

THÈSE

présentée à

L'Université de Bretagne Sud

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

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Bretagne Sud

Mention Sciences pour l'Ingénieur

Par

YVES PERROT

INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DE LA MATRICE SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE MATÉRIAUX COMPOSITES VERRE/POLYESTER UTILISÉS EN CONSTRUCTION NAVALE DE PLAISANCE - CAS DES RÉSINES POLYESTER LIMITANT LES ÉMISSIONS DE STYRÈNE

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

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

Table des matières

I	Introduction	19
II	Bibliographie	23
1	Généralités sur les composites utilisés en construction navale de plaisance	24
1.1	Données socio-économiques	25
1.2	Structures composites	26
1.2.1	Architecture des matériaux	27
1.2.2	Moulage au contact	27
1.3	Contexte environnemental	30
1.4	Règlements et Dimensionnement	30
1.4.1	Vers une Norme d'échantillonnage ISO pour les bateaux de plaisance	32
1.4.2	Dimensionnement des structures	33
1.4.2.1	Propriétés mécaniques des composites	33
1.4.2.2	Modélisation - Efforts globaux	34
1.4.2.3	Calcul	35
1.5	Evolutions	37
1.5.1	Nouvelles formulations de résines de stratification	37
1.5.2	Procédés en moules fermés	38
1.5.3	Principe du contrôle d'un échantillonnage avec la norme ISO 12215 « Hull construction - Scantlings »	41
1.6	Bilan	41

2	Présentation et rôles des constituants de base	44
2.1	Résines de stratification	44
2.1.1	Généralités	44
2.1.2	Synthèse et formulation des résines polyester et vinylester	46
2.1.2.1	Principe	46
2.1.2.2	Nature et fonctions des espèces chimiques en présence	47
2.1.2.3	Résines insaturées au DCPD	48
2.1.2.4	Résines vinylester	50
2.1.3	Mise en oeuvre - Transformation	50
2.1.3.1	Système catalytique	50
2.1.3.2	Copolymérisation	52
2.1.4	Propriétés	53
2.1.4.1	Propriétés chimiques et physiques	53
2.1.4.2	Propriétés mécaniques	55
2.1.4.3	Relations propriétés/structure	57
2.2	Renforts	58
2.2.1	Généralités	58
2.2.2	Présentation des fibres	58
2.2.2.1	Fibres de verre	58
2.2.2.2	Fibres d'aramides	59
2.2.2.3	Fibres de carbone	60
2.2.3	Propriétés	60
2.2.4	Architecture des renforts	61
2.3	Interface fibre/matrice	64
2.3.1	Définitions	64
2.3.2	L'adhésion	64
2.3.3	Mesure des propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice	65
2.3.3.1	Essais sur composites	65
2.3.3.2	Essais micromécaniques	66
2.3.4	Corrélations adhésion/adhérence et micro/macro	66
2.3.5	Bilan	69

3	Propriétés mécaniques des composites à usage naval	72
3.1	Propriétés élastiques	72
3.1.1	Introduction	73
3.1.1.1	Définitions	73
3.1.1.2	Microstructure / Notion de Volume Elementaire Représentatif	73
3.1.2	Propriétés élastiques du pli	75
3.1.2.1	Pli renforcé de fibres unidirectionnelles	76
3.1.2.2	Pli de mat	76
3.1.2.3	Pli de tissus	77
3.1.3	Propriétés élastiques d'un empilement	78
3.2	Propriétés à rupture	80
3.2.1	Pli renforcé de fibres unidirectionnelles	81
3.2.1.1	Rupture en traction dans le sens des fibres	81
3.2.1.2	Rupture en traction dans le sens transverse aux fibres . . .	82
3.2.1.3	Rupture en compression dans le sens des fibres	86
3.2.1.4	Rupture en compression dans le sens transverse aux fibres - Rupture en cisaillement	86
3.2.2	Rupture des pli renforcés par des mats et des tissus	88
3.2.2.1	Rupture du pli de mat	88
3.2.2.2	Rupture du pli de tissus	89
3.2.3	Rupture d'un stratifié	89
3.2.3.1	Critère de Tsai-Hill	90
3.2.3.2	Critère de Hoffman	90
3.2.3.3	Critère de Tsai-Wu	90
3.3	Bilan	91
4	Durabilité des structures composites marines	93
4.1	Environnement marin	93
4.2	Fatigue mécanique	95
4.2.1	Définition - Présentation	95
4.2.2	Mécanismes de rupture	96

4.2.2.1	Mécanismes initiaux	96
4.2.2.2	Evolution des dommages	97
4.2.2.3	Cas de la flexion	97
4.2.3	Analyse	98
4.3	Vieillessement en milieu marin	99
4.3.1	Absorption d'eau par diffusion	99
4.3.2	Mécanismes de dégradation	103
4.3.3	Evolution des propriétés	103
III Résultats et discussions		109
5 Essais sur les constituants de base		110
5.1	Présentation des matériaux et des techniques expérimentales	110
5.1.1	Résines étudiées - Mise en oeuvre	110
5.1.2	Essais physico-chimiques	112
5.1.2.1	Analyse enthalpique différentielle	112
5.1.2.2	Chromatographie de Perméation de Gel (CPG)	112
5.1.2.3	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	113
5.1.3	Essais mécaniques	113
5.1.3.1	Analyse mécanique dynamique (DMA)	113
5.1.3.2	Traction	115
5.1.3.3	Flexion trois points sur éprouvettes entaillées	115
5.1.4	Essais micromécaniques	116
5.1.4.1	Traction sur fibre unitaire	116
5.1.4.2	Déchaussement	117
5.2	Résines de stratification	119
5.2.1	Influence du cycle thermique	119
5.2.2	Propriétés mécaniques	121
5.2.2.1	Propriétés en traction	121
5.2.2.2	Tenacité	122

5.2.3	Structure moléculaire	124
5.2.4	Bilan sur les propriétés de la matrice	128
5.3	Fibres et liaison fibre/matrice	129
5.3.1	Propriétés mécaniques des fibres de verre E	129
5.3.2	Résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice	130
5.4	Bilan	133
6	Essais mécaniques sur composites monolithiques - Influence de la matrice	137
6.1	Procédure expérimentale	137
6.1.1	Matériaux et mise en oeuvre	137
6.1.2	Essais mécaniques classiques	139
6.1.2.1	Traction	139
6.1.2.2	Cisaillement interlaminaire	139
6.1.3	Essais mécaniques non standards	140
6.1.3.1	Essai DCB	140
6.1.3.2	Essais de flexion quatre points « End Notched end Flexion » (4ENF)	142
6.1.3.3	Impact	143
6.1.4	Suivi de l'endommagement	144
6.1.4.1	Emission acoustique	144
6.1.4.2	Visualisation des dommages	145
6.2	Propriétés mécaniques des stratifiés monolithiques	148
6.2.1	Cisaillement interlaminaire sur empilements	148
6.2.2	Propriétés en traction d'un stratifié renforcé par des mats	149
6.2.3	Discussion	150
6.3	Etude de l'endommagement	152
6.3.1	Endommagement en traction d'un stratifié renforcé par des mats	152
6.3.2	Propriétés en traction transverse d'un pli renforcé par des fibres uni- directionnelles	154
6.3.3	Analyse des résultats et discussion	157
6.4	Délaminage et impact	159

6.4.1	Résistance au délaminage de résines polyester renforcées de fibres unidirectionnelles	159
6.4.1.1	Influence de la nature de la résine	159
6.4.1.2	Influence de la thixotropie	165
6.4.2	Résistance à l'impact	166
6.4.3	Bilan	171
7	Influence de l'environnement marin	176
7.1	Matériaux et techniques expérimentales	176
7.1.1	Résines et stratifiés mis en oeuvre	176
7.1.2	Essais mécaniques	177
7.1.2.1	A température ambiante	177
7.1.2.2	En température	178
7.1.3	Conditions de vieillissement accéléré en milieu marin	178
7.2	Influence de la température sur les propriétés mécaniques d'une résine polyester	180
7.2.1	Propriétés mécaniques de la résine seule	181
7.2.2	Propriétés du composite	184
7.3	Vieillissement accéléré	188
7.3.1	Diffusion	188
7.3.1.1	Résines non renforcées	188
7.3.1.2	Stratifiés	189
7.3.1.3	Analyse	190
7.3.2	Evolution des propriétés mécaniques des résines	192
7.3.3	Evolution des propriétés de flexion des stratifiés	197
7.4	Bilan	201
8	Passage matériau-structure	204
8.1	Comportement de panneaux monolithiques soumis à une pression uniforme	205
8.1.1	Etude de sensibilité aux hypothèses de calculs	205
8.1.1.1	Détail du modèle	205

8.1.1.2	Résultats et discussion	207
8.1.1.3	Bilan	210
8.1.2	Réalisation d'un essai de gonflement de plaques	210
8.1.2.1	Montage expérimental / Essai et modélisation de plaques renforcées de mat de verre	211
8.1.2.2	Résultats et discussion	212
8.1.2.3	Bilan	214
8.2	Dimensionnement	216
8.2.1	Épaisseur minimale de bordé	216
8.2.2	Pression d'échantillonnage	217
8.2.3	Propriétés matériaux	218
8.3	Influence des conditions de mise en oeuvre	220
8.3.1	Matériaux et essais utilisés	221
8.3.2	Résultats et discussion	222
9	Travaux complémentaires	227
9.1	Rôle de la résine dans le développement de l'endommagement	227
9.1.1	Echelle macroscopique	228
9.1.2	Echelle microscopique	230
9.1.3	Echelle nanoscopique	233
9.2	Comportement à long terme	235
9.2.1	Vieillessement accéléré	235
9.2.2	Comportement sous sollicitations cycliques	238
IV	Conclusions et perspectives	243
V	Annexes	251
9.3	Annexe 1 : Expression des propriétés d'un pli en dehors de son plan d'orthotropie	252
9.4	Annexe 2 : Exemples de spectres CPG	254

9.5	Annexe 3 : Tenacité interfaciale	255
9.6	Annexe 4 : Détermination des propriétés mécaniques des fibres de verre . .	257
9.7	Annexe 5 : Détails des scans ultrasoniques	259
9.7.1	Résine polyester standard	259
9.7.2	Résine DCPD nouvelle génération	261
9.8	Annexe 6 : Vieillessement accéléré en eau de mer	263
9.8.1	Courbes de prise de masse	263
9.8.2	Propriétés mécaniques	265
9.8.2.1	Résines vieillessement en eau de mer à 40°C	265
9.8.2.2	Stratifiés vieillessement en eau de mer à 20°C, 40°C et 60°C . . .	266
9.9	Annexe 7 : Plans du montage de « Bulge test »	269

Liste des tableaux

1.1	Coûts des matières premières (année 1999).	26
2.1	Principaux avantages et limites d'utilisation des résines de stratification. . .	45
2.2	Propriétés apportées par les diacides et les diols rentrant dans la composition des résines polyester insaturées.	49
2.3	Résistance chimique des résines polyester.	53
2.4	Propriétés mécaniques des principales résines de stratification.	55
2.5	Propriétés des principales fibres de renfort.	62
2.6	Liaisons interatomiques.	67
3.1	Propriétés mécaniques des fibres et de la matrice.	74
4.1	Valeur de coefficients de sécurité à appliquer sur les contraintes en fonction du type de chargement.	95
5.1	Détail et nomenclature des résines commerciales étudiées.	111
5.2	Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence <i>SO1</i>	120
5.3	Résultats des essais de DSC, DMA et traction pour la référence <i>LS2</i>	120
5.5	Bilan des essais de traction sur résines.	122
5.4	Résultats des essais de traction sur résines pures.	123
5.6	Tenacité de quatre résines de stratification.	125
5.7	Structure chimique des résines.	127
5.8	Propriétés moyennes des fibres de verre E.	129
5.9	Contraintes apparentes de cisaillement et tenacités interfaciales.	132

6.1	Résultats des essais de cisaillement interlaminaire.	149
6.2	Résultats de traction de résines renforcées par des mats de verre.	150
6.3	Essais de traction couplés à de l'émission acoustique. Contraintes et allongements déterminés au début de l'endommagement de résines polyester et vinylester renforcées de mat de verre.	154
6.4	Propriétés de plis UD sollicités en traction transverse.	157
6.5	Allongements admissibles proposés pour des composites verre/polyester. . .	158
6.6	G_{Ic} et G_{Ip} de résines polyester renforcées de fibres unidirectionnelles. . . .	160
6.7	Valeurs de G_{IIc} déterminées à l'amorçage de la fissuration.	164
6.8	Propriétés en traction d'une polyester orthophtalique thixotropée.	165
6.9	Influence de la thixotropie sur l'énergie critique de déformation G_{Ic} d'une polyester renforcée de fibres unidirectionnelles.	166
6.10	Résultats des essais d'impact.	168
7.1	Cotes des éprouvettes utilisées pour l'étude des cinétiques de diffusion. . .	180
7.2	Propriétés mécaniques de la référence <i>SO1</i> en température.	182
7.3	Résultats des essais mécaniques sur composites <i>SO1</i> en température. . . .	185
7.4	Pourcentage d'eau absorbée à saturation M_s et coefficient de diffusion D des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C.	189
7.5	Evolution des propriétés mécaniques de traction des résines immergées en eau de mer 9 mois à 40°C.	194
7.6	Résultats d'essais de DMA réalisés sur des résines polyester non vieilles et vieilles en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	196
7.7	Evolution des propriétés de flexion des stratifiés vieillis en eau de mer pendant 9 mois et à trois températures.	199
8.1	Propriétés de la matrice polyester et des fibres de verre E.	206
8.2	Propriétés élastiques des plis et de l'empilement.	206
8.3	Flèche maximale au centre du panneau w_0	208
8.4	Epaisseurs des stratifiés mis en oeuvre.	223
9.1	Bilan énergétique pour l'analyse de la fissuration en mode I.	229
9.2	Propriétés en traction transverse - Approche micro-macro.	231

