

THÈSE

présentée à

L'Université de Bretagne Sud

U.F.R Sciences et Sciences de l'Ingénieur

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Bretagne Sud

Mention Sciences pour l'Ingénieur

Par

YVES 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

Soutenue le 28 Novembre 2006 devant la commission d'examen :

M. BENZEGGAGH	Professeur à l'UTC	Rapporteur
J.F. CARON	Chargé de Recherche (HDR) à l'ENPC	Rapporteur
Y. GROHENS	Professeur à l'Université de Bretagne Sud	Examinateur
S. MARAIS	Maître de Conférence (HDR) à l'Université de Rouen	Examinateur
C. BALEY	Maître de Conférence (HDR) à l'Université de Bretagne Sud	Co-directeur de thèse
P. DAVIES	Ingénieur/Docteur (HDR) à IFREMER	Co-directeur de thèse
G. DOLTO	Responsable Technique de la FIN	Membre invité

Contribution à l'étude des matériaux composites
utilisés en construction navale de plaisance.

17 septembre 2006

Table des matières

I	Bibliographie	17
1	Généralités sur les composites utilisés en construction navale de plaisance	18
1.1	Données socio-économiques	19
1.2	Structures composites	20
1.2.1	Architecture des matériaux	21
1.2.2	Moulage au contact	21
1.3	Contexte environnemental	24
1.4	Règlements et Dimensionnement	24
1.4.1	Vers une Norme ISO pour les bateaux de plaisance	26
1.4.2	Dimensionnement des structures	27
1.4.2.1	Propriétés mécaniques des composites	27
1.4.2.2	Modélisation - Efforts globaux	28
1.4.2.3	Calcul	29
1.5	Evolutions	30
1.5.1	Nouvelles formulations de résines de stratification	30
1.5.2	Procédés en moules fermés	31
1.5.3	Principe du contrôle d'un échantillonnage avec la Norme ISO 12215	34
1.6	Bilan	34
2	Présentation et rôles des constituants de base	37
2.1	Résines de stratification	37
2.1.1	Généralités	37

2.1.2	Synthèse et formulation des résines polyester et vinylester	39
2.1.2.1	Principe	39
2.1.2.2	Nature et fonctions des espèces chimiques en présence [3] .	40
2.1.2.3	Résines insaturées au DCPD	41
2.1.2.4	Résines vinylester	43
2.1.3	Mise en oeuvre - Transformation	43
2.1.3.1	Système catalytique	43
2.1.3.2	Copolymérisation	45
2.1.4	Propriétés	46
2.1.4.1	Propriétés chimiques et physiques	46
2.1.4.2	Propriétés mécaniques	48
2.1.4.3	Relations propriétés/structure	49
2.2	Renforts	51
2.2.1	Généralités	51
2.2.2	Présentation des fibres	52
2.2.2.1	Fibres de verre	52
2.2.2.2	Fibres d'aramides	52
2.2.2.3	Fibres de carbone	53
2.2.3	Propriétés	54
2.2.4	Architecture des renforts	54
2.3	Interface fibre/matrice	57
2.3.1	Définitions	57
2.3.2	L'adhésion	57
2.3.3	Mesure des propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice	59
2.3.3.1	Essais sur composites	59
2.3.3.2	Essais micromécaniques	59
2.3.4	Corrélations adhésion/adhérence et micro/macro	59
2.3.5	Bilan	62

3	Propriétés mécaniques des composites à usage naval	65
3.1	Propriétés élastiques	65
3.1.1	Introduction	66
3.1.1.1	Définitions	66
3.1.1.2	Microstructure / Notion de Volume Elementaire Représentatif	66
3.1.2	Propriétés élastiques du pli	68
3.1.2.1	Pli renforcé de fibres unidirectionnelles	69
3.1.2.2	Pli de mat	69
3.1.2.3	Pli de tissus	70
3.1.3	Propriétés élastiques d'un empilement	71
3.2	Propriétés à rupture	73
3.2.1	Pli renforcé de fibres unidirectionnelles	74
3.2.1.1	Rupture en traction dans le sens des fibres [4]	74
3.2.1.2	Rupture en traction dans le sens transverse aux fibres . . .	75
3.2.1.3	Rupture en compression dans le sens des fibres	79
3.2.1.4	Rupture en compression dans le sens transverse aux fibres - Rupture en cisaillement	79
3.2.2	Rupture des pli renforcés par des mats et des tissus	81
3.2.2.1	Rupture du pli de mat	81
3.2.2.2	Rupture du pli de tissus	82
3.2.3	Rupture d'un stratifié	82
3.2.3.1	Critère de Tsai-Hill	83
3.2.3.2	Critère de Hoffman	83
3.2.3.3	Critère de Tsai-Wu	83
3.3	Bilan	84
4	Durabilité des structures composites marines	86
4.1	Environnement marin	86
4.2	Fatigue mécanique	88
4.2.1	Définition - Présentation	88
4.2.2	Mécanismes de rupture	88

4.2.2.1	Mécanismes initiaux	88
4.2.2.2	Evolution des dommages	90
4.2.2.3	Cas de la flexion	90
4.2.3	Analyse	91
4.3	Vieillessement en milieu marin	92
4.3.1	Absorption d'eau par diffusion	92
4.3.2	Mécanismes de dégradation	95
4.3.3	Evolution des propriétés	96
II Résultats et discussions		102
5 Essais sur les constituants de base		103
5.1	Présentation des matériaux et des techniques expérimentales	103
5.1.1	Résines étudiées - Mise en oeuvre	103
5.1.2	Essais physico-chimiques	104
5.1.2.1	Analyse enthalpique différentielle	104
5.1.2.2	Chromatographie de Perméation de Gel (CPG)	106
5.1.2.3	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	107
5.1.3	Essais mécaniques	107
5.1.3.1	Analyse mécanique dynamique (DMA)	107
5.1.3.2	Traction	108
5.1.3.3	Flexion trois points sur éprouvettes entaillées	109
5.1.4	Essais micromécaniques	110
5.1.4.1	Traction sur fibre unitaire	110
5.1.4.2	Déchaussement	110
5.2	Résines de stratification	113
5.2.1	Influence du cycle thermique	113
5.2.2	Propriétés mécaniques	115
5.2.2.1	Propriétés en traction	115
5.2.2.2	Tenacité	116

5.2.3	Structure moléculaire	118
5.2.4	Bilan sur les propriétés de la matrice	122
5.3	Fibres et liaison fibre/matrice	123
5.3.1	Propriétés mécaniques des fibres de verre E	123
5.3.2	Résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice	124
5.4	Bilan	126
6	Essais à court terme sur composites monolithiques - Influence de la matrice.	130
6.1	Procédure expérimentale	130
6.1.1	Matériaux et mise en oeuvre	130
6.1.2	Essais mécaniques classiques	132
6.1.2.1	Traction	132
6.1.2.2	Cisaillement interlaminaire	132
6.1.3	Essais mécaniques "spéciaux"	133
6.1.3.1	Essai DCB	133
6.1.3.2	Impact	135
6.1.4	Suivi de l'endommagement	136
6.1.4.1	Emission acoustique	136
6.1.4.2	Visualisation des dommages	139
6.2	Propriétés mécaniques des stratifiés monolithiques	140
6.2.1	Cisaillement interlaminaire sur empilements	140
6.2.2	Propriétés en traction d'un stratifié renforcé par des mats	141
6.2.3	Discussion	142
6.3	Etude de l'endommagement	144
6.3.1	Endommagement en traction d'un stratifié renforcé par des mats	144
6.3.2	Propriétés en traction transverse d'un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles	146
6.3.3	Analyse des résultats et discussion	149
6.4	Tolérance aux dommages	152

6.4.1	Tenacité interlaminaire de résines polyester renforcées de fibres unidirectionnelles	152
6.4.1.1	Influence de la nature de la résine polyester	152
6.4.1.2	Influence de la thixotropie	155
6.4.2	Résistance à l'impact	158
6.4.3	Bilan	162
7	Influence de l'environnement marin	167
7.1	Matériaux et techniques expérimentales	167
7.1.1	Résines et stratifiés mis en oeuvre	167
7.1.2	Essais mécaniques	168
7.1.2.1	A température ambiante	168
7.1.2.2	En température	169
7.1.3	Conditions de vieillissement accéléré en milieu marin	169
7.2	Influence de la température sur les propriétés mécaniques d'une résine polyester	171
7.2.1	Propriétés mécaniques de la résine seule	172
7.2.2	Propriétés de la résine renforcée	175
7.3	Vieillissement accéléré	179
7.3.1	Diffusion	179
7.3.1.1	Résines non renforcées	179
7.3.1.2	Stratifiés	180
7.3.1.3	Analyse	180
7.3.2	Evolution des propriétés mécaniques des résines	184
7.3.3	Evolution des propriétés de flexion des stratifiés	188
7.4	Bilan	192
8	Passage matériau-structure	195
8.1	Influence des conditions de mise en oeuvre	196
8.1.1	Matériaux et essais utilisés	196
8.1.2	Résultats et discussion	197

8.2	Comportement de panneaux monolithiques soumis à une pression uniforme	201
8.2.1	Etude de sensibilité aux hypothèses de calculs	201
8.2.1.1	Détail du modèle	201
8.2.1.2	Résultats et discussion	203
8.2.1.3	Bilan	206
8.2.2	Réalisation d'un essai de gonflement de plaques	206
8.2.2.1	Montage expérimental / Essai et modélisation de plaques renforcées de mat de verre	207
8.2.2.2	Résultats et discussion	208
8.2.2.3	Bilan	210
8.3	Dimensionnement	212
8.3.1	Epaisseur minimale de bordé	212
8.3.2	Pression d'échantillonnage	213
8.3.3	Propriétés matériaux	214
 III Annexes		 218
8.4	ANNEXE 1 : Expression des propriétés d'un pli en dehors de son plan d'orthotropie	219
8.5	ANNEXE 2 : Exemples de spectres CPG	221
8.6	ANNEXE 3 : Tenacité interfaciale	222
8.7	ANNEXE 4 : Détermination des propriétés mécaniques des fibres de verre	224
8.8	ANNEXE 4 : Détails des scans ultrasoniques	226
8.8.1	Résine polyester standard	226
8.8.2	Résine DCPD nouvelle génération	228
8.9	ANNEXE 5 : Vieillissement accéléré en eau de mer	230
8.9.1	Courbes de prise de masse	230
8.9.2	Propriétés mécaniques	232
8.9.2.1	Résines vieilles en eau de mer à 40°C	232
8.9.2.2	Stratifiés vieillis en eau de mer à 20°C, 40°C et 60°C	233

Liste des tableaux

1.1	Coûts des matières premières (année 1999)	20
2.1	Principaux avantages et limites d'utilisation des résines de stratification [1].	38
2.2	Propriétés apportées par les diacides et les diols rentrant dans la composition des résines polyester insaturées [3].	42
2.3	Résistance chimique des résines polyester.	48
2.4	Propriétés mécaniques des principales résines de stratification [3, 4, 9]. . . .	49
2.5	Propriétés des principales fibres de renfort.	55
2.6	Liaisons interatomiques.	60
3.1	Propriétés mécaniques des fibres et de la matrice	67
4.1	Valeur de coefficients de sécurité à appliquer sur les contraintes en fonction du type de chargement.	87
5.1	Détail et nomenclature des résines commerciales étudiées.	105
5.2	Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence <i>SO1</i>	114
5.3	Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence <i>LS2</i>	114
5.5	Bilan des essais de traction sur résines.	116
5.4	Résultats des essais de traction sur résine pure.	117
5.6	Tenacité de quatre résines de stratification.	119
5.7	Structure chimique des résines.	121
5.8	Propriétés moyennes des fibres de verre E.	123
5.9	Contraintes apparentes de cisaillement et tenacité interfaciales.	126

6.1	Résultats des essais de cisaillement interlaminaire.	141
6.2	Résultats de traction de résines renforcées par des mats de verre.	142
6.3	Essais de traction couplés à de l'émission acoustique. Contraintes et allongements déterminés au début de l'endommagement de résines polyester et vinylester renforcées de mat de verre.	146
6.4	Propriétés de plis UD sollicités en traction transverse.	149
6.5	Allongements admissibles proposés pour les composites verre/polyester. . .	151
6.6	G_{1c} de résines renforcées de fibres unidirectionnelles.	152
6.7	Propriétés en traction d'une polyester orthophtalique thixotropée.	156
6.8	Influence de la thixotropie sur l'énergie critique de déformation G_{1c} d'une polyester renforcée de fibres unidirectionnelles.	157
6.9	Résultats des essais d'impact.	160
7.1	Cotes des éprouvettes utilisées pour l'étude des cinétiques de diffusion. . .	171
7.2	Propriétés mécaniques de la référence <i>SO1</i> en température.	173
7.3	Résultats des essais mécaniques sur composites <i>SO1</i> en température. . . .	176
7.4	Pourcentage d'eau absorbée à saturation M_s et coefficient de diffusion D des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C.	181
7.5	Evolution des propriétés mécaniques de traction des résines immergées en eau de mer 9 mois à 40°C.	185
7.6	Résultats d'essais de DMA réalisés sur des résines polyester non vieilles et vieilles en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	187
7.7	Evolution des propriétés de flexion des stratifiés vieillis en eau de mer pendant 9 mois et à trois températures.	190
8.1	Epaisseurs des stratifiés mis en oeuvre.	198
8.2	Propriétés de la matrice polyester et des fibres de verre E.	202
8.3	Propriétés élastiques des plis et de l'empilement.	202
8.4	Flèche maximale au centre du panneau w_0	204

Table des figures

1.1	Production mondiale des matériaux composites.	19
1.2	Exemples de bateaux de plaisance actuels.	22
1.3	Panneaux composites	22
1.4	Projection simultanée.	25
1.5	Procédés en moule ouvert - Evolution de la concentration de styrène en fonction du temps.	25
1.6	Procédé de transformation en moule fermé - Infusion.	33
2.1	Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées.	42
2.2	Schéma de principe de copolymérisation des résines polyester à base de styrène.	44
2.3	Processus de réticulation d'une résine thermodurcissable.	44
2.4	Cycle de polymérisation d'une résine polyester.	47
2.5	Temps de gel d'une résine polyester pré-accélérée [4].	47
2.6	Influence de la température - Comportement vitreux et caoutchoutique d'un polymère.	50
2.7	Exemple de courbe contrainte/allongement d'une résine thermodurcissable à température ambiante.	50
2.8	Observation MEB de sections de composites - Mise en évidence de la microstructure des fibres de verre et de carbone.	55
2.9	Courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort [12].	56
2.10	Les grands types d'armures.	56

2.11	Principaux essais micromécaniques sur fibre unitaire permettant de qualifier la liaison fibre/matrice.	60
2.12	Influence du type d'ensimage sur les performances à rupture d'un tissu de verre imprégné de résine polyester.	62
3.1	Coupe transversale d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles de verre - Photographie prise en microscopie électronique à balayage. . . .	67
3.2	Modélisation de la section d'un composite - Motif carré et motif hexagonal.	67
3.3	Repère local de sollicitation d'un pli UD	72
3.4	Repère global du stratifié.	72
3.5	Hypothèse d'un comportement élastique linéaire en traction pour les fibres, la matrice et le composite.	76
3.6	Mode de rupture d'un UD dans le sens longitudinal. Rupture simultanée des fibres et de la matrice (a), rupture des fibres avant la matrice (b), rupture de la matrice avant les fibres (c).	76
3.7	Rupture au sein d'un composite verre/polyester renforcé de fibres unidirectionnelles et sollicité transversalement. Photos prise par microscopie électronique à balayage.	78
3.8	Evolution du facteur F de concentration de déformation en fonction du taux volumique de fibre. Variation observée pour un VER ayant un motif carré.	78
3.9	Compression dans le sens des fibres. Modes de rupture par micro-flambement des fibres par Jones [9].	80
3.10	Contrainte de rupture d'un UD verre/polyester sollicité en compression dans le sens des fibres.	80
4.1	Courbes type d'un essai de fatigue en flexion.	93
4.2	Courbe d'endurance de Wohler exprimée en fonction de la déformation. . .	93
4.3	Courbes de diffusion dans une plaque d'épaisseur h	97
4.4	Influence de la masse molaire en nombre \overline{M}_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre [4].	97
5.1	Eprouvette de résine entaillée pour la détermination du K_{1c}	109
5.2	Préparation et observation des fibres unitaires.	110

5.3	Détail de l'essai de déchaussement de la microgoutte.	112
5.4	Essais de la microgoutte - Effort de déchaussement en fonction de la surface enchâssée.	112
5.5	Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du temps de réticulation à température ambiante.	115
5.6	Courbes contrainte/allongement des références SO1 (A), LS2 (B) et SV2 (C).	117
5.7	Relation entre allongement à rupture en traction et énergie critique de dé- formation d'une résine.	119
5.8	Energie critique de déformation G_{1c} d'une résine en fonction de sa masse molaire M_w	122
5.9	Evolution de la contrainte de rupture d'une fibre de verre E en fonction de son diamètre.	124
5.10	Courbe efforts/déplacements relevée lors d'un essai de déchaussement.	125
6.1	Réalisation de plaques stratifiées par moulage au contact.	131
6.2	Eprouvette DCB.	134
6.3	Courbe effort / ouverture relevée lors d'un essai DCB.	134
6.4	Détermination expérimentale du coefficient n	135
6.5	Montage de l'essai d'impact.	136
6.6	Evolution de la quantité acoustique en fonction de l'allongement appliqué lors d'un essai de traction sur composite.	138
6.7	Dispositif expérimental d'émission acoustique.	138
6.8	Exemple de cartographies ultrasoniques obtenues avant et après impact sur plaques stratifiées.	139
6.9	Module d'élasticité d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.	143
6.10	Contrainte à rupture d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.	143
6.11	Courbe de traction d'une résine polyester renforcée de mat de verre.	145
6.12	Evolution du module d'élasticité transverse d'un pli UD en fonction du taux volumique de fibres.	148
6.13	Allongement à rupture d'un pli UD sollicité en traction transverse en fonc- tion du taux volumique de fibres.	148

6.14	Allongement au seuil d'endommagement d'un stratifié en fonction de l'allongement à rupture de la matrice.	150
6.15	Influence de la matrice sur le rapport allongement au début d'endommagement sur allongement à rupture d'un stratifié.	151
6.16	Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure.	154
6.17	Faciès de rupture en mode I.	154
6.18	Tenacité interlaminaire en mode I d'un composite UD. Schéma de la fissuration en front d'entaille.	155
6.19	Polyester orthophtalique thixotropée. Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure d'un composite UD.	157
6.20	Evolution des surfaces délaminées projetées en fonction de l'énergie d'impact.	160
6.21	Observation des endommagements des stratifiés impactés à 16 J.	161
7.1	Courbes de traction de la référence SO1 en température.	173
7.2	Exemple de courbes relevées lors d'un essai de DMA sur la référence SO1.	174
7.3	Faciès de rupture des éprouvettes de K_{1c} de la référence SO1 à - 15°C et 60°C.	175
7.4	Polyester SO1 renforcée de taffetas. Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en température.	176
7.5	Courbes de traction transverse en température de la résine SO1 renforcées par des fibres unidirectionnelles.	177
7.6	Polyester SO1 renforcée par des fibres unidirectionnelles. Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à rupture transverse en température.	177
7.7	Evolution des allongements à rupture de la matrice et d'un composite UD sollicité transversalement en fonction de la température.	178
7.9	Comportement à la sorption d'eau des composites immergés dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	180
7.8	Comportement à la sorption d'eau des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	181
7.10	Référence SO1. Prises de masses de la résine seule, du composite et dûe à la matrice dans le composite en fonction de $t^{1/2}$	182
7.11	Prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces.	183
7.12	Evolution des courbes effort/déplacement de traction des résines LS2 et SV2 suite à une immersion en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	184

7.13	Evolution du modulé d'élasticité des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.	186
7.14	Evolution de l'allongement à rupture des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.	186
7.15	Evolution de l'allongement à rupture d'une résine en fonction de sa prise de masse.	188
7.16	Courbes effort/déplacement en flexion trois points de la résine <i>LS2</i> après un vieillissement en eau de mer de 9 mois à trois températures : 20°, 40°C et 60°C.	189
7.17	Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés au cours du vieillissement en fonction de la température d'immersion.	191
8.1	Détail de la structure d'une coque de bateau de plaisance réalisée en composite monolithique.	195
8.2	Exemple de courbes effort/ouverture relevées lors des essais DCB.	198
8.3	Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure pour différentes conditions de fabrication.	199
8.4	Valeur moyennes de G_{1p} pour différentes conditions de mise en oeuvre. . .	200
8.5	Plaque rectangulaire monolithique soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis.	203
8.6	Evolution de la flèche maximale au centre du panneau en fonction de la pression appliquée et des hypothèses de calcul.	205
8.7	Evolution de la déformation maximale du panneau en fonction de la pression appliquée.	206
8.8	Montage expérimental et instrumentation des plaques.	207
8.9	Plaque circulaire simple appuyée et soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis axisymétrique 2D.	208
8.10	Evolution des microdéformations au centre de la plaque en fonction de la pression appliquée.	209
8.11	Evolution de la flèche au centre de la plaque en fonction de la pression appliquée.	211
8.12	Allure de la déformée de la plaque pour une pression de 400 mbar.	211

8.13 Evolution de la contrainte de rupture en flexion d'un stratifié renforcé de mat et de roving de verre en fonction de son taux volumique de fibres. . . .	215
8.14 Repérage du repère local du pli par rapport au repère global du stratifié. .	219
8.15 Polyester orthophtalique standard <i>SO1</i>	221
8.16 Polyester DCPD faible teneur en styrène <i>LS2</i>	221
8.17 Référence <i>LS2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	230
8.18 Référence <i>LES2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	230
8.19 Référence <i>SV2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	231

Première partie

Bibliographie

Chapitre 1

Généralités sur les composites utilisés en construction navale de plaisance

Depuis plus de 40 ans, les bateaux de plaisance sont majoritairement fabriqués à l'aide de matériaux composites. Les composites à matrice organique présentent effectivement un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux métalliques : légèreté, résistance à la fatigue mécanique, insensibilité à la corrosion, facilité et possibilités de mise en oeuvre, faible coût. Ainsi, l'emploi de ces matériaux pour la production de structures travaillantes a connu un développement important. Néanmoins, bien que la transformation des composites soit complexe, la production reste encore largement artisanale. Il en est de même pour la conception et le calcul des structures qui s'appuient plus sur l'expérience que sur une démarche explicitement scientifique. Mais, cette démarche fonctionnelle et l'important savoir faire de l'industrie nautique française a permis de la hisser au premier rang mondial dans son domaine.

Dans ce Chapitre, les aspects économiques du marché des composites sont tout d'abord présentés, spécialement dans le domaine de la construction navale de plaisance. Les matériaux utilisés sont introduits en insistant sur la description de leur architecture et des techniques de mise en oeuvre qui permettent d'obtenir les bateaux de plaisance actuels. Ensuite, nous nous intéressons aux contraintes auxquelles doivent faire face les chantiers navals. Elles concernent d'une part, de nouvelles normes environnementales européennes sur les émissions des composés organiques volatils. Et, d'autre part, l'apparition d'une Norme d'échantillonnage qui doit les conduire à "auto-certifier" les structures qu'ils produisent. Enfin, nous réfléchissons aux évolutions que ces contraintes impliquent en terme de matériaux, de mise en oeuvre et de dimensionnement.

1.1 Données socio-économiques

Les matériaux composites sont souvent présentés comme des matériaux d'avenir et avancés en raison du potentiel d'innovation qu'ils véhiculent. Cependant, leur production mondiale reste bien inférieure à celle des aciers (environ trois fois plus faible en volume). Le marché mondial des composites, d'un chiffre d'affaire de quelques dizaines de milliards d'euros, est également modeste par rapport à celui des matériaux métalliques. La croissance mondiale du secteur des composites est de 5,7 % par an en moyenne. La Figure 1.1 retrace l'évolution récente de la production mondiale des matériaux composites [1]. En 2000, la production Européenne représente environ les deux tiers de la production des Etats-Unis tandis que la production du Japon, bien que premier producteur de fibres de carbone, est de l'ordre de la moitié de celle des Etats-Unis. 95% des composites étant transformés à partir de fibres de verre, les polymères renforcés par ce type de fibres représentent de ce fait un bon indicateur de la production mondiale des composites.

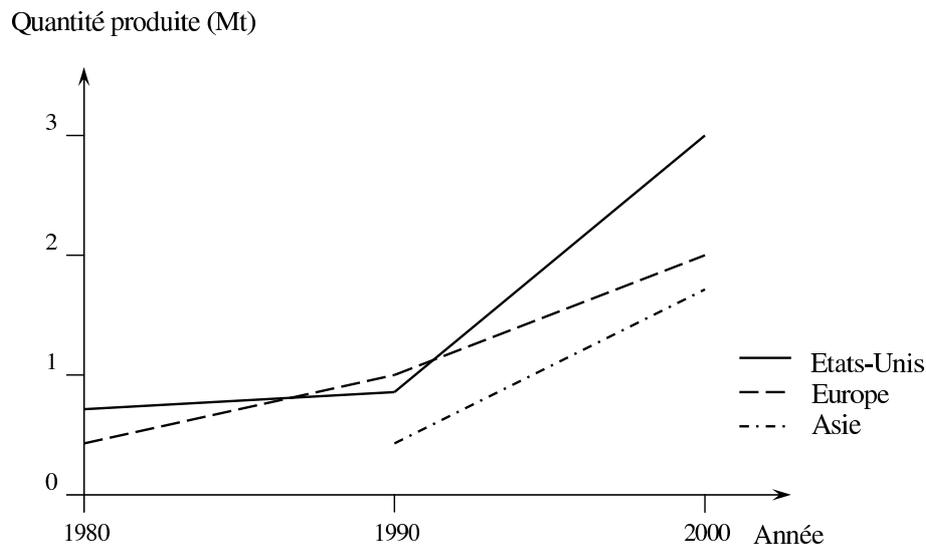


FIG. 1.1 – Production mondiale des matériaux composites.

D'après les estimations de Nodals Consultants en 2002 [2], la production Européenne des composites, qui suit aussi cette tendance, est dominée en terme de part de marché par l'Allemagne (28 %) suivie de l'Italie (18 %) et de la France (15 %). En France, ces chiffres doivent être pondérés car ils ne tiennent pas compte de la production des composites à fibres de carbone qui représentent 5 % en tonnage mais 20 % en valeur. Par ailleurs, les

fluctuations relatives des marchés nationaux sont importantes à l'image de notre pays qui constituait 23 % du marché Européen en 1998.

Concernant l'industrie nautique Française, 95 % des embarcations allant jusqu'à 40 mètres sont produites en matériaux composites. Ce secteur ne représente en revanche que 4 % en tonnage des composites transformés au niveau national ; la production étant dominée par l'automobile (41 %), la construction civile (20 %) et la construction électrique (13 %). Les composites les plus répandus sont les résines polyester renforcées par des fibres de verre en raison de leur faible coût. Les renforts à base de fibres de carbone sont habituellement destinés aux bateaux de compétition. A titre de comparaison avec les matériaux métalliques, le Tableau 1.1 indique le cours des matières de bases utilisées en construction navale. Avec des taux de renforcement courants, le prix des composites verre/polyester est de 2 euros du kilo tandis que le prix des composites carbone/époxy est d'environ 20 euros du kilos.

Matériau	Résine polyester	Résine époxy	Fibres de verre E	Fibres de carbone HR	Acier	Aluminium
Prix (€/Kg)	1,5 - 2	7 - 10	2	25 - 30	2,5	3,5

TAB. 1.1 – Coûts des matières premières (année 1999)

D'après les chiffres de l'OCDE, la France demeure le premier exportateur mondial de bateaux à voile et pneumatiques [3]. La fabrication de voiliers est une spécialité française. Elle représentait près de 60% de la production nationale des bateaux de plaisance en 2004. Le groupe Bénéteau, dont les usines sont situées en Vendée et en Charente-Maritime, est à l'heure actuelle leader mondial dans ce domaine. En Bretagne, la Fédération des Industries Nautiques (FIN) dénombre 94 structures adhérentes dont 14 pour le métier de constructeur de navires (Kelt, Plasmor, Chantier Structure, ...). En complément de la plaisance, la voile de compétition est très présente sur le territoire breton avec de nombreux chantiers navals (CDK, Multiplast, ...) et écuries de course (Groupama, Banque Populaire, ...). Dans l'ensemble, ces entreprises sont toutes de taille modeste et comptent en moyenne 35 salariés.

1.2 Structures composites

L'emploi de matériaux composites permet de produire avec un minimum d'opérations des bateaux de plaisance de formes complexes suffisamment rigides et légers. La qualité de

transformation des matériaux s'est beaucoup améliorée ces dernières années et ne cesse de progresser. Les bateaux de plaisance sont désormais mieux conçus et mieux finis. Un exemple de bateaux récents est présenté Figure 1.2.

La structure primaire des bateaux de plaisance réalisés en matériaux composites résulte le plus souvent de l'assemblage d'une coque et d'un pont. Ces deux "sous-structures" sont assimilées à des plaques ou des coques raidies par un réseau de lisses, varangues et cloisons. La coque et le pont se divisent en panneaux qui admettent généralement une faible courbure. L'étude de structure peut donc se ramener à l'étude de panneaux raidis modélisables dans la majorité des cas à l'aide de plaques (Figure 1.3).

1.2.1 Architecture des matériaux

Les composites sont les matériaux phares de la construction navale de plaisance. Ils se présentent sous forme monolithiques ou sandwiches et permettent la réalisation de structures légères de grandes dimensions.

Les monolithiques, caractérisés par l'empilement de couches ou plis composites, sont obtenus par imprégnation de tissus avec de la résine thermodurcissable. Leur fabrication conduit à la formation de plaques stratifiées minces qui nécessitent d'être raidies afin d'assurer une rigidité en flexion suffisante. Les raidisseurs, rapportés par collage ou stratification, sont très souvent en forme d'omégas constitués d'une âme en mousse et d'une peau stratifiée. En raison de leurs faibles masses et leurs rigidités importantes vis-à-vis des stratifiés monolithiques, les composites sandwiches sont très employés en construction navale (ponts de bateaux de plaisance, monocoques et trimarans de course au large, superstructures de bâtiments militaires). Les sandwiches utilisés pour les bateaux de plaisance associent généralement un matériau d'âme de faible densité (mousse PVC, nid d'abeille nomex, balsa ...) et des peaux stratifiées. L'épaisseur importante de l'âme confère une rigidité de flexion naturelle aux panneaux sandwiches ; les efforts de traction/compression étant repris principalement par les peaux et les efforts de cisaillement par l'âme. La faible épaisseur des peaux rend en revanche ce type de structures très sensibles au poinçonnement local.

1.2.2 Moulage au contact

Depuis environ dix ans, l'industrie nautique a fait d'énormes progrès pour se moderniser en intégrant une conception adaptée aux composites et une véritable démarche qualité.



FIG. 1.2 – Exemples de bateaux de plaisance actuels.

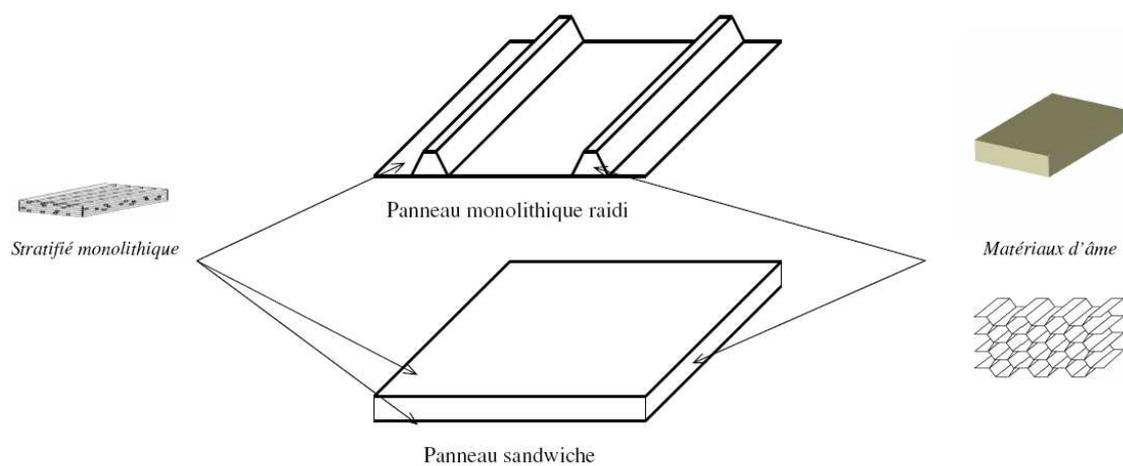


FIG. 1.3 – Panneaux composites

Cependant, 80 % des pièces sont toujours fabriquées par moulage au contact. La mise en oeuvre des matériaux composites n'en reste pas moins une opération délicate qui fait intervenir un grand nombre de paramètres. L'objectif est d'associer en une seule opération plusieurs matériaux de base pour produire simultanément la pièce et le matériau qui la compose.

Le moulage au contact consiste à déposer sur la forme à mouler une succession de couches ou plis composites. L'ensemble de ces plis forme un empilement dont la séquence est préalablement définie. La première couche a pour fonction de protéger la pièce à l'aide d'un "gel-coat". Ensuite, les plis sont stratifiés par imprégnation des renforts (mat ou tissus) à l'aide d'une résine (polyester, vinylester) accompagnée de son système catalytique. Pour chaque pli, un compactage manuel au rouleau est nécessaire afin de chasser l'excédant d'air et garantir une bonne imprégnation des renforts. La projection simultanée (Figure 1.4), qui est une variante du moulage au contact, permet de déposer simultanément sur le moule la résine catalysée et les fibres de renforts coupées. Cette opération s'effectue au moyen d'un pistolet et peut être automatisée. La matière projetée (résine et fibres) abouti à un renforcement de type mat qui nécessite souvent un compactage au rouleau comme pour le moulage au contact.

Les principaux avantages de ces procédés en moule ouvert sont le faible coût de l'outillage, la facilité de mise en oeuvre et la possibilité d'effectuer des structures de grandes dimensions. Les pièces obtenues sont de bonne qualité mais les opérateurs de stratification doivent être bien formés. Les futures performances mécaniques des pièces dépendent effectivement beaucoup de la qualité d'imprégnation et de compactage des renforts. Les procédés de moulage au contact comportent cependant un certain nombre d'inconvénients comme des cadences faibles, l'obtention d'un taux de renforcement modeste, une répartition irrégulière des épaisseurs, une mauvaise imprégnation des fibres et l'inclusion de bulles d'air (mauvais compactage). Ces techniques de transformation en moule ouvert conduisent aussi à des émissions importantes de styrène dans les ateliers. Elles sont menacées par l'apparition de nouvelles normes environnementales Européennes visant à limiter les émissions de COV dans les industries concernées. Nous détaillons ce point important dans le prochain paragraphe.

1.3 Contexte environnemental

A l'occasion du protocole de Göteborg ratifié en 1999, la Communauté Européenne s'est engagée à réduire les émissions des composés organiques volatils (COV). Ces engagements sont formalisés dans la directive européenne n° 1999/13 du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions des composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants dans certaines activités et installations. Pour prendre en compte ces exigences, la réglementation Française a été modifiée. Elle fixe des contraintes applicables aux installations nouvelles dès leur entrée en service et aux installations existantes depuis le 30 octobre 2005 [4].

Les chantiers navals sont directement concernés par cette réglementation car leur activité repose en grande partie sur la transformation des résines polyester. Dans les ateliers, les solvants proviennent de deux sources. Tout d'abord et principalement, au travers du styrène présent dans la résine polyester et les gel-coat. Mais aussi par l'utilisation de solvants comme l'acétone pour nettoyer les outils de stratification. Par ailleurs, la quantité de styrène émis dans les ateliers est variable. Elle dépend de la surface à mouler et du procédé de fabrication. Les procédés en moule ouvert, qui sont les plus utilisés, conduisent donc aux émissions de styrène les plus importantes. Pour ce type de procédés, la Figure 1.5 présente l'évolution de la concentration moyenne de styrène pendant la durée de transformation. Afin de limiter les émissions de COV dans les chantiers navals, trois solutions sont envisageables : utiliser des résines qui permettent de limiter les émissions de styrène, travailler en moule fermé, avoir recours à des systèmes de ventilation et de filtration performants.

1.4 Règlements et Dimensionnement

En plus des contraintes environnementales, les industries du secteur nautique sont concernées par l'apparition de la norme d'échantillonnage ISO 12215. Comme pour la mise en oeuvre, la conception et du dimensionnement des structures composites sont complexes et font souvent appel au savoir faire et à l'expérience de l'architecte, de l'ingénieur et du chantier. L'objectif de ce paragraphe est d'apporter quelques brèves réponses concernant la démarche et la réglementation des pratiques de dimensionnement des structures navales.



FIG. 1.4 – Projection simultanée.

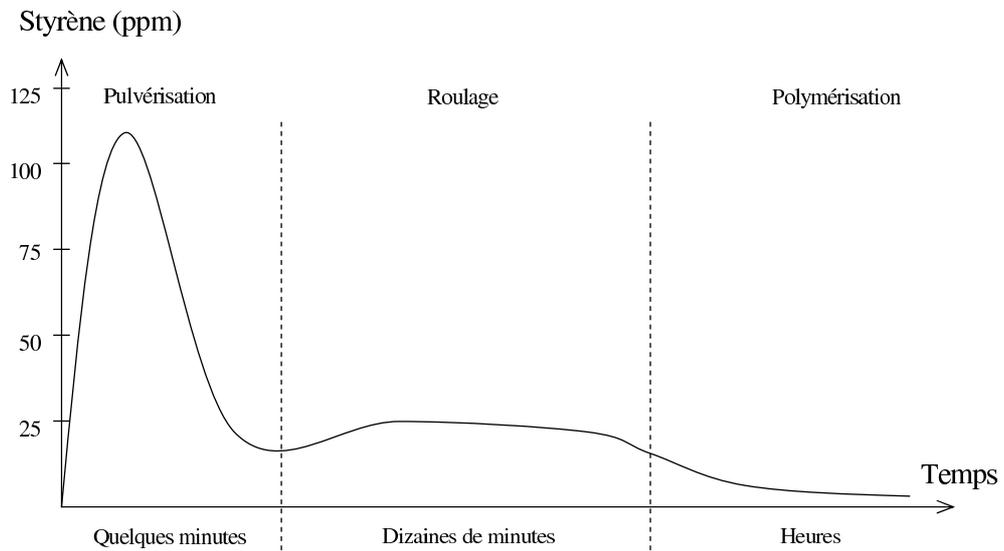


FIG. 1.5 – Procédés en moule ouvert - Evolution de la concentration de styrène en fonction du temps.

1.4.1 Vers une Norme ISO pour les bateaux de plaisance

Pour les navires de commerce, les sociétés de classification ont établi des spécifications afin de répondre aux compagnies d'assurances mais aussi aux divers règlements nationaux et internationaux destinés à améliorer la sécurité du transport maritime. Ces sociétés se sont essentiellement basées sur l'expérience et les usages de construction pour élaborer leur règles de classification. Les principales sociétés de classe sont : le Bureau Veritas, le Lloyd's Register of Shipping, Det Norske Veritas, l'ABS (American Bureau of Shipping), le RINA (Registro Italiano Navale) et le Germanischer Lloyd's. Concernant les bateaux de plaisance, la stratégie fût la même à savoir entériner les pratiques courantes de chantiers navals et architectes. Avec le développement de la construction composite et l'essor de la production mondiale des bateaux de plaisance, certaines lourdeurs administratives n'ont, dans l'ensemble, pas permis aux sociétés de classification de s'adapter. Seuls les pays nordiques, en particulier le Danemark avec le Norske Veritas, ont fait preuve d'un grand dynamisme et entreprirent de conséquents travaux de recherche.

A la suite d'avaries de structures rencontrés sur des voiliers (hécatombe lors de la course du Fastnet en 1979 par exemple) un guide technique fût édité par l'ABS sous la pression de l'IOR. L'objectif était d'établir des règles d'échantillonnage minimum à destination des ingénieurs et techniciens. Ce guide tranche avec l'esprit de certains règlements de classe et s'approche de la logique de calcul habituellement rencontrée en résistance des matériaux (RDM). Notons qu'à cette époque, il n'existait pas encore de document unique permettant de traiter à la fois les voiliers et les vedettes à moteur [5]. Sous l'impulsion de l'ICOMIA (International Council of Marine International Associations), la norme ISO 12215 est en cours de rédaction depuis le début des années 1990. Inspirée de l'ABS, elle vise à harmoniser les nombreux règlements nationaux et définir notamment des échantillonnages minimums pour les bateaux de plaisance à voile et à moteur. Son rapporteur est Grégoire Dolto, consultant technique auprès de la FIN (Fédération des Industries Nautiques). Actuellement, la partie la plus importante de la norme traitant de la structure et de l'échantillonnage est terminée [6]. Notons que ce texte, qui symbolise l'aboutissement d'un énorme travail d'harmonisation, va permettre aux chantiers navals de "s'auto-certifier" et fera désormais référence en cas de litiges. D'un point de vue technique, un unique critère de résistance est adopté pour l'échantillonnage et des propriétés mécaniques minimales de matériaux sont proposées.

1.4.2 Dimensionnement des structures

La conception et le dimensionnement des bateaux de plaisance s'effectue en plusieurs étapes. Tout commence par le dessin des formes (coque, pont) et par la définition des aménagements intérieurs afin de répondre aux besoins exprimés dans le cahier des charges du bateau. Ensuite, avec l'expérience du concepteur, le choix de l'architecture d'un réseau de raidisseurs et d'un matériau est effectué. La structure est alors modélisée et les efforts évalués à l'aide de relations plus ou moins empiriques. Dans la plupart des cas, l'étude de structure peut se ramener à des problèmes simples tant au niveau de la modélisation que des hypothèses de calcul. A l'aide d'expressions analytiques (type RDM) ou de calculs numériques (éléments finis), les échantillonnages et les épaisseurs des matériaux sont finalement déterminés pour assurer l'intégrité de la structure au regard des efforts qu'elle subit.

1.4.2.1 Propriétés mécaniques des composites

Les intérêts d'utiliser des résines thermodurcissables renforcées de fibres de verre pour produire des bateaux de plaisance sont nombreux : légèreté, prix, obtention de formes complexes, pas de corrosion, ... L'avantage principal des composites à renforts fibreux est qu'ils permettent de définir des directions privilégiées de renforcement. En fonction des efforts à reprendre, le concepteur est potentiellement libre d'orienter les fibres de renfort comme il le souhaite. Le matériau final obtenu est de ce fait souvent anisotrope. C'est pourquoi on parle de la nécessité de "penser composite" pour profiter au maximum du potentiel de ces matériaux. En pratique, les composites utilisés sont moins "exotiques" et leur configuration conduit généralement à la réalisation de matériaux quasi-isotropes dans leur plan. La séquence de l'empilement influence toutefois le comportement des stratifiés car des couplages membrane / flexion existent.

Pour estimer les propriétés mécaniques des tels matériaux, il existe des relations micromécaniques et des méthodes d'homogénéisation. Les calculs fonctionnent en général bien pour la rigidité en traction ou en flexion mais deviennent complexes pour les contraintes de rupture et des sollicitations de cisaillement ou de compression [7]. L'idéal est d'effectuer des campagnes d'essais sur les matériaux transformés mais cette démarche peut se révéler trop coûteuse si elle est faite de manière automatique. En fait, le juste milieu consiste sans aucun doute à conjuguer les deux. L'expérience revêt encore beaucoup d'importance lorsque l'on évoque cette question. Cela est d'autant plus vrai que les propriétés des composites

sont très dépendantes du taux de fibres et donc de la nature et de la qualité de la mise en oeuvre.

1.4.2.2 Modélisation - Efforts globaux

Les bateaux de plaisance sont des structures élancées (leur longueur est grande devant la largeur et la hauteur) modélisables à l'aide de poutres. On parle d'ailleurs communément de poutre navire qui, par analogie, est comparée à une IPN dont les faces correspondent au pont et au fond du navire. Pour simplifier, les efforts qui s'exercent sur un bateau de plaisance peuvent être regroupés en trois catégories [8, 9] :

- Les efforts transmis par le gréement à la coque pour les voiliers. La force du vent sur les voiles est transmise au mât par l'intermédiaire du gréement. Les éléments longitudinaux (étai, pataras) et transversaux (haubans) du gréement sont sollicités en traction ; il en résulte une compression du mât. Ces efforts sont intégralement transférés à la coque et se réduisent à de la traction à ses extrémités et à de la compression au niveau du pied de mât. Pour donner un ordre de grandeur, on admet que la compression subie par le mât est comparable au poids du bateau.

- Les efforts dus à la flexion dans la mer. Lorsque de grands navires (navires de commerce) font route perpendiculairement à la houle il peuvent chevaucher des vagues et être soumis à d'importantes sollicitations de flexion au regard de leur forte masse. Ce problème ne se pose pas pour les bateaux de plaisance actuels pour lesquels l'élancement est moindre et en raison de leur forte rigidité de flexion. Cependant, les vedettes planantes subissent d'importantes sollicitations de flexion lorsqu'elles déjaugent, la partie avant n'étant plus en contact avec l'eau.

- L'impact de l'eau sur le bordé. Les efforts d'impact dépendent à la fois de l'état de la mer qui influence la hauteur de chute du bateau et de la vitesse de progression face à la mer. La zone de bordé la plus sollicitée est la moitié avant de la coque. Le bordé est une surface continue mais, en raison de la présence des raidisseurs, il est courant d'isoler des panneaux afin de déterminer leur résistance à l'impact.

En réalité, pour les petits navires rencontrés en construction navale de plaisance, la solidité de la poutre navire n'est pratiquement jamais mise en cause. Ce qui est dimensionnant c'est la résistance de la peau de bordé d'autant plus que les bateaux de plaisance récents présentent une vitesse élevée par rapport à leur masse. En première approximation, l'échantillonnage du bordé devra se faire sur le panneau le plus grands situé dans la zone de plus

haute pression.

1.4.2.3 Calcul

Une fois les matériaux et les efforts définis, reste à dimensionner la structure autrement dit, déterminer les échantillonnages et les épaisseurs des matériaux. Tout commence par la modélisation de la géométrie et la définition des hypothèses de calculs. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, c'est le dimensionnement de la peau de bordé qui est critique pour les bateaux qui nous intéressent. L'échantillonnage peut être évalué en considérant le cas d'un panneau raidi à ses extrémités et soumis soit à une pression uniforme soit à un gradient de pression. Le modèle associé est bien souvent une plaque encastrée sur son pourtour et soumise à une pression uniforme. Le matériau est donc sollicité en flexion ce qui n'est pas à l'avantage des stratifiés verre/polyester en raison de leur faible rigidité. Pour cette raison et au regard de l'élancement des panneaux, l'hypothèse des petits déplacements de la RDM montre rapidement ses limites. Il est alors nécessaire de travailler en grands déplacements et petites déformations pour intégrer la non-linéarité géométrique du comportement de la plaque. Par ailleurs, les stratifiés sont par nature anisotropes et des couplages entre le comportement en membrane et en flexion sont à prendre en compte pour les empilements non symétriques. Le comportement matériau des composites est cependant bien approché en employant une loi élastique linéaire. En résumé, il n'existe pas de relations analytiques simples pour modéliser ce type de panneaux composites et l'utilisation d'un code de calcul par éléments finis devient indispensable.

Dans la pratique, les stratifiés utilisés en construction navale de plaisance peuvent être considérés comme isotrope dans leur plan ce qui est une première simplification. Les couplages membrane/flexion sont aussi relativement faibles et il est possible de les négliger dans la plupart des cas. Concernant la non-linéarité géométrique des plaques en verre/polyester soumises à une pression uniforme, il est important de comprendre que l'hypothèse de petits déplacements (RDM) conduit à des calculs très conservatifs. Pour s'affranchir des calculs éléments finis et utiliser les relations analytiques de la RDM, une solution consiste à intégrer des facteurs correctifs sur la pression appliquée au panneau. Les pressions obtenues sont alors fictives. Connaissant le modèle et les hypothèses de calculs qui lui sont associées, la logique veut que l'on utilise en premier lieu un critère de rigidité (flèche admissible afin de respecter l'hypothèse des petits déplacements) pour définir l'échantillonnage et l'épaisseur du panneau. Ensuite, un critère de résistance est adopté afin de contrôler que les contraintes ou déformations dans les plis sont inférieures à leurs contraintes ou déformations à rupture.

Pour les stratifiés monolithiques, les plis sont sollicités en traction ou en compression suivant leur position par rapport au plan neutre du panneau. Pour les sandwichs, les peaux reprennent les sollicitations de traction/compression et l'âme les contraintes de cisaillement dues à l'effort tranchant. Il est important de rappeler que les propriétés des composites sont souvent dispersées et que les chargements réellement subi par les structures sont encore mal connus. Le dimensionnement intègre donc des coefficients de sécurité pour prendre en compte ces incertitudes. Ils sont de l'ordre 2 ou 3 en statique et peuvent atteindre 6 pour des sollicitations de fatigue [19].

1.5 Evolutions

Aujourd'hui les entreprises du secteur nautique sont confrontées à une concurrence internationale importante. Dans les prochaines années, la concurrence pourrait même s'accroître avec l'apparition de la Chine sur le marché. Au dernier salon nautique de Paris 2005, un fabricant chinois exposait pour la première fois un bateau de plaisance. Par ailleurs, nous avons vu que les professionnels du secteur doivent respecter de nouvelles normes environnementales Européennes en limitant les émissions de COV dans leurs ateliers. L'arrivée de la norme d'échantillonnage ISO 12215 va aussi faire évoluer les pratiques car les constructeurs vont désormais "s'auto-certifier". En cas de litige, ce texte fera référence et on peut penser qu'il aura de fortes implications sur la démarche de dimensionnement des bateaux de plaisance. L'augmentation constante du prix du pétrole, qui influence fortement celui des résines de stratification, est un autre paramètre qui doit être pris en compte. Tous ces facteurs poussent les constructeurs et architectes à mieux maîtriser et connaître les propriétés des matériaux qu'ils utilisent. Dans ce paragraphe, nous présentons les évolutions auxquelles est confrontée la filière de construction nautique.

1.5.1 Nouvelles formulations de résines de stratification

Afin de réduire les émissions de COV dans les ateliers, une des possibilités est d'utiliser des produits moins polluants. Depuis environ dix ans, les fournisseurs de résines thermosensibles proposent aux chantiers navals des références qui, de par leur formulation, permettent de limiter les émissions de styrène lors des opérations de stratification. Ces résines sont essentiellement des polyester insaturées mais il existe aussi des vinylesters qui présentent cette particularité. On distingue trois sortes de résines :

- Les résines à faible teneur en styrène. Ce sont majoritairement des résines polyester insaturées au DCPD (dicyclopentadiène).
- Les résines à faible émission de styrène. Ces résines contiennent des additifs (agents filmogènes) qui migrent en surface en créant un film afin de bloquer les émissions de styrène.
- Les formulations mixtes à la fois faible teneur et faible émission de styrène.

Actuellement, l'utilisation de ce type de résines est très répandue car elles permettent de diminuer significativement les émissions de styrène durant la mise en oeuvre. Elles aident de ce fait les chantiers navals à respecter les contraintes environnementales qui leur sont imposées. En revanche, le retour d'expérience sur ces produits est assez limité et on peut penser que leur formulation spécifique puisse influencer leurs propriétés. Cette question nous intéresse tout particulièrement ; un des objectifs de la cette thèse étant de caractériser ces résines à faible teneur et/ou faible émission de styrène ainsi que les composites qui leurs sont associés.

1.5.2 Procédés en moules fermés

Les procédés de transformation en moules fermés comme le RTM ou l'infusion progressent notablement en France pour la production de bateaux de plaisance (environ 20 % des composites transformés). Ils permettent aux chantiers navals d'augmenter leur compétitivité et de réduire les émissions de COV dans les ateliers.

L'injection de résines thermodurcissables à travers des renforts est apparue dans les années quatre-vingt et permet de fabriquer des pièces moulées de petites ou de grandes dimensions. Plusieurs procédés en découlent et peuvent être regroupés sous le nom de RTM (Resin Transfert Moulding). Le principe des procédés RTM est de mouler des pièces en faisant migrer sous basse pression (< 5 bars) une résine de faible viscosité (0,1 à 1 Pa.s à température ambiante) dans un moule fermé, éventuellement chauffé, contenant des renforts qui ont été disposés convenablement au préalable.

Comme pour le moulage au contact, une couche de gel coat est souvent déposée avant l'imprégnation des renforts afin d'assurer la protection du composite. Les résines sont généralement des polyesters en raison de leur faible coût mais, les vinylesters et les époxy sont aussi employées pour fabriquer des pièces qui demandent de meilleures propriétés mécaniques. Rappelons que le système catalytique des résines doit être adapté à la température de travail, l'épaisseur de composite à mettre en oeuvre et la taille de la pièce à mouler. Les renforts (en majorité des fibres de verre) sont soit découpés directement à la taille voulue

soit employés en préforme. L'utilisation d'une préforme nécessite une opération de moulage supplémentaire. Elle consiste à lier entre eux les renforts qui vont par la suite être placés dans le moule final. L'intérêt de cette solution est qu'elle procure une meilleure répartition des renforts et permet d'obtenir des taux de fibres plus élevés. Il est possible de mouler des pièces de grandes dimensions avec les procédés de RTM. Cela nécessite cependant la construction du moule, l'adaptation du système d'injection et la formulation de la résine en conséquence. Les différentes variantes des procédés RTM utilisés pour réaliser des bateaux de plaisance sont :

- a - Les procédés RTM faisant intervenir un moule et un contre-moule. Deux techniques existent : l'injection basse pression et l'imprégnation/compression. Elles peuvent être accompagnées d'un circuit de vide afin d'assurer une bonne fermeture de l'outillage et faciliter la migration de la résine à travers les renforts. La présence du contre-moule offre la possibilité de contrôler les épaisseurs des pièces transformées et donc leur taux de renfort. L'inconvénient majeur de ces techniques est le coût important de l'outillage. Lorsque la résine est injectée, les sollicitations mécaniques provoquées sur l'outillage par la pression d'injection sont importantes. Pour de grandes pièces, il est nécessaire d'utiliser plusieurs points d'injection en faisant attention aux déplacements des fibres lors de la migration de la résine. Notons que lorsque des contre-moules légers sont utilisés on parle de "RTM Light".
- b - L'infusion (Figure 2.7), technique qui nécessite un moule, un diffuseur de résine et une bache à vide. La résine n'est plus injectée comme précédemment mais acheminée dans le réseau de fibres à l'aide de canaux diffuseurs. La bonne migration de la résine est assurée par un circuit de vide. Les taux de fibres obtenus sont importants. L'infusion est un procédé intéressant qui nécessite un faible vide pour faire migrer la résine (souvent inférieur au bar) et un outillage simple mais implique un coût de consommables conséquent (bache à vide et diffuseur de résine).

Les avantages de transformer les matériaux composites avec des procédés de type RTM sont nombreux. Les pièces obtenues sont en effet d'excellente qualité en termes d'état de surface (deux faces lisses) et de précision dimensionnelle (épaisseurs constantes). Les taux de fibres obtenus peuvent être contrôlés et sont importants avec l'infusion (au delà de 60% en masse). Au final, les composites mis en oeuvre à l'aide de ces techniques ont des propriétés mécaniques importantes (rigidité et résistance) mais présentent en contre-partie une plus grande sensibilité aux défauts (porosités, imprégnation des renforts, microfissures, ...). Une réflexion sur les échantillonnages des pièces produites doit être faite pour que le transfert de technologie de fabrication ne pose pas de problème en terme de résistance

globale et de vieillissement des structures (qualification matériaux). Les matériaux de base servant à la transformation des composites peuvent être aussi différents avec notamment l'utilisation de formulations de résines spécifiques (meilleure perméabilité vis à vis des renforts). En revanche, par rapport au moulage au contact ou à la projection simultanée, les outillages utilisés sont plus onéreux (contre-moules, consommables, centrale de vide, ...) et le temps à consacrer au développement des techniques est plus important (positionnement des points d'injection/infusion et des sorties de vide, réalisation et utilisation des moules, maîtrise des mécanismes régissant le remplissage des pièces, ...).



FIG. 1.6 – Procédé de transformation en moule fermé - Infusion.

Enfin, un des principaux avantages est l'aspect hygiène et sécurité au sein des ateliers. La pose des tissus se fait à sec et les opérateurs ont des contacts limités avec la résine et le système catalytique. Cela conduit à une réduction importante des émissions de COV au sein des ateliers. Ces atouts majeurs contribuent au développement des procédés en moules fermés en construction navale et rentrent parfaitement dans le cadre fixé par les récentes normes environnementales sur la limitation des émissions de COV.

1.5.3 Principe du contrôle d'un échantillonnage avec la Norme ISO 12215

Comme nous l'avons évoqué brièvement au paragraphe 1.4.1, la Norme d'échantillonnage ISO 12215 propose de contrôler les échantillonnages en utilisant un critère de contrainte. Les panneaux de bordé sont modélisés par des plaques isotropes, encastrées sur le pourtour et soumises à une pression uniforme. La contrainte de conception est définie comme la contrainte apparente de rupture en flexion du matériaux corrigée d'un coefficient de sécurité de 2. En ce qui concerne les bateaux fabriqués en composites, des propriétés mécaniques sont proposées. Elles sont déterminées à l'aide de relations simples à partir du taux massique de renfort. Ce dernier est évalué en fonction de la technique de mise en oeuvre (moulage au contact, RTM, ...), de la complexité de la surface à mouler et du type de renfort utilisé (mat, tissu, ...). Notons que ces propriétés mécaniques correspondent à des minima acceptables ; les chantiers qui connaissent et maîtrisent les propriétés de leurs matériaux peuvent les utiliser dans la démarche de contrôle de l'échantillonnage. D'une manière générale, la norme distingue trois catégories de constructeurs :

- catégorie a : Les chantiers utilisent des essais normalisés pour déterminer les propriétés et le taux de renfort d'échantillons représentatifs de leur production. Ils peuvent utiliser ces données pour le contrôle de l'échantillonnage. La contrainte de rupture est la valeur moyenne obtenue suite aux essais corrigée d'une facteur 0,9.
- catégorie b : Les chantiers mesurent le taux de fibres de leur matériaux en utilisant des essais normalisés sur des échantillons représentatifs des produits fabriqués. Ils doivent s'assurer que les valeurs obtenues sont au moins égales à celles proposées par la Norme.
- catégorie c : Les chantiers ne font aucunes mesures sur les matériaux qu'ils transforment et doivent utiliser les valeurs minimales proposées par la Norme en les multipliant par un facteur 0,8.

1.6 Bilan

Nous venons de présenter le contexte dans lequel évolue la construction navale de plaisance française. D'un point de vue technique, les professionnels du secteur doivent prendre en compte de nouvelles normes environnementales et d'échantillonnage. Cela les amène à réfléchir aux propriétés des matériaux qu'ils transforment en relation avec le dimensionnement de leurs structures. Dans les prochains Chapitres, nous nous intéressons aux propriétés des

composites marins en développant trois points : présentation et rôle des constituants de base, modélisation des propriétés mécaniques et durabilité des structures.

Bibliographie

- [1] C. Bathias et coll., "Matériaux composites", L'usine Nouvelle, Dunod, 2005.
- [2] Nodal Consultants, "L'industrie française des matériaux composites", Etude stratégique réalisée pour le compte de la DiGITIP/SIM, Ministère de l'économie et des finances, 2002.
- [3] Sessi, "Le 4 pages des statistiques industrielles - Les bateaux de plaisance. Cap sur la croissance.", Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, N° 214, 2006.
- [4] "Les émissions de COV dans le secteur des composites (polyester)", Guide de rédaction d'un schéma de maîtrise des émissions, Ministère de l'écologie et du développement durable, 2004.
- [5] G. Dolto, "La conception et l'architecture navale en composite dans l'industrie de la plaisance", La construction navales en composite, IFREMER, 1992.
- [6] Norme ISO 12215, "Hull construction - Scantlings - Part 5 : Design pressures for monohull, design stress, scantling determination", 2006.
- [7] Y. Perrot, "Matériaux composites et construction navale de plaisance - Analyse des propriétés matériaux", Rapport à destination de la Fédération des Industries Nautiques, 2006.
- [8] J.P. Aubry, "Structure et construction du voilier", Editions Maritimes et d'Outre-mer, 1980.
- [9] P. Gutelle, "Architecture du voilier, Tome II Dessin - Calculs et Constrcution", Editions Maritimes et d'Outre-mer, 1987.
- [10] C. Baley, "Coefficient de sécurité dans les structures en matériaux composites utilisés en construction navale et dans l'industrie", MMT, Vol1, 1993.

