de la température est illustrée par la figure IV.5.

Une valeur élevée de  $\tan\delta$  caractérise un matériau ayant un comportement mécanique non élastique marqué alors qu'une valeur plus faible indique un matériau ayant un comportement plus élastique. Ce facteur peut atteindre la valeur nulle pour un matériau à comportement purement élastique.



**Figure IV.5.** Variation du facteur de perte en fonction de la température.

Rappelons que le matériau de la présente étude est utilisé dans la construction des bateaux, et qu'un bateau peut évoluer dans des conditions climatiques très chaudes (une plage de températures allant jusqu'à 60°C en été) [50]. A cette température, le composite connaît une perte d'environ 18,5% de son module d'élasticité (figure IV.4), synonyme de l'augmentation de la ductilité de la résine. Cela peut retarder l'apparition de l'endommagement [50].

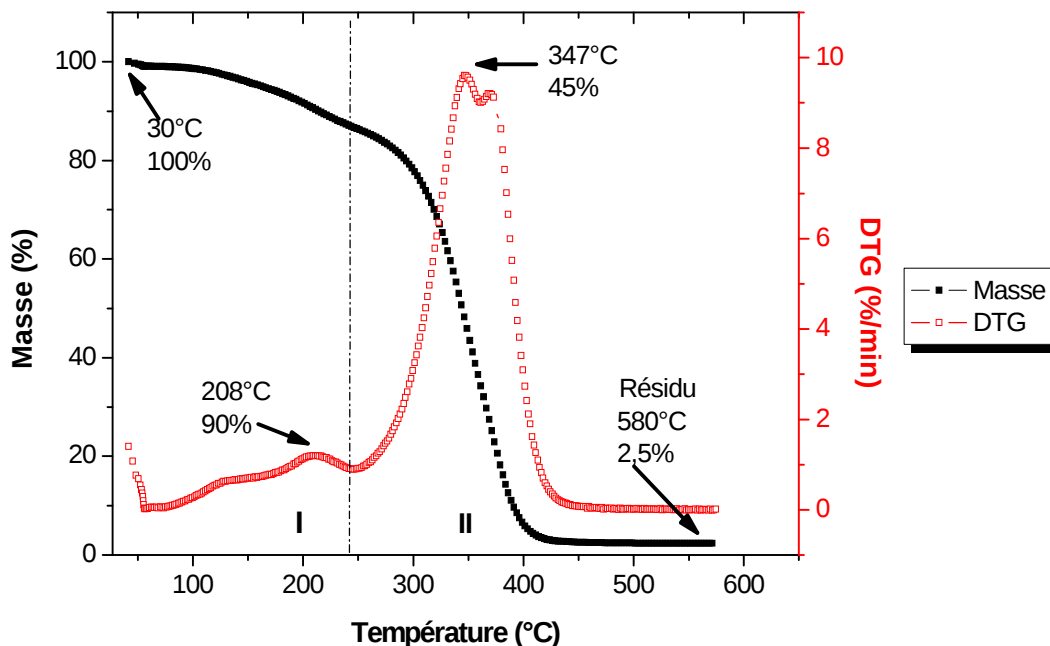
#### IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de comprendre la dégradation de la résine UP et du composite verre/ UP pendant une pyrolyse, des analyses thermogravimétriques (ATG) en conditions dynamiques et isothermes ont été réalisées.

## IV.4.1. Mesures ATG dynamiques

Dans le cas présent, les ATG ont été menées sur des échantillons ayant une masse de l'ordre de 7mg chacun. Les échantillons sont placés dans un creuset en acier inoxydable pour être testés.

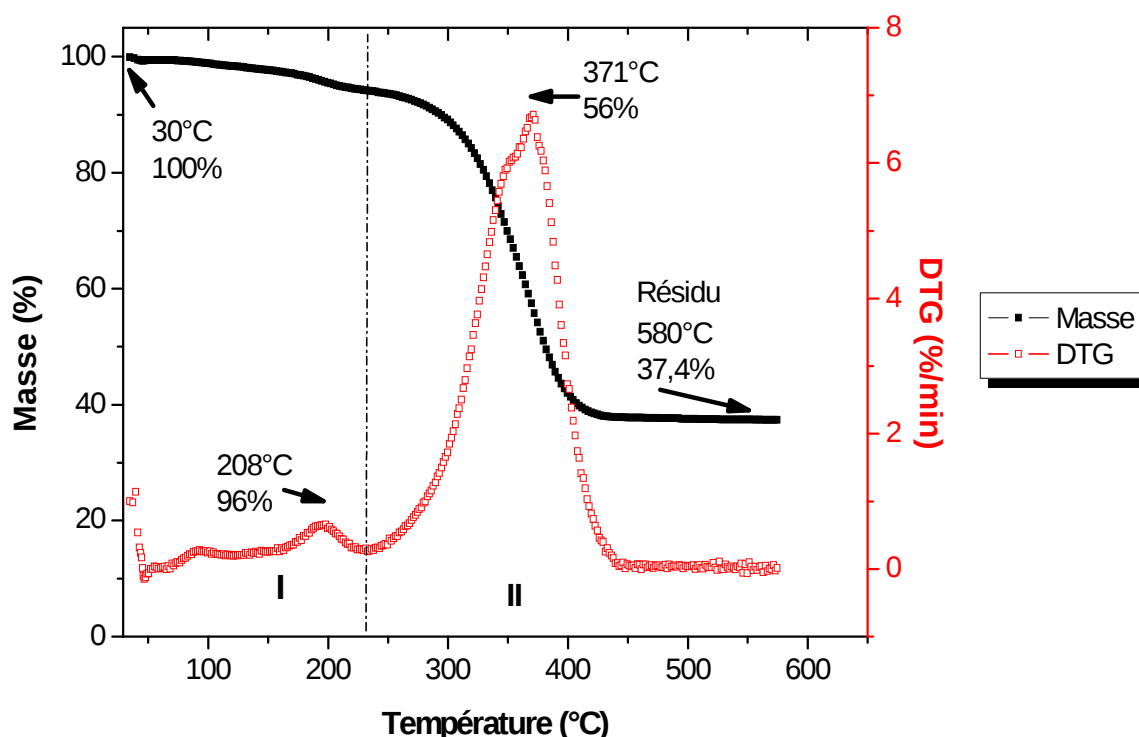
Des exemples de thermogrammes TG et DTG de ces deux matériaux résine seule et composite à 10°C/min sont illustrés par les figures IV.6 et IV.7 respectivement.



**Figure IV.6.** Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) de la résine seule en fonction de la température.

D'après les figures IV.6 et IV.7, La dégradation de la résine et du composite s'effectue en deux étapes. Pour la résine, la première étape se produit entre 100°C- 240°C. Quant à la deuxième étape, elle se produit entre 250°C- 440°C où la résine perd environ 97% de son poids initial à 440°C.

En revanche, pour le cas du composite, la première étape se produit entre 160°C- 240°C. La deuxième étape, elle, se produit entre 240°C- 450°C. Le composite perd alors environ 57% de son poids initial à 450°C.



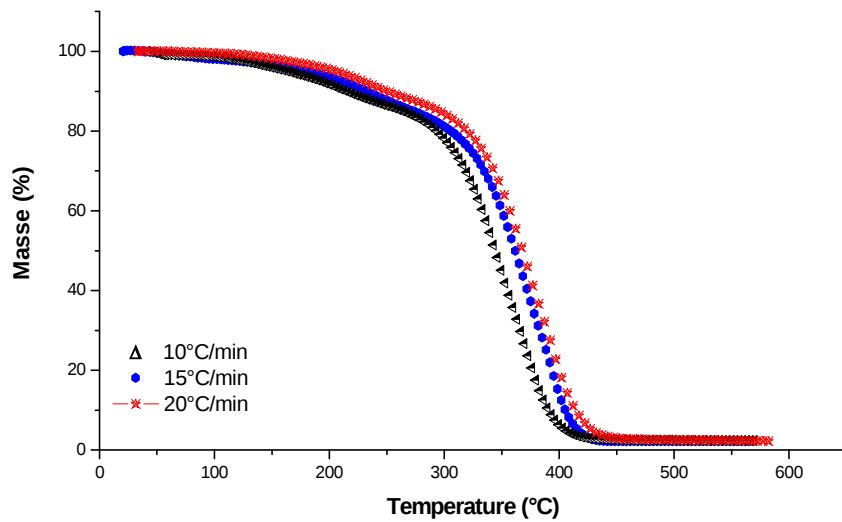
**Figure IV.7.** Evolution de la masse et de la dérivée première de la masse (DTG) du composite en fonction de la température.

Ce résultat est similaire à celui rapporté dans la littérature [18, 19, 51]. Kandare [19] note que la première étape est attribuée à la perte d'eau par le phénomène de déshydratation. Lors de la deuxième étape, elle est attribuée à la rupture statistique des chaînes du polyester et du polystyrène pour former de l'anhydride phtalique, styrène, CO, CO<sub>2</sub>, benzène...etc.

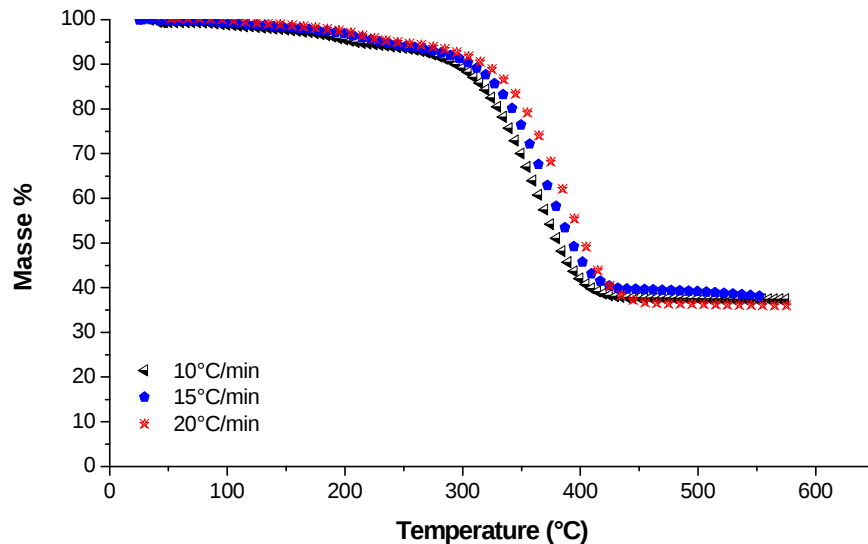
#### IV 4.1.1. Influence de la vitesse de chauffe

Les ATG ont été menées à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 20°C/min sous argon. Les thermogrammes de la résine et du composite sont représentés dans les figures IV.8 et IV.9 respectivement.

D'après ces figures, nous remarquons un décalage des thermogrammes vers les basses températures au fur et à mesure que la vitesse de chauffe diminue. Ce phénomène est très observé dans la littérature [25, 50].



**Figure IV.8.** Evolution de la masse de la résine seule par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe



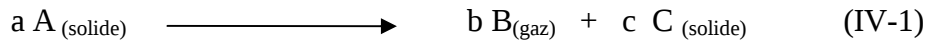
**Figure IV.9.** Evolution de la masse du composite par rapport à la température pour différentes vitesses de chauffe.

Lorsque la vitesse de chauffe diminue, même si le flux de chaleur est faible, le temps de séjour est trop élevé pour que l'échantillon emmagasine assez d'énergie pour réagir vite et rompre les liaisons chimiques.

### IV.4.2. Estimation des paramètres cinétiques

La réaction de dégradation est thermiquement activée et la décomposition débute lorsque le polymère atteint une énergie suffisante pour surmonter la barrière d'énergie potentielle empêchant la décomposition.

Du point de vue cinétique, la décomposition thermique relève des réactions des systèmes solide/ gaz obéissant au schéma réactionnel suivant :



En analyse thermogravimétrique, l'évolution de la réaction par son degré d'avancement où le degré de transformation  $\alpha$  est défini comme suit :

$$\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_{\infty}) \quad (IV-2)$$

Où :  $m_0$ ,  $m_t$  et  $m_{\infty}$  représentent respectivement la masse initiale, la masse à l'instant  $t$  et la masse à la fin de la réaction.

Toutes les informations de la cinétique de la dégradation thermique peuvent être extraites des expériences thermogravimétriques en régime dynamique au moyen de plusieurs méthodes. D'une manière générale, l'expression de la vitesse peut être modélisée de la façon suivante :

$$- \frac{dm}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad (IV-3)$$

Où  $k$  est la constante de vitesse qui ne dépend que de la température, alors que  $f(\alpha)$  est une fonction du degré d'avancement avec :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (IV-4)$$

Où  $n$  représente l'ordre de la réaction.

Dans le cas où  $k$  obéit à la loi d'Arrhenius, nous avons :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (IV-5)$$

Avec  $A$  le facteur de fréquence dit aussi facteur pré-exponentiel,  $T$  la température absolue,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction. Remplaçons (IV-4) et (IV-5) dans (IV-3); l'expression (IV-3) devient alors :

$$- \frac{dm}{dt} = A (1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (IV-6)$$

Soit  $\beta = \frac{dT}{dt}$  la vitesse de chauffe, alors si la température du système change

linéairement en fonction du temps, la variation du degré de conversion peut être analysée comme une fonction de température.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \quad (\text{IV-7})$$

En substituant (IV-7) dans (IV-6) nous obtenons :

$$\frac{d\alpha}{dT} = - \frac{A}{T^n} (1 - \alpha)^n \quad (\text{IV-8})$$

L'équation (8) est l'expression fondamentale pour calculer les constantes cinétiques

Comme il n'existe pas de méthode unique pour déterminer les paramètres cinétiques, plusieurs méthodes sont généralement employées. Dans notre cas, la méthode utilisée est celle de Kissinger [50, 52-53].

### • Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la vitesse de réaction passe par un maximum avant de décroître quand l'ensemble du réactif est consommé. L'expression proposée par Kissinger est donnée par l'équation :

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_m^n} \right) = \left\{ \ln \left( \frac{A}{T_m^n} \right) + n \left[ (1 - \alpha_m)^n \right] \right\} - \frac{E_a}{R T_m} \quad (\text{IV-9})$$

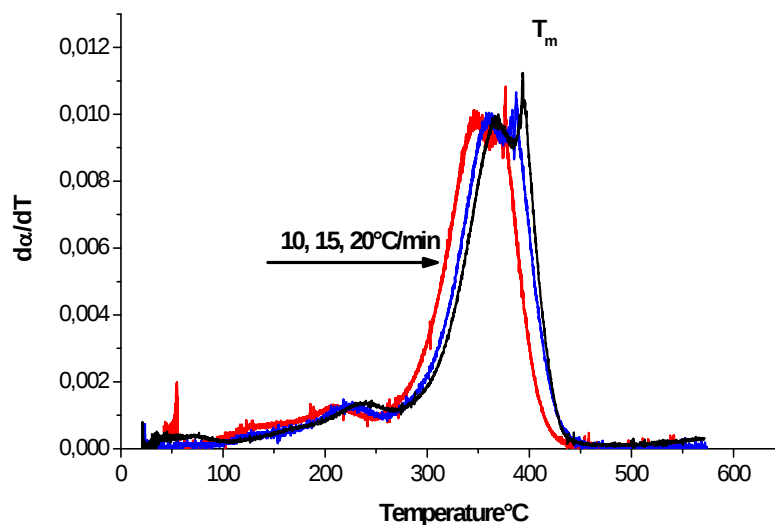
Où  $\beta$  est la vitesse de chauffe,  $T_m$  et  $\alpha_m$  sont respectivement la température absolue et le degré d'avancement,  $A$  est le facteur pré exponentiel et  $n$  est l'ordre de la réaction. Kissinger suppose que le produit  $n(1 - \alpha_m)^{n-1}$  est indépendant de la vitesse de chauffe  $\beta$ .

$$\frac{\ln(\beta/T_m^n)}{(1/T_m)} = - \frac{E_a}{R} \quad (\text{IV-10})$$

L'évolution de  $-\ln(\beta/T_m^n)$  en fonction de  $1/T_m$  est linéaire avec une pente  $E_a/R$  de l'équation (IV-10). Dans ce qui suit, nous considérons que la réaction est d'ordre 1.

#### IV.4.2.1. Résine seule

Tout d'abord, il faut représenter l'évolution de  $\ln(\beta/T_m)$  en fonction de la température, Figure IV.10, pour déterminer la température maximale  $T_m$ .

