

République Algérienne Démocratie et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Mohamed
Boudiaf
Faculté des Sciences

Département de physique

Mémoire pour obtenir

LE DIPLÔME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Traitement de Surface et Structures des Matériaux
Présente par :

KENTOUR ABDELKARIM

THEME :

**Contribution du phénomène thermomécanique
dans le comportement de l'interface fibre matrice
dans les composites stratifiés**

SOUTENUE LE 17 / 11/2009-----DEVANT LE JURY COMPOSE DE

Pr. HIADSI said	professeur	usto	President
Dr. BOUTAOUS Ahmed	M. conférences .A	Usto	Rapporteur
Dr. ABDELOUAHAB Mohamed	M. conférences .A	usto	Examineur
Dr. ELCHIKH Mokhtar	M. conférences .A	usto	Examineur
Dr. ZIANI Nossair	M. conférences .B	usto	Examineur

Année universitaire 2009-2010

SOMMAIRE

Introduction générale	2
Chapitre 1 : généralités sur les matériaux composites	
1. introduction	5
2. Les matériaux composites	5
2.1. Les renforts	5
2.1.1. Fibre de verre	5
2.1.2. Fibre de carbone	6
2.1.3. Fibre d'aramide	6
2.1.4. Fibre de bore	6
2.1.5. Fibre de silice (ou de quartz)	6
2.1.6. Fibres de Fibres de polyéthylène de haut module	7
2.1.7. Caractéristiques moyennes des fibres et renforts	7
2.1.8. Architecture des renforts	7
2.1.9. Ensimage	8
2.2. Les charges	8
2.2.1. Les charges organiques	9
2.2.2. Les charges minérales	9
2.2.3. Oxydes et hydrates métalliques	11
2.2.4. Le verre	13
2.2.5. Le carbone	14
2.3. Les matrices	14
2.3.1. Les résines thermodurcissables	15
2.3.2. Les matrices thermoplastiques	18
3. Les technologies de mise en œuvre	19
3.1. Moulage au contact	20
3.2. Moulage par projection simultanée	22
3.3. Moulage sous vide	24
3.4. Moulage par injection basse pression de résine – RTM	26
3.5. Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression	27
3.6. L'infusion de résine sous membrane souple	29

3.7. Moulage par injection de compound – BMC	31
3.8 .Moulage par compression de mat preimprégné – SMC	32
3.9. Moulage par enroulement filamentaire	34
3.10. Moulage par centrifugation	37
3.11. Moulage par pultrusion	38
3.12. Moulage par injection de résine réactive renforcée fibres broyées (R R I M)	40
3.13 .Moulage par injection de résine réactive renforcée fibres longues (S R I M)	42
4. Conclusion	43

Chapitre 2 : comportement de l'interface fibre/matrice

1. GENERALITES	45
1.1 .Comportements d'un composites unidirectionnel (rôle de l'interface)	48
1.2. Liaisons inter faciales	50
1.3 .Effet de poisson	52
1.4. Contraintes thermiques résiduelles	52
1.5. Effet de rugosité à l'interface	56
1.6 .Rôle des revêtements des fibres (l'interphase)	59
1.7. Technique de mesure des grandeurs inter faciales	62
2 .conclusion	63

Chapitre : 3 développement du modèle micromécanique

1. Introduction	65
2. Bibliographie	65
2.1. Effets et mécanismes de la dégradation thermique	65
2.1.1 .Oxydation superficielle	66
2.1.2 .Modifications structurelles	67
2.1.3. Perte de masse	68
2.2. Facteurs influençant la dégradation thermique	70
2.2.1. Nature chimique du polymère	70
2.2.2. Atmosphère de vieillissement	71
2.2.3. Géométrie des échantillons et renforts	72

2.3. Les conséquences de la dégradation thermique sur les propriétés fonctionnelles	73
2.3.1. Effet sur le module d'élasticité et la T_v	73
2.3.2. Effets sur la ténacité	74
3. Détermination des paramètres cinétiques	75
3.1. Méthode de Kissinger	76
3.2. Méthode de Flynn, Wall et Ozawa	78
3.3. Méthode P.C.I développée à USTO	79
4. Conclusion	81

Chapitre 4 : résultats et discussion

1. Introduction	83
2. Détermination des paramètres cinétiques	83
2.1. Méthode de Kissinger	83
2.2. Méthode de Flynn, Wall et Ozawa	87
2.3. Méthode PC I développée à USTO	90
2.4. Loi d'Arrhenius	93
3. Conclusion	95
Conclusion générale	97
Référence bibliographique	100

**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

Les structures en composites sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses domaines de l'industrie en particulier dans des secteurs de haute technologie tels que l'aéronautique et le militaire que dans des domaines plus quotidiens comme l'automobile les Loisirs et l'habitat souvent en raison de leurs excellentes performances mécaniques.

De nombreuses études mécaniques ont été entreprises et des changements de comportement macroscopique dus à une modification de la nature chimique des Composants ont été observés. Il apparaît ainsi que l'interface fibre/matrice est un paramètre essentiel pour la compréhension du comportement des matériaux composites à renforts fibreux. L'existence d'interfaces et / ou interphases de différentes structures implique des études fines à l'échelle de micro composites souvent mono filamentaires afin de s'affranchir des paramètres relatifs à la structure des composites multi filamentaires.

A haute température, l'oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des matériaux composites à fibres de carbone, elle se traduit par la création d'une couche oxydée superficielle de faible épaisseur et elle est favorisée dans le sens des fibres. Ce phénomène superficiel se traduit par une greffe d'atomes d'oxygène sur la chaîne et par des réactions de coupures de chaînes qui produisent des produits volatils. Les deux phénomènes combinés provoquent un retrait de la matrice par rapport aux fibres, à partir duquel on peut déterminer un champ de déformations locales dans la couche oxydée.

Le vieillissement thermique est dû aussi à la dilatation thermique différentielle, entre les fibres et la matrice, et entre les couches d'orientation différente de l'empilement soumises à des variations de température. Des contraintes locales apparaissent et participent à la dégradation du stratifié. A ces phénomènes, s'ajoute aussi la contrainte mécanique. De plus, la fragilisation de la matrice induite par le vieillissement peut conduire à diminuer fortement le seuil d'apparition des fissures et entraîner la rupture prématurée du matériau. Il apparaît évident que pour satisfaire le critère de la durée de vie envisagée, l'aspect vieillissement du matériau ne peut plus être négligé et doit être traité à part entière dans l'analyse des matériaux et structures composites.

Introduction générale

En général, la dégradation thermique ne se produit pas jusqu'à ce que la température soit haute que primaire, des liaisons chimiques sont séparées.

Pour beaucoup de polymères, la dégradation thermique est caractérisée par la rupture du lien le plus faible et est, par conséquent, déterminé par une énergie de dissociation. Puisque le changement de l'entropie est de même ordre de grandeur dans presque toutes les réactions de dissociation, il peut supposer que, aussi, l'énergie d'activation sera approximativement identique, signifiant que, en principe, l'énergie de -dissociation détermine le phénomène.

Chapitre 1: Generalite Sur Les Materiaux Composites

Chapitre1: Generalites sur les Materiaux composites

1. Introduction

Il existe différentes familles de matériaux : les métaux, les plastiques, les composites, etc. Les composites seront traités dans ce chapitre. Le principal intérêt de l'utilisation des composites provient de ses excellentes caractéristiques spécifiques (module divisé par la masse volumique). Leur faible taux d'utilisation vient de son coût encore.

2. Les matériaux composites

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, les *renforts* qui sont noyés dans une *matrice* dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces.

Les matériaux ainsi obtenus sont très *hétérogènes* et *anisotropes*.

Il faut différencier *charges* et *renforts*. Les charges, sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, modifient une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, le comportement au feu...). Les renforts, sous forme de fibres, contribuent uniquement à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de la pièce dans laquelle ils sont incorporés. [11]

2.1. Les renforts

2.1.1. Fibre de verre

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

- E: pour les composites de grande diffusion et les applications courantes.
- R: pour les composites hautes performances.
- D: pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques).

2.1.2. Fibre de carbone

C'est la fibre la plus utilisée dans les applications hautes performances. Elle est obtenue par carbonisation de la fibre de PAN (Polyacrylonitrile). Selon la température de combustion, on distingue deux types de fibres:

- fibres haute résistance (HR): pour une combustion de 1000 à 1500 °C ;
- fibres haut module (HM): pour une température de combustion de 1800 à 2000 °C

[31]

2.1.3. Fibre d'aramide

Souvent appelée KEVLAR, la fibre d'aramide est issue de la chimie des polyamides aromatiques. IL est possible de trouver deux types de fibres d'aramide de rigidités différentes:

- les fibres bas module: utilisées pour les câbles et les gilets pare-balles;
- les fibres haut module: employées dans le renforcement pour les composites hautes performances.

2.1.4. Fibre de bore

Fibres de haut module et insensibles à l'oxydation à hautes températures, elles sont obtenues par dépôt en phase gazeuse sur un substrat en tungstène.

2.1.5. Fibre de silice (ou de quartz)

Elles sont produites comme le verre, par fusion, et sont essentiellement utilisées pour leur haute tenue chimique et thermique dans les tuyères pour moteur de fusée.

2.1.6. Fibres de polyéthylène de haut module

Elles présentent une très bonne résistance à la traction mais une mauvaise mouillabilité. Pour des structures peu sollicités, on peut encore utiliser des fibres synthétiques courantes de polyamide ou polyester.

2.1.7. Caractéristiques moyennes des fibres et renforts

Renforts	Diametr du filament d (µm)	Masse volumique Mv (kg.m ³)	Module d'elasticite longitudinal E	Module de cisaillement G(Mpa)	Coefficient de K poisson	Contrainte de ruptur (traction) Cr (Mpa)	Allongement a rupture A %	Coefficient de delatation thermique C-1 α
Verre E	16	2600	74000	30000	0,25	2500	3,5	0,5*10 ⁻³
Verre R	10	2500	86000		0,2	3200	4	0,3*10 ⁻³
CarbonneH M	6,5	1800	390000	20000	0,35	2500	0,6	0,08*10 ⁻³
Carbonne H R	7	1750	230000	50000	0,3	3200	1,3	0,02*10 ⁻³
Kevlar 49	12	1450	130000	12000	0,4	2900	2,3	-0,2*10 ⁻³
Bore	100	2600	400000			3400	0,8	0,4*10 ⁻³
Silicate d'aluminium	10	2600	200000			3000	1,5	
Polytèthylene		960	100000			3000		

Caractéristiques moyennes des fibres et renforts

2.1.8. Architecture des renforts

Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée.

2.1.9. Ensimage

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

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

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

2.2. Les charges

On désigne sous le nom général de **charge** toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

A l'inverse des matières *thermoplastiques*, les matières *thermodurcissables* ont toujours contenu des charges de nature et de forme variées, à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en masse.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences:

- Compatibilité avec la résine de base ;
- Mouillabilité ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ;

- Faible action abrasive ;
- Bas prix de revient.

2.2.1. Les charges organiques

Charges cellulosiques, utilisées en tant que **charges des résines thermodurcissables** (Phénoplastes et aminoplastes).

Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.

- Farines de bois.
- Farines d'écorces de fruit et de noyaux.
- Fibres végétales.
- Pâtes de cellulose.
- Amidons.

2.2.2. Les charges minérales

- Craies et carbonates

La **craie** ou *Blanc de Champagne* peut contenir jusqu'à 99 % de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne de ses particules varie de 1 à 3 μm .

Le **calcaire** et le **marbre** contiennent 80 à 90 % de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice. La taille des particules est comprise entre 0,5 à 30 μm .

Les carbonates **de calcium-magnésium** ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) est préparé à partir des minerais de dolomite. On l'utilise comme charge et aussi comme retardateur de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine.

Le **carbonate de calcium précipité** est un mélange pratiquement pur à 99,00 % de et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0,05 à 16 μm).

Il est surtout utilisé avec le **PVC** et dans les **matières thermodurcissables** (SMC, BMC) ainsi que les **polyuréthanes** (RIM) en raison de son caractère **hydrophobe**.

- Les silices

La **silice** (SiO_2), à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules.

Son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, par exemple ceux en poly(méthacrylate de méthyle).

On constate également l'augmentation de la température de transition vitreuse, du module d'Young et de la résistance en compression, ainsi que la réduction du gonflement dans les solvants.

- Les talcs

Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques. Il leur confère une meilleure résistance au fluage ainsi qu'une plus grande rigidité. Notons également que l'introduction de talc facilite l'usinage des produits finis.

- La wollastonite

Cette charge se présente sous différentes formes: aiguilles, granulés, fibres. Elle est surtout utilisée dans les polyamides, les ABS et les polysulfones, également en remplacement des fibres de verre dans les SMC et les BMC. Elle améliore en

particulier la résistance au rayonnement ultraviolet et à l'hydrolyse. Elle est aussi employée dans les résines époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique, et permet un contrôle du retrait au moulage.

- Les argiles et alumino-silicates

Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la **silice** (42 à 70 %) et de l'**alumine** (14 à 45 %).

- Le kaolin contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60 % dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45%.

Le **kaolin calciné** est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

- La vermiculite est utilisée comme charge de faible densité (2,4) dans les plastiques renforcés de fibres de verre.

- Le mica augmente la stabilité dimensionnelle des pièces moulées ; il améliore les propriétés électriques et thermiques, la résistance aux acides et aux bases, et diminue la reprise d'eau.

Comparé aux fibres de verre, il confère une moins bonne résistance aux chocs ; mélangé avec celles-ci, il permet une réduction des coûts.

2.2.3. Oxydes et hydrates métalliques

- Poudres ET microsphères

L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous forme de **poudres fines** comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés. Tous

permettent de diminuer le prix de revient et d'augmenter la densité de la matière élastique.

L'oxyde de béryllium est utilisé sous forme de **microsphères**, qui sont des microsphères de densité voisine de 0,003 et d'un diamètre de l'ordre de 40 μm .

- Alumine ET trihydrate d'aluminium

Apporte aux résines une meilleure résistivité électrique ainsi qu'une bonne conductivité thermique; elle diminue le coefficient de dilatation thermique linéique, augmente la rigidité ainsi que la résistance à l'abrasion et au feu.

L'hydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ est une charge ignifugeante qui, du point de vue du prix, est concurrentielle ; elle réduit l'inflammabilité ainsi que l'émission des fumées de combustion car elle se décompose de façon endothermique (effet de refroidissement) en alumine et en eau, aux températures supérieures à 220 $^{\circ}\text{C}$.

- Trioxyde d'antimoine

On chauffe de l'antimoine dans l'air pour obtenir Sb_2O_4 qui donne Sb_2O_3 par fusion et décomposition. Sa densité est de 4,2 et sa dureté Mohs comprise entre 6 et 7. Il apporte aux résines ignifugation et coloration blanche et on l'utilise en particulier dans les **PVC plastifiés**.

- Oxyde de béryllium

Utilisé sous forme de microsphères dans les résines époxydes, il augmente les conductivités électrique et thermique. Ces carbosphères sont aussi utilisées dans les mousses structurales (PUR) à densité contrôlée, ainsi que pour la fabrication de pièces polyesters ultra-légères.

- Les céramiques

Il existe des microsphères en céramique dont la densité varie entre 0,4 et 2,4 et les dimensions de 1 à 3 000 μm . Une microsphère de 70 μm comportant un revêtement permettant une meilleure dispersion a été mise au point. Conseillée dans les résines polyesters en combinaison avec CaCO_3 , elle apporte une réduction de masse de 15 à 25 % avec une amélioration des résistances à la compression et au choc.

2.2.4. Le verre

- Poudres de verre

Une nouvelle variété de poudre de verre de granulométrie 13 μm est apparue sur le marché et son incorporation confère aux thermodurcissables de meilleures résistances à l'abrasion et à la compression; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées.

- Billes de verres creuses

Les billes de verre creuses, de densité comprise entre 0,1 et 0,5, sont obtenues par chauffage de billes de verre contenant un agent gonflant. Elles améliorent les résistances à l'eau et au vieillissement du PMMA, et diminuent la friabilité des pièces phénoliques.

Les densités de ces microsphères creuses du type **borosilicate de sodium et de calcium** sont comprises entre 0,38 et 0,45 ; parallèlement, leur résistance à la compression varie de 1,7 à 31 MPa. Les applications sont nombreuses (bâtiment, automobile et aéronautique).

- Microsphères de verre

L'utilisation de microsphères de verre permet de réduire de 25 à 35 % la masse des pièces obtenues soit à partir de BMC ou de SMC destinées en particulier à l'industrie automobile, soit également à partir de résines phénoliques pour l'industrie aéronautique. On utilise par ailleurs ce type de charge, dans le cas du PPO modifié, pour la réalisation des capotages de machines de bureau. Elle permet la réduction du temps de cycle de moulage de 20 à 30 %. Il en est de même dans le cas du moulage des mousses structurelles en polyuréthanes.

2.2.5. Le carbone

- Le noir de carbone

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant.

Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation et celle du PVC. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules. Par contre, la conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules

2.3. Les matrices

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforcés, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit.

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

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

- La structure des TP se présente sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible.
- La structure des TD a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se ponte (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement. La transformation est donc irréversible.

Matrices	Thermoplastiques TP	thermodurcissables TD
Etat de base	solide prêt a l'emploi	liquide visqueux a polymeriser
Stokage	illimite	reduit
Mouillabilite renforts	defficile	aisee
Moulage	chauffage+refroidissement	chauffage continu
Cycle	court	long
Tenue au choc	assez bonne	limitee
Thenue thermique	reduite	bonne
Chutes et dechets	recyclables	perdus ou recycles en charge
Condition de travaille	proprete	Èmanation pour "methode humide"

Principales différences entre matrices TP et TD

2.3.1. Les résines thermodurcissables

- **Polyesters insaturés:** C'est la résine la plus utilisée dans l'application composite de grande distribution.

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

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

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

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

Il existe différents types de résines:

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

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

avantages et inconvénients

- **Vinylesters:** On peut la considérer comme une variante des polyesters produite à partir d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeure combustible.

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

- **Epoxydes:** Elles résultent de la polyaddition de l'épichlorhydrine sur un polyalcool et constitue la résine type des composites hautes performances HP. On distingue deux classes de résines en fonction:

- du durcissement à chaud ou à froid;
- de La tenue en température (120-130 °C, ou 180-200 °C).

Avantages	Inconvénients
Tenue mecanique, thermique chimique et fatigue Aible retrait (1à2%) Excellente adherence sur fibres Auto_extinguibilite Mise en oeuvre facile, sans solvant	Prix eleve Sensibilite a l'humidite et aux UV Vieillessement sous temperature Sensibilite aux chocs Temps de polymerisation

avantages et inconvénients

- **Polyuréthanes et polyuréés:** Dans la fabrication de pièces composites, on utilise surtout des formules élastomériques dont la faible viscosité permet un bon remplissage du moule. Les constituants sont livrés à l'état de prépolymères liquides:
 - Polyols + polyisocyanates = polyuréthanes;
 - Polyéthers + polyamines = polyuréés.

Avantages	Inconvénients
Facilite de moulage in situ Tenue chimique Vieillessement	Resistance mecanique reduite Combustibilite Coloration en masse difficile:foncée

avantages et inconvénients

- **Polyimides:** Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures (> 250 °C). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en oeuvre.
- **Bismaléimides:** Matrices très peu utilisées en Europe. Elles offrent une bonne tenue à la fois au choc et en température, mais restent difficiles à mettre en oeuvre.

Matrice	TD	Masse volumique Mv (kg.m3)	Module d'elasticite longitudinal E (Mpa)	Module de cisaillement G	Coefficient de K poisson	Contrainte de ruptur (traction)	Allongement a rupture A %	Coefficient de delatation thermique C-1 α
Epoxyde		1200	4500	1600	0,4	130	2	11*10-5
Phenolyque		1300	3000	1100	0,4	70	2,5	1*10-5
polyster		1200	4000	1400	0,4	80	2,5	8*10-5
Polycarbonate		1200	2400		0,35	60		6*10-5
Vinylster		1150	3300			75	4	5*10-5
Silicone		1100	2200		0,5	35		
Urethane		1100	700à7000			30	100	
Polyimide		1400	4000 à19000	1100	0,35	70	1	8*10-5

Caracteristique du matrice TD

2.3.2. Les matrices thermoplastiques

Les polymères utilisés sont essentiellement des thermoplastiques techniques qui présentent à l'état vierge de bonnes caractéristiques mécaniques. Un renforcement à l'aide de fibres courtes leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle.

Les principales matrices TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à 100 °C, hors POM) sont les suivantes:

- Polyamide (PA): tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures;
- Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT): bonne rigidité, bonne ténacité;
- Polycarbonate (PC): tenue au choc;
- Polysulfure de phénylène (PPS) : résistance à l'hydrolyse ;
- Polyoxyméthylène (POM) : bonne tenue à la fatigue ;

- Polysulfurés (PSU et PPS) : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenue au chaud;
- Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques thermostables (tenue en température > 200 °C et bonnes propriétés mécaniques), en particulier les suivants:

- Polyamide-imide (PAI);
- Polyéther-imide (PEI);
- Polyéther-sulfone (PES);
- Polyéther-éther-cétone (PEEK).

Matrice TP	Masse volumique Mv (kg.m3)	Module d'elasticite longitudinal E (Mpa)	Coefficient de K poisson	Contrainte de ruptur (traction) Cr (Mpa)	Allongement a rupture A %	Coefficient de delatation thermique C-1 α
PP	900	1200	0,4	30	20a400	9*10-5
PPS	1300	4000		65	100	5*10-5
PA	1100	2000	0,35	70	200	8*10-5
PES	1350	3000		85	60	6*10-5
PEI	1150	3300		105	60	6*10-5
PEEK	1300	4000		90	50	5*10-5

Caracteristique du matrice TP

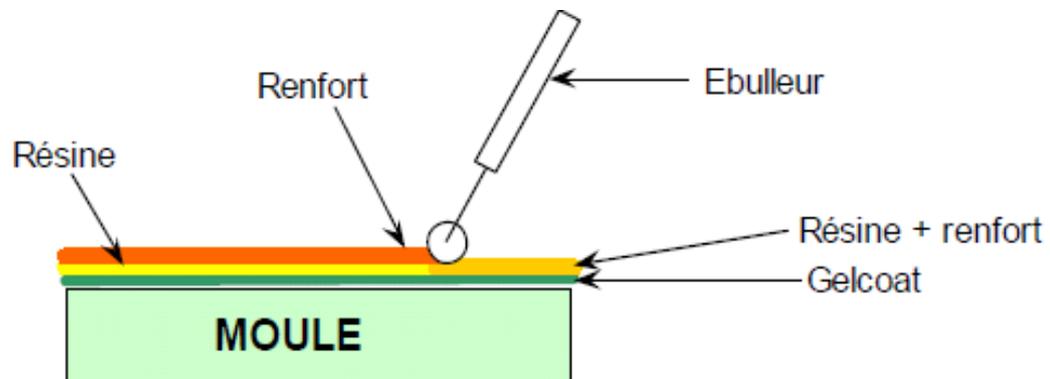
3. Les technologies de mise en oeuvre

Les technologies dites en moule ouvert:

3.1. Moulage au contact

- Principe

Procédé Manuel pour la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression. Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.