Chapitre 2

Présentation et rôles des constituants de base

Lors de la transformation d'un matériau composite, l'association d'au moins deux matériaux de base (fibres de renfort et matrice), de propriétés différentes et non miscibles, permet de créer un nouveau matériau multiphasé dont les propriétés sont, en tout ou partie, supérieures à celles des constituants dont il provient. En construction navale, les matériaux utilisés sont des résines thermodurcissables (polyester, époxy, ...) renforcées majoritairement par des fibres de verre et parfois par des fibres d'aramide ou de carbone. Les performances des composites dépendent de toute évidence des matériaux de base mais aussi de leur capacité à s'associer ce qui fait appel à la notion d'interface fibre/matrice. Ce Chapitre présente successivement la matrice, les renforts et l'interface fibre/matrice ainsi que leurs rôles respectifs au sein d'un composite.

2.1 Résines de stratification

2.1.1 Généralités

Les résines polyester sont les résines les plus utilisées en construction navale de plaisance en raison de leur faible coût (environ 2 euros du Kilo) et de leur facilité de transformation. Les vinylesters sont aussi employées pour obtenir des performances supérieures ; elles offrent notamment une très bonne résistance en milieu marin mais coûtent environ deux fois plus cher. En revanche, l'emploi des époxydes est surtout réservé pour la construction des bateaux de compétition car elles présentent des performances mécaniques importantes

mais sont plus difficiles à transformer et surtout beaucoup plus chères que les polyesters (10 euros du Kilo). Les principaux avantages et limites d'utilisation de ces trois résines thermodurcissables sont regroupées dans le Tableau 2.1. Les formulations des résines de stratification sont nombreuses (surtout pour les polyesters) afin de répondre à des besoins très variés. Pour la mise en oeuvre, 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.

Type de résine	Avantages	Limites d'utilisation
Polyester et Vinylester	<ul style="list-style-type: none"> - bon accrochage sur les fibres de verre (suivant ensimages) - possibilité de translucidité - facilité de mise en oeuvre - assez bonne tenue chimique (surtout pour les vinylesters) - prix réduit (surtout pour les polyesters) 	<ul style="list-style-type: none"> - retrait important lors de la polymérisation (5 à 10 %) - inflammabilité - tenue réduite à la chaleur humide (hydrolyse surtout pour les polyesters) - durée de conservation en pot limitée (maximum 6 mois)
Epoxydes	<ul style="list-style-type: none"> - bonnes propriétés mécaniques et thermiques - faible retrait de polymérisation (1 à 2 %) - bonne tenue chimique - excellente adhérence sur fibres et métaux 	<ul style="list-style-type: none"> - prix élevé - temps de polymérisation plus long que les polyesters - nécessite un degré de réticulation optimum (post-cuisson)

TAB. 2.1 – Principaux avantages et limites d'utilisation des résines de stratification [1].

Pendant la mise en oeuvre, 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 transformées par la chaleur et conduisent à la réalisation d'un solide

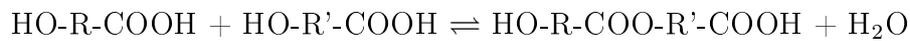
infusible et insoluble. La réaction de réticulation est néanmoins irréversible et le recyclage est extrêmement difficile en fin de vie.

2.1.2 Synthèse et formulation des résines polyester et vinylester

2.1.2.1 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.

2.1.2.2 Nature et fonctions des espèces chimiques en présence [3]

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 2.1.

Habituellement, les résines conjugent des acides saturés et insaturés. Le diacide insaturé le plus utilisé dans les polyesters est l'anhydride maléique. Son isomère trans, l'acide fumarique, peut aussi être employé pour obtenir une réactivité supérieure. 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. Le principal acide saturé est l'acide phtalique que l'on trouve généralement sous sa forme anhydride : l'anhydride orthophtalique (OPA). D'autres acides sont aussi utilisés : l'acide isophtalique (IPA) qui améliore la résistance à l'hydrolyse, la résistance chimique et la tenue en température ; l'acide adipique (AA) pour augmenter la souplesse et la résistance aux chocs ; l'acide téréphtalique (TPA) qui confère aux résines une bonne résistance chimique et en température ; des acides chlorés ou bromés qui permettent d'accroître la résistance au feu. Généralement, plus la proportion d'acide saturé est grande, plus les pontages entre les chaînes de polyester sont éloignés, moins la résine est réactive et plus elle est souple.

Les principaux polyols employés pour réagir avec les acides sont le propylèneglycol (PG), le dipropylèneglycol (DPG) et le diéthylèneglycol (DEG). Le propylèneglycol est un diol classique qui assure au polyester insaturé une solubilité en toute proportion dans le styrène. Le dipropylèneglycol et le diéthylèneglycol apportent de la souplesse à la résine : légère chute du module d'Young et augmentation de l'allongement à rupture en traction. Pour obtenir des caractéristiques spécifiques, d'autres polyols existent : le bisphénol A qui procure des propriétés anticorrosives intéressantes, les diols chlorés ou bromés afin d'améliorer les propriétés au feu, le néopentylglycol (NPG) qui assure une bonne tenue à l'hydrolyse.

Au sein d'une résine polyester, le diluant réactif permet la mise en solution du polyester et participe à la copolymérisation en tant qu'agent de réticulation. Le styrène est le monomère réactif le plus utilisé en raison de sa bonne compatibilité avec les pré-polymères, de sa température d'ébullition relativement élevée et de son coût attractif. La proportion de styrène varie de 30 à 45 % en masse suivant les formulations de résines et influence de manière importante les performances des polyesters. Par exemple, Sanchez et al. [5] ont

montré que les résines polyester réticulées ont une raideur en flexion supérieure si on augmente leur taux de styrène. Il existe d'autres diluants réactifs mais leur emploi est marginal et ne concerne que des applications particulières et spécifiques.

En résumé, le Tableau 2.2 regroupe les différentes propriétés que confèrent les diacides et les diols rentrant dans la composition d'un pré-polymère polyester. Pour illustrer les effets des diacides et des diols sur les propriétés mécaniques d'une résine polyester citons par exemple l'étude menée par Rot et al. [6]. Lors de la synthèse d'une résine polyester insaturée, une baisse d'apport en acide maléique implique une augmentation de diéthylèneglycol et une diminution de l'apport en styrène. Suite à des essais de traction sur la résine polymérisée, il en résulte une chute du module d'Young et de la contrainte de rupture ainsi qu'une augmentation de l'allongement à rupture.

2.1.2.3 Résines insaturées au DCPD

Le dicyclopentadiène ou DCPD est un composé organique insaturé utilisé pour la synthèse de pré-polymères polyester. Les résines à base de DCPD ont été développées aux Etats-Unis et sont réalisées essentiellement par le procédé "acide addition". La synthèse du pré-polymère s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à faire réagir, en présence d'eau, l'acide maléique sur le DCPD. Cela conduit à la formation d'un adduit de réaction qui va réagir dans un deuxième temps avec les polyols pour former un polyester insaturé au DCPD. De la même manière que pour les résines polyester standards, le pré-polymère polyester est ensuite dilué dans un monomère réactif qui est très souvent le styrène. La particularité de ces résines est qu'elles présentent un faible poids moléculaire du pré-polymère en solution dans le styrène. Cette spécificité confère des caractéristiques intéressantes :

- à viscosité constante, la proportion de styrène est plus faible que pour les polyesters standard : 30 à 35% en masse contre 40 à 45% respectivement ;
- il est possible de formuler des résines de faible viscosité permettant d'améliorer l'imprégnation des renforts et adaptées à l'injection de pièces à fort taux de fibres ;
- une optimisation de la cinétique de polymérisation au contact à température ambiante et un temps de démoulage plus court.

Ces résines sont actuellement très utilisées pour la stratification des bateaux de plaisance et permettent de limiter les émissions de styrène lors de la mise en oeuvre.

CHAPITRE 2. PRÉSENTATION ET RÔLES DES CONSTITUANTS DE BASE

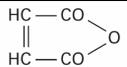
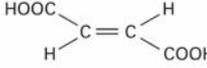
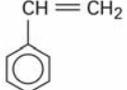
Anhydride maléique	
Acide fumarique	
OPA	
IPA	
AA	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
TPA	
PG	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
DPG	$(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$
DEG	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
DCPD	
Styrène	

FIG. 2.1 – Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées.

		Propriétés
Diols	PG	Diol classique
	DPG	Apporte de la souplesse
	DEG	Apporte de la souplesse
	NPG	Bonne tenue à l'hydrolyse
	Bisphénol A	Propriétés anti-corrosives
	Diols chlorés ou bromés	Améliore la tenue au feu
Diacides insaturés	Anhydride maléique	Assure le pontage des chaînes polyester
	Acide fumarique	Réactivité importante
Diacides saturés	OPA	Diacide classique
	IPA	Améliore la résistance à l'hydrolyse et à la température
	AA	Apporte de la souplesse
	TPA	Améliore la résistance chimique et à la température
	Acides chlorés ou bromés	Améliore la tenue au feu

TAB. 2.2 – Propriétés apportées par les diacides et les diols rentrant dans la composition des résines polyester insaturées [3].

2.1.2.4 Résines vinylester

De par leur formulation, les résines vinylester sont à mi-chemin entre les polyesters et les époxydes. Un pré-polymère vinylester est en premier lieu synthétisé par réaction de l'acide méthacrylique ou acrylique sur des résines époxydes. Cette réaction s'effectue entre 80 et 150°C en présence de catalyseurs à base d'amine tertiaire ou de brome. Des inhibiteurs (hydroquinone par exemple) sont alors introduits pour réduire la réactivité et permettre le stockage de la résine. Ensuite, le pré-polymère vinylester est mis en solution dans un monomère copolymérisable qui va intervenir comme agent de réticulation. Comme pour les polyesters, le styrène est souvent employé comme monomère mais dans des proportions relativement importantes : entre 45 et 50 % en masse. Les résines vinylester les plus utilisées sont de type bisphénol A car elles apportent un très bon compromis entre propriétés mécaniques, résistance chimique et coût. L'avantage des vinylesters est leur facilité de mise en oeuvre qui est similaire aux polyesters. Une fois réticulées, elles présentent des propriétés mécaniques et une résistance en milieu marin supérieures à ces dernières.

2.1.3 Mise en oeuvre - Transformation

Une fois la résine produite, elle est livrée sous forme liquide aux transformateurs qui vont réaliser une deuxième réaction dite de copolymérisation. En d'autres termes, les utilisateurs de résines thermodurcissables doivent les faire durcir en même temps qu'ils produisent leurs pièces, c'est une des spécificités de l'industrie des composites. Le durcissement de la résine s'effectue en provoquant la copolymérisation du monomère (styrène) avec les doubles liaisons (insaturations) du polyester (Figure 2.2). Une structure tridimensionnelle est créée (Figure 2.3) par pontage des chaînes polyester avec de petites chaînes de polystyrène (3 à 5 motifs) ; on parle de réticulation. La réaction de copolymérisation est activée par un système catalytique choisi en fonction du procédé de transformation et de la température de travail. Cette réaction est exothermique et accompagnée d'un retrait qui peut être important dans le cas des polyesters.

2.1.3.1 Système catalytique

Le système catalytique permet d'ajuster les temps de gel et de polymérisation en fonction de la taille et de l'épaisseur de la pièce ainsi que de la température de moulage souhaitée.

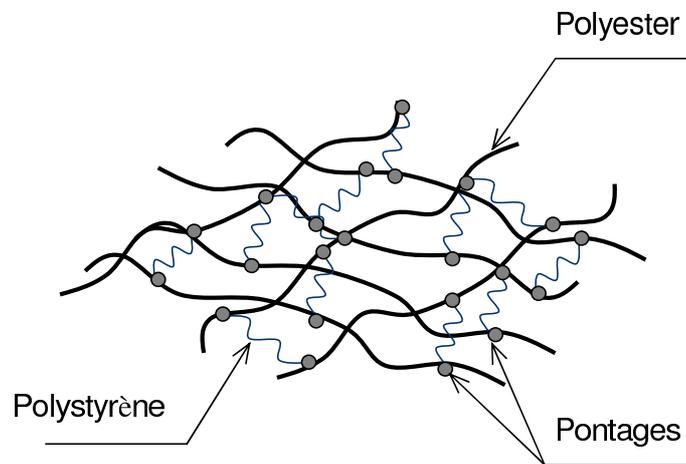


FIG. 2.2 – Schéma de principe de copolymérisation des résines polyester à base de styrène.

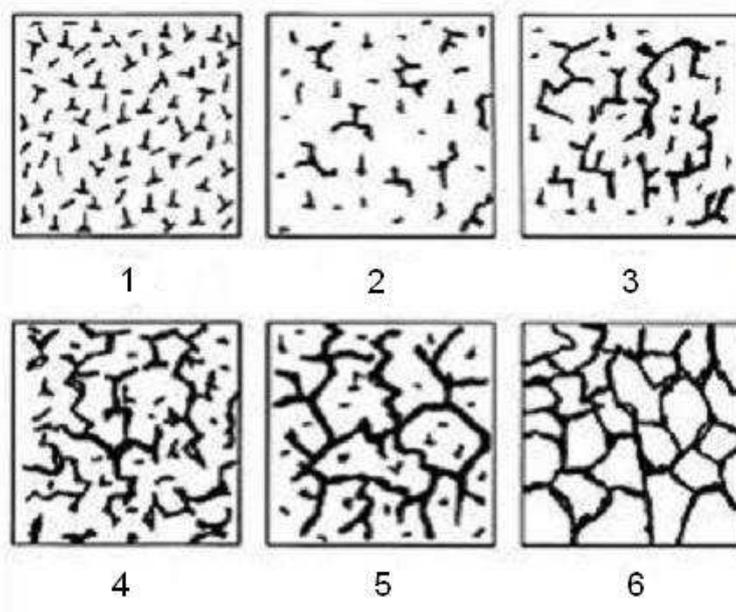


FIG. 2.3 – Processus de réticulation d'une résine thermodurcissable.

Un système catalytique fait intervenir trois sortes d'espèces chimiques : initiateurs, inhibiteurs et accélérateurs. L'inhibiteur est en général introduit lors de la synthèse de la résine, il s'agit le plus souvent d'hydroquinone. Il retarde le début de la copolymérisation et permet, par exemple, une meilleure imprégnation des renforts en raison de son effet retardateur. L'inhibiteur permet aussi de conserver la résine liquide pendant environ 6 mois. L'accélérateur est sélectionné en fonction de la nature de l'inhibiteur. Les plus utilisés sont les sels de cobalt (octoate cobalt) ou les amines tertiaires aromatiques (diméthylaniline). Ils ont pour but d'augmenter la vitesse de décomposition de l'initiateur. Ce dernier rend possible le début de la réaction de copolymérisation et est très souvent un peroxyde organique ayant pour formule générale :



Par décomposition chimique ou physique, il donne naissance à deux radicaux de la forme :



Ces radicaux sont très instables et vont naturellement chercher à se stabiliser en cassant les liaisons π des doubles liaisons du polyester ou du styrène. Il en résulte une simple liaison stable et un électron π qui va lui aussi chercher à se stabiliser par rupture d'une autre double liaison. La décomposition du peroxyde, en formant des radicaux, conduit donc à une réaction en chaîne. Les initiateurs couramment utilisés sont des peroxydes dérivés des cétones comme par exemple le peroxyde de méthyléthylcétone ou PMEC.

2.1.3.2 Copolymérisation

En construction navale de plaisance, les procédés de transformation s'effectuent le plus souvent à température ambiante. Les résines de stratification copolymérisent donc à "froid" c'est à dire à température ambiante sans apport thermique supplémentaire. Dans ces conditions, un initiateur (peroxyde) et un accélérateur (si la résine n'est pas pré-accélérée) sont nécessaires pour que la réaction se fasse. La réaction est exothermique et la résine passe successivement de l'état liquide à l'état de gel puis à l'état de solide infusible (Figure 2.4). La température de la résine augmente à partir du point de gel pour atteindre un maximum (entre 80 et 130°C) et redescend ensuite à température ambiante. Le point important de la copolymérisation est le temps de mise en oeuvre qui correspond au temps de transformation de la résine avant qu'elle ne se gélifie. Ce temps est conditionné par le

choix du système catalytique en fonction de l'épaisseur à mouler et de la température de travail de la résine. Souvent, les résines polyester sont pré-accélérées et par conséquent le temps de transformation dépend de la quantité d'initiateur introduite. Par exemple, une résine polyester pré-accélérée, de réactivité moyenne et catalysée à 2% en masse voit son temps de gel diminuer de manière significative avec une augmentation de la température de travail [4] (Figure 2.5).

Pour finir la réaction et obtenir une réticulation optimale, il est nécessaire d'effectuer une post-cuisson. Cependant, en construction navale, les pièces ne sont généralement pas post-cuites pour des raisons de productivité et de coût. Les composites sont donc sous-réticulés. Toutefois, les caractéristiques indiquées sur les fiches techniques des fournisseurs de résines correspondent souvent à une réticulation complète. Choisir une matrice en fonction des caractéristiques d'une fiche technique n'est alors valable que si le procédé industriel utilisé permet d'atteindre un taux de réticulation équivalent.

2.1.4 Propriétés

Les résines polyester s'adaptent bien à la transformation des composites à usage naval et présentent les propriétés générales suivantes : une bonne facilité de mise en oeuvre de la résine liquide (imprégnation des renforts), une copolymérisation rapide par rapport aux époxydes, de bonnes propriétés mécaniques et isolantes, et peuvent aussi être colorées.

2.1.4.1 Propriétés chimiques et physiques

Les résines polyester comportent deux aspects chimiquement faibles du point de vue de leur structure : les fonctions ester hydrolysables et les ponts "styréniques" sensibles aux oxydants et aux solvants. Le Tableau 2.3 regroupe les agents pour lesquels les résines sont résistantes et attaquées. L'hydrolyse est un facteur non négligeable pour les composites polyester à usage marin. C'est pourquoi, ils sont généralement protégés par une couche de gel-coat formulé spécialement pour résister à l'environnement marin (résine polyester chargée faisant intervenir des glycols NPG par exemple).

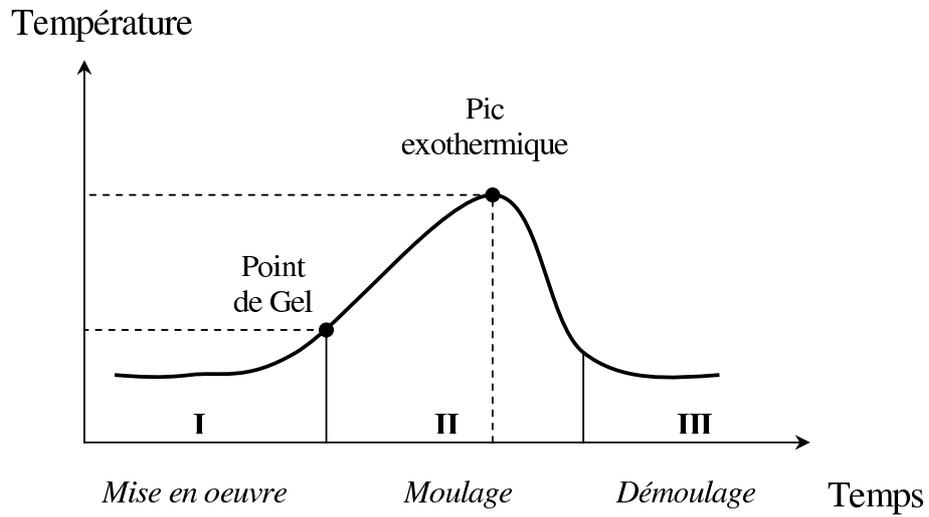


FIG. 2.4 – Cycle de polymérisation d'une résine polyester.

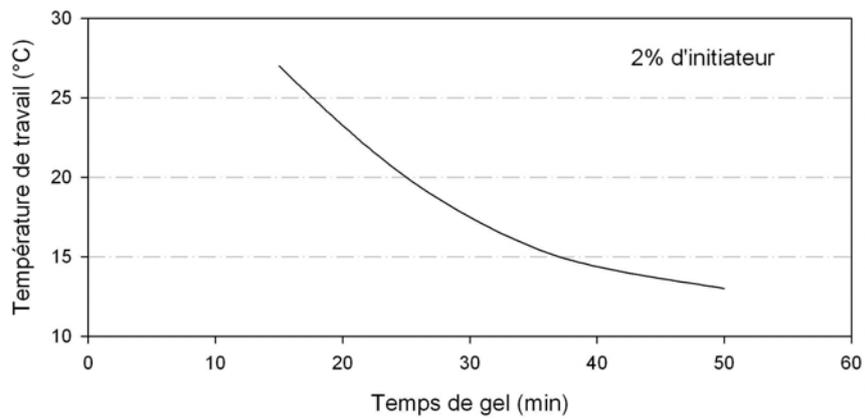


FIG. 2.5 – Temps de gel d'une résine polyester pré-accélérée [4].

Résistent	Sont attaqués
- acides jusqu'à une concentration de 20 %	- alcalis (saponification)
- sels	- acides réducteurs
- alcools	- cétones
- hydrocarbures à température ambiante	- solvants halogénés

TAB. 2.3 – Résistance chimique des résines polyester.

Par ailleurs, la réaction de copolymérisation d'une résine polyester est accompagnée d'un fort retrait. Il est de l'ordre de 5 à 10 % en volume et constitue une propriété gênante qui doit être prise en compte lors de la conception des moules de stratification. Ce retrait peut aussi engendrer des contraintes résiduelles non négligeables dans les pièces composites. Cela se traduit par une compression radiale des fibres de renforts. La densité des résines polyester polymérisées est comprise entre 1,13 et 1,50. Elle est donc supérieure à celle de la résine liquide qui varie de 0,9 à 1,1. Un paramètre physique important pour la mise en oeuvre d'une résine est sa viscosité. A température ambiante, elle varie entre 0,3 et 1,6 Pa.s pour des résines commerciales à application marine. La viscosité peut être ajustée par l'apport de monomère (styrène) et/ou de charges minérales (thixotropie) dans des proportions inférieures au pourcent.

2.1.4.2 Propriétés mécaniques

Les résines polyester présentent de bonnes propriétés mécaniques surtout en terme de rigidité (module d'Young). En revanche, leurs contrainte et allongement à rupture restent inférieurs à ceux des résines époxyde et vinylester (Tableau 2.4). Au niveau macroscopique, les résines de stratification sont considérées comme isotropes. Leur comportement dépend de la température, il passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec une augmentation de température. Ce passage s'effectue dans une certaine plage et une température de transition vitreuse T_g est définie (Figure 2.6). Comme tous les polymères, les thermodurcissables ont aussi des propriétés mécaniques qui évoluent en fonction de la vitesse de sollicitation (comportement visqueux). Cependant, pour des sollicitations statiques à température ambiante, le comportement mécanique des résines réticulées est modélisable par une loi élasto-plastique. La Figure 2.7 présente un exemple de courbe contrainte/allongement relevée lors d'un essai de traction sur une résine thermodurcissable .

Résine	Module d'Young (GPa)	Contrainte de rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
Polyester orthophtalique	3,0 – 4,0	40 – 50	1,5 – 2,2
Vinylester	2,5 – 3,0	60	3,0 – 4,0
Epoxy	2,7 – 3,1	50 – 60	2,5 – 4,0

TAB. 2.4 – Propriétés mécaniques des principales résines de stratification [3, 4, 9].

2.1.4.3 Relations propriétés/structure

Comme il a été évoqué précédemment, les performances des résines thermodurcissables dépendent de leur formulation. Pour les polyesters à base de styrène, quatre facteurs essentiels se dégagent : la nature des diacides et diols, le taux d'insaturation, la masse molaire du pré-polymère polyester et la proportion relative prépolymère/monomère. A l'état liquide, la viscosité η d'une résine dépend de sa masse molaire moyenne M suivant la relation [7] :

$$\eta = kM^{3,5} \quad (2.1)$$

avec K une constante qui dépend de la température. Dans le domaine caoutchoutique, les modules élastiques E et G d'une résine réticulée peuvent être reliés en première approximation à la masse molaire moyenne entre deux noeuds du réseau \overline{M}_c par la relation de Flory :

$$G = \frac{E}{3} = \frac{RT\rho}{\overline{M}_c} \quad (2.2)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température de sollicitation et ρ la masse volumique du matériau. Les propriétés à rupture sont aussi affectées par \overline{M}_c en régime ductile. Il est commun de constater une dépendance linéaire entre des caractéristiques à rupture (allongement à rupture, K_{1c} , G_{1c}) et $\overline{M}_c^{1/2}$. Autrement dit, plus \overline{M}_c est faible et plus la cohésion du réseau tridimensionnel est forte.

Cependant, la réticulation des résines polyester est une réaction complexe qui n'est pas homogène et conduit au niveau microstructural à la formation de zones plus ou moins réticulées. La densité de réticulation agit par exemple sur la température de transition vitreuse [8]. Le taux de réticulation est aussi un paramètre qui influence beaucoup les

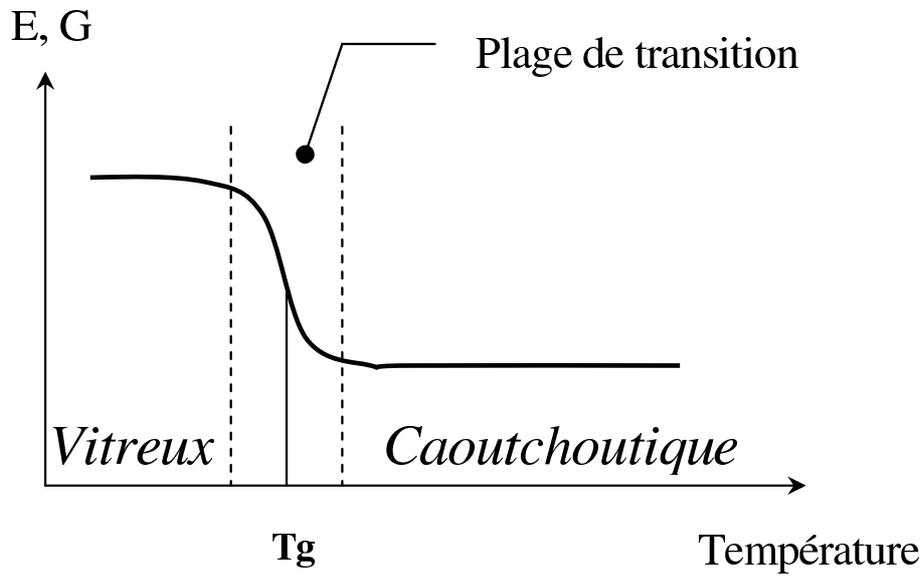


FIG. 2.6 – Influence de la température - Comportement vitreux et caoutchoutique d'un polymère.

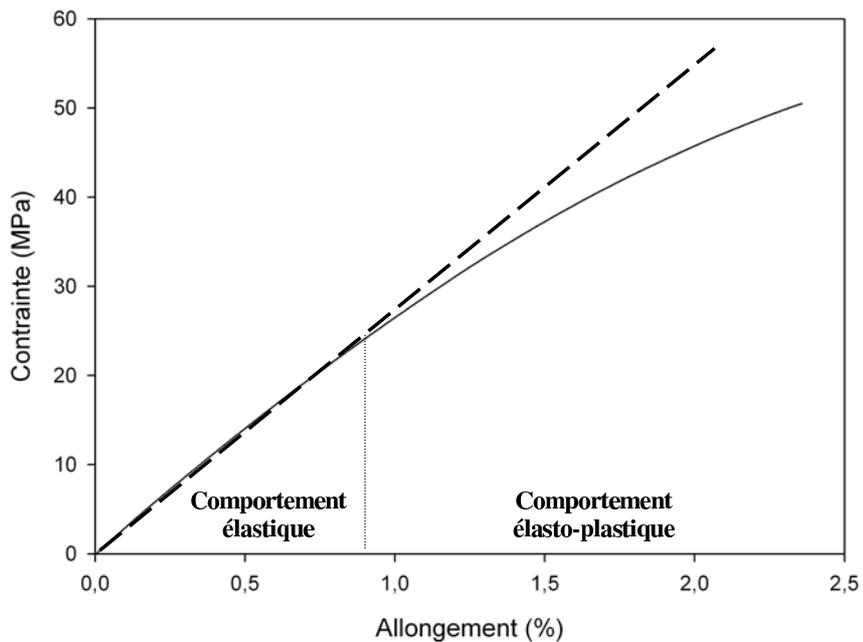


FIG. 2.7 – Exemple de courbe contrainte/allongement d'une résine thermodurcissable à température ambiante.

propriétés mécaniques des résines. Ce problème sera abordé plus en détail au Chapitre 5 car, en construction navale de plaisance, les pièces transformées sont généralement sous-réticulées. Rappelons que l'avancement de la réaction dépend largement des conditions de transformation : température ambiante, cinétique de polymérisation (système catalytique) et éventuelle post-cuisson pour finir la réaction.

2.2 Renforts

2.2.1 Généralités

Les fibres présentent une configuration particulièrement intéressante pour profiter au mieux des propriétés mécaniques des matériaux. Sous cette forme, le module et surtout la contrainte de rupture peuvent être très supérieurs à ceux des matériaux massifs.

La résistance à la rupture n'est effectivement pas une propriété intrinsèque au matériau mais est fortement liée à la présence de défauts en surface ou dans le volume de matière. L'exemple le plus parlant est le cas du verre. Sous sa forme massive, il est très fragile en raison de la présence de nombreux défauts (microfissures) qui sont le siège de concentrations de contraintes importantes. Une fois étiré sous forme de fibre, le verre va voir sa résistance augmenter considérablement car il présente nettement moins de défauts. En revanche, l'étirage du verre ne modifie pas sa rigidité car il est vitreux et isotrope. Cette particularité de l'étirage de la matière est encore plus significative dans le cas des fibres organiques. Le fait d'orienter des chaînes macromoléculaires suivant l'axe de la fibre va largement augmenter sa contrainte de rupture mais aussi son module d'élasticité. Les fibres obtenues à partir de polymères organiques comme les fibres d'aramides (Kevlar 49) sont par contre très anisotropes et leurs performances mécaniques dépendent énormément du mode de sollicitation (traction ou compression suivant des directions axiales ou radiales).

En construction navale, les fibres de verre, d'aramide et de carbone sont utilisées en fonction des performances de renforcement souhaitées. Les fibres de verre sont toutefois les plus utilisées pour des raisons historiques et de coût mais aussi de choix de produits.

2.2.2 Présentation des fibres

2.2.2.1 Fibres de verre

Les fibres de verre sont fabriquées à partir d'un mélange à base de silice. En faisant varier la composition de ce mélange, différents types de verre peuvent être obtenus : le verre E, les verres S ou R pour des applications mécaniques plus sévères, le verre C pour des applications chimiques et le verre D pour des applications diélectriques. Rappelons que les fibres de verre E constituent le principal renfort des produits composites de grande diffusion et sont utilisés dans plus de 95 % des matériaux composites.

Le mélange est porté à fusion à 1200°C puis est transféré dans un four filière à 1000°C. En sortie de filière, le verre est étiré à grande vitesse pour former des fibres continues dont le diamètre varie de 10 à 50 μm . Les fibres ainsi produites ne peuvent pas être utilisées sous cette forme en raison de plusieurs points faibles : manque de cohésion interfilamentaire, forte sensibilité à l'abrasion, présence de charges électrostatiques et mauvaise compatibilité avec la résine (imprégnation, adhérence verre/résine). Pour toutes ces raisons et dans le but d'être tissées, les fibres sont ensuite ensimées. Il existe trois principaux types d'ensimages :

- L'"ensimage textile" pour permettre le tissage. Il fait intervenir des agents collants, lubrifiants, adoucissants ou encore antistatiques.
- L'"ensimage plastique" ou "finish" qui consiste à déposer un agent de pontage rendant possible la liaison fibre/résine.
- L'"ensimage textilo-plastique" qui confère aux fibres les propriétés nécessaires au tissage et à la liaison fibre/résine en une seule étape.

2.2.2.2 Fibres d'aramides

Ces sont des polyamides aromatisés obtenus par synthèse à basse température (environ -10°C). Ils sont ensuite filés et étirés pour obtenir un module d'élasticité élevé. Ces fibres sont produites et commercialisée par la société Dupont de Nemours sous la marque Kevlar. En comparaison avec les fibres de verre, le prix des fibres d'aramide est élevé ce qui a été un frein pour leur développement. Néanmoins, le Kevlar possède une résistance spécifique en traction (résistance/densité) très importante et supérieure à la plupart des autres fibres pour ce type de sollicitation. Notons que le Kevlar 49 est essentiellement utilisé pour des applications en matériaux composites. Les principales limites d'utilisation de ces fibres sont :

- La reprise d'humidité. La structure des fibres d'aramides renferme des microporosités qui ont tendance à retenir l'eau en présence d'humidité. Les tissus de Kevlar doivent être séchés avant leur imprégnation par la résine.
- La sensibilité aux rayonnements ultra-violets.
- La faible tenue en compression par rapport à la traction. La contrainte de compression d'une fibre d'aramide est cinq fois inférieure à sa contrainte de traction. C'est une limitation importante pour l'utilisation de composites sollicités en flexion (combinaison traction/compression) qui seront dimensionnés avec la condition la plus défavorable à savoir la résistance en compression.

2.2.2.3 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont traditionnellement considérées comme les renforts "phares" de composites "High-tech" couremment employés dans l'aéronautique et la voile de compétition. Ces fibres restent chères par rapport aux fibres de verre E mais sont très attractives pour produire des structures dont la rigidité est le principal critère de choix. Si on considère le coût spécifique (coût/densité) des fibres de carbone, il tombe à 7 fois celui des fibres de verre. La rigidité d'une fibre peut aussi être rapportée à son coût spécifique. Dans ce cas, le rapport entre fibre de verre et fibre de carbone n'est plus que de 2. Cela veut dire que, si le prix du carbone continue de baisser, son utilisation risque de pénétrer des marchés de grande diffusion occupés à l'heure actuelle par les fibres de verre.

Il existe deux grandes sortes de fibres de carbone : les fibres HR (Haute Résistance) qui sont les plus utilisées et les fibres HM (Haut Module). Les fibres HM ont des modules d'Young très élevés qui peuvent être jusqu'à deux fois supérieur à ceux des fibres HR. Mais, elles comportent un allongement à rupture en traction 2 fois moins élevé ce qui a tendance à rendre les composites plus "fragiles". Par ailleurs, les fibres de carbone sont anisotropes et peuvent présenter des structures très différentes suivant la nature du précurseur utilisé pour leur fabrication : fibres PAN fabriquées à partir de polyacrylonitrile ou fibres Pitch fabriquées à partir de brais.

Les fibres de carbones possèdent les qualités générales suivantes :

- très forte raideur axiale,
- très bonne résistance aux attaques chimiques (corrosion sous contrainte),
- meilleure durée de vie en fatigue que les fibres de verre.

Toutefois, l'anisotropie des fibres de carbone constitue, comme pour les fibres de Kevlar, une

contrainte supplémentaire à prendre en compte lors de la conception de pièces composites. Par rapport aux fibres de verre, elles demeurent encore chères et peu utilisées dans la fabrication des bateaux de plaisance.

2.2.3 Propriétés

Avant tout, il est intéressant de remarquer que les caractéristiques des fibres sont fonction de leur nature mais aussi de leur microstructure. La Figure 2.8 montre les sections de trois types de fibres observées par microscopie électronique à balayage : verre E, carbone PAN et carbone Pitch. On constate la présence de structures très différentes : régulières pour les fibres de verre, en "oignon" pour les fibres de carbone PAN et radiale pour les fibres Pitch. Ces observations illustrent l'influence de la structure sur le comportement d'une fibre (verre E isotrope et carbone anisotrope) et sur ses propriétés dans le cas des fibres de carbone (PAN, Pitch). Le Tableau 2.5 regroupe les principales propriétés des fibres de verre E, de carbone et de Kevlar [9, 10, 11]. De par leurs performances mécaniques importantes, les fibres permettent de renforcer efficacement des polymères et particulièrement les résines thermodurcissables. Les courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort sont présentées Figure 2.9 [12]. Pour l'ensemble des fibres le comportement est élastique linéaire en traction.

2.2.4 Architecture des renforts

Les fibres qui viennent d'être présentées servent à fabriquer des renforts ayant des architectures variées (Figure 2.10). Elles sont utilisées soit de manière aléatoire soit sous forme de mèches tissées les unes aux autres. Les renforts sont le plus souvent bidimensionnels et constituent la base du pli composite. On distingue trois catégories de renforts :

- Les mats pour lesquels les fibres sont aléatoirement dispersées dans le plan du renfort. Ils sont faciles à mettre en oeuvre et permettent de mouler des géométries complexes. Les taux de fibres obtenus sont en revanche faibles ce qui limite la plupart de leurs propriétés mécaniques par rapport aux renforts tissés.
- Les unidirectionnels (UD). Les fibres sont toutes orientées dans la même direction et confèrent au pli de très bonnes propriétés mécaniques axiales. Dans la pratique, les UD sont assez difficiles à mettre en oeuvre et doivent être placés judicieusement car ils ne procurent aucune résistance dans le sens de la trame.

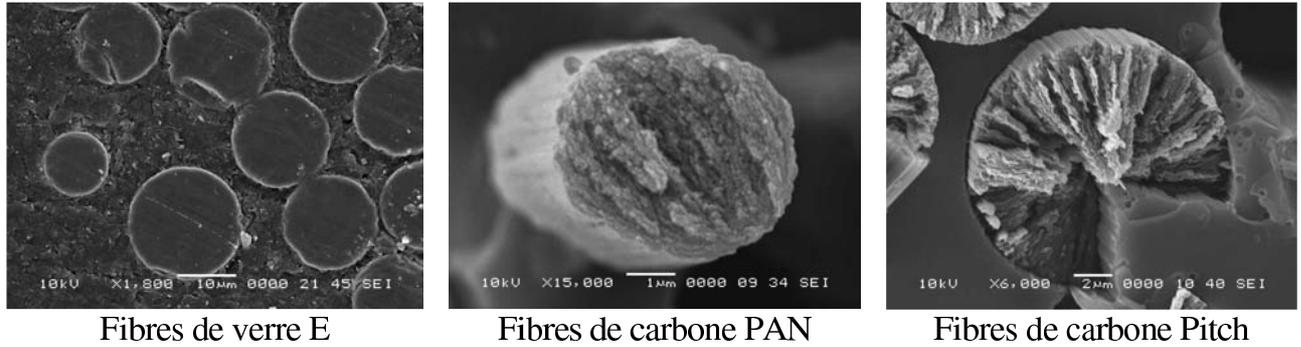


FIG. 2.8 – Observation MEB de sections de composites - Mise en évidence de la micro-structure des fibres de verre et de carbone.

Fibre	Diamètre (μm)	Masse volumique (Kg/m ³)	Module longitudinal (GPa)	Module Transverse (GPa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (GPa)	Allongement à rupture (%)
Verre E	15 – 20	2520 – 2600	72 – 77	72 – 77	0,20 – 0,25	2,1 – 3,4	2,8 – 3,5
Kevlar 49	12	1450 – 1490	124 – 135	5 – 6	0,40	2,8 – 3,5	1,9 – 2,5
Carbone HR	7	1750 – 1800	200 – 260	15	0,30	2,5 – 4,5	1,0 – 1,8
Carbone HM	5 – 6	1800 – 1950	350 – 600	6	0,35	2,2 – 4,0	0,5 – 1,2

TAB. 2.5 – Propriétés des principales fibres de renfort.

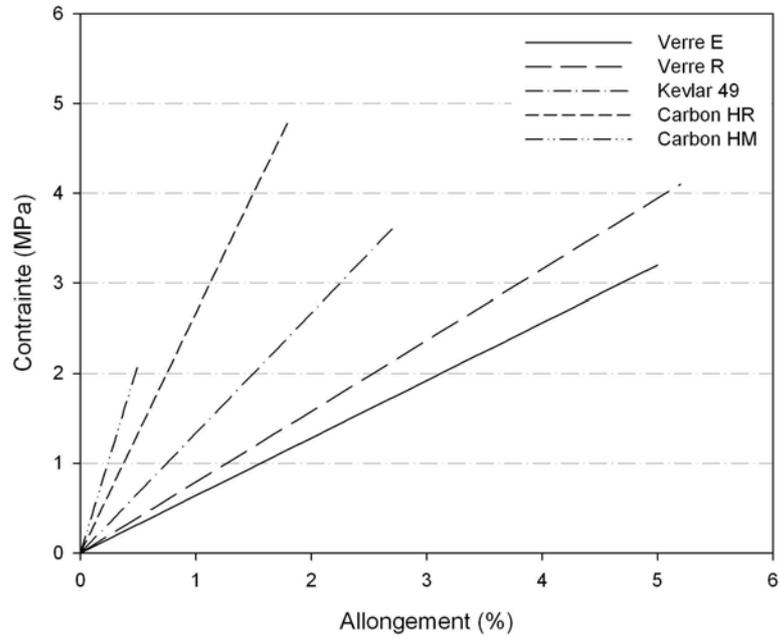


FIG. 2.9 – Courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort [12].

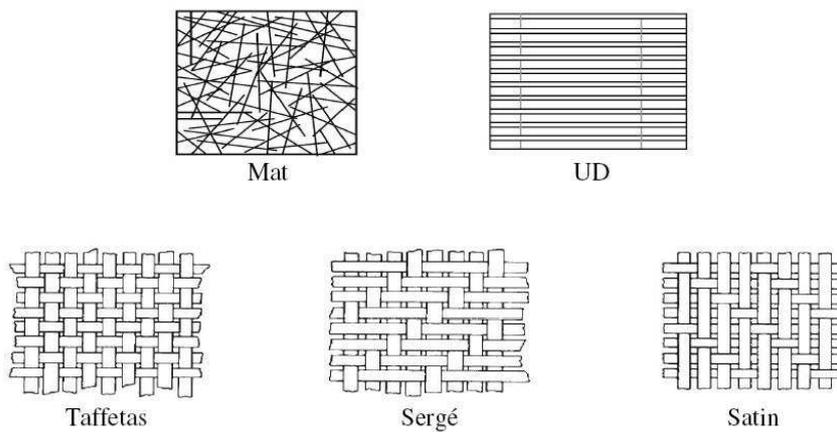


FIG. 2.10 – Les grands types d'armures.

- Les tissus où les mèches de fibres sont le plus souvent orientées suivant deux directions orthogonales privilégiées : une direction de chaîne et de trame. Les mèches de fibres sont tissées suivant différentes séquences : taffetas, sergé, satin. Notons qu'il existe d'autres types de tissus comme les bi-biais (fibre à $\pm 45^\circ$), les multiaxiaux (0° , 90° et $\pm n^\circ$) ou encore les tissus 3D. Notons que les taffetas équilibrés sont couramment associés à des mats en construction navale de plaisance.

En résumé, les performances mécaniques statiques des composites sont principalement dominées par celles des fibres. Les armures de renforcement sont alors choisies pour obtenir des matériaux faciles à mettre en oeuvre, résistants et adaptés aux contraintes mécaniques que subiront en service les pièces produites.

2.3 Interface fibre/matrice

2.3.1 Définitions

Il est naturel de penser que les performances des matériaux composites sont fonction des propriétés des constituants de base rentrant dans leur composition. Cependant, ceux-ci n'existeraient pas si les fibres et la matrice ne pouvaient s'associer. L'interface est le siège de cette association et constitue une véritable région stratégique capable d'assurer notamment le transfert des charges de la matrice aux renforts. Les caractéristiques de l'interface dépendent quant à elles de la qualité de la liaison fibre/matrice ce qui fait appel à la notion d'adhésion.

Par définition, l'adhésion est le phénomène qui crée l'adhérence. L'adhérence est l'état d'une chose qui colle, qui tient à une autre. Pratiquement, l'adhésion peut s'expliquer par la physico-chimie tandis que l'adhérence se mesure par des tests [13]. La difficulté réside souvent à trouver des corrélations entre adhésion et adhérence. Dans la suite de ce paragraphe, les principaux facteurs de l'adhésion sont présentés ainsi que des tests permettant de mesurer les propriétés d'adhérence entre fibre et matrice.

2.3.2 L'adhésion

Pour comprendre les phénomènes d'adhésion il faut tout d'abord s'intéresser à la notion de surface. Une surface peut être définie comme un lieu de discontinuité d'au moins une propriété physique (discontinuité d'ordre, d'indice de réfraction, de composition chimique)

et constitue une séparation entre deux milieux. Une surface est aussi un lieu thermodynamiquement instable privilégié pour des contacts et des réactions chimiques. Notons que les solides ne peuvent réagir qu'au travers de leur surface. En simplifiant, l'adhésion entre deux matériaux, ou l'affinité entre deux surfaces, peut résulter de différents facteurs :

- L'ancrage mécanique ; une rugosité ou une porosité importante sont des éléments favorables à l'adhésion car ils permettent d'accroître la surface de contact entre deux matériaux.
- L'interdiffusion dans le cas de deux polymères.
- La création de liaisons physico-chimiques à l'interface ; il existe des liaisons interatomiques de faible et de forte énergie (Tableau 2.6).

L'énergie de surface d'un solide ou d'un liquide γ est le travail nécessaire pour créer de manière réversible l'unité de surface du milieu considéré. Soit A et B , deux corps qui présentent des surfaces libres permettant d'effectuer des liaisons. D'un point de vue thermodynamique, l'adhésion est définie par la diminution d'énergie libre du système $A + B$ lorsque A et B se lient sur une surface S . Si on effectue un bilan énergétique, l'énergie d'adhésion W_{adh} de Dupré est définie par :

$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.3)$$

avec γ_A l'énergie de surface du corps A , γ_B l'énergie de surface du corps B et γ_{AB} l'énergie nécessaire pour créer une interface. On peut remarquer que lorsque $A = B$ nous sommes en présence de l'énergie de cohésion $W_{coh} = 2\gamma$.

Lors de la transformation d'un matériau composite, des renforts solides sont imprégnés d'une résine liquide. Il est donc intéressant d'évoquer la question du mouillage qui peut s'expliquer aussi en terme d'adhésion. La relation de Dupré s'applique pour un système liquide/solide et s'écrit :

$$W_{adh} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2.4)$$

où γ_S , γ_L et γ_{SL} sont respectivement les énergies de surface du solide dans l'air, du liquide dans l'air et de l'interface solide/liquide. En utilisant l'angle de mouillage ϑ des fibres par la matrice, l'énergie d'adhésion s'exprime aussi par la relation d'Young-Dupré :

$$W_{adh} = \gamma_L(1 + \cos\vartheta) \quad (2.5)$$

Cette relation illustre le fait qu'un bon mouillage se caractérise par des angles de contacts

fibres/matrice faibles et permet d'accroître l'énergie d'adhésion. Par exemple, la mouillabilité peut être améliorée à l'aide de traitements de surface des fibres (agents de couplage, ensimage).

2.3.3 Mesure des propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice

2.3.3.1 Essais sur composites

La première solution pour mesurer les propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice est d'utiliser des essais macroscopiques sur composites. Les renforts employés sont souvent unidirectionnels. Dans cette configuration, il est effectivement possible de choisir un angle de sollicitation par rapport aux fibres afin de faire intervenir la qualité des liaisons interfaciales. On peut citer, les essais de traction sur composites à $\pm 45^\circ$ et de traction transverse sur des composites renforcés de fibres unidirectionnelles. Les essais de flexion trois points avec appuis rapprochés (cisaillement interlaminaire) permettent aussi de qualifier les interfaces. Ils sont simples à réaliser mais plus difficiles à analyser en raison de la répartition complexe des contraintes au sein de l'éprouvette.

2.3.3.2 Essais micromécaniques

L'emploi d'essais faisant intervenir une fibre unitaire enchâssée dans un bloc de matrice est un bon moyen de qualifier la résistance des interfaces. Plusieurs tests micromécaniques existent (Figure 2.11) : déchaussement (pull out, microgoutte), microindentation, fragmentation ... A partir de calculs analytiques ou numériques, il est possible de remonter à des contraintes de rupture en cisaillement de l'interface. Pour les essais de déchaussement qui sont fréquemment utilisés, la contrainte de cisaillement apparente moyenne τ à l'interface admet une expression analytique de la forme :

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \quad (2.6)$$

avec, F la force appliquée, d le diamètre de la fibre et l la longueur de la fibre enchâssée.

2.3.4 Corrélations adhésion/adhérence et micro/macro

La relation entre énergie d'adhésion et résistance au cisaillement de l'interface a été étudiée par plusieurs auteurs [16, 17, 14, 15]. Ils montrent qu'une augmentation de l'énergie

Type de liaison	Energie de liaison (KJ/mol)	Distance interatomique (Å)
Ionique	600-1000	5
Covalente	130-820	4
Métallique	100-500	5
Van der Waals (interactions de London, Debye, Keesom)	4-20	3-5
Hydrogène		

TAB. 2.6 – Liaisons interatomiques.

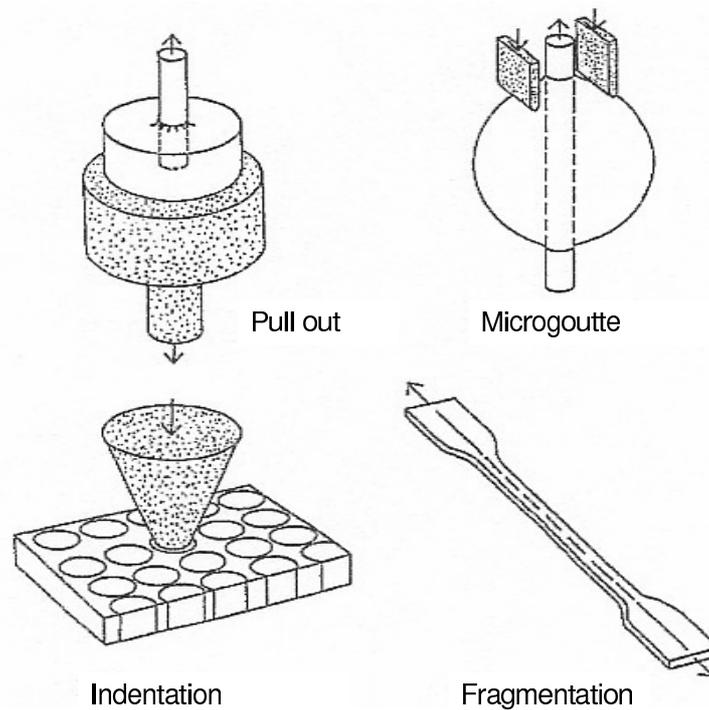


FIG. 2.11 – Principaux essais micromécaniques sur fibre unitaire permettant de qualifier la liaison fibre/matrice.

d'adhésion se traduit par une augmentation de la résistance au cisaillement de l'interface. Nardin et Schultz [17] ont proposé un modèle permettant de relier l'énergie d'adhésion W_{adh} , mesurée par chromatographie gazeuse inverse, à la contrainte de cisaillement interfaciale τ , déterminée par des essais de fragmentation. Le transfert de charge entre fibre et matrice est supposé élastique et linéaire à l'interface et la relation s'écrit :

$$\tau = \left(\frac{E_m}{E_f} \right)^{1/2} \frac{W_{adh}}{\delta} \quad (2.7)$$

où, E_m et E_f sont les modules d'Young respectifs de la matrice et de la fibre et δ , une distance indépendante du système étudié et égale à 0,5 nm.

Pour des systèmes verre/époxy et carbone/époxy, plusieurs auteurs [18, 19] constatent que l'amélioration de la liaison fibre/matrice conduit à une augmentation de ces propriétés macroscopiques pour des sollicitations de traction transverse, de traction à $\pm 45^\circ$ et de cisaillement interlaminaire. L'amélioration de ces propriétés macroscopiques n'est en revanche que rarement proportionnelle à l'amélioration des propriétés microscopiques car interviennent aussi les propriétés de la matrice. Pour illustrer l'importance de la qualité des interfaces et en particulier de l'ensimage des fibres de verre, citons l'exemple tiré du "Handbook of glass fibers" [20] où les performances à rupture d'un pli de tissus sont étudiées en fonction du traitement appliqué aux fibres (Figure 2.12). Les fibres sont imprégnées par une résine polyester et plusieurs traitements sont utilisés : ensimage textile, nettoyage des tissus à hautes température (112), complexe à base de chrome (Volan), Vinylsilanes (A172) et méthacryloxypropyltriméthoxysilanes (A174/Z6030). L'ensimage des fibres de renfort permet d'augmenter significativement les propriétés des résines polyester renforcées par des tissus de verre, notamment en compression et en flexion.

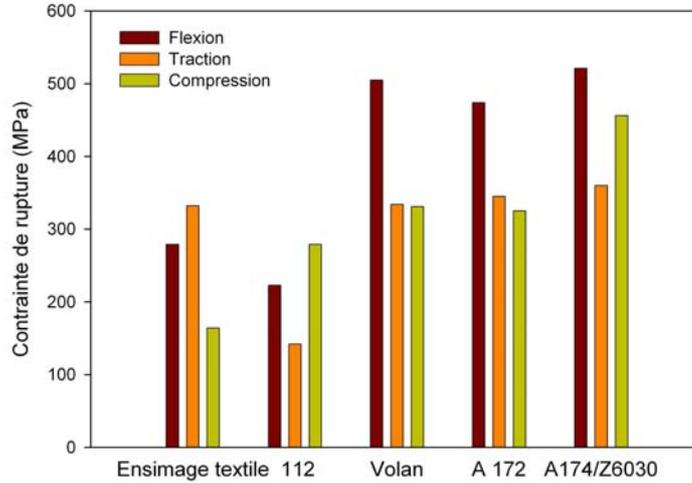


FIG. 2.12 – Influence du type d'ensimage sur les performances à rupture d'un tissu de verre imprégné de résine polyester.

2.3.5 Bilan

Les matériaux composites à application marine font intervenir des résines thermodurcissables renforcées par des fibres de verre et éventuellement de carbone et de Kevlar. Les fibres donnent aux composites leurs principales propriétés mécaniques ; la matrice ayant pour rôle de protéger les renforts du milieu marin et de transmettre les efforts à reprendre. Pour obtenir un composite de qualité, ces deux fonctions essentielles ne sont remplies que s'il existe une bonne adhérence entre les fibres et la matrice. L'interface est, à ce titre, un lieu qui symbolise la liaison fibre/matrice et rend possible le transfert des efforts. Les propriétés des interfaces s'expliquent en s'intéressant à l'adhésion fibre/matrice et se mesurent à l'aide d'essais mécaniques appropriés.

Dans les deux prochains Chapitres, nous nous intéressons plus en détail aux propriétés mécaniques des composites stratifiés. D'une part, au travers la détermination des propriétés macroscopiques (élastiques et de rupture) et, d'autre part, en terme de durabilité. L'accent sera mis sur l'endommagement puis les problèmes de fatigue mécanique et de vieillissement en milieu marin seront abordés.

Bibliographie

- [1] "Coefficient de sécurité dans les structures en matériaux composites utilisées en construction navale et dans l'industrie", Rapport DRET/DGA, MMT, Vol. 1, 1993.
- [2] E. Maréchal, "Polycondensation, polyaddition et modification des polymères", Techniques de l'ingénieur.
- [3] J.C. Jannel, "Polyester insaturées UP", Techniques de l'ingénieur.
- [4] "Crystic Polyester Handbook", Scott Bader, 1990.
- [5] E.M.S Sanchez, C.A.C Zavaglia, M.I. Felisberti, "Unsaturated polyester resins : influence of styrene concentration on the miscibility and mechanical properties", Polymer, 2000.
- [6] K. Rot, M. Huskic, M. Makarovic, T. Ljubic, M. Zigon, "Interfacial effect in glass fibre composite as a function of unsaturated polyester resin composition", Composite Part A, 2001.
- [7] J. Verdu, "Analyse physico-chimique des polymères", Techniques de l'Ingénieur,
- [8] B. Mortaigne, "Viellissement hydrolytique de polyesters insaturés réticulés par le styrène", Thèse de Doctorat, 1989.
- [9] D. Gay, "Matériaux composites", Hermès, 1997.
- [10] C.S. Smith, "Design of Marine Structures in Composites Materials", Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [11] Memento 1998, Vetrotex.
- [12] A.R. Bunsell, "Fibre reinforcements for composite materials", Composite Materials Series Vol2, Elsevier, 1988.
- [13] E. Darque-Ceretti, "Adhésion - Adhérence", Cycle de cours de l'ENSMP, Cemef, 2001.
- [14] E. Pisanova and E. Mader, "Acid-base interactions and covalent bonding at a fibre-matrix interface : contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength", J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 14, N° 3, 2000.

- [15] E. Pisanova, S Zhandarov, E. Mader, "How can adhesion be determined from micro-mechanical tests ?", Composite Part A, 425-434, 2001.
- [16] E. Mader, K. Grundke, H.J. Jacobash, G. Wachinger, "Surface, interphase and composite property relations in fibre reinforced polymers", Composite, 1994.
- [17] M. Nardin and J. Schultz, "Relation between work of adhesion and equilibrium interatomic distance at the interface", Langmuir, 1996.
- [18] P. Herrera-Franco, W.L. Wu, M. Madhukar, L.T. Dzral, "Comtempory methods for measurement of fibre-matrix interfacial shear strength", 46th Annual Conference, Composite Institute, The society of the Plastics Industry, 1991.
- [19] S. Keush, H. Oueck, K. Gliesche, "Influence of glass fibre/epoy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites", Composite Part A, 1998.
- [20] G. Lubin, "Hand book of composites", Van Nostrand Reinhold Company Regional Office, G. Lubin ed., 1982.

Chapitre 3

Propriétés mécaniques des composites à usage naval

Les résines thermodurcissables et les fibres utilisées en construction navale de plaisance conduisent à la création d'empilements hétérogènes et bien souvent anisotropes. Les propriétés de tels stratifiés dépendent de celles des constituants de base (matrice, fibres et interface) mais aussi des conditions de mise en oeuvre au travers, notamment, du taux de renforcement. La microstructure d'un composite est par ailleurs complexe et il est nécessaire de l'idéaliser si l'on veut prédire son comportement. Dans ce Chapitre, un certain nombre de modèles sont présentés afin d'évaluer les propriétés élastiques et à rupture des composites monolithiques. Une attention particulière étant apportée sur la description des mécanismes pilotant l'endommagement des stratifiés.

3.1 Propriétés élastiques

Pour prédire les propriétés élastiques d'un composite, nous allons voir qu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs hypothèses simplificatrices. Ces hypothèses concernent la microstructure du matériau mais aussi le comportement des fibres et de la matrice. Un matériau idéal et fictif est alors obtenu. En prenant en compte une microstructure idéale, des méthodes d'homogénéisation permettent d'obtenir des expressions micromécaniques traduisant les propriétés élastiques d'un pli composite. Concernant le comportement global des stratifiés, un matériau homogène équivalent est défini. Ses propriétés sont déterminées à partir des caractéristiques élastiques des plis rentrant dans sa composition.

3.1.1 Introduction

3.1.1.1 Définitions

Les fibres et les matrices utilisées en construction navale peuvent être de différentes natures comme il a été évoqué précédemment. Pour définir leurs propriétés élastiques et à rupture, nous utiliserons par la suite les dénominations générales du Tableau 3.1 avec l'indice f pour la fibre et l'indice m pour la matrice. Les matrices sont considérées comme isotropes. C'est aussi le cas des fibres de verre mais pas des fibres de carbone et de Kevlar qui sont anisotropes. Pour prendre en compte l'anisotropie éventuelle des fibres, deux indices supplémentaires l et t sont introduits. Ils correspondent respectivement aux directions longitudinale et transverse des fibres. Par ailleurs, les propriétés de la matrice et des fibres sont souvent différentes suivant la nature de la sollicitation (traction, compression, ...). Il est donc indispensable de tenir compte de tous ces facteurs afin de modéliser correctement les propriétés d'un pli composite.