9.3 Comparaison des modules d'Young mesurés en traction et en nano-indentation
pour des fibres de verre E et des résines de stratification. 234

Table des figures

1	Schéma de l'approche multi-échelle adoptée pour l'étude.	22
1.1	Production mondiale des matériaux composites.	25
1.2	Exemples de bateaux de plaisance actuels.	28
1.3	Panneaux composites	28
1.4	Projection simultanée.	31
1.5	Procédés en moule ouvert - Evolution de la concentration de styrène dans l'atelier en fonction des étapes de transformation.	31
1.6	Vue simplifiée des efforts globaux agissant sur les bateaux de plaisance. . .	35
1.7	Procédé de transformation en moule fermé - Infusion.	40
2.1	Principaux composés chimiques utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturées.	49
2.2	Schéma de principe de copolymérisation des résines polyester à base de styrène.	51
2.3	Processus de réticulation d'une résine thermodurcissable.	51
2.4	Cycle de polymérisation d'une résine polyester.	54
2.5	Temps de gel d'une résine polyester pré-accélérée.	54
2.6	Influence de la température - Comportement vitreux et caoutchoutique d'un polymère.	56
2.7	Exemple de courbe contrainte/allongement d'une résine thermodurcissable à température ambiante.	56
2.8	Observation MEB de sections de composites - Mise en évidence de la microstructure des fibres de verre et de carbone.	61
2.9	Courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort.	62

2.10	Les grands types d'armures.	63
2.11	Principaux essais micromécaniques sur fibre unitaire permettant de qualifier la liaison fibre/matrice.	67
2.12	Influence du type d'ensimage sur les performances à rupture d'un tissu de verre imprégné de résine polyester.	68
3.1	Coupe transversale d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles de verre - Photographie prise en microscopie électronique à balayage. . . .	74
3.2	Modélisation de la section d'un composite - Motif carré et motif hexagonal.	74
3.3	Repère local de sollicitation d'un pli UD	79
3.4	Repère global du stratifié.	79
3.5	Hypothèse d'un comportement élastique linéaire en traction pour les fibres, la matrice et le composite.	83
3.6	Mode de rupture d'un UD dans le sens longitudinal. Rupture simultanée des fibres et de la matrice (a), rupture des fibres avant la matrice (b), rupture de la matrice avant les fibres (c).	83
3.7	Rupture au sein d'un composite verre/polyester renforcé de fibres unidirectionnelles et sollicité transversalement. Photos prise par microscopie électronique à balayage.	85
3.8	Evolution du facteur F de concentration de déformation en fonction du taux volumique de fibre. Variation observée pour un VER ayant un motif carré.	85
3.9	Compression dans le sens des fibres. Modes de rupture par micro-flambement des fibres par Jones.	87
3.10	Contrainte à rupture d'un UD verre/polyester sollicité en compression dans le sens des fibres.	87
4.1	Courbes type d'un essai de fatigue en flexion.	100
4.2	Courbe d'endurance de Wohler exprimée en fonction de la déformation. . .	100
4.3	Courbes de diffusion dans une plaque d'épaisseur h	104
4.4	Influence de la masse molaire en nombre \overline{M}_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre.	104
5.1	Eprouvette de résine entaillée pour la détermination du K_{Ic}	116

5.2	Préparation et observation des fibres unitaires.	116
5.3	Essai de déchaussement de la microgoutte.	118
5.4	Essais de la microgoutte - Effort de déchaussement en fonction de la surface enchâssée.	118
5.5	Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du temps de réticulation à température ambiante.	121
5.6	Courbes contrainte/allongement des références SO1 (A), LS2 (B) et SV2 (C).	123
5.7	Relation entre allongement à rupture en traction et énergie critique de dé- formation d'une résine.	125
5.8	Energie critique de déformation G_{Ic} d'une résine en fonction de sa masse molaire en masse M_w	128
5.9	Evolution de la contrainte à rupture d'une fibre de verre E en fonction de son diamètre.	130
5.10	Courbe effort/déplacement relevée lors d'un essai de déchaussement.	130
5.11	Répartition des contraintes de cisaillement S_{XY} dans une microgoutte lors d'un essai de déchaussement.	131
6.1	Réalisation de plaques stratifiées par moulage au contact.	138
6.2	Eprouvette DCB.	141
6.3	Courbe effort/déplacement relevée lors d'un essai DCB.	141
6.4	Détermination expérimentale du coefficient n	142
6.5	Montage de flexion quatre points ENF.	143
6.6	Montage de l'essai d'impact.	144
6.7	Evolution de la quantité acoustique en fonction de l'allongement appliqué lors d'un essai de traction sur composite.	146
6.8	Dispositif expérimental d'émission acoustique.	146
6.9	Exemple de cartographies ultrasoniques obtenues avant et après impact sur plaques stratifiées.	147
6.10	Module d'élasticité d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.	151
6.11	Contrainte à rupture d'un pli de mat en fonction du taux volumique de fibres.	151

6.12	Courbe de traction d'une résine polyester renforcée de mat de verre. Le début de l'endommagement (seuil de linéarité) correspond à la rupture des mèches transverses.	153
6.13	Evolution du module d'élasticité transverse d'un pli UD en fonction du taux volumique de fibres.	156
6.14	Allongement à rupture d'un pli UD sollicité en traction transverse en fonction du taux volumique de fibres.	156
6.15	Allongement au seuil d'endommagement d'un stratifié en fonction de l'allongement à rupture de la matrice.	158
6.16	Influence de la matrice sur le rapport allongement au début d'endommagement sur allongement à rupture d'un stratifié.	159
6.17	Evolution de G_{Ip} en fonction de la longueur de fissure.	161
6.18	Faciès de rupture en mode I.	162
6.19	Courbes type de délaminage en mode II.	163
6.20	Evolution du G_{II} en fonction de la longueur a de fissure.	163
6.21	Faciès de rupture en mode II.	164
6.22	Polyester orthophtalique thixotropée. Evolution de G_{Ip} en fonction de la longueur de fissure d'un composite UD.	166
6.23	Evolution des surfaces délaminées projetées en fonction de l'énergie d'impact.	168
6.24	Endommagements des stratifiés impactés à 16 J.	170
7.1	Courbes de traction de la référence <i>SO1</i> en température.	182
7.2	Exemple de courbes relevées lors d'un essai de DMA sur la référence <i>SO1</i>	183
7.3	Faciès de rupture des éprouvettes de K_{Ic} de la référence <i>SO1</i> à - 15°C et 60°C.	184
7.4	Polyester <i>SO1</i> renforcée de taffetas. Evolution de la contrainte de cisaillement interlaminaire en température.	185
7.5	Courbes de traction transverse en température de la résine <i>SO1</i> renforcées par des fibres unidirectionnelles.	186
7.6	Polyester <i>SO1</i> renforcée par des fibres unidirectionnelles. Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à rupture transverse en température.	186
7.7	Polyester <i>SO1</i> . Evolution des allongements à rupture de la matrice et d'un composite UD sollicité transversalement en fonction de la température.	187

7.8	Comportement à la sorption d'eau des résines immergées dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	189
7.9	Comportement à la sorption d'eau des composites immergés dans de l'eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	190
7.10	Référence SO1. Prises de masses de la résine seule, du composite et dûe à la matrice dans le composite en fonction de $t^{1/2}$	191
7.11	Prise de masse attribuée aux fibres et aux interfaces.	192
7.12	Evolution des courbes effort/déplacement de traction des résines <i>LS2</i> et <i>SV2</i> suite à une immersion en eau de mer à 40°C pendant 9 mois.	193
7.13	Evolution du module d'élasticité des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.	195
7.14	Evolution de l'allongement à rupture des résines au cours du vieillissement en eau de mer à 40°C.	195
7.15	Evolution de l'allongement à rupture d'une résine en fonction de sa prise de masse.	197
7.16	Courbes effort/déplacement en flexion trois points de la résine <i>LS2</i> après un vieillissement en eau de mer de 9 mois à trois températures : 20°, 40°C et 60°C.	198
7.17	Evolution de la contrainte apparente à rupture en flexion des stratifiés au cours du vieillissement en fonction de la température d'immersion.	200
8.1	Détail de la structure d'une coque de bateau de plaisance réalisée en composite monolithique.	204
8.2	Plaque rectangulaire monolithique soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis.	207
8.3	Evolution de la flèche maximale au centre du panneau en fonction de la pression appliquée et des hypothèses de calcul.	209
8.4	Evolution de la déformation maximale du panneau en fonction de la pression appliquée.	210
8.5	Montage expérimental et instrumentation des plaques.	211
8.6	Plaque circulaire simplement appuyée et soumise à une pression uniforme. Maillage et déformée du modèle éléments finis axisymétrique 2D.	212

8.7	Evolution des déformations au centre d'une plaque de mat en fonction de la pression appliquée.	213
8.8	Plaque de résine polyester renforcée par des mats de verre. Evolution de la flèche au centre en fonction de la pression appliquée.	215
8.9	Plaque de résine polyester renforcée par des mats de verre. Allure de la déformée pour une pression de 400 mbar.	215
8.10	Evolution de la contrainte à rupture en flexion d'un stratifié renforcé de mat et de roving de verre en fonction de son taux volumique de fibres.	219
8.11	Exemple de courbes effort/ouverture relevées lors des essais DCB.	223
8.12	Evolution de G_I en fonction de la longueur de fissure pour différentes conditions de fabrication.	224
8.13	Valeur moyennes de G_{Ip} pour différentes conditions de mise en oeuvre. . .	225
9.1	Schéma de fissuration lors d'un essai de mode I.	228
9.2	Cellule élémentaire d'un composite UD sollicité en traction transverse. Détail du modèle éléments finis : maillage, contraintes normales S_{ZZ} et contrainte de cisaillement S_{YZ}	231
9.3	Cellule élémentaire - Influence du module d'élasticité de la matrice.	232
9.4	Photographies de l'équipement de nano-indentation et d'indents réalisés sur un polymère.	234
9.5	Stratifié $SO1$. Evolution de la contrainte apparente à rupture en flexion en fonction de la prise de masse du composite en eau de mer à 40°C	236
9.6	Stratifié $SO1$. Evolution de la contrainte apparente à rupture en flexion normalisée en fonction du temps de vieillissement.	236
9.7	Plaque de dimension infinies soumise à une diffusion d'eau sur ses deux faces.238	
9.8	Profil de diffusion dans le composite $SO1$. Evolution de la teneur en eau absorbée en fonction du temps d'immersion et de la température de l'eau de mer. Chaque iso-valeur correspond à un mois de vieillissement.	239
9.9	Courbes de fatigue en flexion trois points de résines de stratification renforcées par des mats de verre. Déformation appliquée de 0,01 et fréquence de sollicitation de 5Hz.	240
9.10	Repérage du repère local du pli par rapport au repère global du stratifié. .	252
9.11	Polyester orthophtalique standard $SO1$	254

9.12 Polyester DCPD faible teneur en styrène <i>LS2</i>	254
9.13 Référence <i>LS2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	263
9.14 Référence <i>LES2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	263
9.15 Référence <i>SV2</i> . Prise de masse de la résine seule, du composite et attribuée à la matrice dans le composite.	264
9.16 Vue d'ensemble.	269
9.17 Tube.	269
9.18 Fond.	270
9.19 Bride.	270
9.20 Prise de pression.	271

Première partie

Introduction

La construction navale de plaisance française connaît un essor important et est à ce jour leader mondial dans son domaine grâce à la présence du groupe Bénéteau/Jeanneau et de nombreuses entreprises dynamiques. Autrefois et historiquement artisanale, la production s'est rationalisée pour devenir industrielle en fonction de l'importance des séries et des cadences. Néanmoins, les professionnels français, qui détiennent un important savoir-faire, s'appuient largement sur leur expérience pour concevoir et produire leurs navires.

Les matériaux utilisés sont en grande majorité des résines polyester ou vinylester renforcées de fibres de verre présentes sous forme de mat et de tissus. Ces composites sont transformés essentiellement par moulage au contact mais des procédés en moules fermés (RTM, infusion) sont aussi employés, surtout pour la fabrication de ponts.

D'un point de vue réglementaire, les chantiers navals doivent faire face au respect de normes environnementales imposant de limiter les émissions de solvant dans les ateliers et à la récente norme d'échantillonnage ISO 12215. Par ailleurs, la concurrence internationale est importante et impose de rester compétitif. Ce contexte pousse la profession à réfléchir aux propriétés des matériaux et au dimensionnement des structures qu'ils produisent. Bien que de nombreuses études et publications scientifiques existent, elles ne sont pas toutes récentes et ne prennent généralement pas en compte les particularités nouvelles que nous venons d'évoquer.