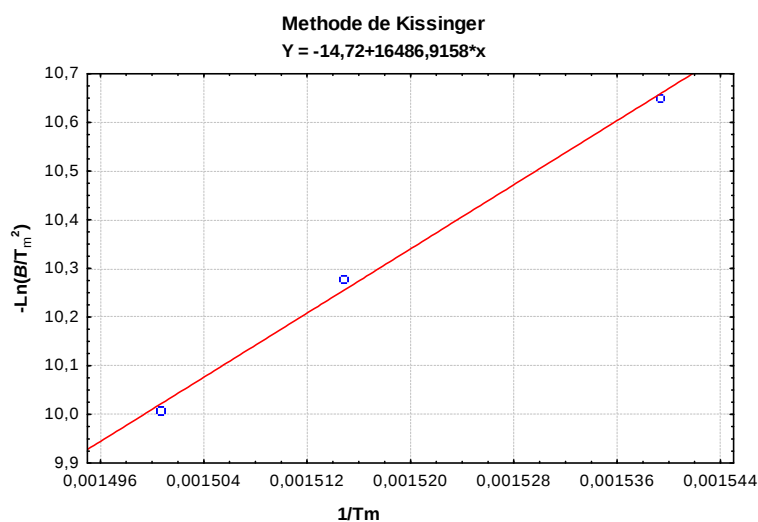


**Figure IV.10.** Courbe  $da/dT$  en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.

| $\beta$ (°C/min) | 10    | 15    | 20    |
|------------------|-------|-------|-------|
| $T_m$ (°C)       | 376,6 | 387,2 | 393,4 |

**Tableau IV.1.** Températures maximales  $T_m$  à différentes vitesses de chauffe.

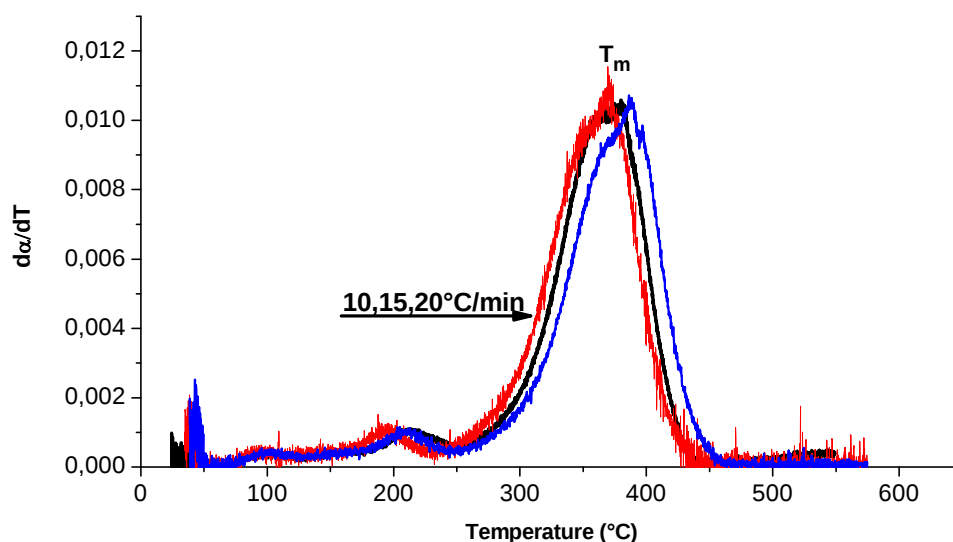
Les valeurs de  $T_m$  pour différentes vitesses de chauffe sont représentées dans le tableau IV.1. Ce qui permettra de tracer  $-\ln(\beta/T_m^2)$  en fonction de  $1/T_m$ . Le résultat est une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation. Dans notre cas, la courbe est illustrée par la figure. IV.11 avec une énergie d'activation de 137,07 KJ/mol.



**Figure IV.11.** Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.

#### IV.4.2.2. Matériau composite

L'évolution de  $d\alpha/dT$  en fonction de la température est illustrée par la figure IV.12. Ces courbes nous ont permis de déterminer les valeurs de  $T_m$  pour différentes vitesses de chauffe. (Tableau IV.2).

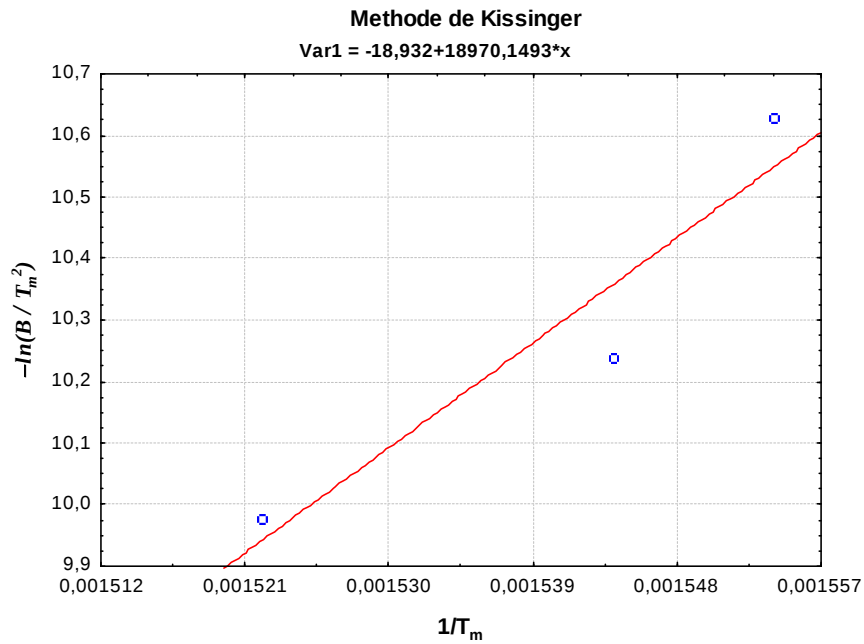


**Figure IV.12.** Courbe  $d\alpha/dT$  en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.

**Tableau IV.2.** Températures maximale  $T_m$  à différentes vitesses de chauffe.

| $\beta$ (°C/min) | 10     | 15  | 20     |
|------------------|--------|-----|--------|
| $T_m$ (°C)       | 371,17 | 380 | 387,11 |

En traçant  $-\ln(\beta/T_m^2)$  en fonction de  $1/T_m$ , nous obtenons une droite dont la pente peut nous conduire à l'énergie d'activation (figure IV.13). L'énergie d'activation du composite est de 157,2 KJ/mol.



**Figure IV.13.** Calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de Kissinger.

### IV.4.2.3. Discussion

La méthode de Kissinger utilise différentes courbes de TGA à différentes vitesses de chauffe. Les résultats obtenus montrent que pour la résine, l'énergie d'activation est de 137,02 KJ/mol. Pour ce qui est du composite, l'énergie d'activation est de 157,2 KJ/mol.

Cependant, il est difficile de comparer ces valeurs obtenues pour l'énergie d'activation ( ) avec celles de la littérature, car il s'agit d'un phénomène de dégradation qui est très différent d'un UP à l'autre, et dépend du mode de fabrication et des réactifs utilisés.

Shih [54] avait estimé l'énergie d'activation à 50-60 kJ/mol pour la résine seule en utilisant la méthode de Coats & Redfern. Quant à Yu Bai [50], il a rapporté des paramètres cinétiques de valeurs proches de celles obtenues dans la présente étude. Il a obtenu une énergie d'activation de 163,4 kJ/mol pour l'ensemble de la dégradation du composite par la méthode de Kissinger.

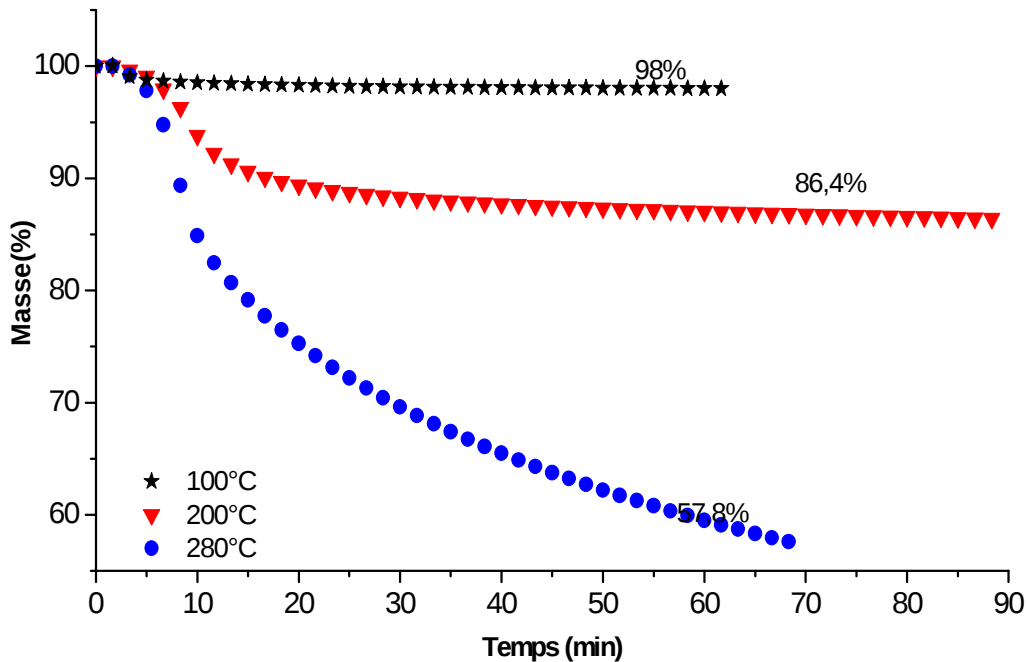
### IV.4.3. Mesures ATG isothermes

Le travail de Dyakonov [16] a confirmé l'importance du couplage de la température d'exposition et du temps de traitement sur les propriétés physiques du matériau polymère.

L'évolution de la masse de la résine UP en fonction de la durée de l'exposition sous argon à des températures 100°C, 200°C et 280°C est illustrée par la figure IV.14. Les ATG

isothermes ont été réalisées par une montée rapide en température de chauffe (30°C/min) puis une isotherme d'une heure à la température voulue.

Si pour une exposition à 100°C, la perte de masse n'est pas importante (environ 2%), il n'en est pas de même pour une exposition à des températures de 200°C et 280°C, car la dégradation thermique paraît évidente puisqu'elle conduit à une perte de masse de 15% à 200°C et de 43% à 280°C.



**Figure .IV.14.** Evolution de la masse en fonction du temps d'exposition.

Cette figure (IV.14) montre aussi, qu'à 280°C, la cinétique de dégradation n'a pas atteint son palier, même après une heure d'essai. Ces observations montrent que la durée du traitement est un paramètre important et que les réactions chimiques pourraient être poursuivies sur de longues durées.

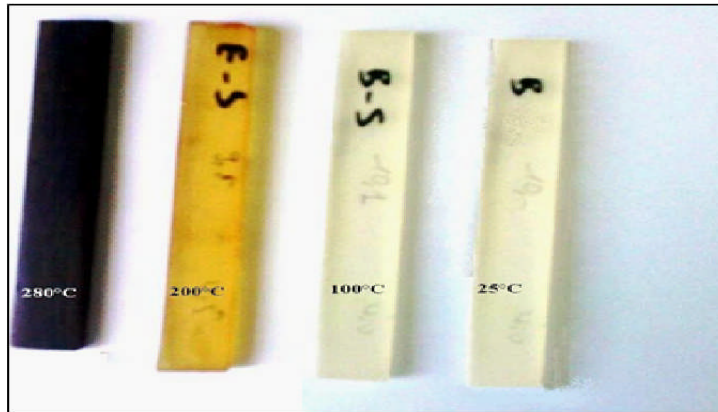
### IV.5. Caractérisation après chauffage

Nous allons nous intéresser, dans la suite de notre travail, à la caractérisation du matériau après l'avoir chauffé à différentes températures pendant une heure.

#### IV.5.1. Observation visuelle

De simples observations visuelles ont permis de constater un changement dans l'aspect extérieur des échantillons chauffés à 200°C et 280°C. En effet ces échantillons, de couleur

vert clair translucide, connaissent un changement progressif de couleur jusqu'à devenir jaune à 200°C et noir à 280°C, figures IV.15 et IV.16. La couleur noire est le résultat de la combustion de la résine. Ce changement de couleur traduit certainement une dégradation d'origine thermique de la résine.



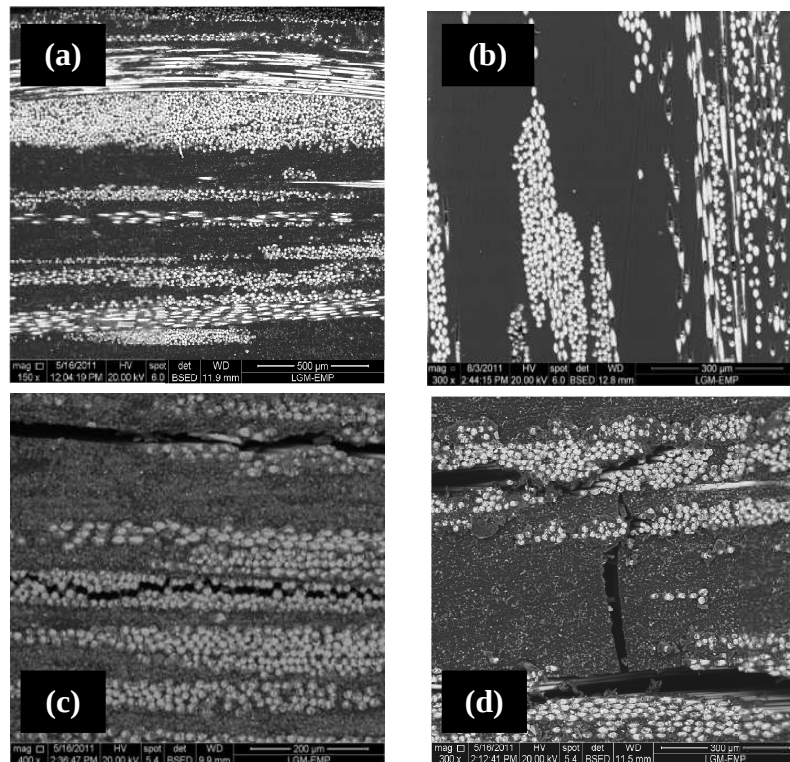
**Figure IV.15.** Evolution de la couleur des éprouvettes de résine en fonction du traitement thermique.



**Figure IV.16.** Evolution de la couleur des éprouvettes du composite en fonction du traitement thermique.

### IV.5.2. Observation microscopique

Les échantillons soumis aux différentes températures de chauffe ont été également observés au microscope électronique à balayage (MEB), des images sont illustrées par la figure IV.17.



**Figure IV.17.** Microphotographie du composite verre/UP: (a) vierge, (b), (c) et (d) chauffé à 100°C, 200°C et 280°C respectivement.

Ces observations au MEB montrent que, pour des températures de chauffe inférieures ou égales à 100°C, aucun endommagement n'est apparent. Par contre, les échantillons chauffés à 200°C connaissent une dégradation de l'interface fibres/matrice (fissuration), Figure IV.17-c. Cette fissuration s'accroît avec l'augmentation de la température et engendre un délaminage entre les plis pour une température de 280°C, Figure IV.17-d.

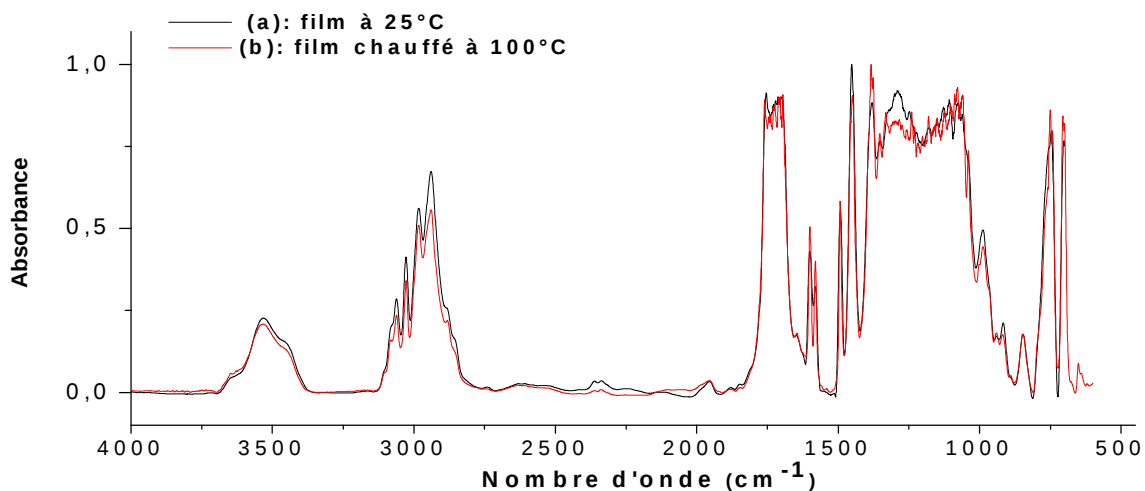
### IV.5.3. Caractérisation chimique de la matrice

Des films ont été chauffés à 100°C, 200°C et 280°C pendant une heure, puis analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres d'absorption obtenus sont illustrés par les Figures IV.18, IV.19 et IV.20.

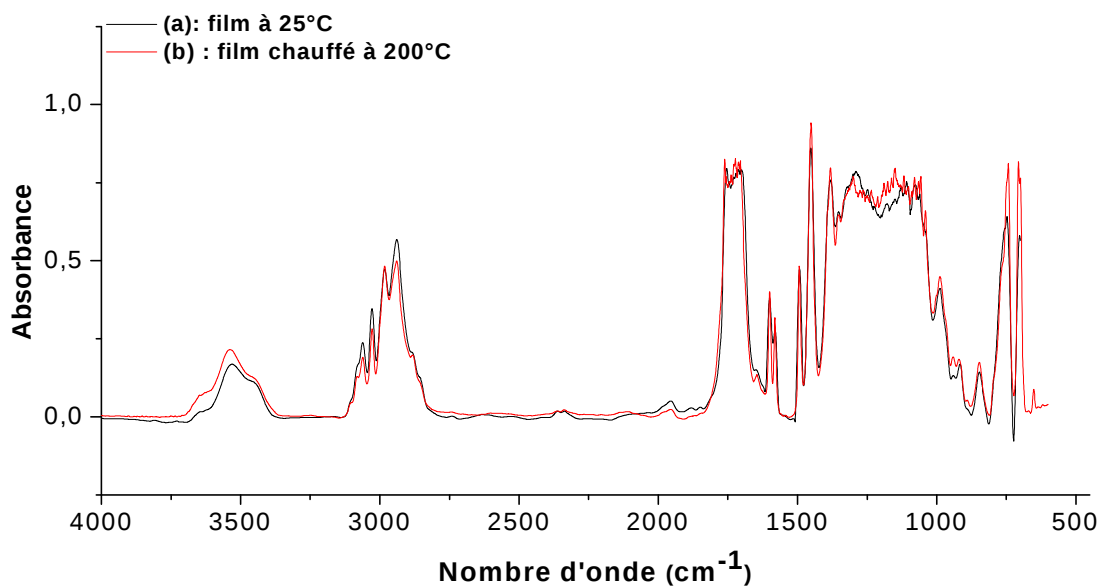
L'interprétation des différents spectres obtenus sera faite par comparaison avec celui du film polyester n'ayant subi aucun traitement thermique :

- Aucun changement n'a été observé sur le film traité à 100°C.
- A partir du spectre relatif au film chauffé à 200°C, on relève une augmentation de l'intensité de la bande de vibration correspondant aux OH libres, située autour de 3680

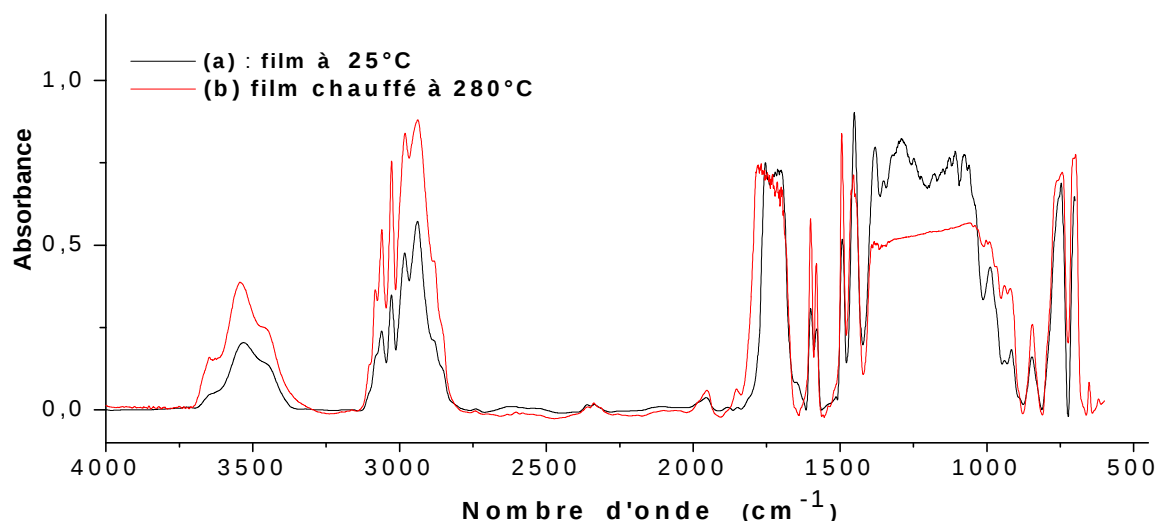
$\text{cm}^{-1}$ . Cette évolution est probablement due à l'évaporation des molécules d'eau piégées dans la structure de la résine [19].