Cas d'utilisation

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

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Très larges possibilités de forme Pas de limite dimensionnelle Une surface lisse gelcoatée (aspect, tenue à la corrosion) Propriétés mécaniques moyennes à bonnes Investissements spécifiques très faibles Moule simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne	Une seule face lisse Nécessité de finition (détourage, perçage, etc.) Qualité tributaire de la main d'oeuvre Faible cadence de production par moule Espace de travail important Conditions de travail médiocres

*avantages et limites***- Matières premières**

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

- Matériel

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

- Energies

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

- Domaines d'application

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

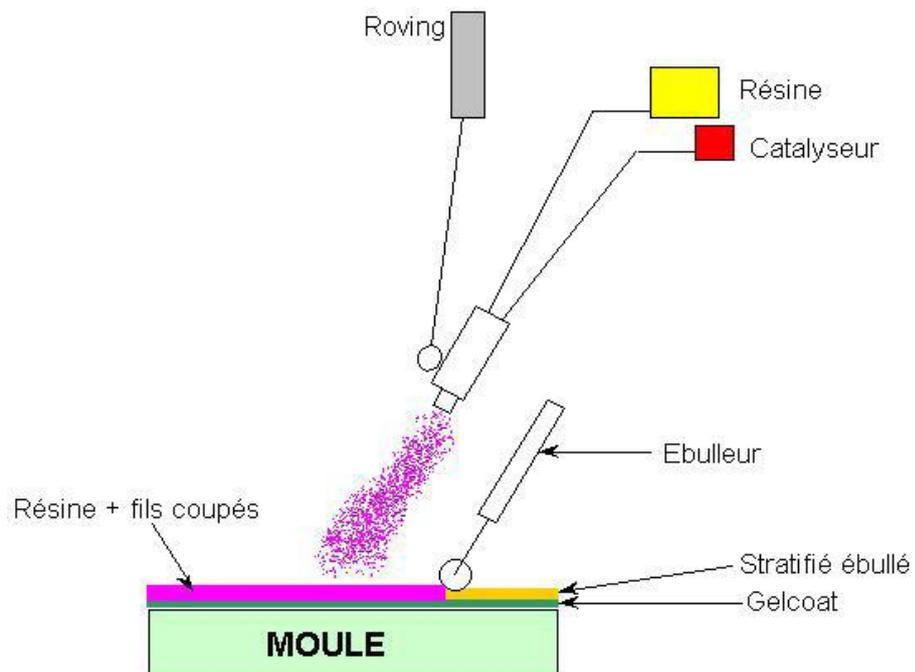
3.2. Moulage par projection simultanée

- Principe

Procédé Manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables à température ambiante et sans pression. Les matières premières sont mises en oeuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant:

- un dispositif de coupe - projection du renfort (roving)
- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et ébullés à l'aide de rouleaux et d'ébulleurs. La résine préaccélérée est catalysée en continu lors de sa projection.



- Cas d'utilisation

- Production de pièces de moyennes à grandes dimensions
- Recherche de réduction des coûts par rapport au contact
- Petite et moyenne série

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Très larges possibilités de forme et dimensions Travail simplifié, suppression de la mise en forme obtenue directement par la projection Productivité plus élevée qu'au contact Investissements très modérés Moule simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne	Une seule face lisse Propriétés mécaniques moyenne Qualité tributaire de la main d'oeuvre Conditions de travail très médiocres si absence d'agencements nécessaires

*avantages e limites***- Matières premières**

- Renfort : fibre de verre sous forme de roving assemblés, taux de renfort de 25 à 35 % en volume.
- Résines: principalement polyesters mais aussi phénoliques ou hybrides
- Divers: catalyseurs, accélérateur, pigments, charges, agent de démoulage, solvant

- Matériel

- Moules en composites (simple coque)
- Machine de projection (mélange interne ou externe)
- Dispositif de ventilation, extraction des vapeurs de styrène
- Petit outillage de stratification à la main

- Energies

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

- Applications

- Production de bateaux
- Revêtements
- Bâtiments: façade, articles sanitaires
- Travaux public: coffrages
- Capotage industriel
- Panneaux sandwichs pour camions isothermes

Les technologies dites en moule fermé:

3.3. Moulage sous vide**- Principe**

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mis en oeuvre.

Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.

- Cas d'utilisation

- Production en petites séries de pièces nécessitant deux faces lisses
- Amélioration des conditions de travail et d'hygiène (réduction des émanations de styrène)

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Deux faces lisses, éventuellement gelcoatées	Possibilités de formes plus réduites qu'au contact
Qualité non tributaire de la main d'oeuvre	Mise au point parfois difficile
Qualité constante	
Bonne cadence de production	
Nécessite peu de surface	
Investissements très modérés	
Bonnes conditions de travail et d'hygiène	

*avantages et limites***- Matières premières**

- Renforts: mats fils coupés ou fils continus, préformes, tissus
- Résines: polyester, vinylester, phénolique, époxy
- Divers: catalyseur, accélérateur, pigments, charges, agent de démoulage, solvant

- Matériel

- Moules et contre-moules en composites ou pellicules souples
- Pompes à vide avec réservoir tampon

- Energies

Electricité, air comprimé souhaitable (démoulage)

- Domaines d'application

- Bâtiment: coupoles d'éclairage zénithal
- Transports: panneaux sandwichs pour caion isothermes, conteneurs

- Pièces diverses: casques de protection enveloppants, capotages...

3.4. Moulage par injection basse pression de résine - RTM

- Principe

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est disposé dans l'entrefer du moule. Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée.

- Cas d'utilisation

- Procédé pour moyennes séries: 1000 - 10000 pièces/an
- Pièces demandant une reproductibilité d'épaisseur

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Deux faces lisses, éventuellement gelcoatées	Limité aux formes peu ou moyennement complexes Taux de renforcement et caractéristiques mécaniques moyennes à élevées Nécessité d'effectuer des finitions post moulage
Dimensions jusqu'à 7 m ²	
Qualité non tributaire de la main d'oeuvre	
Qualité constante	
Cadence de production élevée	
Nécessite peu de surface	
Investissements très modérés	
Bonnes conditions de travail et d'hygiène	

avantages et limites

- Matières premières

- Renforts: mats de fils coupés ou continu, préformes, voiles de surface ou/et tissus de verre, carbone, aramide. Taux de renfort: 20 - 60 %
- Résines: polyesters, phénoliques (résols), époxydes, vinylesters
- Divers: catalyseurs, accélérateur, charges, agents démoulants, solvant de rinçage

- Matériel

- Moule et contre-moule en composite rigides et résistants avec système de fermeture rapide. Variantes métallo-composites et métalliques.
- Appareillage d'injection de résine: pot sous pression ou système à pompes doseuses
- Appareillage de manutention des moules (ouverture/fermeture)

- Energies

- Electricité, air comprimé

- Domaines d'application

- Eléments de carrosserie pour véhicules de tourisme ou utilitaires
- Petits articles sanitaires
- Cuves de petites et moyennes dimensions
- Capotages
- Pièces industrielles diverses
- Fourches de vélo, raquettes de tennis

3.5. Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression**- Principe**

Moulage à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre-moule rigides en composite, initialement sans apport thermique extérieur.

Moule ouvert, le renfort (mat) est posé sur la partie inférieure du moule et la résine, dotée d'un système catalytique très réactif, est versé en vrac sur le renfort.

La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule due à l'exothermie de la réaction, ce qui permet un démoulage rapide.

Les performances du procédé peuvent être considérablement améliorées par l'usage de moules métalloplastiques, voire métalliques, et d'un système de régulation thermique basse température.

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Deux faces lisses	Limité aux formes peu complexes
Dimensions jusqu'à 7 m ²	Limité aux dimensions moyennes (2m ²)
Qualité non tributaire de la main d'oeuvre	Durée de vie des moules courtes (1500 à 4000 pièces)
Qualité constante	Nécessité d'effectuer des finitions post moulage
Cadence de production élevée	
Nécessite peu de surface	
Investissements très modérés	
Conditions de travail et d'hygiène normales	

avantages limites

- Matières premières

- Renforts : mat de fils continus, liant basse solubilité
- Résine: polyester
- Divers: catalyseurs, accélérateurs, charges, pigments, agents' démoulants

- Matériel

- Presse compression basse pression (30 t/m² utiles) à vitesse de fermeture réglable
- Moule et contre-moule: caissons en composites et béton de résine

- Energie

- Electricité, air comprimé

- Domaines d'application

- Capotages divers
- Bacs de manutention

3.6. L'infusion de résine sous membrane souple

Le principe repose sur le dépôt, dans un moule femelle, des renforts secs (tissus, âmes, etc.) qui vont concevoir la pièce composite, et de créer un système étanche à l'air à l'aide d'une bâche à vide. L'infusion consiste ensuite à injecter la résine, par dépression réalisée sur la pièce, sur les tissus déposés à sec.

- Cas d'utilisation

- Production: petite séries (facilement adaptable, permet la réalisation de grande surface)
- Pièces à très bonne résistance mécanique

- Matières premières

- Résines: polyester, époxyde
- Renforts: Tous types de renfort (tissus, matériaux sandwiches etc.)

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Pas d'émission de COV Excellente reproductibilité et homogénéité des caractéristiques Taux de renfort pouvant atteindre 65 % Bon compactage des tissus Bonne imprégnation	Difficulté de mise en oeuvre et de la gestion des paramètres Matériel non réutilisable

avantages et limites**- Matériel**

- Pompe à vide
- Fût de résine
- Moule femelle gel-coaté, tissus de drainage (Soric, mousses Diab, filet Diatex) et une bâche souple

- Energie

- Electricité

- Domaine d'application

- Industrie automobile/nautique
- Capot voiture
- Coque bateau
- Les technologies pour grandes séries.

3.7. Moulage par injection de compound - BMC

- Principe

Le compound B.M.C (Bulk Molding Compound) préparé dans un malaxeur est une masse à mouler constituée de résine, de charges et d'adjuvants divers, renforcée par des fils de verre coupés.

Le compound est moulé à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) entre moule et contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court permet un démoulage rapide.

- Cas d'utilisation

- Production en grandes séries
- Pièces de taille petite et moyenne, plus ou moins épaisses

- Caractéristiques principales

Avantages	Limites
Possibilité de formes très complexes, finitions intégrées Grande précision de moulage Bon état de surface Cadences de moulage élevées en fonction de l'épaisseur Coût de matière réduit Non tributaire de la main d'oeuvre Bonnes conditions de travail et d'hygiène	Investissements assez élevés Propriétés mécaniques modestes Nécessité de doser la matière Limites dimensionnelles

avantages et inconvenients

- Matières premières

Compound du commerce ou compound préparé en interne :

- Résine polyester (principalement), catalyseur à chaud, agent de démoulage, charges, pigments, éventuellement agents anti-retrait et de mûrissement
- Renfort : fils de verre coupés (6 à 25 mm) à raison de 10 à 28 %

- Matériel

- Préparation: moyens de pesée, malaxeur pour la préparation du compound
- Moulage: moule en acier usiné chromé thermorégulé, presse d'injection ou de compression à vitesse de fermeture réglable

- Energies

- Electricité, air comprimé

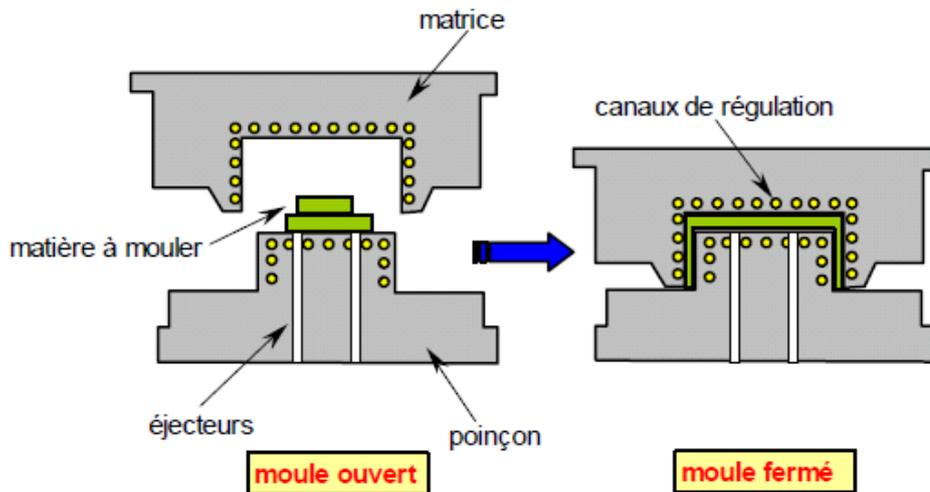
- Exemple d'application

- Pièces pour appareillages électriques
- Pièces automobiles sous capot
- Pièces industrielles diverses

3.8. Moulage par compression de mat préimprégné - SMC**- Principe**

Le mat préimprégné SMC (Sheet Molding Compound) est constitué d'une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine polyester, de charges et d'adjuvants spécifiques divers. Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat préimprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre-moule en acier usiné. La pression (50 à 100 bars) entraîne

le fluage de la matière et le remplissage de l'empreinte. Le temps de durcissement très court (en fonction de l'épaisseur) permet un démoulage rapide.



- Cas d'utilisation

- Production en grandes séries
- Pièces d'aspect

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Possibilité de formes très complexes, finitions intégrées Capacité dimensionnelle élevée : jusqu'à 3-5 m ² Grande précision de moulage Etat de surface carrosserie prêt à peindre Bonnes propriétés du matériau : mécaniques, thermiques, tenue au feu, anti-corrosion Cadences de moulage élevées Coût de matière réduit Non tributaire de la main d'oeuvre Larges possibilités d'automatisation Bonnes conditions de travail et d'hygiène	Investissements élevés a très élevés Cadence de moulage et constance de qualité encore un peu insuffisantes pour la grande série automobile

- Matières premières

Mat préimprégné du commerce ou compound préparé en interne :

- Mélange d'imprégnation: polyesters, agents compensateurs de retrait, charges, catalyseurs, inhibiteurs, agents de mûrissement, agents de démoulage, pigments
- Renfort: fils de verre spécifique sous forme de roving (taux de renfort 25 à 50 % pondéral)

- Matériel

- Eventuellement, ligne de production de mat préimprégné
- Presse compression haute pression, à vitesses de fermeture réglables
- Moules en acier chromés thermorégulés

- Energies

Electricité, air comprimé, éventuellement circuit de chauffage (huile, vapeur)

- Domaines d'applications

- Industrie automobile (tourisme et utilitaire) : pièces de carrosseries sous capots, pièces de protection
- Industrie électrique: coffrets de comptage, réglette d'éclairage
- Pièces industrielles diverses

3.9. Moulage par enroulement filamentaire**- Principe**

Procédé de moulage limité aux formes de révolution. Initialement, destiné à la réalisation d'enveloppes de révolution nécessitant de hautes performances mécaniques

par enroulement progressif sur un mandrin, selon un angle déterminé de fils de verre imprégnés de résine.

Par la suite, le procédé a été étendu à des structures moins performantes en associant aux rovings bobinés d'autres types de renfort (fils coupés, mat, tissu) appliqués de façon adaptée.

- Cas d'utilisation

- Toutes pièces de révolution à produire en série
- Pièces nécessitant une résistance élevée

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Pièces à haute, voire très haute résistance (taux de renfort jusqu'à 80 % pondéral, fils continus orientés selon la direction des contraintes) Très grande latitude dimensionnelle (de quelques mm à plusieurs mètres en diamètre et longueur) Part de main d'oeuvre réduite : mécanisation Cadences de production élevées	Formes de révolution seulement Une seule face lisse Investissements assez élevés (lignes industrielles)

avantages et limites

- Matières premières

- Renforts: rovings spécifiques à l'enroulement (éventuellement préimprégnés), roving coupé, mats de fils coupés, tissus uni/bi-directionnels, mats de surface
- Résines: polyester, époxy, vinylester, phénoliques
- Divers: catalyseurs, accélérateurs

- **Matériel**

- Machines d'enroulement, très nombreux types adaptés à chaque cas d'application
- Mandrins

- **Energie**

Electricité, air comprimé

- **Domaine d'application**

- Tuyaux devant résister à de fortes pressions, Citernes de transport, réservoirs de stockage
- Appareillage de génie chimique
- Industrie électrique
- Armement (tubes lance-roquettes...)
- Automobile: ressorts de suspension
- Sport: perche, canne à pêche, bouteille de plongée



3.10. Moulage par centrifugation

- Principe

Procédé de moulage limité aux enveloppes cylindriques. A l'intérieur d'un moule cylindrique en rotation à basse vitesse, on dépose des fils coupés à partir de roving (ou du mat), de la résine catalysée et accélérée et éventuellement des charges granulaires. Puis, on augmente la vitesse de rotation du moule pour densifier et débuller la matière. Après durcissement de la résine, éventuellement accélérée par un apport thermique, on peut extraire très facilement la pièce du moule.

- Cas d'utilisation

- Production de tuyau (écoulement gravitaire et basses pression)
- Production de grandes viroles (moulage par rotation: centrifugation basse vitesse)

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Deux faces parfaitement lisses	Seulement les formes cylindriques (ou très faiblement coniques) Pas de possibilité de variation d'épaisseur Caractéristiques mécaniques moyennes Investissements élevés ; les moules doivent être parfaitement équilibrés
Larges possibilités dimensionnelles	
Matériau de très bonne qualité (pas de bulles)	
Aucune perte de matière	
Haut niveau de mécanisation, possibilité d'automatisation complète	
Bon niveau de productivité	

avantages et limites

- Matières premières

- Résines: polyesters, vinylesters, éventuellement époxy ;
- Renforts: roving coupé in situ (mats disposés à l'arrêt pour petits diamètres) ;

- Divers: systèmes catalytiques, pigments, sable .

- **Matériel**

- Machine de centrifugation, dispositif d'alimentation / coupe de roving, résine ;

- Moules: diamètre 0,1 à 0,5 mètres.

- **Energie**

- Electricité, air comprimé.

- **Exemple d'application**

- Tuyaux: jusqu'à 2 m de diamètre

- Cuves (diamètre 1 à 2 m)

- Silos (diamètre 4 à 5 m, longueur 10 à 12 m)

- Cages de pressoirs à vin

3.11. Moulage par pultrusion

- **Principe**

Le procédé est destiné à la réalisation en continu de profilés de sections constantes. Des renforts continus, rovings divers, mats et tissus en bandes de largeurs appropriées, tirés par un banc de traction situé en fin de ligne de production, sont successivement prédisposés de façon précise, imprégnés de résine et mis à la forme désirée par passage à travers une filière chauffée dans laquelle s'effectue le durcissement de la résine.

- **Cas d'utilisation**

Réalisation de profilés en quantités significatives (plusieurs milliers de mètres linéaires).

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Toutes formes de sections, même creuses, angles vifs Aspect de surface lisse, moyen Très grande résistance mécanique, surtout longitudinale Bonne productivité : 0,2 à 2,5 m/min selon résines et sections Très faible part de main-d'oeuvre Bonnes conditions de travail et d'hygiène niveau de productivité	Pas de possibilité de variation de sections Profilé nécessairement rectiligne sauf Pull Forming Investissement relativement élevé

*avantages et limites***- Matières premières**

- Renforts: rovings directs, fils texturés, mats fil continu (liant insoluble), tissus
- Résines: polyester, époxy, vinylester, acrylique, phénolique
- Divers: systèmes durcisseurs, charges, pigments, lubrifiants

- Matériel

- Ligne de pultrusion: cantres (alimentation renforts), organes de guidage, système d'imprégnation, filière avec système de chauffage, banc de traction, banc de découpe.

- Energie

- Electricité, air comprimé

- Domaine d'application

- Boulons d'ancrage, âmes d'isolateurs électriques haute tension, cannes à pêche
- Tubes de structure
- Tous profilé isolant électrique ou résistant à la corrosion
- Racks à bagages pour bus

3.12. Moulage par injection de résine réactive renforcée fibres broyées (R.R.I.M.)**- Principe**

Il s'agit principalement du moulage de polyuréthanes rigides. Le renfort, fibre de verre broyée, est incorporé dans le polyol, à raison de 10-20 % pondéral (sur le produit final).

Le processus de moulage reste le même que pour les PU non renforcés : alimentation dosée sous pression de chacun des deux composants (polyol et isocyanate), mélange, injection dans un moule fermé, réaction, durcissement, démoulage.

- Cas d'utilisation

- Production: moyenne à grandes séries
- Pièces pour lesquelles les propriétés des PU sont insuffisantes

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none"> -Pièces de formes complexes, de moyennes dimensions -Faible densité -Propriétés mécaniques nettement meilleures que celles de PU purs -Réduction du retrait thermique -Tenue en température -Aspect correct après peinture 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement relativement élevé

*avantages et limites***- Matières premières**

- Résines: polyols et isocyanate
- Renfort: fibre de verre broyée (0,1 à 0,3 mm)

- Matériel

- Machine à injecter les polyuréthanes
- Moule / contre-moule: composite, alliage léger, acier (selon les séries à produire), système de fermeture de moule

- Energie

Electricité, air comprimé

- Domaine d'application

- Industrie automobile
- Extension d'ailes
- Eléments d'aménagement d'intérieur d'habitacle

3.13. Moulage par injection de résine réactive renforcée fibres longues (S.R.I.M.)

- Principe

Il s'agit d'un moulage entre moule et contre-moule. Le renfort sous forme de mats ou de tissus (20 à 60 % pondéral) est disposé préalablement dans le moule chauffé (100 - 150 °C).