C'est pourquoi, la Fédération des Industries Nautiques et la Région Bretagne ont décidé de financer un programme de recherche dans le but d'augmenter les connaissances des matériaux composites verre/polyester pour applications marines. Les objectifs qui ont été définis sont les suivants :

- établir une synthèse de travaux déjà existant afin de disposer d'un état de l'art sur les matériaux et structures composites marins,
- caractériser de nouvelles formulations de résines polyester permettant de limiter les émissions de styrène (résines seules et renforcées),
- comprendre dans quelle mesure la matrice influence les propriétés mécaniques d'un composite,
- réfléchir au dimensionnement des structures en relation avec la Norme d'échantillonnage ISO 12215 intitulée « Hull construction - Scantlings » et dont la parution est prévue pour le début de l'année 2007.

Pour répondre à ces objectifs, une étude bibliographique présentant les spécificités des composites utilisés en construction navale de plaisance est tout d'abord effectuée. Les rôles

des constituants de base (fibres, matrice, interfaces) sont introduits (Chapitre 2) ainsi que la modélisation des propriétés mécaniques des composites monolithiques (Chapitre 3). La durabilité des matériaux et structures est enfin abordée au Chapitre 4 en traitant les problèmes de fatigue et de vieillissement en milieu marin.

Dans un deuxième temps, les résultats de caractérisation de matériaux obtenus sont présentés et discutés. Au Chapitre 5, les propriétés physico-chimiques et mécaniques de résines de stratification sont mesurées ainsi que les propriétés en traction de fibres unitaires de verre et la résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice. Ces essais sur les constituants de base servent de point de départ à l'analyse des propriétés mécaniques de composites monolithiques. Au Chapitre 6, ces dernières sont tout d'abord mesurées à l'aide d'essais mécaniques normalisés classiques (traction, cisaillement interlaminaire). Puis, l'endommagement (traction couplée à de l'émission acoustique), la résistance au délaminage (mode I et mode II) et la tenue au choc de stratifiés sont étudiés en identifiant le rôle joué par la matrice. Les effets de l'environnement marin sur les propriétés mécaniques de résines et de stratifiés sont ensuite évalués au travers deux points : la température et le vieillissement en eau de mer (Chapitre 7). Ensuite, un passage matériau/structure est réalisé au Chapitre 8 en regardant : le comportement de panneaux soumis à une pression uniforme (calculs numériques et essais de gonflement de plaques), le dimensionnement des structures et l'influence des conditions de mise en oeuvre (reprise de stratification). Enfin, des travaux complémentaires sont présentés (Chapitre 9) pour faire ressortir le caractère multi-échelles des essais réalisés. La Figure 1 montre un schéma de l'approche de caractérisation retenue. Pour finir, des conclusions sont apportées et nous conduisent à proposer des perspectives au travail réalisé.

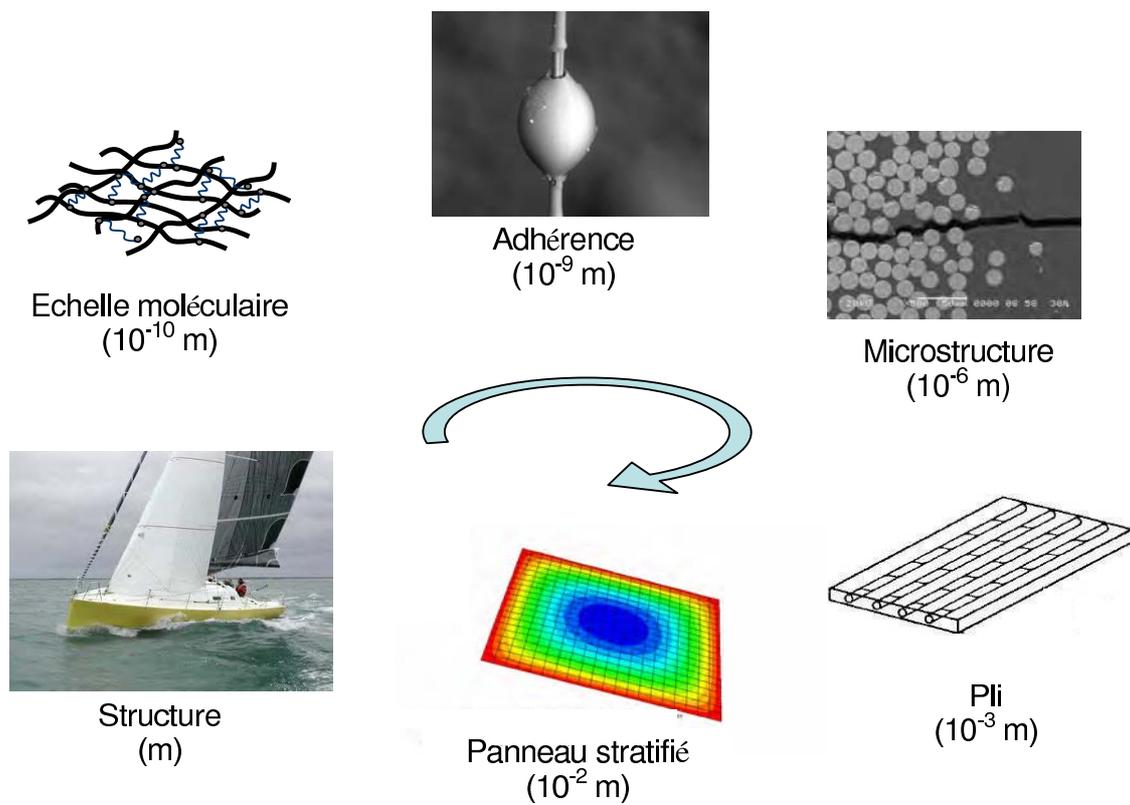


FIG. 1 – Schéma de l'approche multi-échelle adoptée pour l'étude.

Deuxième partie

Bibliographie

Chapitre 1

Généralités sur les composites utilisés en construction navale de plaisance

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

Dans ce Chapitre, les aspects économiques du marché des composites sont tout d'abord présentés, spécialement dans le domaine de la construction navale de plaisance. Les matériaux utilisés sont introduits en insistant sur la description de leur architecture et des techniques de mise en oeuvre qui permettent de fabriquer les bateaux de plaisance. Ensuite, nous nous intéressons aux contraintes auxquelles doivent faire face les chantiers navals. Elles concernent d'une part, de nouvelles normes environnementales européennes sur les émissions des composés organiques volatils (COV). Et, d'autre part, l'apparition d'une norme d'échantillonnage. Enfin, nous réfléchirons aux évolutions que ces contraintes impliquent en terme de matériaux, de mise en oeuvre et de dimensionnement.

1.1 Données socio-économiques

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

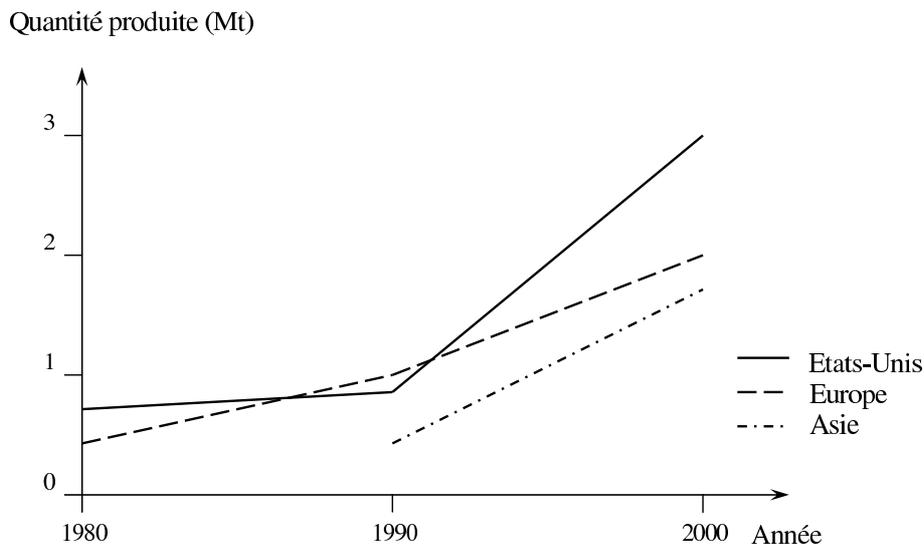


FIG. 1.1 – Production mondiale des matériaux composites.

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

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

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

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

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

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

1.2 Structures composites

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

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

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

1.2.1 Architecture des matériaux

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

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

1.2.2 Moulage au contact

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

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES UTILISÉS EN
CONSTRUCTION NAVALE DE PLAISANCE



FIG. 1.2 – Exemples de bateaux de plaisance actuels.

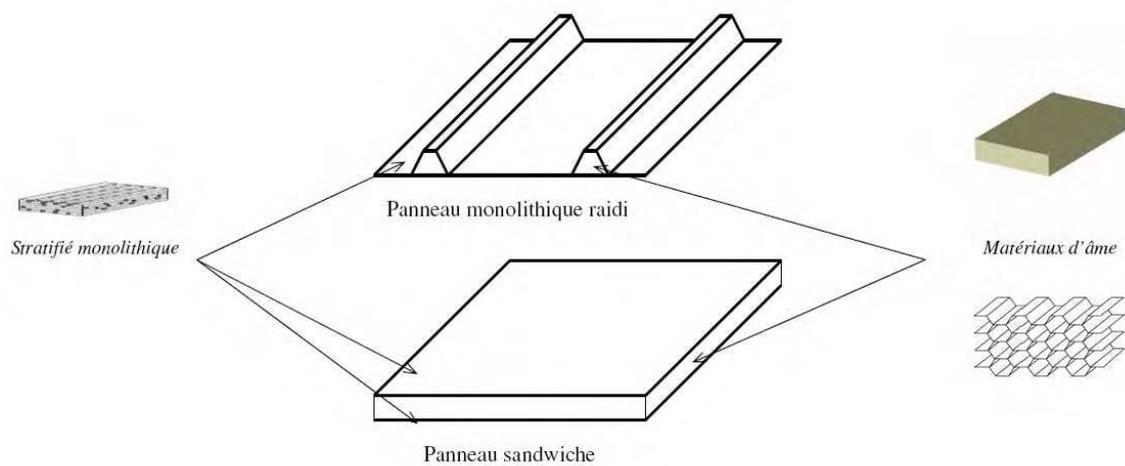


FIG. 1.3 – Panneaux composites

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

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

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

1.3 Contexte environnemental

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

Les chantiers navals sont directement concernés par cette réglementation car leur activité repose en grande partie sur la transformation des résines polyester. Dans les ateliers, les COV proviennent de deux sources. Tout d'abord et principalement, au travers du styrène présent dans la résine polyester et les gel-coat. Mais aussi par l'utilisation de solvants comme l'acétone pour nettoyer les outils de stratification. Par ailleurs, la quantité de styrène émis dans les ateliers est variable. Elle dépend de la surface à mouler et du procédé de fabrication. Les procédés en moule ouvert, qui sont les plus utilisés, conduisent donc aux émissions de styrène les plus importantes. Pour ce type de procédés, la Figure 1.5 présente l'évolution de la concentration moyenne de styrène pendant la durée de transformation. Le seuil critique est fixé à une émission moyenne dans l'atelier de 20 ppm. Afin de limiter les émissions de COV dans les chantiers navals, trois solutions sont envisageables : utiliser des résines qui permettent de limiter les émissions de styrène, travailler en moule fermé, avoir recours à des systèmes de ventilation et de filtration performants.

1.4 Règlements et Dimensionnement

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



FIG. 1.4 – Projection simultanée.

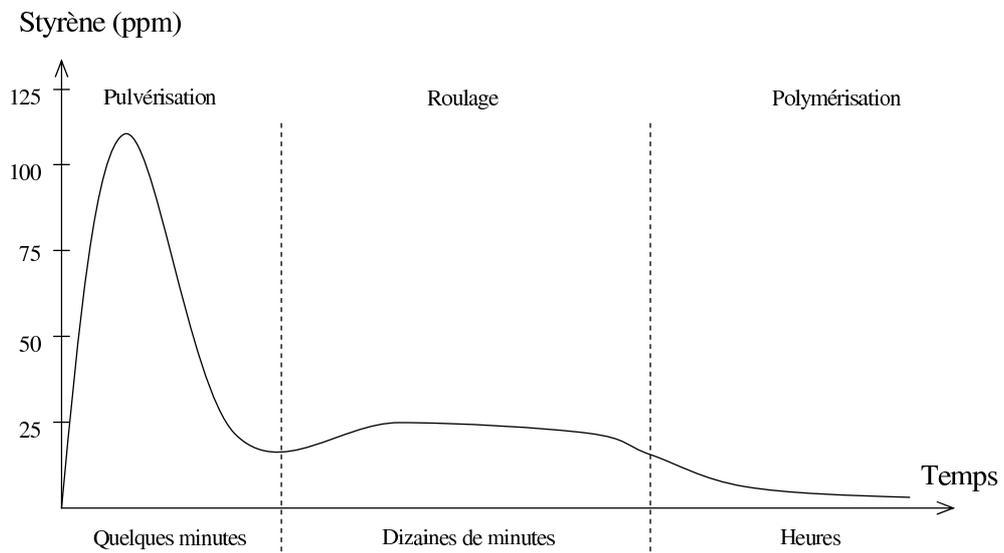


FIG. 1.5 – Procédés en moule ouvert - Evolution de la concentration de styrène dans l'atelier en fonction des étapes de transformation.