**Figure IV.18.** Comparaison des spectres infrarouge: **(a)** à température ambiante et **(b)** film chauffé à 100°C.



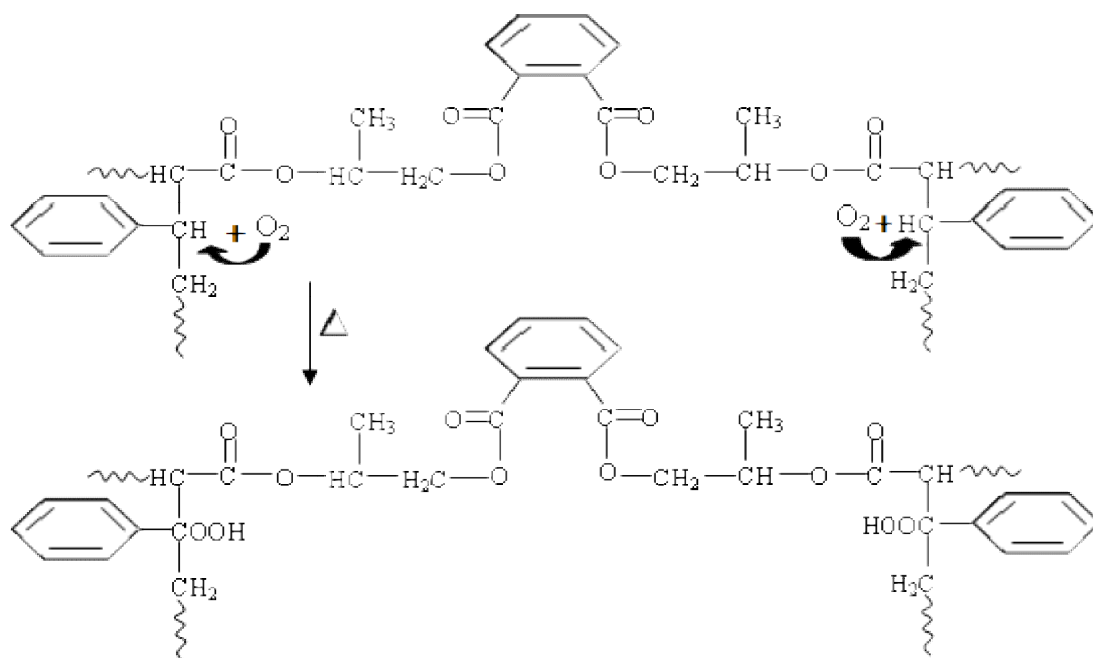
**Figure IV.19.** Comparaison des spectres infrarouge: **(a)** à température ambiante et **(b)** film chauffé à 200°C.



**Figure IV.20.** Comparaison des spectres infrarouge: **(a)** à température ambiante et **(b)** film chauffé à 280°C.

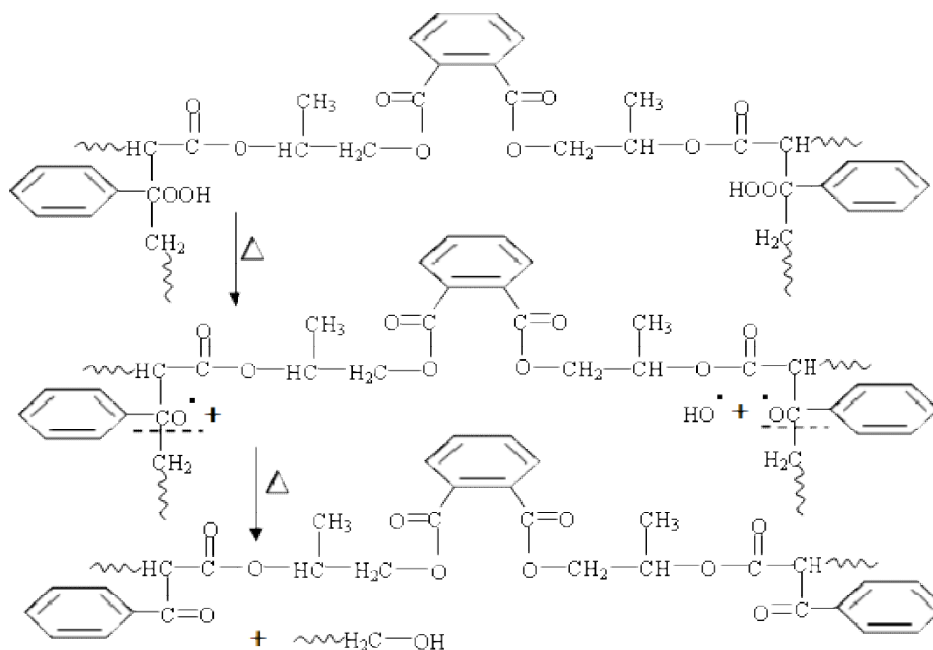
- Le spectre relatif au film chauffé à 280°C montre qu'il y'a une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux fonctions alcool entre 3400  $\text{cm}^{-1}$  et 3600  $\text{cm}^{-1}$  et la fonction acide entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 3060  $\text{cm}^{-1}$ . On relève également la diminution de l'intensité des bandes de vibration d'élongation du groupement C-O de la fonction ester et une augmentation de l'intensité des bandes de vibration correspondant aux cycles aromatiques entre 1650  $\text{cm}^{-1}$  et 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

Plusieurs mécanismes de dégradation thermique de la résine ont été proposés dans la littérature [51, 55-56]. Le mécanisme proposé par Anderson et Freeman [55] est représenté dans la figure IV.21. Cette réaction est considérée comme prédominante lors de la dégradation thermo-oxydante. L'oxygène attaque le groupement styryl et forme le groupement hydroperoxyde, cela pourrait donc expliquer la croissance des bandes de vibration correspondant à la fonction acide observées entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 3060  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.20).



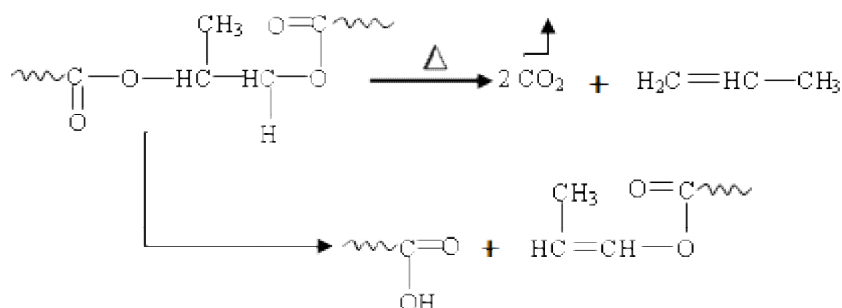
**Figure IV.21.** Mécanisme de formation des groupements hydroperoxydes lors de la dégradation thermo-oxydante de la résine [55].

Ces mêmes auteurs ont supposé que les groupements hydroperoxydes formés, peuvent se décomposer à leur tour pour former l'hydroxyester selon la figure IV.22. Cela pourrait expliquer l'augmentation en intensité des bandes de vibration correspondant à la fonction alcool.



**Figure IV.22.** Mécanisme de la décomposition Thermo-oxydante de la résine [55].

Un autre mécanisme proposé par Anderson et Freeman [55] est représenté dans la figure IV.23 pourrait expliquer la diminution en intensité de la bande de vibration d'élongation du groupement (C-O) de la fonction ester (Figure IV-20). Sous l'effet de la chaleur, il se forme soit du dioxyde de carbone et propylène soit de l'acide carboxylique.



**Figure IV.23.** Mécanisme de décomposition thermique de la résine [55].

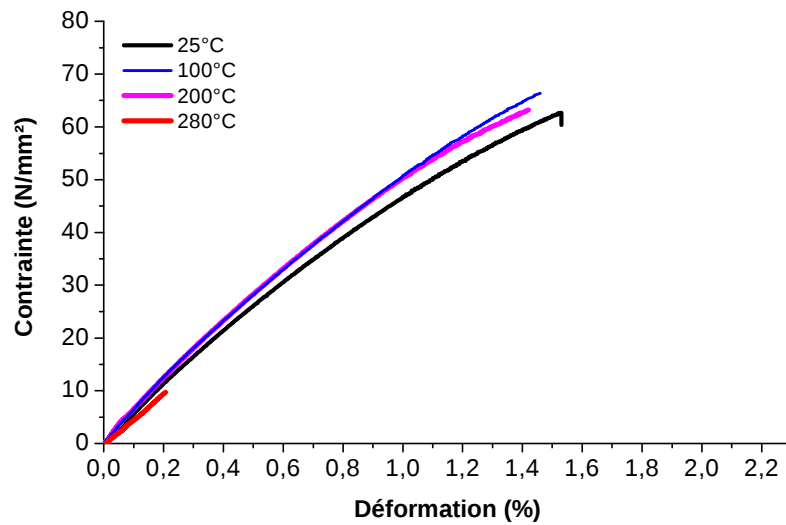
### IV.5.5. Influence sur les propriétés mécaniques

Nous rappelons que les essais mécaniques envisagés dans cette étude sont effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2 mm/ min. Avant chaque essai, les éprouvettes sont sorties de l'étuve et on les laisse refroidir à température ambiante.

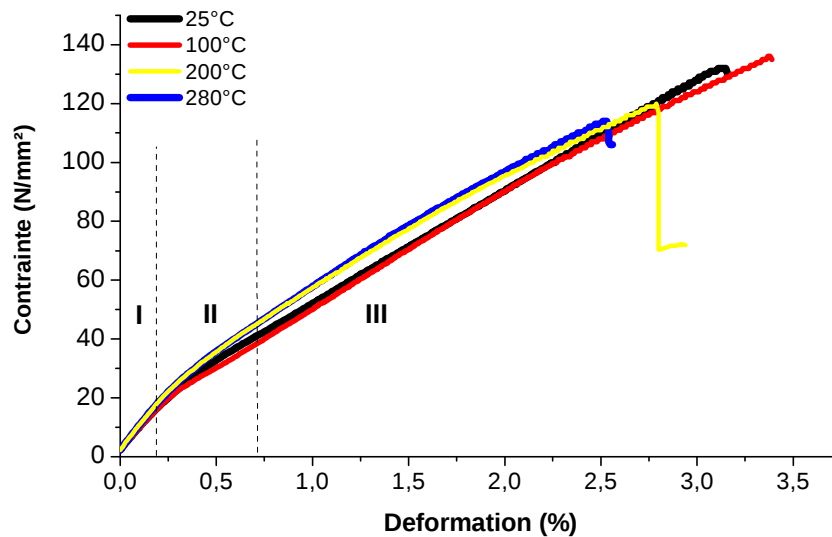
#### IV.5.5.1. Evolution des propriétés en traction

Le comportement en traction de la résine seule et du composite avant et après exposition thermique est représenté par les figures IV.24 et IV.25.

La figure IV.24 montre que les courbes contrainte-déformation de la résine seule non-exposé thermiquement et exposé à 100°C et à 200°C ont la même évolution. Elles traduisent tout un comportement linéaire en début de sollicitation puis une certaine non-linéarité par la suite. Hormis la courbe de comportement relative à 280°C qui traduit un comportement linéaire fragile (aucune non linéarité), les autres courbes présentent des domaines non linéaires plus larges que celui du domaine linéaire.



**Figure IV.24.** Courbes contrainte-déformation de la résine



**Figure IV.25.** Courbes contrainte-déformation du matériau composite.

Quant à la figure IV.25, elle illustre le comportement des éprouvettes du composite non exposé et exposé à 100°C, 200°C et 280°C. Les courbes traduisent un même comportement qu'on peut décomposer en trois phases: deux phases linéaires (I et III) en début et fin de sollicitation intercalées d'une phase non linéaire (II). La phase I traduit un comportement monolithique de toute la section du composite. Quant à la phase II, elle traduit l'endommagement des plis mats. En fin de la phase II, les plis mats ne contribuent plus dans la résistance et seul le pli roving résiste à l'effort. Le comportement du roving (linéaire) est illustré par la phase III.

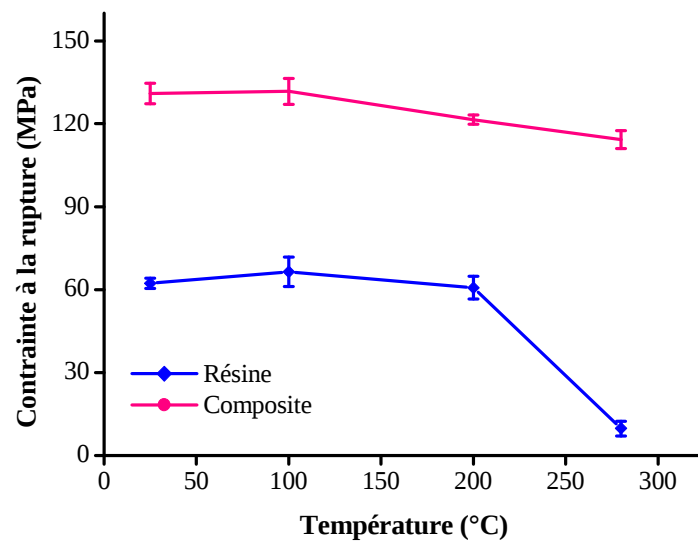
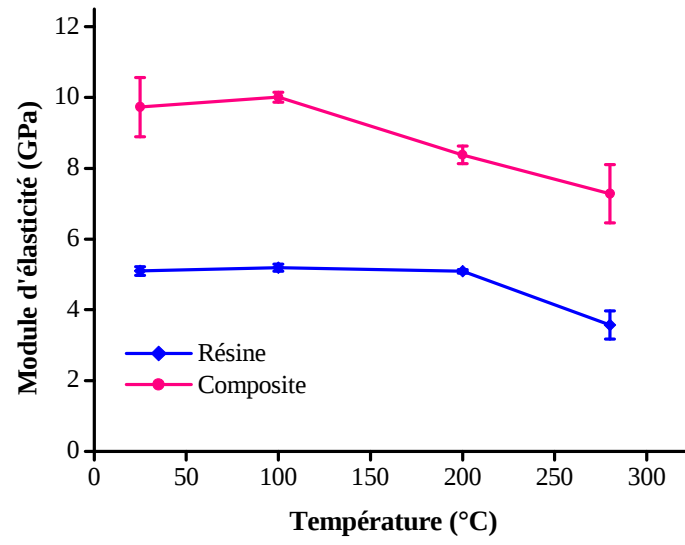
Ces courbes de comportement ont été utilisées pour la détermination des caractéristiques mécaniques de la résine et du composite vieillis. Le tableau IV.8 regroupe les valeurs du module d'élasticité  $E$ , de la contrainte à la rupture  $\sigma_R$  et de la déformation à la rupture  $\varepsilon_R$ . L'évolution de ces caractéristiques mécaniques en fonction de la température d'exposition est illustrée par la figure IV.26.