Le système de résine à deux composants très réactifs est injecté sous pression (20 - 30 bars). Après durcissement (1 à 3 min), la pièce peut être démoulée.

- Cas d'utilisation

- Production : moyennes à grandes séries (mais inférieure au RRIM)
- Pièces à bonne résistance mécanique

- Matières premières

- Résines : polyuréthanes, polyisocyanurate, polycarbonate
- Renforts : mats de fils continus préformés, tissus

- Principales caractéristiques

Avantages	Limites
Pièces de formes type "embouti", moyenne complexité Matériau de moyenne densité (1,2 à 1,7) Bonnes propriétés mécaniques Temps de cycle de moulage compatibles avec la grande série (1 à 2 min) Procédé entièrement automatisable	Limites dimensionnelles Investissement relativement élevé (procédé encore au stade de développement industriel)

avantages et limites

- Matériel

- Machine d'injection des mélanges à deux composants
- Moule acier usiné, poli, avec système de chauffage
- Presse pour ouverture / fermeture du moule sous pression

- Energie

- Electricité, air comprimé

- Domaine d'application

- Industrie automobile
- Poutre de pare-chocs
- Traverse, longeron, châssis

4. Conclusion

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions. Dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,...), ces performances remarquables sont à l'origine de solutions technologiques innovantes.

Chapitre 2 :
Comportement de
L'interface Fibre-Matrice

Comportement de l'interface fibre-matrice

1. Generalites

Les propriétés d'un composite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des constituants primaires : renfort (fibres, particules, etc.) et matrice. Mais le comportement résultant du composite ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la performance du composite (Fig. 1) : le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre les fibres et la matrice [24]

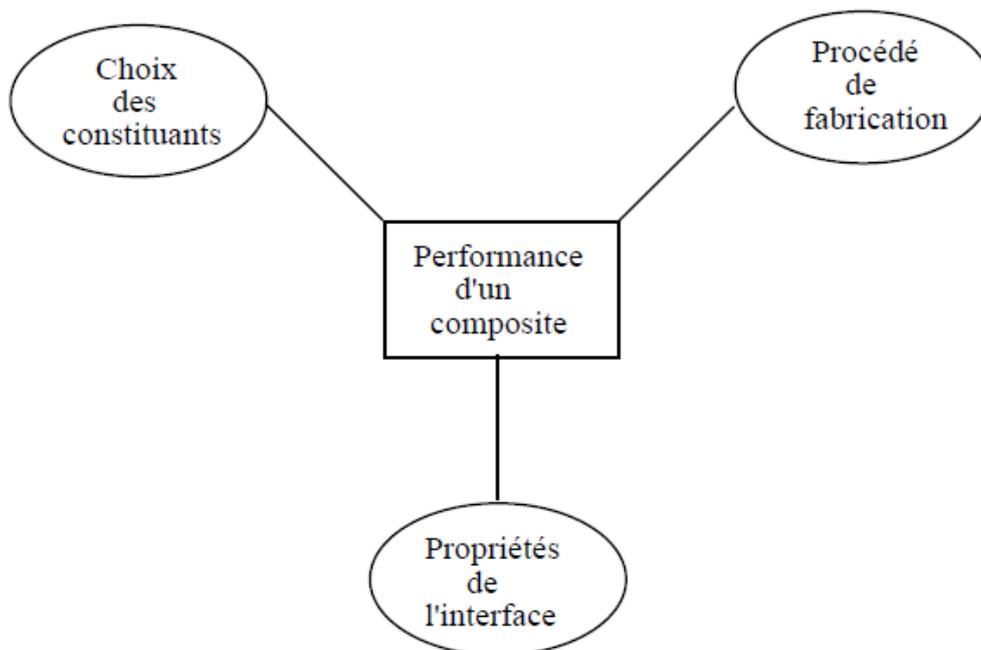


Fig.1 : Paramètres qui conditionnent les performances d'un composite

Une forte liaison à l'interface ou via l'interphase entre la matrice et la fibre assure alors le transfert de charge de la matrice (renforcement) et est une des conditions essentielles pour conduire à des propriétés de renforcement associées à l'association d'une matrice polymère et d'un composant de fort comportement élastique comme des fibres ou des charges particulières. La résistance à la fracture (choc ou impact, propagation de fissures), comme d'autres propriétés des matériaux

composites (résistance à fatigue et durabilité hygrothermique), sont également conditionnées par la nature de l'interface et les interactions/liasons qui y sont développées. Dans ce contexte, il est très important de prendre en compte l'élaboration de l'interface ou la génération des interphases lors de la mise en œuvre des matériaux composites (processing). Intervient alors le concept de mouillabilité de la surface inorganique de la fibre ou plus généralement du renfort [36]

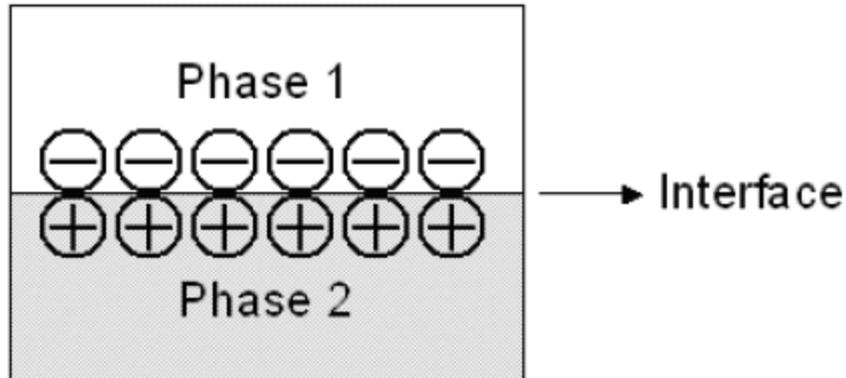


Figure 2: Charges électriques

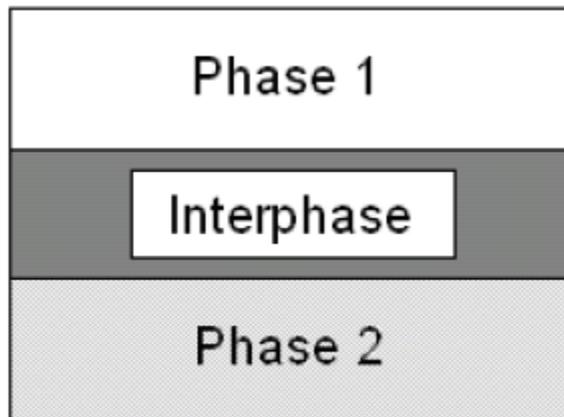


Figure 3: Interphase

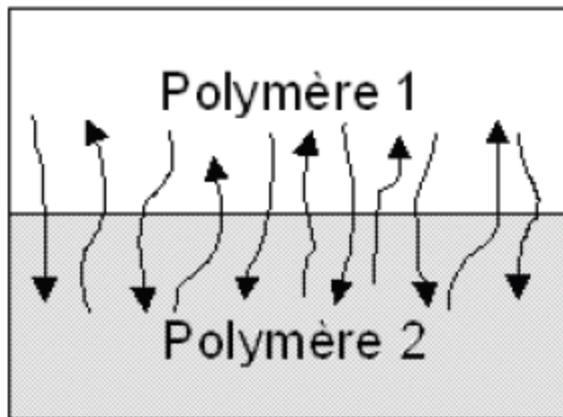


Figure 4: Inter diffusion[4]

Rappelons tout d'abord la distinction entre les termes interphase et interface :

L'interphase: est un milieu continu qui peut être une zone de réaction chimiquement formée par les constituants du composite lors de son élaboration, ou une fine couche introduite volontairement dans le but de protéger la fibre ou de contrôler la liaison interfaciale (Fig.5, a).

L'interface : est un terme utilisé dans le domaine des matériaux composites, pour décrire la surface ou la zone qui sépare la fibre et la matrice (discontinuité macroscopique) (Fig. 5, b).

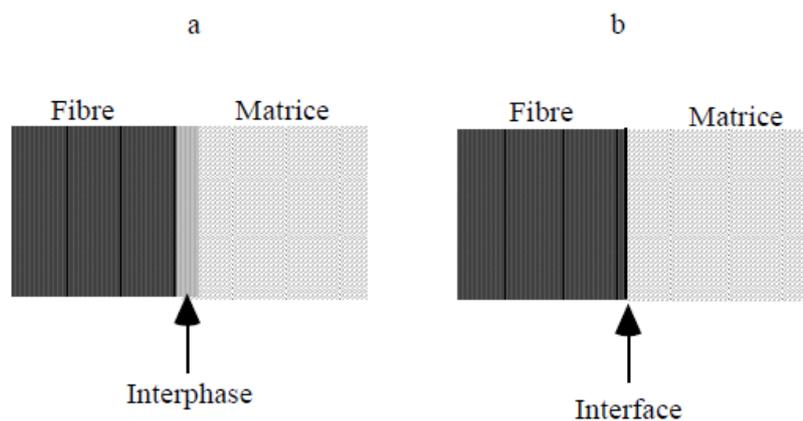


Fig. 5 : Concepts d'interphase et d'interface [1].

C'est dans cette zone que s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers le renfort (ou vice versa) et elle est également le siège de concentration de contraintes résiduelles lors de la préparation du composite.

Pour que le transfert de charge ait lieu, un certain contact ou adhérence à l'interface entre les constituants est nécessaire. Comme caractéristiques de cette adhérence (caractéristiques de l'interface) il y a : la contrainte de décohesion (τ_d), la contrainte du frottement (τ_f), le coefficient de frottement (μ), la microstructure, l'énergie d'adhésion et d'autres grandeurs physico-chimiques. Suivant ces caractéristiques, le comportement du composite est déterminé [24].

1.1. Comportement d'un composites unidirectionnel (rôle de l'interface)

Dans un composite unidirectionnel sollicité parallèlement aux fibres, le comportement à rupture peut être imaginé comme étant constitué des séquences suivantes (Fig. 6) : d'abord, fibres et matrice subissent la même déformation; le composite possède donc un comportement linéaire élastique (domaine OA) jusqu'à l'apparition d'une première fissure matricielle. Cette fissure se propage et s'approche d'une fibre, ensuite on peut distinguer les cas suivants :

- Cas d'une interface très forte : si l'adhérence entre fibres et matrice est très forte, la fissure continue sa propagation comme si elle n'avait rencontré aucun obstacle (Fig. 6, a). Cela entraîne aussi des concentrations de contraintes sur les fibres voisines et provoque la rupture catastrophique du composite (domaine AE, Fig. 6). Le comportement du composite est celui d'un matériau fragile et les fibres n'exercent aucun effet de renforcement sauf éventuellement par leur énergie de rupture.
- Cas d'une interface très faible : si l'interface est trop faible, la fissure matricielle est bien déviée à l'interface, mais la décohesion entre fibres et matrice s'étend sur une très grande distance sur laquelle la matrice n'intervient donc plus. Là également, la résistance du composite est très faible.
- Cas d'une interface relativement faible et assez forte : si l'adhérence entre fibres et matrice est relativement faible, la fissure au contact d'une fibre se dévie dans un plan perpendiculaire (mode II de la rupture) en provoquant un décollement de la matrice au niveau de l'interface. La fissure continue à se propager en répétant le même scénario avec les autres fibres jusqu'à ce qu'elle traverse tout l'échantillon (Fig. 6, b). Si la

fraction volumique des fibres V_f est suffisamment élevée et l'interface est assez forte, il peut s'opérer un transfert de charge matrice /fibres permettant à ces dernières de supporter la surcharge due à la fissuration matricielle; celle-ci peut s'étendre jusqu'à saturation en accord avec le principe énergétique développé par AVESTON [3] (domaine AB, Fig.6).

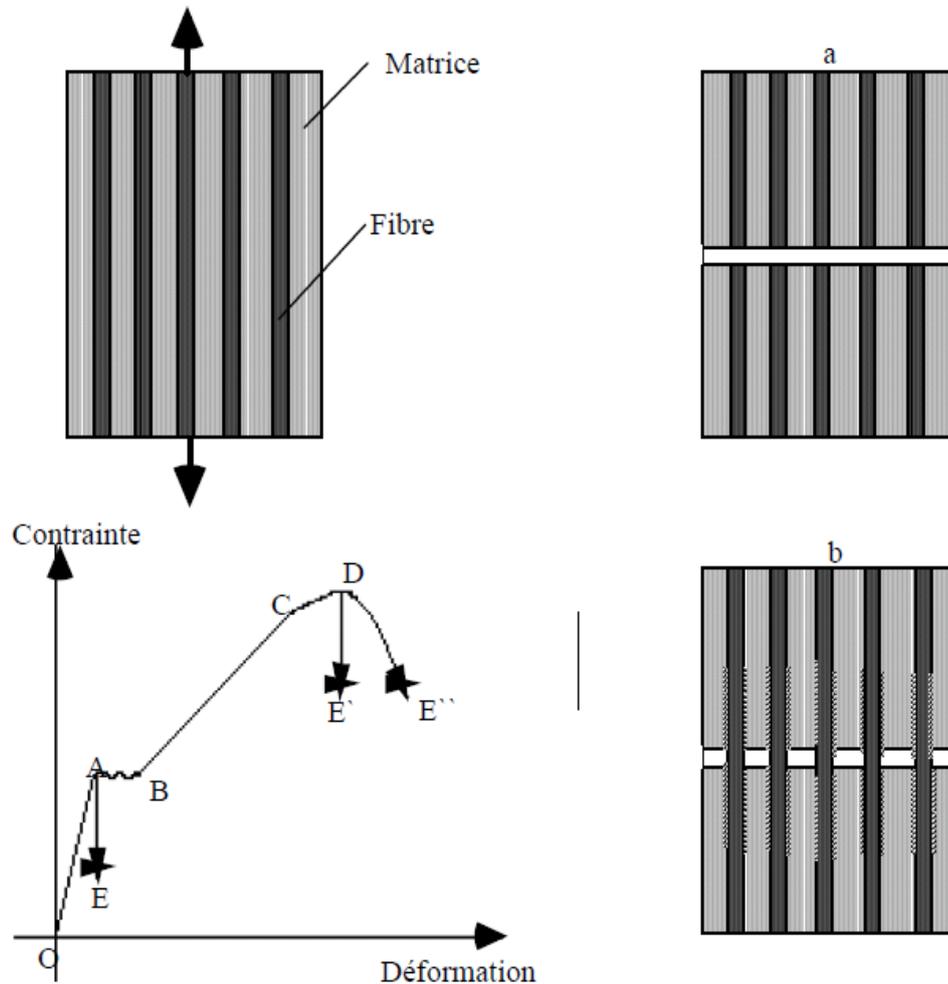


Fig. 6 : Rupture d'un composite à matrice céramique dans un test de traction selon la qualité de l'interface : interface forte (a) et interface relativement faible (b).

Ensuite l'essai se poursuivant, les fibres pontent la fissure et jouent leur rôle de renfort en supportant la sollicitation; elles se déforment élastiquement en frottant dans les gaines de matrice (domaine BC). Dans cette étape la décohésion se propage au long des fibres et une étape de glissement pour extraire les fibres, après leurs ruptures, hors de la matrice va commencer mettant en jeu la résistance au frottement.

Dans le domaine CD de la courbe, outre le rôle de l'interface, les fibres commencent à se rompre progressivement en accord avec la statistique de Wei Bull.

Enfin, suivant les caractéristiques de l'interface, il y a soit rupture brutale (DE') soit Contrôlée (DE).

Les caractéristiques de l'interface sont fonction de plusieurs paramètres : les propriétés physico-chimiques des constituants (fibres et matrice), la microstructure de l'interface (interphase et rugosité), les contraintes thermiques résiduelles, la méthode d'élaboration du composite, etc. Il est donc évident que la qualité des liaisons interfaciales (faibles ou fortes) et la résistance au frottement sont des paramètres déterminant le comportement du composite.

1.2. Liaisons inter faciales

Dans un matériau composite, fibre et matrice sont liées, et on distingue deux origines de liaisons dans les composites;

- liaisons d'origine mécanique,
- liaisons d'origines chimiques.

La figure 7 présente l'aspect d'une interface lisse (Fig. 7, a) et d'une interface réelle qui contient des rugosités (Fig. 7, b).

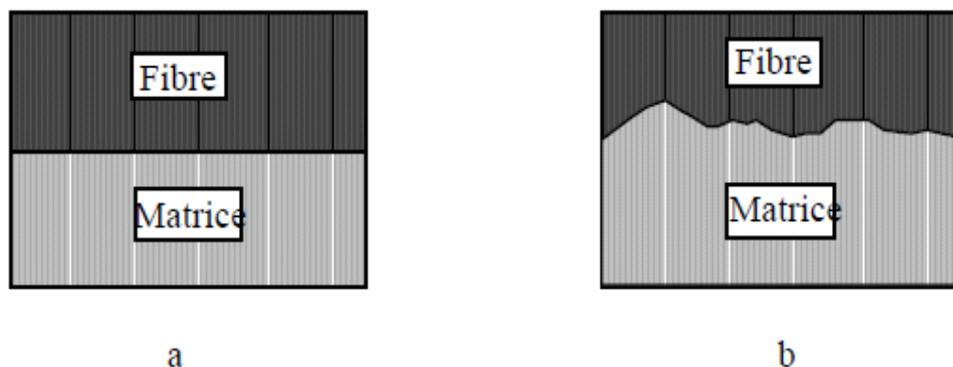


Fig. 7 : Interface lisse (a) et interface réelle ou rugueuse (b). [24]

A part l'établissement de contraintes thermiques résiduelles, les températures d'élaboration élevées conduisent à des phénomènes tels que :

- la pénétration de la matrice dans les creux de la surface rugueuse de la fibre par écoulement visqueux ou par diffusion conduisant à la formation de liaisons mécaniques,

- la diffusion des éléments constituant la fibre et la matrice conduisant à la formation de liaisons chimiques fortes, de types ioniques ou covalentes.

Selon la nature chimique et physique des constituants, la microstructure de la fibre et la méthode d'élaboration, on peut distinguer deux types d'interfaces :

- Type continu (interface liée) : dans ce cas l'adhésion est parfaite entre la fibre et la matrice et la déformation de deux constituants est élastique. Ce type d'adhésion survient si des réactions chimiques sont intervenues entre la fibre et la matrice. Le comportement d'une telle interface est caractérisé par un seuil de décohésion qui correspond au niveau de sollicitation nécessaire pour rompre les liaisons fibre/matrice. Au-delà de ce seuil, le glissement fibre/matrice est possible.

- Type discontinu (interface non liée) : il n'y a, entre la fibre et la matrice, aucune cohésion et le déplacement relatif entre les deux se fait avec frottement. Ce déplacement relatif est possible; soit dès le début du chargement, soit au-delà d'un certain niveau de sollicitation que l'on peut appeler seuil de glissement. La contrainte inter faciale de frottement τ_f atteint une valeur limite, $\tau^* = \text{constante}$ qui est considérée comme une caractéristique de l'interface.

Dans les composites, on peut trouver les deux types d'interface (liée ou non liée) selon les propriétés des constituants et les conditions d'élaboration. Mais il est toujours recommandé d'éviter la formation de liaisons chimiques fortes provoquées par les températures élevées d'élaboration.

Lors du glissement à l'interface, si on considère que le frottement pendant le glissement est contrôlé par une loi de Coulomb, la contrainte inter faciale de frottement s'écrit : $\tau_f = \mu \sigma_{rad}$

Où μ est le coefficient du frottement et σ_{rad} est la contrainte de frottement.

La contrainte de frottement σ_{rad} est due à trois causes :

- effet de Poisson,
- effet des contraintes résiduelles,
- Effet de la rugosité.

Nous montrons par la suite l'importance de chaque effet.

1.3. Effet de poisson

Les coefficients de Poisson de la fibre et de la matrice jouent un rôle non négligeable, surtout dans les composites où les deux constituants sont rigides. Ce rôle provoque une contrainte radiale qui dépend de la nature de la force appliquée.

Au cours d'un essai de traction la contraction de la fibre provoque une diminution de la compression radiale ou même une contrainte radiale en tension à l'interface et par conséquent la contrainte inter faciale du frottement diminue. Par contre si la fibre est mise en compression axiale (lors d'un essai d'indentation par exemple), la compression axiale de la fibre provoque sa dilatation transverse qui est plus ou moins gênée par la rigidité de la matrice et conduit à un état de compression à l'interface et par conséquent, à une augmentation de la contrainte inter faciale du frottement.

La figure 8 présente les profils des contraintes dans un composite uni filamentaire sollicité dans la direction de la fibre après la rupture de la matrice. On peut imaginer le mécanisme suivant : la contraction de Poisson de la fibre et donc la pression inter faciale est d'autant plus faible que ν_f est petit. Par conséquent τ_f n'est plus constant et τ_f s'écarte de la linéarité (τ_f : contrainte longitudinale dans la fibre).

1.4. Contraintes thermiques résiduelles

La fabrication du composite nécessite une montée en température relativement élevée puis un refroidissement à température ambiante. Or la fibre et la matrice n'ont pas le même coefficient de dilatation thermique et par conséquent des contraintes résiduelles d'origine thermique surviennent dans le matériau.

Il faut remarquer aussi que l'élaboration de la matrice donne souvent lieu à un retrait pouvant également générer des contraintes résiduelles, mais cet effet est très difficile à déterminer car le retrait se fait alors que la matrice n'a pas encore atteint ses propriétés mécaniques maximales.

On peut distinguer trois types de contraintes thermiques résiduelles (Fig.8) ;

- Contraintes radiales (σ_r^{th}) ; si le coefficient de dilatation radiale de la matrice (α_m) est supérieur à celui des fibres (α_f), l'interface est mise en compression radiale et le glissement fibre matrice devient difficile. Dans le cas inverse ($\alpha_m < \alpha_f$), l'interface est mise en tension radiale et l'extraction des fibres sera plus facile que dans le premier cas.

En effet, dans ce dernier cas la décohésion à l'interface est plus facile à cause de l'existence de la force motrice supplémentaire. En ce qui concerne le frottement, il est nul si l'interface était lisse, sinon la rugosité est la seule source de la résistance au glissement [5].

On peut calculer la contrainte radiale d'origine thermique par :

$$\sigma_r^{th} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{A}$$

Avec $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_f$ et $\Delta T = T - T_0$

Où T : température d'essai mécanique

Et T_0 : température d'élaboration du composite où (σ_r^{th}) = 0.