1.4.1 Vers une Norme d'échantillonnage ISO pour les bateaux de plaisance

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

A la suite d'avaries de structures rencontrées sur des voiliers (hécatombe lors de la course du Fastnet en 1979 par exemple), un guide technique fût édité par l'ABS. L'objectif était d'établir des règles d'échantillonnage minimum à destination des ingénieurs et techniciens. Ce guide tranche avec l'esprit de certains règlements de classe et s'approche de la logique de calcul habituellement rencontrée en résistance des matériaux (RDM). Notons qu'à cette époque, il n'existait pas encore de document unique permettant de traiter à la fois les voiliers et les vedettes à moteur [5]. Sous l'impulsion de l'ICOMIA (International COuncil of Marine International Associations), la norme ISO 12215 est en cours de rédaction depuis le début des années 1990. Inspirée de l'ABS, elle vise à harmoniser les nombreux règlements nationaux et définir notamment des échantillonnages minimums pour les bateaux de plaisance à voile et à moteur. Son rapporteur est Grégoire Dolto, consultant technique auprès de la FIN (Fédération des Industries Nautiques). Actuellement, la partie la plus importante de la norme traitant de la structure et de l'échantillonnage est terminée [5] et devrait rentrer en application au début de l'année 2007. Notons que ce texte, qui symbolise l'aboutissement d'un énorme travail d'harmonisation fera désormais référence en cas de litiges. Il offrira par ailleurs aux chantiers navals la possibilité de certifier eux même leurs structures (auto-certification). D'un point de vue technique, un unique critère de résistance est adopté pour l'échantillonnage et des propriétés mécaniques minimales de

matériaux sont proposées.

1.4.2 Dimensionnement des structures

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

1.4.2.1 Propriétés mécaniques des composites

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

Pour estimer les propriétés mécaniques des tels matériaux, il existe des relations micromécaniques et des méthodes d'homogénéisation pour les stratifiés. Les calculs fonctionnent en général bien pour la rigidité en traction ou en flexion mais deviennent complexes pour les contraintes de rupture et des sollicitations de cisaillement ou de compression [7]. L'idéal est d'effectuer des campagnes d'essais sur les matériaux transformés mais cette démarche peut se révéler trop coûteuse si elle est faite de manière automatique. En fait, le juste milieu

consiste sans aucun doute à conjuguer les deux. L'expérience revêt encore beaucoup d'importance lorsque l'on évoque cette question. Cela est d'autant plus vrai que les propriétés des composites sont très dépendantes du taux de fibres et donc de la nature et de la qualité de la mise en oeuvre.

1.4.2.2 Modélisation - Efforts globaux

Les bateaux de plaisance sont des structures élancées (leur longueur est grande devant la largeur et la hauteur) modélisables à l'aide de poutres. On parle d'ailleurs communément de poutre navire qui, par analogie, est comparée à une poutre dont les faces correspondent au pont et au fond du navire. Pour simplifier, les efforts qui s'exercent sur un bateau de plaisance peuvent être regroupés en trois catégories [8, 9] (Figure 1.6) :

- Les efforts transmis par le gréement à la coque pour les voiliers. La force du vent sur les voiles est transmise au mât par l'intermédiaire du gréement. Les éléments longitudinaux (étai, pataras) et transversaux (haubans) du gréement sont sollicités en traction ; il en résulte une compression du mât. Ces efforts sont intégralement transférés à la coque et se réduisent à de la traction à ses extrémités et à de la compression au niveau du pied de mât. Pour donner un ordre de grandeur, on admet que la compression subie par le mât est comparable au poids du bateau.
- Les efforts dus à la flexion dans la mer. Lorsque de grands navires (navires de commerce) font route perpendiculairement à la houle il peuvent chevaucher des vagues et être soumis à d'importantes sollicitations de flexion au regard de leur forte masse. Ce problème ne se pose pas pour les bateaux de plaisance actuels pour lesquels l'élancement est moindre et en raison de leur forte rigidité de flexion. Cependant, les vedettes planantes subissent d'importantes sollicitations de flexion lorsqu'elles déjaugent, la partie avant n'étant plus en contact avec l'eau.
- L'impact de l'eau sur le bordé. Les efforts d'impact dépendent à la fois de l'état de la mer qui influence la hauteur de chute du bateau et de la vitesse de progression face à la mer. La zone de bordé la plus sollicitée est la moitié avant de la coque. Le bordé est une surface continue mais, en raison de la présence des raidisseurs, il est courant d'isoler des panneaux afin de déterminer leur résistance à l'impact.

En réalité, pour les petits navires rencontrés en construction navale de plaisance, la solidité de la poutre navire n'est pratiquement jamais mise en cause. Ce qui est dimensionnant c'est la résistance de la peau de bordé d'autant plus que les bateaux de plaisance récents

présentent une vitesse élevée par rapport à leur masse. En première approximation, l'échantillonnage du bordé devra se faire sur le panneau le plus grand situé dans la zone de plus haute pression.

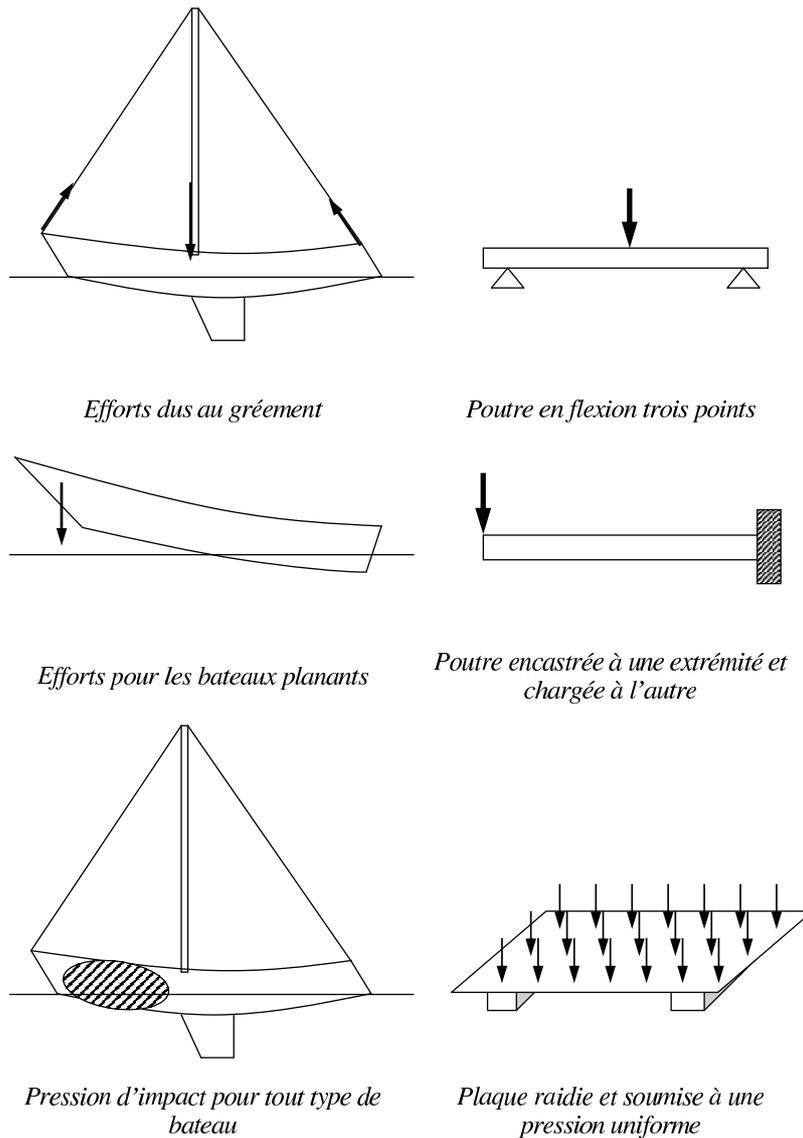


FIG. 1.6 – Vue simplifiée des efforts globaux agissant sur les bateaux de plaisance.

1.4.2.3 Calcul

Une fois les matériaux et les efforts définis, reste à dimensionner la structure autrement dit, déterminer les échantillonnages et les épaisseurs des matériaux. Tout commence par la

modélisation de la géométrie et la définition des hypothèses de calculs. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, c'est le dimensionnement de la peau de bordé qui est critique pour les bateaux qui nous intéressent. L'échantillonnage peut être évalué en considérant le cas d'un panneau raidi à ses extrémités et soumis soit à une pression uniforme soit à un gradient de pression. Le modèle associé est bien souvent une plaque encastrée sur son pourtour et soumise à une pression uniforme. Le matériau est donc sollicité en flexion ce qui n'est pas à l'avantage des stratifiés verre/polyester en raison de leur faible rigidité. Pour cette raison et au regard de l'élancement des panneaux, l'hypothèse des petits déplacements de la RDM montre rapidement ses limites. Il est alors nécessaire de travailler en grands déplacements et petites déformations pour intégrer la non-linéarité géométrique du comportement de la plaque ; ce point sera détaillé au Chapitre 8). Par ailleurs, les stratifiés sont par nature anisotropes et des couplages entre le comportement en membrane et en flexion sont à prendre en compte pour les empilements non symétriques. Le comportement matériau des composites est toutefois bien approché en employant une loi élastique linéaire. En résumé, il n'existe pas de relations analytiques simples pour modéliser ce type de panneaux composites et l'utilisation d'un code de calcul par éléments finis devient indispensable.

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

propriétés des composites sont souvent dispersées et que les chargements réellement subi par les structures sont encore mal connus. Le dimensionnement intègre donc des coefficients de sécurité pour prendre en compte ces incertitudes. Ils sont de l'ordre 2 ou 3 en statique et peuvent atteindre 6 pour des sollicitations de fatigue [20].

1.5 Evolutions

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

1.5.1 Nouvelles formulations de résines de stratification

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

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

- Les formulations mixtes à la fois faible teneur et faible émission de styrène.

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

1.5.2 Procédés en moules fermés

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

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

Comme pour le moulage au contact, une couche de gel coat est souvent déposée avant l'imprégnation des renforts afin d'assurer la protection du composite. Les résines sont généralement des polyesters en raison de leur faible coût mais, les vinylesters et les époxy sont aussi employées pour fabriquer des pièces qui demandent de meilleures propriétés mécaniques. Rappelons que le système catalytique des résines doit être adapté à la température de travail, l'épaisseur de composite à mettre en oeuvre et la taille de la pièce à mouler. Les renforts (en majorité des fibres de verre) sont soit découpés directement à la taille voulue soit employés en préforme. L'utilisation d'une préforme nécessite une opération de moulage supplémentaire. Elle consiste à lier entre eux les renforts qui vont par la suite être placés dans le moule final. L'intérêt de cette solution est qu'elle procure une meilleure répartition des renforts et permet d'obtenir des taux de fibres plus élevés. Il est possible de mouler

des pièces de grandes dimensions avec les procédés de RTM. Cela nécessite cependant la construction du moule, l'adaptation du système d'injection et la formulation de la résine en conséquence. Les différentes variantes des procédés RTM utilisés pour réaliser des bateaux de plaisance sont :

a - Les procédés RTM faisant intervenir un moule et un contre-moule. Deux techniques existent : l'injection basse pression et l'imprégnation/compression. Elles peuvent être accompagnées d'un circuit de vide afin d'assurer une bonne fermeture de l'outillage et faciliter la migration de la résine à travers les renforts. La présence du contre-moule offre la possibilité de contrôler les épaisseurs des pièces transformées et donc leur taux de renfort. L'inconvénient majeur de ces techniques est le coût important de l'outillage. Lorsque la résine est injectée, les sollicitations mécaniques provoquées sur l'outillage par la pression d'injection sont importantes. Pour de grandes pièces, il est nécessaire d'utiliser plusieurs points d'injection en faisant attention aux déplacements des fibres lors de la migration de la résine. Notons que lorsque des contre-moules légers sont utilisés on parle de « RTM Light ».

b - L'infusion (Figure 1.7), technique qui nécessite un moule, un diffuseur de résine et une bûche à vide. La résine n'est plus injectée comme précédemment mais acheminée dans le réseau de fibres à l'aide de canaux diffuseurs. La bonne migration de la résine est assurée par un circuit de vide. Les taux de fibres obtenus sont importants. L'infusion est un procédé intéressant qui nécessite un faible vide pour faire migrer la résine (souvent inférieur au bar) et un outillage simple mais implique un coût de consommables conséquent (bûche à vide et diffuseur de résine).

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

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES UTILISÉS EN CONSTRUCTION NAVALE DE PLAISANCE

renforts). En revanche, par rapport au moulage au contact ou à la projection simultanée, les outillages utilisés sont plus onéreux (contre-moules, consommables, centrale de vide, ...) et le temps à consacrer au développement des techniques est plus important (positionnement des points d'injection/infusion et des sorties de vide, réalisation et utilisation des moules, maîtrise des mécanismes régissant le remplissage des pièces, ...).

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



FIG. 1.7 – Procédé de transformation en moule fermé - Infusion.