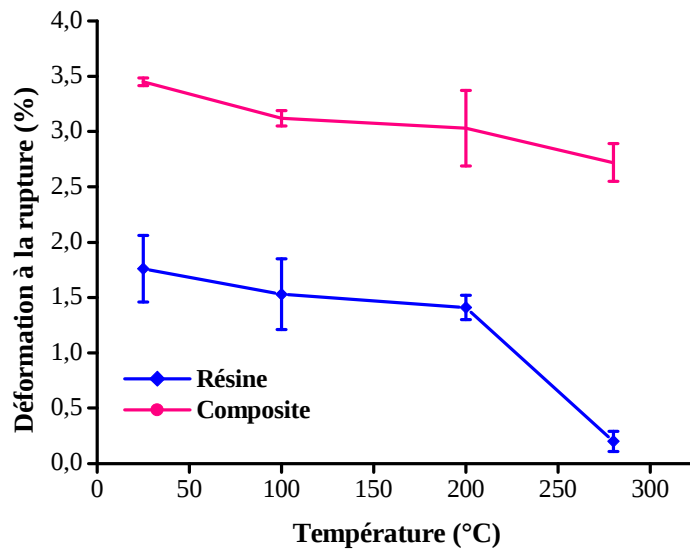
**Tableau IV.3.** Résultats de la traction

|                  | T (°C) | E (GPa)     | $\sigma_R$ (MPa) | $\varepsilon_R$ (%) |
|------------------|--------|-------------|------------------|---------------------|
| <b>Résine</b>    | 25     | 5,1 ± 0,12  | 62,26 ± 1,81     | 1,76 ± 0,3          |
|                  | 100    | 5,19 ± 0,1  | 66,45 ± 5,25     | 1,53 ± 0,32         |
|                  | 200    | 5,09 ± 0,05 | 64,7 ± 4,11      | 1,41 ± 0,11         |
|                  | 280    | 3,57 ± 0,4  | 9,76 ± 2,65      | 0,2 ± 0,09          |
| <b>Composite</b> | 25     | 9,73 ± 0,84 | 130,93±3,7       | 3,45± 0,034         |
|                  | 100    | 10,01±0,14  | 131,75±4,71      | 3,12±0,07           |
|                  | 200    | 8,38±0,25   | 121,51±1,7       | 3,03±0,34           |
|                  | 280    | 7,28±0,82   | 114,29±3,2       | 2,72±0,17           |

La figure IV.26 montre une légère augmentation de la contrainte à la rupture de la résine de 6% à 100°C et 3,9% à 200°C. Pour les mêmes températures (100°C et 200°C), la déformation à la rupture connaît une diminution de 10% et 38% respectivement. Pour les températures supérieures à 200°, ces deux caractéristiques, à savoir la résistance et la déformation à la rupture, enregistrent une chute qui atteint 84% pour la contrainte et 60% pour la déformation à la rupture à une température de 280°C. En revanche, le module d'élasticité paraît moins affecté que les deux paramètres précédents pour les températures 100°C et 200°C. Par contre, il connaît une diminution de l'ordre de 30% à 280°C.

## Résultats de la sollicitation thermique



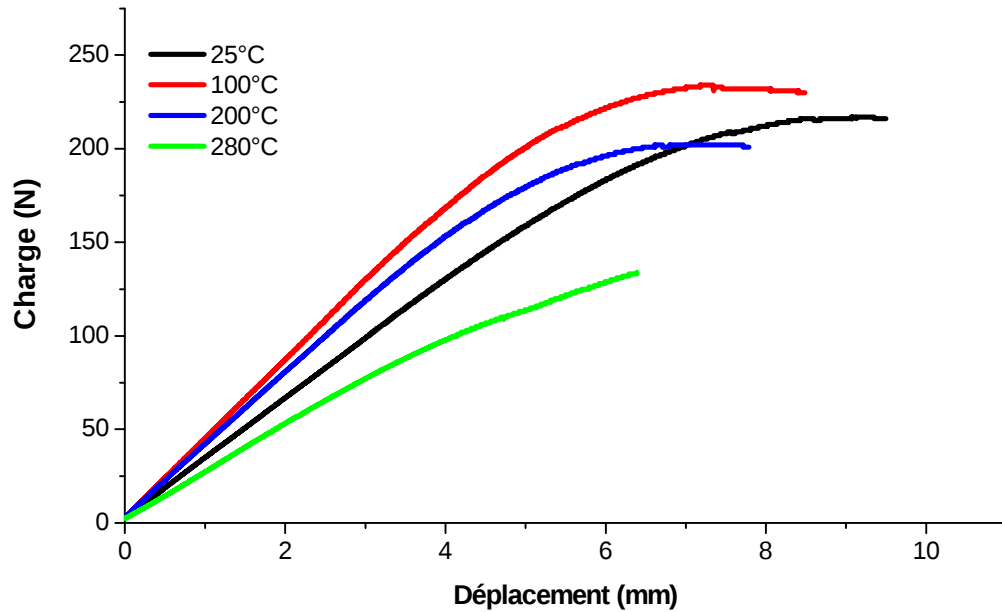


**Figure. IV.26.** Evolution des propriétés mécaniques en traction.

Pour ce qui est de l'évolution des caractéristiques mécaniques du composite, cette même figure IV.26 montre que pour une température de chauffe de 100°C, la contrainte à la rupture est la même qu'à la température ambiante. Par contre, elle connaît une diminution de 12,5 % et 21,5 % pour des températures de 200°C et 280°C respectivement. Quant à la déformation à la rupture, elle montre une baisse progressive avec l'augmentation de la température. Cette baisse atteint 25% à 280°C. Par ailleurs, le module d'élasticité connaît une légère augmentation de 3% à 100°C puis une diminution progressive qui atteint 25% à 280°C.

#### IV.5.5.2. Evolution des propriétés en flexion trois points

Le comportement en flexion trois points de la résine seule avant et après chauffage est illustré par la figure IV.27, il connaît deux phases, linéaire en début de sollicitation puis non-linéaire en s'approchant de la rupture.



**Figure. IV.27.** Courbes charge-déplacement de la résine seule.

Ces courbes de comportement nous ont permis de déterminer les valeurs de la charge à la rupture, du déplacement à la rupture et du module d'élasticité. Ces valeurs sont résumées dans le tableau IV.4. Leurs évolutions sont illustrées par la figure IV.28. Il faut remarquer que les allures générales des courbes d'évolution de la charge à la rupture, du déplacement à la rupture et du module d'élasticité en flexion de la résine sont pratiquement similaires à celles observées en traction.

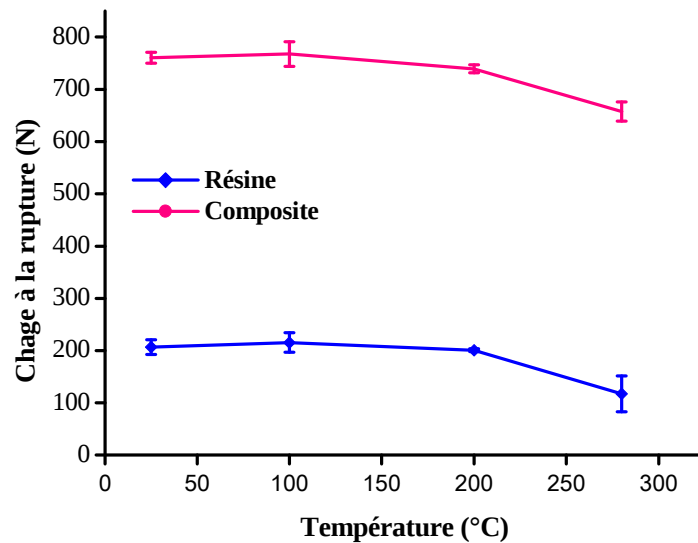
**Tableau IV.4.** Caractéristiques mécaniques sous flexion trois points

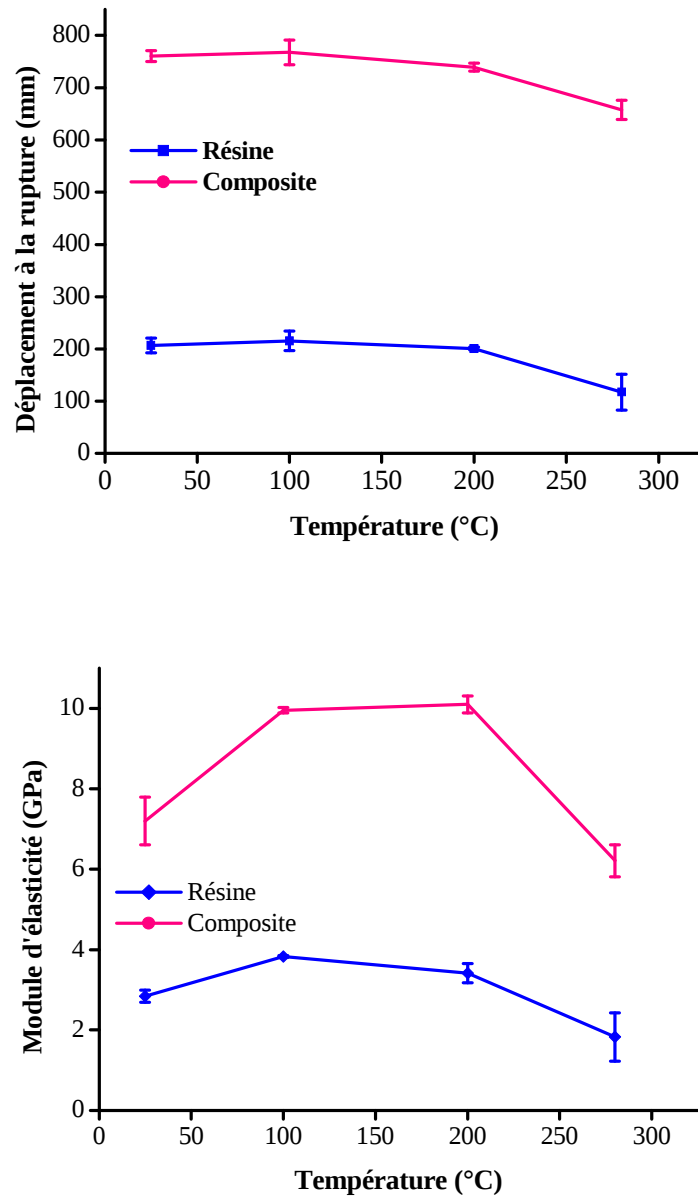
|        | T<br>(°C) | Charge de rupture<br>(N) | Déplacement de rupture<br>(mm) | Module d'élasticité<br>(MPa) |
|--------|-----------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Résine | 25        | 206,68 ± 14,14           | 9,34 ± 0,17                    | (2,84±0,15).10 <sup>3</sup>  |
|        | 100       | 215,39 ± 18,63           | 7,75 ± 0,45                    | (3,83±0,021).10 <sup>3</sup> |
|        | 200       | 200,56 ± 2,65            | 7,27 ± 0,07                    | (3,41±0,24).10 <sup>3</sup>  |
|        | 280       | 117,32 ± 34,6            | 5,40 ± 1,2                     | (1,83±0,6).10 <sup>3</sup>   |

## Résultats de la sollicitation thermique

|                  | T<br>(°C) | Charge à la rupture<br>(N) | Déplacement à la<br>rupture (mm) | Module d'élasticité<br>(MPa) |
|------------------|-----------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| <b>Composite</b> | 25        | 760,36 ± 10,2              | 7,5 ± 0,2                        | (7,2±0,59).10 <sup>3</sup>   |
|                  | 100       | 767,54 ± 23,6              | 7,3 ± 0,27                       | (9,95±0,07).10 <sup>3</sup>  |
|                  | 200       | 739,25± 7,55               | 6,22 ± 0,38                      | (10,1±0,21).10 <sup>3</sup>  |
|                  | 280       | 657,73± 18,37              | 5,88± 0,035                      | (6,21±0,40).10 <sup>3</sup>  |

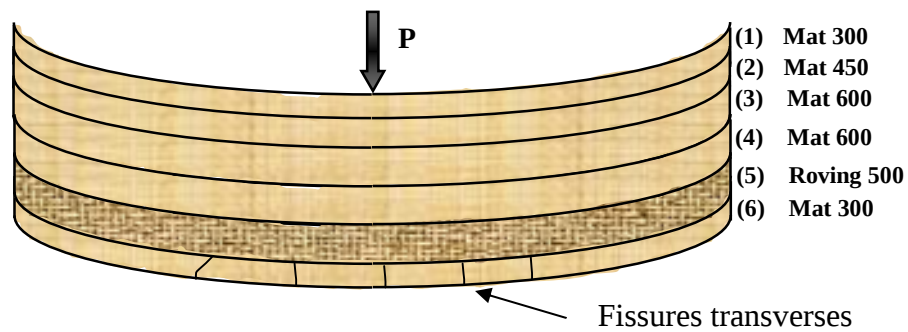
La figure IV.28 montre que la charge à la rupture connaît une faible variation (augmentation) pour des températures inférieures à 200°C puis elle diminue de 43% à 280°C. Par contre, le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation de la température. La diminution du déplacement à la rupture atteint 31,2% à 280°C. Quant au module d'élasticité de la résine, il montre une augmentation de 34,8% à 100°C et 20% à 200°C puis il diminue de 35% à 280°C.





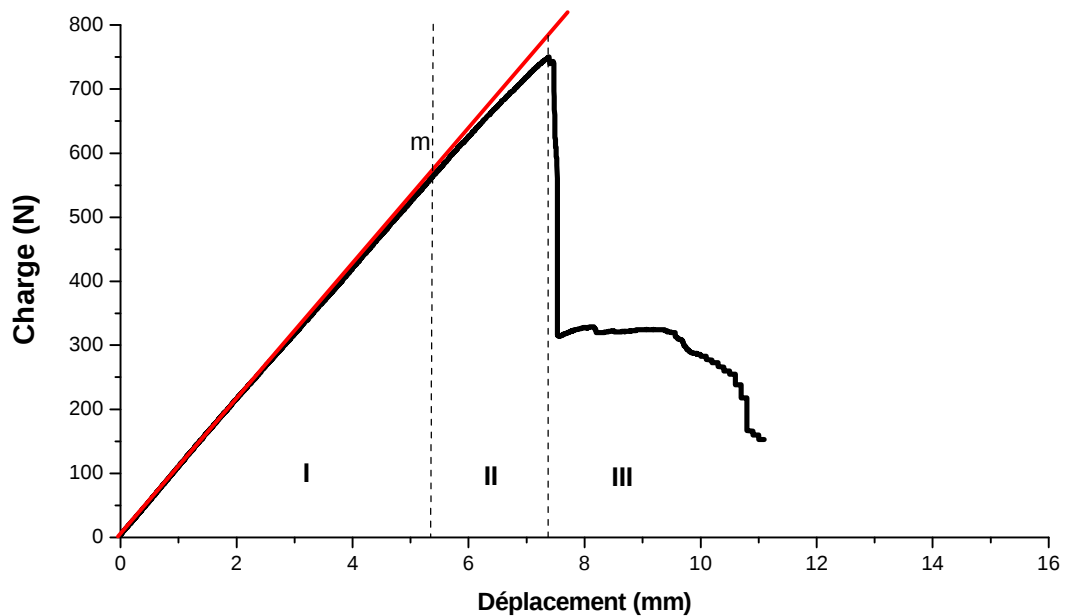
**Figure IV.28.** Evolution des caractéristiques mécaniques sous flexion trois points.

Pour ce qui est du matériau composite sous flexion trois points, nous présentons ci-dessous par la figure IV.29 un schéma explicatif montrant le sens de déflexion de la séquence de stratification. Ce schéma est d'une importance capitale dans l'interprétation du comportement du composite fléchi en fonction de la participation de chacun des plis et de sa chronologie dans le comportement global.



**Figure IV.29.** Séquence de stratification.

L'allure des courbes de charge/déplacement présente une forte similitude entre le comportement du composite sain et celui sollicité thermiquement. Un exemple de courbes charge/déplacement en flexion trois point du composite est illustré par la figure IV-30. La courbe de charge/déplacement se compose de trois phases différentes I, II et III:



**Figure. IV.30.** Réponse type du composite soumis à la flexion 3 points.

- La phase I traduit le comportement du matériau en début de sollicitation. Il s'agit d'un comportement linéaire élastique réversible d'un matériau encore sain (sans endommagement) située entre l'origine 0 et le point (m) représentant le changement de linéarité.

- La phase II, située entre le point (m) et le sommet de la courbe, correspond à un comportement non-linéaire traduisant la rupture progressive du 6<sup>ème</sup> pli, le mat le plus tendu, et le début d'endommagement du roving 5<sup>ème</sup> pli.
- La phase III, située au delà du sommet de la courbe, correspond à une ruine en forme d'escalier (chute brutale de la charge). En fait, la chute brutale de la charge représente la rupture du roving. Il faut comprendre qu'à la rupture du roving, il restera encore des ponts de fibres les mats (1<sup>ème</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> plis) qui vont constituer une certaine résistance traduite par un palier. Après la rupture des plis restants (tous les mats) qui constituent une faible rigidité traduite par une chute rapide de la charge se terminant par la ruine du matériau.

La figure IV.28 montre que la charge à la rupture connaît une faible variation (augmentation) pour des températures inférieures à 100°C puis elle diminue respectivement de 3% à 200°C et de 13,4% à 280°C. Par contre, le déplacement à la rupture connaît une diminution progressive avec l'augmentation de la température. La diminution du déplacement à la rupture atteint 21,6% à 280°C. Quant au module d'élasticité, il connaît une augmentation de 38% à 100°C et 40% à 200°C puis il diminue de 14% à 280°C.

### IV.5.5.3. Discussion

L'évolution du comportement de la résine seule et du composite à des températures modérées à élevées a été traitée. Les résultats obtenus se résument comme suit:

- Un gain en résistance a été enregistré pour la résine et le composite exposé à 100°C. Cela peut être attribué à l'évolution de l'état de réticulation de la résine, car l'énergie thermique favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [43].
- Une diminution des propriétés mécaniques du composite exposé à 200°C et à 280°C qui peut être expliquée par la détérioration de l'interface fibre /matrice observée au MEB. Les gaz formés, lors de l'exposition thermique du composite, restent piégés dans le matériau et créent une pression à l'intérieur qui augmente avec la température, ce qui fragilise l'interface fibre-matrice et engendre des décohésions fibre-matrice [57].

- La diminution des propriétés mécaniques enregistrées pour les matériaux exposés à 280°C pourraient être, également, une conséquence d'une dégradation thermo-oxydante de la résine, car une réaction de thermooxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation à long terme [11]. Cela a été confirmé par l'analyse chimique FT-IR et par l'analyse TGA isotherme qui ont mis en évidence la dégradation de la résine.

### IV.6. Conclusion

Les résultats de cette caractérisation chimique, physique et mécanique de la résine polyester et du composite stratifié verre/polyester soumis à une sollicitation thermique sont les suivants.

À des températures modérées (100°C), l'analyse TGA isotherme et l'analyse FT-IR n'ont montré aucune dégradation thermique de la résine. Pour cette même température, des observations au MEB n'ont révélé aucune dégradation dans le composite. La résistance mécanique de la résine semble être améliorée, et cela pourrait être une conséquence de la réticulation supplémentaire engendrée par l'élévation de température.

À 200°C, l'analyse TGA isotherme a montré une perte de masse de 13% par rapport à la masse initiale de la résine, une perte liée à l'évaporation des molécules d'eau selon les résultats de l'analyse infrarouge FT-IR. Malgré la perte de masse, la résistance de la résine semble être, toujours, peu affectée. Par ailleurs, des observations au MEB ont révélé des ruptures d'interphases fibre-matrice dans le composite. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance mécanique.