Le coefficient de flexibilité A peut être obtenu à partir du calcul de Lamé, explicité pour des disques concentriques par OEL et FRECHETTE [32], ce qui revient à négliger l'effet des contraintes thermiques longitudinales :

$$A = \frac{1 - \nu_f}{E_f} + \frac{1 + \nu_m + \nu_f \cdot (1 - \nu_m)}{E_m \cdot V_m}$$

Avec E_f , ν_f et ν_f : module d'Young, coefficient de Poisson et fraction volumique de la fibre.

Et E_m , ν_m et V_m : module d'Young, coefficient de Poisson et fraction volumique de la matrice.

- Contraintes longitudinales (σ_f^{th}); Elles sont dans le sens longitudinal des fibres et peuvent être en tension si $\alpha_m < \alpha_f$, ou en compression si $\alpha_m > \alpha_f$. Ces contraintes sont calculées, en négligeant les effets radiaux, par les relations suivantes :

$$\sigma_f^{th} = \frac{E_f}{1 + \eta} \Delta\alpha\Delta T$$

$$\text{Et } \sigma_m^{th} = -E_m \frac{\eta}{\eta + 1} \Delta\alpha\Delta T$$

$$\text{Où } \eta = \frac{E_f \cdot V_f}{E_m \cdot V_m}$$

La contrainte σ_f^{th} joue aussi un rôle très important sur la décohésion car il y a une force motrice qui s'ajoute à la contrainte critique de décohésion σ_f^D .

- Contraintes circonférentielles (σ_θ); Dans le cas où $\alpha_m > \alpha_f$ l'interface est soumise à des contraintes de tension circonférentielles pouvant provoquer une fissuration radiale. Si $\alpha_m < \alpha_f$ l'interface est soumise à des contraintes circonférentielles en compression. Ces contraintes sont calculées selon OEL et FRECHETTE [32] par :

$$\sigma_\theta = -\sigma_r$$

Ces trois types de contraintes résiduelles jouent donc un rôle très important dans les conditions de décohésion et les conditions de frottement. S'il existe une grande différence entre les valeurs de α_m et α_f la matrice se fissure lors du refroidissement.

C'est le cas rencontré dans le composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ où $\Delta\alpha = -5,7 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

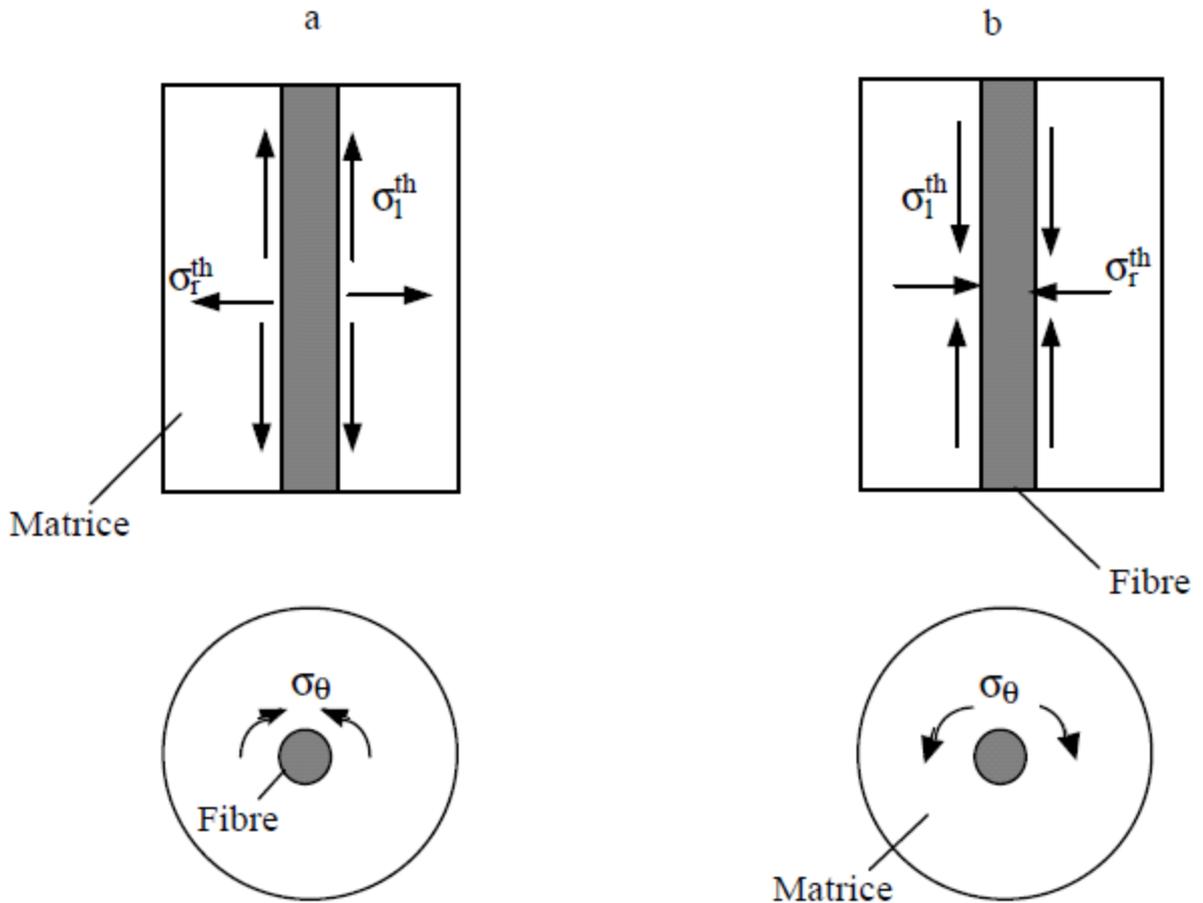


Fig. 8 : Contraintes thermiques résiduelles exerçantes sur la fibre après refroidissement : cas de $\alpha_m < \alpha_f$ (a) et cas de $\alpha_m > \alpha_f$ (b).

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des ces contraintes sur le comportement de matériaux composites [23, 5, 6, 24].

En effet MARSHALL et EVANS [29] montrent que les contraintes résiduelles de tension dans la matrice (cas où $\alpha_m > \alpha_f$) augmentent la ténacité malgré le rôle apparemment négatif de ces tensions. Ces dernières peuvent être compensées par plusieurs mécanismes dont les contraintes de compression résiduelles dans la fibre qui peuvent conduire à une augmentation de l'ouverture de la fissure quand les fibres se rompent. De même qu'une augmentation des contraintes de compression normales à l'interface peut conduire à des forces de friction plus importantes qui peuvent être bénéfiques dans le cas où l'extraction est limitée par la longueur de fibres discontinus. Mais ces forces de friction, qui contribuent à l'augmentation de la résistance mécanique du composite et de la ténacité à l'amorçage, ne doivent pas être trop

importantes. En effet, si tel est le cas, la fissure matricielle traverse les fibres, conduisant alors à une rupture fragile du composite.

En effet, si tel est le cas, lorsque la décohésion a lieu, la contrainte thermique résiduelle radiale est relaxée et un jeu à l'interface est créé. Dans ce cas la résistance au glissement peut s'expliquer seulement par l'effet de la rugosité [5].

1.5. Effet de rugosité a l'interface

Les aspérités à l'interface peuvent jouer le rôle de butée entre la fibre et la matrice qu'il est nécessaire de surpasser ou détruire pour permettre à la fibre de glisser dans sa gaine de matrice. Cette rugosité due aux aspérités est supposée provenir des deux nouvelles surfaces créées lors de la décohésion ou des défauts de la rugosité préexistants sur la surface de la fibre [5].

JERO et al. [25] ont classé la décohésion résultant d'une interface rugueuse en trois modes;

- 1- décohésion d'une fibre rugueuse le long d'une interface relativement faible. Dans ce cas la rugosité de l'interface est donnée par la rugosité initiale de la fibre. La surface de la matrice est le miroir de la surface rugueuse de la fibre (Fig. 9, a),
- 2- décohésion d'une fibre (lisse ou rugueuse) le long d'une interface relativement forte (résultant d'une réaction chimique). De ce fait, la fissure se propage partiellement dans la matrice laissant ainsi des portions de celle-ci collées sur la fibre (Fig. 9, b),
- 3- décohésion à l'intérieur d'un revêtement faible ou poreux sur la fibre (Fig. 9, c).

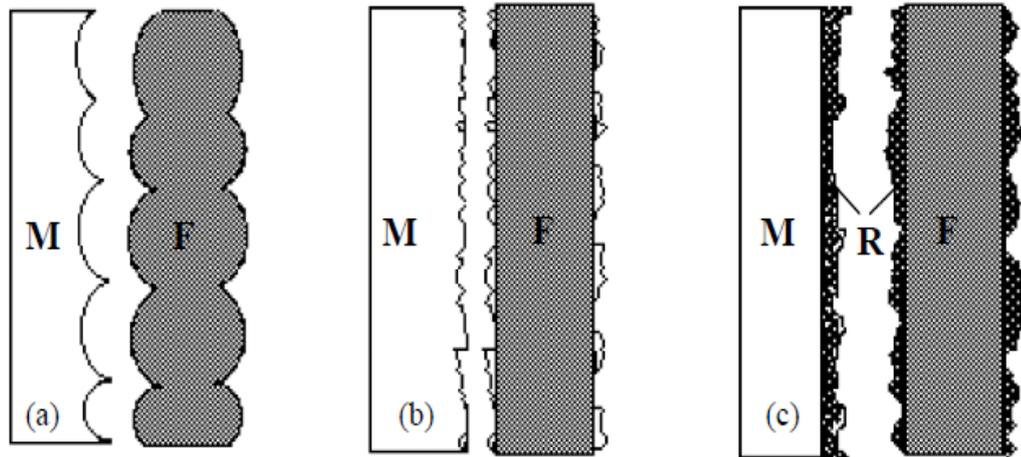


Fig. 9 : Modes de décohésion selon JERO et al.[25], M; Matrice, F; Fibre, R; Revêtement

- a) décohésion d'une fibre rugueuse au long d'une interface faible,*
- b) décohésion d'une fibre (lisse ou rugueuse) au long d'une interface forte,*
- c) décohésion à l'intérieur d'un revêtement faible ou poreux.*

Le troisième mode de décohésion est préférable. L'interposition d'une interphase peu rigide de type pyrocarbone tend à favoriser la déviation de la fissure matricielle à l'interface et à réduire la fragilité du matériau.

En pratique, la décohésion inter faciale est souvent une combinaison de ces trois modes et elle dépend des propriétés de la matrice. Pour obtenir de bonnes propriétés inter faciales, il faut éviter le deuxième mode qui résulte d'une interface forte et peut provoquer une rupture catastrophique du composite.

Le glissement relatif, entre fibre et matrice, fait intervenir un frottement. Dans le cas d'une interface rugueuse, une contrainte radiale de compression va apparaître lors du glissement (Fig.10). Cette contrainte s'ajoute à la contrainte résiduelle radiale d'origine thermique. Si l'interface est en compression ($\alpha_m > \alpha_f$) la résistance au glissement va augmenter et dans le cas inverse la rugosité peut être la seule source de la résistance au glissement.

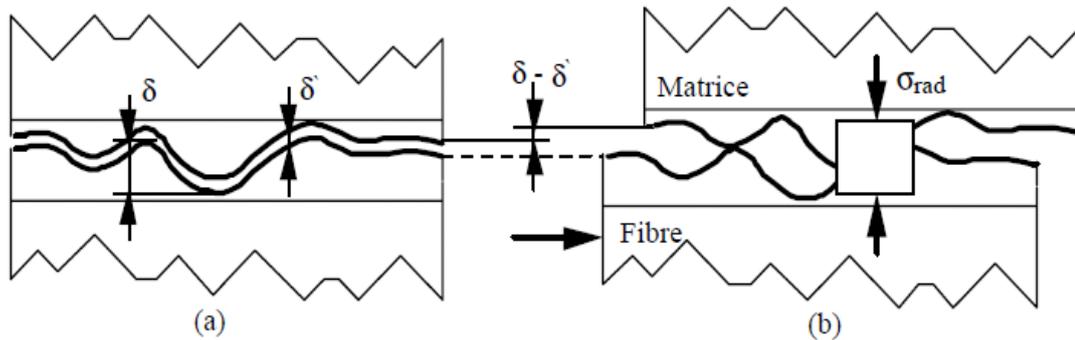


Fig. 10 : Jeu inter facial et rugosité : configuration sans glissement relatif (a), et Configuration avec glissement relatif et "forçage" de la rugosité.

Une analyse a été proposée par BENBOIT et al. [5] pour estimer cette contrainte et calculer la résistance au frottement. La contrainte radiale est donnée par la relation :

$$\sigma_{rad} = -\frac{\delta - \delta'}{R} \frac{1}{A}$$

Où δ est l'amplitude effective des aspérités,

δ' Est un jeu créé à l'interface après la décohésion (Fig. 10, a)

$$\delta' = R\Delta\alpha\Delta T$$

Finalement on peut écrire l'expression de la contrainte inter faciale sous la forme :

$$\tau_f = \frac{\mu\delta}{AR} - \frac{\mu}{A} \Delta\alpha\Delta T$$

Cette équation donne aussi la variation de τ_f avec la température, comme elle est schématisée dans la figure 11. Dans le cas où l'interface est en tension à la température ambiante ($\alpha_m < \alpha_f$), la rugosité peut être la seule source de la résistance au glissement après la décohésion (cas d'une interface liée). Cette résistance augmente lorsque la température à laquelle se fait la mesure augmente. Cette augmentation est due au rétrécissement progressif du jeu thermique δ' . En dépassant T_0 (température d'élaboration où les contraintes thermiques sont nulles), τ_f augmente encore et l'interface sera en compression radiale thermique (Fig. 11, a).

Dans le cas inverse ($\alpha_m > \alpha_f$), en faisant les mesures à la température ambiante, la contrainte radiale résultant de l'effet de la rugosité s'ajoute à celle d'origine thermique et par conséquent la résistance au glissement est grande. Cette résistance diminue lorsque la température à laquelle se fait la mesure augmente (ΔT augmente). En

dépassant T_0 , τ_f diminue encore par l'apparition du jeu thermique qui va s'élargir progressivement. C'est la rugosité seule qui résiste au glissement.

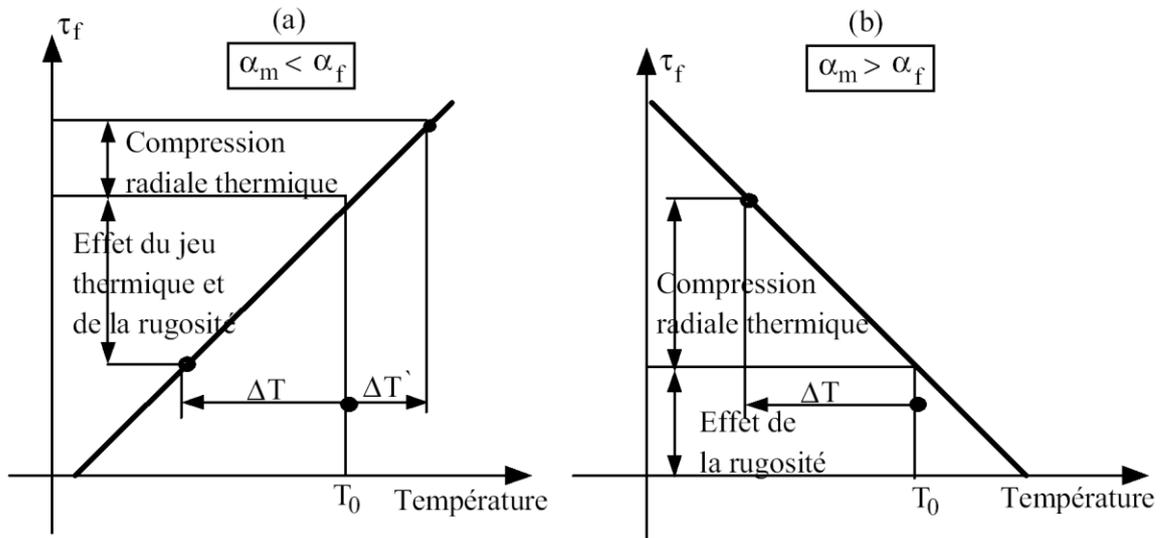


Fig. 11 : Schéma représentant la variation de la contrainte inter faciale de frottement en fonction de la température : cas où $\alpha_m < \alpha_f$ (a) et cas où $\alpha_m > \alpha_f$ (b). [40].

L'incorporation d'un revêtement sur la fibre modifie la rugosité à l'interface ainsi que le champ des contraintes thermiques résiduelles dans le composite et par conséquent le comportement inter facial du composite.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant le rôle des revêtements sur le comportement d'un composite.

1.6. Rôle des revêtements des fibres (l'interphase)

Les fibres sont revêtues dans un premier temps pour les protéger lors de leurs manipulations. En réalité, même si cette fonction protectrice existe, le but d'un revêtement est :

- d'empêcher un accrochage chimique trop important entre fibre et matrice,
- de créer des liaisons inter faciales favorisant la déviation de la fissure matricielle à l'interface,

- de permettre le transfert de charge, donc d'avoir une contrainte de frottement τ_f élevée.

La Fig. 12 montre l'influence du revêtement des fibres SiC sur le comportement à la rupture d'un composite (à matrice de Zircon) en flexion d'après [24]. On observe une rupture prématurée du composite renforcé par des fibres non revêtues par rapport au même composite renforcé par des fibres revêtues : ce dernier cas montrant une diminution de la charge plus graduelle et donnant une dissipation d'énergie plus importante.

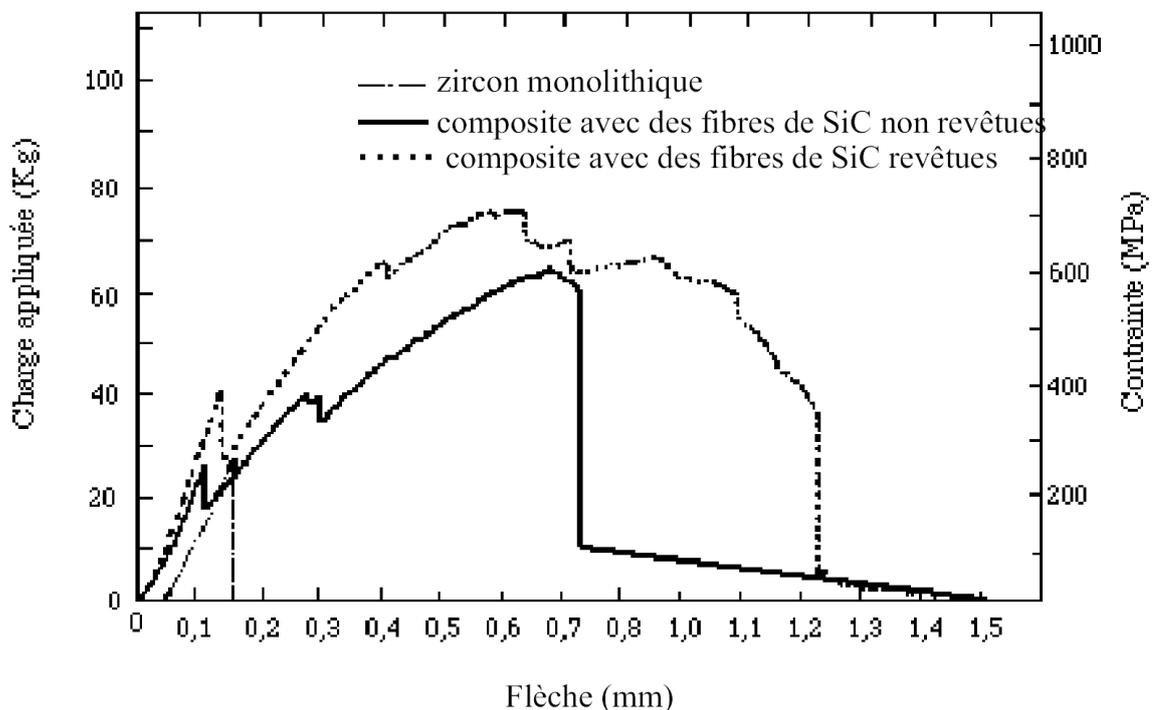


Fig. 12 Influence de la présence ou non d'un revêtement en BN sur des fibres SiC, sur la rupture en flexion du composite à matrice de Zircon. D'après Singh [24]

La qualité des liaisons inter faciales d'un composite dépend de la qualité du revêtement de ses fibres. Avec un mauvais revêtement des fibres, le glissement à l'interface va réduire rapidement les aspérités usure rapide de l'interface. Cette usure se produit aussi dans les interfaces fortes et conduites à une dégradation de la résistance au glissement et du comportement du composite [25. 26. 27].

L'interposition d'une interphase peu rigide de type pyrocarbone tend à favoriser la déviation de la fissure matricielle à l'interface interphase/fibre et à réduire la

fragilité du matériau en diminuant la limite de début d'endommagement. Par contre, l'effet inverse se produit si l'interphase est rigide (par exemple carbure de bore) en favorisant la déviation de fissure à l'interface matrice/interphase [24].

L'épaisseur de la couche du dépôt a un effet sur la qualité des liaisons plus celle-ci est importante, plus l'effet dissipatif à la rupture du matériau est grand. Mais, avec des épaisseurs très grandes les propriétés mécaniques du composite chutent après la décohésion (à cause de la diminution de la contrainte inter faciale de frottement) et il existe une épaisseur optimale pour laquelle les propriétés sont optimales.

CORBIN et al. [16] ont étudié l'influence de l'épaisseur du revêtement sur deux types de composites à fibres SiC et une matrice en nitrure de silicium, le premier type est renforcé avec des fibres SCS-2 (couche de carbone de 1 μm) et le deuxième avec des fibres SCS-6 (couche de carbone de 3 μm). Les résultats ont montré que la résistance et la déformation à rupture du composite SCS-6 sont supérieures à celles du composite SCS-2. Ces résultats montrent que les fibres SCS-2 ont formé une liaison très forte avec la matrice, ce qui n'a pas été le cas avec les fibres de SCS-6. D'après l'analyse des fibres extraites, les atomes de silicium ont diffusé dans la couche de carbone des fibres SCS-2 et l'interphase n'est plus riche en carbone. D'autre part les fibres SCS-6 avec leur couche épaisse ont pu résister à l'infiltration du silicium pendant l'étape d'élaboration. Cette étude montre l'importance de la stabilité du revêtement pendant l'élaboration du composite [24].