3.1.1.2 Microstructure / Notion de Volume Elementaire Représentatif

Les matrices therm durcissables renforcées par des fibres longues sont des matériaux hétérogènes par nature. Leur microstructure présente une distribution non homogène des fibres dans la matrice et se caractérise par des fluctuations locales de la fraction de renfort. On constate généralement la présence de zones riches en fibres et d'autres riches en matrice (Figure 3.1). Pour évaluer les propriétés de ce type de composites, il n'est pas possible de prendre en compte toutes ces hétérogénéités. Le matériau est par conséquent idéalisé en simplifiant sa microstructure à l'aide d'arrangements périodiques. Les motifs les plus utilisés sont de type carré ou hexagonal (Figure 3.2). Dans le cas d'un motif carré, la fraction volumique de renfort s'exprime en fonction du diamètre d des fibres et de la distance S entre deux fibres par :

$$V_f = \frac{\pi}{4} \left(\frac{d}{S} \right)^2 \quad (3.1)$$

La fraction volumique maximale de fibres possible est obtenue pour $S = d$ soit 78 %. Pour un motif hexagonal, la fraction volumique de renfort est reliée au diamètre d des fibres ainsi qu'à la distance R entre la fibre centrale et ses plus proches voisines par la relation :

	Module d'Young	Module de Coulomb	Coefficient de Poisson	Contrainte à rupture	Déformation à rupture
Fibre	E_f	G_f	ν_f	σ_f^r	ε_f^r
Matrice	E_m	G_m	ν_m	σ_m^r	ε_m^r

TAB. 3.1 – Propriétés mécaniques des fibres et de la matrice

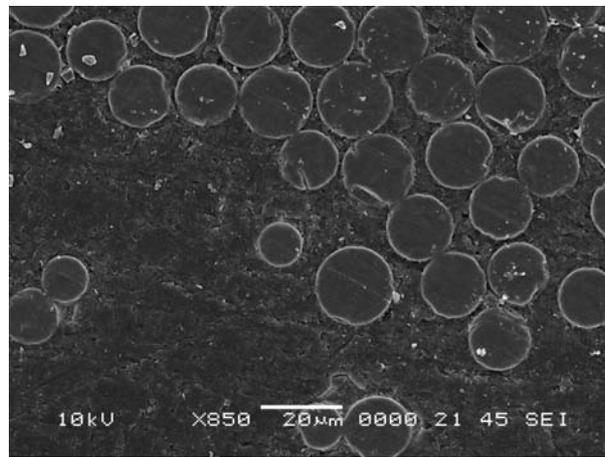


FIG. 3.1 – Coupe transversale d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles de verre - Photographie prise en microscopie électronique à balayage.

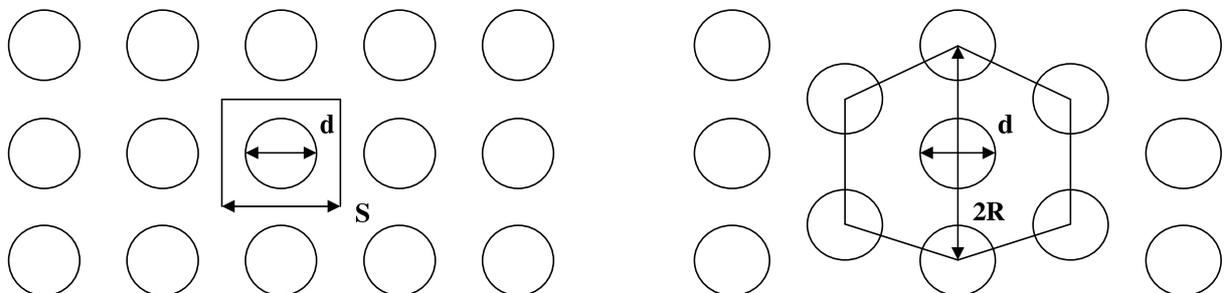


FIG. 3.2 – Modélisation de la section d'un composite - Motif carré et motif hexagonal.

$$V_f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{R} \right)^2 \quad (3.2)$$

La fraction volumique de fibres est maximale lorsque $R = d$ soit 90%. Ces motifs sont utilisés pour définir un volume élémentaire représentatif (VER) de la microstructure. En faisant l'hypothèse de continuité du matériau, les propriétés du composite sont moyennées sur le VER à l'aide de méthodes d'homogénéisation. Le principe de telles méthodes consiste à déterminer les champs de contraintes et de déformations au sein du VER suite à des conditions de contraintes ou de déformations imposées à sa frontière. À partir de ces informations, des contraintes $\bar{\sigma}$ et des déformations $\bar{\varepsilon}$ moyennes dans chaque direction principale i de l'élément de volume V sont définies :

$$\bar{\sigma}_i = \frac{1}{V} \int_V \sigma_i dV \quad (3.3)$$

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_i dV \quad (3.4)$$

avec, $i = 1, \dots, 6$.

Connaissant les contraintes et déformations sur l'ensemble du VER, il est théoriquement possible de déterminer les propriétés élastiques du matériau homogénéisé. Toutefois, les solutions exactes donnant les champs de contraintes et de déformations au sein du VER ne sont accessibles que dans le cas de modèles géométriques simples et idéalisés. Au final, des expressions micromécaniques sont obtenues et permettent de déterminer les propriétés d'un pli composite en fonction des propriétés des fibres, de la matrice et de la proportion de renfort.

3.1.2 Propriétés élastiques du pli

Dans ce paragraphe, un certain nombre de modèles micromécaniques sont présentés pour des plis renforcés par des fibres unidirectionnelles, des tissus et des mats. Les expressions étant nombreuses dans la littérature, notre choix s'est porté vers des modèles simples et qui présentent un bon accord avec des données expérimentales. Notons que les modèles retenus répondent à un comportement élastique linéaire et sont applicables aussi bien pour des composites verre/polyester que carbone/époxy.

3.1.2.1 Pli renforcé de fibres unidirectionnelles

Un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles (UD) est défini par un repère de sollicitation (L, T) où L est la direction des fibres et T la direction transverse aux fibres (Figure 3.3). Soit V_f sa fraction volumique de renfort. L'anisotropie éventuelle des fibres est prise en compte en utilisant les indices l et t pour différencier leurs propriétés longitudinales et transverses. La matrice est quant à elle considérée comme isotrope. Les propriétés élastiques d'un pli UD sont alors déterminées en utilisant une "loi des mélanges" [1] pour le module d'élasticité longitudinal E_L et le coefficient de Poisson ν_{LT} et les relations de Chamis [2] pour le module d'élasticité transverse E_T et le module de cisaillement G_{LT} . Ces relations sont les suivantes :

$$E_L = E_{fl}V_f + E_m(1 - V_f) \quad (3.5)$$

$$\nu_{LT} = \nu_{flt}V_f + \nu_m(1 - V_f) \quad (3.6)$$

$$E_T = \frac{E_m}{1 - \left(1 - \frac{E_m}{E_{ft}}\right) \sqrt{V_f}} \quad (3.7)$$

$$G_{LT} = \frac{G_m}{1 - \left(1 - \frac{G_m}{G_f}\right) \sqrt{V_f}} \quad (3.8)$$

3.1.2.2 Pli de mat

Gay et al. [3] considèrent qu'un pli de mat s'apparente à un empilement constitué d'un nombre infini de plis UD pouvant prendre toutes les directions possibles. Cette analogie ne peut être faite que si les fibres sont longues par rapport à la longueur critique, longueur nécessaire pour transférer les charges entre la matrice et les fibres sans déchaussement de celles-ci. Les propriétés d'un pli de mat sont donc identiques dans toutes les directions et il est considéré comme isotrope dans son plan. Ses propriétés élastiques ne sont fonction que de trois coefficients indépendants : E , G et ν . Gay et al. proposent des expressions qui permettent de calculer ces coefficients à partir des propriétés élastiques d'un pli UD qui aurait le même taux volumique de fibres. Elles sont de la forme :

$$E = \frac{[2(\overline{E}_L + \overline{E}_T) + 4\nu_{TL}\overline{E}_L][\overline{E}_L + \overline{E}_T - 2\nu_{TL}\overline{E}_L + 4G_{LT}]}{4\left[\frac{3}{2}(\overline{E}_L + \overline{E}_T) + \nu_{TL}\overline{E}_L + 2G_{LT}\right]} \quad (3.9)$$

$$G = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{2} (\overline{E}_L + \overline{E}_T) - \nu_{TL} \overline{E}_L + 2G_{LT} \right] \quad (3.10)$$

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} (\overline{E}_L + \overline{E}_T) + 3\nu_{TL} \overline{E}_L - 2G_{LT}}{\frac{3}{2} (\overline{E}_L + \overline{E}_T) + \nu_{TL} \overline{E}_L + 2G_{LT}} \quad (3.11)$$

expressions dans lesquelles, $\overline{E}_L = \frac{E_L}{1-\nu_{LT}\nu_{TL}}$ et $\overline{E}_T = \frac{E_T}{1-\nu_{LT}\nu_{TL}}$. Notons que la relation caractérisant l'isotropie dans le plan du pli de mat est vérifiée, à savoir :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3.12)$$

3.1.2.3 Pli de tissus

Les tissus sont constitués de fibres disposées suivant deux directions orthogonales dites de chaîne (*ch*) et de trame (*tr*). Ils peuvent être équilibrés (autant de fibres de chaînes que de trame) ou déséquilibrés et sont définis par deux paramètres :

- N_f le nombre de fil de chaîne et de trame par *cm* de largeur de tissus,
- T le titre de fils exprimé en *Tex* (masse en gramme de 1000 mètres de fil).

Cela permet d'introduire un coefficient d'équilibrage C_e :

$$C_e = \frac{(N_f T)_{chaîne}}{(N_f T)_{chaîne} + (N_f T)_{trame}} \quad (3.13)$$

Pour modéliser ses propriétés, le pli tissé est assimilé en première approximation à la superposition de deux plis UD croisés à 90° . Les caractéristiques élastiques sont alors déterminés à partir de celles d'un pli UD ayant la même fraction volumique de fibres.

$$E_{ch} = \frac{1}{\lambda} [C_e E_L + (1 - C_e) E_T] \quad (3.14)$$

$$E_{tr} = \frac{1}{\lambda} [C_e E_T + (1 - C_e) E_L] \quad (3.15)$$

$$G_{chtr} = G_{LT} \quad (3.16)$$

$$\nu_{chtr} = \frac{\nu_{LT}}{C_e + (1 - C_e) \frac{E_L}{E_T}} \quad (3.17)$$

avec, $\lambda = 1 - \nu_{LT}\nu_{TL}$. Dans le cas courant d'un tissu équilibré le coefficient d'équilibrage est égal à 0,5. Autrement dit, les modules élastiques sont identiques dans le sens chaîne et le sens trame, $E_{ch} = E_{tr}$.

3.1.3 Propriétés élastiques d'un empilement

Pour la fabrication des coques, les matériaux mis en oeuvre en construction navale sont très souvent des stratifiés monolithiques résultant de la superposition de couches ou plis composites. Leurs propriétés dépendent à la fois de la nature des plis utilisés (UD, mat, tissu) et de la séquence d'empilement. Au regard de la géométrie des panneaux structurels rentrant dans la définition des coques, les stratifiés monolithiques sont modélisables par des plaques minces pour lesquelles longueur l et largeur b sont grandes devant l'épaisseur h . Soit (x, y, z) le repère global de sollicitation (Figure 3.4) permettant de repérer les plis par rapport au plan moyen géométrique (x, o, y) et définir les déplacements et efforts globaux de la plaque stratifiée. Les couches et inter-couches sont numérotées à partir du bas de la plaque à partir des z croissants. Les hypothèses de calculs sont les suivantes : - le comportement matériaux de chaque pli composite est élastique linéaire,

- on se place dans le cadre des petits déplacements et petites déformations.

On suppose que la plaque peut être soumise à des sollicitations de membrane (N_x, N_y, T_{xy}) et de flexion (M_x, M_y, M_{xy}) qui correspondent respectivement à des efforts et à des moments par unité de largeur. Par définition, u_0 et v_0 sont les composantes du déplacement dans le plan moyen et w_0 est le déplacement en dehors du plan moyen du stratifié. La détermination d'une loi de comportement globale passe par la définition d'un matériau homogène équivalent. Le vecteur du comportement est une matrice dont les composantes sont déterminées à partir des propriétés élastiques des plis. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, la relation de comportement du matériau homogène équivalent s'écrit :

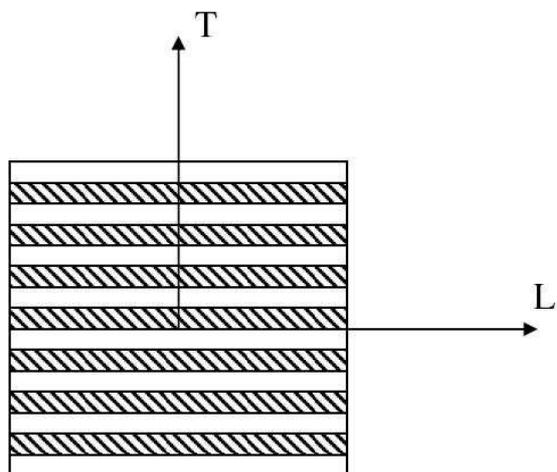


FIG. 3.3 – Repère local de sollicitation d'un pli UD

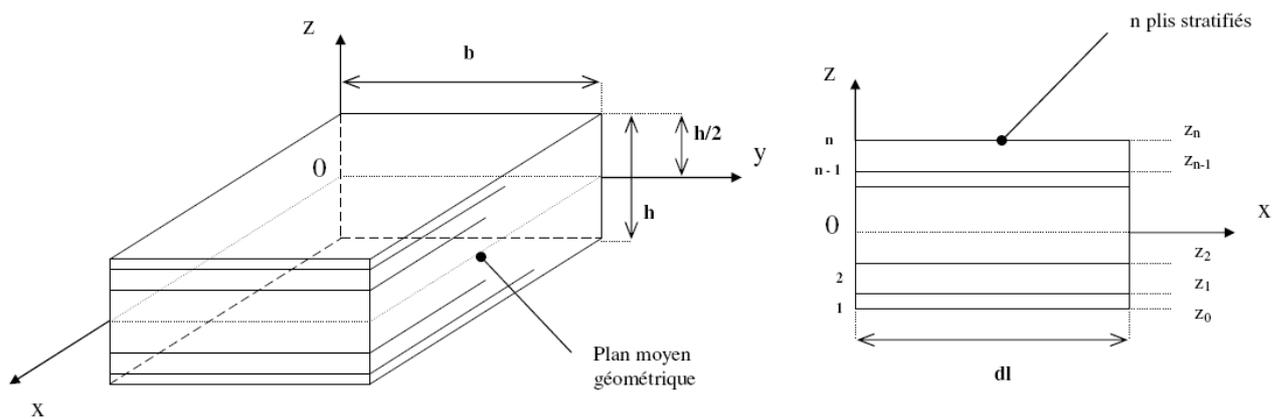


FIG. 3.4 – Repère global du stratifié.

$$\begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ T_{xy} \\ -M_y \\ -M_x \\ -M_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{0x} \\ \varepsilon_{0y} \\ \gamma_{0xy} \\ -\partial^2 w_0 / \partial x^2 \\ -\partial^2 w_0 / \partial y^2 \\ -2\partial^2 w_0 / \partial x \partial y \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

La matrice de rigidité se décompose en trois sous matrices : A la matrice de raideur en membrane, B la matrice de couplage membrane/flexion et C la matrice de raideur de flexion. Les composantes de ces matrices A , B et C sont déterminées à partir des coefficients élastiques \overline{E}_{ij}^k de chaque pli k à l'aide des relations suivantes :

$$A_{ij} = \sum \overline{E}_{ij}^k h_k \quad (3.19)$$

$$B_{ij} = \sum \overline{E}_{ij}^k \left(\frac{z_k^2 - z_{k-1}^2}{2} \right) \quad (3.20)$$

$$C_{ij} = \sum \overline{E}_{ij}^k \left(\frac{z_k^3 - z_{k-1}^3}{3} \right) \quad (3.21)$$

Pour plus de précision, le détail de calcul des coefficients \overline{E}_{ij} est présenté en Annexe 1. On remarquera que lorsque la loi de comportement globale (3.18) est connue, il est possible de déterminer les contraintes dans chacun des plis à partir des épaisseurs h_k de ces derniers et des déformations globales. Enfin, lorsqu'un stratifié est symétrique par rapport à son plan moyen, les termes de couplages disparaissent et la matrice B est nulle.

3.2 Propriétés à rupture

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principaux mécanismes d'endommagement qui se produisent au sein d'un matériau composite à matrice thermodurcissable et renforcé de fibres longues. Une fois initié, l'endommagement est irréversible et peut conduire à terme à la ruine totale du composite. Pour prédire la rupture du pli, un certain nombre d'expressions micromécaniques existent dans la littérature. Basées sur les mêmes hypothèses simplificatrices que pour la détermination des propriétés élastiques, elles ne tiennent pas compte de tous les paramètres qui conditionnent la rupture qui est un phénomène local.

Ces expressions doivent souvent être utilisées avec prudence mais sont très intéressantes pour comprendre les mécanismes de rupture du pli. Dans la plupart des cas, des essais expérimentaux sont nécessaires afin d'obtenir les propriétés mécaniques ultimes d'un pli.

3.2.1 Pli renforcé de fibres unidirectionnelles

3.2.1.1 Rupture en traction dans le sens des fibres [4]

Dans cette configuration, tous les efforts sont repris par les fibres et le pli UD est sollicité idéalement. La matrice a pour fonction d'assurer la stabilité dimensionnelle de l'ensemble et de permettre le transfert des charges vers les fibres. Pour modéliser le processus de rupture, l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire est adoptée à la fois pour les fibres et la matrice. Ce type de comportement est souvent observé pour des fibres de verre ou de carbone mais est réducteur pour la matrice car il ne prend pas en compte sa ductilité. Toutefois, ce sont ici les fibres qui influencent le comportement du pli et, même si une loi élastique linéaire ne traduit pas l'endommagement du composite, cette simplification est acceptable (Figure 3.5). Pour modéliser la rupture, on considère que la contrainte de rupture des fibres est unique. L'amorçage de la rupture d'un pli UD soumis à une traction longitudinale peut se produire soit par rupture des fibres lorsque la déformation à rupture de celles-ci (ε_f^r) est inférieure à celle de la matrice (ε_m^r) soit par rupture de la matrice dans le cas contraire.

a) *Premier cas* : $\varepsilon_f^r < \varepsilon_m^r$

Ce cas est idéal car la matrice joue pleinement son rôle et permet un transfert optimum des efforts vers les fibres de renfort. Un premier scénario consiste à considérer que la rupture des fibres entraîne simultanément celle de la matrice et donc du composite. En admettant l'égalité des déformations dans les fibres et la matrice, la contrainte de rupture en traction du pli UD dans le sens longitudinal σ_L^{rt} est donnée par :

$$\sigma_L^{rt} = [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] \frac{\sigma_f^r}{E_f} \quad (3.22)$$

Les fibres ayant rompues, l'autre issue possible est de considérer que la matrice peut encore supporter la contrainte appliquée. La rupture du composite se produit lorsque la contrainte de rupture σ_m^r de la matrice est atteinte :

$$\sigma_L^{rt} = (1 - V_f) \sigma_m^r \quad (3.23)$$

La contrainte de rupture minimale intervient donc pour V_f^{min} la fraction de fibres donnée par l'intersection des droites définies par les équations 3.22 et 3.23. V_f^{min} est généralement très faible pour les composites qui nous intéressent et la rupture finale du pli UD sollicité dans le sens longitudinal est commandée par celle des fibres. La déformation à rupture du composite est finalement très proche de celle des fibres.

b) *Deuxième cas* : $\varepsilon_m^r < \varepsilon_f^r$

Dans cette condition la matrice va se rompre avant les fibres et n'assure pas entièrement le transfert des efforts vers celles-ci. Une première hypothèse repose sur l'idée que la rupture de la matrice entraîne celle des fibres. La déformation à rupture du pli UD est égale à celle de la matrice ($\varepsilon_L^r = \varepsilon_m^r$) et la contrainte de rupture du pli s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma_L^{rt} = [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] \frac{\sigma_m^r}{E_m} \quad (3.24)$$

Cependant, on peut considérer qu'une fois la matrice rompue, les fibres acceptent encore les efforts appliqués puisqu'elles possèdent une déformation à rupture supérieure. La rupture du pli UD est alors conditionnée par celle des fibres :

$$\sigma_L^{rt} = V_f \sigma_f^r \quad (3.25)$$

A l'intersection des droites définies par les équations 3.24 et 3.25 correspond une fraction de renfort V_f^{trans} . Si la fraction volumique de fibres est inférieure à V_f^{trans} , la rupture du pli UD sollicité dans le sens longitudinal intervient en même temps que celle de la matrice. Dans le cas contraire, la matrice ayant rompu avant les fibres, la rupture du composite est pilotée par celle des fibres. Pour les composites à usage naval, V_f^{trans} est généralement très faible et la rupture du matériau intervient après fissuration de la matrice et rupture des fibres.

3.2.1.2 Rupture en traction dans le sens transverse aux fibres

Lorsqu'un composite UD est sollicité transversalement à la direction des fibres ces derniers ne jouent plus leur rôle de renfort. Dans cette configuration, les fibres fragilisent la matrice et la contrainte de rupture du composite est inférieure à la contrainte de rupture en traction de la matrice seule. La rupture se produit après initiation puis développement d'endommagements (fissurations) dans la matrice et à l'interface fibre/matrice (Figure 3.7).

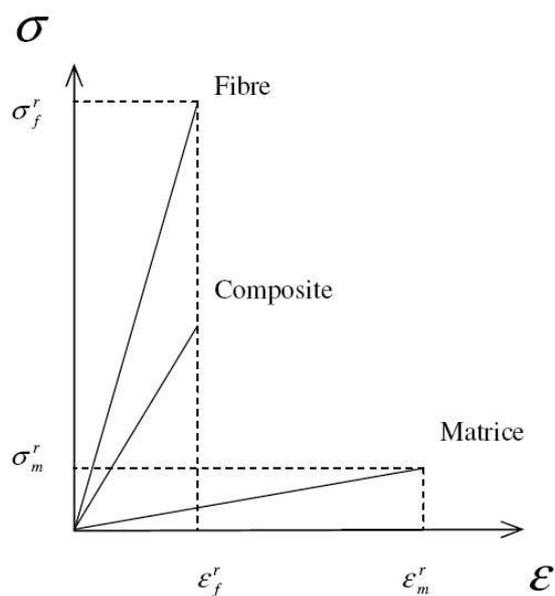


FIG. 3.5 – Hypothèse d'un comportement élastique linéaire en traction pour les fibres, la matrice et le composite.

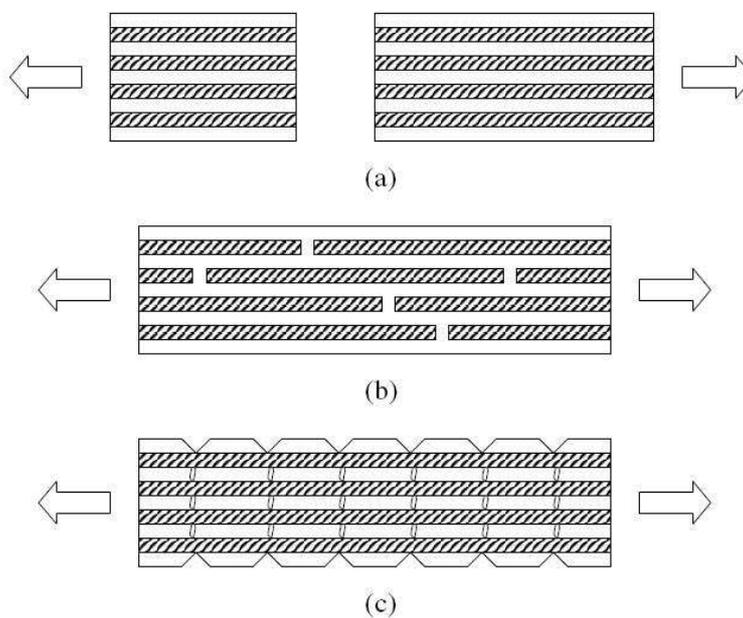


FIG. 3.6 – Mode de rupture d'un UD dans le sens longitudinal. Rupture simultanée des fibres et de la matrice (a), rupture des fibres avant la matrice (b), rupture de la matrice avant les fibres (c).

Il existe peu de théories pour prédire la contrainte de rupture d'un UD sollicité en traction transverse. Pour des composites renforcés par des fibres de verre, Chamis [2] propose cependant la relation empirique suivante :

$$\sigma_T^{rt} = \sigma^* \left[1 + (V_f - \sqrt{V_f}) \left(1 - \frac{E_m}{E_f} \right) \right] \quad (3.26)$$

avec, $\sigma^* = \min(\sigma_m^r, \sigma_{fT}^r)$

Par ailleurs, la résistance en traction transverse d'un pli UD est très faible et correspond souvent aux premiers endommagements d'un empilement [5]. Les principaux paramètres qui influencent ce type de rupture sont : l'allongement à rupture de la matrice [6], la qualité de l'interface fibre/matrice [6] et le taux volumique de renfort [7]. Kies [21] propose une approche simplifiée pour décrire ce comportement en introduisant un facteur F de concentration de déformation défini par :

$$F = \frac{\varepsilon_m^r}{\varepsilon_T^r} = \frac{1}{\frac{d}{S} \left(\frac{E_m}{E_{fT}} - 1 \right) + 1} \quad (3.27)$$

Les hypothèses de ce modèle sont : une liaison fibre/matrice parfaite, une répartition uniforme des fibres dans la matrice, un comportement élastique linéaire des fibres et de la matrice, et, une absence de porosités et de contraintes résiduelles. Par exemple, considérant un arrangement carré et une fraction volumique de 40 %, on trouve un facteur de concentration de déformation $F = 3$. Autrement dit, comme le comportement est supposé élastique linéaire, la contrainte de rupture transverse de l'UD est 3 fois inférieure à celle de la matrice non renforcée.

Il est important de noter que F augmente sensiblement avec le taux de renfort comme le montre la Figure 3.8. L'intérêt d'un tel modèle est de montrer simplement le rôle que jouent les fibres dans la rupture d'un pli UD sollicité transversalement. Néanmoins, il n'est pas utilisable directement car on observe expérimentalement que la répartition des fibres n'est jamais homogène dans une section de composite : il existe toujours des zones riches en fibres et d'autres riches en matrice. Par ailleurs, plusieurs paramètres importants ne sont pas pris en compte dans ce modèle comme : la plasticité de la matrice, la dispersion observée sur le diamètre des fibres, la présence de porosités et de contraintes résiduelles.

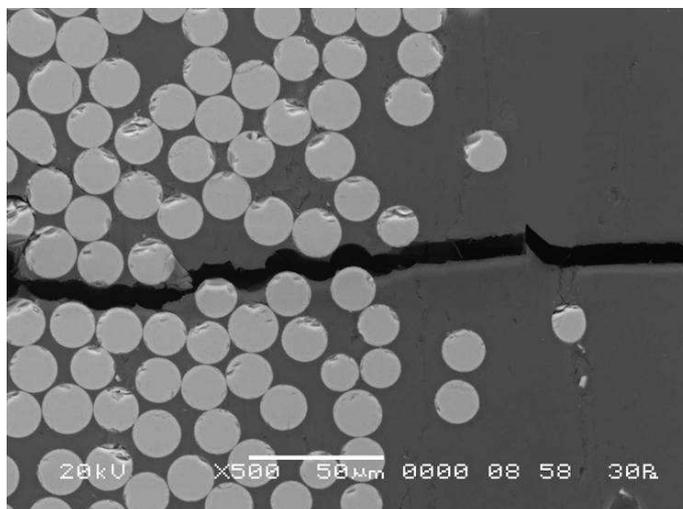


FIG. 3.7 – Rupture au sein d'un composite verre/polyester renforcé de fibres unidirectionnelles et sollicité transversalement. Photos prise par microscopie électronique à balayage.

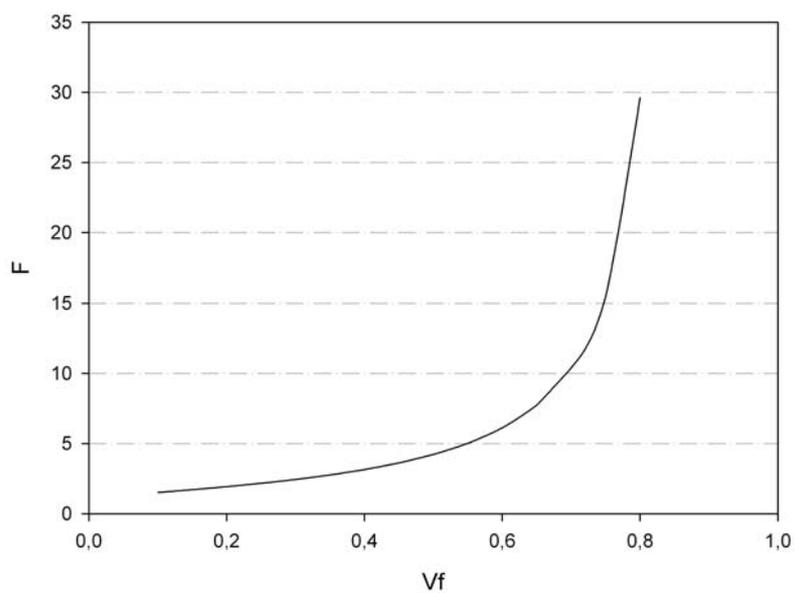


FIG. 3.8 – Evolution du facteur F de concentration de déformation en fonction du taux volumique de fibre. Variation observée pour un VER ayant un motif carré.

3.2.1.3 Rupture en compression dans le sens des fibres

Expérimentalement, on constate que pour un pli UD sollicité dans le sens des fibres la rupture en compression est inférieure à la contrainte de rupture de traction. Cela s'explique essentiellement par le micro-flambage des fibres [9]. On distingue deux modes principaux de rupture comme le montre la Figure 3.9. Le premier mode fait apparaître un flambement des fibres qui sont caractérisées par une configuration en opposition de phase. D'un point de vue macroscopique, cela conduit à des sollicitations de traction transverse entraînant l'apparition de délaminages. Pour le Mode 1, la contrainte de rupture en compression du composite peut être estimée à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma_L^{rc} = 2 \left[V_f + (1 - V_f) \frac{E_m}{E_f} \right] \sqrt{\frac{V_f E_m E_f}{3(1 - V_f)}} \quad (3.28)$$

Le deuxième mode de rupture par flambement des fibres est défini par une position en phase de ces dernières. Cela se traduit par des sollicitations et une rupture en cisaillement du composite. La contrainte de rupture en compression pour le Mode 2 s'écrit :

$$\sigma_L^{rc} = \frac{G_m}{1 - V_f} \quad (3.29)$$

Dans ces deux expressions, la contrainte de rupture en compression est fortement conditionnée par le taux volumique de fibres mais aussi par les caractéristiques de la matrice. Pour les faibles valeurs de V_f elle est pilotée par la relation 3.28 (mode 1) et pour des V_f supérieurs (mode 2) c'est la relation 3.29 qui décrit son évolution (Figure 3.10).

3.2.1.4 Rupture en compression dans le sens transverse aux fibres - Rupture en cisaillement

Les sollicitations de compression transverse, de cisaillement longitudinal et de cisaillement transverse induisent chacune des états de contraintes complexes au sein d'un pli UD. Dans ce cas, la résistance du pli est largement influencée par le taux volumique de fibre, la résistance de l'interface fibre/matrice et le taux de porosités. Pour autant, il n'existe pas de modèles pertinents afin d'estimer les contraintes de ruptures correspondantes. Suivant les besoins du concepteur pour le calcul de pièces composites elles devront être déterminées expérimentalement.

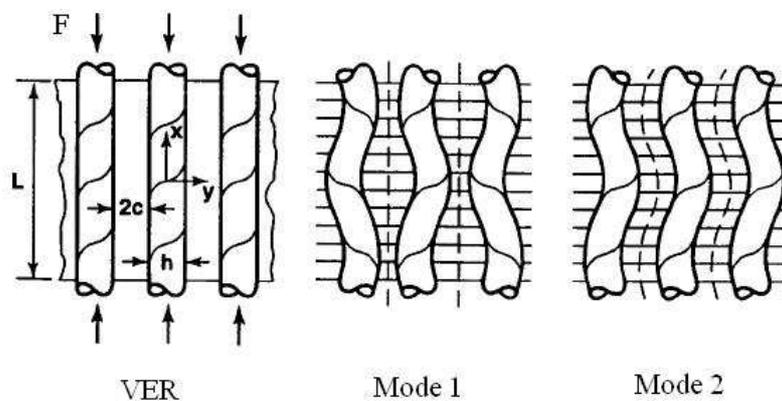


FIG. 3.9 – Compression dans le sens des fibres. Modes de rupture par micro-flambement des fibres par Jones [9].

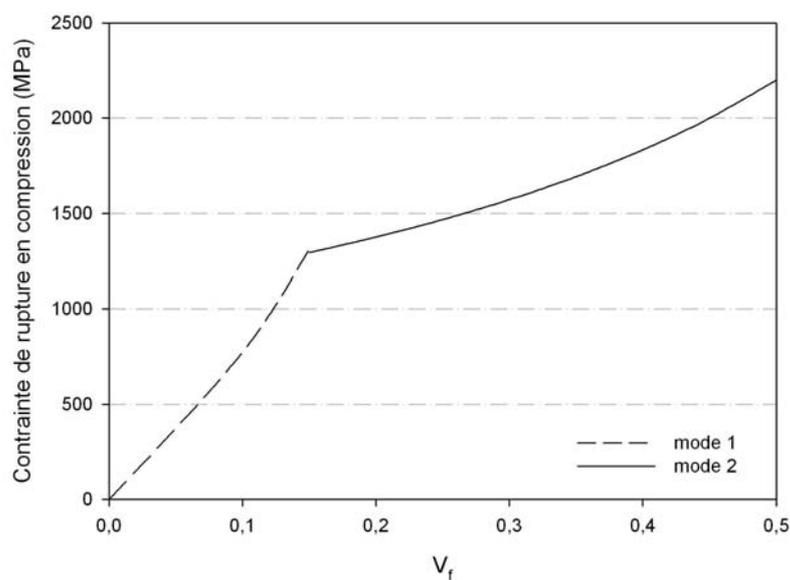


FIG. 3.10 – Contrainte de rupture d'un UD verre/polyester sollicité en compression dans le sens des fibres.

3.2.2 Rupture des pli renforcés par des mats et des tissus

3.2.2.1 Rupture du pli de mat

Comme nous l'avons vu, un pli reforcé par du mat est considéré comme isotrope dans le plan. Par analogie, on le représente comme la superposition d'un nombre infini de plis UD orientés aléatoirement dans le plan. La plus petite contrainte de rupture est obtenue en faisant l'hypothèse que la rupture du pli UD le plus faible entraîne automatiquement celle du composite. Or, nous savons que la résistance en traction transverse d'un pli UD est faible et souvent inférieure à celle de la matrice seule. La première rupture du pli de mat intervient donc lorsque sa déformation atteint celle d'un pli UD sollicité transversalement et de même fraction volumique soit :

$$\varepsilon_{mat}^{rt} \equiv \varepsilon_T^{rt} = \frac{\sigma_T^{rt}}{E_T} \quad (3.30)$$

La contrainte de rupture du pli de mat en traction s'écrit alors :

$$\sigma_{mat}^{rt} = \left(\frac{\sigma_T^{rt}}{E_T} \right) E_{mat} \quad (3.31)$$

De la même manière, il est possible de déterminer la contrainte de rupture en compression dans le plan. Elle est donnée par la relation :

$$\sigma_{mat}^{rc} = \left(\frac{\sigma_T^{rc}}{E_T} \right) E_{mat} \quad (3.32)$$

Cependant, ces contraintes correspondent à l'apparition des premières ruptures au sein du pli et sont inférieures aux contraintes de rupture mesurées expérimentalement, surtout en compression. Une loi des mélanges modifiée peut être utilisée pour déterminer la contrainte de rupture en traction :

$$\sigma_{mat}^{rt} = K_1 K_2 \sigma_f^r V_f \quad (3.33)$$

où, $K_1 = 0,8$ et $K_2 = 0,375$ pour des polyesters renforcés de mat de verre [10]. La contrainte de rupture du mat en traction est donc gouvernée par la contrainte de rupture longitudinale des fibres de verre. En ce qui concerne les contraintes de rupture en compression et en cisaillement dans le plan, peu de modèles simples existent et il est nécessaire d'avoir recours à des essais.

3.2.2.2 Rupture du pli de tissu

Comme pour le pli de mat, il est difficile d'accéder directement aux propriétés à rupture d'un pli tissé. Le plus souvent, les tissus sont modélisés par la superposition de deux plis UD croisés suivant deux directions orthogonales. Chaque pli UD possède une certaine proportion afin de tenir compte du coefficient d'équilibrage du tissu. Pour simplifier les calculs, le parcours des mèches de chaîne et de trame de l'armure (taffetas, sergé, ...) est rarement pris en compte. Par exemple, un pli de taffetas d'épaisseur h peut être analysé comme un stratifié composé de deux plis UD d'épaisseur $h/2$, croisés à 90° et de mêmes proportions. Ce stratifié, théoriquement équivalent, présente une loi de comportement similaire à celle présentée au paragraphe 3.1.3. En fonction de la sollicitation, les contraintes sont calculées dans chacun des plis. A l'aide d'un critère de rupture, il est ensuite possible de déterminer la contrainte de rupture du stratifié et donc du tissu. Dans le paragraphe suivant, nous verrons plus en détail cette question et des critères de ruptures seront présentés.

3.2.3 Rupture d'un stratifié

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu qu'il est possible d'estimer par le calcul les contraintes de rupture d'un pli composite suivant ses axes principaux. Si on considère des directions de sollicitations quelconques, l'état de contrainte n'est pas uniaxial et la situation se complique. Il n'est alors pas réaliste d'envisager une caractérisation expérimentale à cause du nombre important d'états de contraintes à considérer et des difficultés à réaliser convenablement des essais en dehors des axes d'orthotropie ou multiaxiaux. Ces problèmes ne sont pas spécifiques aux composites et se posent de la même manière pour des matériaux isotropes et homogènes.

Différentes méthodes de calcul existent et permettent de déterminer un état de contrainte limite auquel correspond la rupture du premier pli d'un empilement. Ces méthodes sont regroupées sous le terme de critère de rupture. Pratiquement, un critère de rupture permet de tester l'état de contrainte de chacun des plis d'un stratifié. Si le critère est saturé, il y a rupture du pli testé et par conséquent l'intégrité globale du stratifié n'est plus assurée. Pour pouvoir appliquer un critère de rupture à un stratifié, les propriétés élastiques des plis dans leurs axes principaux doivent être connues. Elles sont au nombre de 4 pour un pli UD (E_L , E_T , G_{LT} , ν_{LT}) et de 3 pour un pli de mat (E , G , ν). Rappelons qu'un pli de tissu est assimilé à la superposition de deux plis UD. L'application de tels critères nécessite aussi la connaissance des contraintes ou déformations à rupture suivant les axes d'orthotropie des

plis. Les valeurs à rupture en traction et compression sont souvent différentes et il est donc indispensable de disposer de 5 contraintes de rupture. Elles sont notées :

- X : la contrainte de rupture en traction suivant x ,
- X' : la contrainte de rupture en compression suivant x ,
- Y : la contrainte de rupture en traction suivant y ,
- Y' : la contrainte de rupture en compression suivant y ,
- S : la contrainte de rupture en cisaillement plan.

3.2.3.1 Critère de Tsai-Hill

Le critère de Tsai-Hill est issu du critère de Von Mises et s'exprime dans le repère du pli en fonction des contraintes σ_X , σ_Y et τ_{XY} :

$$\alpha^2 = \left(\frac{\sigma_X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Y}{Y}\right)^2 - \frac{\sigma_X\sigma_Y}{X^2} + \left(\frac{\tau_{XY}}{S}\right)^2 \quad (3.34)$$

Pour prendre en compte les différences éventuelles entre contrainte de traction et compression, il convient d'introduire dans ce critère les valeurs de rupture correspondant au mode de sollicitation. Il y a rupture du pli considéré lorsque $\alpha \geq 1$.

3.2.3.2 Critère de Hoffman

Le critère de Hoffman généralise le critère de Tsai-Hill en permettant d'introduire dans la même équation une combinaison quelconque (σ_X , σ_Y) sans tenir compte du signe des contraintes. Il s'écrit de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{\sigma_X^2}{XX'} + \frac{\sigma_Y^2}{YY'} - \frac{\sigma_X\sigma_Y}{XX'} + \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{X'}\right)\sigma_X + \left(\frac{1}{Y} - \frac{1}{Y'}\right)\sigma_Y + \left(\frac{\tau_{XY}}{S}\right)^2 \quad (3.35)$$

La rupture se produit lorsque $\alpha \geq 1$.

3.2.3.3 Critère de Tsai-Wu

Pour un état de contraintes planes, l'expression du critère de Tsai-Wu d'un matériau orthotrope est donnée par l'équation :

$$F_{XX}\sigma_X^2 + 2F_{XY}\sigma_X\sigma_Y + F_{YY}\sigma_Y^2 + F_{SS}\tau_{XY}^2 + F_X\sigma_X + F_Y\sigma_Y \leq 1 \quad (3.36)$$

avec, $F_{XX} = \frac{1}{XX'}$, $F_{YY} = \frac{1}{YY'}$, $F_{SS} = \frac{1}{S^2}$, $F_X = \frac{1}{X} - \frac{1}{X'}$, $F_Y = \frac{1}{Y} + \frac{1}{Y'}$ et $F_{XY} = -\frac{1}{2\sqrt{F_{XX}F_{YY}}}$.

La rupture du pli intervient lorsque le critère atteint la valeur 1. Notons que ce critère est très utilisé.

3.3 Bilan

Moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, nous avons vu que plusieurs modèles existent pour décrire le comportement élastique et à rupture des composites stratifiés. Cependant, ces matériaux demeurent complexes tant au niveau de leur structure que du comportement des constituants de base dont il proviennent. Dans certains cas, la modélisation montre ses limites et l'emploi d'essais devient indispensable pour caractériser leurs propriétés mécaniques. C'est souvent le cas des propriétés à rupture et spécialement lors de sollicitations de compression ou de cisaillement.

Le dimensionnement des structures réalisées en composites nécessite effectivement de prendre en compte les particularités de ces matériaux. Les stratifiés à usage marin sont aussi soumis à des sollicitations complexes et devront, au cours de leur vie, résister à un environnement particulièrement agressif. Dans le prochain Chapitre, la durabilité des composites marins est abordée en présentant les questions de fatigue mécanique et de vieillissement en eau de mer.

Bibliographie

- [1] D. Gay, "Matériaux composites", Hermès, 1997.
- [2] C.C. Chamis, "Simplified Composite Micromechanics Equations for Hygral, Thermal, and Mechanical Properties", SAMPE Quarterly, 1984.
- [3] D. Gay and F. Joubert, "Isotropie de rigidité et quasi-isotropie de résistance des stratifié à orientations périodique", Revue ds composites et des matériaux avancés, Vol 4, 1994.
- [4] A. Chateauminois,"Matériaux composites à renforts fibreux - Fiches de cours", [http ://www.mdi.escpi.fr](http://www.mdi.escpi.fr), 2000.
- [5] R.F. Gibson, "Principle of composites material mechanics", Mc Graw-Hill International (ed.), New York, 1994.
- [6] K. Benzarti, L. Cangemi, F. Dal Maso, "Transverse properties of unidirectional glass/epoxy composites : influence of fibre surface treatments", Composite part A, 2001.
- [7] J.M.M. De Kok and H.E.H. Meijer, "Deformation, yield and fracture of unidirectional composites in transverse loading. 1. Influence of volume fraction and test-temperature", Composite part A, 1999.
- [8] J.A. Kies, "Maximum strains in the resin of fibre glass composites", US Naval Research Laboratory, Report N°5752, 1962.
- [9] R.M. Jones, "Mechanics of composite materials", Taylor and Francis, 1999.
- [10] D. Pennington, PhD thesis, University of Liverpool, 1979.

Chapitre 4

Durabilité des structures composites marines

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

Ce Chapitre présente les spécificités liées à la durabilité des structures composites marines. Il est articulé en ce sens autour de trois points : l'environnement marin, la fatigue mécanique et le vieillissement en eau de mer.

4.1 Environnement marin

L'environnement marin est particulièrement agressif pour les matériaux et structures navales. Il fait intervenir de nombreux paramètres tels que : les chargements mécaniques répétés, l'eau de mer (salinité, PH), les rayonnements solaires (UV), l'activité biologique, les polluants (fiouls). Même si les navires sont protégés à l'aide d'un gel-coat, une dégradation des composites peut être observée en présence d'humidité et/ou d'eau de mer. Par ailleurs, les sollicitations que subissent les structures sont complexes et parfois sévères.

Un des points essentiels dans la conception d'un bateau de plaisance est la détermination de sa durée de vie qui correspond au temps pendant lequel la structure permet d'assurer pleinement ses fonctions. Généralement, la durée de vie des bateaux de plaisance est d'au

moins 20 ans. Au delà, les effets de l'environnement marin et des sollicitations mécaniques supportés par les matériaux et la structure doivent être pris en compte. Le contact avec l'eau et la présence d'humidité sont des paramètres qui conditionnent le comportement des composites en milieu marin. Et cela peut affecter les propriétés à la fatigue mécanique d'une structure et donc ses performances à long terme [1]. De telle sorte que, lors de la sélection d'un matériau, le vieillissement en milieu marin est un paramètre important à prendre en compte. Les bateaux de plaisance sont aussi exposés à des variations de température qui dépendent du lieu et de la saison de navigation. Typiquement, la température de l'eau de mer varie entre 5 et 30°C et ne constitue pas un paramètre critique de dimensionnement. Toutefois, les températures maximales relevées sur des ponts de bateaux à quai (en été sous les tropiques) peuvent dépasser les 60°C. Etant proche des températures de transition vitreuse de certaines résines thermodurcissables, des températures élevées sont susceptible d'entraîner une évolution de leurs propriétés.

Le paramètre essentiel qui gouverne la durée de vie des structures navales composites est le chargement mécanique. Nous avons vu au Chapitre 1 que le chargement dimensionnant en navigation est la pression hydrodynamique de l'eau subie par la peau de bordé. L'intensité de cette pression dépend à la fois de la hauteur des vagues et de la vitesse de progression face à la mer. Aux vues des disparités d'utilisation des bateaux de plaisance, il est toutefois difficile de faire correspondre une fréquence d'occurrence unique à ces chargements. Néanmoins, pour une durée de vie de 20 ans, plusieurs auteurs [2, 20] s'accordent à donner un nombre de cycles de fatigue variant entre 10^6 et 10^8 . Les plus sollicités étant les bateaux de plaisance à moteur qui présentent des vitesses de marche élevées.

Type de chargement	Coefficient de sécurité
Statique courte durée	2
Statique longue durée	4
Fatigue	5-6
Flambage	5-6
Chocs	10

TAB. 4.1 – Valeur de coefficients de sécurité à appliquer sur les contraintes en fonction du type de chargement.

En pratique, les méthodes utilisées pour dimensionner les bateaux de plaisance font intervenir des chargements quasi-statiques. Des coefficients de sécurité sont alors introduits pour prendre en compte les effets dynamiques et les phénomènes de fatigue. Ils concernent, la définition de valeurs admissibles de contraintes, déformations ou déplacements. Par exemple,

le Tableau 4.1 regroupe un certain nombre de coefficients de sécurité à appliquer sur les contraintes en fonction du type de chargement [5, 6].

4.2 Fatigue mécanique

4.2.1 Définition - Présentation

Les matériaux composites présentent des propriétés d'endurance et une tolérance aux dommages largement supérieures aux métaux et en particulier aux alliages légers. Cet aspect est un point fort des composites et justifie leur utilisation dans l'industrie aéronautique pour des pièces soumises à des sollicitations de fatigue (pâles d'hélicoptères, ...). La tolérance des composites est aussi bien adaptée aux sollicitations rencontrées sur les structures navales ; après 30 années de service les bateaux de plaisance naviguent toujours sans problèmes structurels importants.

Les études de fatigue ont pour objectif d'analyser le comportement des matériaux sous chargement mécanique cyclique. Pour bien comprendre le phénomène, il est important d'identifier les bases physiques du mécanisme d'endommagement. Par définition, l'endommagement par fatigue des matériaux est le résultat de la modification des propriétés consécutives à l'application de cycles répétés d'efforts et/ou de déformations, qui conduisent à une rupture prématurée de la structure ; et cela pour des amplitudes de sollicitations souvent bien inférieures à la limite élastique du matériau. L'endurance est alors définie comme la capacité de résistance à la fatigue du matériau. Concernant les composites, l'endommagement résulte de l'apparition d'un ou de plusieurs mécanismes et la définition de la durée de vie à partir de la seule expression du nombre de cycles à rupture peut être délicate voire dangereuse dans certaines configurations d'essais. La dégradation est par ailleurs liée à une évolution progressive des propriétés initiales. Il est alors indispensable de comprendre le processus de dommage en s'intéressant aux mécanismes de rupture initiaux puis à leur progression aux cours de la vie de la structure. L'ouvrage "Fatigue of Composites" [4] présente une synthèse récente de l'état de l'art dans ce domaine.

4.2.2 Mécanismes de rupture

4.2.2.1 Mécanismes initiaux

a) Ruptures des fibres

En premier lieu, il faut souligner qu'il n'existe pas une résistance intrinsèque des fibres de verre mais une distribution statistique de leurs propriétés à rupture. Les fibres de verre sont en effet très sensibles aux défauts et leur résistance dépend du volume de matière sollicitée. La relation d'Irwin illustre cette dépendance. La contrainte normale maximale σ_{max} que peut supporter la fibre étant fonction de la contrainte appliquée σ_a et de la géométrie du défaut (longueur x et rayon ϕ en front de fissure) :

$$\sigma_{max} = 2\sigma_a \left(\frac{x}{\phi} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Par ailleurs, la répartition statistique de la résistance peut être décrite par une loi de Weibull en terme de probabilité de rupture. Statistiquement, il existe donc dans un composite une certaine quantité de fibres "faibles" qui vont se rompre dès les premiers cycles de fatigue. Bien que marginales sur la quantité globale de fibres, elles peuvent être le point de départ d'une évolution ultérieure du dommage. Au cours de la sollicitation, les fibres reprennent les efforts transférés par la matrice et se rompent lorsque leur déformation à rupture est atteinte. Cela a pour effet d'engendrer des contraintes de cisaillement au niveau de la liaison fibre/matrice [7]. La résistance en cisaillement de l'interface étant faible au regard de la sollicitation macroscopique, la rupture de la liaison fibre/matrice intervient et provoque une décohésion de la matrice autour de la fibre.

b) Rupture de la matrice

La matrice, ayant comme principale fonction de transférer les efforts aux fibres, doit pour ce faire supporter les déformations imposées au composite. La rupture de la matrice se traduit par des fissurations transverses à la direction des efforts lorsque sa déformation admissible est atteinte. Les fissurations matricielles sont aussi largement influencées par la présence de défauts (porosités, microfissures) et/ou l'absence locale de renforts : ces zones sont le siège de concentrations de contraintes à partir desquelles les fissures vont pouvoir s'initier puis se propager.

c) Décohésion de l'interface fibre/Matrice

Au niveau de l'interface, des défauts initiaux existent. Ce sont des décollements pouvant résulter d'une mauvaise imprégnation des fibres par la résine. Dans ces conditions, la cohésion entre fibre et matrice n'est localement plus assurée ce qui conduit, lors de l'application du chargement, à des défibrages sans fissuration de la matrice (déchaussements).

4.2.2.2 Evolution des dommages

L'évolution des dommages dépend de la nature des mécanismes de rupture initiaux et de leur progression mais aussi des éventuelles interactions entre eux. Autrement dit, la rupture finale par fatigue d'un composite résulte souvent d'une combinaison de plusieurs modes d'endommagement susceptibles d'interagir entre eux. La rupture en fatigue des composites est donc un phénomène complexe. De nombreux paramètres interviennent comme : la nature du chargement, l'architecture des renforts, la présence de défauts, la qualité de la matrice et de l'interface fibre/matrice.

Toutefois, on distingue deux modes d'endommagement principaux. Le premier concerne la rupture des fibres faibles de la distribution statistique. Les surcharges sont alors répercutées sur les fibres voisines, entraînant localement des concentrations de contraintes. Avec l'augmentation du nombre de cycles, l'endommagement se développe préférentiellement à partir de ces zones affaiblies. La dégradation découle finalement de la rencontre de ces régions endommagées. Le deuxième mode traduit des fissurations locales de la matrice intervenant à partir de zones pauvres en fibres et/ou de défauts présents initialement (porosités, microfissures). La progression de cette fissuration nécessite peu d'énergie en raison des fortes concentrations de contraintes en front de fissure. Il en résulte une macrofissure qui va croître jusqu'à la rupture.

4.2.2.3 Cas de la flexion

La fatigue en flexion nous intéresse particulièrement pour deux raisons : les composites à usage naval subissent souvent ce type de sollicitations et il est expérimentalement plus aisé et moins coûteux d'effectuer des essais de fatigue en flexion trois points qu'en traction.

En flexion, les dommages se forment généralement sur les faces du matériau qui sont les zones où les contraintes sont les plus élevées. Les premières fissurations se produisent suivant les trois mécanismes initiaux que nous venons de présenter : rupture statistiques des fibres faibles, rupture de la matrice à partir de défauts et de zones localement pauvres en renfort, décohésions locales à l'interface fibre/matrice. Ensuite, les ruptures se multiplient avec le nombre de cycles de fatigue et font apparaître le rôle capital que jouent les interfaces pour ce type de sollicitation [7]. D'une part, la qualité de la liaison fibre/matrice permet de limiter la propagation des fissures matricielles transverses. Et, d'autre part, la décohésion des interfaces (déchaussement et frottement des fibres dans la matrice), qui est un phénomène coûteux en énergie, limite la progression des fissures. C'est pourquoi, il est

souvent avantageux de ne pas avoir de résistance interfaciale trop élevée pour faciliter les ruptures cohésives et consommer un maximum d'énergie élastique. Enfin, la croissance des ruptures affecte la cohésion des plis en traction et la dégradation se propage dans la largeur et l'épaisseur du composite sous forme de délaminages.

4.2.3 Analyse

Concernant le suivi de l'endommagement en fatigue, Howe et Owen [8] se sont intéressés aux résines polyester renforcées de mat de verre. Ils ont observé par microscopie optique le développement des sites de décohésion fibre/matrice et les fissures dans la matrice. Ils suggèrent que la décohésion interfaciale favorise les fissurations matricielles qui sont à l'origine de l'affaiblissement du matériau et proposent une loi d'endommagement pour les fissurations de la matrice. Cette loi fait intervenir un paramètre d'endommagement Δ défini par la relation :

$$\Delta = \sum \left[A \left(\frac{n}{N} \right) + B \left(\frac{n}{N} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

avec, n le nombre de cycle enduré par le composite à une contrainte pour laquelle la rupture se produit après N cycles, et A et B des constantes. B est négatif et il y a rupture lorsque le critère d'endommagement est saturé soit pour $\Delta = 0$. Toutefois, l'endommagement par fatigue reste difficile à quantifier car de nombreux paramètres influencent son évolution : type de renfort (mat, tissu, UD), nature de la résine, nature et importance des défauts, type de sollicitation ... Le recours à des essais en laboratoire est donc indispensable afin de qualifier l'endurance d'un matériau.

A partir de sollicitations classiques, plusieurs essais de fatigue peuvent être réalisés : traction, compression, flexion, traction/compression ... Généralement, un cycle de fatigue est défini par le rapport R :

$$R = F_{min}/F_{max} \quad (4.3)$$

En flexion, il est courant de tracer l'évolution de la rigidité, à déformation imposée, en fonction du nombre de cycles de fatigue N en coordonnées logarithmiques (Figure 4.1). La rigidité est caractérisée par le rapport F/F_0 , F étant l'effort mesuré au cours de l'essai et F_0 l'effort initial. Le critère de durée de vie habituellement admis est une perte de 10 % de rigidité auquel correspond un certain nombre de cycle de fatigue N_{10} . En faisant varier

le niveau de sollicitation, il est possible de tracer des courbes de Wohler représentant la déformation imposée en fonction du logarithme du nombre de cycles N_{10} (Figure 4.2). Pour les composites, il est judicieux de raisonner à partir de la déformation qui est une variable indépendante des constituants [9]. Les courbes de Wohler sont généralement plates et des relations linéaires permettent de décrire leurs évolutions. Elles sont de la forme [7] :

$$\varepsilon_{max} = b - a \log N_{10} \quad (4.4)$$

avec, a et b deux constantes caractéristiques du matériau qui traduisent la dépendance linéaire décroissante de la déformation imposée vis à vis de la durée de vie.

4.3 Vieillessement en milieu marin

En présence d'humidité et d'eau de mer, les composites à base de résines thermodurcissables voient leurs propriétés se dégrader. Différents mécanismes de dégradation existent (chimique, physique) et sont conditionnés par la diffusion de l'eau au sein du composite. Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux phénomènes agissant sur le vieillissement des composites en milieu marin.

4.3.1 Absorption d'eau par diffusion

La diffusion d'eau au sein d'un composite est un phénomène qui dépend à la fois du taux d'humidité relative et de la température du milieu dans lequel il se trouve. Pour une atmosphère donnée, la cinétique de diffusion ne dépend que de la température. D'un point de vue théorique, la cinétique d'absorption d'eau peut être modélisée par une loi de Fick. A température ambiante, la diffusion d'eau dans les résines thermodurcissables est lente et il est courant d'utiliser expérimentalement des températures de vieillissement plus élevées pour accélérer le phénomène. Cependant, l'élévation de température ne doit pas être trop importante car la plupart des résines possèdent une température limite au delà de laquelle la diffusion d'eau n'est plus "Fickienne".

Au sein d'un stratifié verre/résine, l'eau peut pénétrer suivant différents mécanismes : diffusion à l'intérieur de la résine (par interaction ou dans le volume libre), diffusion dans les défauts présents dans la matrice (vides, porosités, fissures) ou capillarité le long de l'interface fibre/matrice. Vis à vis des chaînes macromoléculaires d'une résine thermodurcissable

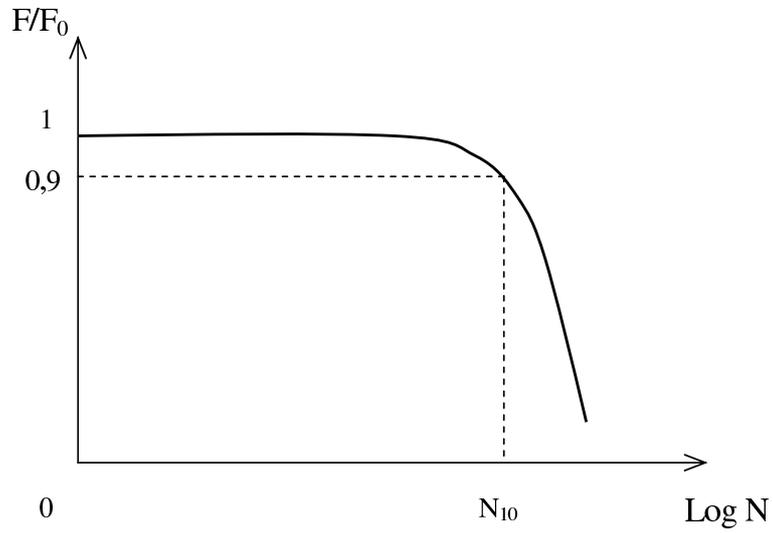


FIG. 4.1 – Courbes type d'un essai de fatigue en flexion.

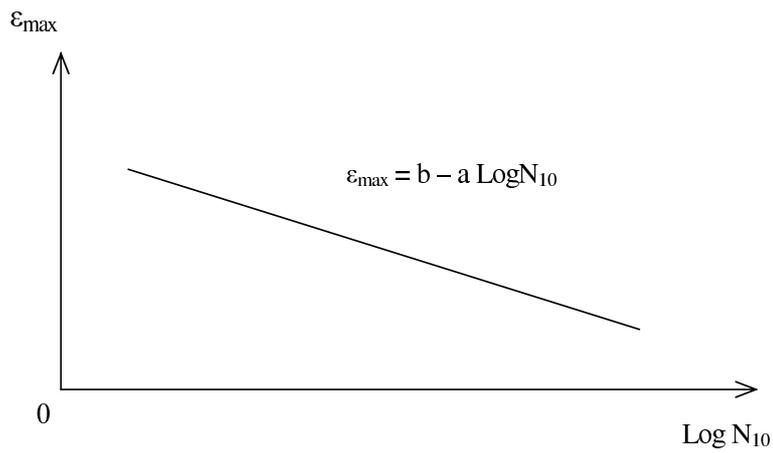


FIG. 4.2 – Courbe d'endurance de Wohler exprimée en fonction de la déformation.

la molécule d'eau est petite. Elle a une forte tendance à former des liaisons hydrogène soit avec ses propres molécules soit avec d'autres groupes polaires. Au niveau chimique, l'absorption d'eau d'une résine sera alors fonction de la polarité de sa structure moléculaire, de son degré de réticulation ou de la présence d'espèces hydrophiles. Par ailleurs, la salinité de l'eau peut modifier la diffusion. Springer et al. [10] ont en effet montré que la quantité d'eau absorbée à la saturation diminue lorsque la concentration en $NaCl$ dans l'eau augmente. Cela s'explique par la présence de zones "cluster" dans l'eau salée dont le volume spécifique est supérieur à celui de l'eau libre. Autrement dit, l'eau distillée est un environnement plus sévère pour le vieillissement des composites à matrices organiques car les molécules d'eau diffusent plus librement.