À 280°C, la dégradation thermique de la résine s'est accentuée pour atteindre une perte de masse d'environ 43%, et on assiste à une modification chimique dans la structure de la résine due à la thermooxydation. Une réaction de thermooxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation de la résine à long terme. Les observations microscopiques ont révélé une fissuration dans la résine associée à un délaminage dans le composite. A cette température (280°C), les deux matériaux (résine et composite) connaissent une chute des propriétés mécaniques synonyme de la dégradation citée ci-dessus.

## Résultats de la sollicitation thermique

Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique dynamique a montré que la dégradation de la résine seule et du composite se fait en deux étapes. La méthode de Kissinger a permis d'estimer les paramètres cinétiques. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation de la dégradation de la résine et du composite sont de 143 et 157,2 KJ/mol respectivement.

Enfin, les résultats de la DMA ont montré une chute du module d'élasticité quand la température augmente.

### V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des essais expérimentaux réalisés dans le cadre de l'étude de la réparation des matériaux composites verre/ polyester insaturé. Nous commençons tout d'abord par donner l'évolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact. Nous présentons, ensuite, les résultats en rapport avec la réparation, à savoir, une comparaison entre les différentes géométries de réparation ainsi qu'une modélisation numérique.

### V.2. Evolution de la surface délaminée en fonction du nombre d'impact

Lors de l'essai d'impact, des photos de la zone impactée et de la face arrière ont été prises, afin de suivre, quantifier et analyser l'évolution des dommages. Précisons que ces photos ont été prises à partir de la même position pour tous les essais.

Un schéma du mode d'évolution du dommage dans la surface impactée est illustré par les photographies données dans le tableau V.I. Il s'agit des résultats d'essais pour une énergie d'impact de 7 joules. A travers une analyse visuelle simple, il apparaît que l'endommagement se présente sous forme de :

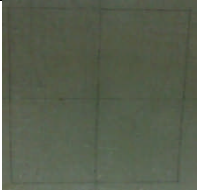
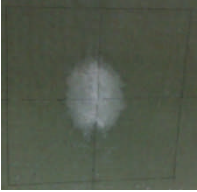
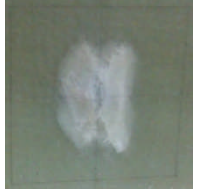
- une fissuration matricielle et une rupture des fibres qui engendre avec le temps la formation d'un cratère sur la face impactée et la perforation de la plaque;
- un délaminage entre les différents plis ;

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| Cratère sphérique sur la face impactée                                              | Rupture des fibres et délaminage sur la face arrière                                 |

**Figure V.I.** Endommagement par chocs répétés sur un composite verre/polyester.

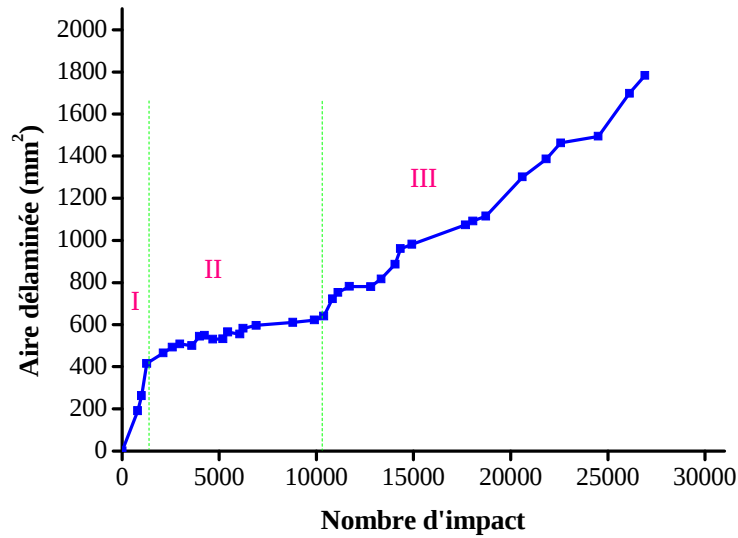
## Comportement des matériaux composites réparés

Cependant, seule l'aire délamинée sera quantifiée en fonction du nombre d'impacts en utilisant la méthode de pesée (Tableau V.1).

| Nombre d'impact | Aire délamинée (mm <sup>2</sup> ) | Photographie de la zone endommagée                                                    |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0               | 0                                 |    |
| 800             | 191,39                            |    |
| 3590            | 500,30                            |   |
| 12800           | 780,60                            |  |
| 26910           | 1784,03                           |  |

**Tableau V.1 :** Evolution de la surface endommagée de la plaque en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J).

Les résultats de l'évolution de la surface délamинée (S) en fonction du nombre d'impact (N) sont illustrés par la figure V.2. Cette figure montre que pour les premiers coups d'impact, la surface délamинée croît avec l'augmentation du nombre d'impact jusqu'à atteindre une surface équivalente à la surface projetée de la tête d'impacteur. Autrement dit, jusqu'à ce que la surface de contact atteigne son maximum, c.à.d. la surface projetée de l'impacteur.

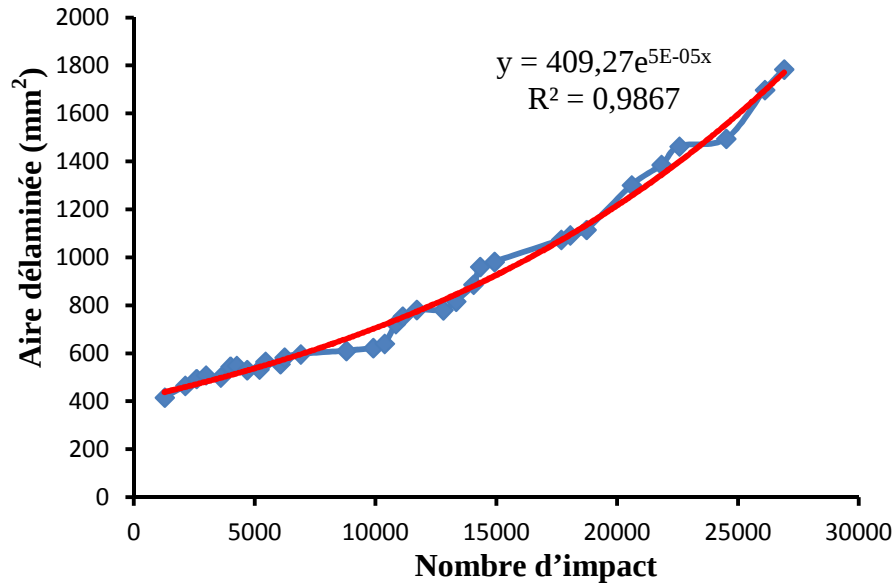


**Figure V.2.** Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact pour une énergie constante (7 J).

Après l'augmentation quasi-linéaire de départ, l'évolution de la surface délaminée (S) connaît un ralentissement (Phase II) qu'on pourrait expliquer par une sorte d'écrasement du matériau au droit de la surface impactée et qui engendrerait une sorte de plastification de cette zone. Après désagrément de la résine impactée, commence la phase III où l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage.

Une analyse minutieuse de cette courbe nous a permis d'approcher le comportement dans les deux phases II et III par une seule où l'aire de la surface endommagée (S) suivrait une loi exponentielle en fonction du nombre (N) d'impact de forme :

$$S = S_0 \cdot e^{k \cdot N} \quad (11)$$



**Figure V.3.** Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J) et  $S \geq S$  (tête d'impacteur).

### V.3. Comportement des plaques réparées sous chocs répétés

Quatre plaques ont été impactées jusqu'à perforation puis réparées. Des photos de ces plaques avant réparation sont illustrées dans le tableau V.2.

| Photographies correspondantes à la perforation totale                               |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Face impactée                                                                       | Face arrière                                                                         |
|  |  |

**Tableau V.2.** Etat des plaques avant la réparation.

Il faut rappeler que notre objectif est d'étudier l'effet du type de réparation sur le comportement des plaques réparée sur la base d'une comparaison avec le comportement des

## Comportement des matériaux composites réparés

éprouvettes saines. La résistance à la fatigue par chocs répétés du stratifié sain constitue une référence pour déterminer la performance de la réparation.

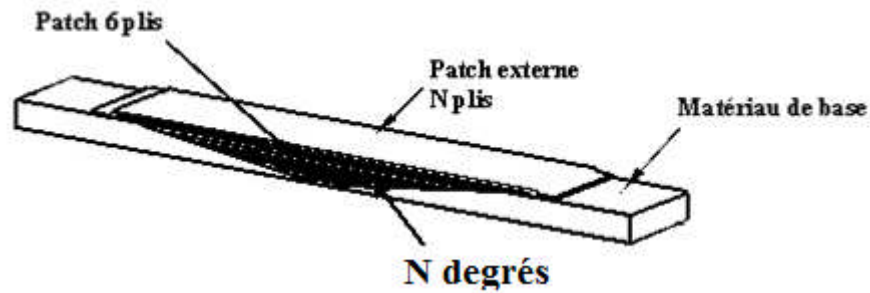
Les figures du tableau V.3 illustrent les différents modes d'endommagement des cinq géométries de réparation que nous avons décrits dans le chapitre III.

|                                                                                      |                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|     |   |
| (a)                                                                                  | (b)                                                                                 |
|    |  |
| (c)                                                                                  | (d)                                                                                 |
|  |                                                                                     |
| (e)                                                                                  |                                                                                     |

**Tableau V.3:** Modes d'endommagements des différentes géométries de réparation.

Avec :

- (a) - patch externe de six plis coulés et un angle de 20 degrés.
- (b)- patch rectangulaire externe de six plis et un angle de 15 degrés.
- (c)- patch rectangulaire externe de trois plis coulés et un angle de 20 degrés.
- (d)- patch externe rectangulaire collé de six plis et un angle de 20 degrés.



**Figure V.4:** Schéma présentant la première géométrie de réparation.

**(e)-** patch circulaire externe mou de six plis et un angle de 20 degrés.

Les différentes observations des plaques réparées puis impactées se résument comme suit :

- pour les géométries de réparation **(a)** et **(b)**, qui se différencient juste par l'angle de réparation, il a été enregistré une bonne tenue à l'impact répété (impacts de 7Joules) pour atteindre **14700 impacts** pour la géométrie **(a)** et **18755 impacts** pour la géométrie **(b)**. On remarque que la géométrie de réparation **(a)** a permis de restituer **54,63%** de la résistance des éprouvettes saines. Quant à la géométrie **(b)**, elle a enregistré une restitution de **69,69%** de la résistance des éprouvettes saines. De plus, la chronologie de rupture est la même pour les deux géométries, elle commence par un délaminage entre le matériau de base et le patch interne. Le délaminage en question démarre de la face opposée (partie tendue) pour atteindre la face impactée, puis il continue entre le matériau de base et le patch externe. Le délaminage s'amorce sur les bords et se propage vers l'intérieur de la section droite de la pièce.
- pour la géométrie **(c)**, en plus du délaminage entre le matériau de base et les deux extrémités du patch intérieur, un autre délaminage a eu lieu au centre du patch intérieur. La rupture finale s'est produite par désadhésion totale sur un côté entre les patches et le matériau de base après **25000 coups** c.à.d. une restitution de **92,9%** de la résistance des éprouvettes saines.
- quant à la réparation par collage (géométrie **(d)**), elle n'a presque pas de résistance (rupture après **25 impacts** seulement). La propagation de la rupture de l'éprouvette est très rapide (décollement), ce qui confirme la faible performance de la réparation par collage pour les composites verre/polyester.
- pour la géométrie **(e)**, l'observation du scénario de rupture montre l'apparition sur le côté opposé de la zone impactée :

- d'une zone délaminée au centre de l'éprouvette après 1500 coups d'impacts ;
- apparition du délaminage au centre du patch et sur les bords de la partie biseautée après 2500 coups d'impacts ;
- le délaminage s'élargit au centre du patch et reste presque inchangé sur les bords de la partie biseautée.
- un délaminage de forme irrégulière proche de la forme circulaire d'une surface de  $1\text{cm}^2$  sans décollement du patch externe;
- 'à 10000 coups d'impacts, l'énergie est toujours absorbée par le centre du patch ;
- à 18000 coups d'impacts, pas de propagation du délaminage le long de la partie biseautée ;
- jusqu'à 35000 coups d'impacts, hormis une accentuation du délaminage au centre du patch aucun décollement du patch externe ni perforation de la plaque ne sont enregistrés ;

### V.4. Discussion

D'après les résultats trouvés, l'évolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact, sous chocs répétés, s'effectue en trois phases : un domaine d'amorçage de fissures où la surface délaminée croît rapidement en fonction du nombre d'impact jusqu'à une valeur d'environ 1270 impacts, un ralentissement entre (1270-10374 impacts), suivi par une augmentation linéaire de l'aire délaminée jusqu'à la perforation totale de la plaque. Les types d'endommagement enregistrés sont: une fissuration matricielle et des ruptures des fibres avec la formation d'un cratère sur la face impactée. Le cratère traduit une microfissuration de la résine sur la partie tendue par flexion de la plaque. Il exprimerait également un délaminage entre les plis tendus.

Après la perte de la résine désintégrée, l'impacteur commence à taper essentiellement sur les fibres. Ces dernières sont plus élastiques que la résine, elles vont absorber plus d'énergie, ce qui fait ralentir la propagation. Cependant, après désagrément de la résine impactée, l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage.

Quant à la comparaison entre les différentes géométries de réparation choisies, on peut conclure que la méthode de réparation la plus adaptée au matériau composite étudié (verre/polyester) est la réparation par stratification avec utilisation d'un patch mou circulaire.

Cette méthode a permis de rétablir la résistance initiale du matériau. La performance de la réparation dépend de l'angle de réparation et est moins influencée par le nombre de plis externes de la réparation.

### V.5. Modélisation numérique par ABAQUS

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, la réparation des composites utilisera un à deux patches externes plus un patch interne. Les patches eux-mêmes sont des composites stratifiés du même type que le matériau de base. Ils sont soit collés (patches durs), soit moulés sur place (patches mous).

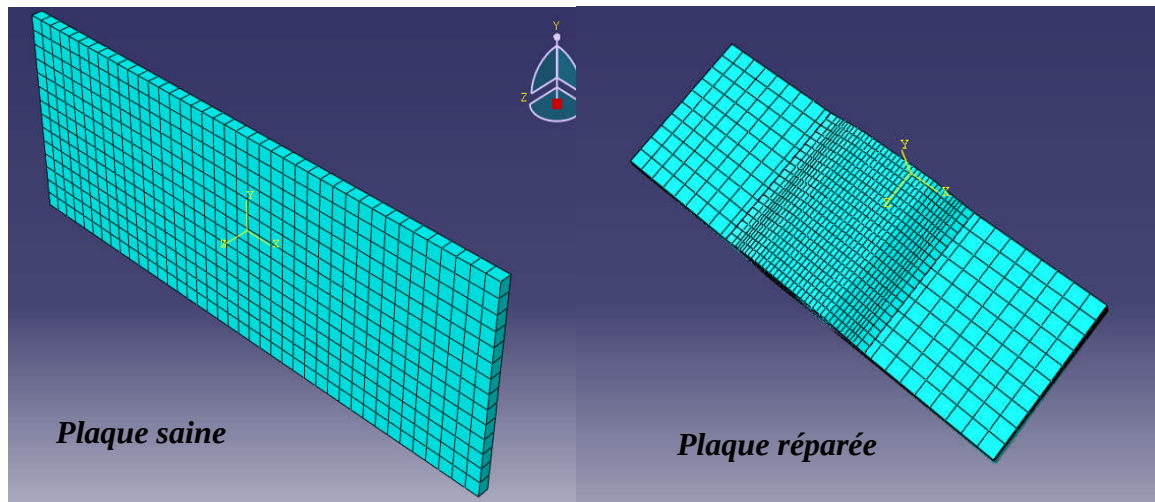
Le comportement de tels assemblages dépend de plusieurs paramètres : les conditions d'élaboration, l'épaisseur des patches, l'angle biseauté, etc.... Un tel système d'assemblage ne peut assurer une continuité parfaite avec le matériau de base. C'est pourquoi il est très difficile de prétendre à une modélisation numérique rigoureuse du comportement de tels assemblages.

Dans ce travail, nous allons tenter une approche numérique utilisant le logiciel ABAQUS pour décrire les champs de contraintes et de déformations dans un assemblage de réparation. Ceci nous permettra d'expliquer le comportement de ces assemblages.

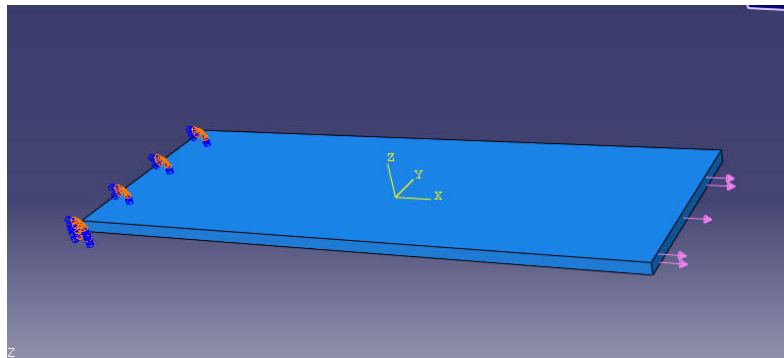
Le matériau de base et les patches sont des plaques en composite stratifié orthotrope. Cependant, par faute de moyens de caractérisation mécaniques des différents constituants de l'assemblage, une homogénéisation très grossière, basée sur des résultats expérimentaux antécédents, et supposant que l'assemblage est isotrope nous simplifierait la modélisation. Ainsi, l'assemblage sera considéré isotrope avec  $E = 10.4 \text{ GPa}$  et  $\nu = 0.44$ .

#### V 5.1. Modélisation des éprouvettes saines et réparés

Nous rappelons que dans cette modélisation nous allons nous intéresser uniquement au cas des assemblages sollicités en traction monotone. Un exemple de maillage de plaques saine et réparée est illustré par la figure V.5. Les conditions aux limites et de chargement sont les mêmes pour l'ensemble des plaques, elles sont illustrées par la figure V.6. Le chargement appliqué est une traction de pression de 100 MPa.