1.5.3 Principe du contrôle d'un échantillonnage avec la norme ISO 12215 « Hull construction - Scantlings »

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

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

1.6 Bilan

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

*CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSITES UTILISÉS EN
CONSTRUCTION NAVALE DE PLAISANCE*

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

Bibliographie

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

Chapitre 2

Présentation et rôles des constituants de base

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

2.1 Résines de stratification

2.1.1 Généralités

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

mais sont plus difficiles à transformer et surtout beaucoup plus chères que les polyesters (10 euros / Kg). Les principaux avantages et limites d'utilisation de ces trois résines therm durcissables sont regroupées dans le Tableau 2.1 [1]. Les formulations des résines de stratification sont nombreuses (surtout pour les polyesters) afin de répondre à des besoins très variés. Pour la mise en oeuvre, elles doivent posséder une viscosité adaptée et une compatibilité suffisante (mouillabilité) pour bien imprégner les renforts. Ces paramètres sont des propriétés physiques qui dépendent directement de la composition et de la structure chimiques de la résine (masse moléculaire, fonctionnalité chimique, ...). Autrement dit, les formulations doivent être adaptées au type de procédé de transformation, à la complexité de la pièce à mouler et au temps de cycle désiré. Au sein du composite, la résine devenue matrice permet au final de garantir des fonctions essentielles telles que :

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

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

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

Pendant la mise en oeuvre, les résines de stratification passent successivement de l'état liquide à l'état de gel puis à l'état solide. Ce processus caractéristique des résines therm durcissables est appelé réticulation et correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel réalisé par des pontages chimiques entre molécules. Comme leur nom l'indique, les therm durcissables sont transformées par la chaleur et conduisent à la réalisation d'un solide

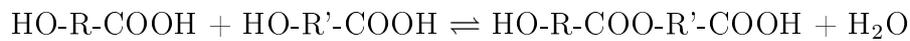
infusible et insoluble. La réaction de réticulation est néanmoins irréversible et le recyclage est extrêmement difficile en fin de vie.

2.1.2 Synthèse et formulation des résines polyester et vinylester

2.1.2.1 Principe

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

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



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



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

2.1.2.2 Nature et fonctions des espèces chimiques en présence

Les résines polyester offrent un choix quasi-infini de synthèses et leurs propriétés finales sont conditionnées par la nature et les proportions des constituants utilisés pour leur fabrication. Les structures chimiques des principaux composés rentrant dans la synthèse des résines polyester sont présentées dans la Figure 2.1 [3].

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

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

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

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

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

2.1.2.3 Résines insaturées au DCPD

Le dicyclopentadiène ou DCPD est un composé organique insaturé utilisé pour la synthèse de pré-polymères polyester. Les résines à base de DCPD ont été développées aux Etats-Unis et sont réalisées essentiellement par le procédé « acide addition » [3]. La synthèse du pré-polymère s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à faire réagir, en présence d'eau, l'acide maléique sur le DCPD. Cela conduit à la formation d'un adduit de réaction qui va réagir dans un deuxième temps avec les polyols pour former un polyester insaturé au DCPD. De la même manière que pour les résines polyester standards, le pré-polymère polyester est ensuite dilué dans un monomère réactif qui est très souvent le styrène. La particularité de ces résines est qu'elles présentent un faible poids moléculaire du pré-polymère en solution dans le styrène. Cette spécificité confère des caractéristiques intéressantes :

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

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

2.1. RÉSINES DE STRATIFICATION

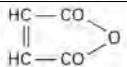
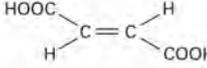
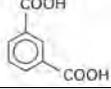
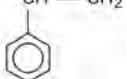
Anhydride maléique	
Acide fumarique	
OPA	
IPA	
AA	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
TPA	
PG	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
DPG	$(\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$
DEG	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
DCPD	
Styrène	

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

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

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

2.1.2.4 Résines vinylester

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

2.1.3 Mise en oeuvre - Transformation

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

2.1.3.1 Système catalytique

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

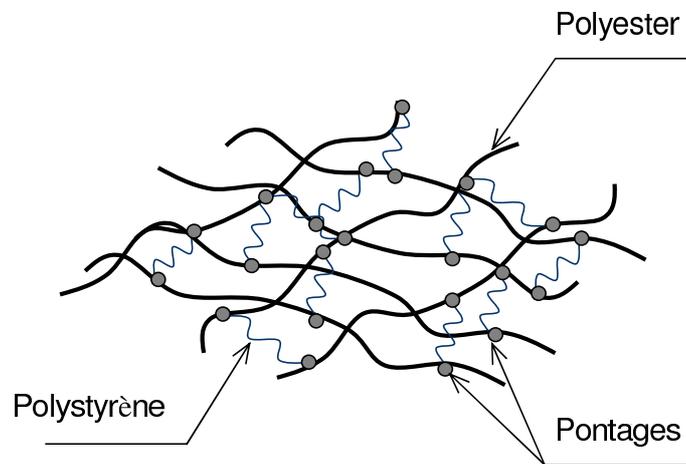


FIG. 2.2 – Schéma de principe de copolymérisation des résines polyester à base de styrène.

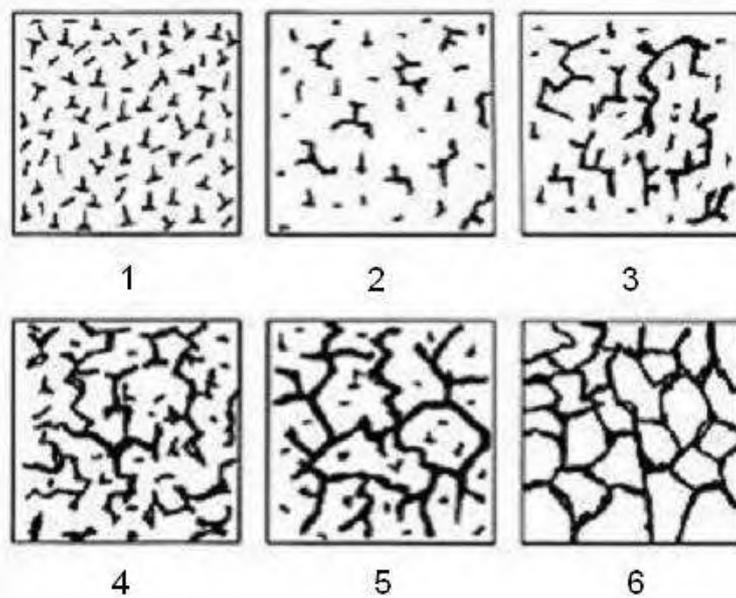


FIG. 2.3 – Processus de réticulation d'une résine thermodurcissable.

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



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



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

2.1.3.2 Copolymérisation

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

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

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

2.1.4 Propriétés

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

2.1.4.1 Propriétés chimiques et physiques

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

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

TAB. 2.3 – Résistance chimique des résines polyester.

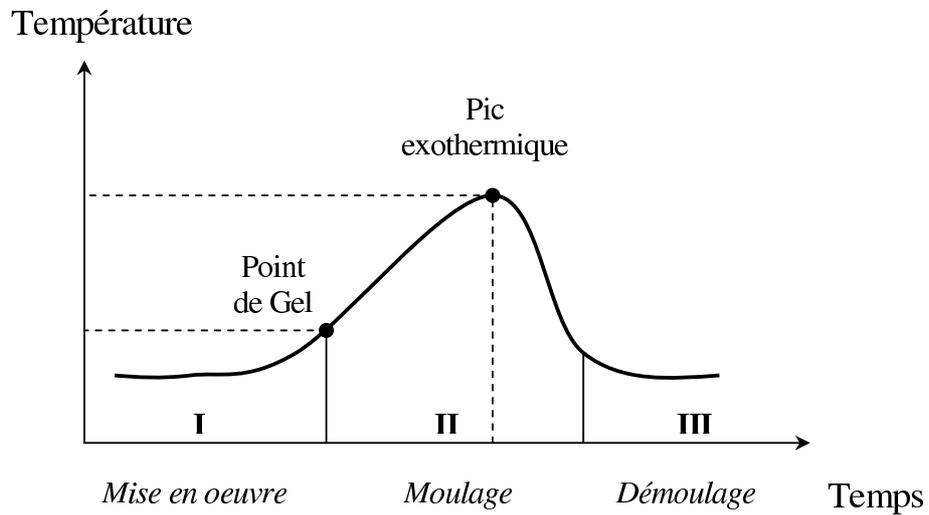


FIG. 2.4 – Cycle de polymérisation d'une résine polyester.

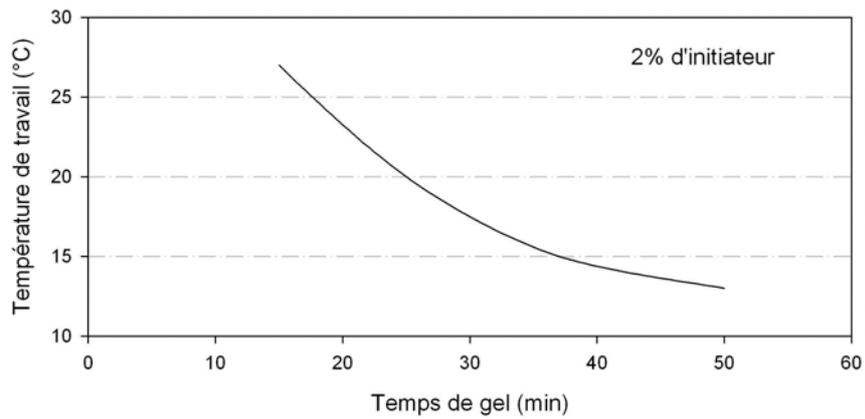


FIG. 2.5 – Temps de gel d'une résine polyester pré-accélérée.

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

2.1.4.2 Propriétés mécaniques

Les résines polyester présentent de bonnes propriétés mécaniques surtout en terme de rigidité (module d'Young). En revanche, leurs contrainte et allongement à rupture restent inférieurs à ceux des résines époxyde et vinylester [3, 4, 9] (Tableau 2.4). Au niveau macroscopique, les résines de stratification sont considérées comme isotropes. Leur comportement dépend de la température, il passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec une augmentation de température. Ce passage s'effectue dans une certaine plage et une température de transition vitreuse T_g est définie (Figure 2.6). Comme tous les polymères, les thermodurcissables ont aussi des propriétés mécaniques qui évoluent en fonction de la vitesse de sollicitation (comportement visqueux). Cependant, pour des sollicitations statiques à température ambiante, le comportement mécanique des résines réticulées est modélisable par une loi élasto-plastique. La Figure 2.7 présente un exemple de courbe contrainte/allongement relevée lors d'un essai de traction sur une résine thermodurcissable.

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

TAB. 2.4 – Propriétés mécaniques des principales résines de stratification.

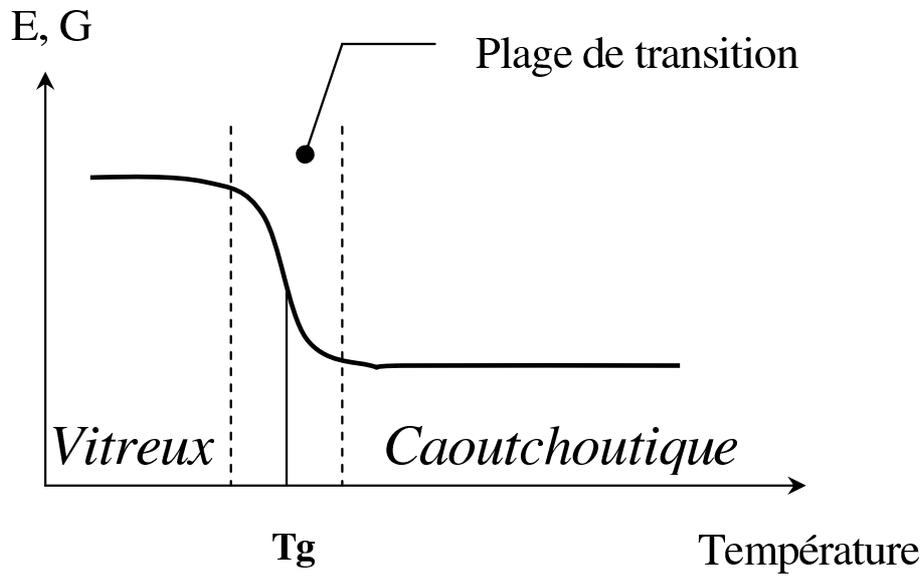


FIG. 2.6 – Influence de la température - Comportement vitreux et caoutchoutique d'un polymère.