Les revêtements les plus utilisés sont à base de pyrocarbone et de nitrure de bore. Ils sont déposés par différentes méthodes et souvent par CVD (Chemical Vapor Déposition).

L'interphase permet d'optimiser les caractéristiques mécaniques inter faciales, mais l'inconvénient des dépôts utilisés (pyrocarbone et BN) est leur faible résistance à l'oxydation lors de la fabrication ou pendant le service du composite. Ce phénomène provoque la dégradation des propriétés inter faciales et par conséquent du comportement du composite [24].

1.7. Techniques de mesure des grandeurs interraciales

L'effet de l'interface dans un composite renforcé a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Diverses méthodes d'évaluation des propriétés mécaniques de l'interface ont été mises en oeuvre et on peut les classer en deux catégories :

- Méthodes indirectes : elles consistent à solliciter un composite dans son ensemble et L'utilisation d'un modèle micromécanique est nécessaire pour déduire les caractéristiques de l'interface. Ces méthodes impliquent par exemple :

- la mesure de la distance entre microfissures, modèle ACK.
- la mesure de l'ouverture des fissures à la charge et décharge.
- la mesure de la longueur de déchaussement,
- l'analyse des cycles de charge/décharge.

- Méthodes directes : elles consistent à solliciter une fibre unitaire dans son environnement composite ou dans un système supposé reproduire ses caractéristiques (composite modèle).

L'exploitation des résultats est supposée conduire de manière directe au comportement de l'interface. Selon la méthode de sollicitation, on distingue :

- le test d'extraction "pull-out" (traction sur une seule fibre afin de l'extraire de sa gaine matricielle),
- les tests d'indentation : l'indentation classique et le "push-out" et le "push-back" (Enfoncement d'une fibre afin de la faire glisser dans la matrice),
- le test de fragmentation sur un composite mono filamentaire (le composite modèle est sollicité en traction), (Fig. 13, a)
- le test "slice" (compression d'un composite modèle entre deux plaques : inférieur rigide et supérieur ductile) [24]. (Fig. 13, b)

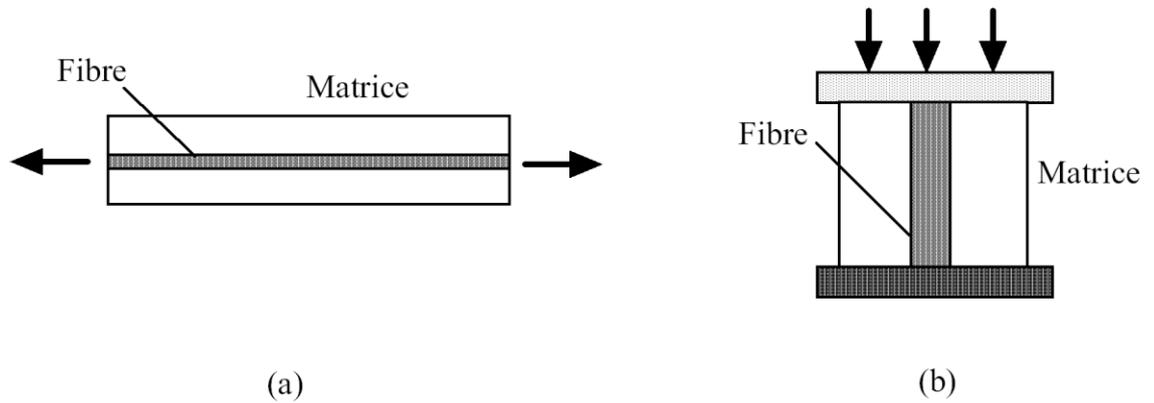


Fig. 13 : Principes des tests de fragmentation (a) et slice (b).

Conclusion

Pour vérifier la qualité des matériaux composites il faut vérifier les paramètres de l'interface fibre/matrice. un meilleure matériaux composites qui a un meilleure interface .cette constatation fait que le discours sur l'interface passe le plus souvent par les observation faites sur le comportement global du matériau, comportement complexe dans le quel il est toujours difficile de décerner les contributions respectives des élément en présence .la température influence aux vieillissements des matériaux composites aux niveaux d'interface, dans le travaille qui ce suite on va essai de voir l'influence de la température sur l'interface fibre/matrice.

Chapitre 3 : Développements du Modèle Micromécanique

1-introduction

Dans ce chapitre nous décrirons, les effets possibles de la dégradation thermique sur un polymère en précisant la nature des mécanismes mis en jeu ainsi que l'influence de l'oxygène sur ces mécanismes. Nous nous intéresserons ensuite aux prédictions de durée de vie réalisées dans la littérature.

2. Mécanisme de dégradation thermique

Le but de cette partie est la détermination de la nature des mécanismes de dégradation thermique et de leurs effets sur la température de transition vitreuse. Nous nous intéresserons aussi à l'influence de l'oxygène sur ces mécanismes de dégradation thermique et nous étudierons la faisabilité de prédictions de durée de vie de matériau.

2.1. Effets et mécanismes de la dégradation thermique

Un Matériau composite subit des phénomènes de dégradation thermique lorsqu'il est porté à Température élevée. Cette dégradation est un vieillissement chimique qui s'accompagne de modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire (par opposition au vieillissement physique, majoritairement réversible). Les effets de la dégradation thermique sont nombreux et varient fortement en fonction du polymère et des conditions de vieillissement [47]. Selon l'environnement gazeux considéré, il faudra tenir compte de la dégradation par **thermolyse**, processus purement thermique et, en présence d'oxygène, de la **thermo oxydation**, qui implique les effets combinés de la température et de l'oxydation.

Les principaux effets de la dégradation thermique peuvent être l'oxydation en surface. La scission de chaînes, la réticulation, la perte de masse et les conséquences de ces modifications sur les propriétés fonctionnelles de Matériau, c'est-à-dire son adhérence, sa ductilité, sa T_v [43].

2.1.1. Oxydation superficielle

Ce phénomène de thermo oxydation s'accompagne généralement d'un changement de couleur en surface du polymère [45]. Il s'explique par la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère suivi par des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation d'une couche oxydée en surface (Thin Oxidized Layer, TOL).

Les travaux de Buch, sur lesquels nous reviendrons, permettent d'estimer l'épaisseur de la TOL en fonction du temps d'exposition. Il remarque aussi que la concentration en oxygène augmente en surface et baisse au coeur de l'échantillon vieilli. Il suppose donc qu'il y a, soit migration du coeur vers la surface de molécules contenant de l'oxygène, soit des réactions de déshydratation en surface [8].

D'autres auteurs indiquent une possible diffusion de l'oxygène de l'air vers le coeur du polymère et la fixation de cet oxygène sur le réseau par des réactions d'oxydation [37]. Ces résultats donnent une explication supplémentaire à l'existence d'un gradient d'oxygène au sein des polymères soumis au vieillissement thermique.

De nombreuses études font état des effets de la dégradation thermique sur les matériaux composites. L'oxydation de ces matériaux résulte de la greffe d'atomes d'oxygène sur la chaîne macromoléculaire et provoque des réactions de coupures de chaînes et un retrait de la matrice par rapport aux fibres [44]. La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de l'apparition de fissures superficielles qui déportent alors le processus de dégradation vers l'intérieur de l'échantillon [2]. Après Alakseeva, plusieurs auteurs ont continué à observer et à étudier cet effet supplémentaire de la dégradation thermique sur les matériaux composites. En effet, Colin et Marais notent que cette fissuration apparaît majoritairement dans le sens des fibres et se propagent le long des interfaces Fibres/matrices. Chacune de ces fissures s'entoure d'une couche oxydée progressive qui fragilise la matrice autour des fibres et entretient elle-même la propagation par sauts successifs. Ces observations mettent en évidence un mécanisme de détérioration autoentretenu des composites chargé en fibres, à savoir deux actions de fissuration/oxydation dont le chemin préférentiel est

l'interface [14]. Le polymère constituant la matrice, pris séparément, montre une moindre dégradation au vieillissement thermique [43]

2.1.2. Modifications structurelles

Le vieillissement thermique peut avoir deux types de réactions sur un polymère donné. Le premier type est néfaste et conduit à la baisse de la stabilité thermique du polymère. Par contre, le second type est bénéfique et conduit à la stabilisation du polymère;

- Le premier type de réactions inclut deux processus qui sont la dépolymérisation et la scission de chaînes.

La **dépolymérisation**, c'est à dire la reformation des unités structurales initiales par rupture des noeuds de réticulation, induit une baisse des propriétés par réduction de la densité en noeuds de réticulation du polymère. Les processus de dégradation thermiques de thermolyse et de thermo oxydation en sont responsables. Hilaire met en évidence la fragilité de ces noeuds et leur rôle majeur dans le processus de dépolymérisation [22]. Un changement structurel du polymère peut aussi avoir pour origine des **coupures statistiques de chaînes** qui interviennent aléatoirement le long du réseau. Elles peuvent apparaître au niveau des liaisons les moins énergétiques ou les plus disposées à être dégradées selon leurs insaturations et leurs positions sur la chaîne moléculaire. D'après Van Krevelen, les effets les plus importants de la dégradation thermique sont la dépolymérisation et les coupures statistiques de chaînes [49].

- Le second type de réactions possibles inclut la réticulation et les réactions d'ordre secondaire. Le processus de **réticulation** peut avoir deux origines. Le vieillissement thermique joue le rôle de recuit et dans ce cas, si la température est modérée, il permet d'atteindre un taux de conversion plus haut que celui atteint par le cycle de réticulation initial. Ce même processus peut survenir après la dépolymérisation d'unités structurales. La mobilité des macromolécules, facilitée par la température du vieillissement thermique, permet une réorganisation des unités

structurelles et une réticulation complémentaire. Le vieillissement thermique peut permettre une sur-réticulation par des réactions de **réticulation secondaires qui ont lieu au niveau des groupements latéraux**. Par exemple, certaines réactions mettent en jeu les amines secondaires et les groupements hydroxyles avec un cycle oxirane. Les réactions des cycles oxiranes peuvent réagir entre eux par cyclisation si les chaînes époxydes sont assez longues. Wright indique que la probabilité d'existence de ces réactions est quasiment nulle lors de la réticulation initiale.

Pourtant Verdu classe ces réactions dans celles qui peuvent avoir lieu lors d'un vieillissement thermique [50].

Ces recombinaisons couplées avec des **réarrangements moléculaires** aboutissent à la formation d'un résidu chimique thermiquement plus stable. Ce résidu aurait une structure chimique complexe, fortement insaturée et cyclique.

2.1.3. Perte de masse

Verdu note que la majorité des processus de dégradation s'accompagne de dégagement gazeux et qu'il est donc possible d'utiliser des critères gravimétriques pour réaliser un classement des stabilités [50]. Cette opinion n'est pas partagée par Hilaire qui rappelle qu'il existe de nombreux mécanismes de dégradation qui, par scissions de chaînes sans production de volatils, conduisent à une baisse des propriétés mécaniques sans pour autant s'accompagner d'une perte de masse [22]. Pour lui, les produits de dégradation seront, soit volatils, soit dissous dans la matrice et éliminés lentement par diffusion.

Buch observe lors du vieillissement une réaction de déshydratation, très courante dans les résines époxydes, qui conduit, par création de doubles liaisons, à la formation d'une structure plus conjuguée et permet d'expliquer partiellement la perte de masse [9].

Il est délicat de tirer des conclusions sur les mécanismes de thermo dégradation seulement à partir de données gravimétriques. Néanmoins, la majorité des études de la littérature utilisent les techniques gravimétriques afin d'expliquer les mécanismes de

vieillissement thermique. Les auteurs comparent la stabilité thermique, soit de différents polymères, soit du même produit sous différentes conditions.

Marais explique l'évolution de la masse au cours du vieillissement thermique sous air d'une résine bismaléimide en décomposant la dégradation thermique en trois stades, une perte de masse initiale et rapide causée par le départ des produits volatils dont l'eau, suivi d'une prise de poids par diffusion de l'oxygène au sein du polymère, cet oxygène pouvant, soit se lier chimiquement au réseau, soit être piégé dans le volume. Enfin, une perte de masse par rupture des chaînes et départ des produits de dégradation volatils ainsi formés [30].

Tudgey explique la prise de poids initiale par une oxydation des atomes d'hydrogène tertiaire en fonction hydroxyle [46].

L'approche globale effectuée sur des matériaux composites soumis à un vieillissement isotherme montre que les pertes de masse dépendent de l'épaisseur des échantillons. Pour des échantillons épais, la diffusion de l'oxygène contrôle les cinétiques d'oxydation et ralentit la vitesse de perte de masse. Tandis que pour les échantillons fins, la diffusion d'oxygène n'a pas d'effet sur la vitesse de processus d'oxydation et les pertes de masse ont une valeur maximale [13]. La variation de masse est un paramètre qui permet de quantifier les modifications au cours du vieillissement des matériaux [14].

Teston ainsi que Colin ont également montré que les vitesses de pertes de masse sont liées à l'atmosphère plus ou moins oxydante de l'étude car les pertes de masse sous vide sont très faibles comparés à celle sous air ou sous oxygène [15]. Les pertes de masse faibles sous vide primaire proviendraient du processus de thermolyse. A l'inverse les pertes de masse importantes sous oxygène viendraient de la thermo oxydation ainsi que de la thermolyse. Ainsi, le calcul des vitesses de pertes de masses dues au phénomène d'oxydation est défini comme la différence entre les vitesses de pertes de masse sous atmosphère oxydante (thermo oxydation et thermolyse) et celles sous atmosphère neutre (thermolyse). La variation de la température et la pression

d'oxygène sont des facteurs aggravants pour la dégradation des matrices bismaléimide modifié époxyde ou pour les réseaux époxyde/amine.

Les effets de la dégradation thermique sont très complexes et la mesure de la perte de masse seule ne peut indiquer les causes et les effets de la détérioration induite sur le polymère. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour déterminer les facteurs influençant la stabilité en température.

2.2. Facteurs influençant la dégradation thermique

Le facteur essentiel influençant la stabilité thermique d'un polymère est sa nature chimique. Néanmoins, d'autres facteurs peuvent entrer en compte telles que la nature de l'atmosphère, la géométrie des échantillons ou la présence de fibres dans le cas des composites.

2.2.1. Nature chimique du polymère

La stabilité thermique d'un polymère dépend essentiellement des natures chimiques de la résine et du durcisseur d'après Patterson-Jones, Smith et Dyakonov [35, 19]. Ils observent ainsi que les polymères à base de résine Novolac sont plus résistants que ceux à base de DGEBA et que les réseaux réticulés par un durcisseur anhydride semblent plus stables que ceux réticulés par une amine.

Dyakonov note que pour un réseau donné et pour des taux de conversion variables, le réseau le plus stable thermiquement sera celui qui est le plus réticulé. Enfin, lorsqu'il compare plusieurs adhésifs différents, il note que le polymère présentant la plus haute valeur de T_v ne sera pas nécessairement le plus stable thermiquement. Autrement dit, un réseau fortement réticulé composé de liaisons peu résistantes à l'oxydation aura une durée de vie moindre comparativement à un réseau moins réticulé composé de liaisons saturées et des noeuds de réticulation stables.

Ces observations rejoignent celles de Van de Voorde pour qui, une résine époxyde présente une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse à condition

qu'elle ait un équivalent époxy inférieure à 200 g/éq. couplée à un fort taux d'aromaticité [48]. L'équivalent époxy d'un monomère est le rapport entre sa masse molaire et le nombre de fonctions époxydes qu'il porte, donc plus l'équivalent époxy est petit, plus la chaînes élémentaire est riche en terminaisons réactives. Si, de surcroît, ces chaînes est riches en cycles aromatiques, alors toutes les conditions sont réunies pour obtenir un réseau fortement réticulé thermostable.

2.2.2. Atmosphere de vieillissement

L'influence de l'oxygène n'est pas encore élucidée car de nombreuses contradictions subsistent. Pour Pogany, la dégradation thermique d'une résine époxyde est plus sévère sous atmosphère inerte qu'elle ne l'est sous air. Le processus néfaste des coupures de chaînes thermoactive n'est pas compensé par la sur réticulation ou la recombinaison, ces dernières ayant besoin de l'oxygène pour avoir lieu. Il observe d'ailleurs une sur réticulation uniquement sous air [38]. De plus, Patterson constate qu'un vieillissement thermique sous air peut conduire à la formation de radicaux libres susceptibles de se recombinaison et donc d'augmenter le degré de réticulation du réseau [34].

Cependant, les avis divergent sur l'importance relative à accorder aux mécanismes purement thermiques de *thermolyse*. Pour Marais, ces phénomènes sont négligeables pour des températures inférieures à T_v alors qu'au contraire, Dyakonov rejoint Pogany et observe d'importantes scissions de chaînes après vieillissement sous azote à des températures modérées [30, 19, 38].

Buch présente les phénomènes de dégradation d'une matrice époxyde par le biais d'études sous différentes atmosphères (air et vide primaire). Le mécanisme d'amorçage du vieillissement isotherme, à des températures élevées, est la thermolyse quel que soit l'environnement gazeux. Durant cette étape (essais sous vide ou à haute température), il y a formation de composés plus stables thermiquement par réarrangement moléculaire. Sous vide, les segments de chaînes créés migrent vers la surface et quittent ensuite l'échantillon immédiatement s'ils sont assez volatils. En présence d'oxygène, ils sont thermo oxydés [8].

Pogany et Tudgey observent, lors de l'étude du comportement d'une résine époxyde, une diminution de la température de T_v après vieillissement sous air et une augmentation après vieillissement sous azote [38, 46].

2.2.3. Géométrie des échantillons et renforts

Différentes études mettent en évidence l'importance de la "surface exposée" lors des processus de dégradation thermique en notant par exemple une perte de masse relative plus conséquente des échantillons de petite taille par rapport à ceux de plus grande taille [37].

Decelle confirme ce constat. Il a étudié ce phénomène pour des échantillons à base de résine époxyde d'épaisseur variant 70 μm à 4 mm. Il constate que la perte de masse est plus importante pour les échantillons les plus fins. Il détermine, d'autre part, lors de ces essais une épaisseur d'échantillon limite au-delà de laquelle le phénomène d'oxydation en surface n'est contrôlé que par la diffusion d'oxygène. Cette épaisseur limite déterminée à 150°C correspond à 93 μm ce qui représente un facteur de forme $F=218 \text{ cm}^{-1}$ (le facteur de forme est le rapport de la surface oxydée sur le volume de l'échantillon) [17].

Les travaux menés par Bowles mettent en évidence la différence de réponse à la dégradation thermique d'un échantillon composite renforcé par des fibres et d'un échantillon de résine constituant la matrice. Il attribue l'écart de comportement à l'interface fibre/matrice qui constitue un chemin de diffusion privilégié pour l'oxygène, mais aussi pour le départ des produits de dégradation. La séparation de l'interface est expliquée par la fragilité des liaisons fibre/matrice et par des contraintes thermiques dues aux coefficients de dilatation thermique différents. De plus, il observe une énergie d'activation de dégradation thermique du composite différente de celle de la résine pure et en conclue que les mécanismes prédominants sont vraisemblablement différents [7]. Pour Bowles, le composite le plus stable thermiquement sera obtenu non pas avec la fibre la plus stable, mais avec la fibre développant les liaisons les plus fortes à l'interface fibre/matrice.

Entre deux échantillons du même polymère, le plus stable est celui qui a le plus grand facteur de forme. Un composite thermostable réunit une résine stable, une fibre stable et une adhésion matrice/fibre la plus grande [43].

2.3. Les conséquences de la dégradation thermique sur les propriétés fonctionnelles

La thermo oxydation ainsi que les coupures de chaîne induites ont un effet très important sur le comportement mécanique car elles sont responsables des changements structuraux du polymère. Les propriétés mécaniques sont gouvernées par la masse molaire qui va diminuer à la suite des coupures de chaînes ou augmenter à la suite de sur réticulation.

2.3.1. Effet sur le module d'élasticité et la T_v

Les scissions de chaînes s'accompagnent généralement de pertes de masse mais aussi d'importantes chutes du degré de réticulation, du module d'élasticité et de la T_v [34, 38].

La nano indentation a été utilisée pour étudier l'effet de la photo oxydation sur le comportement mécanique de deux matrices époxydes DGEBA réticulées par un anhydride (MTHPA) et une amine (IPDA). Le module d'élasticité et la dureté diminuent progressivement de la surface de l'échantillon jusqu'à une épaisseur de 500-1000 nm. Cette couche photo oxydée plus "dure" et plus "rigide" recouvre le coeur du matériau qui a conservé ses caractéristiques mécaniques initiales [18].

Decelle à préparé différents films fins (70 μ m d'épaisseur) oxydés de façon homogène sur toute l'épaisseur. Il conclut que le module d'Young de la couche oxydée est plus élevé que celui du polymère de base et que sa résistance à la rupture est plus faible. De plus, l'augmentation du module d'élasticité de cette couche, mesurée par micro indentation, témoigne d'un comportement fragile [17].

Buch note une forte influence de l'environnement gazeux (air ou vide primaire) sur l'évolution de la T_v . La tendance générale montre une rapide chute puis une remontée plus lente dans le temps pour des conditions environnementales fixées. Sous air, la chute de T_v est de 60°C et la remontée de 30°C. Cependant, sous vide, la chute de T_v est 20°C et la remontée est de 30°C. Cette montée dépasse la T_v initiale pour le vieillissement sous vide. Cette évolution est corrélée par la variation de $\tan(\delta)$. Effectivement, quelles que soient les conditions de vieillissement (sous air ou sous vide), la valeur maximale de $\tan(\delta)$ augmente initialement puis décroît progressivement ce qui indique qu'il y aurait, dans un premier temps, une forte plastification du réseau par libération de segments de faibles poids moléculaires puis, un phénomène de dé plastification par disparition de ces molécules. De plus, les pics de $\tan(\delta)$ s'élargissent témoignant d'une structure du réseau de plus en plus hétérogène avec le temps de vieillissement [10].