**Figure V.5.** Maillage des plaques : saine et réparée.



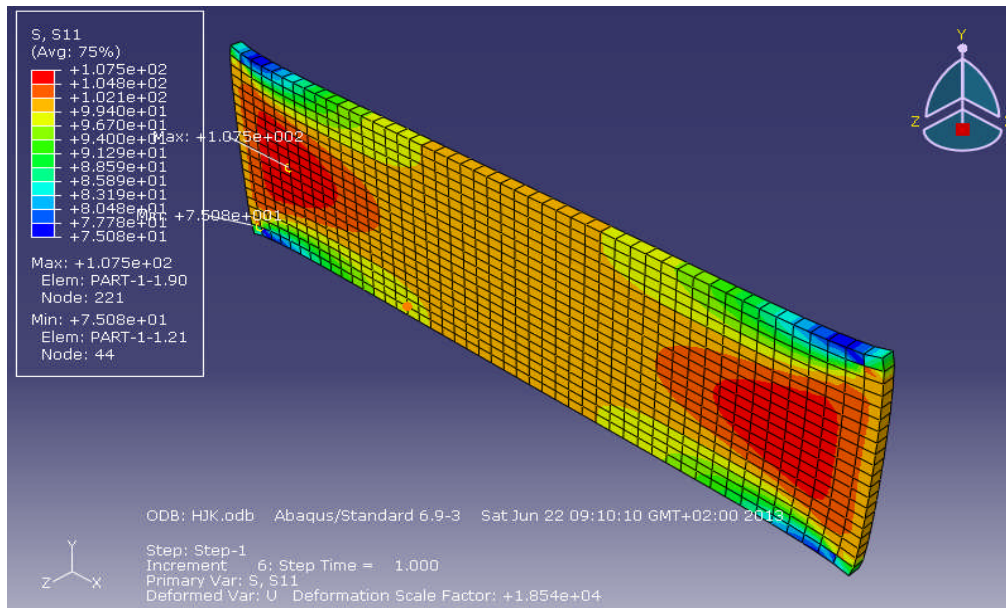
**Figure V.6.** Conditions aux limites et de chargement pour une sollicitation de traction.

### V.5.2. Résultats de la modélisation numérique

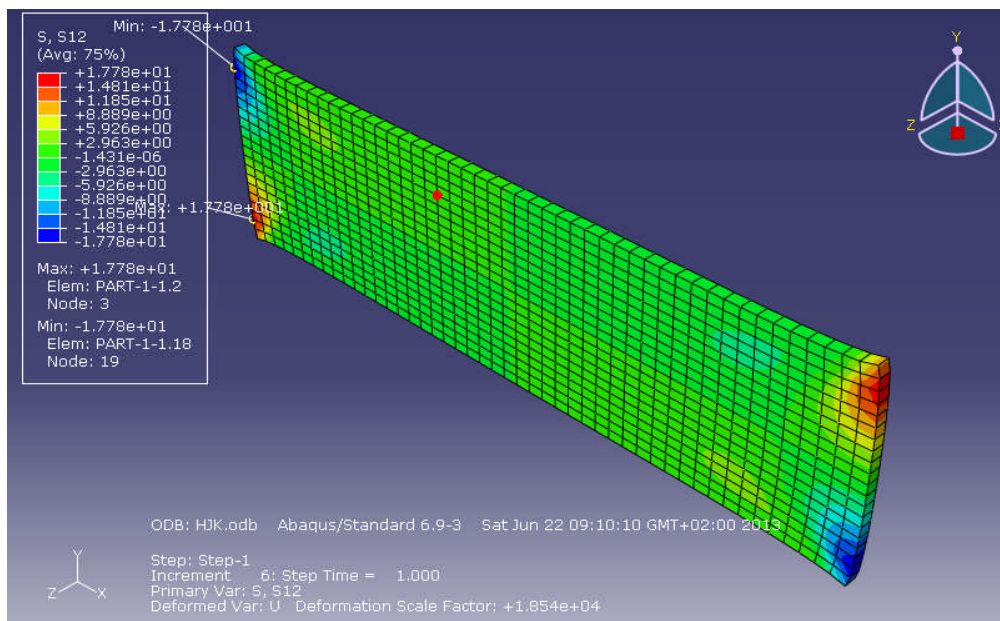
Nous allons présenter les résultats numériques obtenus pour les quatre types d'assemblage. Il s'agira des contraintes normales longitudinales  $\sigma_{xx}$  et des contraintes de cisaillement  $\sigma_{xz}$ .

#### a) Plaque saine

Les figures V.7 et V.8 illustrent respectivement les champs de contraintes  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{xz}$  dans une plaque saine. Ces figures montrent une symétrie du champ de contraintes avec de fortes valeurs au voisinage des extrémités ce qui traduit bien l'effet Saint-Venant.



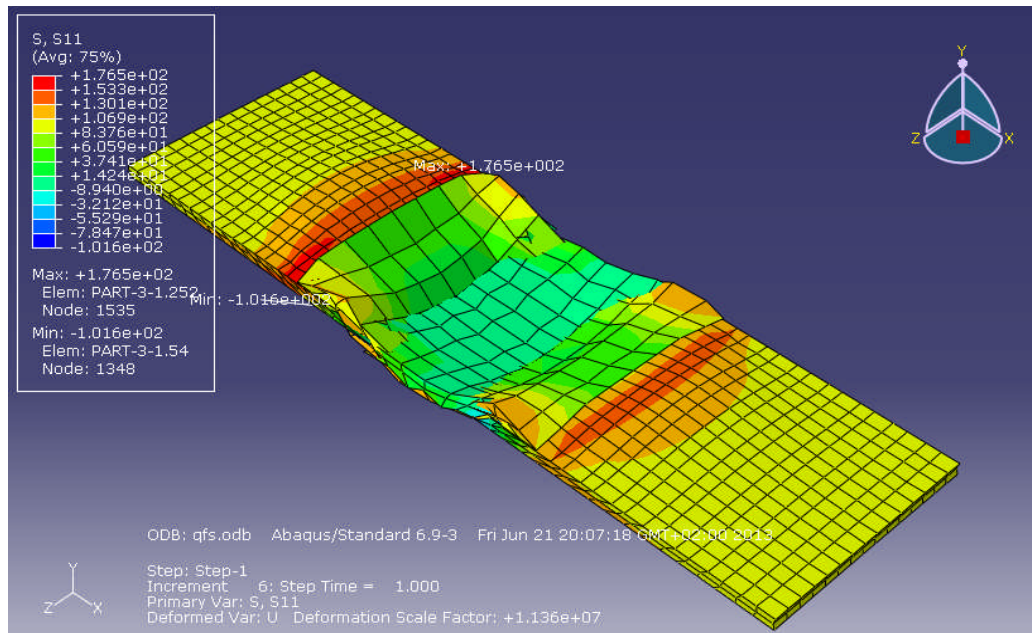
**Figure V.7.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la plaque saine.



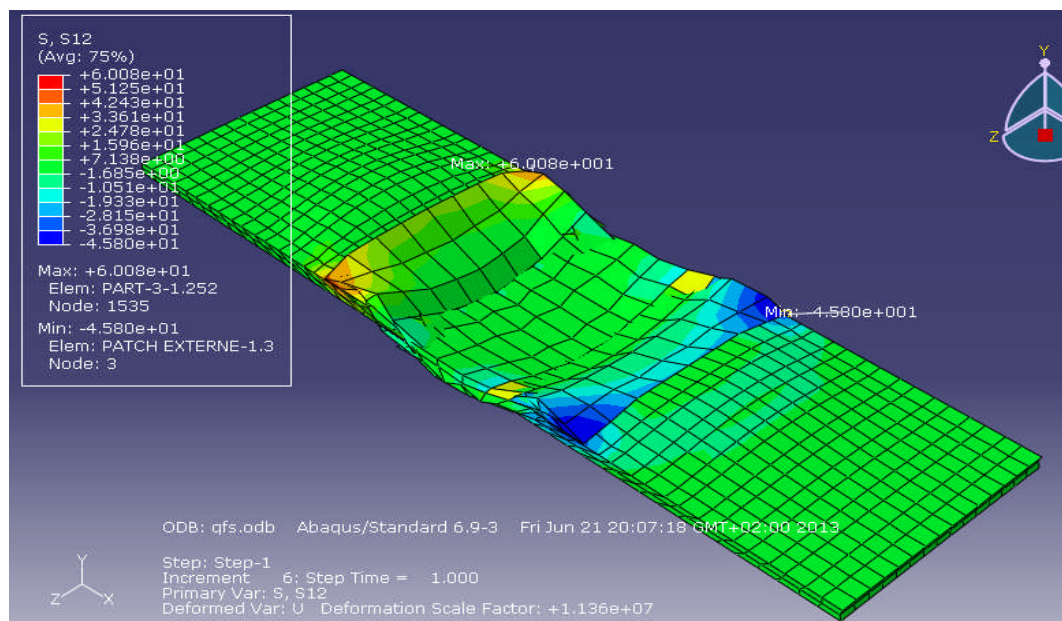
**Figure V.8.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xz}$  dans la plaque saine.

## b) Plaques réparées

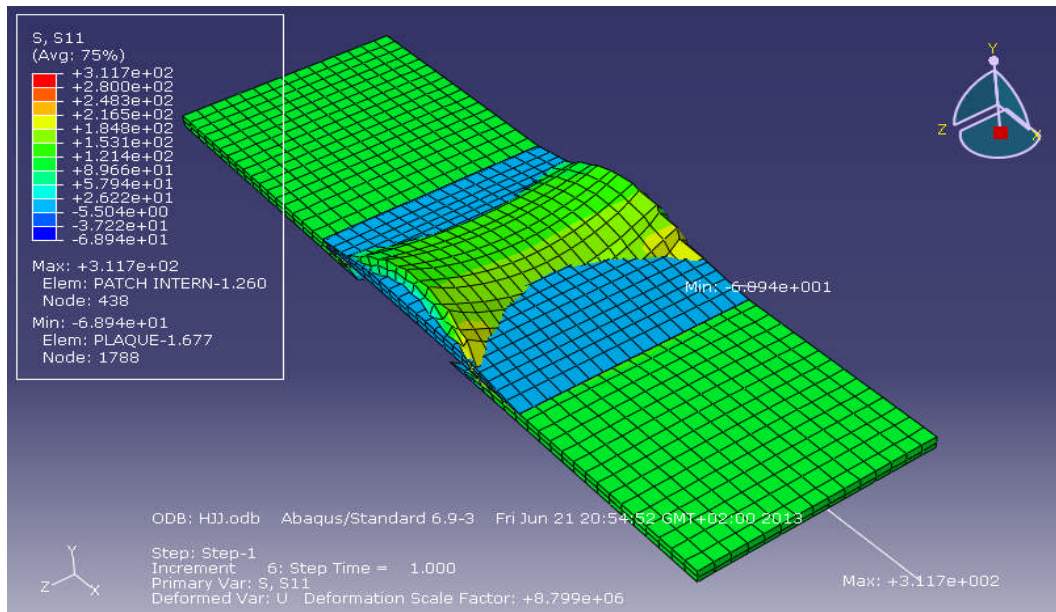
La figure V.9 à V.16 illustrent les champs de contraintes  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{xz}$  dans les plaques réparées pour les différents types d'assemblage. a, b, c et d respectivement.



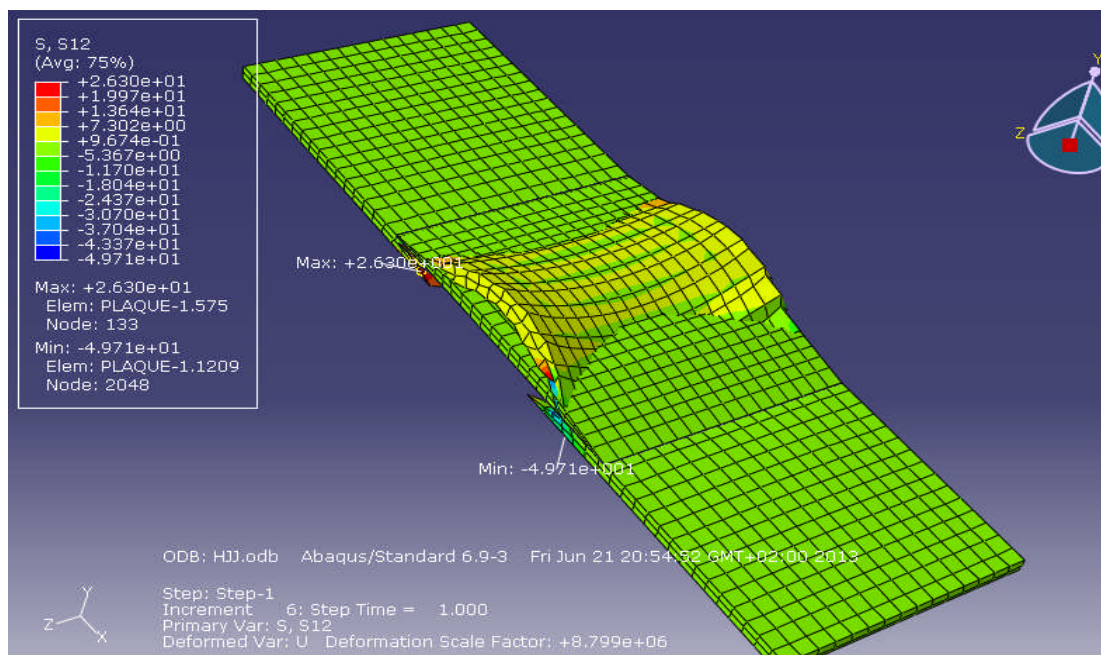
**Figure V.9.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la plaque réparée **a**.



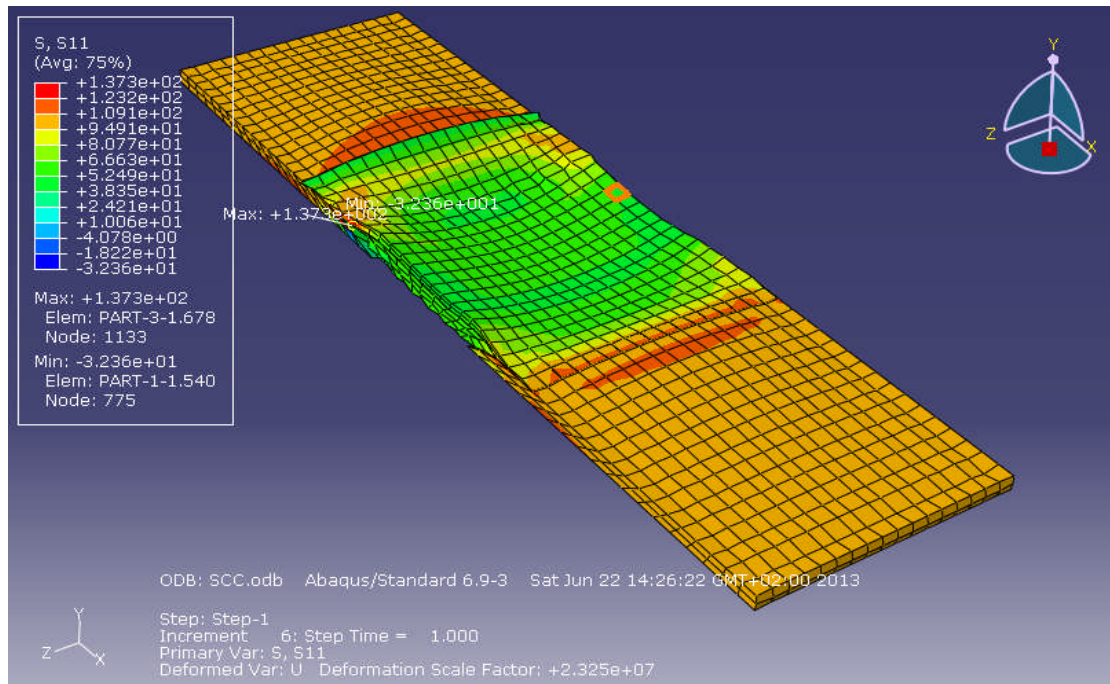
**Figure V.10.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xy}$  dans la plaque réparée **a**.



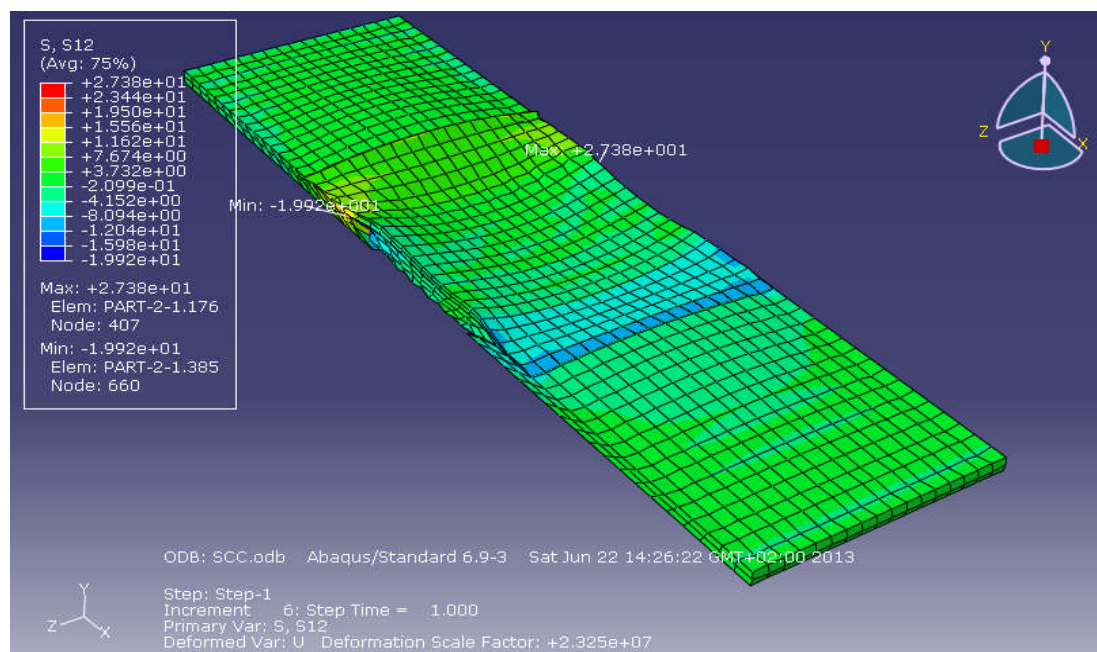
**Figure V.11.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la plaque réparée **b**.