Comparé au transfert de chaleur, le processus du transport d'humidité est approximativement 10^6 fois plus lent. Par analogie, Fick a adapté l'équation de conduction de chaleur et sa seconde loi (4.5) est généralement applicable pour résoudre les problèmes de diffusion. L'hypothèse des lois de Fick repose sur le fait que le mouvement des molécules est aléatoire et que le gradient de concentration est le moteur de la diffusion.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left[D \overrightarrow{\text{grad}} c \right] \quad (4.5)$$

avec, c la concentration en eau, t le temps de diffusion et D le coefficient de diffusion. Dans le cas d'une plaque d'épaisseur h et de dimension infinie dont les deux faces sont en immersion dans l'eau, la solution de l'équation 4.5 est donnée par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

où, D_x est le coefficient de diffusion constant dans la direction normale à la surface et x la distance entre les deux faces extrêmes du matériau. Cette équation différentielle décrit la diffusion d'eau au travers l'épaisseur de la plaque et est caractérisée par un coefficient de diffusion unique D_x indépendant de la concentration en eau et du temps mais dépendant de la température du milieu. En pratique, la concentration en eau c est remplacée par le pourcentage de variation de masse M . Il est déterminée expérimentalement par pesée du matériau à l'aide de la relation :

$$M = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (4.7)$$

avec, M_t la masse de l'échantillon à l'instant t et M_0 la masse initiale de l'échantillon (à

$t = 0$). L'équation 4.6 peut être résolue par différences finies et la prise de masse M d'un échantillon due à l'absorption d'eau à l'instant t jusqu'à sa saturation M_s s'écrit :

$$M = \frac{4M_s}{h} \sqrt{\frac{D_x t}{\pi}} \quad (4.8)$$

Le pourcentage d'eau absorbée varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps pour des valeurs de M inférieures à 60 % de M_s , c'est à dire lorsque la concentration reste nulle au centre la plaque. Au delà ($M > 0,6M_s$), l'équation 4.8 n'est plus valable et d'autres modèles doivent être utilisés (Springer [11], Langmuir [12]). Citons par exemple le modèle de Springer décrit par la relation :

$$M = M_s \left[1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D_x t}{h^2} \right)^{0,75} \right] \right] \quad (4.9)$$

Des essais expérimentaux permettent de tracer des courbes similaires à celle de la Figure 4.3. Il est alors possible de connaître M_s et d'accéder au coefficient de diffusion D_x . Cependant, les échantillons habituellement utilisés en laboratoire n'ont pas une longueur et une largeur infiniment grande devant leur épaisseur si bien qu'un facteur correctif doit être introduit. La correction prend en compte l'eau qui pénètre par les faces latérales de l'échantillon à l'aide d'un coefficient β dépendant de la géométrie de l'échantillon [5, 6](4.10).

$$\beta = 1 + \frac{h}{b} + \frac{h}{l} \quad (4.10)$$

avec, b et l les largeur et longueur respectives de l'échantillon. La relation 4.8 s'exprime alors de la manière suivante :

$$M = \beta \frac{4M_s}{h} \sqrt{\frac{D_x t}{\pi}} \quad (4.11)$$

4.3.2 Mécanismes de dégradation

En complément des effets de fatigue mécanique, l'humidité et l'eau de mer participent à la dégradation des propriétés des composites et donc à affecter la durée de vie des structures navales. La diffusion de l'eau est à l'origine du vieillissement des matériaux et leur dégradation fait intervenir une grande plage de phénomènes chimiques et physique [1].

Le vieillissement chimique concernent principalement l'hydrolyse de la matrice et de l'in-

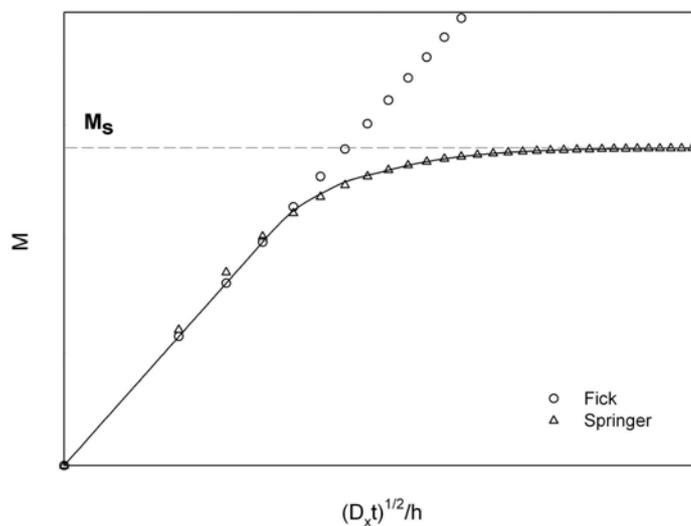
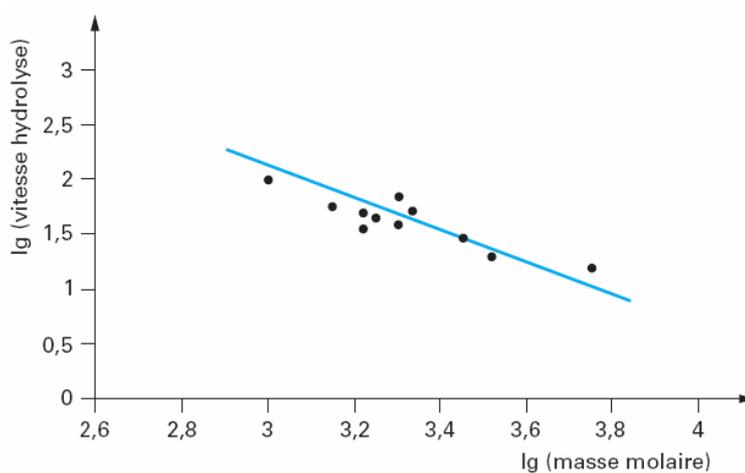
terface fibre/matrice. Les polyesters y sont particulièrement sensibles en raison de leur fonctions ester hydrolysables. Cela se traduit par des coupures de chaînes macromoléculaires qui influencent la cohésion du réseau tridimensionnel de la résine. Le phénomène d'osmose qui a préoccupé la construction navale de plaisance dans les années 1980 en est une illustration. Vis à vis de l'extérieur, le gel-coat forme une membrane semi-perméable qui va permettre le passage de l'eau au niveau de la matrice. Les produits d'hydrolyse formés s'accumulent dans les défauts de structure et entre les noeuds de réticulation de la matrice. Au niveau de ces sites privilégiés, les molécules solubles emprisonnées se retrouvent alors sous pression osmotique ce qui conduit au final à la formation de cloques [6]. L'autre point important est la dégradation de la liaison fibre/matrice. L'interface, siège du transfert des charges de la matrice aux renforts, est en effet un maillon essentiel dans le processus d'endommagement des composites. Son hydrolyse favorise la propagation des fissures et l'apparition de délaminages.

Le vieillissement physique, qui traduit l'évolution de la structure moléculaire vers une position d'équilibre [REF Struik], implique quant à lui la plastification et le gonflement de la matrice. Ce dernier conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des délaminages. Ce phénomène est d'autant plus important que la résistance de l'interface est faible.

4.3.3 Evolution des propriétés

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, ce sont les propriétés mécaniques qui conditionnent le dimensionnement des structures composites navales. L'évolution de ces propriétés dans le temps est prise en compte dans des facteurs de sécurité. Les effets du vieillissement de l'eau de mer et de l'humidité se superposent à l'endommagement par fatigue et contribuent à la dégradation globale des matériaux. Plusieurs auteurs [5, 17, 18, 19] ont effectivement montré que des phénomènes de couplage entre sollicitation mécanique et vieillissement dans l'eau existent. En raison des interactions entre les dommages et l'eau, ils contribuent à accélérer la ruine du matériau. Cependant, cela reste des phénomènes peu connus [REF Phillips].

Au cours du vieillissement, les propriétés de la matrice et de l'interface vont être affectées par des phénomènes d'hydrolyse qui vont influencer les mécanismes d'endommagement des composites. La matrice joue un rôle particulièrement important car elle permet de protéger les renforts du milieu extérieur. Sa structure chimique conditionne sa vitesse d'hy-

FIG. 4.3 – Courbes de diffusion dans une plaque d'épaisseur h .FIG. 4.4 – Influence de la masse molaire en nombre \overline{M}_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre [4].

drolyse et donc sa cinétique de dégradation. Bien que de nombreux paramètres rentrent en compte dans la cohésion d'une résine therm durcissable, sa masse molaire peut affecter significativement sa vitesse d'hydrolyse. Pour une même composition chimique et des conditions de mise en oeuvre identiques, Mortaigne [4] a montré que la vitesse d'hydrolyse d'un stratifié verre/polyester dépend de la masse molaire en nombre \overline{M}_n de la résine. Plus la masse molaire est faible et plus la vitesse d'hydrolyse du composite est élevée (Figure 4.4). Concernant le vieillissement des interfaces, Gautier et al. [21] ont mesuré la résistance interfaciale de systèmes verre/polyester vieillis dans de l'eau distillée à 30°C. Les essais micromécaniques de déchaussement réalisés (microgoutte) montrent que la qualité de la liaison fibre/matrice est diminuée de moitié après 50 heures d'immersion ; les premiers signes de dégradation intervenant après 4 heures d'immersion. Il est important de signaler que ces essais, réalisés à une échelle microscopique, sont sensibles à de nombreux paramètres et notamment à la présence de contraintes résiduelles qui peuvent influencer de manière significative les résultats. En résumé, l'intensité du vieillissement des composites marins va donc dépendre de la cinétique de dégradation de la matrice et de la liaison fibre/matrice.

Par ailleurs, les conditions de mise en oeuvre influencent le vieillissement au travers de paramètres tels que le taux de fibre, la présence de porosité et le taux de réticulation de la matrice. Autrement dit, les échantillons testés en laboratoire doivent être représentatifs des pièces produites industriellement. Pour rendre possible l'étude du vieillissement à l'échelle du laboratoire, il est nécessaire d'accélérer le processus de dégradation en augmentant la température du milieu. Le suivi des propriétés mécaniques est alors effectué à l'aide d'essais classiques de caractérisation mécanique (traction, compression, flexion ...). Les essais de flexion trois points et de cisaillement interlaminaire (flexion trois points avec appuis rapprochés) sont souvent utilisés car, en sollicitant la matrice et l'interface, ils permettent de mettre en évidence un endommagement au sein du composite. Par exemple, Jacquemet [5] a étudié le vieillissement accéléré de différentes résines polyester renforcées de fibres unidirectionnelles. Les essais de cisaillement interlaminaires réalisés sur des composites vieillis dans de l'eau à 60°C mettent en évidence l'importance de la matrice. Par rapport à la contrainte de rupture initiale, il constate qu'une chute irréversible de 15 à 20 % apparaît sur les éprouvettes après : 1 mois pour une résine orthophtalique, 3 mois pour une résine tétrahydrophthalique et 7 mois pour une résine isophtalique.

Notons enfin que les conditions de vieillissement accéléré sont particulièrement sévères en laboratoire et qu'il est difficile d'établir, à partir des résultats obtenus, des relations

d'équivalence temps/température pour prédire le vieillissement de structures réelles. Certains auteurs proposent toutefois des modèles prédictifs de vieillissement [REF]. Ils sont surtout semi-empiriques comme par exemple le modèle de (REF EDF). Basé sur la dégradation de la physico-chimie de la résine, il permet d'appréhender la durée de vie du composite mais seulement pour un type de produit dans le cas d'applications critiques. Il est donc nécessaire de poursuivre les essais.

Bibliographie

- [1] P. Davies, D. Choqueuse, A. Roy, "Fatigue and durability of marine composites", *Fatigue in Composites*, 27, 709-729, Bryan Harris ed., CRC, 2003.
- [2] S.E. Hellbratt and O. Gullberg 89, "The development of the GRP-sandwich technique for large marine structures", *Proceedings 1st Sandwich Construction Conference, EMAS*, 425-442, 1989.
- [3] C.S. Smith, "Design of Marine Structures in Composite Materials", Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [4] "Fatigue in Composites", Bryan Harris ed., CRC, 2003.
- [5] J. Weiss et C. Bord, "Les matériaux composites", L'usine nouvelle editions, Paris, 1983.
- [6] Gibbs and Cox, "Marine Design Manual for Fiberglass Reinforced Plastics", McGraw-Hill Book Compagny, New York, 1960.
- [7] L. Fiore, "Contribution à l'étude du comportement en fatigue de matériaux composites à renfort verre / unidirectionnel", Thèse de doctorat, 1988.
- [8] R.J. Howe and M.J. Owen, "Accumulation of damage in a glass-reinforced plastic under tensile and fatigue loading", *Proceedings of the Eighth International Reinforced Plastics Congress*, 137-148, 1972.
- [9] L. Vincent et L. Fiore, "Quelques concepts spécifiques à la fatigue des composites à matrice organique", *Fatigue des matériaux composites à matrice organique, Colloque AMAC*, 1990.
- [10] G. Springer, B. Sanders, R.W. Tung, "Environmetal effects on glass fibre reinforced polyester and vinylester composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 14, 213, 1980.
- [11] G. Springer, "Moisture absorption in fibre-resin composites", *Developments in reinforced plastics - Tome 2*, G. Pritchard ed., 43-46, 1982.

- [12] J.N. Dewas, "Le modèle de Langmuir appliqué à la diffusion d'eau dans les matériaux composites carbone époxy", JNC3, Paris, 89-96, 1982.
- [13] R. Jacquemet, "Etude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester/verre E en milieu marin", Thèse de Doctorat, 1989.
- [14] P. Castain, "Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique", Thèse de Doctorat, 1992.
- [15] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", AFNOR Technique, 1984.
- [16] A
- [17] D. Perreux et C. Suri, "A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes", Composite Science and Technology, 57, 1403-1413, 1997.
- [18] P. Davies, R. Baizeau, D. Choqueuse, L. Salmon, F. Nagot "Aging and long term behaviour of composite tubes", Analysis of Composite Systems, Cardon, Fuduka, Reifsnider and Verhery ed., 2000.
- [19] M.M. Abdel Wahab, A.D. Crocombe, A. Beevers, K. Ebtehaj, "Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints", International of adhesion and adhesives, 22, 61-73, 2002.
- [20] B. Mortaigne, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude", Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [21] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, " Interface Damage Study of Hydrothermally Aged Glass Fibre Reinforced Polyester Composites", Composite Science and Technology, 59, 2329-2337, 1999.

Deuxième partie

Résultats et discussions

Chapitre 5

Essais sur les constituants de base

Dans ce premier Chapitre présentant des résultats expérimentaux, l'objectif est d'évaluer les propriétés des constituants de base des composites transformés habituellement par les chantiers navals. Nous nous intéressons donc à la caractérisation de la matrice, des fibres et de la liaison fibre/matrice. Pour ce faire, différentes techniques d'analyse physico-chimique et mécanique sont utilisées. Les résines polyester limitant les émissions de styrène retiennent particulièrement notre attention.

5.1 Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

5.1.1 Résines étudiées - Mise en oeuvre

Afin d'être représentatif des produits utilisés par les chantiers navals, notre choix s'est porté sur des références de résines commerciales qui sont ou qui ont été largement utilisées pour la fabrication des bateaux de plaisance. Les résines de stratification sélectionnées proviennent des trois principaux fournisseurs de résines polyester et vinylester en France qui sont : Cray Valley, Reichhold et DSM. Ce sont des résines classiques (polyester orthophtalique, polyester isophtalique, vinylester) et des résines permettant de limiter les émissions de styrène. Ces dernières, des polyesters insaturées au DCPD, sont de trois sortes : à faible teneur en styrène (FTS), à faible émission de styrène (FES) et mixtes (FTS et FES). L'ensemble des références utilisées sont regroupées dans le Tableau 5.1. Elles sont toutes pré-accélérées et présentent des charges thixotropes sauf la référence *SO4*. Cette dernière

sera utilisée au Chapitre 6 pour étudier l'influence de la teneur en charges thixotropes. Pour plus de lisibilité, nous classerons par la suite ces résines en trois catégories :

- A : résines polyester orthophtaliques standard,
- B : résines polyester limitant les émissions de styrène (FTS, FES et mixtes),
- C : résines polyester isophtaliques et vinylester.

Pour les besoins de l'étude, les résines sont soit employées sous forme liquide (essais physico-chimiques) soit transformées à température ambiante entre 18 et 22 °C. Dans ce cas, un initiateur de réaction est utilisé, il s'agit du peroxyde de méthyléthylcétone ou PMEC pour toutes les résines sauf pour la référence vinylester *SV1* qui nécessite du Norpol Peroxyde n°11. La quantité d'initiateur introduite dépend de la température de travail et varie, conformément aux indications des fiches techniques des fournisseurs, de 1 à 1,5 %. La transformation des résines est effectuée par coulée entre deux plaques recouvertes d'un film adhésif en téflon. Avec cette technique, les inclusions de bulles d'air lors de la mise en oeuvre sont limitées. Les plaques de résine obtenues sont homogènes et présentent un très bon état de surface. De forme carrée avec un côté de 200 mm et une épaisseur d'environ 4 mm, elles permettent de prélever 6 à 7 éprouvettes de traction. A partir de ces plaques, les éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques sont usinées en forme d'haltères aux cotes désirées à l'aide d'une fraiseuse ISEL CPM 2018. Afin de limiter les échauffements liés à l'usinage, des vitesses d'avance et des profondeurs de passe modérées sont adoptées. Ce protocole permet d'obtenir des éprouvettes présentant un très bon aspect de surface, paramètre déterminant pour réaliser des essais mécaniques corrects.

5.1.2 Essais physico-chimiques

5.1.2.1 Analyse enthalpique différentielle

Quand un matériau subit un changement d'état physique telle une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou encore si ce composé réagit chimiquement, de la chaleur est soit dégagée (réaction exothermique) soit absorbée (réaction endothermique). Il est possible de caractériser ces réactions par analyse enthalpique différentielle. Les calorimètres différentiels à balayage (DSC) permettent de déterminer les enthalpies de ces réactions en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à même température. Pour les résines thermodurcissables, cette technique

5.1. PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX ET DES TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

Référence	Marque	Code	Nature	Teneur en styrène (%)
Polylite 420 M 731	Reichhold	SO1	Polyester orthophthalique standard	42
Synolite 3785 L1	DSM	SO2	Polyester orthophthalique standard	42 – 45
Norsodyne S 21150 TA	Cray Valley	SO3	Polyester orthophthalique standard	49
AL 100	Cray Valley	SO4	Polyester orthophthalique standard	36
PD 6138	Reichhold	LS1	Polyester orthophthalique DCPD FTS	34
Synolite 8388 L7	DSM	LS2	Polyester orthophthalique DCPD FTS	35 – 38
Enydyne D 20536 TA	Cray Valley	LS3	Polyester orthophthalique DCPD FTS	38
Polylite 505 M 800	Reichhold	LE1	Polyester orthophthalique DCPD FES	39
Polylite 506 M 800	Reichhold	LES1	Polyester isophthalique DCPD FTS et FES	33
Synolite 8388 P1	DSM	LES2	Polyester orthophthalique DCPD FTS et FES	37 – 39
Enydyne K 006226 TA	Cray Valley	LES3	Polyester orthophthalique DCPD FTS et FES	28
Synolite 3720 II	DSM	SII	Polyester isophthalique standard	46 – 48
Dion 9100 700	Reichhold	SV1	Vinylester standard	48
Atlac 580 ACT	DSM	SV2	Vinylester standard	48 – 51

TAB. 5.1 – Détail et nomenclature des résines commerciales étudiées.

d'analyse permet d'obtenir une température de transition vitreuse et d'estimer l'enthalpie de polymérisation résiduelle de l'échantillon. La température de transition vitreuse T_g est déterminée au point d'inflexion de la courbe $dH/dT = f(\text{Température})$. Le taux de réticulation d'une résine (exprimé en pourcent) est défini par le rapport des enthalpies :

$$\frac{\Delta H_{total} - \Delta H_{pic}}{\Delta H_{total}} * 100 \quad (5.1)$$

avec, ΔH_{total} l'enthalpie totale de réaction mesurée pendant la cuisson de la résine liquide et ΔH_{pic} l'enthalpie résiduelle de la résine polymérisée.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une DSC 822 Mettler. L'enthalpie totale de réaction des résines liquides est déterminée de 20°C à 240°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les résines réticulées subissent quant à elles deux cycles de chauffe : un premier de 20°C à 240°C avec une vitesse de 10°C/min et un second de 20°C à 180°C avec une vitesse de 20°C/min.

5.1.2.2 Chromatographie de Perméation de Gel (CPG)

La chromatographie de perméation de gel ou CPG est une technique d'analyse des polymères qui permet de mesurer leurs masses molaires en nombre M_n et en masse M_w . Rappelons que les masses molaires moyennes illustrent la polymolécularité des chaînes de l'échantillon. Soit M la masse molaire du monomère, n le nombre de motifs d'une chaîne et N_n le nombre de chaînes de masse nM . Par définition, la masse molaire moyenne en nombre M_n , rapport de la masse de l'échantillon au nombre total de chaînes distinctes présentes, s'exprime par la relation :

$$M_n = \frac{\sum nMN_n}{\sum N_n} \quad (5.2)$$

De la même manière, la masse molaire en poids M_w , qui prend en compte la masse dans l'échantillon des chaînes, à savoir N_n fois nM , est définie par :

$$M_w = \frac{\sum (nM)^2 N_n}{\sum nMN_n} \quad (5.3)$$

Le principe de la CPG est de faire passer une solution de polymère dans des colonnes perméables qui ne laissent passer qu'une certaine taille de chaîne. Pour nos mesures, les solutions de référence (polystyrène) et les échantillons sont réalisées avec du tétrahydrofurane (THF).

Deux détecteurs, un réfractomètre (Shimadzu RID6A) et un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu SPD10 Avp), sont utilisés tandis que la séparation est effectuée sur 4 colonnes PL gel (granulométrie : $10 \mu m$) de 30 cm en série (porosités : 50 \AA , 100 \AA , 10^3 \AA et 10^4 \AA). Ces essais ont été réalisés en collaboration avec l'Institut Charles Sadron à Strasbourg.

5.1.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Ces essais ont été réalisés au laboratoire?? de l'Université de Bretagne Occidentale. La RMN du proton est effectuée sur un Bruker 300 MHz dans du chloroforme deutéré. Le TMS est utilisé comme référence pour la calibration des déplacements chimiques. Suite aux essais, l'attribution des raies de résonance des spectres obtenus est effectuée à partir de différentes tables [1].

5.1.3 Essais mécaniques

5.1.3.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Le DMA est un essai thermo-mécanique qui permet, pour différentes sollicitations, d'étudier les caractéristiques viscoélastiques d'un matériau. La mesure est dynamique et il est possible de faire varier deux paramètres : la fréquence et la température. Mécaniquement, l'échantillon est soumis à une excitation sinusoïdale variable en fonction du temps :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (5.4)$$

avec, ω la fréquence de vibration. La contrainte résultante est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation (5.5). δ est appelé angle de perte mécanique et représente la capacité du matériau à dissiper de l'énergie.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.5)$$

Le module de relaxation est alors égal à :

$$E(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon(\omega)} \quad (5.6)$$

Ces expressions peuvent aussi être exprimées sous forme complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (5.7)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5.8)$$

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + iE'' \quad (5.9)$$

avec, $\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$. E' est la partie réelle du module complexe, c'est le module de conservation car il dépend de l'énergie restituable du matériau. Il caractérise l'énergie cumulée sous forme élastique. E'' est la partie imaginaire de E^* , c'est la module de perte. Il caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dûs au comportement viscoélastique du matériau. Notons que si le matériau est parfaitement élastique l'angle de déphasage δ est nul.

Les essais sont réalisés en flexion trois points avec un DMA 2980 de chez T.A. Instruments. Conformément aux spécifications de la norme ISO 6721, une fréquence de 1 Hz et une vitesse de chauffe de 3°C/min sont utilisés.

5.1.3.2 Traction

Les essais de traction sur les résines sont effectués sur une machine de traction MTS Synergie 1000 munie d'un capteur de force de 10 KN. Les éprouvettes en forme d'haltères (Figure ?) sont usinées aux cotes désirées dans des plaques de résines (épaisseur 4 mm) suivant les spécifications de la norme ISO 527. La vitesse de sollicitation est de 1 mm/min et un extensomètre Hansfield HSC (longueur entre couteaux L_0 de 50 mm) est employé pour mesurer les déplacements de la partie centrale des échantillons. Au cours des essais, le déplacement u de l'éprouvette est relevé en fonction de l'effort F appliqué. Connaissant les paramètres géométriques des échantillons (épaisseur h , largeur b), il est possible d'accéder au module d'Young E (pente de la partie linéaire de la courbe contrainte/allongement), à la contrainte à rupture σ_r ($\sigma_r = \frac{F_r}{bh}$) et à l'allongement à rupture A_r ($A_r = \frac{u_r}{L_0} * 100$) des résines.

5.1.3.3 Flexion trois points sur éprouvettes entaillées

Les tenacités des résines sont déterminées à l'aide d'essais de flexion trois points sur éprouvettes entaillées. Ces essais sont réalisés suivant les spécifications de la norme ISO 13586. Les éprouvettes, parallélépipédique, d'épaisseur B et de largeur W , sont entaillées à l'aide d'une scie (Figure 5.1). Elles répondent aux exigences suivantes :

- $4B \geq W \geq 2B$,
- longueur entre appuis $L = 4W$,
- longueur d'entaille a telle que $0,45 \leq a/W \leq 0,55$.

La vitesse de montée en charge est de 10 mm/min afin de limiter les effets de plasticité en front d'entaille. Cinq éprouvettes sont testées par référence de résine. Les courbes efforts/déplacement obtenues sont linéaires et l'effort maximum F_{max} est utilisé pour déterminer le facteur critique d'intensité de contrainte K_{1c} à l'aide de la relation [2] :

$$K_{1c} = \frac{3LF_{max}}{BW^2} \left(\frac{\pi W}{2} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

Notons que la Norme préconise de pré-entailler l'éprouvette avec un trai de scie puis d'initier une fissure naturelle à l'aide d'une lame de rasoir neuve. Pour des résines fragiles, il est cependant très difficile d'obtenir une fissure naturelle avec ce protocole. Pour des raisons de commodité, les éprouvettes sont uniquement entaillées à l'aide d'une scie permettant d'obtenir une largeur d'entaille de 0,5 mm.

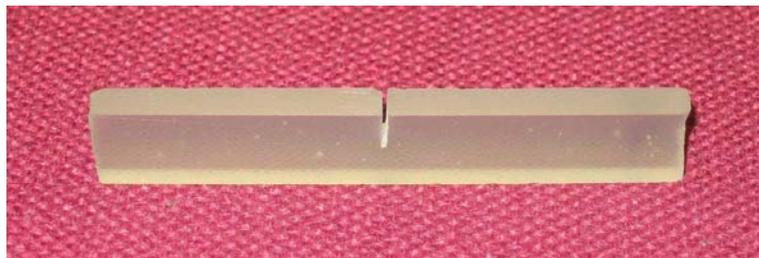


FIG. 5.1 – Eprouvette de résine entaillée pour la détermination du K_{1c} .

5.1.4 Essais micromécaniques

5.1.4.1 Traction sur fibre unitaire

Les fibres unitaires testées en traction ont été prélevées dans une mèche de tissus équilibré de verre (Taffetas 500 g/m²). Ce type de renfort est largement utilisé pour la construction des bateaux de plaisance. Chaque fibre est collée (colle époxy bicomposants) sur un support en papier présentant une fenêtre de 15 mm environ. Les diamètres des fibres sont mesurés par microscopie optique (microscope LEICA) à l'aide du logiciel Qwin. Pour chaque fibre, 10 mesures de diamètres sont effectuées afin d'obtenir un diamètre moyen d_f . La Figure ? présente les échantillons et une fibre de verre observée au microscope.

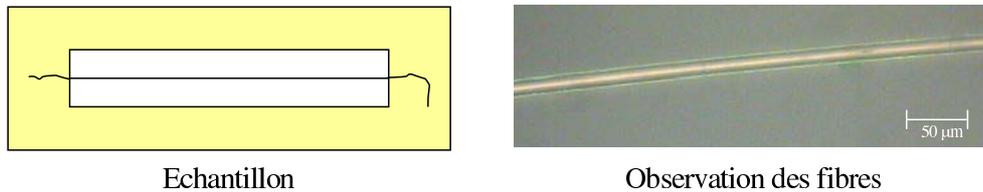


FIG. 5.2 – Préparation et observation des fibres unitaires.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction MTS Synergie 1000 munie d'un capteur de 2 N. L'érouvette est placée entre les mors de la machine de traction puis la bande support de l'échantillon est coupée dans sa partie centrale avant l'essai. La vitesse de mise en charge est de 1 mm/min. Au cours des essais, on vérifie que les courbes efforts/déplacements sont linéaires jusqu'à rupture. Afin de déterminer l'allongement et le module d'élasticité réel des fibres, il faut tenir compte de la complaisance de la machine de traction qui est non négligeable à cette échelle. Déterminée expérimentalement [3], elle permet d'accéder au déplacement réel de l'échantillon et aux paramètres désirés. Le détail des calculs est présenté en Annexe 2. La contrainte de rupture d'une fibre σ_f^r est quant à elle déterminée à l'aide de la relation classique :

$$\sigma_f^r = \frac{4F}{\pi d_f^2} \quad (5.11)$$

5.1.4.2 Déchaussement

La résistance en cisaillement de la liaison fibre/matrice est mesurée au moyen de l'essai micromécanique de la goutte [4] (Figure 5.3). L'objectif est de déchausser une fibre unitaire

d'une microgoutte de résine réticulée. Les diamètres de la fibre d_f et de la goutte d_g ainsi que la longueur enchâssée l_e sont mesurés par microscopie optique (microscope LEICA / Logiciel Qwin). Un contrôle de la géométrie des gouttes est effectué pour vérifier leur symétrie et l'absence de défauts. Les essais sont réalisés avec une vitesse de 0,1 mm/min sur une machine de traction (MTS Synergie 1000) équipée d'un capteur de 2 N. En première approximation, une contrainte apparente moyenne de cisaillement de l'interface τ_{app} est calculée en considérant que la répartition des contraintes de cisaillement est uniforme le long de l'interface. Cela peut se faire de deux manières différentes. Soit en moyennant les contraintes de cisaillement calculées en utilisant la relation linéaire suivante :

$$\tau_{app} = \frac{F}{\pi d_f l_e} \quad (5.12)$$

Soit, à l'aide d'une régression linéaire en traçant l'effort de déchaussement en fonction de la surface enchâssée (Figure 5.4), la contrainte de cisaillement interfaciale correspondant à la pente de la droite. Les contraintes apparentes de rupture en cisaillement de l'interface obtenues avec ces deux méthodes sont généralement très proches.

Scheer [13] propose une analyse différente de l'essai de déchaussement qui permet d'estimer une énergie de rupture interfaciale. Le modèle utilisé est le suivant :

$$F_d = \pi r_f^2 \left(\sqrt{\frac{2G_{1c}}{r_f C_{33s}}} - \frac{D_{3s} \Delta T}{C_{33s}} \right) \quad (5.13)$$

avec, F_d l'effort de déchaussement, r_f le rayon de la fibre, ΔT la différence entre la température d'essai et la température de post-cuisson de l'éprouvette et G_{1c} la tenacité interfaciale. D_{3s} et C_{33s} sont des constantes déterminées à partir des propriétés des fibres et de la matrice. Le détail du calcul des constantes et de la tenacité interfaciale est présenté en Annexe ?.

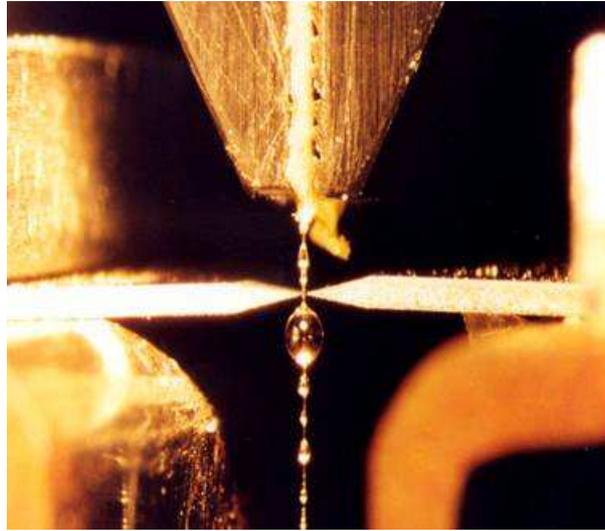


FIG. 5.3 – Détail de l'essai de déchaussement de la microgoutte.

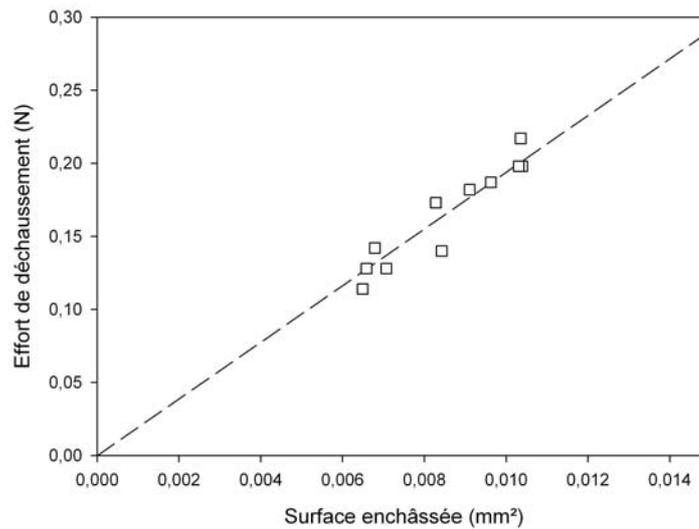


FIG. 5.4 – Essais de la microgoutte - Effort de déchaussement en fonction de la surface enchâssée.

5.2 Résines de stratification

5.2.1 Influence du cycle thermique

Une enquête auprès de plusieurs chantiers de construction navale fait apparaître que le temps minimal entre le moulage de la coque et la mise à l'eau est de trois semaines soit 21 jours. Il s'agit de production de petits bateaux en flux tendu. Habituellement, les coques durcissent à température ambiante compte tenu de leurs dimensions.

Nous avons étudié l'influence du cycle thermique imposé à deux résines polyester : une polyester orthophtalique standard (*SO1*) et une polyester orthophtalique DCPD faible teneur en styrène (*LS2*). Les éprouvettes réticulent à température ambiante ou subissent une post-cuisson (après un durcissement à l'ambiante de 24 heures). Les paramètres choisis (temps et température) correspondent à des conditions éventuellement utilisables dans l'industrie (température maximale de 50°C). En effet, pour des opérations de contrôle, un chantier doit pouvoir disposer de résultats rapidement. Une post-cuisson doit ainsi permettre d'obtenir des résultats proches de ceux relevés à température ambiante. Les propriétés des deux résines polyester sont étudiées pour 6 cycles de polymérisation différents (Tableaux 5.2 et 5.3).

L'examen des Tableaux 5.2 et 5.3 montre qu'un taux de réticulation de 100 % n'est jamais atteint avec les conditions utilisées. La température de transition vitreuse augmente avec le temps et la température de cuisson. Par contre, l'amortissement mesuré par DMA diminue, ce qui correspond à une perte du caractère visqueux de la matrice. La température de transition vitreuse au deuxième passage est pratiquement identique pour tous les cycles. Les résultats des essais mécaniques de traction réalisés sur les deux références *SO1* et *LS2* montrent :

- une augmentation de la rigidité avec le temps et la température (+ 54 % et + 30 % respectivement / pourcentage entre la valeur obtenue après 21 jours à l'ambiante et 72 heures à 50°C),
- une diminution importante de l'allongement à rupture (- 53 % et - 45 % respectivement),
- peu de modification de la contrainte à rupture,
- un cycle de 16 heures à 40°C donne des résultats proches de ceux obtenus à température ambiante (20°C).

Polyester Orthophtalique Standard *SO1*

Cycle thermique	DSC			DMA	Essais de Traction		
	Tg premier chauffage (°C)	Taux de réticulation (%)	Tg deuxième chauffage (°C)	Tan delta à 20°C	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
21 jours ambiante	42,9 ± 2,3	86,3 ± 0,3	96,9 ± 0,1	0,040 ± 0,002	2491 ± 213	46 ± 5	3,5 ± 0,3
42 jours ambiante	51,8 ± 0,7	91,9 ± 0,4	101,3 ± 1,7	0,039 ± 0,002	2695 ± 64	47 ± 6	2,3 ± 0,5
63 jours ambiante	62,3 ± 1,4	91,4 ± 0,4	95,7 ± 0,4	0,033 ± 0,001	2757 ± 87	48 ± 3	2,3 ± 0,3
16 heures à 40°C	57,8 ± 0,8	88,9 ± 0,4	97,7 ± 1,4	0,037 ± 0,001	3077 ± 192	49 ± 7	2,1 ± 0,5
48 heures à 40°C	62,7 ± 0,5	90,9 ± 0,6	96,2 ± 0,9	0,034 ± 0,002	3152 ± 79	47 ± 3	1,9 ± 0,2
72 heures à 50°C	77,8 ± 1,6	95,2 ± 0,8	97,9 ± 0,5	0,024 ± 0,002	3447 ± 75	50 ± 4	1,7 ± 0,2

TAB. 5.2 – Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence *SO1*.

Polyester Orthophtalique DCPD Faible Teneur en Styrène *LS2*

Cycle thermique	DSC			DMA	Essais de Traction		
	Tg premier chauffage (°C)	Taux de réticulation (%)	Tg deuxième chauffage (°C)	Tan delta à 20°C	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
21 jours ambiante	41,7 ± 0,5	86,7 ± 0,2	106,3 ± 0,6	0,033 ± 0,001	2926 ± 128	39 ± 6	1,6 ± 0,3
42 jours ambiante	53,2 ± 1,5	87,4 ± 0,8	93,0 ± 4,5	0,030 ± 0,002	3011 ± 37	30 ± 3	1,1 ± 0,1
63 jours ambiante	61,3 ± 3,4	91,2 ± 0,3	105,3 ± 1,2	0,028 ± 0,001	3334 ± 71	27 ± 4	1,1 ± 0,2
16 heures à 40°C	62,7 ± 2,2	89,1 ± 1,7	103,7 ± 0,2	0,034 ± 0,003	3120 ± 188	30 ± 7	1,2 ± 0,4
48 heures à 40°C	65,2 ± 0,8	92,3 ± 2,4	101,2 ± 1,1	0,027 ± 0,001	3121 ± 75	26 ± 6	0,9 ± 0,2
72 heures à 50°C	76,0 ± 0,9	95,5 ± 0,1	99,7 ± 0,9	0,023 ± 0,001	3788 ± 174	27 ± 7	0,8 ± 0,2

TAB. 5.3 – Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence *LS2*.

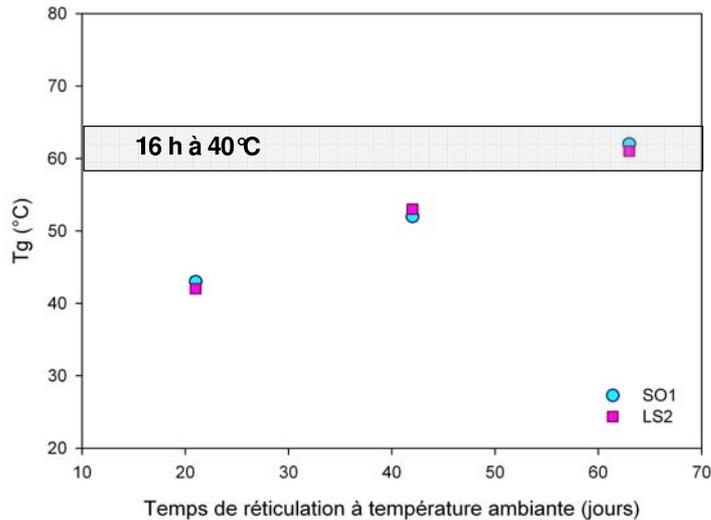


FIG. 5.5 – Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du temps de réticulation à température ambiante.

L'analyse des résultats obtenus nous permet de faire deux remarques importantes :

- Il est possible, à l'échelle du laboratoire, d'utiliser des cycles de polymérisation permettant d'obtenir rapidement un état de réticulation proche de celui rencontré sur des résines qui réticulent pendant plusieurs semaines à température ambiante. La Figure 5.5 qui présente l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction du temps de réticulation à température ambiante illustre ces observations.
- Par la suite, le cycle de 24 heures à température ambiante suivi d'une post-cuisson de 16 heures à 40°C sera utilisé pour toutes les résines et les composites transformés au laboratoire. Ce cycle de cuisson, préconisé par le Lloyd's, est utilisé par un certain nombre de grands chantiers Français.

5.2.2 Propriétés mécaniques

5.2.2.1 Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques de toutes les références de résines sont dans un premier temps mesurées à l'aide d'essais de traction. Les résultats obtenus regroupés dans le Tableau 5.4 montrent qu'il existe peu de variations pour le module d'élasticité (de l'ordre de 3000

MPa en moyenne). En revanche, on observe des différences importantes sur les propriétés à rupture aussi bien pour la contrainte que pour l'allongement. Afin de rendre plus lisible les résultats, le Tableau 5.5 présente les propriétés de traction en fonction des trois catégories de résines *A*, *B* et *C*. Les polyesters limitant les émissions de styrène (catégorie *B*) se caractérisent par des contraintes et allongements à rupture inférieurs aux polyesters orthophtaliques standards (catégorie *A*) et aux résines polyester isophtaliques et vinylessers (catégorie *C*). Par rapport aux résines *A* et *C*, les résines *B* présentent en moyenne des contraintes inférieures de 35 à 50 % et des allongements 1,5 à 2,5 fois plus faibles. Les polyesters à base de DCPD permettent de limiter les émissions de styrène mais présentent des propriétés mécaniques à rupture en traction plus faibles que des résines standards.

Afin d'illustrer ces différences, trois courbes contraintes/allongements sont présentées sur la Figure 5.7. On remarque que le comportement est non linéaire (élasto-plastique). Les pentes de la première partie des courbes sont presque identiques (valeurs du module d'Young proches) mais on constate que la partie ductile est plus ou moins importante suivant la catégorie de résine considérée : restreinte pour les résines limitant les émissions de styrène et importante pour les résines performantes. Par ailleurs, l'allongement à rupture des trois résines présentées (*SO1*, *LS2* et *SV2*) varie de 1,2 à 3,2 %. Habituellement, pour profiter pleinement des performances des renforts, il est souhaitable qu'une matrice possède un allongement supérieur à celui des fibres, soit entre 2,4 et 2,8 % pour des fibres de verre E.

Groupe	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
A	3,1 – 3,8	47 – 49	1,5 – 2,1
B	2,3 – 3,3	19 – 40	0,8 – 1,9
C	2,9 – 3,0	58 – 60	3,0 – 3,3

TAB. 5.5 – Bilan des essais de traction sur résines.

5.2.2.2 Tenacité

Afin de compléter l'étude des propriétés mécaniques, des essais de flexion trois points sur éprouvettes entaillées (ISO 13586) ont été réalisés sur quatre références : *SO1*, *LS2*, *LES2* et *SV2*. Ces essais permettent d'évaluer la tenacité de résines non renforcées en

5.2. RÉSINES DE STRATIFICATION

Groupe	Code	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
A	SO1	3077 ± 192	49 ± 7	2,1 ± 0,5
	SO2	3277 ± 153	50 ± 8	1,9 ± 0,4
	SO3	3707 ± 162	49 ± 10	1,6 ± 0,5
	SO4	3763 ± 80	47 ± 12	1,5 ± 0,5
B	LS1	3123 ± 87	40 ± 4	1,5 ± 0,2
	LS2	3120 ± 188	30 ± 7	1,2 ± 0,4
	LS3	3227 ± 83	38 ± 3	1,4 ± 0,2
	LE1	3095 ± 117	35 ± 1	1,4 ± 0,1
	LES1	2375 ± 139	36 ± 2	1,9 ± 0,2
	LES2	3295 ± 54	25 ± 3	0,9 ± 0,1
	LES3	2729 ± 45	19 ± 2	0,8 ± 0,1
C	SII	3008 ± 99	58 ± 4	3,0 ± 0,5
	SV1	3011 ± 101	60 ± 1	3,3 ± 0,1
	SV2	2901 ± 125	60 ± 2	3,2 ± 0,2

TAB. 5.4 – Résultats des essais de traction sur résine pure.

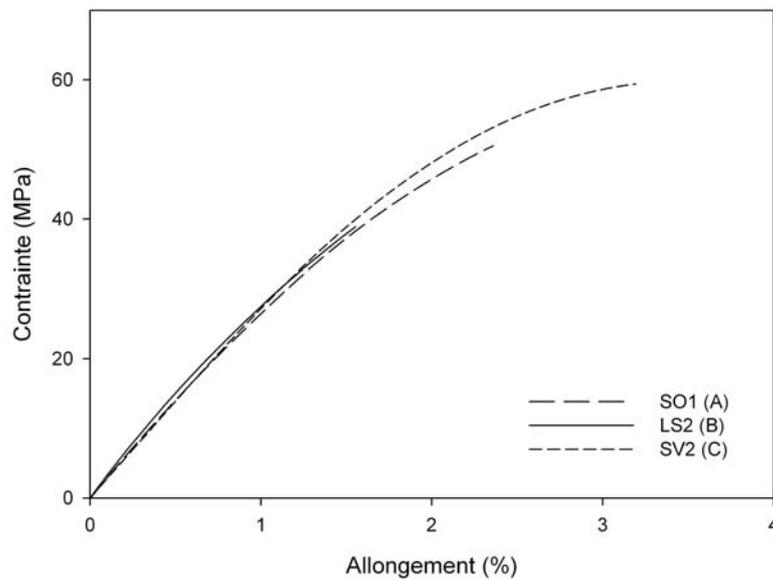


FIG. 5.6 – Courbes contrainte/allongement des références SO1 (A), LS2 (B) et SV2 (C).

déterminant leur facteur critique d'intensité de contrainte K_{1c} . A partir des valeurs de tenacité et connaissant le module d'élasticité de chaque résine, il est possible d'accéder à leur énergie critique de déformation G_{1c} définie par :

$$G_{1c} = \frac{K_{1c}}{E}(1 - \nu^2) \quad (5.14)$$

Les deux paramètres K_{1c} et G_{1c} renseignent sur la capacité des résines à limiter la propagation de fissures. Pour le calcul du G_{1c} , un coefficient de Poisson de 0,35 est introduit. Ce dernier n'influence que peu les valeurs de G_{1c} : compris entre 0,3 et 0,4 il fait varier le terme $(1 - \nu^2)$ entre 0,84 et 0,91. L'examen des résultats obtenus (Tableau 5.6) montre que la résine vinylester *SV2* est la plus tenace. Elle est suivie de la polyester orthophtalique *SO1*, de la polyester DCPD faible teneur en styrène *LS2* et de la polyester DCPD mixte *LES2*. Les valeurs de G_{1c} confirment cette tendance et amènent à classer les résines dans le même ordre. Ces résultats nous permettent d'affirmer que les résines DCPD limitant les émissions de styrène sont moins tenaces que des résines standards et se caractérisent par des énergies critiques de déformation plus faibles. A titre de comparaison, Compston et al. [2] ont mesuré la tenacité de plusieurs résines dont la même résine vinylester. Ils obtiennent des valeurs de K_{1c} inférieures aux nôtres car leurs éprouvettes présentent une entaille naturelle. Néanmoins, ils constatent que les résines vinylesters et époxy sont plus tenaces que les polyesters orthophtaliques et isophtaliques.

Suite à ces essais, le caractère fragile des résines polyester DCPD est donc confirmé. Pour illustrer cette particularité, le graphe de la Figure 5.7 présente l'évolution de l'allongement à rupture en traction des quatre résines testées en fonction de leur énergie critique de déformation. On constate que l'allongement à rupture croît linéairement en fonction du G_{1c} . Autrement dit, plus la capacité d'une résine à limiter la fissuration est importante et plus elle présente un allongement à rupture en traction élevé ; cela n'est pas à l'avantage des résines polyester DCPD. Enfin, il est important de remarquer que les valeurs de K_{1c} et de G_{1c} mesurées ici sont très élevées en raison de la largeur de l'entaille des éprouvettes. Elles ne sont donc pas intrinsèques (pas de fissure naturelle) mais ont permis d'effectuer une étude qualitative en comparant des résines entre elles.

5.2.3 Structure moléculaire

Comme précédemment, les résines testées sont des références commerciales. La synthèse de ces polymères est complexe et fait intervenir un grand nombre d'espèces chimiques. Par

Groupe	Code	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	G_{Ic} (J/m ²)
A	SO1	1,04 ± 0,05	308 ± 34
B	LS2	0,82 ± 0,12	189 ± 39
	LES2	0,66 ± 0,05	116 ± 11
C	SV2	1,38 ± 0,17	576 ± 96

TAB. 5.6 – Tenacité de quatre résines de stratification.

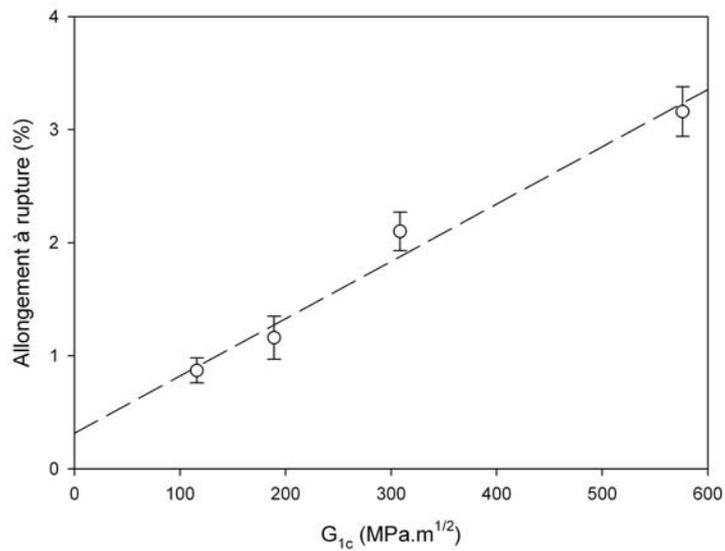


FIG. 5.7 – Relation entre allongement à rupture en traction et énergie critique de déformation d'une résine.

ailleurs, des additifs peuvent être utilisés pour modifier certaines propriétés comme par exemple l'ajout de charges thixotropes. Ne possédant pas de résines "modèles", l'objectif est de dégager des tendances sur deux paramètres essentiels influençant la structure des résines polyesters : la masse molaire et le taux d'insaturation des chaînes de polyester.

Six références ont été choisies : deux résines polyester orthophtalique standard (*SO1* et *SO2*), deux résines polyester DCPD (*LS2* et *LES2*), une polyester isophtalique (*SI1*) et une vinylester (*SV2*). Tout d'abord, nous disposons des teneurs en styrène (données fiches techniques fournisseurs) présentes dans les résines (Tableau 5.1). Les proportions massiques de styrène contenues dans les deux polyesters DCPD, *LS2* et *LES2*, sont équivalentes (35-38 %) et inférieures à celles des deux polyesters orthophtaliques *SO1* et *SO2* (42 %). Pour la polyester isophtalique *SI1* et la vinylester *SV2*, elles sont nettement plus importantes (respectivement 46-48 % et 48-51%).

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse des résines sont mesurées par GPC. Elles permettent d'introduire un indice de polydispersité I défini par le rapport :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad (5.15)$$

Les mesures de RMN du proton donnent accès à des spectres identifiants la signature des espèces chimiques présentes dans chaque résine. Trois bandes retiennent notre attention, celle des acides saturés ($1 < \delta(ppm) < 2$), celle des acides insaturés ($6 < \delta(ppm) < 7$) et celle des acides aromatiques ($7 < \delta(ppm) < 9$). En sommant des intensités de pics, une intensité globale est déterminée pour chaque bande caractéristique. La proportion d'insaturation est alors définie par le rapport AI/T . AI est l'intensité des pics présents dans la bande des acides insaturés et T correspond à l'intensité globale des pics des acides.

Le Tableau 5.7 présente les résultats obtenus. Les masses molaires des polyesters DCPD (*LS2* et *LES2*) sont plus faibles (environ - 30 %) que celles des polyesters orthophtaliques standards (*SO1* et *SO2*). Les résines polyester isophtalique et vinylester présentent des masses molaires beaucoup plus élevées que les polyesters orthophtaliques et DCPD (3 à 4 fois supérieures). Les polyester DCPD se caractérisent donc par des chaînes plus courtes que les polyester orthophtaliques. La polyester isophtalique et la vinylester présentent les chaînes les plus longues. Il est aussi intéressant de remarquer que les indices de polydispersité I sont tous supérieurs à 2,4. Cela illustre une dispersion importante sur la taille des espèces présentes dans chaque résine et montre bien la complexité de tels produits.

Les rapports AI/T des références *SO1*, *LES2*, et *SI1* sont identiques et deux fois plus

élevés que ceux des résines *SO2* et *LS2*. Ces résultats ne permettent pas de différencier les polyesters DCPD des polyesters orthophtaliques ou isophtaliques.

	SO1	SO2	LS2	LES2	SI1	SV2
M_w (g/mol)	3851	3565	2752	2572	8066	12228
I	2,4	2,8	3,2	3,1	3,3	5,5
AIT (%)	19	10	8	19	18	-

TAB. 5.7 – Structure chimique des résines.

En résumé, les résines polyester DCPD comportent une teneur en styrène plus faible et des chaînes macromoléculaires plus courtes que les résines polyester standard et vinylester. En revanche, même s'il existe des différences, aucune tendance n'est observable sur la proportion d'insaturation des résines testées. Par ailleurs, les résines polyester isophtalique et vinylester présentent une forte teneur en styrène (proche de 50 %) et des chaînes beaucoup plus longues que les autres résines. Ces observations expliquent sans doute que les polyesters DCPD se caractérisent par une cohésion plus faible que les polyesters standards et vinylester. Cette particularité des polyesters DCPD peut se traduire par des glissements entre chaînes plus importants et expliquer en partie leur fragilité.

Le paramètre pertinent pour illustrer cette fragilité est sans doute la masse molaire qui renseigne sur la taille de chaînes de polymère. Une corrélation avec le facteur critique d'intensité de contrainte peut être observée (Figure 5.8). Plus les chaînes de polymère sont longues, plus la cohésion d'une résine thermodurcissable est importante ce qui a pour effet d'améliorer son aptitude à se déformer sans fissurer.

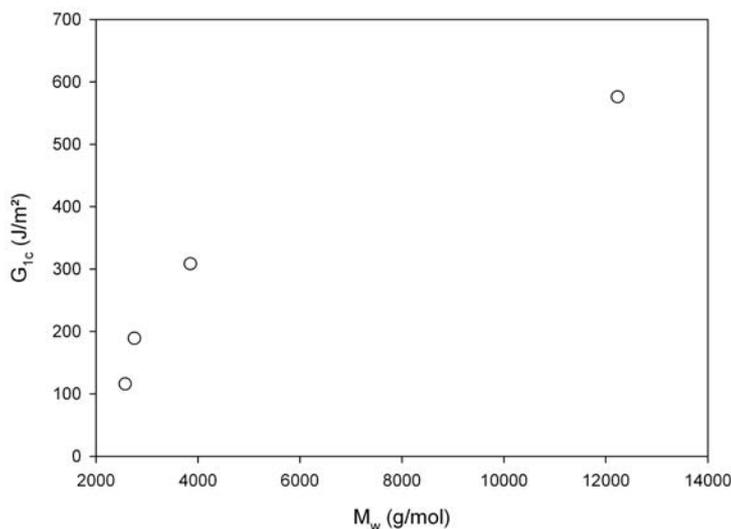


FIG. 5.8 – Energie critique de déformation G_{1c} d'une résine en fonction de sa masse molaire M_w .

5.2.4 Bilan sur les propriétés de la matrice

La caractérisation mécanique et physico-chimique des résines de stratification effectuée conduit aux résultats suivants :

- a) A l'échelle du laboratoire, il est nécessaire de pouvoir effectuer rapidement des essais sur résines ou composites. Un cycle de cuisson de 24 heures à température ambiante suivi d'une post-cuisson de 16 heures à 40°C permet d'obtenir un état de réticulation proche de celui rencontré sur des pièces industrielles. Il est utilisé pour toutes les résines transformées qu'elles soient renforcées ou non.
- b) Les mesures des propriétés mécaniques en traction et de la tenacité de résines non renforcées a permis de mettre en évidence la fragilité des polyesters DCPD vis à vis des polyesters standards (orthophtalique et isophtaliques) et vinylesters. Pour les polyesters DCPD orthophtaliques qui sont très utilisés, cette fragilité se manifeste par des allongements à rupture en traction compris entre 0,8 et 1,5 %.
- c) La fragilité des résines limitant les émissions de styrène peut être en partie expliquée par leur structure moléculaire particulière. Pour un taux d'insaturation équivalent, elles se caractérisent par des chaînes plus petites et une plus faible teneur en styrène par rapport aux résines classiques. Une fois réticulées, cela se traduit par des résines qui présentent une

ductilité limitée.

5.3 Fibres et liaison fibre/matrice

5.3.1 Propriétés mécaniques des fibres de verre E

Les propriétés mécaniques des fibres de verre sont déterminées à partir de 34 essais de traction validés. Le Tableau 5.8 présente les résultats obtenus. On constate en premier lieu que les valeurs sont dispersées avec des taux de variation (rapport entre l'écart type et la valeur moyenne) de 7 % pour le module d'élasticité et de 25 % pour la contrainte et l'allongement à rupture.

Diamètre (microns)	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à rupture (GPa)	Allongement à rupture (%)
18,1 ± 2,6	71,8 ± 4,8	1,8 ± 0,4	2,5 ± 0,5

TAB. 5.8 – Propriétés moyennes des fibres de verre E.

Le module moyen, de l'ordre de 72 GPa, est proche des données de la littérature (cf. Chapitre 2). En revanche, les propriétés à rupture sont beaucoup plus faibles que les valeurs théoriques des fibres de verre E qui sont mesurées en sortie de filière sur des filaments vierges [6] (en moyenne - 30 %). Les fibres testées sont extraites manuellement de mèches de renforts qui ont subi des opérations de tissage. Toutes ces manipulations contribuent à engendrer des défauts à la surface des fibres et peut expliquer la diminution des performances à rupture observées.

Par ailleurs, nous sommes en présence d'une population de fibres dont les diamètres varient entre 13 et 22 microns. Pour une même longueur initiale (13 mm pour nos essais), le volume de matière sollicité est donc lui aussi variable. Statistiquement, plus le volume de verre est important et plus il présente de défauts ce qui va affecter ses performances à rupture. Les résultats obtenus confirment cette hypothèse ; nous observons que la contrainte à rupture des fibres de verre est une fonction décroissante de leur diamètre et donc, à longueur constante, du volume de matière sollicité. En première approximation, l'évolution de la contrainte de rupture en fonction du diamètre peut être décrite par une relation linéaire décroissante (Figure 5.9).

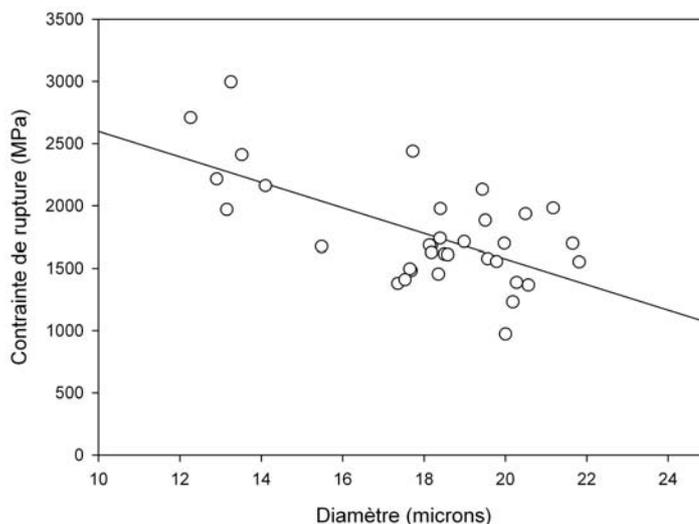


FIG. 5.9 – Evolution de la contrainte de rupture d’une fibre de verre E en fonction de son diamètre.