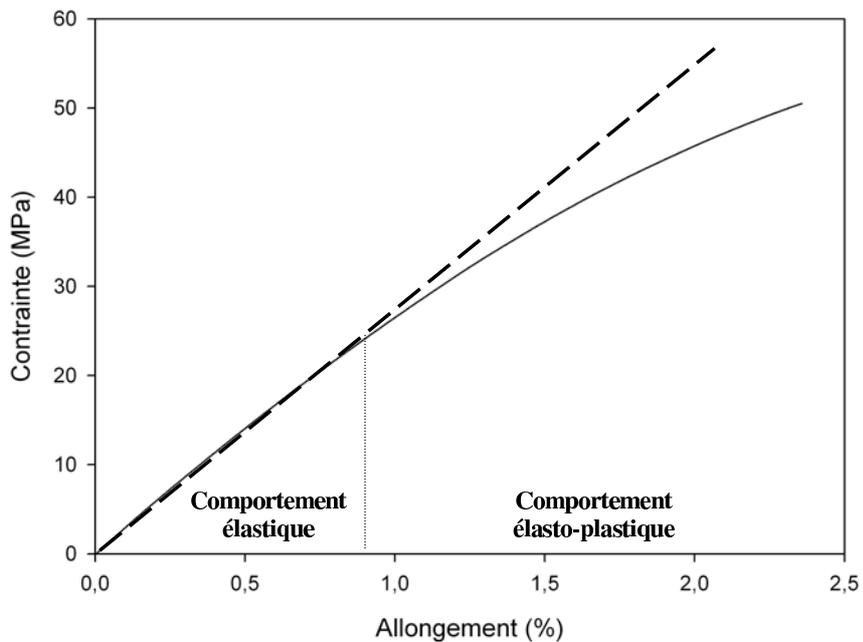


FIG. 2.7 – Exemple de courbe contrainte/allongement d'une résine thermodurcissable à température ambiante.

2.1.4.3 Relations propriétés/structure

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

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

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

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

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

Toutefois, la réticulation des résines polyester est une réaction complexe qui n'est pas homogène et conduit au niveau microstructural à la formation de zones plus ou moins réticulées. La densité de réticulation agit par exemple sur la température de transition vitreuse [8]. Le taux de réticulation est aussi un paramètre qui influence beaucoup les propriétés mécaniques des résines. Ce problème sera abordé plus en détail au Chapitre 5 car, en construction navale de plaisance, les pièces transformées sont généralement sous-réticulées. Rappelons que l'avancement de la réaction dépend largement des conditions de transformation : température ambiante, cinétique de polymérisation (système catalytique) et éventuelle post-cuisson pour finir la réaction.

2.2 Renforts

2.2.1 Généralités

Les fibres présentent une configuration particulièrement intéressante pour profiter au mieux des propriétés mécaniques des matériaux. Sous cette forme, leur contrainte à rupture peut être très supérieure à celle des matériaux massifs.

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

2.2.2 Présentation des fibres

2.2.2.1 Fibres de verre

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

Le mélange est porté à fusion à 1200°C puis est transféré dans un four filière à 1000°C. En

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

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

2.2.2.2 Fibres d'aramides

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

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

2.2.2.3 Fibres de carbone

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

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

Les fibres de carbone possèdent les qualités générales suivantes :

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

Toutefois, leur anisotropie constitue, comme pour les fibres de Kevlar, une contrainte supplémentaire à prendre en compte lors de la conception de pièces composites. Par rapport aux fibres de verre E, elles demeurent encore chères et peu utilisées dans la fabrication des bateaux de plaisance.

2.2.3 Propriétés

Avant tout, il est intéressant de remarquer que les caractéristiques des fibres sont fonction de leur nature mais aussi de leur microstructure. La Figure 2.8 montre les sections de trois types de fibres observées par microscopie électronique à balayage : verre E, carbone PAN

et carbone Pitch. On constate la présence de structures très différentes : régulières pour les fibres de verre, en « oignon » pour les fibres de carbone PAN et radiale pour les fibres Pitch. Ces observations illustrent l'influence de la structure sur le comportement d'une fibre (verre E isotrope et carbone anisotrope) et sur ses propriétés dans le cas des fibres de carbone (PAN, Pitch). Le Tableau 2.5 regroupe les principales propriétés des fibres de verre E, de carbone et de Kevlar [9, 10, 11]. De part leurs performances mécaniques importantes, les fibres permettent de renforcer efficacement des polymères et particulièrement les résines thermodurcissables. Les courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort sont présentées Figure 2.9 [12]. Pour l'ensemble de ces fibres le comportement est élastique linéaire en traction.



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

2.2.4 Architecture des renforts

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

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

TAB. 2.5 – Propriétés des principales fibres de renfort.

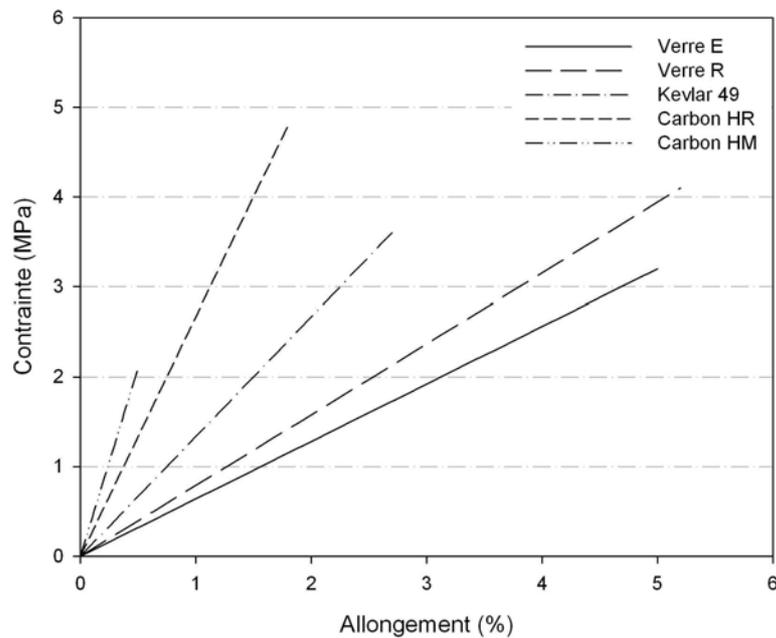


FIG. 2.9 – Courbes contrainte/allongement en traction des principales fibres de renfort.

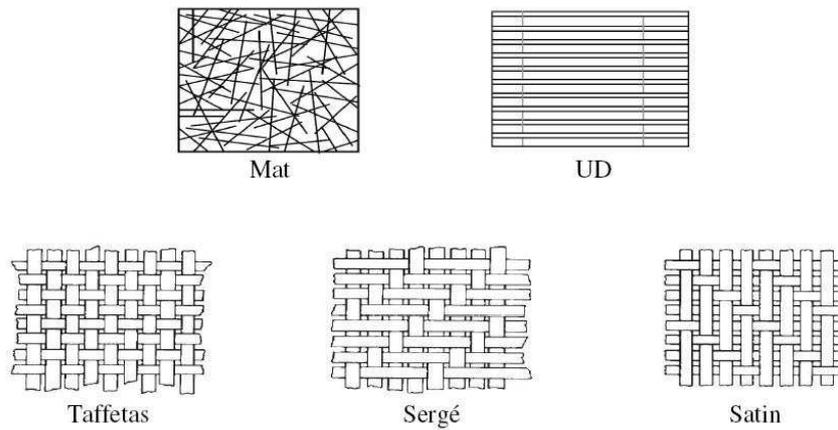


FIG. 2.10 – Les grands types d’armures.

On distingue trois catégories dominantes :

- Les mats pour lesquels les fibres sont aléatoirement dispersées dans le plan du renfort. Ils sont faciles à mettre en oeuvre et permettent de mouler des géométries complexes. Les taux de fibres obtenus sont en revanche faibles ce qui limite la plupart de leurs propriétés mécaniques par rapport aux renforts tissés.
- Les unidirectionnels (UD). Les fibres sont toutes orientées dans la même direction et confèrent au pli de très bonnes propriétés mécaniques axiales. Dans la pratique, les UD sont assez difficiles à mettre en oeuvre et doivent être placés judicieusement car ils ne procurent aucune résistance dans le sens de la trame.
- Les tissus où les mèches de fibres sont le plus souvent orientées suivant deux directions orthogonales privilégiées : une direction de chaîne et de trame. Les mèches de fibres sont tissées suivant différentes séquences : taffetas, sergé, satin. Il existe aussi d’autres types de tissus comme les bi-biais (fibres à $\pm 45^\circ$), les multiaxiaux (0° , 90° et $\pm n^\circ$) ou encore les tissus 3D. Notons que les taffetas équilibrés sont couramment associés à des mats en construction navale de plaisance, parfois même cousus entre eux (Rovimat).

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

2.3 Interface fibre/matrice

2.3.1 Définitions

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

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

2.3.2 L'adhésion

Pour comprendre les phénomènes d'adhésion il faut tout d'abord s'intéresser à la notion de surface. Une surface peut être définie comme un lieu de discontinuité d'au moins une propriété physique (discontinuité d'ordre, d'indice de réfraction, de composition chimique) et constitue une séparation entre deux milieux. Une surface est aussi un lieu thermodynamiquement instable privilégié pour des contacts et des réactions chimiques. Notons que les solides ne peuvent réagir qu'au travers de leur surface. En simplifiant, l'adhésion entre deux matériaux, ou l'affinité entre deux surfaces, peut résulter de différents facteurs :

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

L'énergie de surface d'un solide ou d'un liquide γ est le travail nécessaire pour créer de manière réversible l'unité de surface du milieu considéré. Soit A et B , deux corps qui

présentent des surfaces libres permettant d'effectuer des liaisons. D'un point de vue thermodynamique, l'adhésion est définie par la diminution d'énergie libre du système $A + B$ lorsque A et B se lient sur une surface S . Si on effectue un bilan énergétique, l'énergie d'adhésion W_{adh} de Dupré est définie par :

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

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

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

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

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

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

Cette relation illustre le fait qu'un bon mouillage se caractérise par des angles de contacts fibre/matrice faibles et permet d'accroître l'énergie d'adhésion. Par exemple, la mouillabilité peut être améliorée à l'aide de traitements de surface des fibres (agents de couplage, ensimage).

2.3.3 Mesure des propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice

2.3.3.1 Essais sur composites

La première solution pour mesurer les propriétés mécaniques de la liaison fibre/matrice est d'utiliser des essais macroscopiques sur composites. Les renforts employés sont souvent unidirectionnels. Dans cette configuration, il est effectivement possible de choisir un angle

de sollicitation par rapport aux fibres afin de faire intervenir la qualité des liaisons interfaciales. On peut citer, les essais de traction sur composites à $\pm 45^\circ$ et de traction transverse sur des composites renforcés de fibres unidirectionnelles. Les essais de flexion trois points avec appuis rapprochés (cisaillement interlaminaire) permettent aussi de qualifier les interfaces. Ils sont simples à réaliser mais plus difficiles à analyser en raison de la répartition complexe des contraintes au sein de l'éprouvette.

2.3.3.2 Essais micromécaniques

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

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

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

2.3.4 Corrélations adhésion/adhérence et micro/macro

La relation entre énergie d'adhésion et résistance au cisaillement de l'interface a été étudiée par plusieurs auteurs [16, 17, 14, 15]. Ils montrent qu'une augmentation de l'énergie d'adhésion se traduit par une augmentation de la résistance au cisaillement de l'interface. Nardin et Schultz [17] ont proposé un modèle permettant de relier l'énergie d'adhésion W_{adh} , mesurée par chromatographie gazeuse inverse, à la contrainte de cisaillement interfaciale τ , déterminée par des essais de fragmentation. Le transfert de charge entre fibre et matrice est supposé élastique et linéaire à l'interface et la relation s'écrit :

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

où, E_m et E_f sont les modules d'Young respectifs de la matrice et de la fibre et δ , une

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

TAB. 2.6 – Liaisons interatomiques.

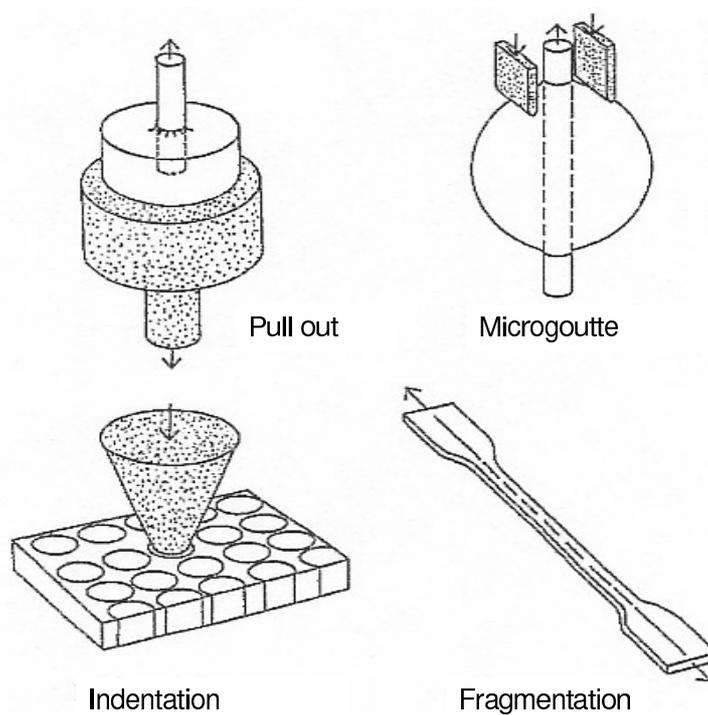


FIG. 2.11 – Principaux essais micromécaniques sur fibre unitaire permettant de qualifier la liaison fibre/matrice.

distance indépendante du système étudié et égale à 0,5 nm (distance « interatomique » moyenne à l'interface).