**Figure V.12.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xy}$  dans la plaque réparée **b**.

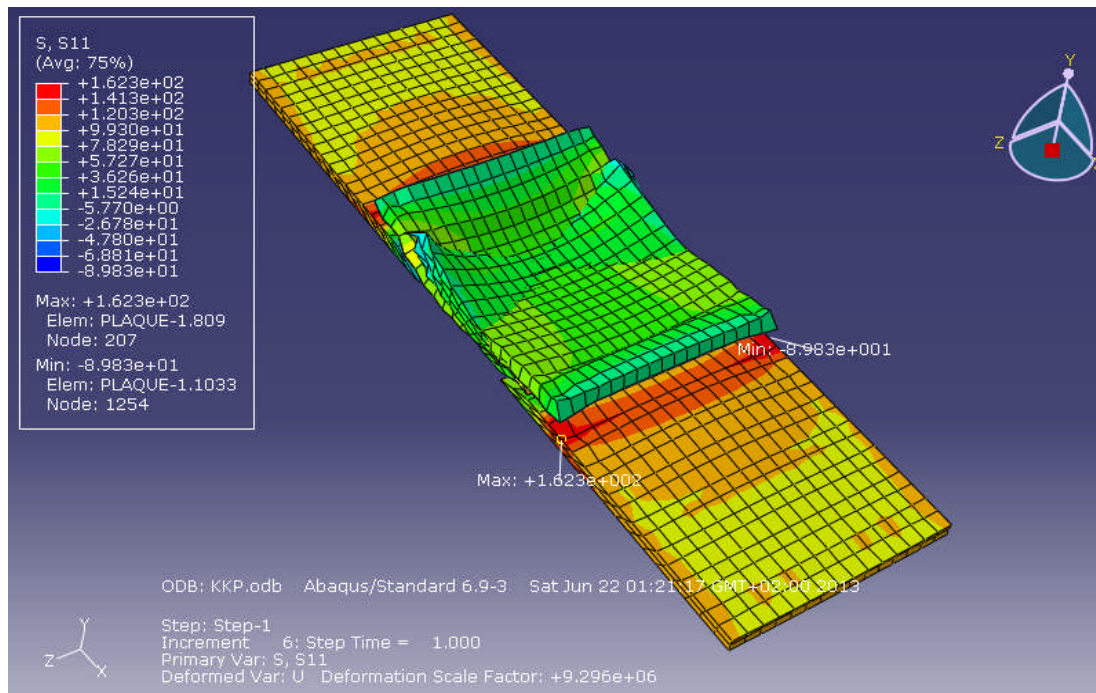


**Figure V.13.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la plaque réparée **c**.

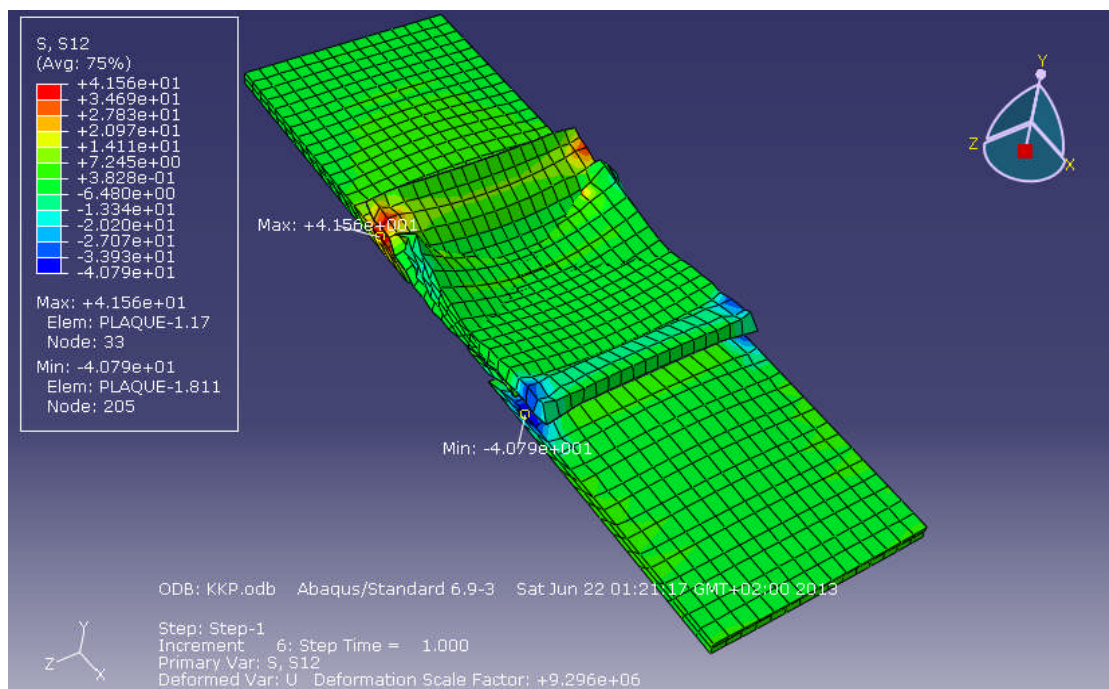


**Figure V.14.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xy}$  dans la plaque réparée **c**.

## e) Réparation d



**Figure V.15** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la plaque de réparée d.



**Figure V.16.** Distribution de la contrainte  $\sigma_{xy}$  dans la plaque de réparée d.

### V.5.3. Discussions des résultats

Comparées à la plaque saine, dont les résultats montrent une symétrie parfaite des champs de contraintes, les plaques réparées montrent toutes une concentration de contrainte aux droits des assemblages. Une représentation dynamique des déformations montrent une bonne cohérence avec le comportement phénoménologique lors des essais expérimentaux. Par ailleurs, ces simulations montrent, que les contraintes sont maximales sur les bords extérieurs des extrémités d'assemblage.

## Conclusion générale et Perspectives

Le travail effectué dans le cadre de la présente étude se compose de deux parties :

Dans la première partie, l'objectif était d'étudier le comportement d'un composite verre/ UP, utilisé dans la fabrication des bateaux, soumis à des températures modérées à élevées. Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

- les caractérisations préliminaires de la résine à l'état liquide ont bien révélé la complexité de la composition chimique de la résine polyester insaturé avec un certain nombre d'additifs.
- la dégradation thermique de la résine et du composite se fait en deux étapes: la première se produit entre 130°C et 200°C et la deuxième entre 250°C et 440°C;
- à des températures modérées (100°C), l'analyse TGA isotherme et l'analyse FT-IR n'a montré aucune dégradation thermique de la résine. Pour cette même température, des observations au MEB n'ont révélé aucune dégradation dans le composite. La résistance mécanique de la résine et du composite semble être améliorée, et cela pourrait être une conséquence de la réticulation supplémentaire engendrée par l'élévation de température.
- à 200°C, l'analyse TGA isotherme a montré une perte de masse de 13% par rapport à la masse initiale de la résine, une perte liée à l'évaporation des molécules d'eau selon les résultats de l'analyse infrarouge FT-IR. La résistance de la résine semble être, toujours, peu affectée. Par ailleurs, des observations au MEB ont révélé des ruptures d'interphases fibre-matrice dans le composite. Ceci s'est traduit par une diminution de la résistance mécanique.
- à 280°C, la dégradation thermique de la résine s'est accentuée pour atteindre une perte de masse d'environ 43%, et on assiste à une modification chimique dans la structure de la résine due à la thermoxydation. Une réaction de thermo-oxydation engendre des coupures de la chaîne macromoléculaire et entraîne une fragilisation de la résine à long terme. Les observations microscopiques ont révélé une fissuration dans la résine associée à un délaminage dans le composite. A cette température (280°C), les deux matériaux (résine et composite) connaissent une chute des propriétés mécaniques.

Dans la deuxième partie, une étude du comportement de matériaux composites soumis à des sollicitations d'impact répétés a été effectuée dans le but de proposer une réparation adéquate à ce type d'endommagements, puis de vérifier la tenue des différentes géométries de réparation par des approches expérimentale et numérique.

A cet effet, une procédure expérimentale et un calcul numérique utilisant le logiciel ABAQUS ont été réalisés. Les résultats obtenus se résument comme suit :

- l'évolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact, sous chocs répétés, s'effectue en trois phases : un domaine d'amorçage de fissures où la surface délaminée croît rapidement en fonction du nombre d'impact jusqu'à une valeur d'environ 1270 impacts, un ralentissement entre (1270-10374 impacts) qu'on pourrait expliquer par une sorte d'écrasement du matériau au droit de la surface impactée et qui engendrerait une sorte de plastification de cette zone. Après désagrément de la résine impactée, l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage qui se termine par la perforation du matériau.

Quant à la comparaison entre les différentes géométries de réparation choisies, on peut conclure que la méthode de réparation la plus adaptée au matériau composite étudié est la réparation par stratification avec utilisation d'un patch circulaire. Contrairement à la réparation qui utilise des patches rectangulaires, l'utilisation d'un patch circulaire a permis de rétablir la résistance initiale du matériau en minimisant les zones de concentration de contrainte. En outre, la performance de la réparation dépend de l'angle de réparation, du type de patch et est moins influencée par le nombre de plis externes de la réparation.

Pour la simulation numérique, malgré que la modélisation ait été réalisée sur la base d'hypothèses simplificatrices, on a retrouvé l'évidence que la charge veut rester dans son plan d'application, cela engendre une déformation transversale du patch.

**En perspectives,** nous pensons qu'il serait utile de prévoir un travail complémentaire qui traitera de :

- optimisation de chaque paramètre dans la réparation, à savoir, le nombre de plis externes, l'angle du biseau et la géométrie du patch.

- pour la réparation, les simulations numériques ont été réalisées sur la base d'hypothèses très simplificatrices telles que : la nature du matériau (isotrope) et la continuité parfaite entre les différents constituants de l'assemblage. C'est pourquoi, nous pensons qu'il serait nécessaire de reprendre ces calculs en tenant compte des caractéristiques réelles du matériau. Il serait, également, nécessaire de mieux maîtriser le logiciel ABAQUS afin de simuler dessus des impacts répétés.
- une caractérisation chimique plus poussée afin d'identifier les mécanismes de dégradation thermique. Cela peut se faire, par l'analyse des espèces volatil formé lors de la dégradation par TGA couplée avec FT-IR ou CG-SM ;
- une modélisation de l'effet de la température sur le comportement du matériau.

## Références bibliographiques

- [1] Asokendu Samanta, Reza Looyeh, Sha Jihan and Jenny McConnachie, “Thermo-mechanical Assessment of Polymer Composites Subject to Fire”, Engineering and Physical Science Research Council, EPSRC GRANT N°. GR/N10271, Robert Gordon University, United Kingdom, MARCH 2004.
- [2] Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle “Physique des polymères. Tome I : structure, fabrication, emploi » Hermann éditeur, Canada, 2005, pp50-55.
- [3] Bai Yu, Vallee Till, Keller Thomas “Modeling of thermo-mechanical properties for FRP composites under elevated and high temperature”. Composites Science and Technology, 2008, pp 3099–3106.
- [4] Rocaboy. F. “Comportement thermique des polymères synthétique. Tome I : polymère a chaine carbonées”. Edition 120 Bd Saint Germain, Paris, 1972, pp84-98.
- [5] Gottfried W, Ehrentein. Montagne, Fabienne. “Matériaux polymères, structure, propriétés et application”. Hermès science publication, Paris, 2000, pp124-157.
- [6] Combette, Patrick, Ernoult, Isabelle “Physique des polymères. Tome 2 : Propriétés mécaniques » Hermann éditeur, canada, 2005, pp62-67.
- [7] M. F Ashby, David RJ Jones, “Engineering Materials 2: An introduction to microstructures, processing and design”. Third Edition Oxford, Pergamon Press. UK, 2005, pp100-150.
- [8] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis “DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters”. polym Int 51, 2002, pp308-318.
- [9] N. Belloul “ Procédé de fabrication de structures en composite verre/polyester ”. Thèse de magister en Polymères et composites de l’Université de Boumerdes, 2007, pp 1-70.
- [10] Nicolas Cinausero Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS thèse de doctorat de l’université de l’université Montpellier II sciences et techniques du languedoc, 2009, pp5-20.
- [11] J. Verdu « Matériaux polymères, relations structure-propriétés », Cours ENSAM, Technique de l’ingénieur. Paris, 1992, pp 2-20.
- [12] R. Gachter, H. Muller. Plastics additives handbook. Stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics, 4th Edition, C. Hanser, Germany, 1993, pp 100-190.
- [13] T. Devanne, “Vieillissement radiochimique d’un réseau époxyde”, Thèse Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris 2003, pp 4-70.

- [14] W. Trabelsi. “ Vieillissement de matériaux composites Carbone/Epoxy pour applications Aéronautiques ”. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Art Et De Métiers, 2006, pp5-50.
- [15] X. Buch, “Dégradation thermique et fluage d’un adhésif structural epoxyde” these de doctorat Centre des Matériaux P.M. Fourt de l’Ecole des Mines de Paris, 2000, pp2-80.
- [16] T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen et W. T. K “Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems – II: Residues of degradation”. Stevenson, Polym. Degrad. & Stab54. 1996, pp67-83.
- [17] B. Hilaire “Etude du vieillissement thermique d’une résine polyimide thermostable, l’IP 960”, Thèse de Doctorat de l’E.N.S.A.M., Paris, 1991, pp25-70.
- [18] S.J. Evans 1, P.J. Haines, G.A. Skinner “The effects of structure on the thermal degradation of polyester resins” *Thermochimica Acta* 278, 1996, pp77-89.
- [19] Everson Kandare, Baljinder K. Kandola, Dennis Price, Shonali Nazare’, “Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS”, *Polymer Degradation and Stability* 93. 2008, pp1996–2006.
- [20] B. Mortaigne a, S. Bourbigot b, M. Le Bras b, G. Cordellier a,b, A. Baudrya, J. Dufa “Fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated Polyesters ” *Polymer Degradation and Stability* 64. 1999, pp443-448.
- [21] J.M. Ferreira, O.A.Z. Errajhi, M.O.W. Richardson “Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites” *Polymer Testing* 25. 2006, pp1091–1094.
- [22] H. Saadaoui. “Évaluation des endommagements thermiques et mécaniques du composite graphite/époxyde par émission acoustique et acousto- ultrasonique » thèse de doctorat de l’université de Moncton, Canada, 1996, pp 2-84.
- [23] K. J. Bowles . et Meyers. A. “Specimen geometry effects on graphite/PMR 15 composites during therooxidative aging”. 31st Int. SAMPE Symp. 1986, P1285-1299.
- [24] K.J. Bowles. “Effect of fiber reinforcements on thermo-oxidative Stability and mechanical properties of polymer matrix composites”, *Sampe Quaterly*, 1992, 23 (2), pp2-12.
- [25] Y. Perrot. “Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène”. Thèse, Paris, 2006, pp 1-235.

- [26] S. Sabit Adanur et Borz jang. “ Mechanical and thermo-mechanical failure mechanism analysis of fiber/filler reinforced phenolic matrix composites ”. Composite part B, 1997, P215-231 Elsevier.
- [27] H. Saadaoui, A. Maslouhi, S. Beland and C. Roy. “Acousto-Ultrasonic Signal Classification to Evaluate High Temperature Degradation in Composites”, Journal of Acoustic Emission, 12, Number 1/2, pp. 45-54, 1994.
- [28] R.D.S.G. Campilho, M.F.S.F. de Moura, J.J.M.S. Domingues. “Modelling single and double-lap repairs on composite materials ”, Composites Science and Technology 65 (2005) 1948–1958.
- [29] M. HAUTIER, “Analyse des réparations des matériaux composites: mise en œuvre d’un procédé par infiltration et étude du comportement mécanique”, Thèse de Doctorat de l’université de Toulouse 3 Paul Sabatier, décembre 2010.
- [30] P. CHENG, “Etude et optimisation de la réparation des composites stratifiés par collage des patchs externes”, thèse de Doctorat de l’Université de Bourgogne, décembre 2010.
- [31] C. Atas, Y. Akgun, Olgay Dagdelen, Bulent M. Icten, Mehmet Sarikanat,” An experimental investigation on the low velocity impact response of composite plates repaired by VARIM and hand lay-up processes ”, Composite Structures, Journal in Press (2010).
- [32] K.B. Katnam, L.F.M.DaSilva , T.M.Young. “Bonded repair of composite aircraft structures: A review of scientific challenges and opportunities, Progress in Aerospace Sciences 61 (2013) 26–42.
- [33] F. Benyahia, A. Albedah, B. Bachir Bouiadjra, “Analysis of the adhesive damage for different patch shapes in bonded composite repair of aircraft structures”, Materials and Design 54 (2014) 18–24.
- [34] M. Kashfuddoja, M. Ramji, “Design of optimum patch shape and size for bonded repair on damaged Carbon fibre reinforced polymer panels”, Materials and Design 54 (2014) 174–183.
- [35] J. Rousseau, Xiao-Jing Gong, G. Verchery, “La tenue des assemblages collés de matériaux composites”. RCMA-12, Durabilité des composites, 2002.
- [36] J. Moutier, M. Fois, C. Picard, “Characterization of carbon/epoxy materials for structural repair of carbon/BMI structures”, Composites: Part B 40 (2009) 1–6.