5.3.2 Résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice

L’essai de déchaussement de la microgoutte est particulièrement intéressant [7] pour caractériser la résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice. La Figure 5.10 montre une courbe efforts / déplacements enregistrée au cours d’un essai. L’effort croît linéairement en fonction du déplacement pour atteindre un maximum correspondant à la rupture de l’interface. Idéalement, le déchaussement est suivi du frottement de la goutte sur la fibre qui traduit la présence de contraintes résiduelles d’origine thermique [8]. Plusieurs auteurs [9, 5, 11] ont montré que la répartition des contraintes est complexe dans la microgoutte.

Nous avons vu précédemment qu’une contrainte de cisaillement apparente moyenne est utilisée pour analyser ce type d’essai. Bien qu’utile pour comparer des systèmes entre eux (approche qualitative), il faut garder à l’esprit que cette approche est simpliste et qu’elle n’illustre pas la complexité de l’état de contrainte dans l’échantillon. Par ailleurs, les paramètres qui influencent les résultats de l’essai sont nombreux. Les principaux sont : les propriétés élastiques de la matrice [12], le diamètre de la fibre [12], la longueur enchâssée [13, 14], les contraintes résiduelles d’origine thermique [13, 14, 15] et la géométrie de la goutte [9].

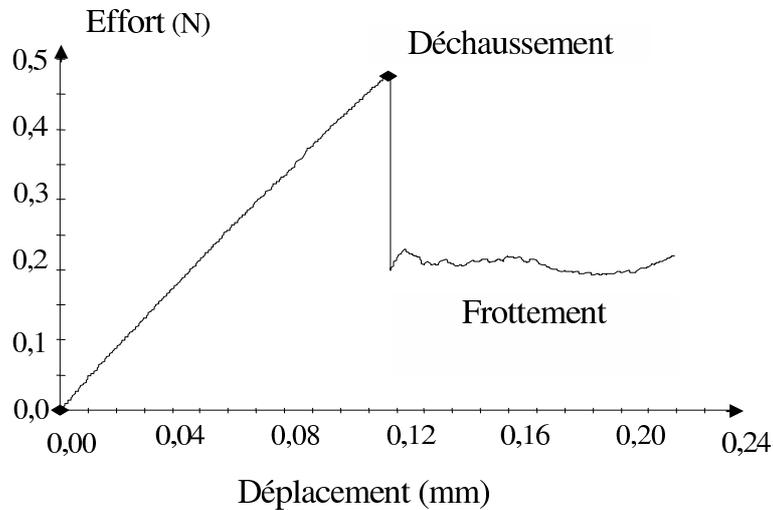


FIG. 5.10 – Courbe efforts/déplacements relevée lors d'un essai de déchaussement.

Les essais réalisés font intervenir des fibres unitaire prélevées dans un tissu équilibré de verre E. Ce renfort, employé couramment en la construction navale, est un taffetas de 500 g/m² qui présente un ensimage textilo-plastique compatible avec la plupart des résines de stratification. Les résines utilisées sont les quatre références *SO1*, *LS2*, *LES2* et *SV2*. Le Tableau 5.9 présente les résultats des essais de déchaussement. Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que la sélection des éprouvettes effectuée par microscopie permet d'obtenir une population homogène de gouttes. Les rapports longueur enchâssée / diamètre de goutte sont en effet très proches pour les quatre références. De plus, les méthodes de détermination (moyenne ou régression) des contraintes apparentes de cisaillement à l'interface conduisent à des résultats identiques.

L'analyse des valeurs des contraintes et de la tenacité interfaciale G_{1c} fait apparaître des différences significatives. Les deux résines polyester DCPD, *LS2* et *LES2*, offrent des résistances en cisaillement de l'interface équivalentes et supérieures à celles des résines *SO1* et *SV2*. Les valeurs obtenues avec la vinylester *SV2* sont très faibles et inférieures à celles des autres résines. Cela peut s'expliquer par une non compatibilité de la résine avec l'ensimage des fibres de verre utilisées ici. Cette particularité a déjà été observée pour des résines vinylester par Carpentier et al. [16]. Afin de garantir une utilisation optimale, les vinylesters nécessitent souvent des ensimages de fibres de verre spécifiques. Diran [17] a aussi relevé que les propriétés d'une résine vinylester dans une microgoutte sont plus faibles que dans un composite. Cette particularité est due à l'évaporation importante du styrène pendant la cuisson de la microgoutte (absence de moule et grande surface d'échange avec

l'air). Enfin, La résine polyester orthophtalique standard *SO1* conduit quant à elle à des contraintes apparentes de cisaillement à l'interface de l'ordre de 40 % plus faibles que celles des résines DCPD.

	SO1	LS2	LES2	SV2
Longueur enchâssée / Diamètre de goutte	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
τ_{app} moyen (MPa)	$12,0 \pm 2,9$	$19,3 \pm 3,2$	$22,4 \pm 1,4$	$8,5 \pm 1,0$
τ_{app} régression (MPa)	$12,3 \pm 2,2$	$19,4 \pm 2,9$	$22,6 \pm 1,2$	$8,4 \pm 0,9$
G_{ic} (J/m ²)	$17,7 \pm 7,2$	$30,9 \pm 5,7$	$61,7 \pm 20,7$	$9,3 \pm 2,1$

TAB. 5.9 – Contraintes apparentes de cisaillement et tenacité interfaciales.

5.4 Bilan

Les essais réalisés sur les constituants de base d'un composite à usage naval nous amène aux conclusions suivantes :

a) Grâce à leurs formulations spécifiques, les résines polyester DCPD, aujourd'hui largement répandues, permettent de limiter les émissions de styrène lors de la transformation des composites. Elles présentent toutefois un comportement fragile qui a été mis en évidence par des essais de traction et de tenacité. Leurs allongements à rupture en traction sont effectivement inférieurs à ceux des résines standards (polyester, vinylester) et à ceux des fibres de verre. Cette fragilité s'explique en partie par la diminution des masses molaires moyennes de polyester qui ont une incidence sur la cohésion de la résine réticulée.

b) Les fibres unitaires prélevées dans des mèches de renforts (taffetas) se caractérisent par une résistance en traction plus faible que celle des fibres vierges en sortie de filière. Cela peut s'expliquer par l'introduction de défauts en surface des fibres lors des opérations de tissage et lorsque les tissus sont manipulés. Par ailleurs, on constate qu'il existe une population de fibres marquée par des différences importantes de diamètres. De ce fait, la contrainte de rupture d'une fibre de verre E n'est pas unique. A longueur équivalente, elle

est une fonction décroissante du diamètre. En revanche, les modules mesurés (72 GPa) sont proches des valeurs de la littérature.

c) Pour un ensimage identique de fibre de verre, la résistance au cisaillement de la liaison fibre matrice, déterminée par des essais micromécaniques de déchaussement, dépend de la nature de la résine utilisée. Dans ce cas, les polyesters DCPD offrent des performances supérieures aux polyesters orthophtaliques standards. Rappelons que les essais micromécaniques sont difficiles à réaliser et à interpréter. Les résultats obtenus dépendent en effet de nombreux paramètres et, dans le cas de la microgoutte, la contrainte apparente moyenne de cisaillement interfaciale est utilisée de manière qualitative. Les propriétés des interfaces restent mal connues car peu d'essais existent pour des sollicitations de traction ou de compression.

Bibliographie

- [1] Bonwell and Mc. Cash, "Fundamentals of molecular spectroscopy"
- [2] J.G. Williams, "Stress Analysis of Polymers", Ellis Horwood series in engineering science, 2nd ed.
- [3] C. Baley, B. Lamy, "Propriétés mécaniques des fibres de lin utilisées comme renforts de matériaux composites", *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, Vol. 10, 7-24, 2000.
- [4] B. Miller, P. Muri, L. Rebenfeld, "A microbond method for determination of the shear strength of a fibre/resin interface", *Composite Science and Technology*, 28, 17-32, 1987.
- [5] P. Compston, P.Y.B. Jar, P. Davies, "Matrix effect on the static and dynamic interlaminar fracture toughness of glass-fibre marine composites", *Composite Part B*, 29B, 505-516, 1998.
- [6] Vetrotex, "Memento 1998", 1998.
- [7] E. Pisanova, S. Zhandarov, E. Mäder, "How can adhesion be determined from micro-mechanical tests ?", *Composites Part A*, 32, 425-434, 2001.
- [8] C. Baley, Y. Grohens, F. Busnel, P. Davies, "Application of interlaminar test to marine composites. Relation between glass fibre/polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites", *Applied Composite Materials*, 11, 77-98, 2004.
- [9] J.T. Ash, W.M. Cross, D. Svalstad, J.J. Kellar, L. Kjerengtroen, "Finite Element Evaluation of the Microbond Test : Meniscus effects, Interphase Region, and Vise Angle", *Composites Science and Technology*, 63, 641-655, 2003.
- [10] P. Herrera-Franco, W. Wu, L. Madhukar, L.T. Dzral, "Comptemporary Methods for Measurement of Fibre-matrix Interfacial Shear Strength", 46th Annual Conference, Composite Institute, The Society of Plastics Industry, 1991.
- [11] J.R. Day, M. Marquez, I. Verpoest, F. Jones, "Interfacial Phenomena in Composites Materials", Butterworth Heinemann ed., London, 73-76, 1991.

- [12] S. Venkatakrishnaiah and L.R. Dharani, "Interfacial Stresses in a Microbond Pull-out Specimen", *European Journal of Mechanics/Solids*, 13, 311-325, 1994.
- [13] R.J. Sheer and J.A. Nairn, "A comparison of Several Fracture Mechanics Methods for Measuring Interfacial Toughness with Microbond Test", *Journal of Adhesion*, 53, 45-68, 1995.
- [14] C.H. Liu and J.A. Nairn, "Analytical and Experimental Methods for Fracture Mechanics Interpretations of Microbond Test Including the Effects of Frictions and Thermal Stresses", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 19, 59-70, 1999.
- [15] D.A. Biro, P. Mclean, Y.Deslandes,"Application of the Microbond Technique : Characterization of Carbon Fibre-epoxy Interfaces", *Polymer Engineering and Science*, 37, 1250-1256, 1991.
- [16] L. Carpentier, A. Chateauminois, P. Kapsa, M. Kharrat, "Caractérisation par micro-indentation instrumentée de composites verre/matrice thermodurcissable", *Rapport d'essais*, Ecole Centrale de Lyon, 1997.
- [17] X. Diran, B. Hilaire, J.P. Soulier, M. Nardin, "Interfacial shear strength in glass-fibre/vinylester-resin composites", *Composites Science and Tehnology*, 56, 533-539, 1996.

Chapitre 6

Essais à court terme sur composites monolithiques - Influence de la matrice.

Dans ce Chapitre, nous passons maintenant à l'échelle macroscopique en s'intéressant aux propriétés mécaniques des stratifiés monolithiques utilisés en construction navale de plaisance. Plus précisément, l'objectif est de regarder l'influence de la matrice et de son éventuelle fragilité sur les propriétés des composites. Plusieurs essais, faisant intervenir des sollicitations quasi-statique et dynamique, sont employés pour évaluer les propriétés mécaniques et les processus d'endommagements de composites verre/polyester.

6.1 Procédure expérimentale

6.1.1 Matériaux et mise en oeuvre

Les résines utilisées sont identiques à celles étudiées dans le Chapitre précédent. Elles sont renforcées par des fibres de verre E présentent sous quatre type de renforts :

- des mats de type émulsion (Vetrotex M123) de grammage 300 g/m^2
- des tissus équilibrés (taffetas) de grammage 500 g/m^2
- des rovimats composés de taffetas de verre de 500 g/m^2 cousus à un mat de 300 g/m^2 (500 T2 / 300 - Chomarat)
- des nappes de fibres unidirectionnelles Cotech de grammage 300 g/m^2 (Sicomini)

Les plis composites et les stratifiés sont réalisés par moulage au contact (Figure 6.1). Les renforts, imprégnés manuellement, sont soit compactés au rouleau ébulleur soit à l'aide

d'une presse hydraulique. La presse permet d'obtenir des taux de renforcement supérieurs à ceux obtenus par compactage manuel. Dans ce cas, les épaisseurs des plaques (et donc les taux de fibres) sont contrôlées à l'aide de cales. Pour éliminer l'exédent de résine en surface, des tissus d'arrachage (Peeltex / Sicomin) sont employés. Rappelons que les composites sont transformés à température ambiante (18 / 20°C) et que, comme précédemment, les résines sont catalysées avec du P MEC dans des proportions comprises entre 1 et 1,5 % en masse. Une fois les plaques réticulées, elles subissent toutes un cycle de polymérisation de 24 heures à température ambiante suivi d'une post-cuisson de 16 heures à 40°C.



FIG. 6.1 – Réalisation de plaques stratifiées par moulage au contact.

Les taux massiques de fibres M_f des stratifiés sont ensuite déterminés suivant deux méthodes :

- par pesée, le taux de fibre est le rapport entre la masse de renfort et la masse de la plaque. Cette mesure permet d'obtenir un taux de fibre moyen de la plaque.
- par calcination suivant la norme NF T 57 102 avec un minimum de 4 échantillons. Le taux de fibre est le rapport entre la masse de résidu et la masse de l'échantillon. La taille des échantillons étant modeste, cette mesure est plus "locale" que la première.

Par la suite, nous raisonnerons en taux volumique de fibres en négligeant la présence de porosités. Dans ce cas, le taux massique de matrice $M_m = 1 - M_f$. Le passage entre taux massique et taux volumique de renfort est alors effectué à l'aide de la relation :

$$V_f = \frac{M_f/\rho_f}{M_f/\rho_f + M_m/\rho_m} \quad (6.1)$$

avec, ρ_f et ρ_m les masses volumiques respectives des fibres et de la matrice. Enfin, à partir du taux volumique V_f , l'épaisseur h d'un pli composite peut être estimée en fonction de sa masse surfacique (grammage) en utilisant l'expression :

$$h = \frac{\text{grammage}}{V_f \rho_f} \quad (6.2)$$

A partir des plaques, les éprouvettes de composites sont découpées aux dimensions désirées à l'aide d'une scie circulaire. La scie présente un disque diamanté pour effectuer des découpes propres.

6.1.2 Essais mécaniques classiques

6.1.2.1 Traction

Les essais de traction sur composites sont réalisés suivant la norme NF T 57 101. Les éprouvettes, parallélépipédique, d'épaisseur h (inférieure à 10 mm) ont les cotes suivantes : largeur b de 20mm et longueur l de 200 mm. Les essais sont réalisés avec une vitesse de 2 mm/min sur une machine de traction MTS synergie 1000 munie d'un capteur d'effort de 10 KN. Les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre Hansfield HSC d'une longueur entre couteaux de 50 mm. Les courbes efforts / déplacements relevées permettent d'obtenir un module d'élasticité, une contrainte à rupture et un allongement à rupture.

6.1.2.2 Cisaillement interlaminaire

Les essais de cisaillement interlaminaire sont des essais de flexion trois points sur appuis rapprochés. Ils sont réalisés à l'aide de la norme NF ISO 4585. Les éprouvettes, de forme parallélépipédique, ont une épaisseur h et une largeur b . La distance entre les appuis, l , est de 5 fois l'épaisseur. Cet essai est simple et rapide à réaliser mais il ne permet pas de mesurer directement un module de cisaillement. Une contrainte de cisaillement apparente, τ_{app} , est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\tau_{app} = \frac{3F}{4bh} \quad (6.3)$$

où, F est la force maximale relevée au cours d'un essai.

6.1.3 Essais mécaniques "spéciaux"

6.1.3.1 Essai DCB

La rupture interlaminaire de stratifiés en mode I est caractérisée à l'aide d'un montage DCB (Double Cantilever Beam) ou "double poutre encastrée" (Figure 6.2). Les éprouvettes comportent un défaut (film en Polypropylène d'épaisseur $8 \mu m$) placé à mi-épaisseur lors de la stratification des plaques. Des blocs en aluminium sont collés en extrémité d'éprouvette côté défaut afin d'appliquer l'effort. Ce type d'essai, normalisé ISO 15024-2001 depuis peu, permet de suivre l'amorçage puis la propagation d'une fissure à partir du défaut. Les essais sont réalisés sur une machine de traction Instron 4505 UTM (Universal Testing Machine). La géométrie des éprouvettes et les conditions expérimentales sont les suivantes : épaisseur $h = 5 - 6 mm$, largeur $b = 20 mm$, longueur $L = 200 mm$, longueur initiale du défaut $a_0 = 50 mm$ et vitesse de charge $v = 2 mm/min$. Au cours de l'essai, l'avancement a de la fissure est relevé en fonction de l'effort F appliqué et de l'ouverture δ de l'éprouvette. Les courbes obtenues présentent trois zones bien distinctes (Figure 6.3) :

- a) une première montée en charge qui se solde par l'amorçage de la fissure
- b) une deuxième montée en charge correspondant à la croissance de la fissure
- b) un pseudo-plateau illustrant une propagation de l'avancement de la fissure

L'amorçage est défini au moment où un changement de pente est observé sur la première partie de la courbe effort / ouverture. La propagation de la fissure intervient après sa croissance et est considérée comme stable lorsqu'un plateau est observé sur la dernière partie de la courbe.

Le taux de restitution d'énergie G_1 est utilisé pour quantifier la fissuration. La résistance au délaminage d'un stratifié est souvent caractérisée par le taux critique de restitution d'énergie G_{1c} déterminé à l'amorçage de la fissure. Ensuite, dans la phase de propagation, il est courant de suivre le taux de restitution d'énergie, appelé G_{1p} , en fonction de l'avancement de fissure. Cela nous renseigne sur la capacité du stratifié à propager une fissure déjà initiée. L'expression du taux de restitution d'énergie s'exprime par :

$$G_1 = \frac{F^2}{2b} \frac{dC}{da} \quad (6.4)$$

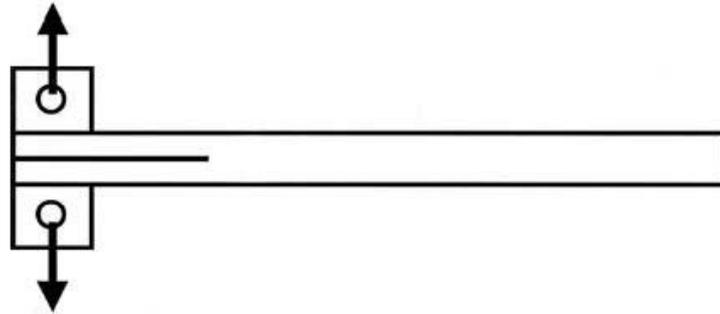


FIG. 6.2 – Epreuve DCB.

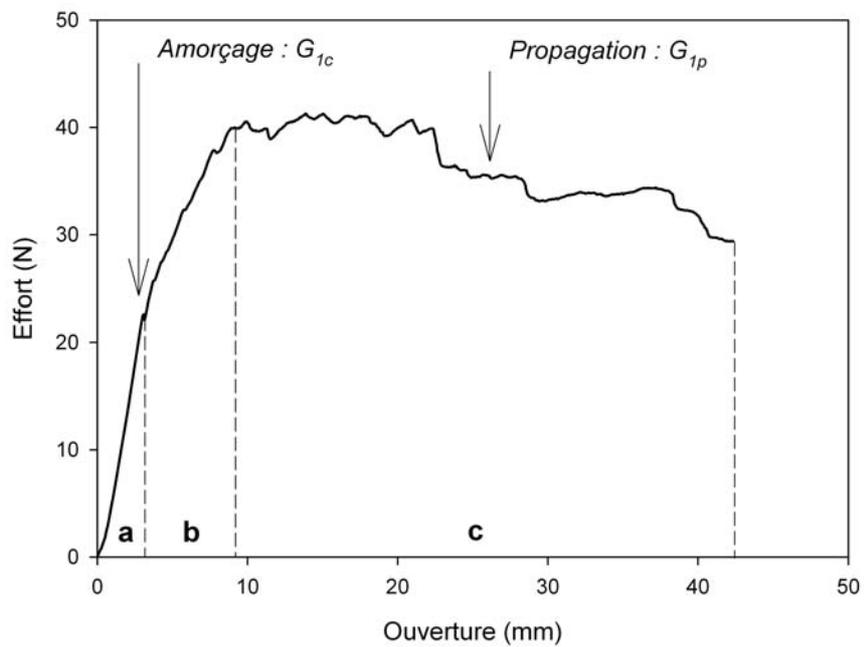


FIG. 6.3 – Courbe effort / ouverture relevée lors d'un essai DCB.

avec, C la complaisance du système telle que :

$$C = \frac{\delta}{F} \quad (6.5)$$

La complaisance, déterminée par la méthode de Berry [1], est exprimée en fonction de a^n par la relation :

$$C = ka^n \quad (6.6)$$

où l'exposant n est déterminé expérimentalement et correspond à la pente de la courbe des variations de $\ln(C)$ en fonction de $\ln(a)$ et k est une constante (Figure 6.4).

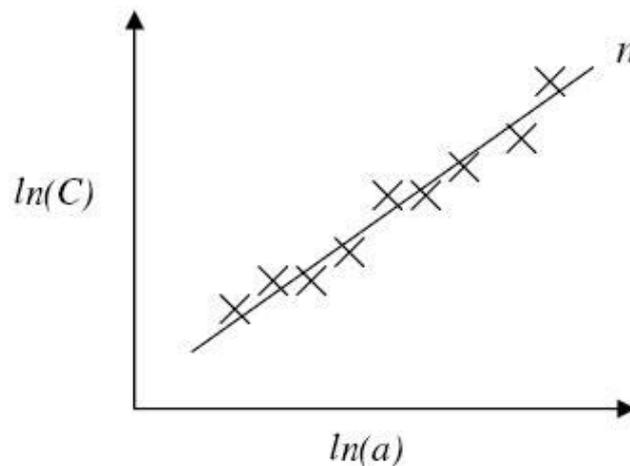


FIG. 6.4 – Détermination expérimentale du coefficient n .

Finalement, le taux de restitution d'énergie est calculé en utilisant l'expression :

$$G_1 = \frac{nF\delta}{2ba} \quad (6.7)$$

6.1.3.2 Impact

Afin d'étudier le comportement de stratifiés sous sollicitations dynamiques, des essais d'impact par poids tombant ont été réalisés. Le montage (Figure 6.5) comporte un mât duquel est lâché un projectile sans vitesse initiale. Le projectile, d'une masse de 1,6 Kg, est en acier et mesure 150 mm de long avec une extrémité hémisphérique de diamètre 50 mm. Il est

instrumenté d'un accéléromètre piézoélectrique (ENDEVCO 2255B-1) situé à l'intérieur de l'embout hémisphérique. Un dispositif anti-rebond constitué d'une pince électromagnétique à déclenchement automatique empêche un second choc. Les plaques composites à tester, de dimension 150 mm X 150 mm, reposent sur une pièce de section cylindrique (diamètre extérieur 142 mm et épaisseur 33 mm) fixée au bâti. L'acquisition des données de l'accéléromètre, temps d'impact (en ms) et signal (en mV), est effectuée à l'aide d'un oscilloscope. L'accéléromètre a une calibration de 0,8483 mV / g.



FIG. 6.5 – Montage de l'essai d'impact.

6.1.4 Suivi de l'endommagement

6.1.4.1 Emission acoustique

Lorsque l'on sollicite mécaniquement un composite (essai de traction par exemple), il émet des événements acoustiques qui résultent de la libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques de pression ou de contraintes. Ces ondes se propagent au sein du matériau et traduisent ses évolutions internes. L'émission acoustique est une technique de suivi

en temps réel de l'endommagement. Elle est très sensible aux instabilités passagères ou locales qui, pour les composites, sont dues à des mécanismes de rupture ou de propagation de fissures. Les émissions acoustiques donnent naissance, par l'intermédiaire d'un capteur piézoélectrique, à un signal électrique généralement défini par la relation suivante [2] :

$$V = V_0 e^{(-\eta t)} \sin \omega t \quad (6.8)$$

où, η et ω sont des caractéristiques du capteur décrivant respectivement son coefficient d'amortissement et sa fréquence de vibration et V_0 est l'amplitude maximale du signal. La détection de ce signal, assimilé à une sinusoïde amortie, se fait à partir d'une tension seuil V_s supérieure au bruit de fond. Chaque impulsion dépassant cette tension est appelée coup. Le signal est appelé "évènement" et est préamplifié afin d'éviter toute perturbation par le milieu environnant. Le paramètre choisi pour suivre l'évolution du matériau est le nombre de coups qui permet de décrire l'évolution de la quantité acoustique en fonction du temps ou d'un paramètre de sollicitation. Le nombre de coups n est proportionnel au logarithme de l'amplitude comme le décrit la relation suivante :

$$n = \frac{\omega}{2\pi\eta} \ln \left(\frac{V_0}{V_s} \right) \quad (6.9)$$

Au cours d'un essai mécanique, le principe consiste à compter puis à cumuler le nombre de coups qui sont ensuite enregistrés en fonction du temps, de la contrainte ou de la déformation. L'intérêt d'une telle méthode est qu'elle rend directement compte de la quantité d'endommagement présente dans le matériau. La Figure 6.6 présente l'évolution du nombre de coups cumulés en fonction de l'allongement appliqué lors d'un essai de traction sur composite. Ce type de courbe montre bien la notion de cumul d'endommagement caractérisant la rupture des composites.

Le matériel utilisé expérimentalement est une chaîne d'émission acoustique EPA (Euro Physical Acoustics) couplée au logiciel Mistras. Le signal est mesuré avec deux capteurs piézoélectriques (EPA Pico 3461, 500 Hz) préamplifiés à l'aide de préamplificateurs (PAC 1220 A, 40 dB). Lors des essais de traction, les capteurs sont placés de part et d'autre de l'extensomètre et le couplage capteur / échantillon est effectué avec du savon liquide. La Figure 6.7 montre le dispositif expérimental utilisé.

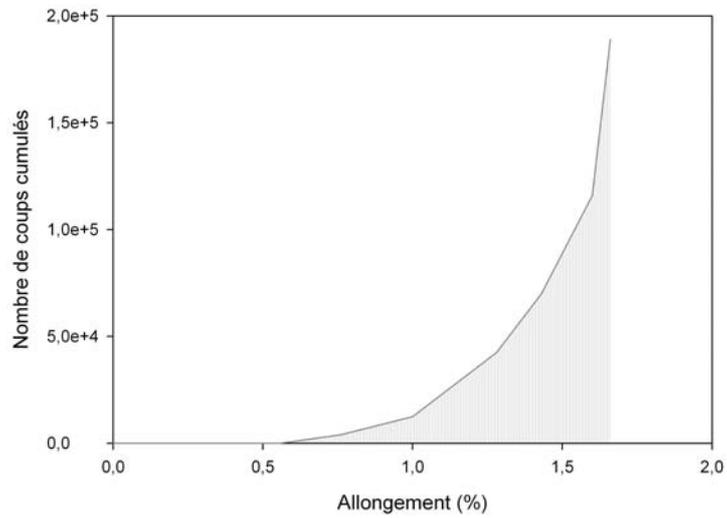


FIG. 6.6 – Evolution de la quantité acoustique en fonction de l’allongement appliqué lors d’un essai de traction sur composite.

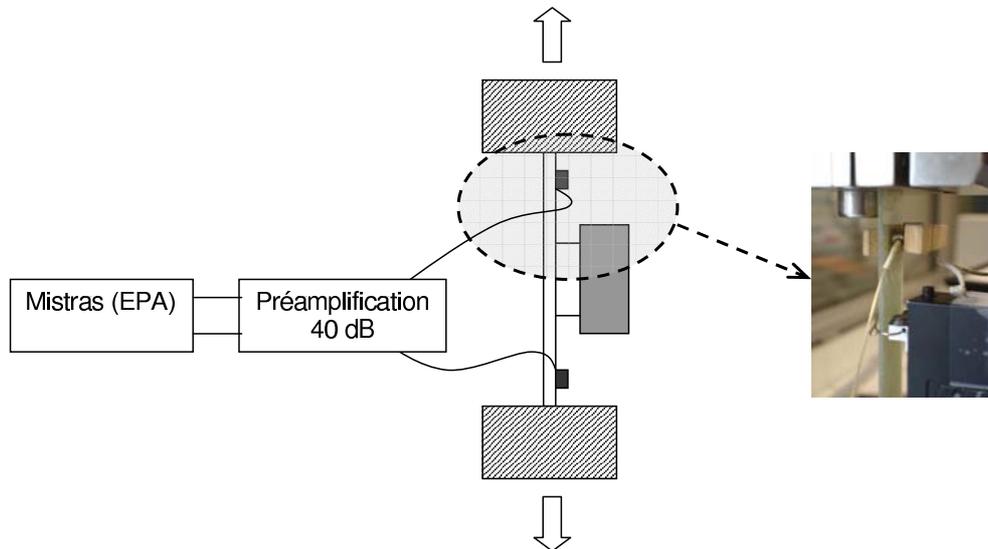


FIG. 6.7 – Dispositif expérimental d’émission acoustique.

6.1.4.2 Visualisation des dommages

Suite aux essais d'impact sur plaques stratifiées, l'identification de l'endommagement est tout d'abord effectuée par un contrôle visuel. La translucidité des composites verre/polyester permet effectivement d'observer des zones blanches caractéristiques de la création de dommages. Les résines employées étant de nature et de couleur différentes, la visualisation de l'endommagement est ensuite faite de manière plus précise à l'aide d'une technique ultrasonore. Le principe est de mesurer la réponse d'un signal ultrasonore traversant la pièce à tester. Un système SOFRATEST est utilisé, la plaque test étant immergée dans un bac d'eau douce et déposée sur un réflecteur métallique. Un transducteur (WS50-5-P2 / 5 MHz) de tâche focale $1,1 \text{ mm}^2$ à $25,4 \text{ mm}$ de distance est fixé à une canne qui balaye l'échantillon avec un pas de $0,5 \text{ mm}$. La présence d'endommagement conduisant à de fortes atténuations du signal par rapport au matériau sain, les cartographies obtenues mettent en évidence la taille des zones délaminées. La mesure étant sensible aux irrégularités de surface des stratifiés, les plaques sont aussi cartographiées avant impact pour bien identifier les défauts initiaux (Figure 6.8). Le critère de qualité est une atténuation du signal inférieure à 16 dB .

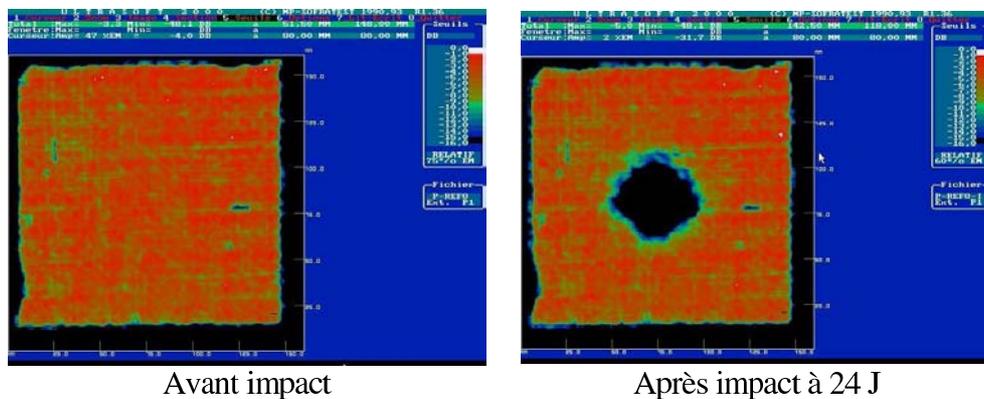


FIG. 6.8 – Exemple de cartographies ultrasoniques obtenues avant et après impact sur plaques stratifiées.

En complément de cette technique, les stratifiés sont découpés suivant la diagonale et reçoivent un pénétrant coloré. Ce dernier est sensible à un éclairage ultraviolet et permet de révéler les zones endommagées dans l'épaisseur du matériau. La combinaison de ces différentes observations procure de bonnes informations sur les mécanismes de délaminage des composites impactés et doit permettre de comparer des résines entre elles.

6.2 Propriétés mécaniques des stratifiés monolithiques

6.2.1 Cisaillement interlaminaire sur empilements

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'essai de flexion trois points avec appuis rapprochés, ou de cisaillement interlaminaire, car il est très utilisé pour caractériser les stratifiés à usage marin. Cet essai permet en effet d'utiliser des éprouvettes qui peuvent être directement prélevées sur des structures réelles afin d'effectuer des contrôles qualité [3]. Cependant, l'état de contrainte généré dans l'éprouvette est complexe et fait intervenir des sollicitations de traction, compression et cisaillement. Les zones situées sous les appuis sont des lieux de concentrations de contraintes, en particulier sous l'appui central. Tous ces facteurs conduisent à un mode de fissuration complexe dans l'éprouvette. Les paramètres qui influencent l'essai sont nombreux : taux de fibres, porosités, séquence de l'empilement, conditions aux limites, ... Par ailleurs, plusieurs auteurs [4, 5] ont montré que cet essai est sensible à la qualité de la liaison fibre/matrice et aux propriétés de la matrice. Les résines polyesters sélectionnées pour les essais sont les suivantes :

- deux résines orthophtaliques (*SO1* et *SO3*),
- deux résines DCPD faible teneur en styrène (*LS2* et *LS3*),
- deux résines DCPD mixtes faible teneur et faible émission de styrène (*LES2* et *LES3*).

Elles sont transformées manuellement par moulage au contact et renforcées par deux types d'empilements différents :

- I : 24 plis de fibres unidirectionnelles (300 g/m²). Après imprégnation, les plis sont compactés à la presse. Le taux de fibres moyen obtenu est de 48 % en volume.
- II : 5 mats (300 g/m²) et 4 tissus équilibrés (taffetas 500 g/m²) en commençant par un pli de mat puis en alternant mat et tissu. Les stratifiés, compactés manuellement, ont un taux volumique de fibres moyen de 26 %. Notons que ce type d'empilement est proche de ceux utilisés par les constructeurs de bateaux de plaisance.

Les contraintes apparentes de cisaillement relevées au cours des essais sont regroupées dans le Tableau 6.1. Les valeurs, comprises entre 20 et 30 MPa, sont caractéristiques de celles habituellement mesurées sur des stratifiés verre/polyester transformés en construction navale de plaisance [6].

Empilement	Résine	Taux volumique de fibres (%)	Contrainte de cisaillement apparente (MPa)
I	SO3	48,5	27 ± 1
	LS3	47,7	33 ± 2
	LES3	50,0	28 ± 3
II	SO1	26,9	21 ± 1
	LS2	25,9	20 ± 1
	LES2	25,2	21 ± 1

TAB. 6.1 – Résultats des essais de cisaillement interlaminaire.

Tout d’abord, on constate que les deux empilements, de nature et de taux de fibres différents, ne donnent pas les mêmes contraintes apparentes de cisaillement. L’empilement I (30 MPa), avec un taux de fibre plus élevé, conduit à des contraintes moyennes de cisaillement supérieures à celles de l’empilement II (20 MPa). L’influence du taux de fibres et de la séquence d’empilement est donc visible. En revanche, la contrainte de cisaillement interlaminaire est très peu sensible à la nature de la résine polyester. Les valeurs des contraintes sont effectivement similaires pour toutes les résines d’un empilement. Pour les matériaux étudiés, l’utilisation de résines polyester fragiles n’influence donc pas la contrainte de cisaillement interlaminaire.

6.2.2 Propriétés en traction d’un stratifié renforcé par des mats

Nous avons choisi d’étudier les propriétés de résines renforcées par des mats de verre car l’objectif n’était pas de caractériser tous les renforts employés en construction navale de plaisance. Les mats sont des renforts très utilisés pour la fabrication des coques de bateaux. Ils permettent effectivement de mouler des surfaces complexes et de monter rapidement en épaisseur (augmentation rapide de la raideur en flexion). Au moulage au contact, ils offrent toutefois des taux de renforcement limités, compris entre 15 et 25 % en volume suivant l’intensité du compactage effectué.

Trois résines polyester sont utilisées : une polyester orthophtalique *SO1* et deux polyesters DCPD, *LS2* et *LES2*. Les taux de renforcement, déterminés par calcination, varient entre 13 et 21 %. Le Tableau 6.2 présente les résultats de traction obtenus.

Résine	Taux volumique de fibres (%)	Module d'élasticité (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
SO1	13,0	6081 ± 208	62 ± 9	1,4 ± 0,2
	16,7	7560 ± 420	97 ± 6	1,6 ± 0,1
	17,8	8270 ± 397	99 ± 4	1,6 ± 0,1
	18,0	8042 ± 533	109 ± 7	1,7 ± 0,1
	21,1	8958 ± 708	110 ± 9	1,6 ± 0,1
LS2	12,9	6349 ± 549	75 ± 7	1,3 ± 0,1
	16,9	7202 ± 543	83 ± 9	1,6 ± 0,2
	17,3	7302 ± 517	75 ± 6	1,1 ± 0,2
	19,0	8171 ± 444	104 ± 9	1,7 ± 0,2
LES2	13,4	6669 ± 586	62 ± 7	1,0 ± 0,1
	14,2	7153 ± 275	71 ± 4	1,2 ± 0,1
	18,2	8111 ± 332	93 ± 9	1,4 ± 0,2
	19,7	8380 ± 634	95 ± 7	1,3 ± 0,1

TAB. 6.2 – Résultats de traction de résines renforcées par des mats de verre.

Les matrices testées ayant des modules d'Young très proches (de l'ordre de 3000 MPa, cf. Chapitre 5), on remarque en premier lieu que le module d'élasticité d'un pli de mat est proportionnel au taux de fibres. Cette évolution est correctement approchée par les expressions de Gay présentées au Chapitre 3. La Figure 6.9 présente le module d'élasticité (expérimental et théorique) d'un pli de mat en fonction du taux volumique de renfort. L'allongement et la contrainte à rupture semblent à leur tour peu influencés par la nature de la résine polyester, les différences relevées provenant de la dispersion des propriétés habituellement observées sur ce type de stratifié [?, 7]. Si la contrainte de rupture est proportionnelle au taux volumique de fibre (Figure 6.10), l'allongement à rupture y est peu sensible. Pour décrire l'évolution de la contrainte de rupture, une loi des mélanges modifiée (cf. Chapitre 3) donne satisfaction en prenant comme contrainte de rupture des fibres de verre $\sigma_f^r = 1,8 \text{ GPa}$. Finalement, l'utilisation de résines polyester limitant les émissions de styrène n'a pas d'influence sur la valeur de la contrainte à rupture en traction d'un pli de mat.

6.2.3 Discussion

Les propriétés mécaniques d'empilements (mat/roving et UD) ont été étudiées en flexion trois points avec appuis rapprochés, cet essai est très utilisé pour effectuer des contrôles qualité en construction navale. Les contraintes de cisaillement interlaminaires obtenues sont influencées par le taux de fibres et la séquence de l'empilement. En revanche, bien que

6.2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES STRATIFIÉS MONOLITHIQUES

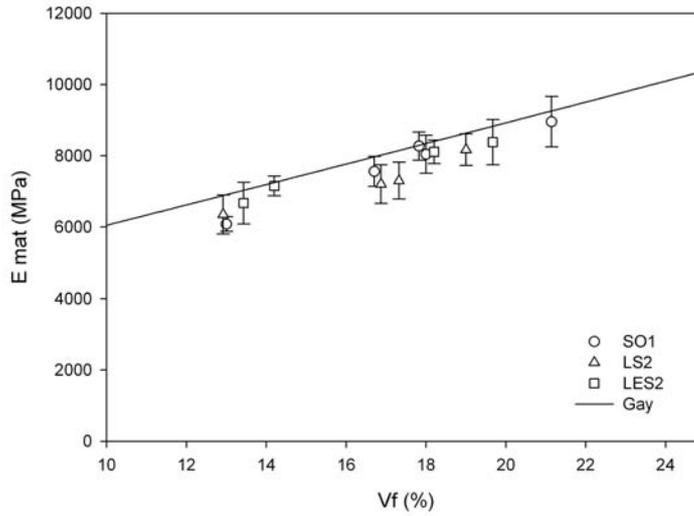


FIG. 6.9 – Module d'élasticité d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.

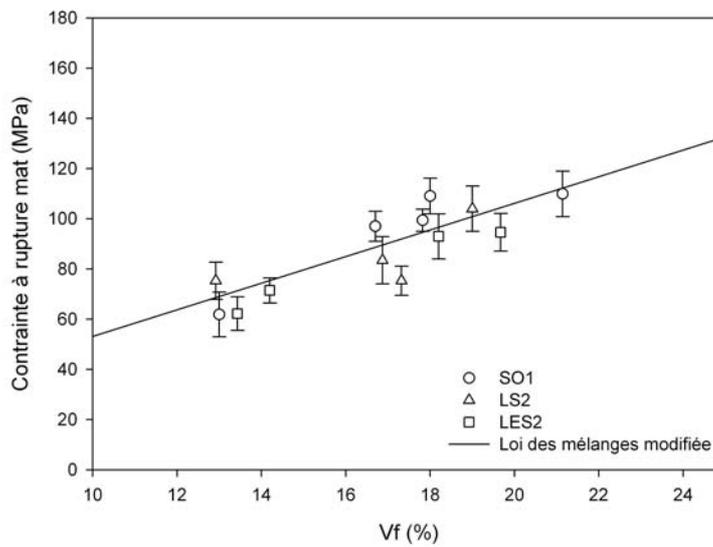


FIG. 6.10 – Contrainte à rupture d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.

les polyesters testées soient de natures différentes, la fragilité de la matrice ne semble pas avoir d'effet sur la résistance au cisaillement interlaminaire. L'essai de flexion trois points avec appuis rapprochés étant influencé par de nombreux paramètres (contraintes et modes de fissurations complexes, propriétés des interfaces, propriétés de la matrice, présence de porosités ...), les résultats sont difficilement exploitables pour quantifier uniquement le rôle joué par la matrice dans un composite.

En complément, des essais de traction ont été effectués sur des résines polyesters renforcées par des mats de verre. Les résultats obtenus confirment l'idée selon laquelle les performances en traction des mats (rigidité et résistance) sont pilotées par celles des fibres au travers le taux de renfort. Autrement dit, la fragilité éventuelle d'une résine polyester DCPD n'aura que peu d'incidence sur les propriétés à rupture d'un pli de mat. Finalement, en utilisant des essais mécaniques classiques, la matrice semble ne remplir que la fonction de liant, les fibres apportant les performances mécaniques du composite. Ceci est assez rassurant pour les utilisateurs et peut expliquer pourquoi peu d'études ont été réalisées précédemment sur les résines limitant les émissions de styrène.

Cependant, la rupture des composites résultant d'un cumul d'endommagement, les résultats obtenus avec ces essais classiques n'offrent qu'une partie de la réponse. En conséquence, nous nous intéressons dans le prochain paragraphe à l'influence de la matrice sur l'endommagement de stratifiés monolithiques.

6.3 Etude de l'endommagement

6.3.1 Endommagement en traction d'un stratifié renforcé par des mats

Lorsque l'on sollicite en traction une résine polyester renforcée de mat de verre, la courbe contraintes / déformations n'est linéaire qu'au début de la sollicitation (Figure 6.11), la non linéarité augmentant avec la croissance des endommagements [8]. La limite de linéarité est souvent considérée comme le seuil d'endommagement, c'est à dire la déformation limite au delà de laquelle s'initient et se développent des discontinuités de manière irréversible.

Plus précisément, des endommagements se développent pour de faibles allongements (fissures dans la matrice, rupture de la liaison interfaciale et déchaussement de fibres) et créent des micro-discontinuités qui influencent le comportement global du matériau et expliquent

la présence d'une non-linéarité. Meraghni et al. [9, 10, 11] ont étudié par émission acoustique le développement chronologique des dommages dans des stratifiés verre/polyester et notent que les premiers endommagements apparaissent dans la matrice (correspondant à la fissuration des mèches orientées transversalement à la direction de sollicitation). Puis, lorsque la déformation augmente, la coalescence des fissures dans la matrice conduit à la décohésion des interfaces. Les ruptures de fibres n'apparaissent qu'au stade final de l'accumulation des dommages. En résumé, la rupture des composites stratifiés résulte d'un cumul d'endommagement.

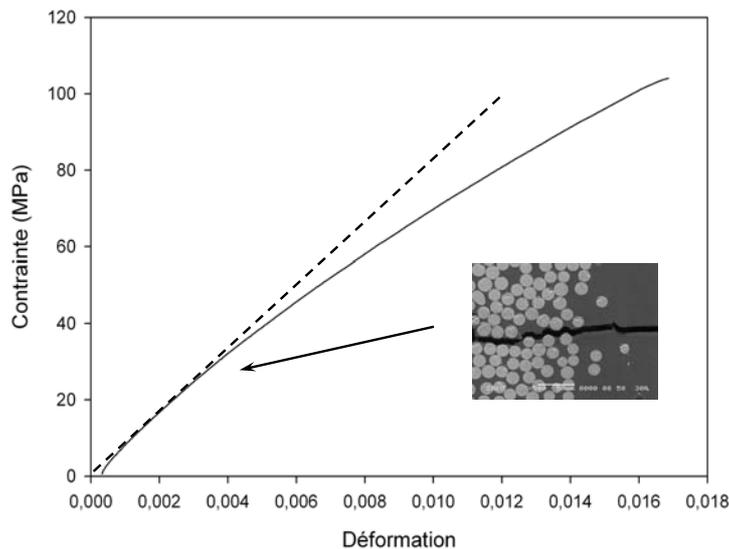


FIG. 6.11 – Courbe de traction d'une résine polyester renforcée de mat de verre.

Des essais de traction couplés à de l'émission acoustique sont réalisés sur trois résines polyester (*SO1*, *LS2*, *LES2*) et une résine vinylester (*SV2*) renforcées de mat de verre. Transformées par moulage au contact, leur taux de renforcement est proche de 18 % en volume. Pour chaque référence de résine, 5 éprouvettes sont testées. L'objectif est de regarder l'influence de la résine sur le début de l'endommagement d'un pli de mat. La difficulté majeure de l'émission acoustique est l'interprétation des signaux en terme de mécanismes d'endommagement et de sa localisation. Dans les composites, qui sont des matériaux anisotropes et hétérogènes, les phénomènes de propagation, de dispersion et de réflexion des ondes acoustiques sont effectivement très complexes. Toutefois, pour des composites renforcés par des mats, Meraghni et Benzeggagh [9] ont montré qu'il est possible d'attribuer

des intervalles d'amplitudes acoustiques à différents mécanismes d'endommagement. La plage d'amplitude entre 40 et 60 dB faisant intervenir l'apparition puis la croissance de microfissurations matricielles. Pour nos essais, nous avons alors fixé arbitrairement le seuil de détection du début de l'endommagement à un niveau de 50 dB. Le Tableau 6.3 regroupe les contraintes et les allongements relevés au seuil d'endommagement de chaque résine.

Résine renforcée par des mats de verre	Taux volumique de fibres (%)	Contrainte au début de l'endommagement (MPa)	Allongement au début de l'endommagement (%)
SO1	17	52 ± 3	0,35 ± 0,02
LS2	19	42 ± 4	0,28 ± 0,02
LES2	18	36 ± 6	0,22 ± 0,03
SV2	18	62 ± 3	0,44 ± 0,01

TAB. 6.3 – Essais de traction couplés à de l'émission acoustique. Contraintes et allongements déterminés au début de l'endommagement de résines polyester et vinylester renforcées de mat de verre.

On observe des différences importantes. Le seuil d'endommagement des polyesters DCPD (*LS2* et *LES2*) intervient pour des contraintes et allongements nettement plus faibles que pour la polyester orthophtalique (*SO1*) et la vinylester (*SV2*). Les écarts moyens minimum sont de 25 % par rapport à la polyester orthophtalique et de 37 % par rapport à la vinylester. Le seuil d'endommagement d'un pli renforcé par du mat de verre est donc influencé par la nature de la résine employée.

6.3.2 Propriétés en traction transverse d'un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles

Afin de compléter les résultats d'endommagement obtenus avec des plis de mat, les propriétés en traction transverse d'un pli renforcé par des fibres unidirectionnelles sont étudiées. La résistance de ce type de composite est faible (inférieure à celle de la matrice) et correspond souvent aux premiers endommagements (rupture du premier pli) d'un empilement [14]. La rupture se produit après initiation et développement d'endommagements dans la

matrice et à l'interface fibre/matrice. Rappelons que la résistance en traction transverse d'un pli UD, étudiée par plusieurs auteurs, est influencée par de nombreux paramètres tels que :

- la déformation à rupture de la matrice [15],
- la qualité de la liaison fibre / matrice [15],
- le pourcentage de fibres [16],
- la température de sollicitation [16],
- la répartition des fibres dans le composite [17] (il existe des zones riches en fibres et d'autres riches en matrice),
- la variation du diamètre des fibres [18],
- les contraintes résiduelles provenant, à la fois de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les fibres de verre et la matrice et du retrait important des résines polyester,
- la présence de défauts comme les porosités qui altèrent les propriétés mécaniques d'un stratifié. L'origine de ces défauts dépend soit des composants et du cycle de cuisson, soit de la méthode d'imprégnation [19].

Tout d'abord, l'influence de la proportion de renfort sur les propriétés en traction transverse d'une résine polyester orthophtalique (*SO1*) est étudiée. Le taux volumique de fibres varie entre 0 % (performance de la résine non renforcée) et 60 % (taux de fibres pouvant être atteint avec des procédés de type infusion). On note l'augmentation du module d'élasticité transverse (mesuré sur une plage de 0 à 0,1 % d'allongement) avec le pourcentage de fibre (Figure 6.12), augmentation qui est bien estimée avec le modèle proposé par Chamis (cf. Chapitre 3). En revanche, l'allongement à rupture diminue lorsque le taux de fibres augmente (Figure 6.13). Le faible allongement à rupture (et donc la faible résistance) en traction transverse d'un UD s'explique par la répartition non homogène des déformations au sein du composite avec des concentrations entre les fibres [21]. En augmentant le taux de fibres, on augmente les concentrations de déformations entre les fibres et la résistance du pli UD diminue. On respecte cet aspect dans la perte de résistance observée expérimentalement.

Dans un deuxième temps, nous avons regardé l'influence de la matrice sur les propriétés transverses d'un pli UD. Comme précédemment, quatre résines sont sélectionnées : trois polyesters (*SO1*, *LS2*, *LES2*) et une vinylester (*SV2*). Les stratifiés, réalisés par moulage au contact, ont des taux de fibres proches de 40 % en volume. Le Tableau 6.4 présente les résultats obtenus :

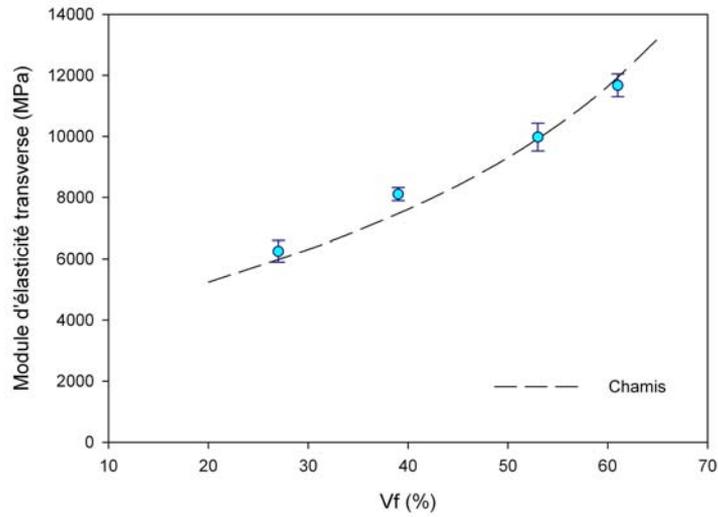


FIG. 6.12 – Evolution du module d'élasticité transverse d'un pli UD en fonction du taux volumique de fibres.

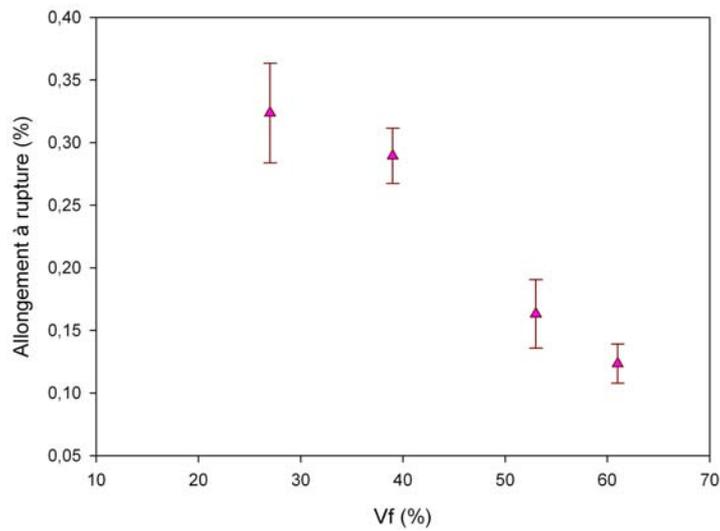


FIG. 6.13 – Allongement à rupture d'un pli UD sollicité en traction transverse en fonction du taux volumique de fibres.

Résine renforcée de fibres unidirectionnelles	Taux volumique de fibres (%)	Module d'élasticité transverse (MPa)	Contrainte à rupture transverse (MPa)	Allongement à rupture transverse (%)
SO1	39	8111 ± 216	22 ± 1	0,32 ± 0,02
LS2	37	7721 ± 442	18 ± 1	0,25 ± 0,01
LES2	38	8471 ± 738	18 ± 1	0,24 ± 0,02
SV2	39	7599 ± 592	29 ± 3	0,43 ± 0,02

TAB. 6.4 – Propriétés de plis UD sollicités en traction transverse.

Les modules d'élasticité transverse des pli UD sont similaires pour toutes les résines. Les modules d'Young des résines étant très proches, la rigidité transverse d'un pli UD est directement dépendante du taux de fibres. Par contre, sa rupture est sensible à la nature de la résine utilisée. Par rapport aux résines standards testées (polyester orthophtalique et vinylester), les polyesters DCPD renforcées de fibres unidirectionnelles conduisent effectivement à des contraintes et allongements à rupture transverses inférieurs. Ces résultats confirment l'idée selon laquelle l'endommagement d'un stratifié dépend de la nature de la résine employée pour sa stratification.

6.3.3 Analyse des résultats et discussion

Des essais de traction sur des résines polyester renforcées par des mats couplés à de l'émission acoustique ainsi que des essais de traction transverse sur des plis UD ont permis d'étudier l'endommagement de stratifiés à usage naval. Nous nous sommes intéressés au seuil d'endommagement et en particulier à l'influence de la matrice sur celui-ci. Pour cela, quatre résines ont été sélectionnées en fonction de leur allongement à rupture (de 0,9 à 3,2 %), les deux polyesters DCPD ayant les allongements à rupture les plus faibles. Le seuil d'endommagement est identifié par le début de l'émission acoustique des plis de mat et par la rupture des plis UD sollicités transversalement. Pour chaque type d'essai, l'allongement est relevé au début de l'endommagement. Le graphe de la Figure 6.14 montre l'évolution de l'allongement au seuil d'endommagement en fonction de l'allongement à rupture de la résine.

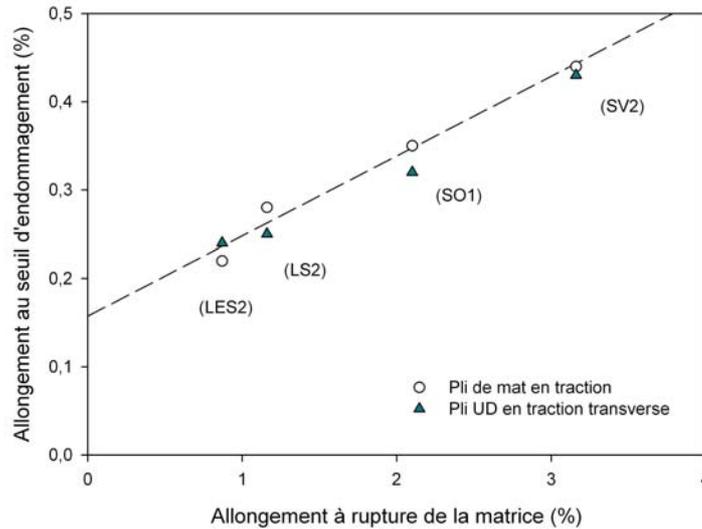


FIG. 6.14 – Allongement au seuil d'endommagement d'un stratifié en fonction de l'allongement à rupture de la matrice.

Les résultats obtenus illustrent que le début d'endommagement d'un stratifié est fonction de la nature de la résine utilisée au travers son allongement à rupture. Plus la résine est fragile et plus le début d'endommagement est précoce, ce qui pénalise les résines polyester DCPD. Pour nos essais, en faisant l'hypothèse d'une relation linéaire, l'allongement au seuil d'endommagement A_{endo} s'exprime en fonction de l'allongement à rupture de la matrice A_m^r par la relation :

$$A_{endo} = 0,09A_m^r + 0,16 \quad (6.10)$$

Une coque de bateau de plaisance est généralement constituée de plis renforcés par une alternance de mats et de tissus, il s'agit donc de composites au caractère anisotrope peu marqué. La notion de déformations ou d'allongements admissibles peut être alors utilisée pour étudier les panneaux de coque après homogénéisation. Il est aussi possible d'étudier l'empilement pli par pli à l'aide d'un critère formulé en terme de déformation. Raisonner en terme de déformations (ou allongements) offrent des avantages non négligeables. Par exemple, la possibilité de définir des déformations admissibles qui sont fonction des déformations des fibres ou de la matrice et d'utiliser des jauges qui permettent une mesure directe des déformations. Différents auteurs proposent des allongements admissibles pour les stratifiés verre/polyester. Ils sont regroupés dans le Tableau 6.5. Pour la polyester or-

thophtalique standard testée (SO1) nous trouvons un allongement admissible du composite de 0,35 % ce qui est proche des valeurs de la littérature. En dessous de cet allongement, des microfissurations existent mais elles peuvent être considérées comme non critiques à ce stade.

Référence	Allongement admissible
Norme NF T 57 900 [REF NFT 57 900 87]	0,20 %
Manera [Manera 88]	0,20 à 0,25 %
Mayer [Mayer 93]	0,30 %
Smith [Smith 90]	$0,2 A_m^r$ à $0,3 A_m^r$
Résultats de la présente étude	$A_{\text{endo}} = 0,09 A_m^r + 1,6$

TAB. 6.5 – Allongements admissibles proposés pour les composites verre/polyester.

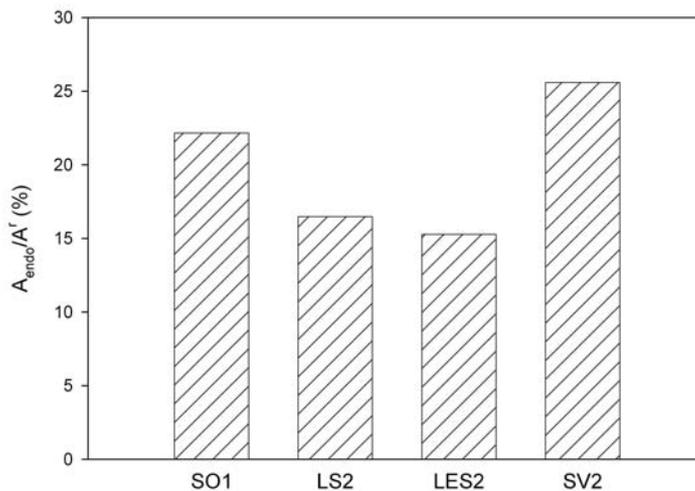


FIG. 6.15 – Influence de la matrice sur le rapport allongement au début d'endommagement sur allongement à rupture d'un stratifié.

Enfin, le rapport de l'allongement au seuil d'endommagement A_{endo} sur l'allongement à rupture A^r d'un stratifié dépend aussi clairement des propriétés de la matrice et évolue de 15 à 26 % pour les essais réalisés (Figure 6.15). Cela nous permet d'introduire la notion de coefficient de sécurité. Exprimé en allongement admissible, les coefficients de sécurité déterminés à partir du seuil d'endommagement sont de 4 pour une polyester orthophtalique standard et atteignent 6 pour des polyesters limitant les émissions de styrène.

6.4 Tolérance aux dommages

6.4.1 Tenacité interlaminaire de résines polyester renforcées de fibres unidirectionnelles

6.4.1.1 Influence de la nature de la résine polyester

Trois résines polyester ont été sélectionnées pour étudier l'influence de la matrice sur la tenacité interlaminaire de stratifiés renforcés par des fibres unidirectionnelles. Ce sont : une polyester orthophtalique standard (*SO3*), une polyester DCPD faible teneur en styrène (*LS3*) et une polyester DCPD mixte (faible teneur et faible émission) de nouvelle génération qui présente une très faible teneur en styrène (*LES3*). Cinq éprouvettes sont testées par référence de résine. Le taux de fibre moyen des stratifiés est de 49 % en volume. Notons que les fibres unidirectionnelles associée à une épaisseur suffisante confèrent une rigidité importante aux bras de l'éprouvette et permettent de limiter les phénomènes de grands déplacements géométriques. Dans ces conditions, l'hypothèse de petits déplacements de la RDM est respectée et il n'est pas nécessaire d'introduire de facteur correctif pour le calcul de la complaisance.