Pour des systèmes verre/époxy et carbone/époxy, plusieurs auteurs [18, 19] constatent que l'amélioration de la liaison fibre/matrice conduit à une augmentation des propriétés macroscopiques de composites pour des sollicitations de traction transverse, de traction à $\pm 45^\circ$ et de cisaillement interlaminaire. L'amélioration de ces propriétés macroscopiques n'est en revanche que rarement proportionnelle à l'amélioration des propriétés microscopiques car interviennent aussi les propriétés de la matrice. Pour illustrer l'importance de la qualité des interfaces et en particulier de l'ensimage des fibres de verre, citons l'exemple tiré du « Handbook of glass fibers » [20] où les performances à rupture d'un pli de tissus sont étudiées en fonction du traitement appliqué aux fibres (Figure 2.12).

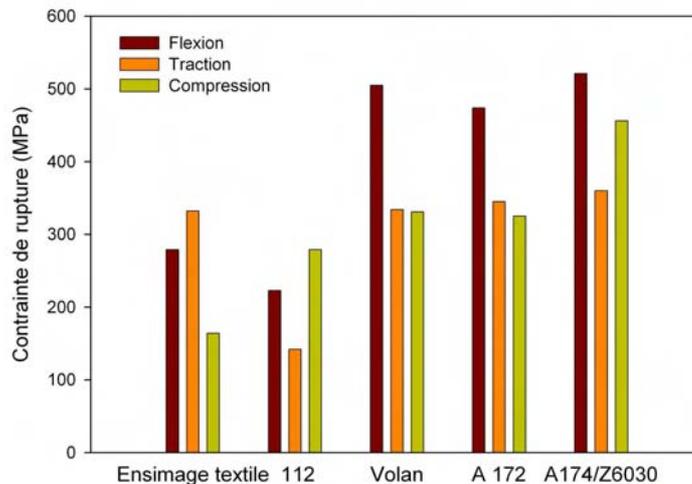


FIG. 2.12 – Influence du type d'ensimage sur les performances à rupture d'un tissu de verre imprégné de résine polyester.

Les fibres sont imprégnées par une résine polyester et plusieurs traitements sont utilisés : ensimage textile, nettoyage des tissus à hautes températures (112), complexe à base de chrome (Volan), Vinylsilanes (A172) et méthacryloxypropyltriméthoxysilanes (A174/Z6030). L'ensimage des fibres de renfort permet d'augmenter significativement les propriétés des résines polyester renforcées par des tissus de verre, notamment en compression et en flexion.

2.3.5 Bilan

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

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

Bibliographie

- [1] C. Baley, « Coefficient de sécurité dans les structures en matériaux composites utilisées en construction navale et dans l'industrie », Rapport DRET/DGA, MMT, Vol. 1, 1993.
- [2] E. Maréchal, « Polycondensation, polyaddition et modification des polymères », Techniques de l'ingénieur.
- [3] J.C. Jannel, « Polyester insaturées UP », Techniques de l'ingénieur, AM 3445.
- [4] « Crystic Polyester Handbook », Scott Bader, 1990.
- [5] E.M.S Sanchez, C.A.C Zavaglia, M.I. Felisberti, « Unsaturated polyester resins : influence of styrene concentration on the miscibility and mechanical properties », Polymer, Vol. 41, 765-769, 2000.
- [6] K. Rot, M. Huskic, M. Makarovic, T. Ljubic, M. Zigon, « Interfacial effect in glass fibre composite as a function of unsaturated polyester resin composition », Composite Part A, Vol. 32, 511-516, 2001.
- [7] J. Verdu, « Analyse physico-chimique des polymères », Techniques de l'Ingénieur, AM 3152.
- [8] B. Mortaigne, « Vieillissement hydrolytique de polyesters insaturés réticulés par le styrène », Thèse de Doctorat, 1989.
- [9] D. Gay, « Matériaux composites », Hermès, 1997.
- [10] C.S. Smith, « Design of Marine Structures in Composites Materials », Elsevier Applied Science, London, 1990.
- [11] Memento 1998, Vetrotex.
- [12] A.R. Bunsell, « Fibre reinforcements for composite materials », Composite Materials Series Vol2, Elsevier, 1988.
- [13] E. Darque-Ceretti, « Adhésion - Adhérence », Cycle de cours de l'ENSMP, Cemef, 2001.

- [14] E. Pisanova and E. Mader, « Acid-base interactions and covalent bonding at a fibre-matrix interface : contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength », *J. Adhesion Sci. Technol.* Vol. 14, N° 3, 2000.
- [15] E. Pisanova, S Zhandarov, E. Mader, « How can adhesion be determined from micro-mechanical tests ? », *Composite Part A*, 425-434, 2001.
- [16] E. Mader, K. Grundke, H.J. Jacobash, G. Wachinger, « Surface, interphase and composite property relations in fibre reinforced polymers », *Composites* 25(7), 739-744, 1994.
- [17] M. Nardin and J. Schultz, « Relation between work of adhesion and equilibrium interatomic distance at the interface », *Langmuir* 12, 4238-4242, 1996.
- [18] P. Herrera-Franco, W.L. Wu, M. Madhukar, L.T. Dzral, « Contemporary methods for measurement of fibre-matrix interfacial shear strength », 46th Annual Conference, Composite Institute, The society of the Plastics Industry, 1991.
- [19] S. Keush, H. Oueck, K. Gliesche, « Influence of glass fibre/epoxy resin interface on static mechanical properties of unidirectional composites and on fatigue performance of cross ply composites », *Composite Part A*, Vol. 29, 701-705, 1998.
- [20] G. Lubin, « Handbook of composites », Van Nostrand Reinhold Company, G. Lubin ed., 1982.

Chapitre 3

Propriétés mécaniques des composites à usage naval

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

3.1 Propriétés élastiques

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

3.1.1 Introduction

3.1.1.1 Définitions

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

3.1.1.2 Microstructure / Notion de Volume Elementaire Représentatif

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

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

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

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

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

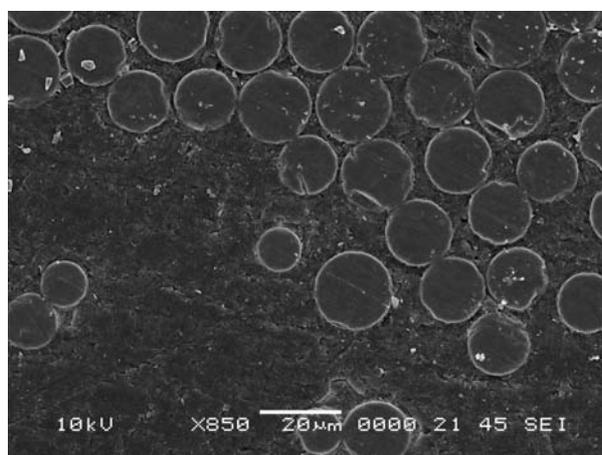


FIG. 3.1 – Coupe transversale d'un composite renforcé par des fibres unidirectionnelles de verre - Photographie prise en microscopie électronique à balayage.

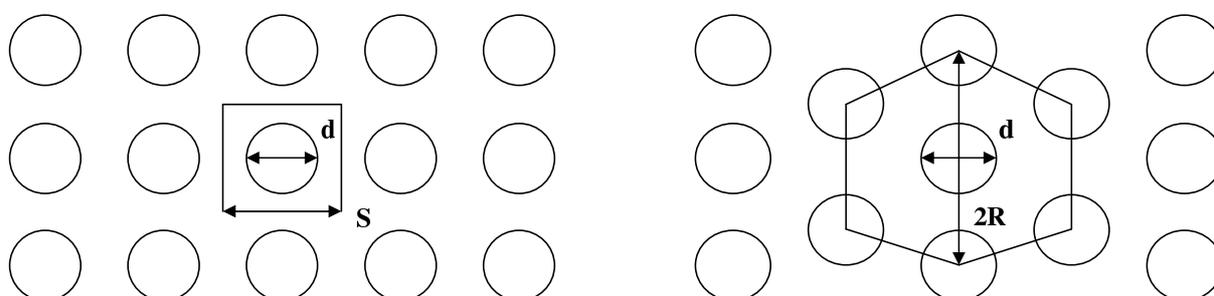


FIG. 3.2 – Modélisation de la section d'un composite - Motif carré et motif hexagonal.

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

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

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

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

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

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

3.1.2 Propriétés élastiques du pli

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

3.1.2.1 Pli renforcé de fibres unidirectionnelles

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

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

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

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

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

3.1.2.2 Pli de mat

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

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

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

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

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

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

3.1.2.3 Pli de tissus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.1.3 Propriétés élastiques d'un empilement

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

- le comportement matériaux de chaque pli composite est élastique linéaire,
- on se place dans le cadre des petits déplacements et petites déformations.

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

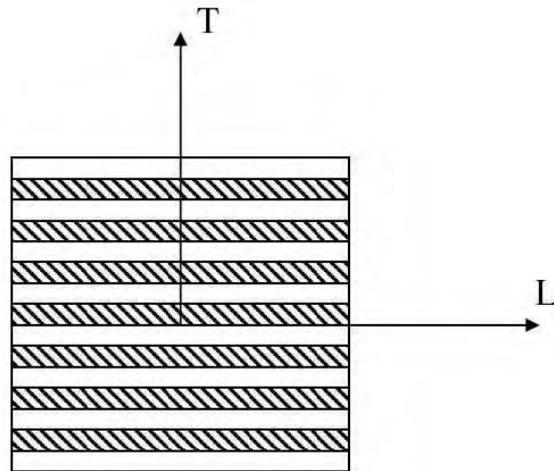


FIG. 3.3 – Repère local de sollicitation d'un pli UD

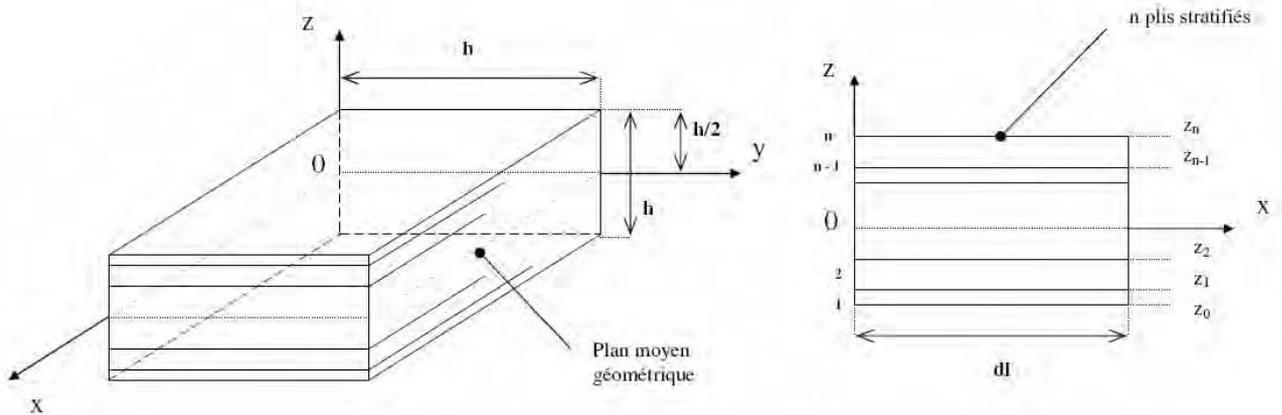


FIG. 3.4 – Repère global du stratifié.

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

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

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

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

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

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

3.2 Propriétés à rupture

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

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

3.2.1 Pli renforcé de fibres unidirectionnelles

3.2.1.1 Rupture en traction dans le sens des fibres

Dans cette configuration, tous les efforts sont repris par les fibres et le pli UD est sollicité idéalement [4]. La matrice a pour fonction d'assurer la stabilité dimensionnelle de l'ensemble et de permettre le transfert des charges vers les fibres. Pour modéliser le processus de rupture, l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire est adoptée à la fois pour les fibres et la matrice. Ce type de comportement est souvent observé pour des fibres de verre ou de carbone mais est réducteur pour la matrice car il ne prend pas en compte sa ductilité. Toutefois, ce sont ici les fibres qui influencent le comportement du pli et, même si une loi élastique linéaire ne traduit pas l'endommagement du composite, cette simplification est acceptable (Figure 3.5). Pour modéliser la rupture, on considère que la contrainte à rupture des fibres est unique. L'amorçage de la rupture d'un pli UD soumis à une traction longitudinale peut se produire soit par rupture des fibres lorsque la déformation à rupture de celles-ci (ε_f^r) est inférieure à celle de la matrice (ε_m^r), soit par rupture de la matrice dans le cas contraire.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.1.2 Rupture en traction dans le sens transverse aux fibres

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

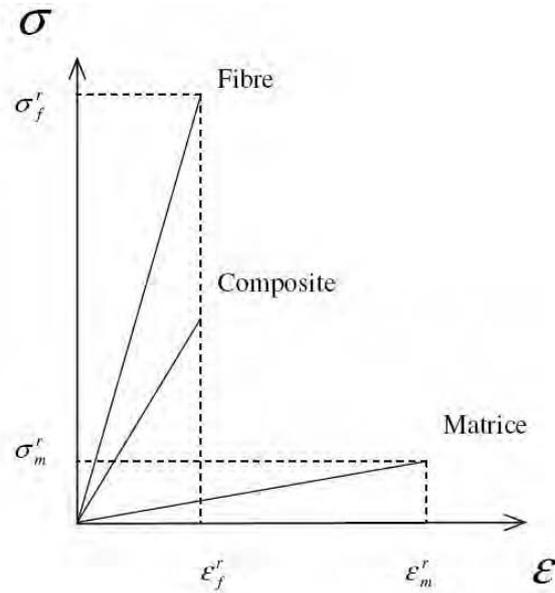


FIG. 3.5 – Hypothèse d'un comportement élastique linéaire en traction pour les fibres, la matrice et le composite.