- [37] Chun H. Wang, Andrew J. Gunnion, “On the design methodology of scarf repairs to composite laminates”, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 35–46.
- [38] Sung-Hoon Ahn and George S. Springer, “Repair of Composite Laminates”, Office of Aviation Research Washington, D.C. 20591 Report n° DOT/FAA/AR-00/46.
- [39] Xi Liu, Guoping Wang. “Progressive failure analysis of bonded composite repairs”. *Composite Structures* 81 (2007) 331–340.
- [40] A. DESSARTHE. “Assemblage des matériaux composites, structures sandwichs et matières plastiques”. Guide, CETIM, 1992, p102.
- [41] Y. Perrot. “Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène”. Thèse, Paris, 2006, pp 1-235.
- [42] Adami. “Etude rhéologique et diélectrique de système réactifs à base de polyester insaturé (résine UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM”. Thèse, Lyon, 2004, p189.
- [43] M. Robert, Silverstain, X. Francis, Webster et J. David Kiemle. “Identification spectrométrique de composés organiques” 2ème édition de Baeck université, Belgique, 2007, pp 72-110.
- [44] K. Laoubi “ Etude du vieillissement d’un matériau composite en verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance ”. Thèse de magister en Polymères et composites de l’Université de Boumerdes, 2009 pp 1-74.
- [45] A. Torres, Isabel de Marco, Blanca M. Caballero, M. Feli Laresgriti, Miguel A. Cabrero, M. Jesus Chomon “GC-MS analysis of the liquid products obtained in the pyrolysis of fibre-glass polyester sheet moulding compound”. *Journal of analytical and pyrolysis* 58-59, 2000, pp189 -203.
- [46] K. Azouaoui, N. Ouali, Y. Ouroua, A. Mesbah, T. Boukharouba, “Damage characterisation of glass/polyester composite plates subjected to low-energy impact fatigue”, *Journal of Sound and Vibration* 308 (2007), 504-513.
- [47] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis “DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters”. *polym Int* 51, 2002, pp308-318.

- [48] J. Grenet, S. Marais, M. T. Legras, P. Chevalier and J. M. Saiter. "DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin influence of the promoter content". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; Vol. 61, 2000, pp 719 -730.
- [49] D4065-01 Standard Practice for Plastics: "Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures", 2001.
- [50] Bai Yu, Vallee Till, Keller Thomas. "Modeling of thermo-physical properties for FRP composites under elevated and high temperature". *Composites Science and Technology*, 2007, pp 3098–3109
- [51] M. Ravey "Pyrolysis of unsaturated polyester resin. Quantitative aspects". *J Polym Sci Chem Ed* 1983;21: 1, 2003, pp870-889.
- [52] H. L. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Charforming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic". *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Vol. 6, No. 1, 1964, pp. 183-185.
- [53] Goussery-Ussery-Vafiades. "Caractérisation microstructurale et mécanique de mousse de nickel à cellules ouvertes pour batteries de véhicules hybrides". Thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004, pp 71 -73.
- [54] Shih Yeng-Fong-, Ru-jong Jeng. "Thermal degradation behavior and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNs by conventional and modulated thermogravimetric analysis". *Polymer Degradation and Stability* 91, 2006, pp823-831.
- [55] D.A. Anderson and E.S. Freeman, "The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester". *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, pp192-199.
- [56] Marc .J. M. "Etude cinétique de la réticulation du polyester isophthalique insaturé par DSC". *Eur. Polym .J.* V. 28. No. 8, 1992, pp 873-879.
- [57] S. Asokendu, R. Looyeh, Sha Jihan , Jenny Mc Connachie; Engineering and Physical Science Research Council "Thermo-mechanical Assessment of Polymer Composites Subject to Fire", 2004, pp20-60.

## **Annexe A: Les résines polyesters**

### **A.1. Généralités sur les résines polyesters**

Les résines polyester sont les résines les plus utilisées en construction navale en raison de leur faible coût et de leur facilité de transformation.

Les formulations des résines polyesters de stratification sont nombreuses afin de répondre à des besoins très variés. Pour la mise en œuvre, elles doivent posséder une viscosité adaptée et une compatibilité suffisante (mouillabilité) pour bien imprégner les renforts. Ces paramètres sont des propriétés physiques qui dépendent directement de la composition et de la structure chimiques de la résine (masse moléculaire, fonctionnalité chimique, ...). Autrement dit, les formulations doivent être adaptées au type de procédé de transformation, à la complexité de la pièce à mouler et au temps de cycle désiré. Au sein du composite, la résine devenue matrice permet au final de garantir des fonctions essentielles telles que :

- assurer la géométrie de la pièce
- transférer les charges vers les renforts
- protéger les renforts vis-à-vis de l'environnement extérieur

Pendant la mise en œuvre, les résines de stratification passent successivement de l'état liquide à l'état de gel puis à l'état solide. Ce processus caractéristique des résines thermodurcissables est appelé réticulation et correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel réalisé par des pontages chimiques entre molécules. Comme leur nom l'indique, les thermodurcissables sont transformés par la chaleur et conduisent à la réalisation d'un solide infusible et insoluble. La réaction de réticulation est néanmoins irréversible et le recyclage est extrêmement difficile en fin de vie.

### **A.2. Synthèse et formulation des résines polyester**

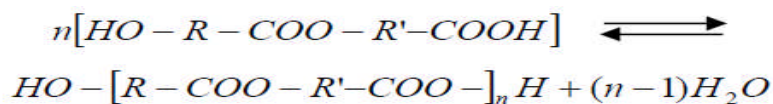
#### **A.2.1. Principe**

Au nom de résine polyester insaturée est associé la dissolution d'un pré-polymère polyester dans un diluant réactif copolymérisable. La synthèse de telles résines est effectuée par l'industrie chimique et nécessite des moyens industriels lourds pour assurer la production de quantités importantes. Le pré-polymère est tout d'abord synthétisé à température élevée (150 à 180°C) par polyestérification d'acides ou d'anhydrides saturés ou insaturés avec des polyols. Cette réaction est réversible, sa vitesse et son degré de conversion dépendent de l'extraction de l'eau formée.

La première étape est la réaction d'estérification entre les diacides et les polyols selon l'équilibre suivant :



La seconde étape est la polycondensation du monoester qui conduit à la formation de chaînes linéaires de polyester:



Ensuite, lorsque les réactions d'estérification et de condensation sont terminées, le polyester est refroidi à une température intermédiaire permettant d'introduire un inhibiteur puis le diluant réactif. L'inhibiteur a pour fonction d'éviter le gel et d'ajuster la réactivité du polyester. A température ambiante, le pré-polymère polyester est un solide. En revanche, les diluants ou monomères utilisés (par exemple le styrène) sont liquides à température ambiante et jouent aussi le rôle de solvant. En ajustant le taux de monomère, le polyester solide est transformé en un liquide dont la viscosité est adaptée à l'utilisation souhaitée.

On parle alors de résine polyester c'est à dire un pré-polymère polyester mis en solution dans un monomère réactif.

#### A.2.2. Nature et fonctions des espèces chimiques en présence

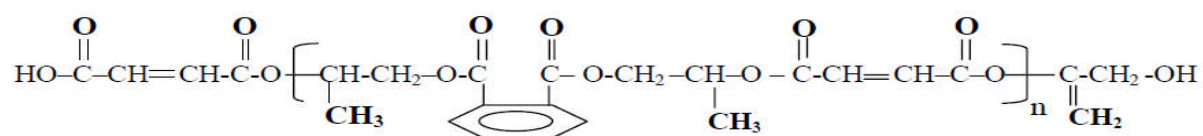
Les résines polyester offrent un choix quasi-infini de synthèses et leurs propriétés finales sont conditionnées par la nature et les proportions des constituants utilisés pour leur fabrication.

Les structures chimiques des principaux composés rentrant dans la synthèse des résines polyester sont présentées dans la Figure A.1.

Habituellement, les résines conjuguent des acides saturés et insaturés. Le diacide insaturé le plus utilisé dans les polyesters est l'anhydride maléique. Les acides saturés ont pour fonction d'espacer les pontages entre les différentes chaînes qui se forment, au moment de la copolymérisation, à partir des doubles liaisons (insaturations) des acides insaturés.

|                    |                                                                                |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Anhydride maléique |                                                                                |
| Acide fumarique    |                                                                                |
| OPA                |                                                                                |
| IPA                |                                                                                |
| AA                 | $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$                                      |
| TPA                |                                                                                |
| PG                 | $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$                                 |
| DPG                | $(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$                              |
| DEG                | $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ |

**Figure A.1 :** Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées [25].



**Figure A.2 :** Formule chimique d'une résine polyester standard [39].

## Annexe B : Fiches techniques des produits de base

### ➤ Fiche technique I



#### <sup>®</sup> **POLYLITE 442-025**

Résine polyester à faible coloration pour usage général

#### **DESCRIPTION**

La POLYLITE<sup>®</sup> 442-025 est une résine polyester insaturé orthophtalique, à faible réactivité, légèrement assouplie et diluée au styrène.

La POLYLITE<sup>®</sup> 442-025 n'est ni thixotropée, ni pré-accélérée.

La POLYLITE<sup>®</sup> 442-025 contient des additifs photo protecteurs performants, pour une bonne résistance aux rayonnements ultraviolets.

#### **APPLICATION**

- Coulée
- Usage général / Faible coloration
- Stratifiés translucides

#### **CARACTERISTIQUES**

- Faible viscosité
- Faible réactivité.
- Temps de gel court.
- Pas de promoteur incorporé.
- Faible coloration
- production sur site certifié ISO 9002

#### **AVANTAGES**

- Bonne mouillabilité du verre et des charges
- Possibilité de couler de grosses pièces sans craquelures ou d'imprégner des stratifiés épais.
- Productivité accrue.
- Facilité d'adaptation aux conditions d'atelier.
- Permet d'obtenir des stratifiés et des coulées transparents et incolores.
- Contient un agent photo protecteur

919-990-7500 • 800-448-3482 • P.O. Box 13582, Research Triangle Park, NC 27709 USA

2400 Ellis Road, Durham, NC 27703 USA • [www.reichhold.com](http://www.reichhold.com)

### Caractéristiques de la résine à l'état liquide

| Propriétés                                         | Unité                            | Valeur        | Normes            |
|----------------------------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------|
| Viscosité à 25°C<br>Brookfield RV sp.3 :50 rpm     | mPa. s<br>(cps)                  | 370-450       | 2460-001          |
| Densité                                            | g/cm <sup>3</sup>                | 1,100         | 2100-001          |
| Teneur en styrène                                  | % poids                          | 38            | 2530-001          |
| Indice d'acide                                     | mgKOH/g                          | 24            | 2000-001          |
| Point d'éclair                                     | °C                               | 32            | ASTMD 3278-95     |
| Réactivité à 82°C<br>+0,2% Co 6%+ 2%Trigonax 93    | Temps de pic<br>pic exothermique | Minutes<br>°C | 6 '-7'<br>180-220 |
| Temps de gel 23°C : 1%Co+ 1% N°1                   | Minutes                          | 11-16         | 2160-             |
| Stabilité au stockage depuis la date de production | Mois                             | 6             | G180              |

### STOCKAGE

Afin d'assurer la stabilité maximale et conserver les propriétés optimales de nos résines, elles doivent être stockées en conteneurs fermés à une température inférieure à 25°C et à l'abri de sources de chaleur et du soleil.

Tout stockage devrait être en conformité avec les règlements locaux concernant les bâtiments et la protection contre l'incendie.

Les produits stockés en fûts doivent être éloignés de toutes sources de flamme ou de combustion.

Il est important de maintenir les stocks à des niveaux raisonnables et assurer leur bonne rotation.

Des informations sur la manutention et le stockage de polyesters non saturés sont disponibles dans le Bulletin d'Application de Reichhold :

"Informations générales sur le stockage et la manutention des résines Polylyte®".

Pour obtenir des renseignements sur les autres résines de Reichhold, veuillez contacter votre agent commercial ou votre distributeur Reichhold le plus proche.

Nous mettons à votre disposition un large support technique et l'expérience acquise par notre personnel dans la connaissance des polyesters et les techniques de fabrication.

En cas de besoin, n'hésitez pas à nous consulter.

➤ **Fiche technique II****euromere**

POLYMERES EUROPEENS

**EUROGEL GCP****Gel coat polyester à base de résine isophtalique**

Formulation très soignée, garantissant un ensemble de qualités recherchées dans la production d'articles en stratifié verre polyester de bon niveau, utilisés dans diverses industries :

- Panneau sandwich Bateau Pièces industrielles...

**Mise en oeuvre**

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un gel-coat à une température comprise entre 18 et 25°C. Compte tenu de sa réactivité élevée, ce gel-coat doit être faiblement catalysé : 0,8 à 2% de peroxyde.

Il doit être appliqué à distance classique du moule (environ 50cm à 1m, selon les machines).

L'épaisseur préconisée est de 400 à 600 microns.

Au pistolet classique dit pistolet de godet, une faible dilution est possible selon la buse utilisée (buse de 30 préconisée)

Ne pas dépasser 10% d'acétone, ne pas diluer au styrène.

La durabilité du gel-coat (couleur, aspect, protection du stratifié) dépendra du brillant du moule, de l'agent de démoulage et du système de protection des pièces moulées.

**Propriétés de L'Eurogel GCP**

| Caractéristiques de l'Eurogel GCP<br>Caractéristiques avant ajout de catalyseur |                                    | Caractéristiques après ajout de catalyseur |          |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| Densité                                                                         | 1,25                               | Reprise d'eau selon ISO 62                 | 0,36%    |
| Viscosité Brookfield à 20°C                                                     | 100-110 Poises                     | Résistance de rupture en flexion           | 83,3 MPa |
| Indice thixotropie                                                              | Environ 5,5                        | Module d'élasticité en flexion             | 3,44 GPa |
| Couleur                                                                         | Blanc                              | Flèche (Flexion)                           | 2,9%     |
| Couvrant                                                                        | A partir de 400                    | Résistance de rupture en traction          | 38,6MPa  |
|                                                                                 | gr/mm <sup>2</sup> (selon coloris) | Module d'élasticité en traction            | 1,19GPa  |
|                                                                                 |                                    | Flèche (Traction)                          | 5,4%     |

➤ **Fiche technique III****euromere**POLYMERES EUROPEENS**CATALYSEUR PMEC 50**

Chemical name (active substance): Methylethylketonperoxide

Desensitising agent: Dimethylphtalate

Density at 20°C (g/cm<sup>3</sup>): approx 1,14

SADT temperature °C: approx 60

Storage temperature °C: 25 max

**Specifications:**

Appearance: clear, colour less liquid

Active oxygen content (% wt): 9,0 - 9,2

Storage life: 6 month

**Hasards identification**

- Hasard description

Corrosif  
Oxidizing

- Information pertaining to particular dangers for man and environment

R7            May cause fire

R22          Harmful if avalloved

➤ **Fiche technique IV****Glass nonwovens****Reinforcements M501****and Woven Rovings****Applications**

M501 is typically used in boats, tanks, silos, panels as well as structural parts for transportation, construction and other industrial applications.

Ahlstrom woven roving are binder free reinforcements suited for use in numerous productions processes: hand lay-up, filament winding, pultrusion, continuous laminating as well as closed moulds. Typical applications are found in boat building, transportation, anticorrosion industries. Woven rovings are often used in conjunction with spray-up roving and chopped stand mat.

**Properties**

| <b>TECHNICAL DATA</b> (nominal values) Product code | weight <sup>2</sup><br>g/m <sup>2</sup><br>ISO 3374 | Moisture content %<br>ISO 3344 | Loss on ignition %<br>ISO 1887 | Solubility in styrene Sec<br>ISO 2558 |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| M501-300                                            | 300                                                 | <0,2                           | 4,8                            | Max 30                                |
| M501-450                                            | 450                                                 |                                | 3,7                            |                                       |
| M501-600                                            | 600                                                 |                                | 3,5                            |                                       |
| Product code                                        | weight <sup>2</sup><br>g/m <sup>2</sup>             | weave                          | ratio                          | Thickness (mm)<br>ISO 4603            |
| 9631 R12-500                                        | 500                                                 | Plain                          | 56/44                          | 0,45                                  |

**Storage**

M501 and Woven roving products must be stored in a cool, dry area. The recommended temperature is between 10 and 35°C and the relative humidity between 35 and 75%. If the product is stored at low temperature (below 15°C), it is recommended to condition the material in a workshop at least 24 hours before use.



➤ **Fiche technique V      Cobalt Octoate**

**ORGANICS PROCESSING & TECHNOLOGIES FZE**  
 Chemicals Cluster, Roundabout # 11, P.O.Box: 261740  
 Jebel Ali Free Zone, Dubai, United Arab Emirates  
 Tel (+971 4) 883 9956 Fax (+971 4) 883 9957  
 E-mail [sales@optchem.com](mailto:sales@optchem.com) [www.optchem.com](http://www.optchem.com)

**Technical Data Sheet****Product: Cobalt Octoate**

Revision 1a 04 03 2005

**General Description:** Cobalt Octoate is a metallic salt used as an active surface drier for oil and alkyd based products.

**Product Composition:** Cobalt Octoate is a metallic salt of synthetic carboxylic acid containing 1-12% of Cobalt metal and a mineral spirit as the diluent.

**Typical Properties**

| SR.<br>NO. | PROPERTY                                     | Grade<br>OPT-Co12     | Grade<br>OPT-Co10     | Grade<br>OPT-Co6     | Grade<br>OPT-Co3     |
|------------|----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
|            |                                              | Cobalt Octoate<br>12% | Cobalt Octoate<br>10% | Cobalt Octoate<br>6% | Cobalt Octoate<br>3% |
| 1          | Metal Content %                              | 12 ± 0.20             | 10 ± 0.20             | 6 ± 0.20             | 3 ± 0.20             |
| 2          | Physical State                               | Liquid                | Liquid                | Liquid               | Liquid               |
| 3          | Color                                        | Violet                | Violet                | Violet               | Violet               |
| 4          | Non-Volatile Matter %                        | 69 ± 3                | 60 ± 3                | 33 ± 3               | 19 ± 3               |
| 5          | Specific Gravity @30°C                       | 1.02 ± 0.02           | 0.97 ± 0.02           | 0.87 ± 0.02          | 0.83 ± 0.02          |
| 6          | Viscosity in sec @ 30°C by<br>F/C No.4 (max) | 30                    | 20                    | 20                   | 15                   |
| 7          | Freezing Point °C                            | < 2                   | < 2                   | < 2                  | < 2                  |