D'une manière générale, nous observons que la fissure s'initie naturellement et se propage de façon régulière sauf pour la référence *LES3* pour laquelle la propagation de la fissuration est très instable. Les énergies critiques de déformation G_{1c} , déterminées à l'amorçage de la fissuration, sont regroupées dans le Tableau 6.6.

Résine renforcée de fibres unidirectionnelles	h (mm)	G_{1c} (J/m ²)
SO3	6,0 ± 0,3	81 ± 17
LS3	5,7 ± 0,3	89 ± 3
LES3	5,6 ± 0,1	112 ± 48

TAB. 6.6 – G_{1c} de résines renforcées de fibres unidirectionnelles.

Les valeurs obtenues, de l'ordre de 90 J/m² en moyenne, sont représentatives de ce type de composite UD de verre/ résine polyester et proches de celles de la littérature [2][Ref Compston un peu + élevées]. Aux vues des dispersions et des variations d'épaisseurs des éprouvettes, peu de différences sont observées entre les résines. L'utilisation de polyesters DCPD ne semble donc pas affecter le G_{1c} d'un stratifié renforcé de fibres unidirectionnelles.

Pour analyser les essais DCB lors de la propagation de fissure, il est courant de tracer l'évolution de l'énergie de déformation G_{1p} en fonction de la longueur a de fissure. La Figure 6.16 présente les courbes obtenues pour les polyesters étudiées. On constate des différences importantes entre les résines. Contrairement aux deux références *SO3* et *LS3* pour lesquelles on observe une évolution progressive de la fissuration, la polyester *LES3* conduit à une progression chaotique de la fissure qui se résume en quelques sauts imprévisibles au cours des essais. Cette caractéristique est pénalisante car le stratifié réalisé avec cette résine n'est pas capable de stabiliser la propagation d'une fissure en mode I. Par ailleurs, les polyesters *SO3* et *LS3* présentent des allures de courbes similaires. Elles sont bi-linéaires avec une première partie correspondant à la croissance de la fissure puis une deuxième qui traduit sa stabilisation. Cependant, dans la deuxième partie des courbes, on constate que l'énergie de déformation continue à croître légèrement. Cela laisse supposer la présence de ponts de fibres qui sont des phénomènes coûteux en énergie et courants avec des renforts unidirectionnels. Cette tendance est surtout visible pour la polyester orthophtalique *SO3* qui présente en outre des valeurs de G_{1p} quasiment deux fois plus importantes que la polyester DCPD *LS3* (respectivement 900 contre 500 J/m²). En terme de propagation de fissure, les deux polyesters DCPD, *LS3* et *LES3*, présentent donc des performances nettement moins bonnes que la polyester standard *SO3*.

L'essai normalisé DCB utilise uniquement les valeurs de l'énergie critique de déformation à l'amorçage car plusieurs auteurs [23, 24, 25] ont mis en évidence l'influence de la raideur de l'éprouvette sur les valeurs obtenues en propagation. Pour un même matériau, plus la raideur de l'éprouvette augmente et plus le G_{1p} est important. Les valeurs de G_{1p} ne sont donc pas intrinsèques mais dépendent de l'ouverture des bras. Dans notre étude, la raideur des éprouvettes des matériaux testés est identique avec des épaisseurs et des taux de fibres similaires. En faisant l'hypothèse que la géométrie de la zone interlaminaire est équivalente pour les trois stratifiés, la comparaison des résultats met donc en évidence une vraie différence de comportement. Les faciès de rupture de la Figure 6.17 illustrent ces différences. Les références *SO3* et *LS3* présentent le même type de faciès avec de nombreux ponts de fibres. Cela contraste avec le faciès lisse (très peu de ponts de fibres) de la polyester DCPD nouvelle génération *LES3*. La présence de ponts de fibres traduit une zone de propagation multi-sites caractérisée par beaucoup d'amorçages de fissures. A l'inverse, lorsque l'on observe peu ou pas de ponts de fibres la fissure s'est propagée dans la matrice entre deux plis.

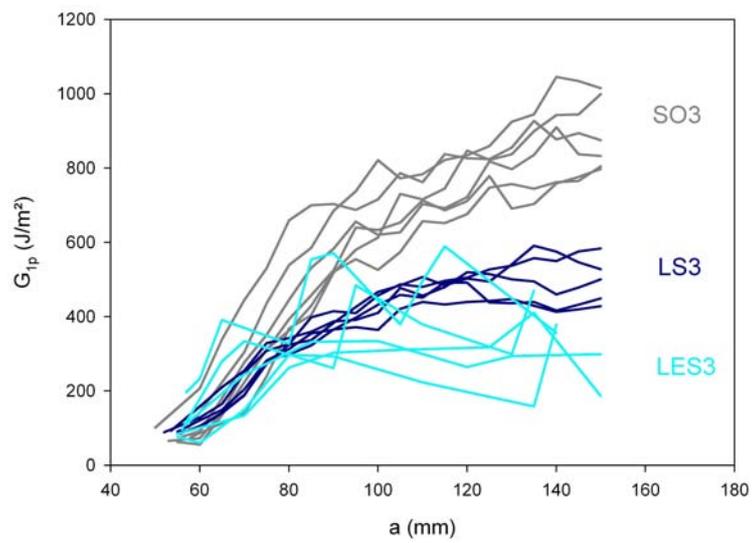


FIG. 6.16 – Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure.

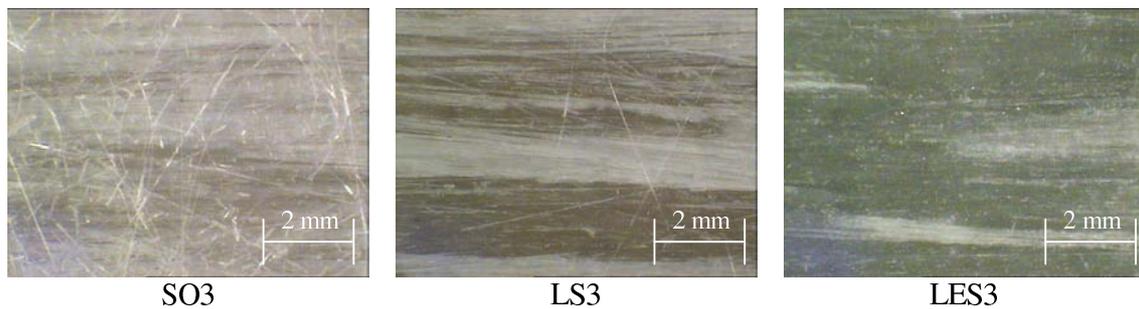


FIG. 6.17 – Faciès de rupture en mode I.

Dans la création des ponts de fibres les différents mécanismes qui interviennent sont la fissuration de la matrice, la décohésion de la liaison fibre / matrice et finalement la rupture de fibres. Si la matrice présente une ductilité suffisante, le point faible est la liaison fibre / matrice situé dans la zone de concentrations de déformations en front d'entaille (Figure 6.18). Dans ce cas, plusieurs sites d'endommagements vont se développer avec des décollements aux interfaces qui vont privilégier à terme la formation de ponts de fibres. Ce phénomène est très coûteux en énergie et peut se traduire sur les courbes par une augmentation du G_{1p} . En revanche, en présence d'une matrice fragile la fissure va se propager préférentiellement dans cette zone de faible cohésion et va limiter la présence de ponts de fibres. Cela peut se traduire par une propagation très instable de la fissure et par des énergies de fissuration beaucoup plus faibles. C'est ce qui est observé avec la référence *LES3*, polyester DCPD à très faible teneur en styrène, qui présente une très grande fragilité avec un allongement à rupture en traction de 0,8 %. Ce type de comportement instable a déjà été relevé sur des résines époxy par Yamini et al. [26] pour des températures élevées et de faibles vitesses de sollicitations.

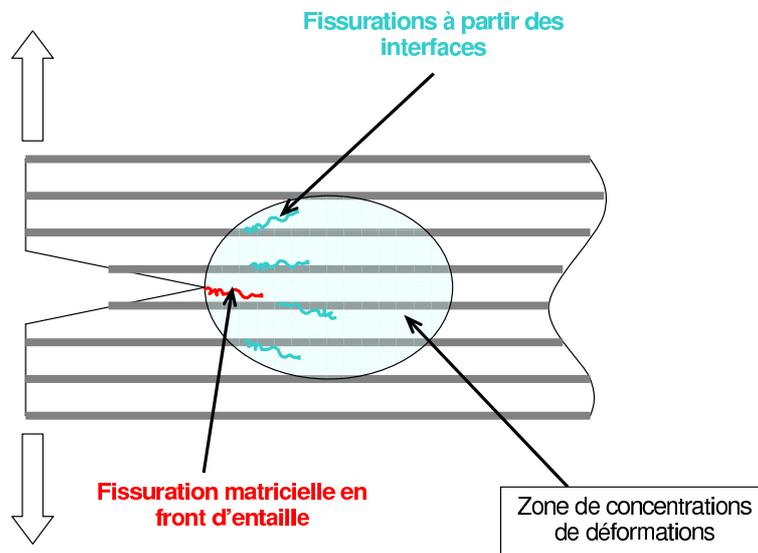


FIG. 6.18 – Tenacité interlaminaire en mode I d'un composite UD. Schéma de la fissuration en front d'entaille.

6.4.1.2 Influence de la thixotropie

Généralement, les résines commerciales, comme celles qui sont utilisées pour cette étude, présentent toutes des charges thixotropes dans des proportions inférieures au pourcent.

Ces charges permettent d'ajuster la viscosité de la résine afin de rendre plus commode l'imprégnation des renforts sur des surfaces inclinés. On peut penser que la thixotropie, qui est un paramètre de formulation des résines, peut avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques des stratifiés et en particulier sur la tenacité interlaminaire. Afin d'en évaluer l'importance, les propriétés mécaniques d'une résine polyester standard (SO4) sont étudiées en faisant varier la teneur en agents thixotropes. Cette résine, fournie par Cray Valley, fait intervenir des charges thixotropes à base de silice et se décline en trois lots comprenant : 0, 0,5 et 1,0 % en masse de charges.

Tout d'abord, les résines non renforcées sont testées en traction. Les résultats, présentés dans le Tableau 6.7, montrent que la teneur en agents thixotropes semble influencer les propriétés en traction de la polyester orthophtalique standard. Par rapport à la résine non chargée, une diminution des propriétés à rupture (contrainte et l'allongement) ainsi qu'une augmentation du module d'Young sont observées. Les valeurs sont toutefois dispersées et doivent de ce fait être utilisées avec prudence. Contrairement aux résines transformées précédemment, les trois résines SO4 conduisent à l'inclusion de nombreuses porosités. Cet effet est d'autant plus marquant que la thixotropie est importante et peut expliquer ces dispersions.

Résine thixotropée	Module d'élasticité (MPa)	Contrainte de rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
SO3 (0 %)	3751 ± 48	41 ± 19	1,3 ± 0,7
SO3 (0,5 %)	4119 ± 134	31 ± 6	0,8 ± 0,2
SO3 (1,0 %)	4245 ± 105	28 ± 5	0,7 ± 0,2

TAB. 6.7 – Propriétés en traction d'une polyester orthophtalique thixotropée.

Des essais DCB sont ensuite réalisés sur les résines renforcées de fibres unidirectionnelles de verre. Les stratifiés ont des taux moyens de renfort de l'ordre de 43 % en volume. Le Tableau 6.8 regroupe les valeurs du taux critique de restitution d'énergie obtenues. En introduisant des charges thixotropes dans la résine, on observe une baisse du G_{1c} . Lors de la propagation, si on regarde l'évolution de la longueur de fissure en fonction de l'énergie de déformation G_{1p} (Figure 6.19), cette tendance se confirme : la valeur moyenne du G_{1p} passant de 900 à 700 J/m² en introduisant 1 % de charges (- 25 %). La présence d'agents thixotropes fait donc chuter la tenacité interlaminaire d'une polyester orthophtalique renforcée par des fibres unidirectionnelles.

Résine thixotropée renforcée de fibres unidirectionnelles	Epaisseur (mm)	G_{1c} (J/m ²)
SO1 (0 %)	6,9 ± 0,2	148 ± 25
SO1 (0,5 %)	6,5 ± 0,2	77 ± 13
SO1 (1,0 %)	6,1 ± 0,4	72 ± 18

TAB. 6.8 – Influence de la thixotropie sur l'énergie critique de déformation G_{1c} d'une polyester renforcée de fibres unidirectionnelles.

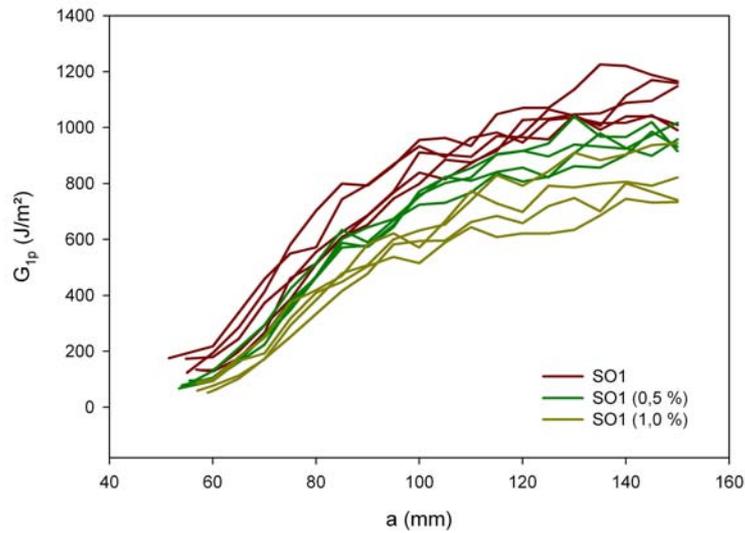


FIG. 6.19 – Polyester orthophtalique thixotropée. Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure d'un composite UD.

Pour des raisons de mise en oeuvre, les formulations de résines commerciales présentent en très grande majorité des charges thixotropes. Les essais réalisés ont montré que l'ajout de telles charges peut avoir de l'influence sur les propriétés en traction des résines polyesters orthophtaliques et sur la tenacité interlaminaire de composites UD de verre / résine polyester. La perte de propriétés est toutefois modérée et ne remet pas en cause la validité des résultats obtenus précédemment avec des résines thixotropées.

6.4.2 Résistance à l'impact

Pour qualifier la résistance au délaminage des stratifiés monolithiques, des essais matériaux existent : DCB (mode I), ENF (mode II) et MMB (mode I et mode II). Ils privilégient des modes de sollicitations purs et des renforts uniques (UD, tissus, ...) afin d'identifier et de comprendre les mécanismes de fissuration des matériaux (éventuellement à diverses vitesses de sollicitation). Par contre, ce qui compte pour des stratifiés monolithiques réels c'est plutôt la résistance à l'impact et le vrai test est un essai de choc.

En complément des essais de tenacité interlaminaire en mode I, des essais de choc ont été réalisés sur deux résines polyester : une polyester orthophtalique standard (*SO3*) à une polyester DCPD de nouvelle génération à très faible teneur en styrène (*LES3*). Mises en oeuvre par moulage au contact, elles sont renforcées par 5 plis de rovimat ce qui permet d'obtenir des stratifiés proches de ceux transformés par les constructeurs de bateaux de plaisance. Les taux de fibres moyens obtenus sont compris entre 28 et 30 % en volume. Sept hauteurs de chute ont été utilisées pour impacter les plaques (200 à 1900 mm), les énergies correspondantes variant de 3 à 30 J. Au moment du choc, l'accéléromètre placé dans l'impacteur donne accès à deux informations : le temps d'impact (ms) et le gain du signal (mv) qui permet de déterminer une accélération γ . En prenant en compte la masse m du projectile, l'effort d'impact F est calculé avec la relation classique : $F = m\gamma$. Suite au contrôle ultrason des échantillons, la mesure de la surface projetée des zones délaminées est effectuée avec une méthode de pesée. Elle consiste à imprimer l'image d'un cliché ultrasonore à l'échelle 1 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 projetée de la surface endommagée est obtenue en effectuant le rapport : masse de papier de la zone délaminée / masse surfacique du papier. Le Tableau 6.9 regroupe les résultats obtenus.

En analysant les données de l'accéléromètre, on constate en premier lieu que les valeurs

de temps d'impact sont similaires (entre 4 et 4,5 ms en moyenne) quelle que soit la résine et la hauteur de chute. De plus, les efforts d'impact, proportionnels à la hauteur de chute, sont comparables pour les deux résines. Les plaques sont donc soumises au même type de sollicitation dynamique pour tous les essais et les résines peuvent être comparées entre elles. Les résultats obtenus à partir des clichés ultrasons montrent des différences notables, la référence *LES3* conduisant à des surfaces délaminées projetées plus importantes que la référence *SO3*. La Figure 6.20 présente l'évolution des surfaces délaminées projetées en fonction de l'énergie d'impact. Deux parties se distinguent sur les courbes : un domaine d'amorçage de fissure où la surface délaminée projetée croît rapidement en fonction de l'énergie d'impact jusqu'à une valeur d'environ 8 J puis un domaine de propagation de fissure après 8 J. Dans le domaine de propagation, les surfaces délaminées projetées évoluent de manière linéaire par rapport à l'énergie d'impact. Pour la référence *LES3*, une pente plus importante traduit une évolution plus rapide de l'endommagement que la référence *SO1*.

Pour illustrer les résultats obtenus, la Figure 6.21 présente des photographies des zones endommagées après un impact de 16 J pour les deux résines. En vue de dessus, les photographies et les cartographies US montrent que la référence *LES3* conduit à des zones endommagées plus importantes que la référence *SO3*. Par ailleurs, les photographies prises dans l'épaisseur des éprouvettes révèlent la grande complexité des mécanismes d'endommagement des stratifiés renforcés par des rovimats. Les formes des zones endommagées obtenues avec les deux résines sont toutefois différentes. La résine *SO3* conduit à une zone endommagée en forme de tronc cône, la base du cône se trouvant du côté non impacté de la plaque. On observe aussi la présence d'une zone centrale quasi-saine à la verticale du contact projectile/plaque qui traverse l'épaisseur de la plaque. Les endommagements sont multiples avec des délaminages et des fissures transverses intralaminaires importantes. Par contre, la zone endommagée de la résine *LES3* présente une forme elliptique centrale. Les endommagements se caractérisent par des délaminages et peu de fissures transverses. Globalement, le délaminage se révèle être le type d'endommagement principal pour les deux résines. Il se produit essentiellement en mode II (cisaillement).

Les photos de l'endommagement des stratifiés dans l'épaisseur sont intéressantes car elles permettent, en mesurant les tailles des délaminages, d'évaluer une surface délaminée cumulée pour chaque matériau. Cette mesure, réalisée pour une énergie d'impact de 16 J, donne des surfaces délaminées cumulées de 1950 mm² pour la résine *SO3* et de 3100 mm² pour la résine *LES3*. Soit environ trois fois plus que les surfaces délaminées projetées.

CHAPITRE 6. ESSAIS À COURT TERME SUR COMPOSITES MONOLITHIQUES -
INFLUENCE DE LA MATRICE.

Hauteur de chute (mm)	Energie (J)	Temps d'impact (ms)		Effort d'impact (N)		Aire délaminee (mm ²)	
		SO3	LS3	SO3	LS3	SO3	LS3
200	3,2	4,4	4,5	332	281	33	65
300	4,7	3,8	5,3	489	400	72	88
500	7,9	3,9	4,6	706	527	528	371
750	11,8	4,3	4,9	744	694	614	916
1000	15,8	4,1	4,4	943	831	618	988
1500	23,7	4,7	4,4	1108	1106	995	1322
1900	30,0	4,5	4,3	1360	1297	1178	1822

TAB. 6.9 – Résultats des essais d'impact.

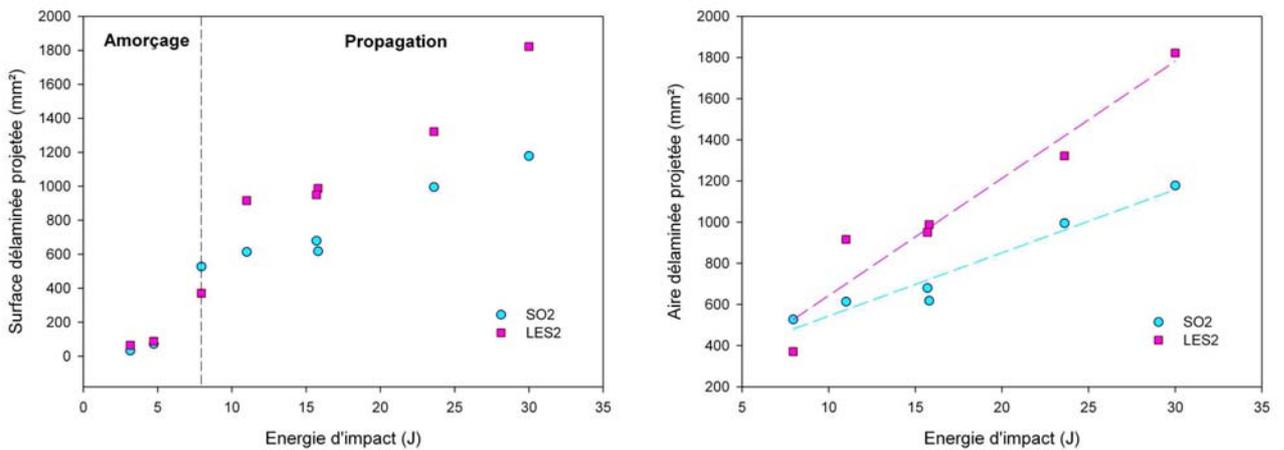


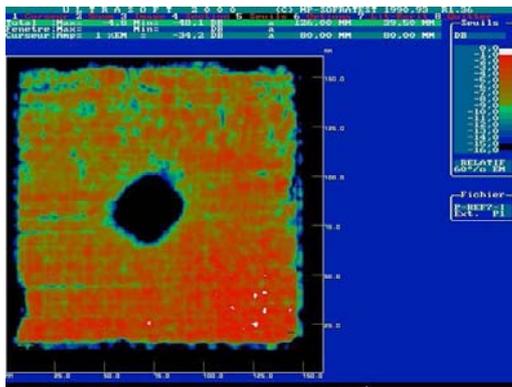
FIG. 6.20 – Evolution des surfaces délaminee projetées en fonction de l'énergie d'impact.



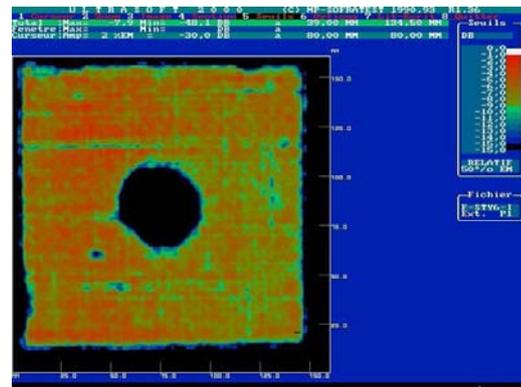
SO1 – Impactée 16 J



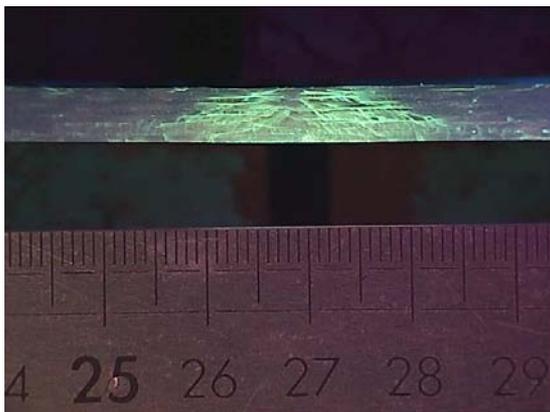
LES3 – Impactée 16 J



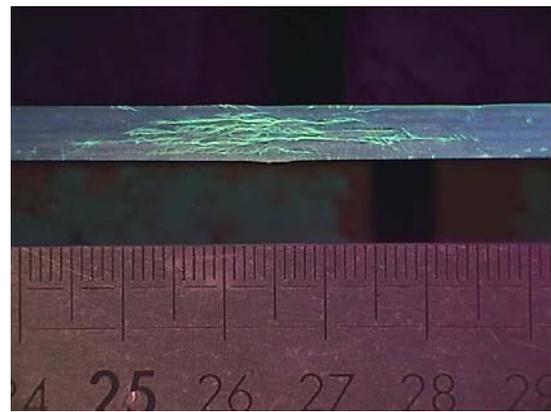
SO1 – Scan US



LES3 – Scan US



SO1 – Endommagement dans l'épaisseur



LES3 – Endommagement dans l'épaisseur

FIG. 6.21 – Observation des endommagements des stratifiés impactés à 16 J.

6.4.3 Bilan

L'étude consacrées aux propriétés mécaniques de stratifiés monolithiques transformés à partir de résines commerciales conduisent aux conclusions suivantes :

a) L'utilisation d'essais classiques de caractérisation (cisaillement interlaminaire, traction) ne permet pas de mettre en évidence l'influence de la matrice sur les propriétés à rupture d'un stratifié verre/polyester.

b) La rupture des composites n'est pas instantanée mais est l'aboutissement d'un cumul d'endommagements. Pour des sollicitations quasi-statiques, cette notion d'endommagement est quantifiable à l'aide d'essais de traction transverse sur plis UD et en utilisant, par exemple, des essais de traction couplés à de l'émission acoustique. Les résultats obtenus montrent que le début de l'endommagement des stratifiés verre/polyester est fortement influencé par la nature de la matrice. Les résines polyester formulées pour limiter les émissions de styrène, qui présentent de faibles allongements à rupture, conduisent à un développement précoce d'endommagements dans le stratifié. Augmenter l'allongement à rupture d'une matrice permet de retarder le début de l'endommagement.

c) La rupture des composites, matériaux hétérogènes, est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs mécanismes d'endommagements et des délaminages. Des essais DCB sur composites UD ont permis de mesurer la tenacité interlaminaire en mode I de stratifiés verre/polyester. Durant la phase de propagation, la fragilité de la résine est un paramètre qui influence de manière conséquente le taux de restitution d'énergie G_{1p} . Par rapport aux polyesters standard, les résines limitant les émissions de styrène conduisent à des performances nettement moins bonnes en terme de propagation de fissure en mode I et parfois, pour des résines très fragiles, à de fortes instabilités de fissuration. Par ailleurs, pour des raisons de mise en oeuvre, les résines commerciales sont en très grande majorité thixotropées. L'ajout de charges thixotropes influence modérément la tenacité interlaminaire de polyesters renforcées de fibres unidirectionnelles et ne remet pas en cause les résultats précédents montrant les conséquences de la fragilité de la résine.

d) Afin de se rapprocher des sollicitations réellement subies par les composites à usage naval, des essais de choc ont été réalisés sur un empilement représentatif de ceux rencontrés sur les bateaux de plaisance. La nature des dommages observés après impact montre la très grande complexité des mécanismes de rupture au sein des stratifiés renforcé à la fois par des tissus et des mats de verre. Par ailleurs, les surfaces endommagées (projetées et cumulées), mesurées pour différentes énergies d'impact, dépendent de la nature de la résine

polyester employée. Des résines fragiles conduisent en effet à des surfaces délaminées plus importantes traduisant un moins bon comportement au choc par rapport aux polyesters standard. L'utilisation de résines limitant les émissions de styrène présentant de faibles allongements n'est donc pas sans conséquences sur les mécanismes de rupture au sein des stratifiés verre/polyester à usage marin.

Bibliographie

- [1] J.P. Berry, "Determination of fracture surface energies by the cleavage technique", *Journal of Applied Physics*, 34, 1963.
- [2] R.G. Liptal, "Acoustic emission from composite materials", *Composite Material Testing and Design*, ASTM STP 497.285, 1973.
- [3] F. Roselli and M.H. Santare, "Comparison of the short beam shear (SBS) and interlaminar shear device (ISD) tests", *Composite Part A*, 28A, 587-594, 1997.
- [4] F. Hoecker, K. Friedrich, H. Blumberg, J. Karger-Kocsis, "Effects of fiber / matrix adhesion on off-axis mechanical response in carbone-fibre / epoxy-resin composites", *Composites Science and Technology*, 54, 317-327, 1995.
- [5] P. Herrera-Franco, W.L. Wu, M. Madhukar, L.T. Dzral, "Contemporary methods for measurement of fibre-matrix interfacial shear strength", 46th Annual Conference, Composite Institute, The society of the Plastics Industry, 1991.
- [6] Projet National Composites Navals, Bureau Veritas, Ministère de l'Industrie - Convention N° 89.2.90.1016, 1993.
- [7] P. Casari, "Analyse de la variabilité du comportement de stratifiés à usage marin : approche probabilisée à l'échelle du pli", Thèse de Doctorat, ENS Cachan, 1997.
- [8] J. Fitoussi, G. Guo, D. Baptiste, "A statistical micromechanical model of anisotropic damage for SMC composites", *Composites Science and Technology*, 58, 759-763, 1998.
- [9] F. Meraghni and M.L. Benzeggagh, "Micromechanical modelling of matrix degradation in randomly oriented discontinuous-fibre composites", *Composites Science and Technology*, 55, 171-186, 1995.
- [10] F. Meraghni, C.J. Blakerman, M.L. Benzeggagh, "Effects of interfacial decohesion on stiffness reduction in random discontinuous-fibre composite containing matrix microcracks", *Composites Science and Technology*, 56, 541-555, 1996.

-
- [11] F. Meraghni, F. Desmuraux, M.L. Benzeggagh, "Implementation of a constitutive micro-mechanical model for damage analysis in glass mat reinforced composite structures", *Composites Science and Technology*, 62, 2087-2097, 2002.
- [12] M.R. Piggott, "Load bearing fibre composites", Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [13] M.R. Piggott, "How the interface controls the properties of fibre composites", "Progress in Science and Engineering of Composites, ICCM 4, Tokyo 1982.
- [14] R.F. Gibson, "Principle of composites material mechanics", Mc Graw-Hill International (ed.), New York, 1994.
- [15] K. Benzarti, L. Cangemi, F. Dal Maso, "Transverse properties of unidirectional glass/epoxy composites : influence of fibre surface treatments", *Composite part A*, 2001.
- [16] J.M.M. De Kok and H.E.H. Meijer, "Deformation, yield and fracture of unidirectional composites in transverse loading. 1. Influence of volume fraction and test-temperature", *Composite part A*, 1999.
- [17] L. Zhang, L.J. Ernst, H.R. Brouwer, "Transverse behaviour of unidirectionnal composite (glass fibre reinforced unsaturated polyester). Part I. Influence of fibre packing geometry." *Mechanics of materials*, 27, 13-26, 1998.
- [18] A.A. Gusen, P.J. Hine, I.M. Ward, "Fibre packing and elastic properties of transversaly random unidirectional glass / epoxy composite", *Composites Science and Technology*, 60, 535-541, 2000.
- [19] C. Baley, "Coefficient de sécurité dans les structures en matériaux composites utilisés en construction navale et dans l'industrie", *MMT*, Vol1, 1993.
- [20] C.S. Smith, "Design of Marine Structures in Composite Materials", Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [21] J.A. Kies, "Maximum strains in the resin of fibre glass composites", US Naval Research Laboratory, Report N°5752, 1962.
- [22] P. Compston, P.Y.B. Jar, P. Davies, "Matric effect on static and dynamic interlaminar fracture toughness of glass-fibre marine composites", *Composites Part B*, 29B, 505-516, 1998.
- [23] P. Davies, W. Cantwell, C. Moulin, H. H. Kausch, "A study of the delamination resistance of IM6/PEEK composites", *Composites Science and Technology*, 36, 153-166, 1989.
- [24] A. J. Russel and K. N. Street, *Proc. ICCM4*, Tokyo, 279, 1982.

- [25] Y. J. Prel, P. Davies, M. L. Benzeggah, F.X de Charentenay, "Mode I and mode II delamination of thermosetting and thermoplastic composites", 2nd ASTM Symposium on Fatigue and Fracture, Cincinnati, 1987, ed. P.A. Lagace, ASTM STP 1012, 69-251, 1989.
- [26] S. Yamini and R. J. Young, "Stability of crack propagation in epoxy resins", *Polymer*, Vol. 18, 1075-1080, 1977.

Chapitre 7

Influence de l'environnement marin

Les matériaux transformés en construction navale vont évoluer au cours de leur vie dans un environnement particulièrement agressif combinant les effets des sollicitations mécaniques, de l'eau de mer, de la température, des rayonnements UV, ... Dans ce Chapitre, nous nous intéressons à mesurer les effets de deux paramètres sur les propriétés des composites verre/polyester : la température et le vieillissement en eau de mer.

7.1 Matériaux et techniques expérimentales

7.1.1 Résines et stratifiés mis en oeuvre

Quatre résines ont été sélectionnées pour l'étude de durabilité : une polyester orthophtalique standard (*SO1*), une polyester DCPD faible teneur en styrène (*LS2*), une polyester DCPD mixte faible teneur et faible émission de styrène (*LES2*) et une vinylester (*SV2*). Pour les essais sur composites, ces résines sont renforcées par 5 plis de mat (Vetrotex M123, 300 g/m²) et 4 plis de tissu équilibré (taffetas, 500 g/m²) de verre en commençant par un pli de mat puis en alternant mats et tissus. La stratification est effectuée par moulage au contact et les taux volumiques de renforts moyens obtenus par compactage manuel sont de : 21 % pour *SO1*, 22 % pour *LS2*, 20 % pour *LES2* et 22 % pour *SV2*. Pour les essais en température, la polyester *SO1* est employée. Renforcée, elle fait intervenir deux empilements différents : 6 plis de tissus équilibrés de verre (taffetas 500 g/m²) et 5 plis de mèches unidirectionnelles (Cotech 300 g/m² - Sicomin). Ils sont transformés par moulage au contact avec compactage manuel et leurs taux volumiques de fibres sont respectivement de 32 % et 28 %.

Comme pour les essais précédents, les résines, seules ou renforcées, sont transformées à température ambiante et catalysées avec du P MEC (1 à 1,5 % en masse). Un cycle de polymérisation de 24 heures à température ambiante suivi d'une post cuisson de 16 heures à 40°C est utilisé afin d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré sur des pièces réelles.

7.1.2 Essais mécaniques

7.1.2.1 A température ambiante

Traction sur résines

Les propriétés mécaniques en traction des résines non renforcées sont mesurées à partir d'éprouvettes en forme d'haltères usinées dans des plaques obtenues par coulée. Les recommandations de la norme ISO 527 sont utilisées avec notamment une vitesse de charge de 2 mm/min. Les essais sont réalisés sur une machine de traction Instron 4505 UTM (Universal Testing Machine) et les déplacements sont mesurés à l'aide d'un extensomètre Instron 2620-602 de longueur entre couteaux de 25 mm.

Flexion trois points sur stratifiés

L'essai de flexion trois points a été retenu pour l'étude de vieillissement en eau de mer sur composites. Cet essai est facile à mettre en oeuvre et se rapproche des sollicitations que rencontrent les panneaux de bordé des bateaux de plaisance. Les éprouvettes parallélépipédiques ont une épaisseur h et une largeur b . Les conditions d'essai respectent les spécifications de la norme NF T 57 105 avec une vitesse de charge de 2 mm/min et une distance l entre appuis de 16 fois l'épaisseur. Cet essai donne accès à un module d'élasticité apparent et à une contrainte apparente de rupture en flexion. Le module d'élasticité de flexion E_f , obtenu à partir de la pente a des courbes efforts / déplacements relevées au cours des essais, s'exprime par :

$$E_f = \frac{al^3}{4bh^3} \quad (7.1)$$

En utilisant l'effort maximal F_{max} de chaque essai, les contraintes apparentes de rupture en flexion des éprouvettes σ_f sont calculées à l'aide de la relation :

$$\sigma_f = \frac{3lF_{max}}{2bh^2} \quad (7.2)$$

7.1.2.2 En température

Les essais mécaniques quasi-statiques de traction et de flexion sont réalisés sur une machine de traction MTS Synergie RT 1000 munie d'une enceinte climatique permettant de réguler la température de travail avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Les éprouvettes à tester sont placées dans l'enceinte avant les mesures afin de les amener à la température désirée. Le contrôle de la température locale des éprouvettes est effectué à l'aide d'un thermocouple. Pour les essais de traction, un extensomètre Hansfield HSC permet de mesurer précisément les déplacements des éprouvettes en température.

Essais sur résines seules

La référence SO1 est testée en traction (Norme ISO 527) et sa tenacité est mesurée par des essais de flexion trois points sur éprouvettes entaillées (ISO 13586). Cette résine étant suffisamment ductile, les éprouvettes sont pré-entaillées avec une scie et une fissure naturelle est créée à l'aide d'une lame de rasoir neuve. Le facteur critique d'intensité de contrainte K_{1c} et l'énergie critique de déformation G_{1c} sont calculés pour chaque température en utilisant les modules d'élasticité mesurés en traction et en faisant l'hypothèse d'un coefficient de Poisson égal à 0,35. Pour compléter, des essais de DMA sont réalisés suivant la norme ISO 6721 (1 Hz, 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$) sur un DMA 2980 de chez T.A. Instruments. Une température de transition vitreuse est mesurée lors du changement de pente observé sur les courbes module de conservation (E') / température.

Essais sur composites

La résistance au cisaillement interlaminaire des résines renforcées de tissus équilibrés est mesurée en flexion trois points avec appuis rapprochés selon la norme NF ISO 4585. Des essais de traction transverse sur pli UD complètent la caractérisation des composites. Ils sont réalisés en suivant les spécifications de la Norme NF T 57 101.

7.1.3 Conditions de vieillissement accéléré en milieu marin

Les résines et composites étudiés sont placés directement après la post-cuisson dans des bacs d'eau de mer naturelle qui sont au besoin chauffés. Afin d'éviter toute contamination avec les produits de la dégradation des éprouvettes, l'eau des bacs est renouvelée en permanence. Le vieillissement des résines non renforcées est effectué à une température de 40°C tandis que les composites sont vieillis à trois températures différentes : 20, 40 et 60°C . La cinétique d'absorption d'eau des divers matériaux est déterminée expérimentalement en mesurant la prise de poids de l'échantillon en fonction du temps d'immersion à 40°C .

Cette méthode gravimétrique est classique et simple pour établir des cinétiques d'absorption d'eau. Les pesées sont réalisées sur une balance SARTORIUS LA 310 S de précision 0,1 mg et d'étendue de mesure de 160 g. Avant la mesure, les échantillons sont enlevés des bacs et essuyés avec du papier absorbant pour les sécher superficiellement. La prise de poids M d'un échantillon à l'instant t , exprimée en pourcent, s'écrit :

$$M = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (7.3)$$

Pour la prise de masse, les échantillons de résines non renforcées sont des éprouvettes normalisées de traction en forme d'haltères tandis que les stratifiés sont de forme carrée de côté 50 mm. Avant chaque essai mécanique, les matériaux reposent 30 minutes à température ambiante puis sont séchés avec du papier absorbant. Suite aux pesées, la cinétique de d'absorption d'eau des matériaux à 40°C est obtenue en traçant des courbes du type :

$$M = f(t^{1/2}) \quad (7.4)$$

Si le comportement est modélisable par les lois de Fick, le pourcentage d'eau absorbée à la saturation M_s et le calcul de la pente a de la partie linéaire de la courbe permettent d'accéder à un coefficient de diffusion D à l'aide de la relation suivante :

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{a}{M_s} \right)^2 \quad (7.5)$$

Pour prendre en compte les effets de bords dans la détermination de D , des coefficients correctifs β sont calculés en fonction de la géométrie des éprouvettes. Ils sont déterminés en utilisant l'expression 4.10 présentée au Chapitre 4. Le Tableau 7.1 regroupe les valeurs obtenues.

7.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE RÉSINE POLYESTER

	Résine	Stratifié
Longueur (mm)	150	50
Largeur (mm)	10	50
Epaisseur (mm)	4	5
β	1,43	1,20

TAB. 7.1 – Cotes des éprouvettes utilisées pour l'étude des cinétiques de diffusion.

7.2 Influence de la température sur les propriétés mécaniques d'une résine polyester

La température est un paramètre important de l'environnement auquel sont soumises les structures navales. Nous considérons qu'un bateau de plaisance peut évoluer dans une plage extrême de températures variant entre -15°C et 60°C . Cela correspond par exemple à des conditions climatiques qui peuvent être très froides l'hiver en Europe du nord et très chaudes l'été sous les tropiques. Les températures ne sont pas pour autant uniformes dans toute la structure : les parties immergées étant soumises à la température de l'eau et les zones en contact avec l'air subissant à la fois les effets de la température ambiante et des rayonnements solaires. Pour les surfaces en contact avec l'eau, les variations de température sont modérées et comprises entre 5°C et 30°C . En revanche, les températures relevées sur les ponts peuvent rapidement atteindre 60°C en été. Les principaux paramètres influençant la température de surface sont [1] : la couleur du matériau, l'inclinaison de la surface par rapport à l'horizontale, la ventilation ou encore le contact avec des matériaux ayant des caractéristiques thermo-optiques différentes. Pour les bateaux à moteur, la source de chaleur peut aussi être liée à la présence de moteurs et de divers équipements. Les températures peuvent donc être très différentes suivant les zones considérées et générer une modification du comportement matériau. De telles variations entraînent par ailleurs des dilatations thermiques conduisant à l'apparition de contraintes mécaniques dans la structure. Dans la suite, on propose d'étudier les propriétés mécaniques en température de résines seules et de composites à usage naval.

7.2.1 Propriétés mécaniques de la résine seule

La polymérisation de la résine polyester orthophtalique standard *SO1* utilisée ici a été étudiée au Chapitre 5 et montre que dans les conditions retenues, elle présente une réticulation incomplète (taux de réticulation de 88 %) et une température de transition vitreuse mesurée par DSC de 58 °C. En premier lieu, des essais de traction sont réalisés en faisant varier la température d'essai de - 15°C à 60°C. Les courbes contrainte/déformation obtenues sont présentées Figure 7.1. On remarque d'emblée une forte dépendance du comportement en traction de la résine vis à vis de la température. Habituellement élasto-plastique à température ambiante, le comportement présente peu ou pas de zone plastique aux basses températures de l'étude (-15°C et 20°C). L'importance de la plasticité croît avec l'augmentation de la température et devient prépondérante aux hautes températures (40°C et 60°C). Cette différence de comportement est illustrée par les propriétés élastiques de la résine regroupées dans le Tableau 7.2. Le module d'élasticité, élevé à - 15°C (4869 MPa), baisse continuellement sur tout la plage de température pour atteindre une valeur de 1172 MPa à 60°C. L'effet inverse est observé pour l'allongement à rupture : partant de valeurs très faibles aux basses températures (0,5 - 0,7 %) il croît rapidement à partir de 20°C pour atteindre un maximum à 60°C (7,7 %). Les contraintes, calculées à partir de la section initiale des éprouvettes, sont apparentes et présentent un maximum à température ambiante. Elles augmentent de -15°C à 20°C (de 22 à 49 MPa) puis diminuent ensuite pour les températures plus élevées (de 49 à 16 MPa). Les essais de DMA en flexion trois points confirment la tendance observée en traction aux températures élevées. Entre 30°C et 60°C, une chute du module d'élasticité (de 3471 MPa à 1540 MPa) et une augmentation de l'amortissement sont relevées traduisant une augmentation importante du caractère visqueux de la résine. La Figure 7.2 présente un exemple de courbes relevées lors d'un essai de DMA.

Pour compléter l'étude des propriétés mécaniques de la résine seule, sa tenacité est mesurée en température à l'aide de l'essai de flexion trois points sur des éprouvettes entaillées qui présentent une fissure naturelle. Les résultats (Tableau 7.2) montrent une augmentation continue des valeurs de K_{1c} et de G_{1c} sur la plage de température considérée. Cette évolution est en accord avec les résultats de traction pour lesquels on observe une augmentation similaire de l'allongement à rupture en fonction de la température. Autrement dit, plus la température est élevée, plus la résine est tenace et plus son allongement à rupture augmente. Notons qu'en présence d'une fissure naturelle, les valeurs de K_{1c} et de G_{1c}

7.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE RÉSINE POLYESTER

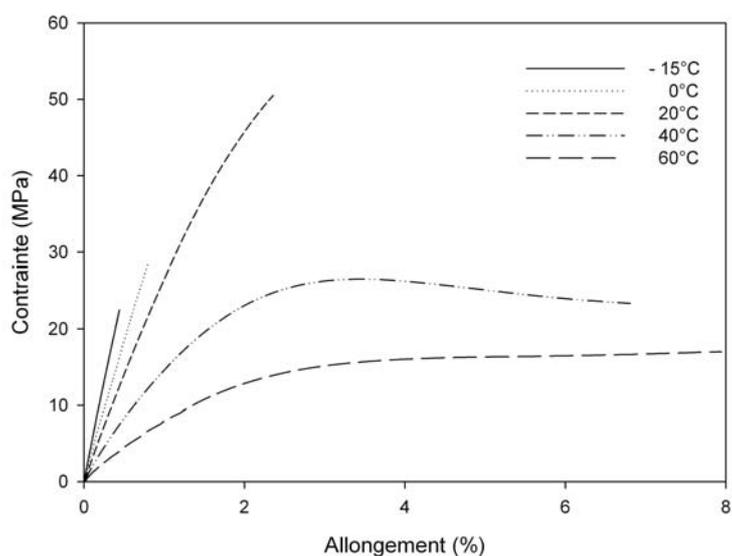


FIG. 7.1 – Courbes de traction de la référence *SO1* en température.

Température (°C)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	G_{Ic} (J/m ²)
- 15	4869 ± 326	22 ± 4	0,5 ± 0,1	0,25 ± 0,08	11 ± 4
0	4289 ± 480	27 ± 4	0,7 ± 0,1	0,29 ± 0,09	17 ± 7
20	3077 ± 192	49 ± 7	2,1 ± 0,5	0,36 ± 0,11	37 ± 13
40	1588 ± 280	24 ± 3	3,8 ± 0,5	0,42 ± 0,09	97 ± 38
60	1172 ± 266	16 ± 2	7,7 ± 0,3	0,72 ± 0,19	388 ± 191

TAB. 7.2 – Propriétés mécaniques de la référence *SO1* en température.

mesurées à température ambiante sont en total accord à celles mesurées par Compston [2] sur une résine similaire ($0,419 \text{ MPa}\sqrt{m}$).

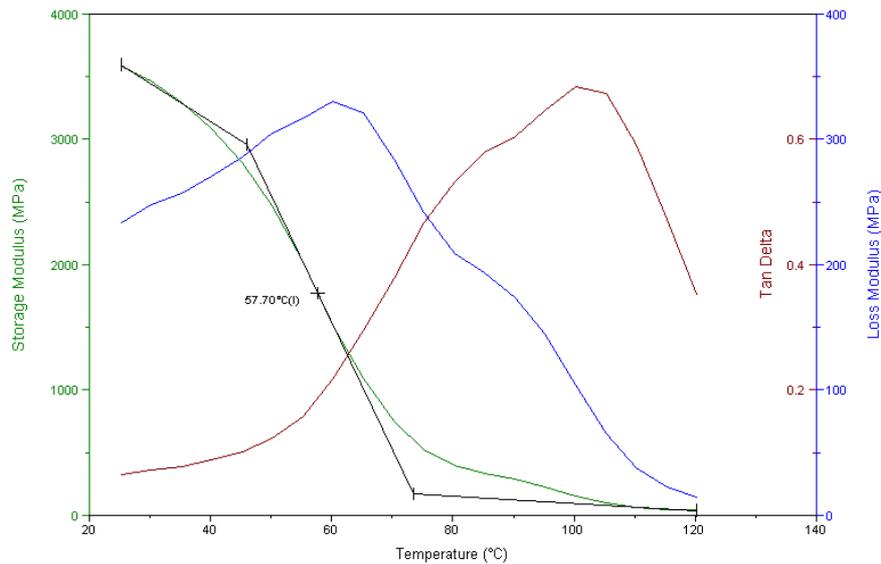


FIG. 7.2 – Exemple de courbes relevées lors d'un essai de DMA sur la référence SO1.

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes entaillées (Figure 7.3) est effectuée par microscopie électronique à balayage. Suivant la température considérée, les faciès de rupture observés dans la zone de propagation de fissure sont très différents : lisses à -15°C ce qui révèle une rupture de type fragile et très irrégulier à 60°C caractéristique d'une rupture "ductile". Ces observations viennent illustrer les différences de comportement relevées en traction : élastique fragile aux basses températures et élasto-plastique avec une ductilité importante aux températures élevées. Les essais réalisés montrent donc une forte dépendance du comportement mécanique de la résine polyester SO1 vis à vis de la température entre -15°C et 60°C . Rappelons que la référence étudiée ici est une résine proposée par les fournisseurs pour la réalisation de navires et que son état de réticulation est représentatif de celui d'un produit industriel. La résine étant partiellement réticulée, il est important de remarquer que pour une température de 60°C on se situe dans sa plage de transition vitreuse. Les températures de transition vitreuse de cette résine, déterminées à la fois en DSC (cf. Chapitre 4) et en DMA, sont proches et ont pour valeurs respectives 58°C et 57°C . A partir de ces températures, le comportement de la résine devenant visqueux, cela peut poser par exemple des problèmes de fluage. Dans le code de construction des

7.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE RÉSINE POLYESTER

plastiques armés NFT 57900 [3], une température maximale d'utilisation est fixée à $T_g - 20^\circ\text{C}$. Si 60°C est considérée comme la température maximale d'usage (relevée sur des ponts de bateaux au mouillage l'été en plein soleil), cela pose un problème dans le choix de ce type de matrice. Par ailleurs, la résine testée présente un caractère fragile aux basses températures avec notamment des allongements à rupture très faibles ($< 0,7\%$).

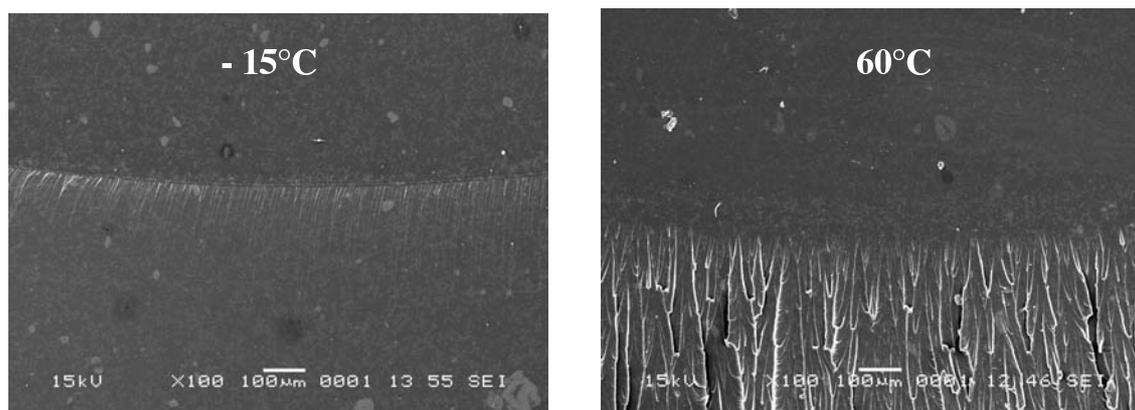


FIG. 7.3 – Faciès de rupture des éprouvettes de K_{1c} de la référence $SO1$ à -15°C et 60°C .

7.2.2 Propriétés de la résine renforcée

Les propriétés de la résine $SO1$ renforcée de fibres de verre sont étudiées en température avec des essais de cisaillement interlaminaire sur un empilement de taffetas et des essais de traction transverse sur composite UD. Le Tableau 7.3 présente les résultats obtenus entre -15°C et 60°C . Bien que le comportement de la résine soit fortement dépendant de la température, la contrainte de cisaillement interlaminaire évoluent peu entre -15°C et 40°C . Même si une légère augmentation de la contrainte est observée, l'écart maximum relevé ne dépasse pas 15% et montre que les propriétés en cisaillement interlaminaire de l'empilement de taffetas sont peu affectées par la température entre -15°C et 40°C . En revanche, une chute brutale de la contrainte de cisaillement interlaminaire est observée à 60°C (Figure 7.4). Cela peut s'expliquer par le fait, qu'à cette température, la résine se situe dans sa plage de transition vitreuse et présente un caractère visqueux important.

Le comportement en température des composites UD sollicités en traction transverse est quant à lui directement dépendant de celui de la matrice (Figure 7.5). Les courbes contrainte/allongement sont linéaires jusqu'à rupture pour des températures comprises

Température (°C)	Taffetas	UD		
	Contrainte de cisaillement interlaminaire (MPa)	Module d'élasticité transverse (MPa)	Contrainte à rupture transverse (MPa)	Allongement à rupture transverse (%)
-15	22 ± 2	7974 ± 463	13 ± 2	0,17 ± 0,03
0	23 ± 1	7571 ± 483	14 ± 1	0,19 ± 0,02
20	24 ± 1	6114 ± 561	16 ± 1	0,26 ± 0,01
40	26 ± 1	4065 ± 209	17 ± 1	0,71 ± 0,04
60	15 ± 1	2112 ± 203	14 ± 1	1,50 ± 0,06

TAB. 7.3 – Résultats des essais mécaniques sur composites *SO1* en température.

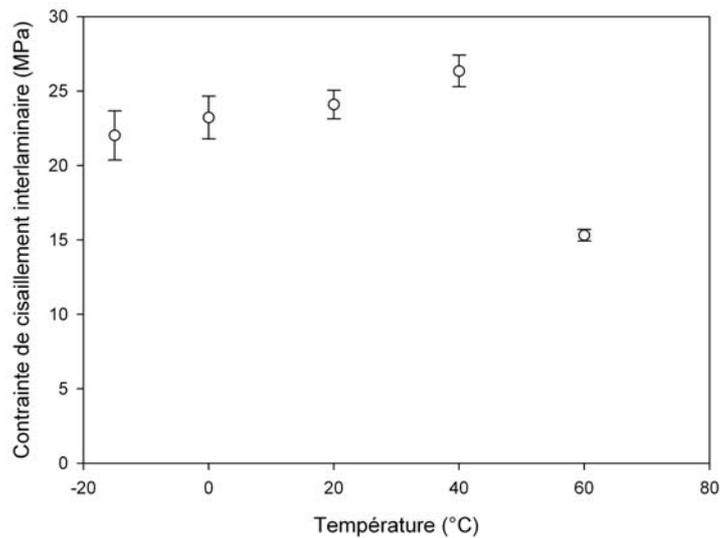


FIG. 7.4 – Polyester *SO1* renforcée de taffetas. Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en température.

7.2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'UNE RÉSINE POLYESTER

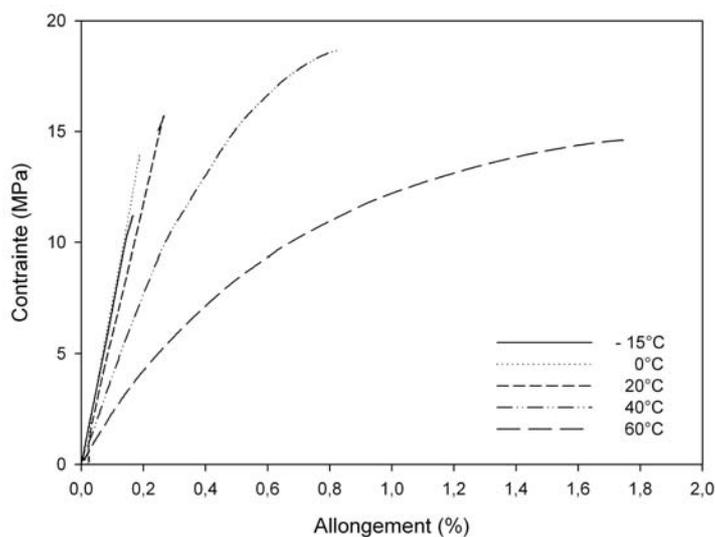


FIG. 7.5 – Courbes de traction transverse en température de la résine *SO1* renforcées par des fibres unidirectionnelles.

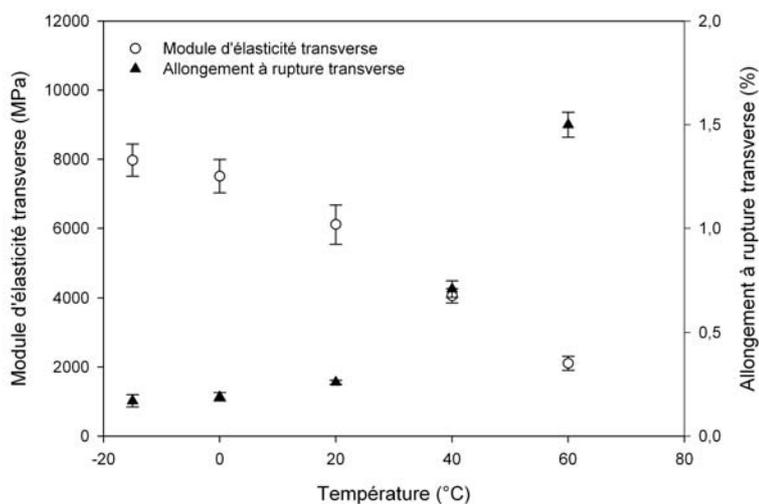


FIG. 7.6 – Polyester *SO1* renforcée par des fibres unidirectionnelles. Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à rupture transverse en température.

entre - 15°C et 20°C. Par contre, à 40°C et 60°C, elles sont non linéaires et font apparaître les effets de l'augmentation importante de la ductilité de la résine à ces températures. On constate en effet que le module d'élasticité transverse, de l'ordre de 8 GPa à - 15°C, baisse avec l'augmentation de la température pour atteindre un minimum de 2 GPa à 60°C. Inversement, l'allongement à rupture transverse, très faible à - 15°C (0,17 %), augmente avec la température et est maximal à 60°C (1,5 %). Ces évolutions sont illustrées par le graphe de la Figure 7.6.

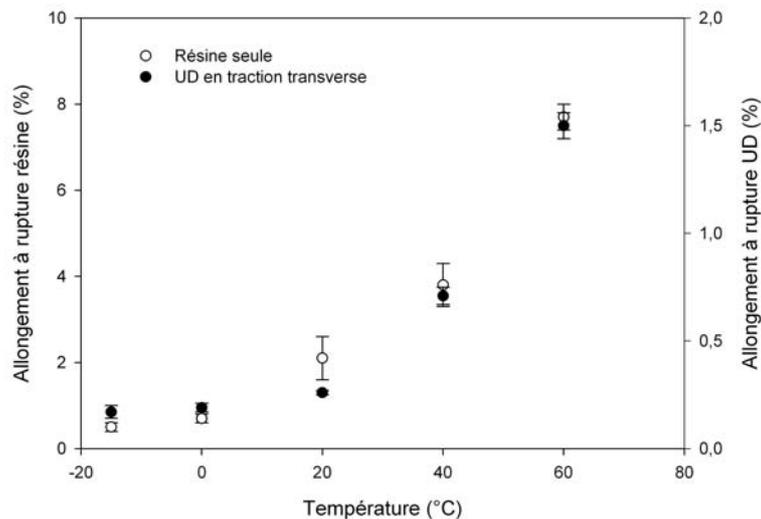


FIG. 7.7 – Evolution des allongements à rupture de la matrice et d'un composite UD sollicité transversalement en fonction de la température.

Au Chapitre précédent, nous avons vu que les premiers endommagements des stratifiés monolithiques interviennent dans les mèches sollicitées transversalement et que l'allongement à rupture d'un pli UD en traction transverse correspond à l'allongement au seuil d'endommagement d'un stratifié de même nature. En température, les principaux paramètres susceptibles d'influencer la rupture d'un UD en traction transverse sont : les propriétés de la matrice, celles des interfaces et la présence de contraintes résiduelles. La Figure 7.7 présente simultanément les évolutions des allongements à rupture de la matrice et du pli UD sollicité transversalement en fonction de la température. Elles sont équivalentes même si l'allongement à rupture transverse de l'UD est très faible et qu'il est toujours inférieur à celui de la matrice. Les résultats obtenus laissent alors penser que le seuil d'endommagement des stratifiés verre/polyester est fonction de la température de sollicitation ; de basses températures (-15°C, 0°C) pouvant conduire par exemple à des endommagements

précoces par rapport à l'ambiante (20°C). Une augmentation de température rend la résine plus ductile et devrait retarder l'apparition d'endommagement. Cependant, les polyesters partiellement réticulées présentent des T_g souvent inférieures à la température maximale d'usage que nous avons défini (60°C). Cette particularité est gênante car des problèmes de fluages sont à craindre pour des températures d'utilisation élevées (> 50°C).