Différentes études à caractère mécanique cherchent à quantifier la dégradation thermique en suivant les propriétés de l'adhésif au cours du vieillissement. Néanmoins, certains auteurs estiment que la mesure de la T_v n'est pas un bon indicateur de la dégradation thermique car elle ne donne accès qu'à une information instantanée de l'état du réseau qui a subi, à la fois, des scissions mais aussi des recombinaisons et de la sur réticulation [34, 45]. Hilaire observe notamment une augmentation de la T_v au cours du vieillissement thermique d'une résine poly imide et l'attribue à la post-réticulation et à l'élimination des structures les plus souples du réseau [22]. L'action de la réorganisation moléculaire et de la sur réticulation a ainsi dépassé l'action de la scission des chaînes dans ce cas là.

2.3.2. Effets sur la ténacité

Ruhnke a montré qu'un échantillon de polymère thermoplastique (ABS ou ASA) oxydé soumis à une contrainte de traction donne naissance à des fissures sur la partie superficielle fragile qui peuvent se propager vers le coeur des échantillons de polymère sous certaines conditions [41].

Rolland propose trois scénarios pour une fissure amorcée sur la couche oxydée d'un matériau. Soit la fissure s'arrête à l'interface, soit elle se propage dans l'interface sans pénétrer la partie non oxydée, soit elle se propage dans la totalité de l'échantillon. Cela signifie que la fissuration dépend complètement des contraintes locales dans le matériau qui varie selon l'état d'oxydation de l'échantillon [39].

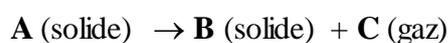
Fayolle résume ses observations sur la thermo oxydation du Polypropylène. Il note que la fragilisation est un phénomène relativement brutal et que les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit, le paramètre le plus sensible étant la déformation à la rupture.

Il indique aussi que la fragilisation intervient toujours à un faible taux d'avancement de l'oxydation [20].

3. Détermination des paramètres cinétiques

La détermination des paramètres cinétiques, et principalement de l'énergie d'activation de la dégradation thermique, à partir de données gravimétriques en conditions dynamiques ou isothermes s'appuie sur différents modèles. Parmi ces méthodes notons celle de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, ainsi que la méthode des paramètres cinétiques invariants [28, 33,]. Nous avons déterminé l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger puisqu'elle s'est avérée valable pour un très large intervalle de valeurs d'énergie d'activation.

Tous ces modèles considèrent la réaction chimique :



Cette réaction est définie par une vitesse et donc par un degré d'avancement noté α , Ils supposent que la vitesse de réaction, $\frac{d\alpha}{dt}$ est une fonction, f de l'avancement α , donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \qquad \text{Équation (1)}$$

Où k est une constante de vitesse, à une température donnée. Cette constante de vitesse suit une loi de variation avec la température de type Arrhenius, soit :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Équation (2)}$$

Où E représente l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et A le facteur pré exponentiel. Ce facteur A tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques dans le matériau.

Considérons une réaction de dégradation thermique dynamique de vitesse notée $\beta = \frac{dT}{dt}$, la combinaison des équations (1) et (2) donne alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Équation (3)}$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad \text{Équation (4)}$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \frac{dT}{dT} \quad \text{Équation (5)}$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \text{Équation (6)}$$

Considérons maintenant les modèles spécifiques utilisés au cours de notre étude.

3.1. Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la vitesse de réaction passe par un maximum avant de décroître quand

l'ensemble du réactif est consommé. L'Équation (6) est dérivée, $\frac{d\alpha^2}{dt^2}$ est rendu égal

à zéro, ce qui correspond au maximum de la vitesse de réaction,

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{d\alpha}{dT} \right]_{T=T_{\max}} = \frac{d}{dT} \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \right]_{T=T_{\max}} = 0 \quad \text{Équation (7)}$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{A}{\beta} \frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right]_{T=T_{\max}} = 0 \quad \text{Équation (8)}$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right] \right]_{T=T_{\max}} = 0 \quad \text{Équation (9)}$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{T=T_{\max}} = 0 \quad \text{Équation (10)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)_{T=T_{\max}} \quad \text{Équation (11)}$$

La méthode de Kissinger relie les températures (T_{\max}) obtenus avec différents taux de chauffage (β) à l'énergie d'activation (E)

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right] + \ln \left[\frac{E}{RA} \right] = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln \left[-\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{T=T_{\max}} \quad \text{Équation (12)}$$

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E}{RT_m} + \ln \left[-f'(\alpha_m) \frac{AR}{E} \right] \quad \text{Équation (13)}$$

Avec T_m la température pour laquelle la vitesse est maximale et $f'(\alpha_m)$ la dérivée de f par rapport à α en α_m . L'obtention de cette équation suppose que la

quantité $\left(\frac{2RT}{E}\right)$ soit négligeable devant 1. L'évolution de $\ln\left[\frac{\beta}{T_m^2}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$ est donc linéaire avec une pente de $-\frac{E}{R}$. L'avantage évident de cette méthode est sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance, ni même hypothèse sur la fonction cinétique d'avancement.

Les deux autres méthodes utilisées pour déterminer l'énergie d'activation sont des méthodes dites intégrales.

3.2. Méthode de Flynn, Wall et Ozawa :

Cette méthode, mise au point par Flynn et Wall [21] et indépendamment par Ozawa [33], utilise l'intégration de l'Équation (6.) par la méthode de Coats et Redfern [12], ce qui permet d'obtenir, pour une vitesse donnée :

$$\log\left(\frac{g(\alpha_i)}{T_i^2}\right) = \log\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{2.3RT_i} \quad \text{Équation (14)}$$

Avec $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha'}{f(\alpha')}$ une forme intégrale de la fonction cinétique d'avancement.

L'indice i représente le i ième point de la courbe $\alpha = f(T)$ discrétisée. Une approximation linéaire de cette équation nous donne :

$$\log \beta = \log\left[\frac{AE}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad \text{Équation (15)}$$

Avec T la température à laquelle la valeur de $g(\alpha)$, et donc le taux de conversion α , est atteinte lorsque l'expérience est menée à la vitesse de chauffe β . La linéarisation de l'équation n'est valable que si (E/RT) est supérieur à 20. A cette condition, cette méthode permet de déterminer l'énergie d'activation à partir d'un

graphe $\log \beta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour chaque valeur de α , la pente d'un tel graphe valant –

$$0.457 \frac{E}{R}.$$

3.3. Méthode P.C.I développe a USTO

Cette méthode des **paramètres cinétiques invariants** ne fait pas, a priori, d'hypothèse sur la nature de la fonction cinétique d'avancement, mais Elle modélise l'évolution du coefficient d'avancement, α , avec la température par les différentes fonctions cinétiques proposées, ce qui permet d'obtenir 17 couples (**E**, **A**) par vitesse de chauffe, avec **E**, l'énergie d'activation et **A**, le facteur pré exponentiel.

Ces 17 couples (**E**, **A**) permettent de calculer les paramètres cinétiques invariants. La liste des fonctions, le mode opératoire détaillé est regroupé dans le tableau I.

Modèles cinétiques	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha'}{f(\alpha')}$	
Processus de nucléation et croissance	$(1/n)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-n}$	$(-\ln(1-\alpha))^n$	$S_1 : n=1/4$
			$S_2 : n=1/3$
			$S_3 : n=1/2$
			$S_4 : n=2/3$
			$S_5 : n=1$
Réaction à étape limitante	$(1-\alpha)^{1-n}$	α	$S_6 : \text{symétrie plane}$
		$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$S_7 : \text{symétrie cylindrique}$
		$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$S_8 : \text{symétrie sphérique}$
Diffusion	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2	$S_9 : \text{symétrie plane}$
	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$S_{10} : \text{symétrie cylindrique}$
	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$	$S_{11} : \text{type Jander}$
Fonction potentielle	$(1/n) \alpha^{1-n}$	α^n ($0 < n < 2$)	$S_{12} : n=1/4$
			$S_{13} : n=1/3$
			$S_{14} : n=1/2$
			$S_{17} : n=3/2$
Réaction d'ordre	$(1/n)(1-\alpha)^{1-n}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$S_{15} : n=1/2$
		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$S_{16} : n=1/3$

Tableau I : différents type des fonctions cinétiques [10]

En combinant les Équations (1) et (2), nous obtenons :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Équation (16)}$$

$$dt = \frac{d\alpha}{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)} \quad \text{Équation (17)}$$

$$t = \frac{1}{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \text{Équation (18)}$$

$$\ln(t) = \ln\left(\frac{1}{A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}\right) + \ln g(\alpha) \quad \text{Équation (19)}$$

En réarrangeant l'équation (19) nous obtenons la relation suivante :

$$\ln(t) = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A}\right] + \frac{E}{RT} \quad \text{Équation (20)}$$

Avec t , le temps de vieillissement nécessaire à la température T pour obtenir le taux de conversion α . L'Équation (20) permet de déterminer l'énergie d'activation, E , en traçant l'évolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour un α donné, et donc pour un $g(\alpha)$ donné, et ceci sans faire d'hypothèse sur la nature de la fonction cinétique de dégradation g .

Après avoir rappelé les facteurs influençant la stabilité thermique, ses effets potentiels et les différentes méthodes permettant de calculer les paramètres cinétiques,

4. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la complexité des mécanismes de dégradation thermique ainsi que l'influence généralement importante de l'oxygène sur ces mécanismes. Il ressort de cette étude qu'il est préférable d'associer l'étude de l'évolution des propriétés du matériau aux techniques d'analyses gravimétriques. Fort de ces conclusions, nous allons maintenant essayer de déterminer la nature des mécanismes mis en jeu lors du vieillissement. Pour cela, nous réaliserons des vieillissements thermiques sous différents environnements gazeux et nous suivrons l'évolution, non seulement de la masse, mais également de la température. De plus, afin de bien comprendre la nature des mécanismes, nous adopterons une approche à la fois globale et locale pour cette étude.

Chapitre 4 :
Résultats et Discussion

1. Introduction

Dans ce chapitre on vœux détermine les paramètres cinétique de la dégradation, dont, le plus important, l'énergie d'activation (E_a).en défèrent environnement gazeuse et par déférents méthodes (méthode de Kissinger [28], de Flynn, Wall et Ozawa [21; 33] et la méthode des paramètres cinétiques invariants.

2. Détermination des paramètres cinétiques

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons utilisé trois méthodes de détermination des paramètres cinétiques en conditions dynamiques. Les fondements théoriques de ces méthodes sont rappelés dans le chapitre 3.

2.1Méthode de Kissinger

Pour chaque vitesse de montée en température, sous air et sous azote, nous avons déterminé la température T_m pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale dans la première étape. L'évolution de $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$ pour les expériences menées sous air et sous azote est représentée sur les Figures (1et2)

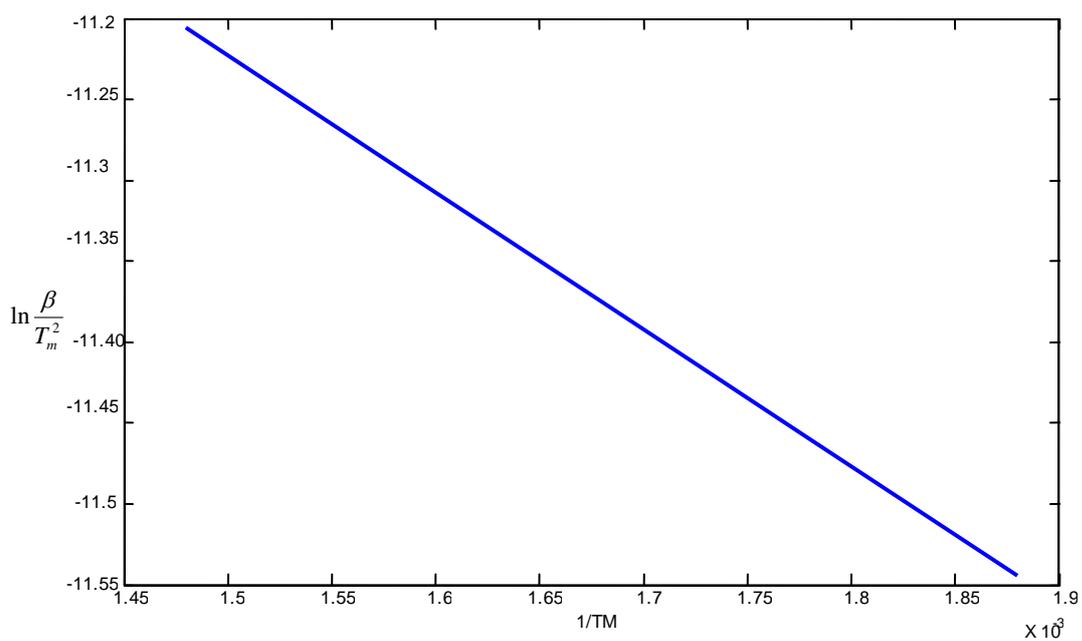


Figure 1. Évolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote.

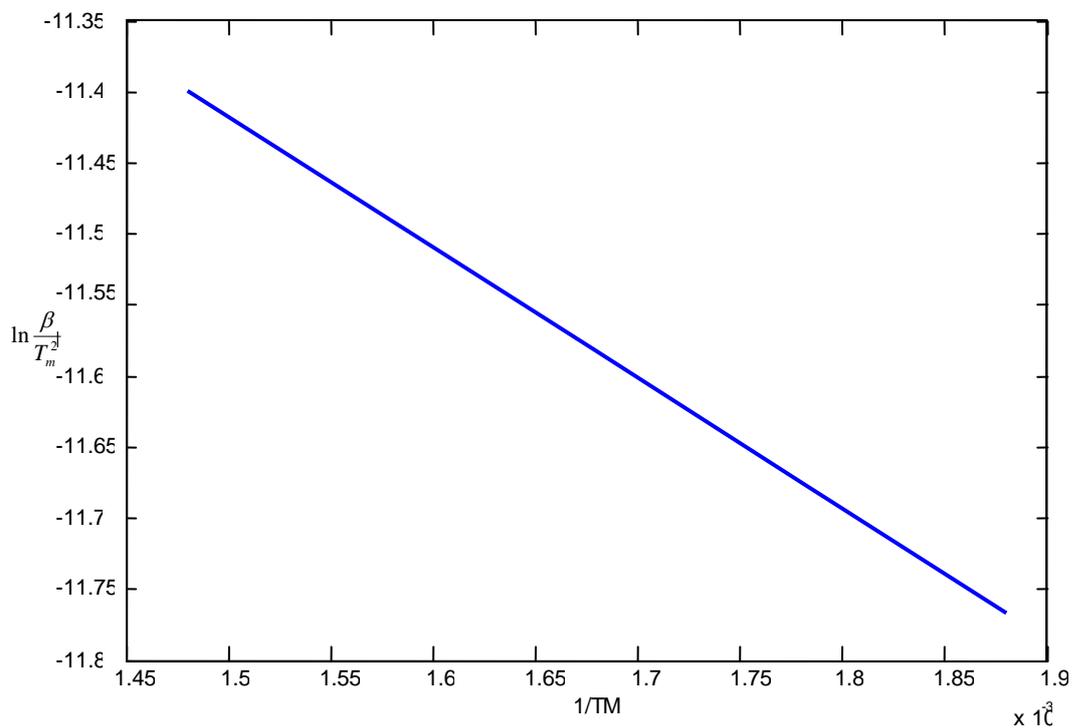


Figure 2. Évolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous air

Comme nous l'avons vu précédemment, la pente dans ces droites vaut $-\frac{E}{R}$. Les deux droites étant pratiquement parallèles, nous pouvons en conclure que l'énergie d'activation est semblable quel que soit l'environnement gazeux, Notons que ces résultats remplissent la condition ($\frac{2RT}{E}$) négligeable devant 1.

L'énergie d'activation est calculée d'après la méthode de Kissinger. Quatre rampes de Montée en température β (4, 6, 8 et 10°C/min) sont appliquées pour calculer l'énergie d'activation, pour chaque taux de conversion. Puis on trace $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ en fonction de

$\left(\frac{1}{T_m}\right)$ à chaque vieillissement.

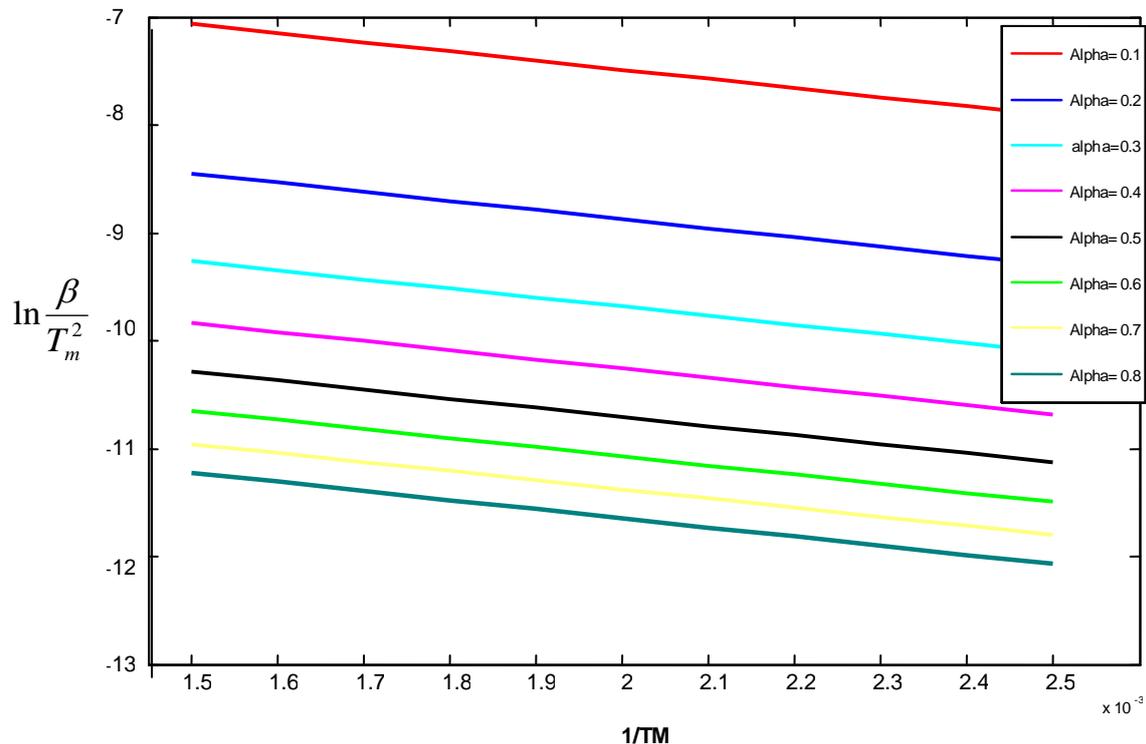


Figure 3. Évolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous air

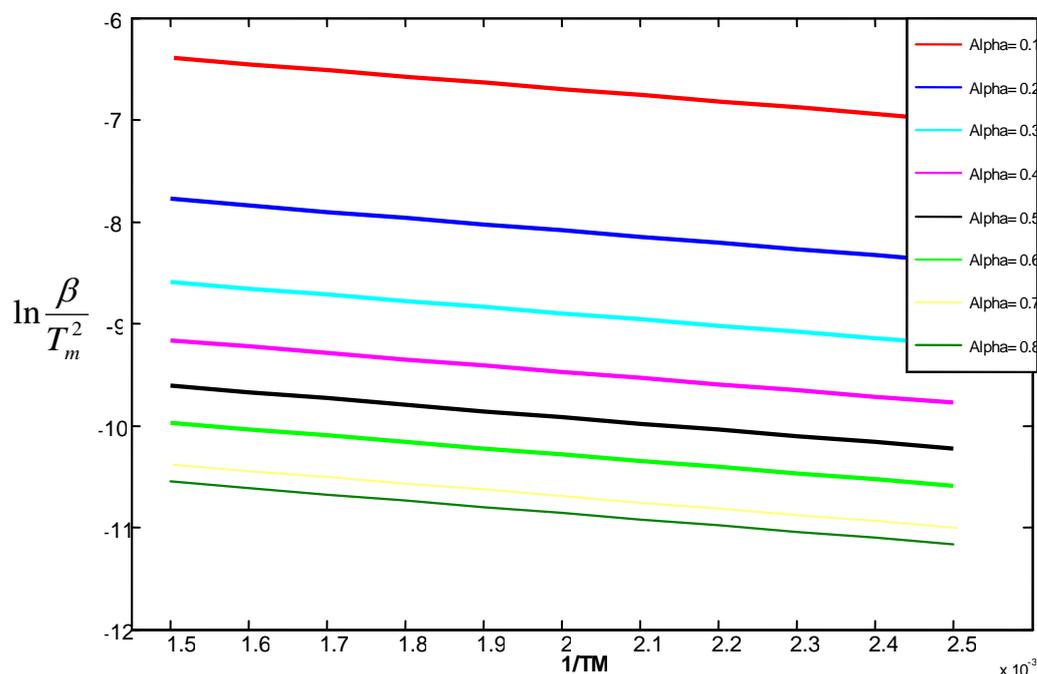


Figure 4. Évolution de $\ln(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ sous azote.

Les valeurs des énergies calculées par cette méthode vérifient bien la condition $\frac{2RT_m}{E} \ll 1$. La valeur de 132 kJ/mol est la valeur moyenne mesurée pour différents taux de conversion.

Les Figure 3 et 4 met en évidence des droites « sensiblement » parallèles entre elles, ce qui reflète un même mécanisme « global » de dégradation tout au long du vieillissement isotherme.

L'énergie de dégradation dynamique de matériau vieilli est proche de celle de matériau non vieilli. Cela voudrait dire que, **globalement**, le réseau n'a pas subi de dégradations profondes. Une faible décroissance de la température maximale de dégradation est visible avec le temps de vieillissement ; elle est évidemment associée à une fragilisation de la structure.

2.2 Méthode de Flynn, Wall et Ozawa

Nous avons représenté respectivement, sur les Figures (5, 6, 7, 8, 9 et 10.), l'évolution de $\log \beta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour différents taux de conversion, sous air et sous azote.

Cette méthode nous a permis de déterminer l'énergie d'activation d'une parcelle de logarithmes des taux de chauffage, en fonction de la réciproque de la température, pour une fonction $g(\alpha)$ (et par conséquent pour une constante α), puisque la pente d'une telle ligne est donnée par $-0,457\left(\frac{E}{R}\right)$.

Ce lot est donné dans les Fig. 5, 6, 7, 8, 9 et 10 pour les différents degrés de conversion α , et dans les deux milieux gazeux.