7.3 Vieillissement accéléré

La diffusion de l'eau dans les stratifiés à usage marin et la dégradation que cela entraîne dépendent de nombreux paramètres [4] comme notamment la nature chimique de la résine de stratification. La nature des résines pouvant être très variée, l'objectif de cette étude est de regarder le comportement au vieillissement accéléré en milieu marin de résines limitant les émissions de styrène. Deux résines polyester DCPD sont sélectionnées : une faible teneur en styrène (*LS2*) et une mixte faible teneur et faible émission de styrène (*LES2*). Elles sont comparées à deux résines standard : une polyester othophtalique (*SO1*) et une vinylester (*SV2*).

7.3.1 Diffusion

Les résines, seules et renforcées, sont immergées dans de l'eau de mer à une température de 40°C. Leur cinétique de diffusion est étudiée pendant une durée de 9 mois.

7.3.1.1 Résines non renforcées

Les courbes de prise de masse des résines (Figure 7.8) sont toutes modélisables par les lois de Fick en fonction de $t^{1/2}$. Les trois résines polyester ont un comportement similaire et ne présente pas de véritable plateau de saturation. Une augmentation de la prise de masse est observée après un pseudo-palier de saturation surtout pour les références *LS2* et *LES2*. La vinylester présente en revanche un comportement différent avec une cinétique de diffusion d'eau plus lente. Afin d'évaluer le coefficient de diffusion D des résines, un pourcentage d'eau absorbé à saturation M_s est déterminé entre 7 et 9 $jours^{1/2}$ sur le pseudo-plateau de saturation. Le Tableau 7.4 regroupe les résultats obtenus. Les polyesters ont des valeurs de M_s et de D très proches et arrivent à saturation pour une durée de 8 $jours^{1/2}$ environ soit pour 2 mois d'immersion. Elles sont du même ordre de grandeur que les valeurs présentent dans la littérature [5, 6, 7]. Les résultats obtenus montrent que les deux résines polyester

limitant les émissions de styrène testées ont une cinétique d'absorption d'eau comparable à celle de la résine polyester orthophtalique standard.

7.3.1.2 Stratifiés

Contrairement aux résines, le comportement de diffusion d'eau des stratifiés ne présente pas de saturation après 9 mois d'immersion. Les courbes obtenues (Figure 7.9) montrent cependant que la prise de masse des résines polyester renforcées présentent une évolution comparable au cours du temps. Comme pour les résines seules, la vinylester renforcée s'illustre par une faible proportion d'eau absorbée et une cinétique de diffusion plus lente que les résines polyester.

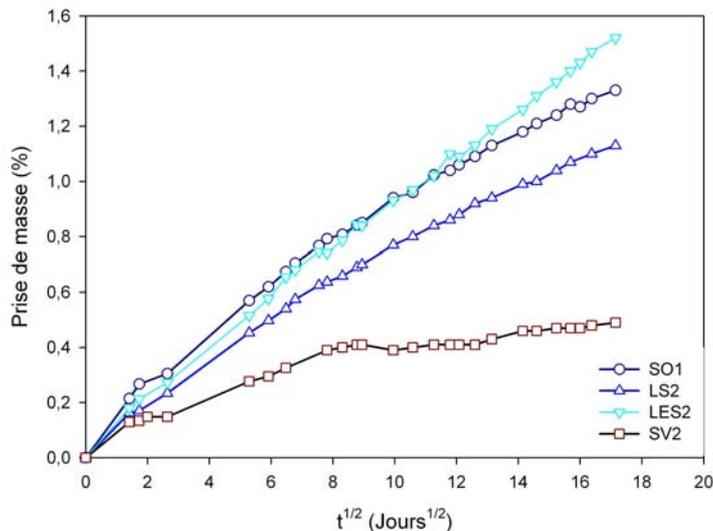


FIG. 7.9 – Comportement à la sorption d'eau des composites immergés dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.

7.3.1.3 Analyse

La diffusion d'eau dans les composites répond à des mécanismes complexes qui font intervenir la matrice, les fibres, les interfaces les défauts et les porosités. Pour illustrer les effets des fibres et des interfaces, la prise de masse peut être normalisée suivant la proportion de matrice dans le composite (rapport entre la prise de masse du composite et le taux

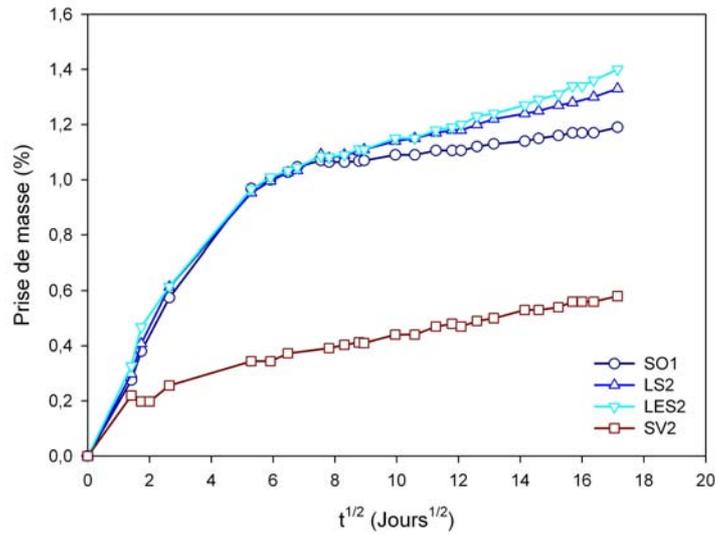


FIG. 7.8 – Comportement à la sorption d'eau des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.

Résine	Ms (%)	D (mm ² /h)
SO1	1,07	0,0029
LS2	1,10	0,0030
LES2	1,09	0,0026
SV2	0,56	0,0019

TAB. 7.4 – Pourcentage d'eau absorbée à saturation M_s et coefficient de diffusion D des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C.

massique de matrice). Le paramètre introduit est la prise de masse due à la matrice dans le composite. Un exemple des courbes obtenues, tracées en fonction de $t^{1/2}$, est présenté sur la Figure 7.10 pour la référence SO1. Les courbes des autres résines présentent des allures proches et sont regroupées en Annexe ?. Sur ces courbes, on constate tout d'abord que la prise de masse du composite n'atteint pas de plateau mais continue à croître. Les composites ne présentent donc pas un comportement de diffusion Fickien classique ce qui indique la présence de mécanismes supplémentaires. Ce type de comportement est courant et a déjà été observé par plusieurs auteurs [7, 8].

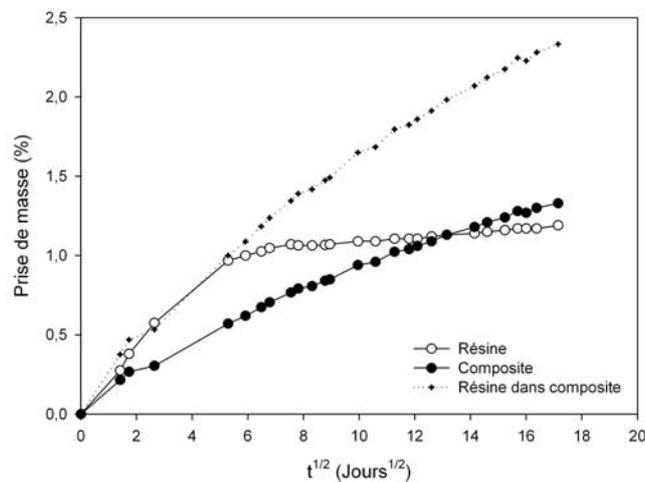


FIG. 7.10 – Référence SO1. Prises de masses de la résine seule, du composite et due à la matrice dans le composite en fonction de $t^{1/2}$.

La comparaison entre la prise de masse de la résine et la prise de masse de la résine dans le composite montre que pour les polyesters, la prise de masse du composite est dominée par la diffusion d'eau dans la matrice avant environ $8 \text{ jours}^{1/2}$ (soit pendant les deux premiers mois d'immersion). Au delà, la prise de masse de la résine dans le composite diverge et devient supérieure à la prise de masse de la résine. En considérant que la surface d'échange de la matrice au contact de l'eau évolue peu au cours du vieillissement, cela suggère la présence d'autres mécanismes de diffusion probablement dus aux interfaces. Pour la résine vinylester, la prise de masse de la résine dans le composite étant toujours supérieure à la prise de masse de la résine seule, on peut penser que la diffusion d'eau dans le composite est multiple dès le début de l'immersion. La prise de masse de la résine vinylester étant très faible, son influence sur celle du composite est de fait moins visible. Afin d'illustrer ces

phénomènes, les effets attribués aux fibres et aux interfaces sont estimés en soustrayant la prise de masse de la résine seule à la prise de masse de la résine dans le composite. Les courbes de la Figure 7.11 décrivent l'évolution de la prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces en fonction de $t^{1/2}$.

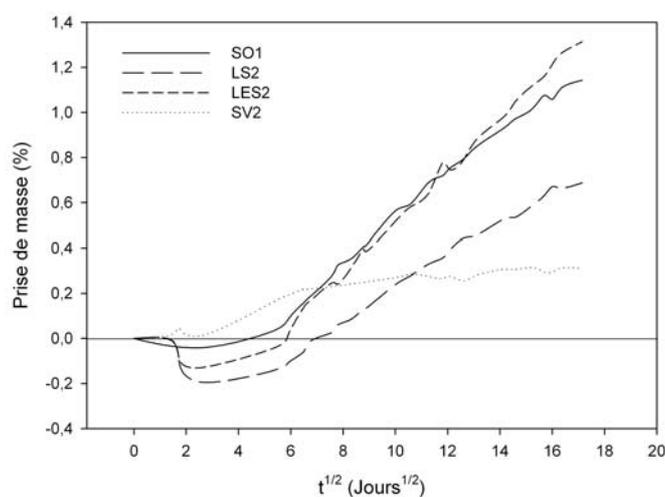


FIG. 7.11 – Prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces.

Pour les résines polyester, il existe une partie négative en début de courbe (entre 25 et 50 jours) indiquant vraisemblablement l'effet retardateur des renforts de verre dans la diffusion [5]. Les fibres de verre, dont le coefficient de diffusion et l'absorption d'eau sont négligeable par rapport à la résine seule, peuvent constituer un obstacle à la diffusion d'eau dans un composite. Pour la vinylester ce phénomène n'est pas observé. Au delà de $7 \text{ jours}^{1/2}$ environ (1 mois et demi), une augmentation de la prise de masse intervient. Attribuée aux interfaces, elle est supérieure pour les polyesters par rapport à la vinylester. L'augmentation de la prise de masse de cette dernière est effectivement plus faible mais commence beaucoup plus tôt, après une semaine d'immersion environ. Par ailleurs, les références *SO1* et *LES2* présentent un comportement très proches tandis que la référence *LS2* montre une prise de masse plus modérée. Ces résultats ne permettent pas de différencier les résines polyester limitant les émissions de styrène de la polyester orthophtalique standard.

7.3.2 Evolution des propriétés mécaniques des résines

Des essais de traction ont été effectués sur les quatre références de résine ayant subi une immersion en eau de mer à 40°C. L'ensemble des résultats obtenus est regroupé en Annexe ?. Rappelons qu'avant d'être placées dans les bacs de vieillissement, les résines subissent un cycle de polymérisation (24 heures ambiante puis 16 heures à 40°C) qui ne leur confère pas une réticulation complète (cf Tableau ? Chapitre 5). La Figure 7.12 montre les courbes effort/déplacement d'une polyester faible teneur en styrène (*LS2*) et d'une vinylester (*SV2*) obtenues avant et après 9 mois de vieillissement. Même si le comportement initial de ces deux résines est différent, les conditions de vieillissement en eau de mer semblent avoir les mêmes conséquences sur celui-ci. Après 9 mois d'immersion, on observe en effet que la partie non-linéaire des courbes tend à disparaître avec une augmentation de la pente et une chute importante du déplacement à rupture. Une évolution similaire est observée pour les références *SO1* et *LES2*.

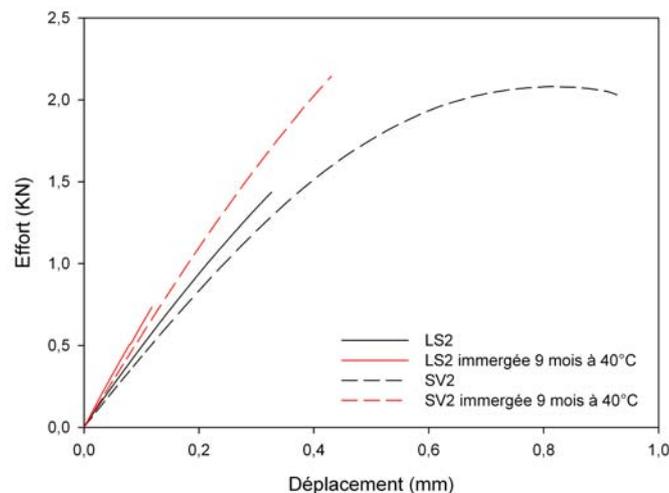


FIG. 7.12 – Evolution des courbes effort/déplacement de traction des résines *LS2* et *SV2* suite à une immersion en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.

Le Tableau 7.5 présente l'évolution des propriétés mécaniques de traction des résines vieillies par rapport à leurs propriétés initiales. Une augmentation du module d'élasticité est observée. Elle est modérée et relativement proche pour les trois polyesters (< 16 %) mais est plus sensible pour la vinylester (30 %). Le point important est la perte d'allongement à rupture qui est conséquente pour l'ensemble des résines : 35 % pour la référence

LES2 et comprise entre 50 % et 60 % pour les trois autres. La contrainte de rupture suit aussi cette tendance pour les polyesters avec une chute comprise entre 30 % et 45 %. La contrainte de rupture de la vinylester vieillie est quant à elle proche de sa contrainte initiale (- 13 %).

Résine immergée 9 mois à 40°C	Module d'Young (%)	Contrainte à rupture (%)	Allongement à rupture (%)
SO1	+ 16	- 45	- 62
LS2	+ 15	- 40	- 60
LES2	+ 4	- 30	- 35
SV2	+ 30	- 13	- 50

TAB. 7.5 – Evolution des propriétés mécaniques de traction des résines immergées en eau de mer 9 mois à 40°C.

Les graphes des Figures 7.13 et 7.14 montrent respectivement l'évolution du module d'élasticité et de l'allongement à rupture en traction des résines au cours du vieillissement. On constate tout d'abord une augmentation progressive du module d'élasticité de toutes les résines jusqu'à environ deux mois d'immersion puis une stabilisation. L'allongement à rupture chute de manière importante pendant les deux premiers mois de vieillissement puis évolue peu ensuite. Il est intéressant de remarquer que le temps de stabilisation de ces propriétés correspond au moment où nous la saturation des résines en eau de mer avait été définie au paragraphe précédent. Par ailleurs, les tendances observées peuvent être attribuées à la fois à la diffusion d'eau dans le polymère mais aussi à l'évolution de son état de réticulation. Les résines n'étant pas stabilisées, l'énergie thermique apportée par l'eau de mer à 40°C favorise la poursuite de la réaction de polymérisation. Les résultats d'essais de DMA réalisés en flexion trois points sur les trois références de résines polyester confirment cette hypothèse (Tableau 7.6). Après 9 mois de vieillissement en eau de mer à 40°C, on constate des augmentations similaires de la température de transition vitreuse (environ + 20°C) et du module de conservation pour toutes les résines. La reprise de réticulation peut expliquer l'augmentation du module d'élasticité en traction mais difficilement la totalité de la chute observée pour l'allongement à rupture. Par exemple, nous avons vu au Chapitre 3 que pour la référence SO1 une post-cuisson de 72 heures à 50°C permettait d'obtenir une résine presque totalement réticulée (taux de réticulation de 95 %). Dans ces conditions, cette

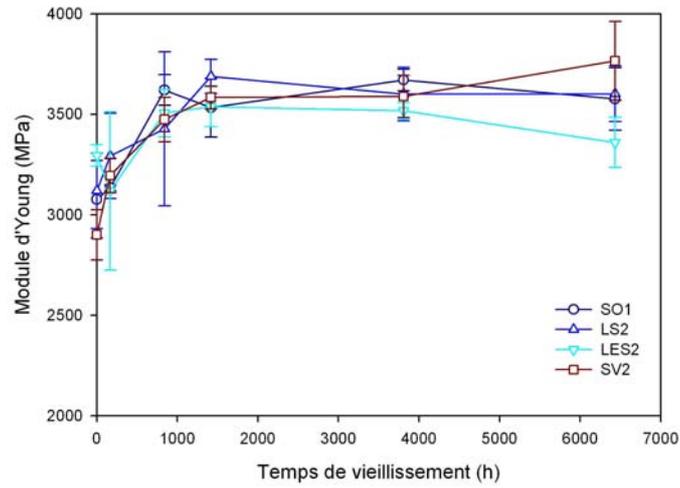


FIG. 7.13 – Evolution du modulé d'élasticité des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.

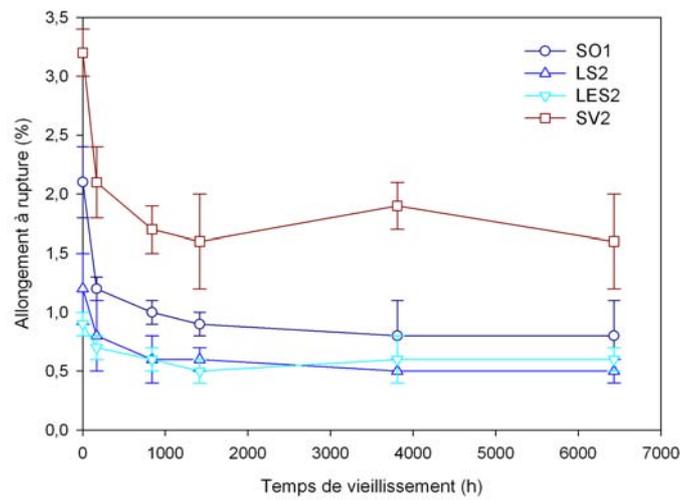


FIG. 7.14 – Evolution de l'allongement à rupture des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.

résine a un module d'élasticité d'environ 3500 MPa et un allongement à rupture de 1,7 %. Suite à deux mois de vieillissement, la résine *SO1* présente un module d'élasticité identique mais un allongement à rupture environ deux fois plus faible (0,9 %). La diffusion d'eau dans les résines influence donc fortement l'allongement à rupture en traction. Cependant, les phénomènes qui influencent l'allongement à rupture sont complexes, ils font intervenir la présence de contraintes résiduelles et probablement la cinétique de réticulation.

Référence	E' à 30°C (Mpa)	Tg (°C)
SO1	3471	57,7
LS2	3865	57,7
LES2	3483	57,7
SO1 vieillie	3763	72,7
LS2 vieillie	4151	77,7
LES2 vieillie	3647	77,7

TAB. 7.6 – Résultats d'essais de DMA réalisés sur des résines polyester non vieilles et vieilles en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.

Le graphe de la Figure 7.15 présente l'évolution de l'allongement à rupture des résines en fonction de leur prise de masse. Pour toutes les résines, on constate une baisse de la ductilité (chute de l'allongement à rupture) avec l'augmentation de la prise de masse. Cet effet est d'autant plus marqué que la résine présente initialement des allongements à rupture importants (vinylester). Les polyesters limitant les émissions de styrène *LS2* et *LES2*, qui présentent initialement de faibles allongements à rupture, sont en proportion moins sensibles aux effets de la diffusion d'eau que la polyester standard *SO1* et la vinylester *SV2*. Elles ont un comportement identique et restent très fragiles après vieillissement. A titre de comparaison, il faudra approximativement deux mois de vieillissement en eau de mer à 40°C à la polyester standard *SO1* pour voir son allongement à rupture atteindre ceux des références *LS2* et *LES2* non vieilles.

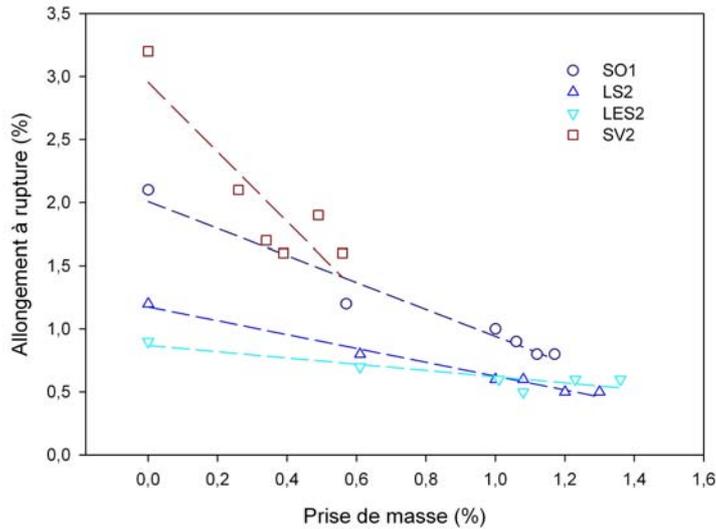


FIG. 7.15 – Evolution de l’allongement à rupture d’une résine en fonction de sa prise de masse.

7.3.3 Evolution des propriétés de flexion des stratifiés

Les résines renforcées sont vieillies en eau de mer à trois températures différentes : 20°C, 40°C et 60°C. Testées en flexion trois points, elles présentent un comportement similaire avec des courbes effort/déplacement très proches. La Figure 7.16 montre les courbes effort/déplacement de la référence *LS2* relevées après 9 mois de vieillissement aux trois températures. On constate que la pente de la partie linéaire des courbes évolue peu au cours du vieillissement et ce quelque soit la température d’immersion. En revanche, l’effort de rupture chute progressivement à 20°C et 40°C puis brutalement à 60°C. Le détail des résultats des propriétés de flexion mesurées au cours du vieillissement sont regroupés en Annexe ?. Le Tableau 7.7 montre l’évolution du module et de la contrainte de rupture apparente en flexion après 9 mois de vieillissement pour les quatre résines. Le module d’élasticité de flexion des stratifiés évolue très peu suite au vieillissement quelque soit la température de l’eau de mer et la nature de la résine utilisée. Les variations observées sont comprises entre - 11 % et + 17 % et correspondent aux dispersions relevées habituellement sur ce type de matériau [7]. Une légère baisse est toutefois visible pour les résines vieillies à 60°C. A l’inverse, des différences significatives sont observées pour les contraintes en fonction de la température de vieillissement. A 20°C, qui est une température proche de la température moyenne de l’eau de mer relevée dans les zones tempérées, la contrainte

apparente de rupture perd entre 12 % et 22 % par rapport à sa valeur initiale. A 40°C, la baisse est plus sensible et est comprise entre 24 % et 29 %. Enfin, le vieillissement à 60°C conduit à une chute de la contrainte de 47 % à 60 %. Les températures de 40°C et de 60°C permettent d'accélérer la dégradation des stratifiés et conduisent, après 9 mois d'immersion, à des contraintes apparentes de rupture en flexion respectivement de 2 à 4 fois inférieures par rapport à un vieillissement à 20°C. Notons que l'essai de flexion trois points est sévère puisque les surfaces les plus dégradées de l'éprouvette se retrouvent être les zones les plus sollicitées (déformation maximales en peau).

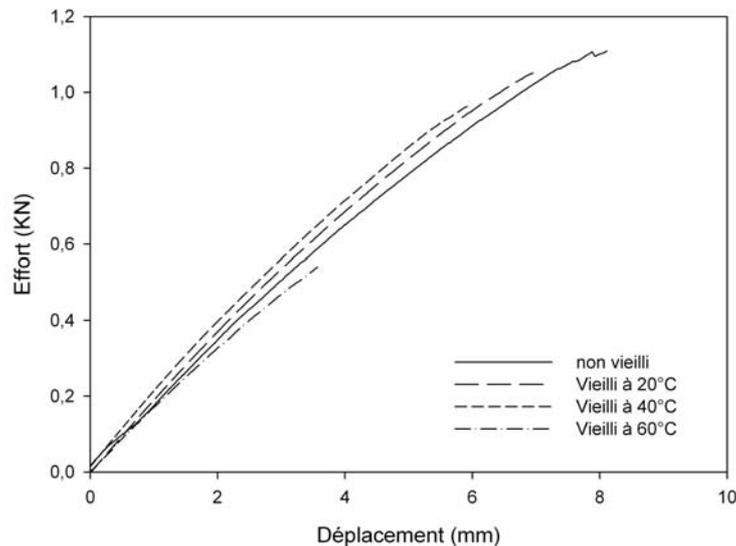


FIG. 7.16 – Courbes effort/déplacement en flexion trois points de la résine *LS2* après un vieillissement en eau de mer de 9 mois à trois températures : 20°, 40°C et 60°C.

Les graphes des Figures 7.17 montrent l'évolution de la contrainte apparente de rupture en flexion en fonction de la température d'immersion. Pour les trois températures, on observe que l'essentiel de la chute de la contrainte de rupture se produit durant les deux premiers mois de vieillissement. La résistance des stratifiés en flexion trois points étant principalement conditionnée par la résistance des plis extérieurs, ces observations traduisent une évolution des propriétés de surface des éprouvettes. Ensuite, la contrainte continue de diminuer mais de manière moins prononcée. Il est intéressant de remarquer que les trois références *SO1*, *LS2* et *SV2* présentent des contraintes apparentes de rupture similaires quelque soit la température et le temps de vieillissement. Les niveaux de contraintes de la

Résine vieille 9 mois	Eau de mer à 20°C		Eau de mer à 40°C		Eau de mer à 60°C	
	Module de flexion (%)	Contrainte apparente de rupture en flexion (%)	Module de flexion (%)	Contrainte apparente de rupture en flexion (%)	Module de flexion (%)	Contrainte apparente de rupture en flexion (%)
SO1	+6	-15	+12	-24	-11	-60
LS2	+9	-18	+5	-28	-2	-55
LES2	+8	-22	+17	-29	-6	-57
SV2	+7	-12	-8	-29	0	-47

TAB. 7.7 – Evolution des propriétés de flexion des stratifiés vieillis en eau de mer pendant 9 mois et à trois températures.

7.3. VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

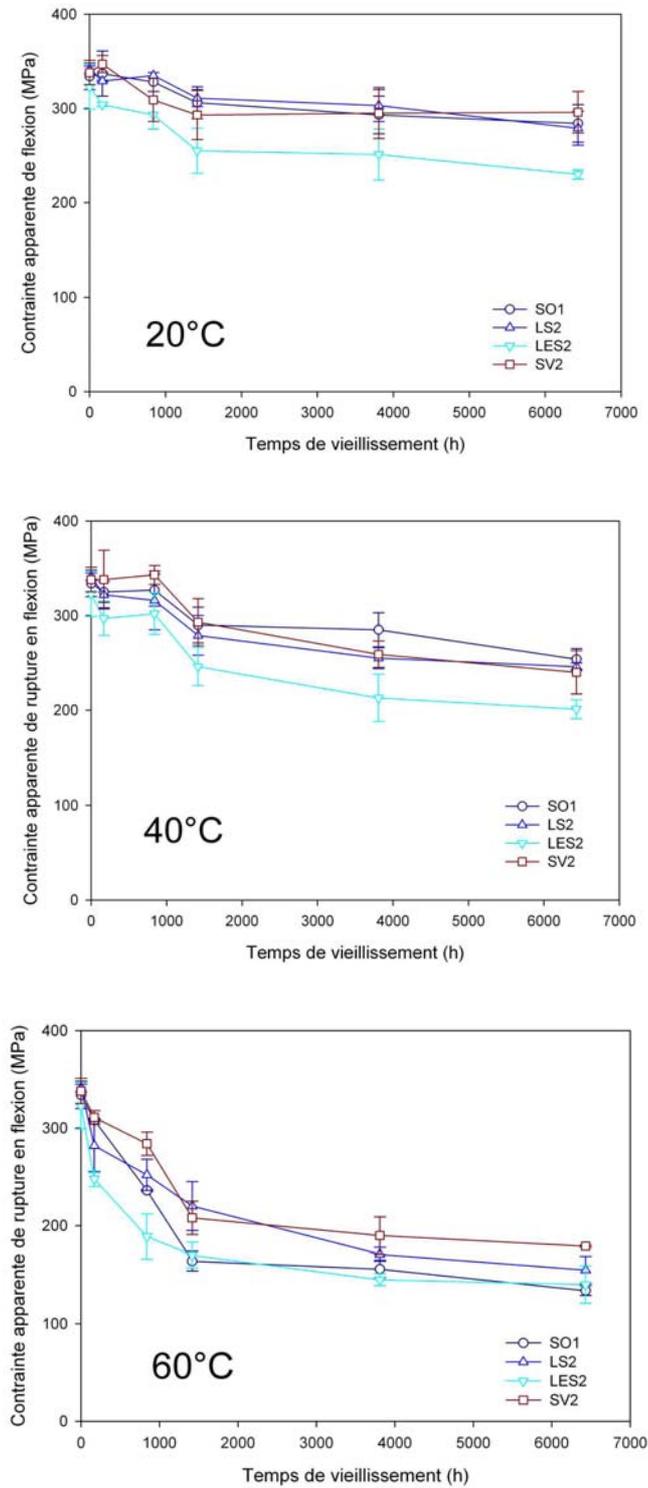


FIG. 7.17 – Evolution de la contrainte apparente de rupture en flexion des stratifiés au cours du vieillissement en fonction de la température d'immersion.

résine *LES2* sont en revanche un peu plus faibles en raison d'un taux de fibres inférieur aux autres résines. Par ailleurs, on constate qu'à 60°C la perte de contrainte est légèrement plus rapide pour la résine *LES2*. A cette température, la dégradation des éprouvettes est importante et conduit à des pertes locales de matière. Ce sont des conditions sévères de vieillissement qui engendrent des baisses importantes de résistance des stratifiés. Au regard de ces résultats, la nature des résines utilisées pour ces essais a peu d'influence sur l'évolution des propriétés en flexion de stratifiés vieillis en milieu marin. Les propriétés de flexion sont avant tout dominées par la proportion de renforts des résines.

Cependant, ces résultats peuvent paraître étonnants car les résines non renforcées testées présentent des propriétés initiales et des cinétiques de dégradation en eau de mer parfois très différentes. Par exemple, la résine vinylester, avec des performances mécaniques et une résistance en milieu marin très supérieures aux polyesters, ne permet pas de limiter la perte de propriétés en flexion trois points des stratifiés vieillis. Cela peut s'expliquer d'une part par la complexité des mécanismes de dégradations en milieu marin faisant intervenir à la fois l'hydrolyse de la matrice et des interfaces ainsi que la présence de contraintes dues aux gonflements différentiels. Mais aussi par le fait que les stratifiés aient été testés en flexion trois points, sollicitation pour laquelle la rupture des éprouvettes est très sensible à la dégradation en surface. Enfin, il est important de rappeler que les essais de vieillissement accéléré en eau de mer sont très sévères pour les matériaux (pas de gel-coat, plusieurs faces attaquées, températures parfois élevées) si bien qu'il est difficile d'établir des équivalences temps/températures pour des conditions réelles de dégradation (panneaux protégés par un gel-coat, température ambiante).

7.4 Bilan

Dans ce Chapitre, les effets de l'environnement marin sur les propriétés de composites verre/polyester ont été étudiés au travers deux paramètres : la température et le vieillissement en eau de mer.

Pour prendre en compte le maximum de conditions climatiques, on considère que les bateaux de plaisance sont susceptibles de rencontrer des températures variant entre - 15°C et 60°C. Les essais de traction et de DMA réalisés montrent que la ductilité d'une résine polyester standard croît avec l'augmentation de température. Elle présente un comportement élastique fragile entre - 15°C et 0°C et un caractère visqueux avec des allongements à rupture importants entre 40°C et 60°C. Ces différences de comportement conditionnent les

propriétés en traction transverse de composites UD ce qui permet de mettre en évidence l'influence de la température sur le seuil d'endommagement des stratifiés verre/polyester. Par ailleurs, les résines transformées en construction navale n'étant que partiellement réticulées, leurs températures de transition vitreuse sont faibles et parfois inférieures à la température maximale définies plus haut (60°C). Cette particularité est gênante, car dans la plage de transition vitreuse de la matrice, des phénomènes de fluages sont à craindre. Finalement, si 60°C est définie comme la température maximale d'usage, il convient d'utiliser une matrice qui présente une T_g supérieure. Cela peut être une polyester complètement réticulée ($T_g = 75 - 80^\circ\text{C}$) ou une vinylester.

A température ambiante, la cinétique de diffusion d'eau dans les polymères et composites est lente et il est souvent nécessaire d'accélérer le phénomène en utilisant des températures d'essai supérieures en laboratoire. Les essais de vieillissement accéléré en eau de mer ont permis de comparer des résines polyester limitant les émissions de styrène à des résines standard. D'une part, la cinétique de diffusion de ce type de résine est très proche de celle observée sur des polyesters orthophtaliques standard. La perte de propriétés mécaniques en traction est aussi proportionnellement identique durant le vieillissement ; ces résines étant fragiles au départ, elles le restent après vieillissement. L'influence de la nature de la matrice sur le vieillissement des composites testés en flexion trois points est en revanche moins évidente. Les mécanismes de dégradations des stratifiés sont en effet complexes (matrice et interfaces) et la nature du chargement mécanique conduit à solliciter préférentiellement les zones les plus dégradées des éprouvettes. En définitif, bien que plus fragiles et de chimie différente, les polyesters limitant les émissions de styrène ont un comportement au vieillissement accéléré en eau de mer similaire à celui des polyesters orthophtaliques standard.

Bibliographie

- [1] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", AFNOR Technique, 1984.
- [2] P. Compston, P.Y.B. Jar, P. Davies, "Matrix effect on the static and dynamic interlaminar fracture toughness of glass-fibre marine composites", *Composites Part B*, 29B, 505-516, 1998.
- [3] NFT 57 900, "Réservoirs et appareils en matières plastiques renforcées. Code de construction", Norme Française, AFNOR, 1987.
- [4] B. Mortaigne, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude", *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [5] R. Jacquemet, "Etude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester/verre E en milieu marin", Thèse de Doctorat, 1989.
- [6] P. Castain, "Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique", Thèse de Doctorat, 1992.
- [7] E.P. Geller and D.M. Turley, "Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications", *Composites Part A*, 30, 1259-1265, 1999.
- [8] P. Davies, F. Mazéas, P. Casari, "Sea water aging og glass reinforced composites : shear behaviour and damage modelling", *Journal of Composite Materials*, Vol. 35, 1343-1372, 2001.

Chapitre 8

Passage matériau-structure

Des essais de caractérisation ont permis de mesurer l'influence de la matrice sur les propriétés mécaniques des composites marins renforcés de fibres de verre. Nous regardons à présent dans quelle mesure les propriétés de la matrice peuvent aussi intervenir dans la réalisation et le dimensionnement des bateaux de plaisance. La structure des bateaux de plaisance est en effet complexe et nécessite généralement d'assembler un réseau de raidisseurs et un pont à la coque (Figure 8.1). Ces opérations d'assemblages sont très souvent critiques et s'effectuent par collage ou reprise de stratification. Dans un premier point, nous proposons d'étudier l'influence des conditions de mise en oeuvre et de la matrice sur la qualité de reprise de stratification. Puis, nous regardons comment les propriétés d'une matrice peuvent être intégrées dans le dimensionnement d'une structure.



FIG. 8.1 – Détail de la structure d'une coque de bateau de plaisance réalisée en composite monolithique.

8.1 Influence des conditions de mise en oeuvre

Lors de la fabrication des bateaux de plaisance, la stratification des pièces composites est généralement effectuée en plusieurs étapes tout du moins lorsque les raidisseurs sont rapportés à la coque. Se pose alors le problème de reprise de stratification sur une surface qui est souvent partiellement réticulée. L'assemblage par collage ou stratification est toujours un point sensible de la fabrication d'une structure. Les composites mis en oeuvre en construction navale ne sont pas post-cuits et continuent de réticuler à température. Il existe donc une certaine proportion de styrène résiduel qui a une tendance naturelle à quitter la surface des pièces entraînant des changements locaux de stoechiométrie. C'est pourquoi, plus le délais de reprise de stratification est important et plus il sera difficile de créer des liaisons chimiques avec le nouveau stratifié. L'utilisation de résines à faible émissions de styrène, qui contiennent des additifs migrant en surface, peuvent aussi modifier sensiblement la qualité de restratification [1]. Par ailleurs, pour protéger les surfaces d'éventuelles pollutions dans les ateliers, des tissus d'arrachage sont parfois utilisés. Ce sont des tissus fins en nylon ou polyester qui vont être arrachés juste avant la restratification et qui présentent généralement des ensimages spéciaux pour faciliter leur délaminage. Les ensimages, souvent à base de silicone ou de fluorocarbone, peuvent poser des problèmes de contamination de surface et influencer la restratification si aucune préparation de surface n'est effectuée. Dans ces conditions, nous proposons d'étudier l'influence de trois paramètres susceptibles d'influencer la qualité de la reprise de stratification à savoir : le délais avant la reprise de stratification, la préparation de la surface du substrat et la nature de la résine polyester. L'objectif est de comparer une résine DCPD limitant les émissions de styrène à une résine polyester standard.

8.1.1 Matériaux et essais utilisés

Deux résines sont utilisées pour cette étude : une polyester orthophtalique standard *SO3* et une polyester DCPD à faible teneur en styrène *LS3*. Elles sont renforcées par 24 plis de nappes unidirectionnelles de 300 g/m² (Cotech - Sicomin). Stratifiés par moulage au contact avec compactage manuel, la proportion volumique moyenne de renforts des stratifiés est comprise entre 35 % et 38 %. Quatre conditions de transformation ont été définies :

- 1 - stratification en continu ;
- 2 - stratification de la moitié du composite, une semaine d'attente à température ambiante puis restratification de l'autre moitié ;

- 3 - stratification de la moitié du composite, pose d'un tissu de délaminage ("Peeltex" - Sicomin), une semaine d'attente à température ambiante, arrachage du tissu de délaminage puis restratification ;
- 4 - stratification de la moitié du composite, pose d'un tissu de délaminage ("Peeltex" - Sicomin), une semaine d'attente à température ambiante, arrachage du tissu de délaminage, ponçage puis restratification.

Après chaque mise-en oeuvre, un cycle de polymérisation de 24 heures à température ambiante suivi d'une post-cuisson de 16 heures à 40°C est apporté. Les épaisseurs des stratifiés sont reportées dans le Tableau 8.1 suivant les conditions de mise en oeuvre. Les stratifiés sont réalisés dans le but d'effectuer des essais de tenacité interlaminaire en mode I et comprennent donc un défaut (film PP de 8 μm) déposé à mi-épaisseur lors de la transformation des plaques. Les dimensions des éprouvettes et les paramètres d'essai sont identiques à ceux utilisés précédemment. Les essais sont réalisés sur une machine de traction Instron UTM et cinq éprouvettes sont testées pour chaque condition de mise en oeuvre. Pour le calcul du taux de restitution d'énergie G_1 , la complaisance est déterminée expérimentalement par la méthode de Berry (cf. Chapitre 6). Le taux critique de restitution d'énergie G_{1c} est déterminé à l'amorçage de la fissure. Pendant la phase de propagation, la valeur du taux de restitution d'énergie G_{1p} est obtenue en moyennant les valeurs mesurées sur le plateau de propagation.

8.1.2 Résultats et discussion

La Figure 8.2 présente des exemples de courbes effort/déplacement relevées suite aux essais de mode I pour différentes conditions de mise en oeuvre. La propagation est stable dans tous les cas. A partir de ces courbes, l'évolution du taux de restitution d'énergie G_1 est tracé en fonction de la longueur a de fissure. La Figure 8.3 présentent les courbes obtenues. Pour les deux résines, les valeurs de G_{1c} à l'amorçage sont très proches et comprises entre 50 et 180 J/m^2 . Elles sont toutefois plus dispersées pour la référence SO3 mais ne semblent pas être affectées par les conditions de mise en oeuvre. En revanche, des différences importantes existent pour les valeurs de propagation G_{1p} comme le montre le graphe de la Figure 8.4. Les composites stratifiés en continu présentent une résistance à la propagation de fissure supérieure à ceux réalisés en deux opérations. L'utilisation d'un tissu d'arrachage pour protéger la surface avant la reprise de stratification conduit à des valeurs de G_{1p} très faibles et inférieures à celles des stratifiés dont la surface n'a pas été protégée. Des résultats

Condition de mise en œuvre	Epaisseur du stratifié	
	SO3	LS3
1	$7,4 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,1$
2	$7,9 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,3$
3	$7,5 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,2$
4	$7,4 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,1$

TAB. 8.1 – Epaisseurs des stratifiés mis en oeuvre.

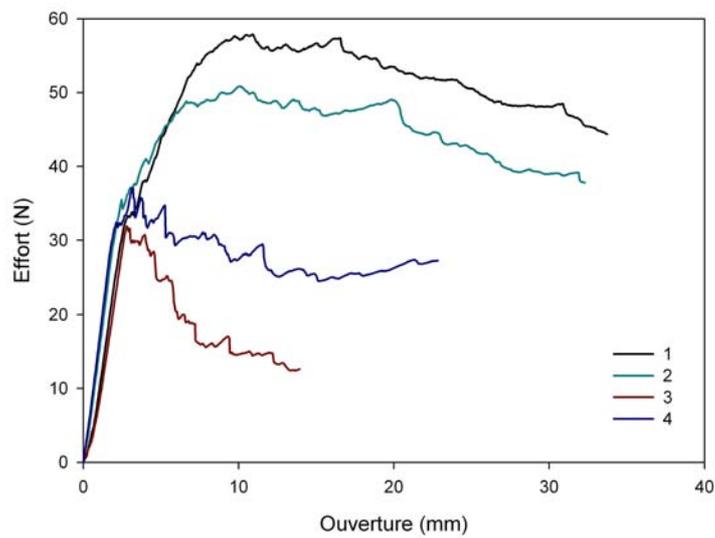


FIG. 8.2 – Exemple de courbes effort/ouverture relevées lors des essais DCB.

similaires ont été relevés par Davies [2] montrant qu'il est très facile de propager un défaut en mode I lorsqu'un tissu d'arrachage est employé avant la reprise de stratification. Après avoir enlevé le tissu d'arrachage, une préparation de surface par ponçage et nettoyage à l'acétone permet d'améliorer la résistance à la propagation de fissure. Cet effet est surtout visible pour la référence *SO3* pour laquelle l'influence du tissu d'arrachage est quasiment annulée. En revanche, la résine *LS3* ne permet pas de récupérer un même niveau de résistance au délaminage. D'une manière générale, la polyester orthophtalique standard *SO3* conduit à des taux de restitution d'énergie supérieurs à ceux de la polyester DCPD *LS3* pour toutes les conditions de mise en oeuvre étudiées.

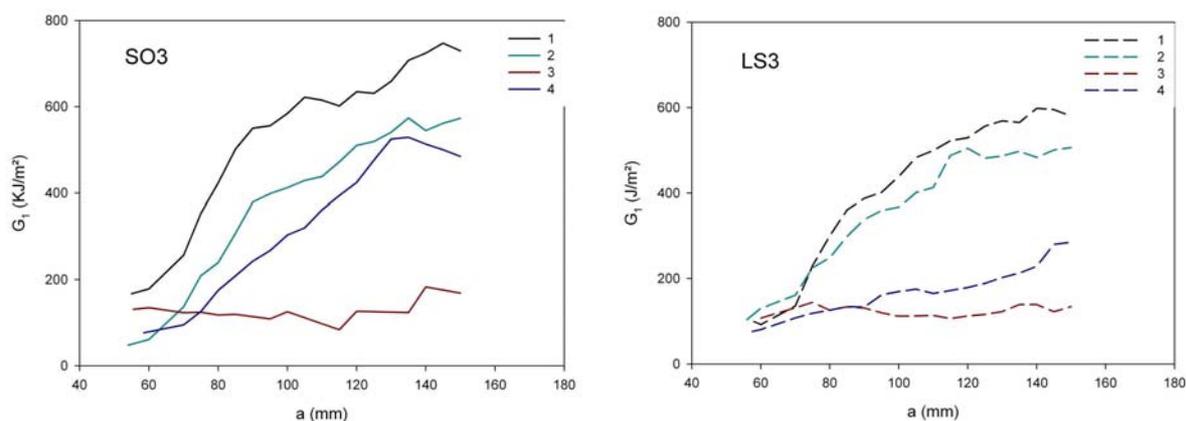


FIG. 8.3 – Evolution de G_1 en fonction de la longueur de fissure pour différentes conditions de fabrication.

Les plaques stratifiées contiennent le même nombre de plis et ont été effectuées avec la même méthode de transformation (moulage au contact) mais présentent des épaisseurs qui varient en fonction des conditions de mise en oeuvre. Les plaques stratifiées en continu sont effectivement moins épaisses que les plaques réalisées en deux opérations (Tableau 8.1). Cette augmentation d'épaisseur est due à la création de zones riches en résine au niveau du plan moyen lors de la reprise de stratification. L'épaisseur de résine est donc plus importante à l'endroit où se trouve le défaut dans l'éprouvette DCB ce qui est susceptible d'influencer la propagation de la fissuration. C'est ce que l'on observe avec la diminution des valeurs de G_{1p} après une reprise de stratification sans préparation de surface. Par ailleurs, les propriétés mécaniques, physiques et chimiques de la surface sur laquelle on souhaite effectuer une reprise de stratification évoluent au cours du temps. Ce sont des paramètres

très importants qui vont conditionner l'adhérence sur le substrat. Par exemple, la présence d'oxygène contribue à inhiber la réaction de réticulation en désactivant partiellement les radicaux libres produits par la décomposition du peroxyde [1]. L'évaporation du styrène résiduel est aussi à prendre en compte car elle modifie localement la stoechiométrie et donc le potentiel de réticulation de la surface. L'emploi d'un tissu d'arrachage permet de protéger la surface et limiter les échanges avec le milieu extérieur et devrait conduire à une meilleure réticulation. Les résultats obtenus sont à ce titre surprenants car les stratifiés dont la surface a été protégée par un tissu d'arrachage présentent une résistance médiocre à la propagation de fissure en mode I. Suite à l'arrachage du tissu, une contamination de la surface par les produits d'ensimage du tissu peut engendrer une mauvaise adhérence sur la surface et expliquer les résultats obtenus. Après l'utilisation d'un tissu d'arrachage, un ponçage et un nettoyage de la surface permettent d'obtenir, avec une polyester standard, une meilleure adhérence sur le substrat et augmenter significativement la résistance à la propagation de fissure. Ce n'est pas le cas avec la résine polyester DCPD testée qui présente toujours des valeurs de G_{1p} très faibles. D'un point de vue pratique, cette moindre adhérence peut avoir des conséquences importantes et est sans doute bien plus critique que la sensibilité à l'endommagement des stratifiés mis en oeuvre avec ce type de résine puisqu'elle ne peut pas être prise en compte dans un coefficient de sécurité.

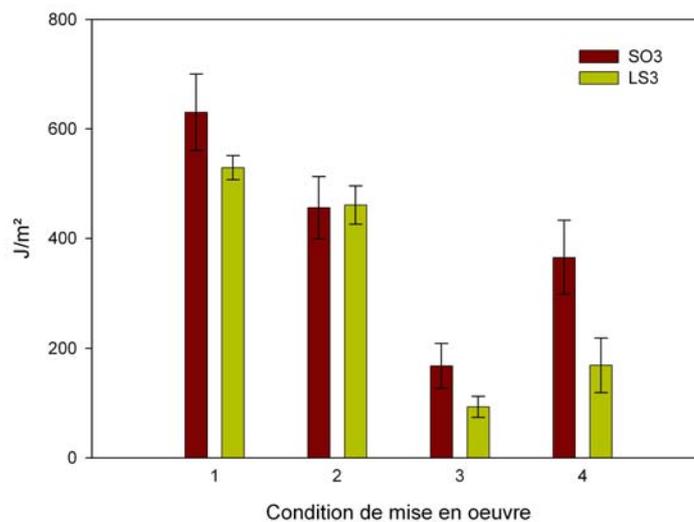


FIG. 8.4 – Valeur moyennes de G_{1p} pour différentes conditions de mise en oeuvre.

8.2 Comportement de panneaux monolithiques soumis à une pression uniforme

En introduisant les efforts subis par les coques de bateaux de plaisance au Chapitre 1, nous avons mis en évidence l'importance des pressions agissant sur les panneaux de bordé. Ces pressions ont un caractère dimensionnant et peuvent atteindre plusieurs bars dans des cas extrêmes. Les panneaux soumis à de tels efforts se déforment et l'amplitude de déformation dépend non seulement de la rigidité du matériau mais aussi pour beaucoup de paramètres géométriques (longueur, largeur, épaisseur).

8.2.1 Etude de sensibilité aux hypothèses de calculs

Dans les pratiques de dimensionnement des bateaux de plaisance, des expressions de type résistance des matériaux basées sur l'hypothèse de calcul en petits déplacements sont très utilisées. Nous proposons d'étudier la validité de ces hypothèses en examinant le comportement d'un panneau rectangulaire soumis à une pression uniforme. On considère un panneau de dimensions et d'échantillonnage proches de ceux rencontrés sur des voiliers de taille moyenne (12 m). Pour simplifier, la pression exercée sur le panneau est considérée comme uniforme. Les calculs sont réalisés à l'aide du code de calcul par éléments finis ABAQUS.

8.2.1.1 Détail du modèle

Le panneau étudié est rectangulaire de grande dimension $L = 1200\text{ mm}$, de petite dimension $S = 600\text{ mm}$ et d'épaisseur t . Ses quatre côtés sont encastés et il est soumis à une pression uniforme P . Les stratifiés mis en oeuvre en pratique présentent un caractère orthotrope peu marqué avec une grande proportion de mat et de tissus équilibrés. L'échantillonnage du panneau est défini en ce sens et comprend des fibres de verre présentant sous forme de mat de 450 g/m^2 et de taffetas équilibrés de 800 g/m^2 . L'empilement considéré est symétrique, comporte 7 plis (4 plis de mat et 3 plis de taffetas) et fait alterner mats et tissus en commençant par un pli de mat. On considère que le stratifié est transformé par moulage au contact, les renforts étant imprégnés d'une résine polyester. Les taux volumiques moyens de fibres obtenus par cette méthode de stratification sont de 17 % pour les mats et 30 % pour les taffetas. Les propriétés des fibres de verre et de la matrice polyester qui seront utilisées par la suite sont regroupées dans le Tableau 8.2.

	Matrice polyester	Fibre de verre E
ρ (Kg/m ³)	1200	2560
E (MPa)	3000	72000
G (MPa)	1100	29200
ν	0,35	0,25

TAB. 8.2 – Propriétés de la matrice polyester et des fibres de verre E.

Les propriétés élastiques des plis sont déterminées à partir du taux de fibres à l'aide des expressions micromécaniques présentées au Chapitre 3. Les relations de Gay sont utilisées pour les plis de mat tandis qu'un pli de taffetas est assimilé à la superposition de deux plis UD croisés à 90°C ; les propriétés du pli UD de référence étant évaluées avec les expressions de Chamis. Les propriétés élastiques de l'empilement sont ensuite déterminées à l'aide d'une méthode classique d'homogénéisation. On se ramène alors à un matériau homogène équivalent dont les caractéristiques élastiques seront utilisées comme données matériaux pour les calculs éléments finis. Le repère de sollicitation (O, 1, 2, 3) du panneau est défini de telle sorte que les directions 1, 2 et 3 correspondent respectivement à sa grande dimension L , à sa petite dimension S et à son épaisseur t . Les axes principaux des plis sont confondus avec les directions 1 et 2 du repère global de sollicitation. Le Tableau 8.3 présente les épaisseurs et les propriétés des plis et de l'empilement.

	Epaisseur (mm)	E_{11} (MPa)	E_{22} (MPa)	G_{12} (MPa)	ν_{12}
Mat	1,05	7982	7982	3003	0,33
Taffetas	1,03	15529	15529	2333	0,14
Empilement	7,30	11295	11295	2718	0,22

TAB. 8.3 – Propriétés élastiques des plis et de l'empilement.

Le modèle numérique du panneau est réalisé sous ABAQUS en utilisant des éléments plaques (quadrangles à huit nœuds). Le matériau choisi est homogène, anisotrope et permet de prendre en compte les propriétés équivalentes des composites homogénéisés. Le code offre la possibilité d'effectuer des calculs en grands déplacements ; cette option sera sélectionnée ou non suivant les besoins de l'étude. Le modèle, encastré à ses limites, est soumis à une pression uniforme sur une plage de 300 mbar. Les résultats obtenus conduisent

à comparer les déplacements hors du plan (suivant la direction 3), la flèche maximale w_0 étant relevée au centre du panneau. La Figure 8.5 présente le détail du maillage et de la déformée du modèle.

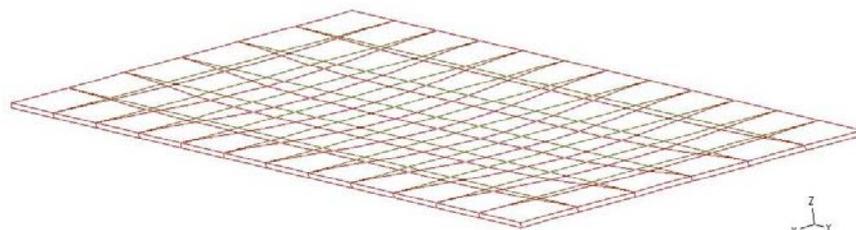


FIG. 8.5 – Plaque rectangulaire monolithique soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis.

8.2.1.2 Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8.4. Pour ce type de panneau verre/polyester, les valeurs de flèches maximales au centre montrent que les deux solutions (petits et grands déplacements) divergent rapidement. Elles sont identiques jusqu'à environ 20 mbar ce qui correspond à de très petits déplacements : flèche maximale au centre $< 0,003 S$. Pour des panneaux isotropes encastrés et soumis à une pression uniforme, Timoshenko [3] propose de calculer en petits déplacements la flèche maximale au centre en utilisant la relation :

$$w_0 = \phi \frac{PS^4}{D} \quad (8.1)$$

avec, ϕ un coefficient fonction du rapport d'aspect L/S du panneau et D la rigidité en flexion de la plaque exprimée par :

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (8.2)$$

L'empilement considéré conduisant à un stratifié quasi-isotrope, cette relation peut s'appliquer dans notre exemple. A 20 mbar de pression, la flèche au centre du panneau calculée avec cette relation analytique est identique aux résultats numériques obtenus ($w_0 = 1,7$ mm). Pour des pressions supérieures, les solutions en petits déplacements diffèrent de celles en grands déplacements avec un écart qui croît à mesure que la pression augmente. Les flèches relevées avec un calcul en grands déplacements sont toujours inférieures à celles

obtenues en petits déplacements. Pour une pression de 300 mbar, l'écart entre les deux solutions, proche de 60 %, est très important. Le graphe de la Figure 8.6 présente l'évolution de la flèche maximale au centre du panneau en fonction de la pression appliquée. Le comportement géométrique devient rapidement non linéaire en grands déplacements tandis qu'il reste linéaire en petits déplacements. Les résultats obtenus montrent que le comportement de ce type de panneau renforcé de verre est très sensible aux hypothèses de calculs. Cette sensibilité dépend principalement de trois paramètres :

- la rigidité du matériau composite utilisé qui est fonction de la nature du renfort et du procédé de transformation employé (taux de fibres),
- le rapport d'aspect L/S du panneau,
- l'épaisseur qui intervient à la puissance 3 dans la rigidité de flexion de la plaque.

Pression (mbar)	20	50	100	200	300
w_0 en petits déplacements (mm)	1,7	4,5	9,0	18,0	27,0
w_0 en grands déplacements (mm)	1,7	3,8	6,0	8,5	11,0
Ecart entre les deux solutions (%)	0	16	33	53	59

TAB. 8.4 – Flèche maximale au centre du panneau w_0 .

D'un point de vue modélisation, notons l'importance des conditions aux limites appliquées au panneau. En pratique, il n'existe pas d'encastrement parfait et des degrés de liberté en rotation sont susceptibles d'apparaître aux limites et de provoquer des déplacements plus importants. Quoi qu'il en soit, les panneaux rencontrés sur des bateaux de plaisance sont des structures souples en raison de leur géométrie et des composites utilisés pour leur fabrication. Soumis à des pressions d'eau, ce type de panneaux se déforment de manière importante avec l'apparition rapide de grands déplacements. L'utilisation des relations de la résistance des matériaux basées sur l'hypothèse de petits déplacements est donc limitée à un domaine restreint de comportement. A titre de comparaison, le règlement DNV [4] propose un critère de flèche de 0,01 S qui est supérieur à celui obtenu ici (0,003 S). Notons que lors du Projet National Composite Naval [5], il a été montré une bonne corrélation entre des calculs éléments finis en grands déplacements et des mesures réalisées sur des panneaux réels d'échantillonnages comparables à celui étudié ici. Par ailleurs, les pressions exercées sur les panneaux de bordés sont complexes (pas toujours uniformes) et proviennent à la fois de la pression hydrostatique de l'eau (proportionnelle à la profondeur d'immersion) et des pressions dynamiques dues à la vitesse du bateau et à la rencontre avec les vagues.

8.2. COMPORTEMENT DE PANNEAUX MONOLITHIQUES SOUMIS À UNE PRESSION UNIFORME

Ces pressions dépendent donc de la taille du navire et des conditions navigation qu'il rencontre. Elles sont généralement inférieures à 1 bar mais peuvent, dans des conditions extrêmes de déferlement de vagues (mer du sud), être estimées à plus de 3 bars [6]. De telles pressions conduisent donc à des déplacements importants.

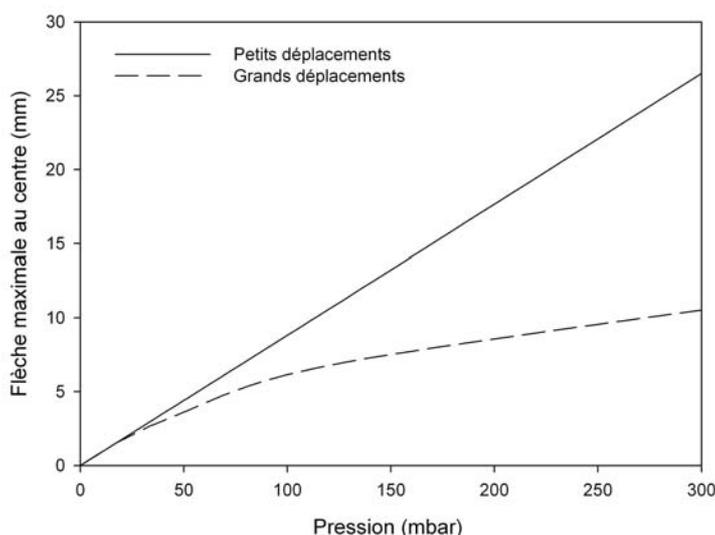


FIG. 8.6 – Evolution de la flèche maximale au centre du panneau en fonction de la pression appliquée et des hypothèses de calcul.

Cependant, nous sommes bien dans le cas de petites déformations comme le montre la Figure 8.7 qui présente l'évolution de la déformation maximale du panneau ε_{11} en fonction de la pression appliquée. En raison des conditions d'encastrement, la déformation maximale ε_{11} est située au milieu du petit côté du panneau et ne dépasse pas 0,4 % sur la plage de pression considérée. Concernant les propriétés de la matrice, il est important de noter que le module d'élasticité d'une résine DCPD n'influence pas le déplacement global du panneau car il est très proche de celui d'une résine polyester orthophtalique standard. En revanche, si on regarde les déformations, on constate que l'on se situe dans la plage d'endommagement des stratifiés verre/polyester. A ce titre, des différences sont à prévoir car l'allongement à rupture des résines polyester peut varier de 0,8 à 2,5 %.

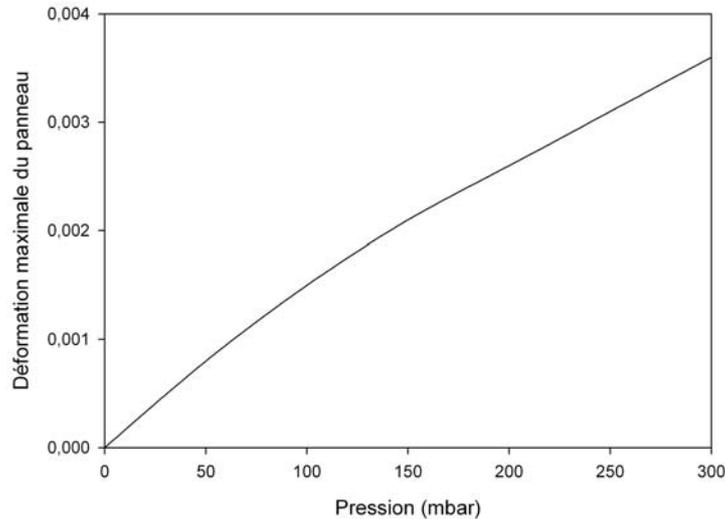


FIG. 8.7 – Evolution de la déformation maximale du panneau en fonction de la pression appliquée.

8.2.1.3 Bilan

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressé au comportement géométrique de panneaux monolithiques verre/polyester soumis à une pression uniforme. Le panneau étudié présente des cotes et un échantillonnage représentatifs de ceux rencontrés sur des panneaux réels de bateaux de plaisance de taille moyenne. Des calculs numériques ont permis de mettre en évidence l'importance des hypothèses de calculs. Du fait de l'élancement et de la faible rigidité du matériau, le comportement géométrique du panneau devient rapidement non linéaire et le calcul de sa déformée nécessite d'utiliser une hypothèse en grands déplacements. Cependant, les déformations maximales du panneau restent faibles ($< 0,4\%$) mais supérieures au seuil d'endommagement des stratifiés monolithiques verre/polyester.

8.2.2 Réalisation d'un essai de gonflement de plaques

Le dimensionnement des coques des bateaux de plaisance étant effectué à partir de panneaux sous pression, il nous est apparu intéressant de développer un essai de gonflement de plaque circulaire ou "Bulge test". Cet essai permet notamment de caractériser le comportement géométrique non linéaire de plaques composites verre/polyester. Sa conception se veut simple et doit permettre une mise en oeuvre et une utilisation accessible ; il est

8.2. COMPORTEMENT DE PANNEAUX MONOLITHIQUES SOUMIS À UNE PRESSION UNIFORME

potentiellement utilisable par les chantiers navals. Des essais préliminaires sur des plaques en aluminium ainsi qu'une modélisation éléments finis du comportement de la plaque ont permis de valider le montage expérimental. Ensuite, les essais sur composites sont effectués sur des plaques de résine polyester renforcées par des mats de verre.

8.2.2.1 Montage expérimental / Essai et modélisation de plaques renforcées de mat de verre

Le montage de "Bulge test" est constitué d'un bâti sur lequel la plaque à tester est déposée et d'une pompe à vide qui permet de créer une dépression dans l'enceinte formée par l'ensemble bâti/échantillon. L'étanchéité est réalisée par une graisse de couplage et la dépression maximale applicable est de 1 bar. Les déplacements hors du plan sont mesurés à l'aide de 5 comparateurs répartis suivant le diamètre de la plaque. Les photographies de la Figure 8.8 présentent le détail du montage. Pour les plaques composites, une jauge triaxiale est disposée en supplément au centre afin de mesurer précisément les déformations du point central dans trois directions 0° , $+45^\circ$ et -45° . Les plaques ont un diamètre moyen de l'ordre de 450 mm et les conditions aux limites en contact avec le bâti sont de type appuis simples. Le rayon de courbure de de la zone d'appui est 5° comme pour l'essai de flexion trois points.



FIG. 8.8 – Montage expérimental et instrumentation des plaques.

Les stratifiés marins faisant intervenir une grande part de mat de verre, nous proposons de caractériser des plaques de résine polyester standard renforcées par ce type d'armure. Deux plaques sont réalisées par moulage au contact en imprégnant 4 plis de mat de 600 g/m^2 d'une résine polyester standard (référence SO1). Le compactage des renforts est

effectué manuellement, il conduit à des épaisseurs moyennes de 4,1 mm et à des taux de fibres moyens de 23 % en volume. Une fois réticulées, elles subissent une post-cuisson de 16 heures à 40°C avant d'être découpées aux dimensions voulues. La découpe est effectuée à l'aide d'une meule munie d'un disque diamanté afin d'obtenir des surfaces propres. Avant de réaliser les essais de gonflement, le module apparent de flexion des plaques est déterminé en flexion trois points (NF T 57105) à partir d'éprouvettes prélevées dans les chutes. Il est de 8030 MPa (± 307 MPa). En parallèle aux essais de caractérisation, une modélisation éléments finis des plaques de mat est effectuée avec le code de calcul ADINA. Le modèle est axisymétrique 2D avec des éléments plaques de type quadrangle à huit nœuds. Il comporte 6 éléments dans l'épaisseur, une centaine dans la longueur et repose sur un appui simple. Les calculs sont réalisés en grands déplacements et petites déformations avec un comportement matériau élastique linéaire et isotrope. Le module d'élasticité des plaques utilisé pour les calculs est celui mesuré expérimentalement en flexion trois points. La Figure 8.9 présente le maillage et la déformée du modèle éléments finis de la plaque.

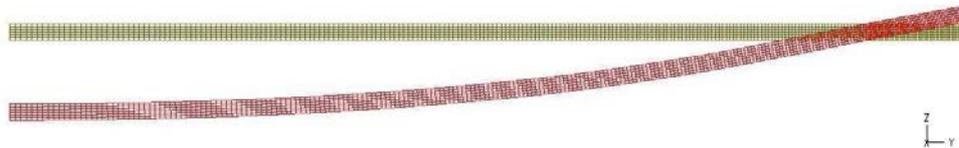


FIG. 8.9 – Plaque circulaire simple appuiee et soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis axisymétrique 2D.

8.2.2.2 Résultats et discussion

Tout d'abord, les essais de gonflement montrent que les microdéformations relevées au centre de la plaque sont identiques dans les trois directions 0° , $+45^\circ$ et -45° . Cette particularité est observée sur toute la plage de chargement comme le montre le graphe de la Figure 8.10 qui présente l'évolution des microdéformations de la jauge en fonction de la pression appliquée.

8.2. COMPORTEMENT DE PANNEAUX MONOLITHIQUES SOUMIS À UNE PRESSION UNIFORME

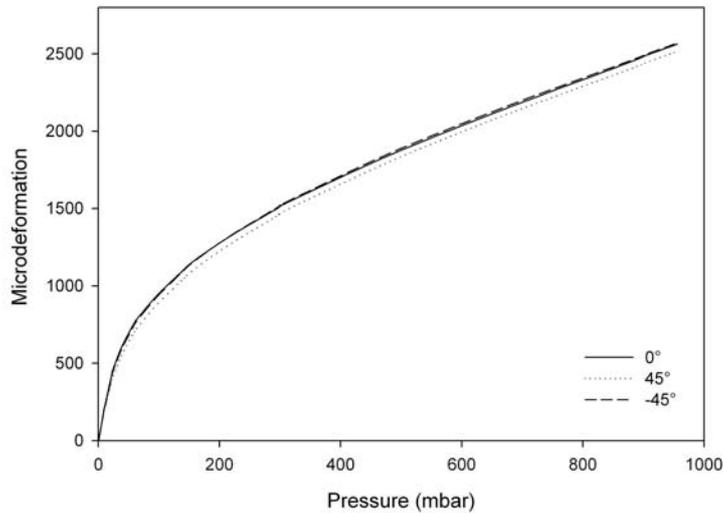


FIG. 8.10 – Evolution des microdéformations au centre de la plaque en fonction de la pression appliquée.

Ces résultats confirment bien que le comportement des composites renforcés par des mats de verre est isotrope dans le plan. On remarque par ailleurs un comportement géométrique non linéaire très marqué avec une limite de linéarité atteinte pour de faibles pressions de l'ordre de 30 mbar. Pour ce type de composites renforcés par des mats, les déformations au centre de la plaque sont importantes et dépassent les 0,17 % dès 400 mbar. Ce niveau de déformation correspond à celui relevé au début de l'endommagement de stratifiés réalisés avec les résines polyester les plus fragiles (résines limitant les émissions de styrène). La plage de pression couverte par le montage permet donc d'étudier l'endommagement de plaques verre/polyester stratifiées au contact. Mais, avec les épaisseurs en présence, la rupture n'est pas atteinte. Par ailleurs, on observe une très bonne corrélation entre calculs numériques et données expérimentales comme le montre le graphe de la Figure 8.11 qui présente l'évolution de la flèche au centre de la plaque en fonction de la pression exercée. Il en est de même pour le calcul de la déformée de la plaque qui correspond bien aux flèches relevées par les comparateurs comme le montre le graphe de la Figure 8.12. Ces résultats nous permettent de valider les conditions aux limites du montage pour des essais sur des plaques en composites. De plus, la première partie des courbes expérimentales pression/déplacement au centre est linéaire. Le déplacement w_0 au centre de la plaque est alors proportionnel à la pression P appliquée et nous sommes en présence d'une relation du type :

$$P = aw_0 \quad (8.3)$$

avec, a la pente de la partie linéaire de la courbe. Pour une plaque circulaire isotrope, simplement supportée et soumise à une pression uniforme, Timoshenko propose une relation analytique permettant de déterminer la flèche maximale au centre. Fonction du rayon r de la plaque elle s'exprime par :

$$w_0 = -\frac{Pr^4}{64D} \quad (8.4)$$

où D correspond à la rigidité en flexion exprimée précédemment par la relation 8.2. Par identification avec l'expression 8.3, il vient :

$$E = -\frac{3ar^4(1-\nu^2)}{16h^3} \quad (8.5)$$

avec ν le coefficient de Poisson pris égal à 0,33. La plaque renforcée de mat étant isotrope dans le plan, cette relation s'applique ici. Le module d'élasticité des plaques déterminé à partir des essais de gonflement est de 7740 MPa (± 250 MPa) et est très proche de celui mesuré en flexion trois points.

8.2.2.3 Bilan

Les essais et les simulations numériques de gonflement de plaques polyester circulaires renforcées par des mat de verre sont en très bon accord. Ils conduisent à deux conclusions :

- Les valeurs de microdéformations relevées à 0° , $+45^\circ$ et -45° au centre permettent de confirmer qu'une plaque de résine polyester renforcée par des mats de verre et soumise à une pression uniforme est isotrope dans son plan.
- L'essai de bulge test est simple d'utilisation et est désormais validé pour des composites renforcé de verre. Les solutions numériques sont proches des données expérimentales et il est possible de déterminer un module d'élasticité de flexion avec le montage développé.

L'utilisation de cet essai devrait aussi permettre d'étudier l'endommagement des stratifiés (avec une chaîne d'émission acoustique) dans des conditions de sollicitations plus réalistes que celles d'essais uniaxiaux sur éprouvettes.

8.2. COMPORTEMENT DE PANNEAUX MONOLITHIQUES SOUMIS À UNE PRESSION UNIFORME

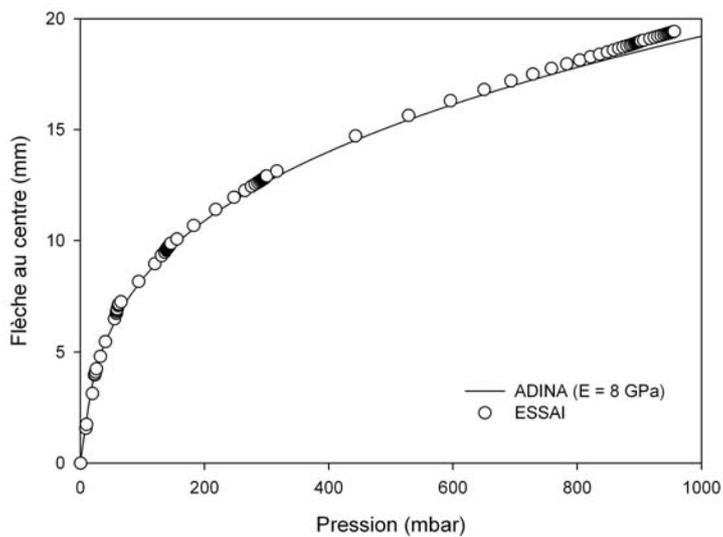


FIG. 8.11 – Evolution de la flèche au centre de la plaque en fonction de la pression appliquée.

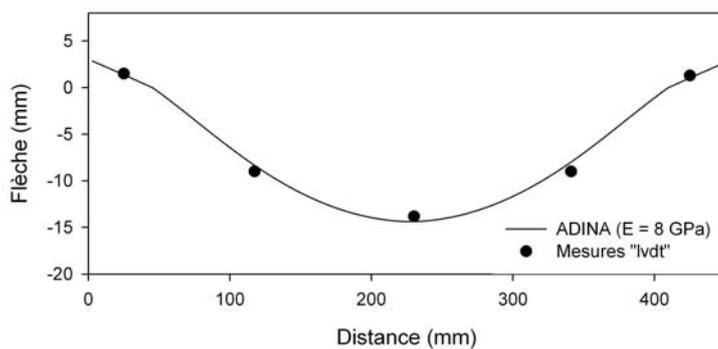


FIG. 8.12 – Allure de la déformée de la plaque pour une pression de 400 mbar.

8.3 Dimensionnement

Les paragraphes précédents concernaient l'étude des matériaux vers la structure, nous nous intéressons maintenant au dimensionnement en prenant comme base de travail la démarche de contrôle d'un échantillonnage de la récente Norme ISO 12215. L'objectif est de voir dans quelle mesure le choix d'une résine peut influencer le dimensionnement de structures navales.

8.3.1 Épaisseur minimale de bordé

Pour les composites monolithiques qui constituent la grande majorité des matériaux utilisés pour la fabrication des coques de bateaux de plaisance, la Norme ISO 12215 [REF] propose de déterminer les épaisseurs d'échantillonnage à l'aide d'un unique critère de résistance. L'étude de structure est effectuée en statique et se ramène à l'analyse de panneaux encastrés aux extrémités et soumis à une pression uniforme. L'épaisseur minimale du panneau requise t est calculée par une relation analytique de type résistance des matériaux (hypothèses de petits déplacements). Elle fait intervenir une pression d'échantillonnage P , la plus petite dimension b du panneau, une contrainte de conception σ_d et s'écrit :

$$t = b.K_c \sqrt{\frac{P.K_2}{1000.\sigma_d}}$$

avec, K_c et K_2 des coefficients prenant respectivement en compte la courbure et le rapport d'aspect du panneau (valeurs indiquées par les Tableaux 5 et 6 de la section 10 de la Norme). La contrainte de conception σ_d est définie à partir de la contrainte de rupture en flexion du stratifié σ_{uf} corrigée d'un coefficient de sécurité de 2 :

$$\sigma_d = 0,5.\sigma_{uf}$$

L'épaisseur calculée doit être au moins inférieure à l'épaisseur réelle pour que l'échantillonnage respecte les conditions de la Norme ISO.

Initialement, un critère de flèche était aussi utilisé pour contrôler les échantillonnages. Du fait des méthodes de calculs utilisées, ce critère devenait extrêmement pénalisant et le comité international de normalisation a décidé de le retirer. C'est pourquoi, dans le but d'optimiser une structure, il est intéressant d'utiliser des calculs numériques de type

éléments finis car ils permettent de prendre en compte ces phénomènes de non linéarité (géométrique et éventuellement matériau).

8.3.2 Pression d'échantillonnage

Les pressions d'échantillonnage des panneaux proposées par la Norme ISO 12215 sont déterminées à partir de la nature (voile ou moteur), des caractéristiques géométriques et de la catégorie de navigation du navire à contrôler. Trois coefficients sont définis :

- K_{DC} qui dépend de la catégorie de navigation (0,8 pour la catégorie B par exemple),
- K_L qui permet de prendre en compte la variation longitudinale de pression et intègre des phénomènes dynamiques,
- K_{AR} qui tient compte la variation de pression due à la taille du panneau étudié.

Ces coefficients viennent pondérer des pressions de base calculée à partir de la masse en charge du navire m_{LDC} . Par exemple, les pressions de fonds des voiliers P_{BS} sont déterminées avec la relation suivante :

$$P_{BS} = P_{BS\text{BASE}} \cdot K_{DC} \cdot K_L \cdot K_{AR}$$

où, $P_{BS\text{BASE}} = 2 \cdot m_{LDC}^{0,33} + 18$.

Suite à de nombreuses discussions, les membres du comité international de normalisation se sont mis d'accord pour définir des pressions statiques équivalentes. De telles pressions ont été obtenues en effectuant une analyse de structures de coques ayant données satisfaction et ne doivent donc pas être prises comme des pressions réellement "vues" par la structure en navigation.

Afin d'estimer les pressions rencontrées en navigation, il est possible d'utiliser des jauges de déformations placées à des endroits stratégiques de la structure. Citons l'exemple de mesure Z [REF] où beaucoup de mesures de déformations ont été effectuées en fonction des conditions de navigation. Les résultats de ces essais "grandeur nature" montrent :

- Le caractère dynamique des pressions exercées sur la structure. Pour simplifier les calculs, il est possible et commode de se ramener à des pressions statiques équivalentes mais il faut garder à l'esprit que les comportements matériaux de la structure sont susceptibles d'être différents pour des sollicitations dynamiques.
- Le faible niveau de déformation rencontré dans des conditions pourtant sévères (déformations inférieures à 0,5 %).

8.3.3 Propriétés matériaux

Concernant les matériaux, des propriétés mécaniques minimales sont proposées. Pour les composites monolithiques verre/polyester, elles sont déterminées à partir du taux massique de renfort Ψ et en fonction de la nature de l'armure employée. En particulier, pour les stratifiés composés de mat et de roving, la contrainte de rupture en flexion dimensionnante σ_{uf} est calculée avec l'expression suivante :

$$\sigma_{uf} = 502\Psi^2 + 107$$

Des valeurs minimales de taux de fibres sont proposées en fonction de la nature de renfort utilisé et de la complexité de la surface à mouler. Pour la stratification au contact d'un monolithique mat/roving sur une surface simple, l'expression suivante peut être utilisée :

$$\Psi = 0,46 - 0,18R$$

avec, R le rapport entre la masse totale de mat et la masse totale de verre (mat et roving) dans le stratifié. Notons enfin, que la contrainte de rupture en flexion est uniquement déterminée en fonction du taux de renfort mais ne tient pas compte de la séquence d'empilement.

Afin d'évaluer les valeurs des contraintes de rupture en flexion obtenues avec les relations proposées par la Norme, une comparaison a été effectuée avec des données expérimentales. Ces dernières proviennent de l'ouvrage de Hancox [7] et d'essais normalisés de flexion trois points réalisés sur des stratifiés mat/roving. Les essais ont été réalisés à deux occasions :

- dans le cadre de la thèse au L2PIC et à IFREMER sur des stratifiés mis en oeuvre en laboratoire,
- durant le Projet National Composites Navals (PNCN) à IFREMER sur des stratifiés fournis par plusieurs chantiers français en 1991 [REF].

La Figure ? présente l'évolution de la contrainte apparente de rupture en flexion de stratifiés renforcés de mat et de tissus en fonction du taux volumique de fibres V_f . Sur la plage de renforcement considérée, on constate que l'écart moyen entre les données expérimentales et les valeurs de la Norme est d'au moins 30 %. Si on appelle σ_{uf}^{essais} la contrainte mesurée lors des essais de flexion trois points, il vient :

$$\sigma_{uf} = 0,7 \cdot \sigma_{uf}^{essais}$$

Cependant, les propriétés proposées par la Norme correspondent à des minimas acceptables et il est important de remarquer que les constructeurs peuvent utiliser leurs propres propriétés matériaux s'ils effectuent des essais normalisés. A titre d'exemple, intéressons nous aux deux cas extrêmes suivants :

1) Le constructeur ne fait aucun contrôle sur les matériaux qu'ils transforme. Auquel cas, il doit utiliser toutes les expressions de la norme permettant d'obtenir un taux de fibres et des propriétés minimales. Ces dernières doivent être ensuite corrigées d'un facteur 0,8. Cela amène à une contrainte de conception $\sigma_{d1} = 0,4 \cdot \sigma_{uf}$.

2) Le constructeur réalise des mesures normalisées de taux de renforts et de propriétés mécaniques sur des échantillons représentatifs de sa production. Il peut alors utiliser les valeurs moyennes des ses essais corrigées d'un facteur 0,9 en vérifiant que les taux de renforts mesurés sont au moins égaux aux minimas proposés par la norme. La contrainte de conception s'exprime alors par $\sigma_{d2} = 0,45 \cdot \sigma_{uf}^{essais}$.

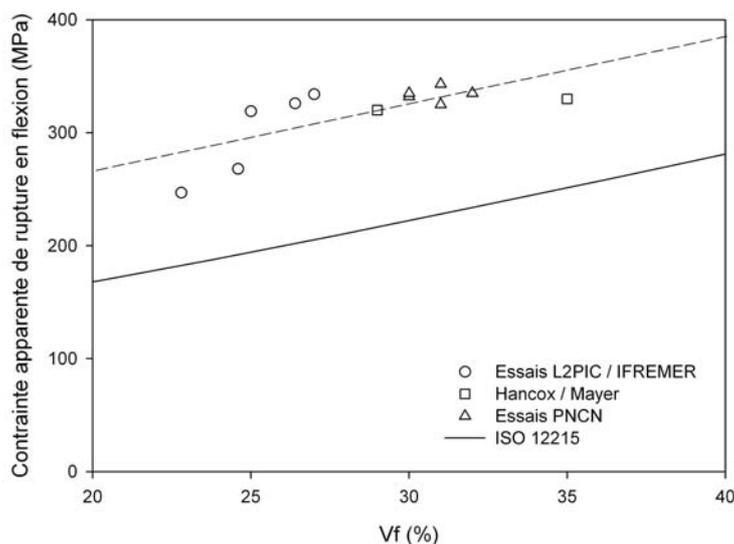


FIG. 8.13 – Evolution de la contrainte de rupture en flexion d'un stratifié renforcé de mat et de roving de verre en fonction de son taux volumique de fibres.

Si on considère que les propriétés matériaux issues des essais présentés précédemment sont accessibles par la majorité des constructeurs, on se retrouve dans le premier cas avec une contrainte de conception $\sigma_{dl} = 0,28.\sigma_{uf}^{essais}$. Autrement dit, pour une pièce composite monolithique, un constructeur devra appliquer un coefficient de sécurité de 3,6 s'il n'effectue aucun contrôle matériau. En revanche, pour la même pièce, le même constructeur verra ce coefficient de sécurité abaissé à 2,2 s'il réalise des essais normalisés sur ses matériaux.

Concernant la démarche de contrôle de l'échantillonnage des panneaux de bordé de la Norme il est enfin important d'effectuer les remarque suivantes :

- la nature et les propriétés de la matrice ne sont pas prises en compte aussi bien dans la définition des composites que dans la spécification technologique des assemblages collés ou stratifiés,
- le contrôle de l'échantillonnage d'un panneau de bordé est effectué à partir d'une contrainte apparente de rupture en flexion,
- les propriétés minimales proposées ne font pas intervenir la séquence d'empilement, paramètre qui peu influencer fortement la valeur de la contrainte apparente de rupture en flexion (les plus les plus sollicités étant situés en peau).

Si l'on souhaite réfléchir à une approche optimisée du dimensionnement d'un point de vue matériau, plusieurs points peuvent être introduits :

- Il est intéressant de raisonner en déformations car ce sont des grandeurs directement mesurables à l'aide de jauge. Par ailleurs, il est possible de définir des coefficients de sécurité à partir du seuil d'endommagement d'un stratifié en faisant intervenir l'allongement à rupture de la matrice. Les résultats de notre étude (cf. Chapitre 6) sont alors directement utilisables.
- Il est aussi important de bien connaître le propriétés mécaniques des plis rentrant dans la composition d'un stratifié afin de pouvoir optimiser les calculs.
- Les propriétés de la matrice doivent être prise compte pour les problèmes de collage et de reprise de stratification.

Bibliographie

- [1] M. Skrivars, L. Berglund, M. Ericson, "Microscopy of the morphology in low styrene emission glass fibre/unsaturated polyester laminates", *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1555-1562, 1999.
- [2] P. Davies, C. Baley, H. Loaec, Y. Grohens, "Interlaminar tests for marine applications. Evaluation of the influence of peel plies and fabrication delays", *Applied Composite Materials*, 12, 293-307, 2005.
- [3] S. Timoshenko, "Résistance des matériaux", Première partie : Théorie élémentaire et problèmes, Dunod, 1972.
- [4] Det Norske Veritas, "High Speed and Light Craft", 1991.
- [5] "Projet National Composites Navals", Bureau Veritas, Ministère de l'Industrie - Convention N° 89.2.90.1016, 1993.
- [6] P. Gutelle, "Architecture du voilier, Tome II Dessin - Calculs et Construction", Editions Maritimes et d'Outre-mer, 1987.
- [7] N.L. Hancox and M. Mayer, "Design data for engineers and designers", Chapman and Hall, 1994.

Troisième partie

Annexes

8.4 ANNEXE 1 : Expression des propriétés d'un pli en dehors de son plan d'orthotropie

Parfois, les directions principales du pli ne sont pas confondues avec celles du stratifié. Soit ϑ l'angle entre le plan local du (L, T) du pli et le plan global (x, y) du stratifié (Figure 8.14).

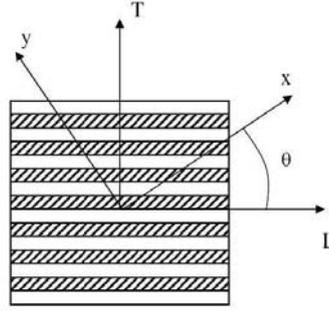


FIG. 8.14 – Repérage du repère local du pli par rapport au repère global du stratifié.

Pour prendre en compte cette particularité il faut exprimer par un changement de repère le comportement du pli en dehors de son plan d'orthotropie. Soit \bar{E} la matrice (3×3) permettant d'effectuer ce changement de repère. Ses coefficients sont donnés par les relations géométriques suivantes :

$$\bar{E}_{11}(\vartheta) = c^4 \bar{E}_L + s^4 \bar{E}_T + 2c^2 s^2 (\nu_{TL} \bar{E}_T + 2G_{LT}) \quad (8.6)$$

$$\bar{E}_{22}(\vartheta) = s^4 \bar{E}_L + c^4 \bar{E}_T + 2c^2 s^2 (\nu_{TL} \bar{E}_L + 2G_{LT}) \quad (8.7)$$

$$\bar{E}_{33}(\vartheta) = c^2 s^2 (\bar{E}_L + \bar{E}_T - 2\nu_{TL} \bar{E}_L) + (c^2 - s^2)^2 G_{LT} \quad (8.8)$$

$$\bar{E}_{12}(\vartheta) = c^2 s^2 (\bar{E}_L + \bar{E}_T - 4G_{LT}) + (c^4 + s^4) \nu_{TL} \bar{E}_L \quad (8.9)$$

$$\bar{E}_{13}(\vartheta) = -cs \{ c^2 \bar{E}_L - s^2 \bar{E}_T - (c^2 - s^2) (\nu_{TL} \bar{E}_L + 2G_{LT}) \} \quad (8.10)$$

$$\overline{E}_{23}(\vartheta) = -cs \{s^2 \overline{E}_L - c^2 \overline{E}_T + (c^2 - s^2) (\nu_{TL} \overline{E}_L + 2G_{LT})\} \quad (8.11)$$

expressions dans lesquelles :

$$c = \cos\vartheta, s = \sin\vartheta, \overline{E}_L = E_L / (1 - \nu_{LT}\nu_{TL}) \text{ et } \overline{E}_T = E_T / (1 - \nu_{LT}\nu_{TL})$$

8.5 ANNEXE 2 : Exemples de spectres CPG

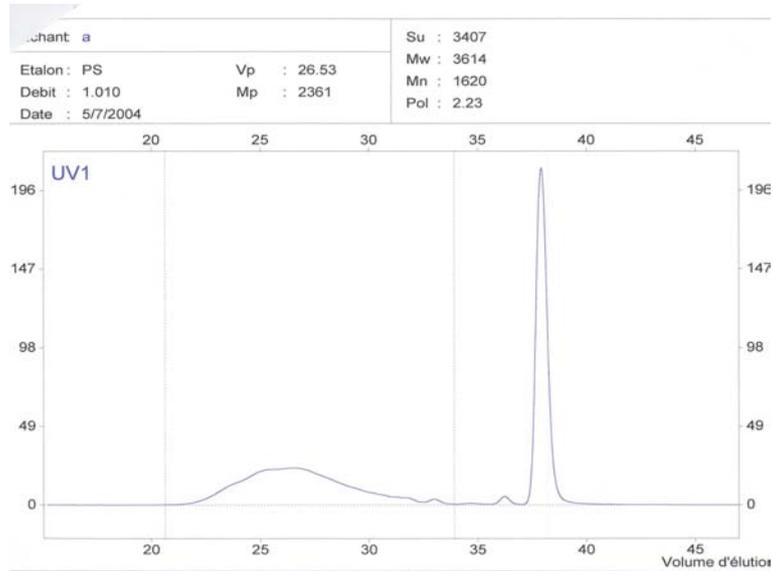


FIG. 8.15 – Polyester orthophtalique standard *SO1*.

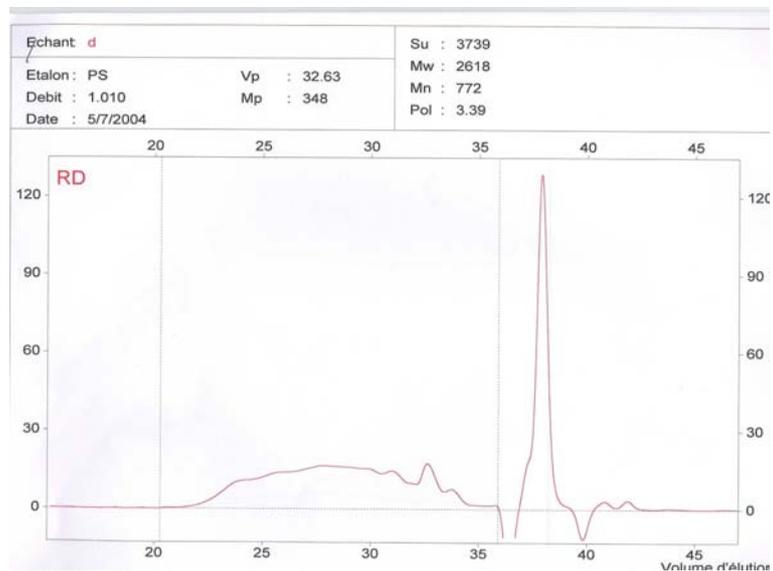


FIG. 8.16 – Polyester DCPD faible teneur en styrène *LS2*.

8.6 ANNEXE 3 : Tenacité interfaciale

Pour analyser les es résultats des essais de déchaussement, Scheer propose le modèle suivant :

$$F = \pi r_f^2 \left(\sqrt{\frac{2G_{1c}}{r_f C_{33s}}} - \frac{D_{3s} \Delta T}{C_{33s}} \right) \quad (8.12)$$

avec, F l'effort de déchaussement, r_f le rayon de la fibre, ΔT la différence entre la température d'essai et la température de post-cuisson de l'éprouvette et G_{1c} la tenacité interfaciale. D_{3s} et C_{33s} sont des constantes ayant pour expression :

$$D_{3s} = \frac{1}{2} (\alpha_{fa} - \alpha_m) \quad (8.13)$$

où, α_{fa} est le coefficient de dilatation thermique axial de la fibre et α_m le coefficient de dilatation thermique de la matrice.

$$C_{33s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_{fa}} + \frac{V_1}{V_2 E_m} \right) \quad (8.14)$$

avec, E_{fa} le module d'élasticité axial de la fibre, E_m le module d'Young de la matrice, V_1 la fraction volumique de la fibre et V_2 la fraction volumique de matrice. La région de l'échantillon faisant intervenir la fibre et la matrice est considérée comme une ellipsoïde de volume total V exprimé par :

$$V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_g}{2} \right)^2 \left(\frac{l_e}{2} \right) \quad (8.15)$$

où, d_g est le diamètre de la goutte et l_e la longueur enchâssée. Ainsi, la fraction volumique de la fibre s'exprime par :

$$V_1 = \frac{\pi r_f^2 l_e}{V} = 1,5 \left(\frac{r_f}{r_g} \right)^2 = 1,5 \left(\frac{d_f}{d_g} \right)^2 \quad (8.16)$$

avec, d_f le diamètre de la fibre. Par ailleurs, la contrainte normale dans la fibre σ_{fd} s'écrit :

$$\sigma_{fd} = \frac{F_d}{\pi r_f^2} \quad (8.17)$$

Finalement, la tenacité interfaciale G_{1c} est donnée par la relation suivante :

$$G_{1c} = \frac{r_f}{2} \left(C_{33s} \sigma_{fd}^2 + D_{3s} \sigma_{fd} \Delta T + \frac{D_{3s}^2}{C_{33s}} \Delta T^2 \right) \quad (8.18)$$

Pour analyser nos essais les propriétés des matériaux utilisées sont :

- Le module d'Young de la matrice mesuré en traction
- Le module d'élasticité axial des fibres mesurés par des essais de traction sur fibre unitaire (72 GPa).
- Une variation de température de - 20°C résultant d'une post-cuisson à 40°C et d'une température de 20°C.
- Un coefficient de dilatation thermique des fibres de verre de $5.10^{-6}/^{\circ}C$ (valeurs issues de la littérature).
- Des coefficients de dilatation thermiques moyens pour les résines polyester ($90.10^{-6}/^{\circ}C$) et la résine vinylester ($60.10^{-6}/^{\circ}C$). Ces valeurs sont issues de l'article "Propriétés des thermodurcissables" de Biron des Techniques de l'Ingénieur AM 3406.

8.7 ANNEXE 4 : Détermination des propriétés mécaniques des fibres de verre

Lors d'un essai mécanique de traction sur fibre unitaire, il est nécessaire de prendre en compte le déplacement de la machine pour déterminer les allongements de l'échantillon et son module d'élasticité. Soit C la complaisance d'un système élastique définie par :

$$C = \frac{u}{F} \quad (8.19)$$

avec, u le déplacement du système et F l'effort qui lui est appliqué. En traction on considère que l'échantillon et la machine sont en série si bien que les complaisances s'ajoutent. Nous avons donc :

$$C_T = C_{ech} + C_m \quad (8.20)$$

où, C_T est la complaisance totale, C_{ech} la complaisance de l'échantillon (fibre unitaire de verre) et C_m la complaisance de la machine. Cette dernière, qui correspond à la complaisance du capteur d'effort, a été déterminée expérimentalement par Baley en 2000 pour la machine d'essai MTS Synergie 1000. Elle est de 0,19023 mm/N. Au cours des essais, en utilisant la relation 8.19 et en explicitant la complaisance totale, il vient :

$$U_{ech} = U_T - FC_m \quad (8.21)$$

avec, U_{ech} le déplacement de la fibre unitaire et U_T le déplacement total mesuré. La déformation de la fibre unitaire ε_{ech} s'exprime alors en fonction de sa longueur initiale L_0 par :

$$\varepsilon_{ech} = \frac{U_{ech}}{L_0} \quad (8.22)$$

Le comportement des fibres unitaire de verre est élastique mlinéaire jusqu'à la rupture en traction. Nous pouvons utiliser la relation classique :

$$\sigma_{ech} = E_{ech}\varepsilon_{ech} \quad (8.23)$$

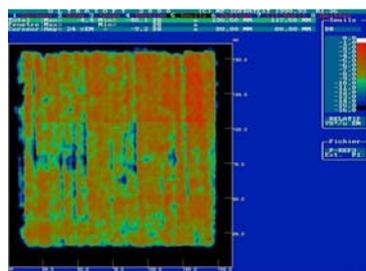
avec, σ_{ech} la contrainte de la fibre et E_{ech} son module d'élasticité. En explicitant la contrainte, la déformation et en utilisant les diverses complaisances, il vient :

8.7. ANNEXE 4 : DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES
FIBRES DE VERRE

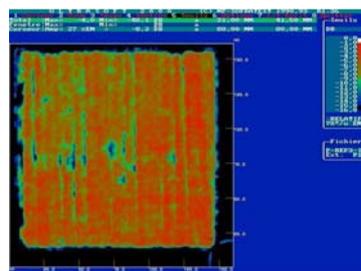
$$E_{ech} = \left(\frac{L_0}{S_0} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_T - C_m} \right) \quad (8.24)$$

8.8 ANNEXE 4 : Détails des scans ultrasoniques

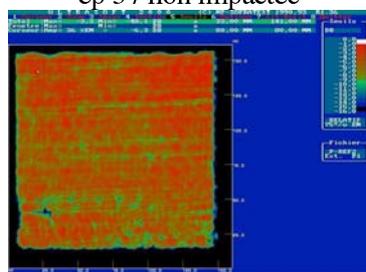
8.8.1 Résine polyester standard



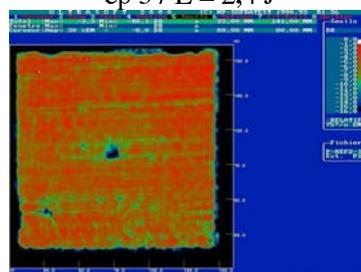
ep 3 / non impactée



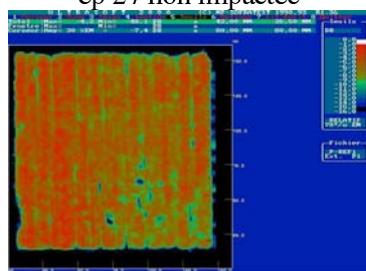
ep 3 / E = 2,4 J



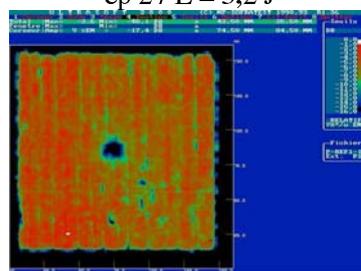
ep 2 / non impactée



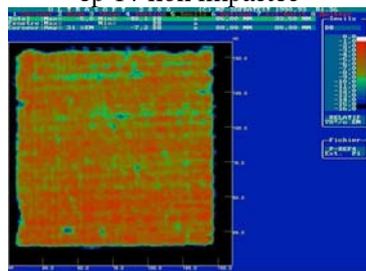
ep 2 / E = 3,2 J



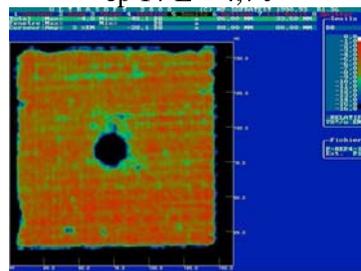
ep 1 / non impactée



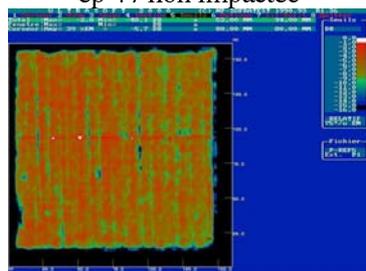
ep 1 / E = 4,7 J



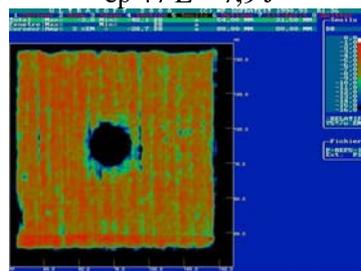
ep 4 / non impactée



ep 4 / E = 7,9 J

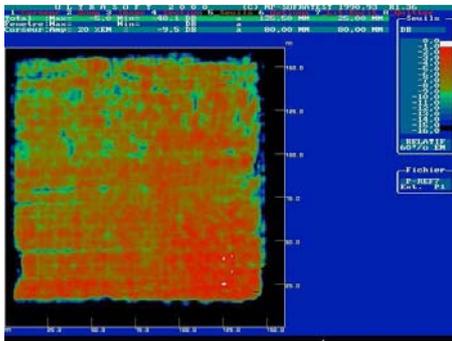


ep 5 / non impactée

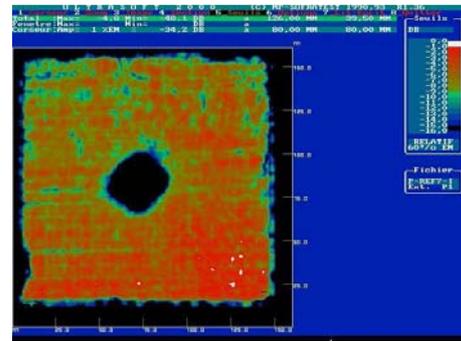


ep 5 / E = 11,8 J

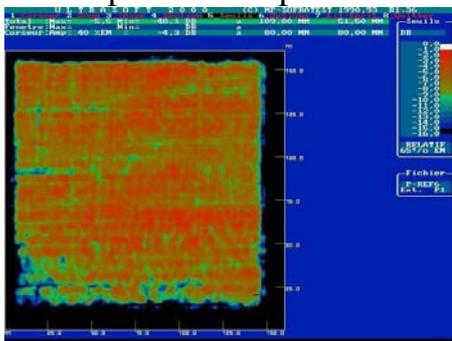
8.8. ANNEXE 4 : DÉTAILS DES SCANS ULTRASONIQUES



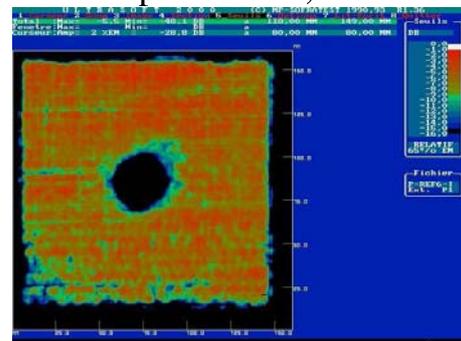
ep 7 / non impactée



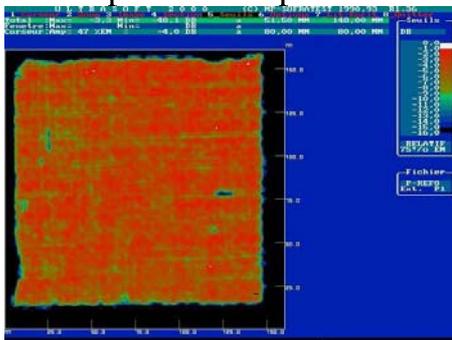
ep 7 / E = 15,7 J



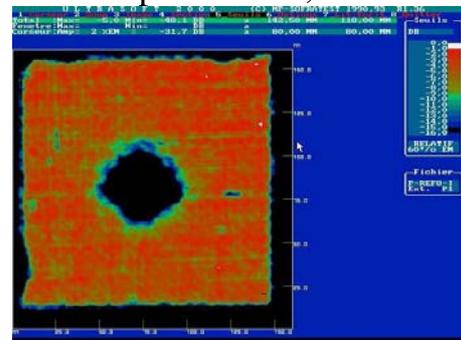
ep 6 / non impactée



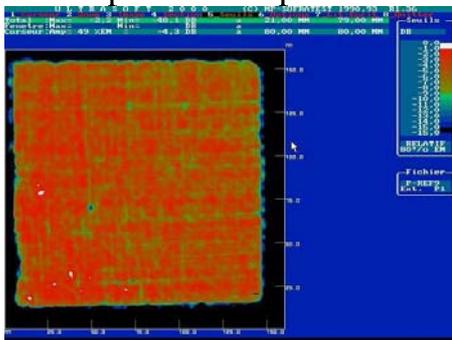
ep 6 / E = 15,8 J



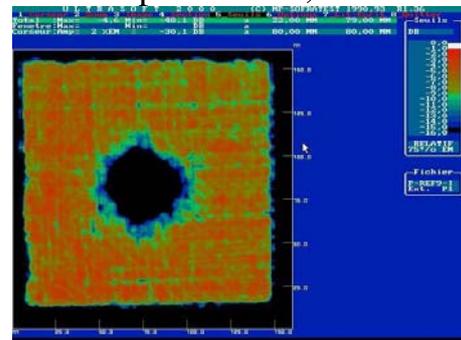
ep 8 / non impactée



ep 8 / E = 23,7 J

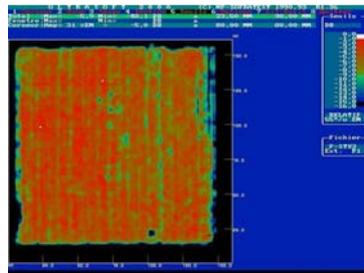


ep 9 / non impactée

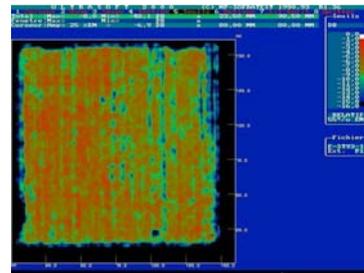


ep 9 / E = 30,0 J

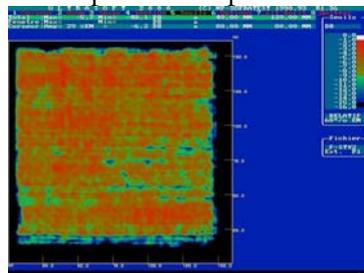
8.8.2 Résine DCPD nouvelle génération



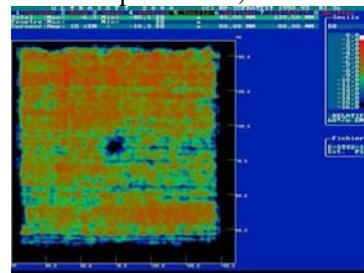
ep 3 / non impactée



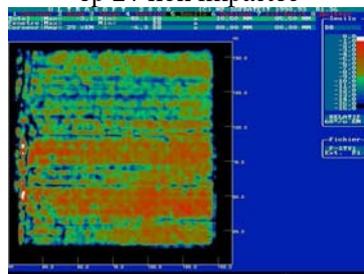
ep 3 / E = 2,4 J



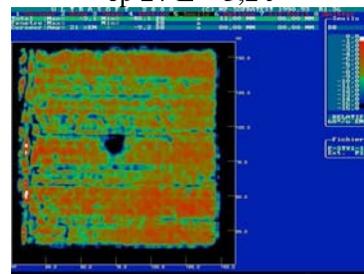
ep 2 / non impactée



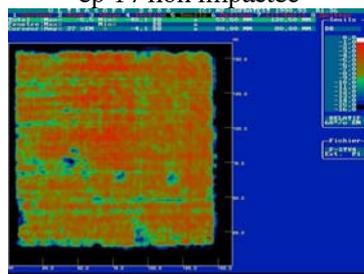
ep 2 / E = 3,2 J



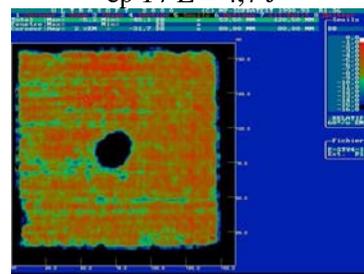
ep 1 / non impactée



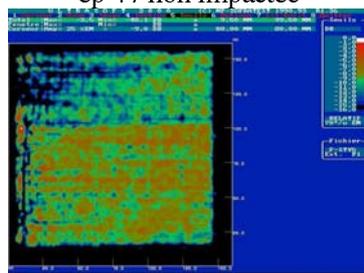
ep 1 / E = 4,7 J



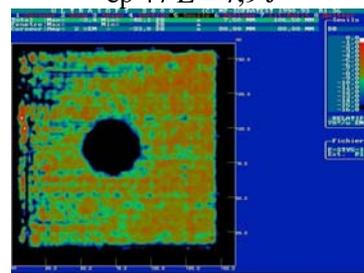
ep 4 / non impactée



ep 4 / E = 7,9 J

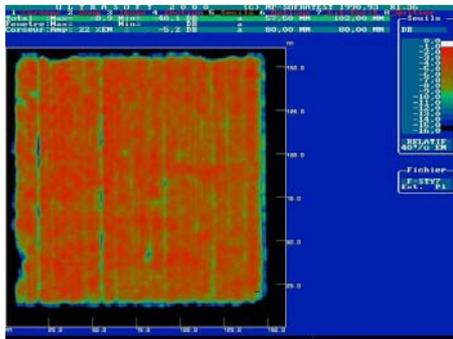


ep 5 / non impactée

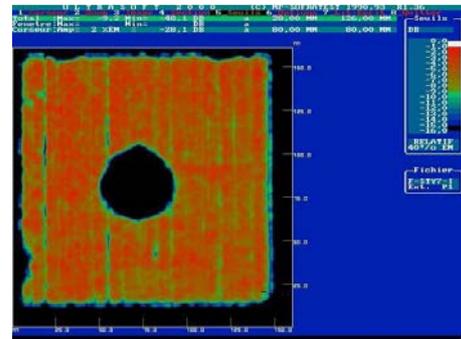


ep 5 / E = 11,8 J

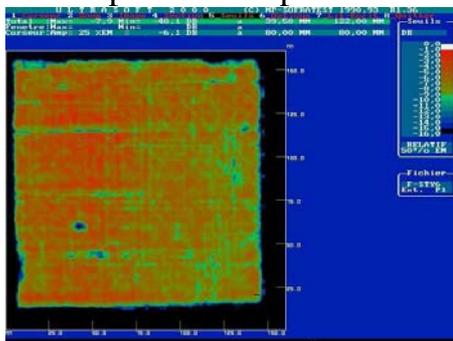
8.8. ANNEXE 4 : DÉTAILS DES SCANS ULTRASONIQUES



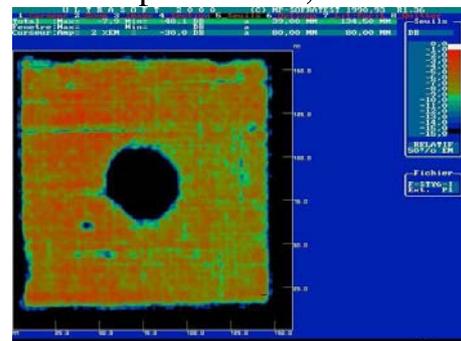
ep 7 / non impactée



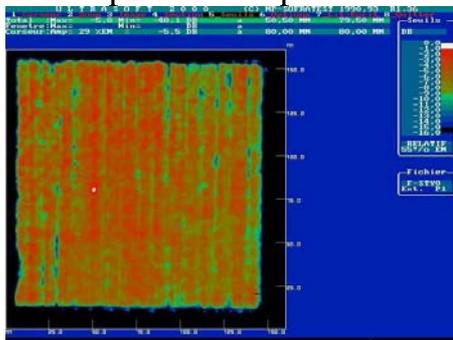
ep 7 / E = 15,7 J



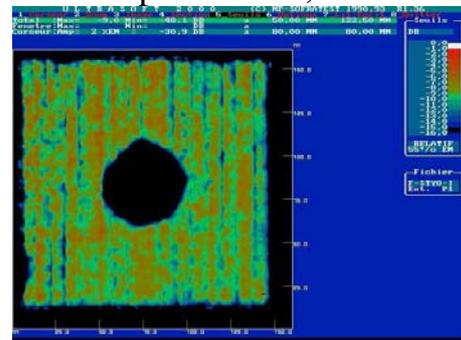
ep 6 / non impactée



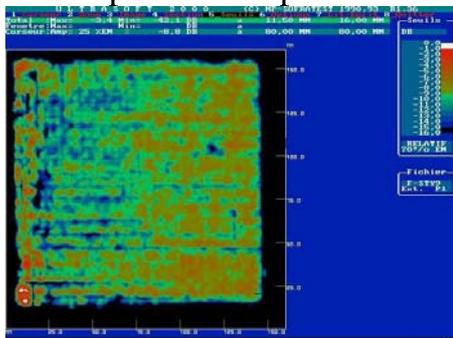
ep 6 / E = 15,8 J



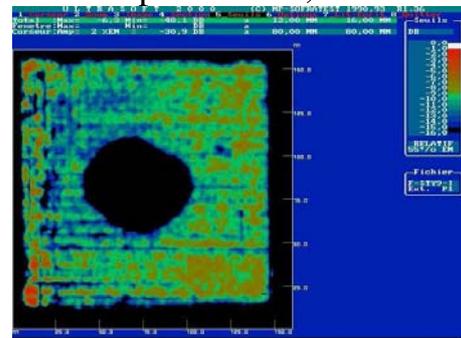
ep 8 / non impactée



ep 8 / E = 23,7 J



ep 9 / non impactée



ep 9 / E = 30,0 J

8.9 ANNEXE 5 : Vieillissement accéléré en eau de mer

8.9.1 Courbes de prise de masse

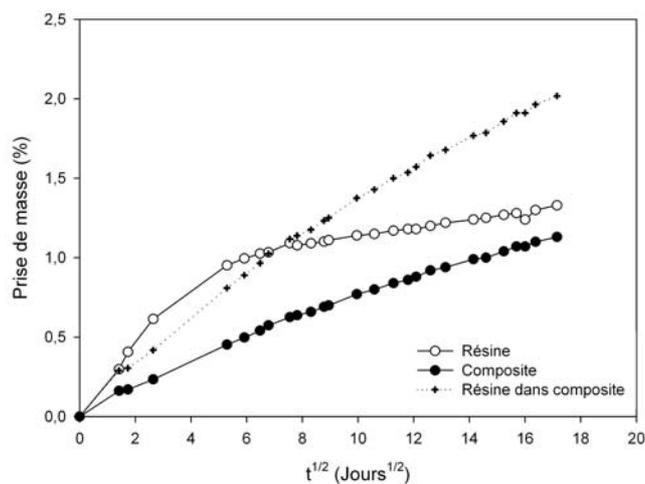


FIG. 8.17 – Référence LS2. Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.

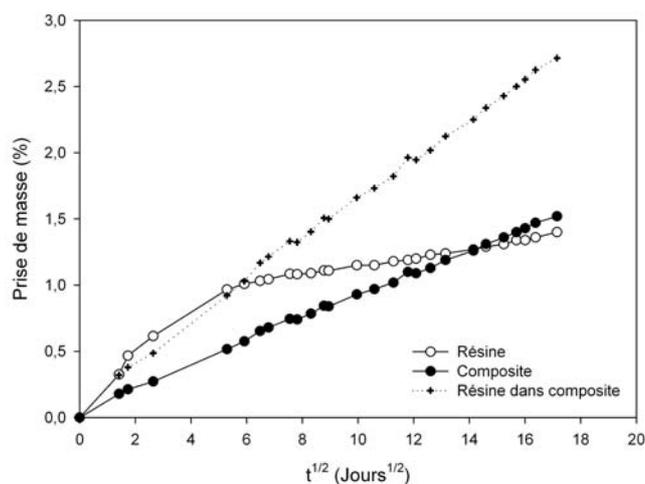


FIG. 8.18 – Référence LES2. Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.

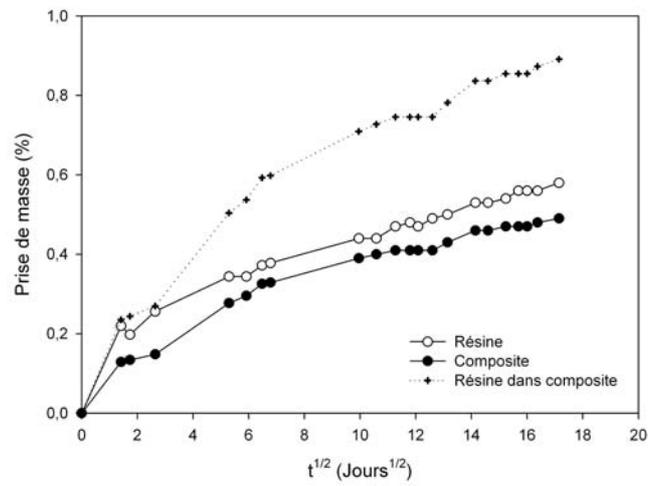


FIG. 8.19 – Référence SV2. Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.

8.9.2 Propriétés mécaniques

8.9.2.1 Résines vieilles en eau de mer à 40°C

Temps d'immersion (Heures)	Module d'élasticité (MPa)				Contrainte à rupture (MPa)				Allongement à rupture (%)			
	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2
0	3077 ± 192	3120 ± 188	3295 ± 54	2901 ± 125	49 ± 7	30 ± 7	25 ± 3	60 ± 1	2,1 ± 0,5	1,2 ± 0,4	0,9 ± 0,1	3,2 ± 0,2
168	3134 ± 15	3293 ± 212	3119 ± 394	3195 ± 86	35 ± 1	25 ± 7	20 ± 6	54 ± 8	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,3	0,7 ± 0,1	2,1 ± 0,6
840	3621 ± 76	3428 ± 383	3506 ± 118	3474 ± 111	34 ± 3	18 ± 5	19 ± 3	51 ± 4	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,7 ± 0,2
1417	3533 ± 147	3688 ± 85	3537 ± 99	3584 ± 57	30 ± 4	21 ± 2	19 ± 4	50 ± 9	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,6 ± 0,4
3808	3671 ± 54	3600 ± 133	3517 ± 41	3589 ± 105	27 ± 8	18 ± 2	19 ± 7	58 ± 2	0,8 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,2
6432	3576 ± 155	3602 ± 139	3360 ± 125	3766 ± 196	27 ± 9	18 ± 1	18 ± 1	52 ± 9	0,8 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,6 ± 0,4

8.9.2.2 Stratifiés vieillis en eau de mer à 20°C, 40°C et 60°C

20°C	Module d'élasticité de flexion (MPa)						Contrainte apparente à rupture en flexion (MPa)					
	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2
Temps d'immersion (Heures)												
0	10296 ± 289	10412 ± 551	9484 ± 255	10993 ± 63	334 ± 14	341 ± 4	323 ± 24	338 ± 13				
168	12407 ± 405	11808 ± 568	11201 ± 273	12140 ± 347	337 ± 24	329 ± 1	304 ± 2	347 ± 9				
840	9969 ± 381	10650 ± 234	9572 ± 241	10158 ± 933	328 ± 10	335 ± 3	293 ± 15	309 ± 23				
1417	11716 ± 379	11697 ± 709	10797 ± 481	11370 ± 995	306 ± 17	311 ± 9	255 ± 34	293 ± 36				
3808	9773 ± 375	10251 ± 248	9317 ± 317	10425 ± 315	293 ± 20	303 ± 17	251 ± 47	295 ± 37				
6432	11026 ± 674	11446 ± 687	10346 ± 258	11820 ± 867	284 ± 20	279 ± 18	251 ± 10	296 ± 22				

Temps d'immersion (Heures)	Module d'élasticité de flexion (MPa)						Contrainte apparente à rupture en flexion (MPa)							
	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2
0	10296 ± 289	10412 ± 551	9484 ± 255	10993 ± 63	334 ± 14	338 ± 13	334 ± 14	341 ± 4	323 ± 24	338 ± 13	334 ± 14	341 ± 4	323 ± 24	338 ± 13
168	11297 ± 349	11588 ± 704	11654 ± 726	12203 ± 193	325 ± 11	338 ± 31	325 ± 11	322 ± 14	297 ± 18	338 ± 31	325 ± 11	322 ± 14	297 ± 18	338 ± 31
840	10614 ± 241	10090 ± 126	9526 ± 371	10547 ± 808	327 ± 17	343 ± 10	327 ± 17	316 ± 31	302 ± 22	343 ± 10	327 ± 17	316 ± 31	302 ± 22	343 ± 10
1417	11250 ± 367	11411 ± 617	10514 ± 358	11152 ± 400	290 ± 19	293 ± 25	290 ± 19	279 ± 21	246 ± 20	293 ± 25	290 ± 19	279 ± 21	246 ± 20	293 ± 25
3808	10297 ± 130	9937 ± 199	9461 ± 213	10284 ± 228	285 ± 18	259 ± 14	285 ± 18	255 ± 11	213 ± 55	259 ± 14	285 ± 18	255 ± 11	213 ± 55	259 ± 14
6432	11522 ± 194	10957 ± 304	11108 ± 201	10124 ± 457	254 ± 11	240 ± 43	254 ± 11	246 ± 4	230 ± 5	240 ± 43	254 ± 11	246 ± 4	230 ± 5	240 ± 43

Temps d'immersion (Heures)	Module d'élasticité de flexion (MPa)						Contrainte apparente à rupture en flexion (MPa)							
	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2	SO1	LS2	LES2	SV2
0	10296 ± 289	10412 ± 551	9484 ± 255	10993 ± 63	334 ± 14	341 ± 4	334 ± 14	341 ± 4	323 ± 24	338 ± 13				
168	10555 ± 281	11198 ± 191	10656 ± 391	12005 ± 471	308 ± 2	282 ± 27	308 ± 2	282 ± 27	248 ± 8	311 ± 7				
840	9315 ± 84	9840 ± 340	8714 ± 368	10293 ± 685	236 ± 1	252 ± 16	236 ± 1	252 ± 16	189 ± 23	284 ± 12				
1417	8739 ± 279	9519 ± 94	8874 ± 537	11158 ± 276	164 ± 10	220 ± 25	164 ± 10	220 ± 25	170 ± 13	208 ± 17				
3808	8056 ± 215	7923 ± 436	7983 ± 174	10238 ± 405	156 ± 9	171 ± 7	156 ± 9	171 ± 7	145 ± 6	190 ± 19				
6432	9192 ± 321	10246 ± 155	8888 ± 599	10997 ± 527	134 ± 5	155 ± 14	134 ± 5	155 ± 14	140 ± 19	179 ± 1				