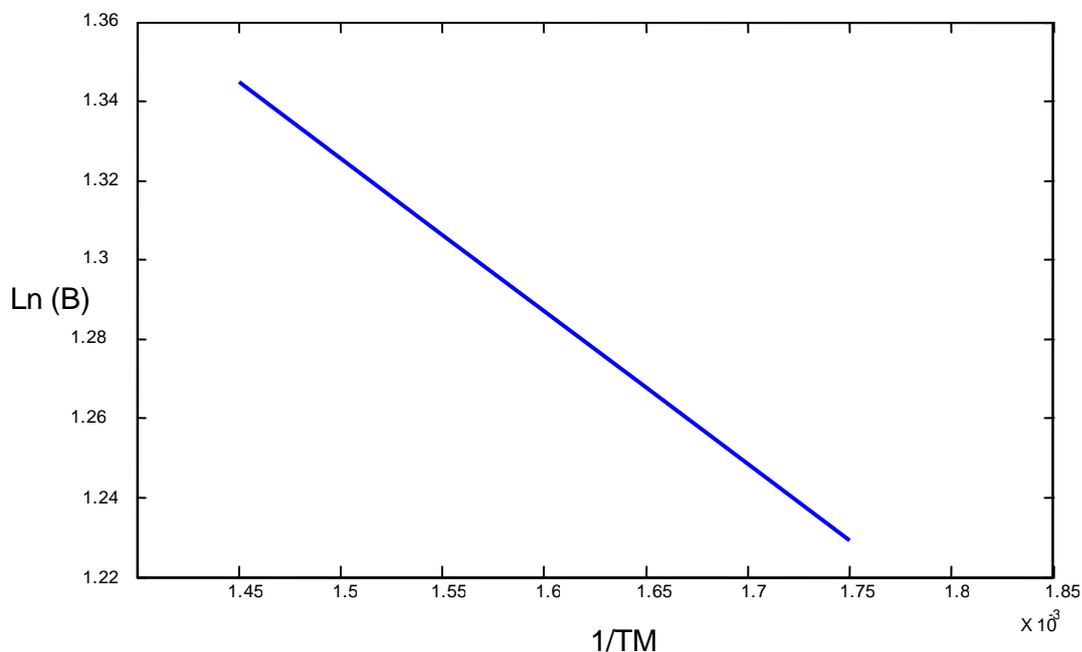


Figure 5. : Évolution de $\log \beta = f(1/T)$ sous air

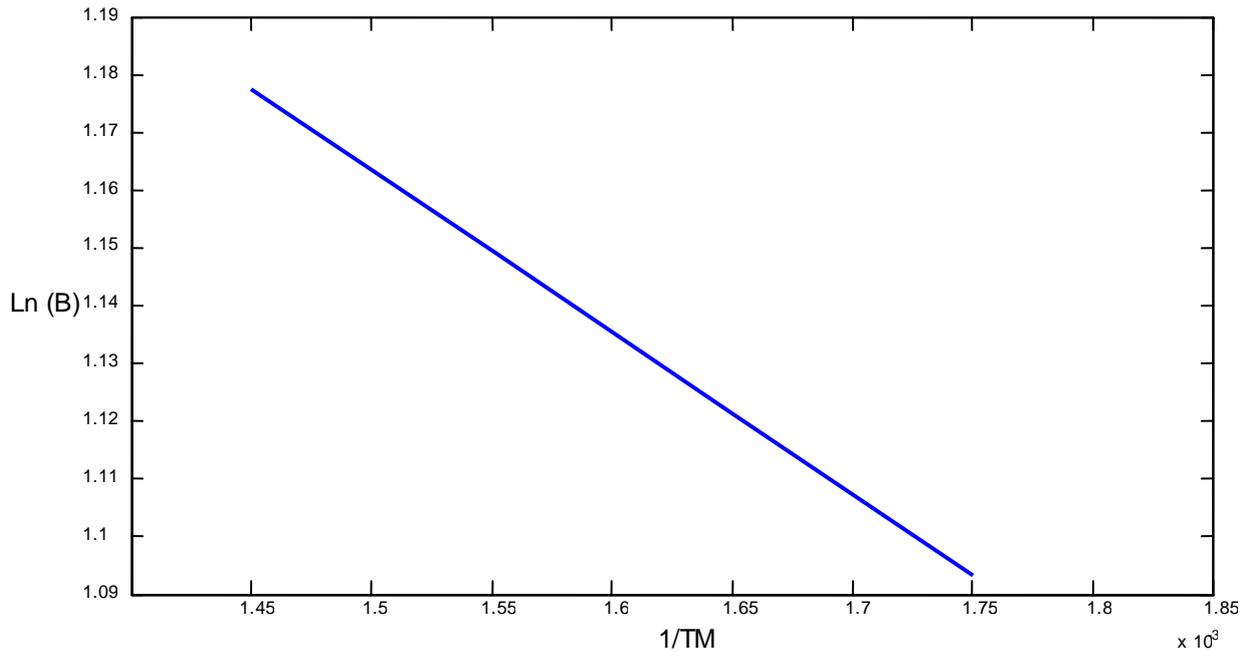


Figure 6. : Évolution de log β = f(1/T) sous azote.

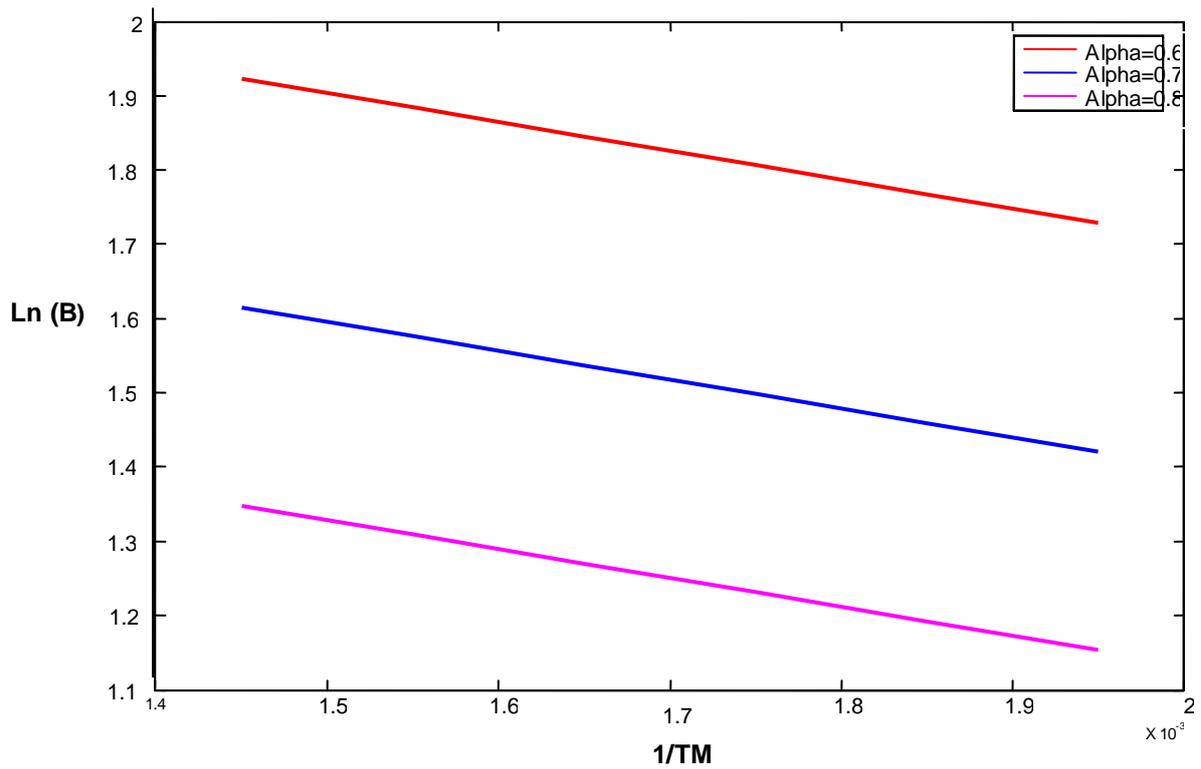


Figure 7. : Évolution de log β = f(1/T) sous air

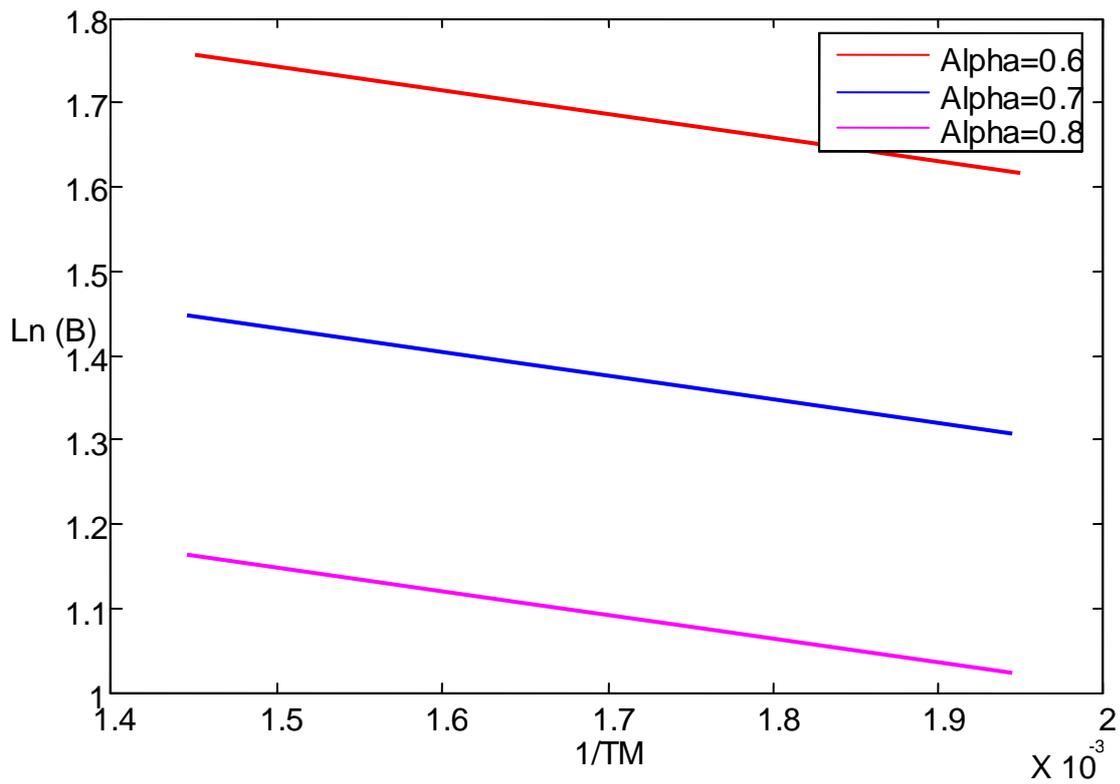


Figure 8. : Évolution de $\log \beta = f(1/T)$ sous azote.

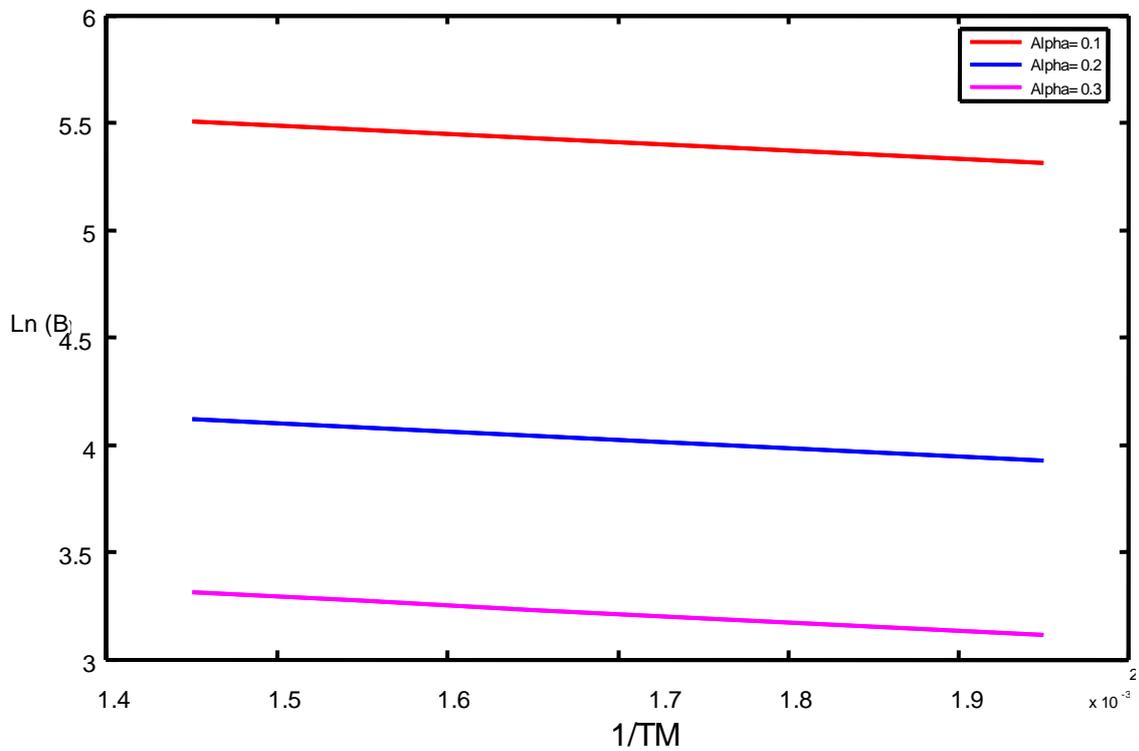


Figure 9. : Évolution de $\log \beta = f(1/T)$ sous air

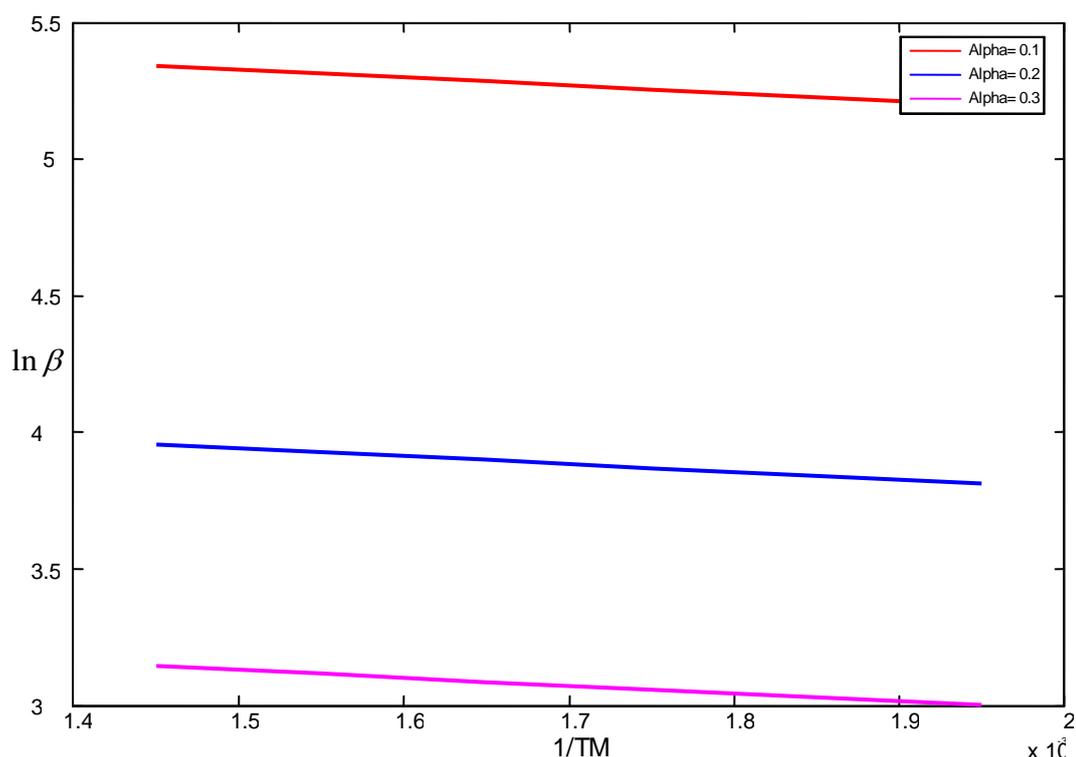


Figure 10. : Évolution de $\log \beta = f(1/T)$ sous azote.

Par détermination des droites de ces pentes, nous avons calculé les énergies d'activation qui valent respectivement 136 ± 16 kJ/mole sous azote et 133 ± 12 kJ/mole sous air. Ces valeurs remplissent la condition (E/RT) supérieur à 20. D'après les figures (7, 8, 9 et 10)

On peut tirer deux conclusions importantes :

- **L'énergie d'activation semble constante dans une large gamme de taux de conversion, ce qui revient à dire que le mécanisme prépondérant resterait le même tout au long de la première étape.**

- **L'énergie d'activation est identique quel que soit l'environnement gazeux.**

2.3. Méthode P C I développée à USTO

La dernière méthode utilisée est la méthode P C I. Cette méthode, est plus complexe, il permet le calcul des paramètres cinétiques en considérant que le poids résiduel comme valeurs acquises pour la même plage de température.

Pour déterminer les paramètres cinétiques pour le matériau nous allons considérer plusieurs coefficients d'avancement α pour la première étape de dégradation, aux différentes températures de vieillissement. Ces coefficients sont définis par :

$$\alpha_1 = \frac{M(t) - M_0}{M_0 - M_p} \quad \text{Équation (17)}$$

Avec $M(t)$, la masse de l'échantillon à l'instant t , M_0 sa masse initiale et M_p , sa masse au niveau de la fin de la première étape de dégradation thermique.

L'équation (17) permet de tracer $\ln(t)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ en procédant de la manière suivante :

$M(t)$ Est calculée par l'équation (17) pour différents taux de conversion choisis. Puis, le temps t nécessaire pour atteindre la perte de masse $M(t)$ est mesuré pour une température de vieillissement donnée T . En opérant de la sorte pour toutes les températures, on peut tracer $\ln(t) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

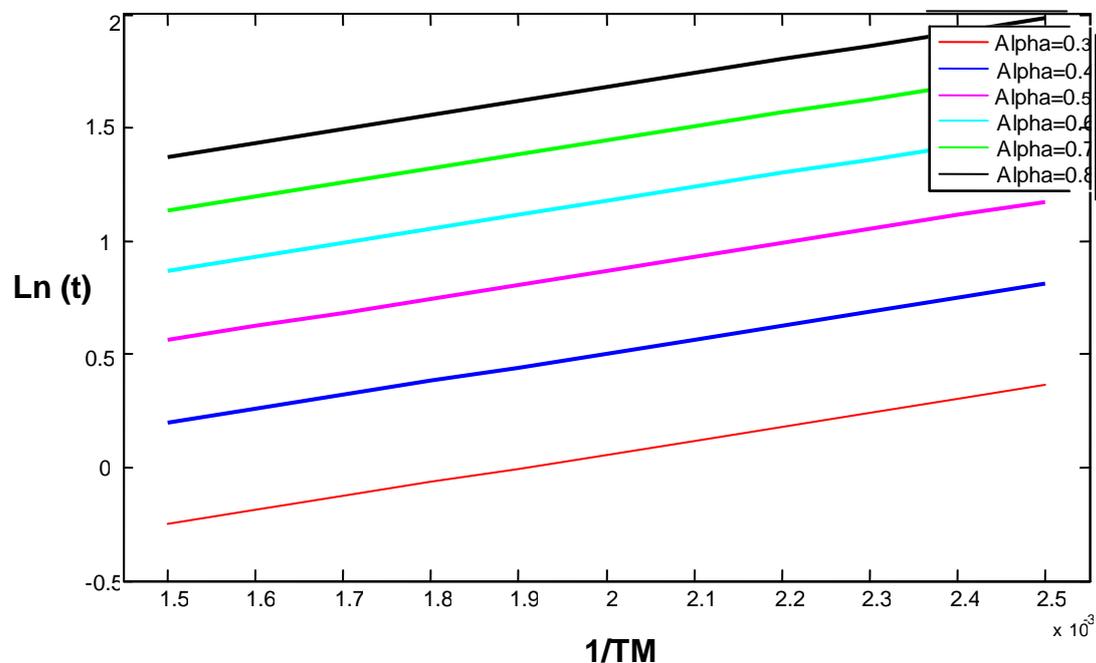


Figure 11. : Évolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de α_1

Les droites étant sensiblement parallèles, on peut penser que les mécanismes de dégradation restent identiques tout au long de la première étape. Par cette méthode, on détermine une énergie d'activation de dégradation durant la première étape de 130 ± 4 KJ/mole. Cependant les mécanismes principaux de dégradation restent identiques tout au long de la première étape. Ce calcul montre l'indépendance de l'énergie de dégradation en fonction du degré d'avancement de cette dégradation.

De même, pour la seconde étape, le coefficient α_2 est défini par :

$$\alpha_2 = \frac{M(t) - M_p}{M_\infty - M_p} \quad \text{Équation (18)}$$

Avec M_∞ , sa masse lorsque l'ensemble de la partie organique a été dégradée, soit $M_\infty = 0,45M_0$. Le tracé de $\ln(t)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour différents taux de conversion α_2 est représenté sur la figure suivante :

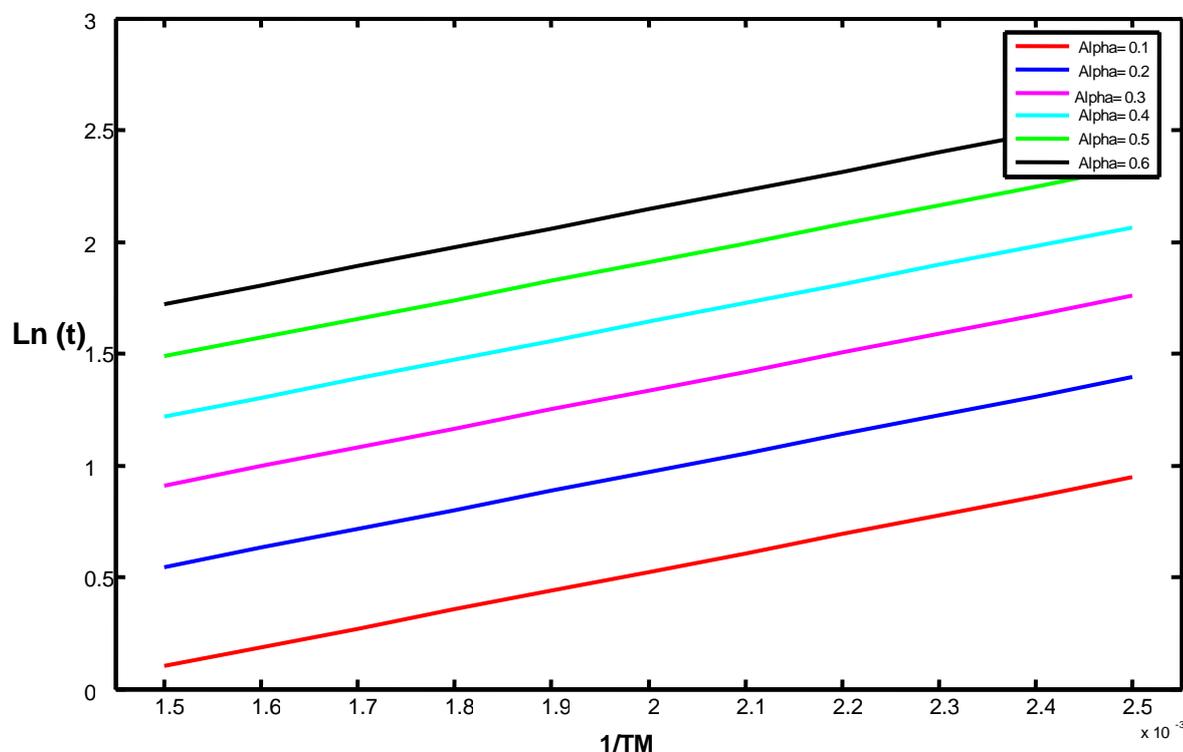


Figure 12. : Évolution de $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de α_2

On observe à nouveau que les droites sont sensiblement parallèles. Nous avons obtenu une énergie d'activation de 125 ± 5 kJ/mol en vertu de l'air.

Le processus de dégradation thermique en conditions isothermes sous air semble se décomposer en deux étapes caractérisées respectivement par des énergies d'activation de 130 ± 4 kJ/mole pour la première étape, et 125 ± 5 kJ/mole pour la seconde.

2.4. Loi d'Arrhenius

Les Figures 13 et 14 montre l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour différentes températures de vieillissement et pour différent environnement gazeuses.

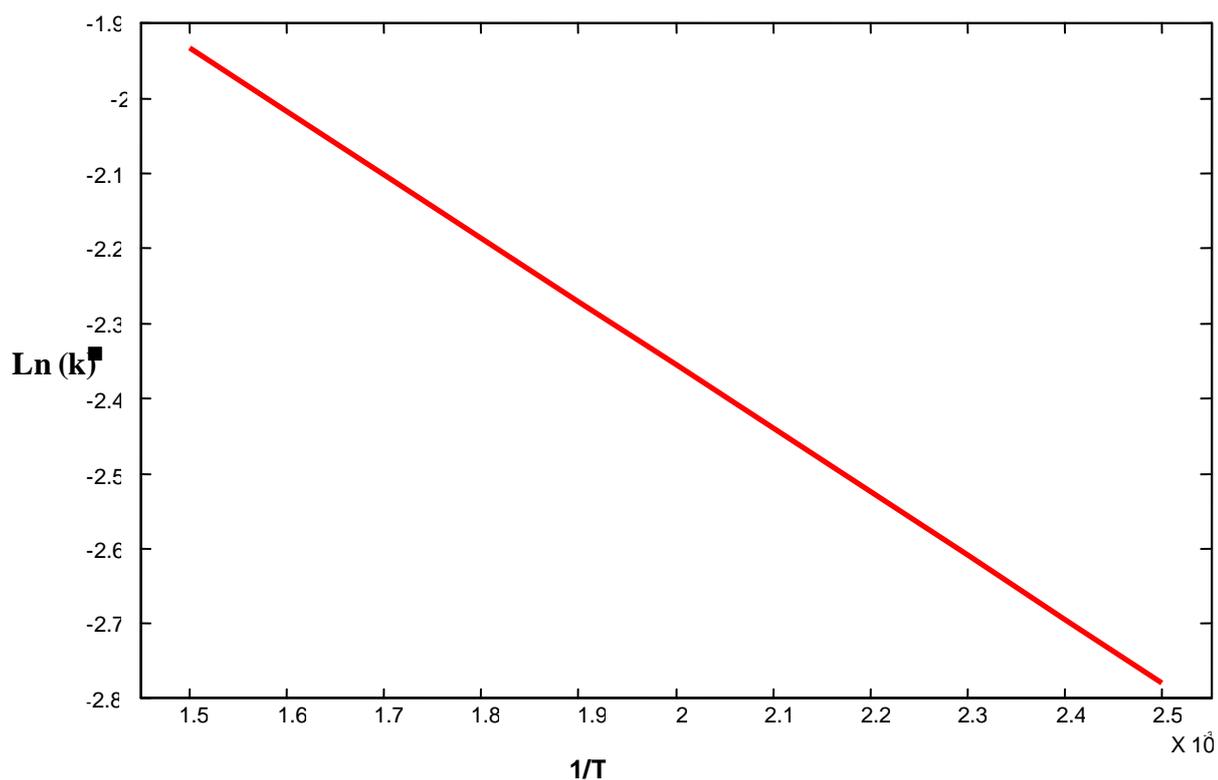


Figure 13. : Évolution de $\ln k = f(1/T)$ sous air

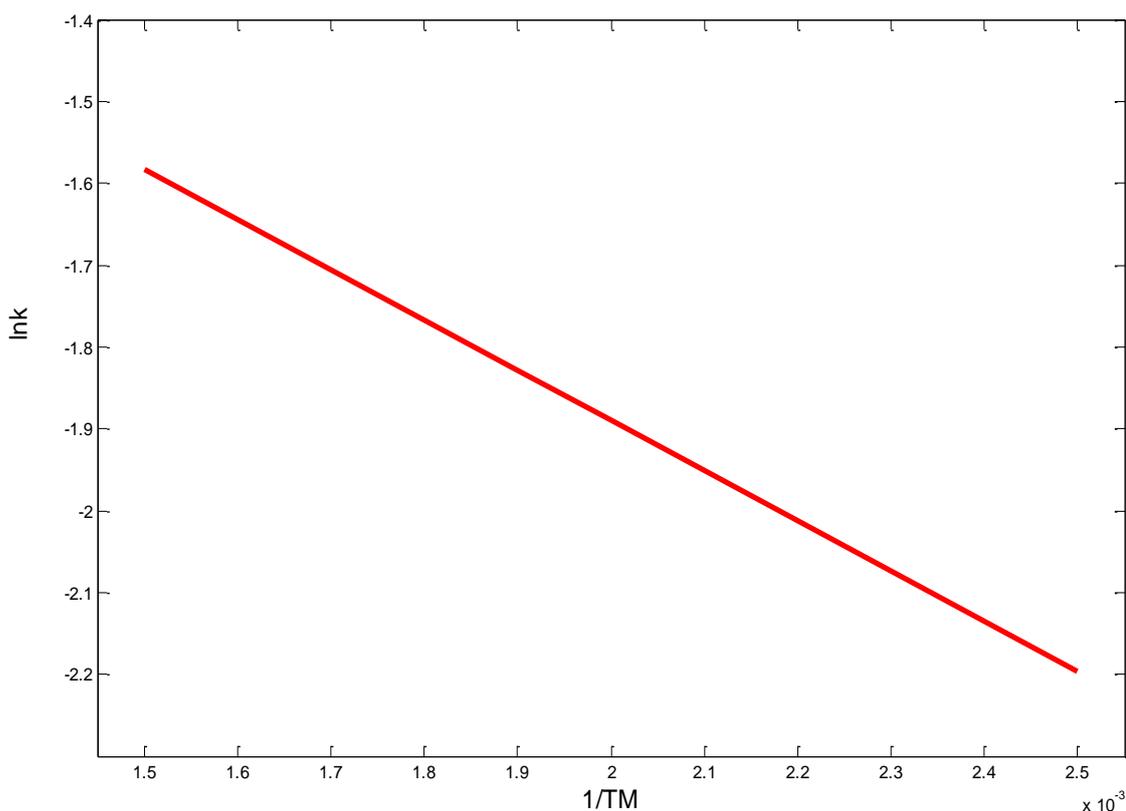


Figure 14. : Évolution de $\log k = f(1/T)$ sous air

L'évolution de $\ln(k) = f(1/T)$ est linéaire, la constante de vitesse k suit donc une loi D'évolution en fonction de la température de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Équation (19)}$$

On peut alors calculer l'énergie d'activation de la dégradation isotherme en utilisant la relation précédente et la pente de la droite en Figure 14, on obtient : $E = 122 \pm 7$ kJ/mol. La valeur de cette 'énergie d'activation est proche de celle calculée par la méthode isotherme (125 ± 5 kJ/mole).

Si l'on fait une comparaison entre notre modèle et les autres modèles utilisés (méthode de Kissinger, Flynn, Wall et Ozawa et loi d'Arrhenius) nous trouvons que les valeurs des énergies d'activation dans les différents modèles utilisés sont presque égaux :

-Méthode Kissinger : $E = 132$ kJ/mol

- Méthode de Flynn wall et Ozawa : $E=133 \pm 12$ kJ/mole
- Méthode de P.C.I pour la première étape de dégradation : $E=130 \pm 4$ kJ/mole
- Méthode de P.C.I pour la seconde étape de dégradation : $E=125 \pm 5$ kJ/mole
- Loi d'Arrhenius : $E=122 \pm 7$ kJ/mol

3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu la complexité du mécanisme de dégradation d'une résine époxyde pendant ce processus à l'influence de l'oxygène. Nous avons montré que la dégradation est un processus en deux étapes (chaque étape impliquant plusieurs phénomènes) :

Pendant la première étape de la dégradation, la scission de chaînes se produit par la thermolyse. Cette étape est semblable si l'oxygène soit présent ou non (l'oxydation peut se produire à la surface de la résine sous l'air). Pendant cette étape, il y a formation d'un composé thermiquement plus stable par réarrangement moléculaire. Sans oxygène, ce composé est relativement stable à températures élevées. Les segments libérés par la scission de chaînes émigrent vers la surface et ensuite laisser l'échantillon immédiatement.

La deuxième étape de la dégradation se produit seulement en présence de l'oxygène et conduit à la disparition totale de la matière organique par thermo oxydation.

Nous avons montré également que le mécanisme de dégradation semble d'être très similaire au titre des conditions dynamique ou isotherme.

Conclusion générale

Conclusion générale

La majorité des études réalisées sur la dégradation thermique ont pour but, soit la **prédiction de durée de vie** des composites ou des polymères, soit **l'extrapolation des propriétés** après un temps donné d'utilisation.

D'un point de vue technologique et scientifique, les travaux présentés dans ce mémoire proposent une méthodologie d'étude d'un matériau composite qui pourrait correspondre à de multiples applications industrielles.

Ce travail montre le cheminement à suivre pour arriver à un matériau propre à une application donnée. Des matériaux époxyde/carbone ont été formulés pour cette étude.

La mise en oeuvre de tels matériaux est complexe pour des raisons physico-chimiques et thermodynamiques, cette activité est néanmoins très intéressante.

Les analyses ont prouvées que la perte de masse en début de vieillissement est due à la dégradation des micros domaines dispersés dans le matériau. Les chaînes contenues dans la matrice permettent une meilleure résistance aux dégradations thermiques et sont à l'origine de la stabilité de la perte de masse.

La conclusion primordiale que l'on peut tirer de l'utilisation de ces différentes techniques est la **non influence à l'échelle macroscopique de l'oxygène sur la première étape de dégradation thermique**. Le processus semble le même en présence ou non d'oxygène. Il s'agit donc d'un processus purement **thermique**. Il est très intéressant de noter que les méthodes de Kissinger et de Flynn, Wall et Ozawa sont, non seulement très simples, mais qu'elles donnent des résultats concordants. Au contraire, la méthode PCI nécessite un temps d'analyse plus conséquent et nous donne une forte incertitude sur les résultats. Il nous semble important d'utiliser ces méthodes de calcul des paramètres cinétiques uniquement pour réaliser des **comparaisons dans des conditions données** sans espérer tirer une signification universelle des résultats obtenus. Nous ne saurions que trop conseiller l'utilisation de la méthode de Kissinger

qui s'avère de loin la plus simple d'utilisation en conditions dynamiques. Notons néanmoins que la méthode PCI nous a permis de confirmer l'analogie de nos résultats avec ceux obtenus par Rose et de définir la loi cinétique de dégradation comme étant une **loi de diffusion** [Rose, 1994 et 1995]. **En conditions anisothermes, l'étape limitant la dégradation thermique serait donc la diffusion des segments volatils du coeur vers la surface des échantillons.**

A ce stade, il est déjà possible de décomposer le phénomène macroscopique de dégradation thermique en **deux étapes** :

- Une première étape purement **thermique** indépendante de la présence ou non d'oxygène qui peut donc être associée à des mécanismes de scissions de chaînes par **thermolyse**. L'utilisation des différentes techniques d'analyses des données cinétiques nous a permis de confirmer que le mécanisme de dégradation majoritaire était le même quel que soit l'environnement gazeux (E_a identiques). De plus, l'utilisation de la méthode PCI nous a permis de montrer que la loi cinétique de dégradation était de type **loi de diffusion**, ce qui revient à dire **que l'étape limitante, en conditions dynamiques, serait la diffusion hors de l'échantillon des produits de dégradation**. A la fin de cette première étape de dégradation, plus de 70% de la partie organique de la résine a déjà été dégradé. Le résidu obtenu est thermostable jusqu'à 700°C en absence d'oxygène. On peut penser que cette première étape s'accompagne de **réarrangements moléculaires** et conduit à la formation d'une structure de type carbonée ("**char**") thermostable. Cette hypothèse a déjà été suggérée par d'autres auteurs [Rose, 1995].

- Une seconde étape nécessitant de l'oxygène qui, par un processus de **thermo oxydation**, conduit à la dégradation totale de la partie organique de matériau composite.

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] Ahlstrom C; Interface fibre de verre/matrice polyepoxy. Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées. Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 1991, p. 296
- [2] Alakseeva I.A., Alekseev G.A., Zupnik A.E., Tishenin Yu V. & Sinitsyna T.A. "Study of thermal-ageing processes", *Elektrotekhnica* (1978); p 49-52,
- [3] Aveston J .Cooper G .A & Kelly A; Single and multiple failure- In: Conference Proceeding of National Physical Laboratory, Teddington, UK, London: IPC Science and Technology Press Ltd 1971, p. 15-26.
- [4] Barros Silvio Romero ; Modèle d'interface pour la simulation du comportement des assemblages colles Thèse de Doctorat de l'Université de Versailles Saint-Quentin p.8-9.
- [5] Benboit M., Brenet P. & RoubY D ; Comportement des interfaces dans des composites céramique. Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 1993, vol. 3, p. 235-251.
- [6] Bobet J. L., Naslain R., Guette A., Jin. & Lebrun J; Thermal residual stresses in ceramic matrix composites -II. Experimental results for model materials. *Acta Metall. Mater.*, 1995, vol. 43, n° 6, p. 2255-2268.
- [7] Bowles K.J.; "Isothermal ageing effects on PMR-15 resin", *SAMPE Quarterly*, 1993, p 2-9.
- [8] Buch. X., M.E.R. Shanahan; "Influence of gaseous environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesives", *J.Appl.Polym.Sci* 2000, 76, p 987-992,.
- [9] Buch, X. M.E.R. Shanahan; "Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive", *Polymer .deg. & Stab*2000. 68, p 403-411.
- [10] Buch .X, (2000) "Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde", Thèse de doctorat, École des mines de Paris, 2000.p 46-48.
- [11] Carma ; GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES 2006
- [12] Coats A. W. et J. P. "Kinetic parameters from thermo gravimetric data" *Red fern, Nature*, 201, 1964. p 68–69.
- [13] Colin X., Marais C. & Cochon JL; "Kinetic modeling of weight changes during the isothermal oxidative ageing of bismaleimide matrix", *DURACOSYS 99*, Brussels, 1999 p. 49-55.
- [14] Colin X., Marais C & Favre J.P.; "Damage/weight loss relationship of polymer matrix of polymer matrix composites under thermal ageing", *ICCM 12*, Paris1999.p 8.

- [15] Colin X., Marais C. & Verdu J.; "A new method for predicting the thermal oxidation of thermo set matrices; application to an amine cross linked epoxy", *Polymer Testing*, 20, n°7, 2001, p 795-803.
- [16] Corbin N. D., Rossetti G. A. & Hartline S. D.; Microstructure/property relationships for SiC-filament-reinforced RBSN. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1986, vol. 7, n° 7-8, 1986, p 958-970.
- [17] Decelle .J; "Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy Networks", *Polymer Degradation and Stability*, 81, 2003, p 239-248.
- [18] Delobelle. P; "Photo-oxidation effects on mechanical properties of epoxy matrices: Young's modulus and hardness analyses by nano-indentation", *Poly. Deg. Stab.*, 77, 2002, p 465-475.
- [19] Dyakonov.T;"Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin system – II Residues of degradation", *Polym. Degrad. & Stab*, 54, 1996, p 67-83.
- [20] Fayolle.B; "Fragilisation du polypropylène induite par oxydation", Thèse de Doctorat, ENSAM Paris, 2001.
- [21] Flynn.J. H., L. A. Wall; "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermo gravimetric data", *Polym.Let.*, 1966, 4, p 323-328,.
- [22] Hilaire.B; "Étude du vieillissement thermique d'une résine poly imide thermostable : l'IP960", thèse de doctorat de l'ENSAM, 1991 ,p 46 .
- [23] Hutchinson J. W. & Jensen H. M.; Models of fiber debonding and pull-out in brittle composites with friction. *Mech. Mater.*, 1990, vol. 9, p. 139-163.
- [24] Ibrahim Mohamed Haisam; élaboration du matériaux composites modèles uni filamenteux a fibres longues SiC et matrice silice sol –gel et caractérisation micromécanique de l'interface Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 1997, p 17 -31
- [25] Jero P.D. and Kerans R.J. & Parthasarathy T.A.; Effect of interfacial roughness on the frictional stress measured using push out tests. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, n° 11, p. 2793-2801.
- [26] Kerans R J; Issues in the control of fiber-matrix interface properties in ceramic composites. *Scripta Métal. Et Mater.*, 1994, vol. 31, n° 8, p 1079-1084.
- [27] Kerans R J.; The role of coating compliance and fiber/matrix interfacial topography on debonding in ceramic composites. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, vol.32, n° 4, p. 505-509.

- [28] Kissinger H. E.; "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal. Chem.* 1957, 29, p1702–1706.
- [29] Marshall D. B. & Evan A. G; The influence of residual stress on the toughness of reinforced brittle materials- *Materials Forum*, 1988, vol. 11, p 304-312.
- [30] Marais .C;"Relation entre perte de masse d'un composite et la thermo oxydation de la résine : approche locale et globale", *Proceedings des 11èmes J. Nat. Comp.* 1998, p 227-234.
- [31] Nadia Bahlouli; *Cours Matériaux Composites / DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle* p 3-6.
- [32] Oel H. & Frechette V. D; Stress distribution in multiphase system: II, composite disks with cylindrical interfaces. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 69, p 342-246.
- [33] Ozawa .T; *Bull.Chem.Soc.*, Japan, 1965, 38, p 1881.
- [34] Patterson-Jones J.C; *J. Appl. Polym. Sci*, 1975, 19, p 391-403.
- [35] Patterson-Jones J.C, Smith D.A , *J. Appl. Polym. Sci*, 1968, 12, p1601-1620.
- [36] Peditto Francesca; "photo polymerized MICRO-AND NANO composites": interface chemistry and its rôle on inter facial adhésion Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 2004,p 20
- [37] Piccirelli; "Thermal ageing of a supported epoxy-imide adhesive", *Polymer*, 2000, 41, p 4077-4087.
- [38] Pogany. G.A. ; "Heat resistance of epoxy resins", *Brit. Polym. J.* 1969, p.177-179.
- [39].Rolland; "Fracture mechanics approach to surface embitterment in ductile polymers", *Proceedings Int. Conf. on Def. Yield. Fract. of Poly*, Cambridge, 1982,p 1-11,.
- [40] Rouby D.; Interface mechanisms in ceramic-ceramic fiber composites and their relation with fracture and fatigue behavior. 6 th International Conference on Fracture Mechanics of Ceramics, Karlsruhe, Germany, 18-21 July,. Edited by Bradt R. C., Has Selman D. P. H., Munz D., Sakai M., and Shevchenko V. Y., New York, PLENUM Press, 1996, p 229-252.
- [41] Ruhnke. G.M;"Aging behaviour of ABS and ASA plastics", *Kunststoffe*, 1972, 62, p 250- 255.
- [42] SINGH R. N; Influence of interfacial shear stress on first matrix cracking stress in ceramic matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, vol. 73, n° 10, p 2930-2937.

[43] Toufik DJILALI ; *Élaboration d'une solution de collage pour les assemblages travaillant à haute et basse température : le Joint Multi Adhésifs. Mise en oeuvre de la solution technologique et prédiction de son comportement en service.*

Thèse de doctorat à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de TARBES, 2007, p 95-100

[44] Trabelsi.W ; "Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques", thèse de doctorat, ENSMA Paris, 2006.

[45] T. K. Tsotsis, J; "Thermo-oxidative aging of composite materials", *Comp. Mat.*, 1995, 29 (3), p 410-422.

[46] Tudgey. G. F; "The effects of oxidative and hydrothermal ageing on carbone fire composites comprising hydrophobic ally enhanced epoxy matrices", Ph D, University of Surrey, U.K. 1998,

[47] Turi .E. A; "Thermal characterization of polymeric materials, 2nd Ed.", Ed. Acad. Press, San Diego. 1997,

[48] Van de Voorde .M.H; "Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes", rapport du CERN, 1970,72, p 70-110.

[49] Van Krevelen .D.W; "Properties of polymers: their correlation with chemical structures", Ed. Elsevier, Amsterdam, Ed. Elsevier, Amsterdam. 1990, p165

[50] Verdu. J ; "Matériaux polymères, relation structure propriétés", Cours ENSAM, Paris, 1992,