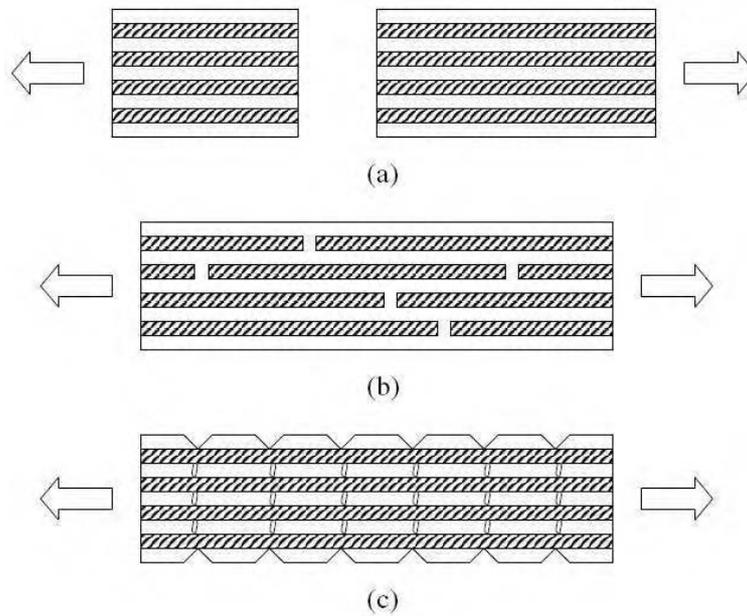


FIG. 3.6 – Mode de rupture d'un UD dans le sens longitudinal. Rupture simultanée des fibres et de la matrice (a), rupture des fibres avant la matrice (b), rupture de la matrice avant les fibres (c).

transverse. Pour des composites renforcés par des fibres de verre, Chamis [2] propose la relation empirique suivante :

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

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

Par ailleurs, la résistance en traction transverse d'un pli UD est très faible et correspond souvent aux premiers endommagements d'un empilement [5]. Les principaux paramètres qui influencent ce type de rupture sont : l'allongement à rupture de la matrice [6], la qualité de l'interface fibre/matrice [6] et le taux volumique de renfort [7]. Kies [22] propose une approche simplifiée pour décrire ce comportement en introduisant un facteur F de concentration de déformation défini par :

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

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

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

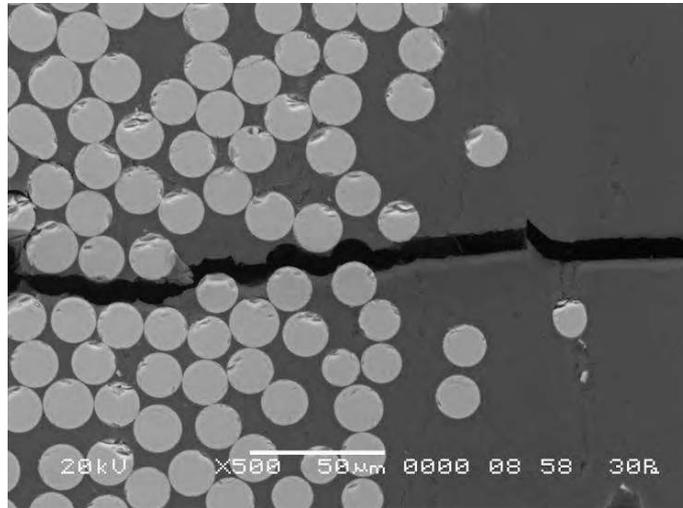


FIG. 3.7 – Rupture au sein d'un composite verre/polyester renforcé de fibres unidirectionnelles et sollicité transversalement. Photos prise par microscopie électronique à balayage.

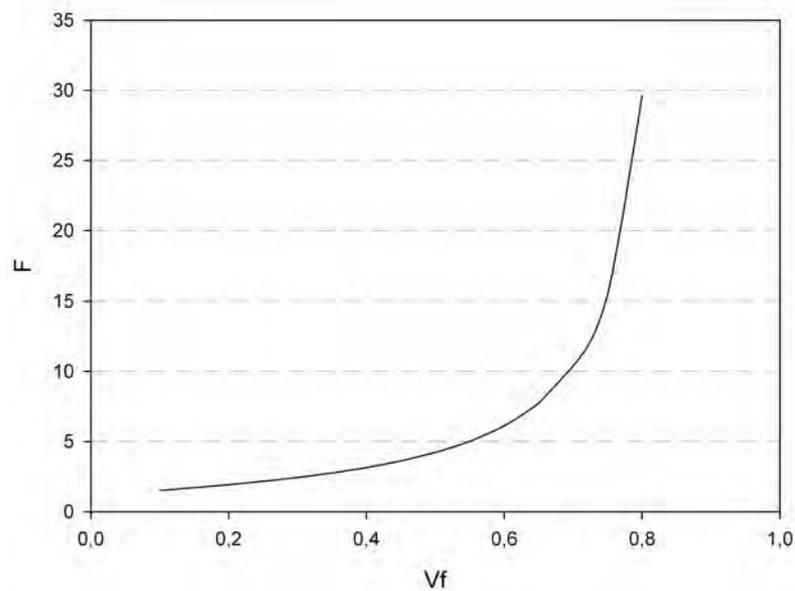


FIG. 3.8 – Evolution du facteur F de concentration de déformation en fonction du taux volumique de fibre. Variation observée pour un VER ayant un motif carré.

3.2.1.3 Rupture en compression dans le sens des fibres

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

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

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

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

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

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

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

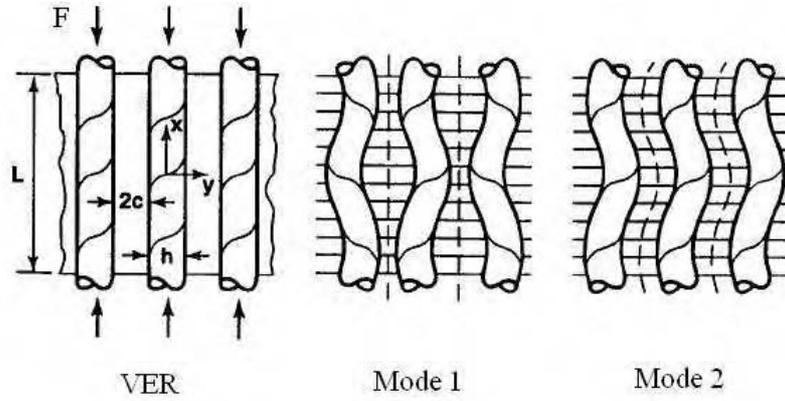


FIG. 3.9 – Compression dans le sens des fibres. Modes de rupture par micro-flambement des fibres par Jones.

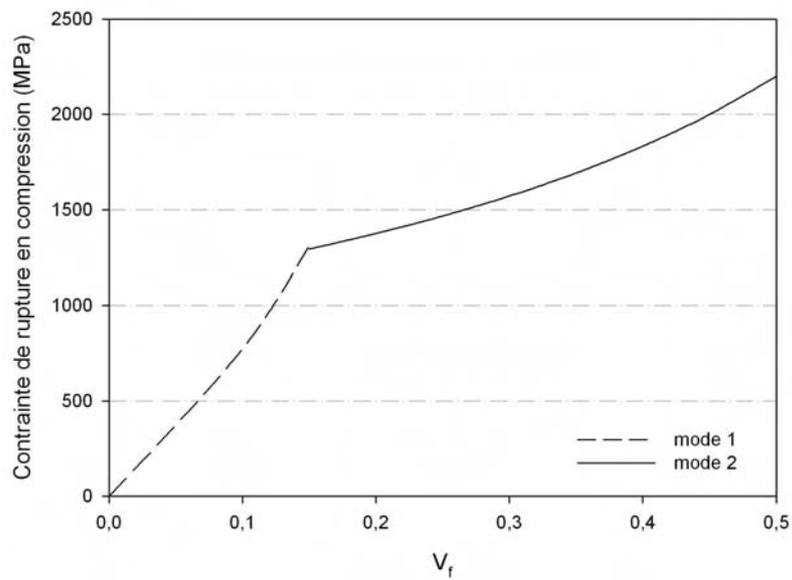


FIG. 3.10 – Contrainte à rupture d'un UD verre/polyester sollicité en compression dans le sens des fibres.

3.2.2 Rupture des pli renforcés par des mats et des tissus

3.2.2.1 Rupture du pli de mat

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.2.2 Rupture du pli de tissu

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

3.2.3 Rupture d'un stratifié

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

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

indispensable de disposer de 5 contraintes à rupture. Elles sont notées :

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

3.2.3.1 Critère de Tsai-Hill

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

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

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

3.2.3.2 Critère de Hoffman

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

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

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

3.2.3.3 Critère de Tsai-Wu

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

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

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

La rupture du pli intervient lorsque le critère atteint la valeur 1. Ce critère est très utilisé. Notons qu'une étude récente a permis d'évaluer des critères de rupture (dont ceux présentés ici) pour de nombreux cas type [11]. Il en ressort que les résultats sont parfois très dispersés et loin de la rupture mesurée expérimentalement. Il reste donc encore de nombreuses difficultés et il est souhaitable d'utiliser et de comparer plusieurs critères entre eux pour évaluer la rupture d'un stratifié.

3.3 Bilan

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

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

Bibliographie

- [1] D. Gay, « Matériaux composites », Hermès, 1997.
- [2] C.C. Chamis, « Simplified Composite Micromechanics Equations for Hygral, Thermal, and Mechanical Properties », SAMPE Quarterly, 1984.
- [3] D. Gay and F. Joubert, « Isotropie de rigidité et quasi-isotropie de résistance des stratifié à orientations périodique », Revue ds composites et des matériaux avancés, Vol 4, 1994.
- [4] A. Chateauminois, « Matériaux composites à renforts fibreux - Fiches de cours », <http://www.mdi.escpi.fr>, 2000.
- [5] R.F. Gibson, « Principle of composites material mechanics », Mc Graw-Hill International (ed.), New York, 1994.
- [6] K. Benzarti, L. Cangemi, F. Dal Maso, « Transverse properties of unidirectional glass/epoxy composites : influence of fibre surface treatments », Composite part A, 2001.
- [7] J.M.M. De Kok and H.E.H. Meijer, « Deformation, yield and fracture of unidirectional composites in transverse loading. 1. Influence of volume fraction and test-temperature », Composite part A, 1999.
- [8] J.A. Kies, « Maximum strains in the resin of fibre glass composites », US Naval Research Laboratory, Report N°5752, 1962.
- [9] R.M. Jones, « Mechanics of composite materials », Taylor and Francis, 1999.
- [10] D. Pennington, PhD thesis, University of Liverpool, 1979.
- [11] M.J. Hinton, A.S. Kaddour, P.D. Soden, « A comparison of the predictive capabilities of current failure theories for composites laminates : comparison with experimental evidence », Composites Science and Technology 64, 549-588, 2004.

Chapitre 4

Durabilité des structures composites marines

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

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

4.1 Environnement marin

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

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

40 ans. Au delà, les effets de l'environnement marin et des sollicitations mécaniques supportés par les matériaux et la structure doivent être pris en compte. Le contact avec l'eau et la présence d'humidité sont des paramètres qui conditionnent le comportement des composites en milieu marin. Et cela peut affecter les propriétés à la fatigue mécanique d'une structure et donc ses performances à long terme [1]. De telle sorte que, lors de la sélection d'un matériau, le vieillissement en milieu marin est un paramètre important à prendre en compte.

Les bateaux de plaisance sont aussi exposés à des variations de température qui dépendent du lieu et de la saison de navigation. Typiquement, la température de l'eau de mer varie entre 5 et 30°C et ne constitue pas un paramètre critique de dimensionnement. Toutefois, les températures maximales relevées sur des ponts de bateaux à quai (en été sous les tropiques) peuvent dépasser les 60°C. Etant proche des températures de transition vitreuse de certaines résines thermodurcissables, des températures élevées sont susceptibles d'entraîner une évolution de leurs propriétés.

Le paramètre essentiel qui gouverne la durée de vie des structures navales composites est le chargement mécanique. Nous avons vu au Chapitre 1 que le chargement dimensionnant en navigation est la pression hydrodynamique de l'eau subie par la peau de bordé. L'intensité de cette pression dépend à la fois de la hauteur des vagues et de la vitesse de progression face à la mer. Aux vues des disparités d'utilisation des bateaux de plaisance, il est toutefois difficile de faire correspondre une fréquence d'occurrence unique à ces chargements. Néanmoins, pour une durée de vie de 20 ans, plusieurs auteurs [2, 21] s'accordent à donner un nombre de cycles de fatigue variant entre 10^6 et 10^8 . Les plus sollicités étant les bateaux de plaisance à moteur qui présentent des vitesses de marche élevées.

En pratique, les méthodes de dimensionnement utilisées font intervenir des chargements quasi-statiques. Des coefficients de sécurité sont alors introduits pour prendre en compte les effets dynamiques et les phénomènes de fatigue. Ils concernent, la définition de valeurs admissibles de contraintes, déformations ou déplacements. Par exemple, le Tableau 4.1 regroupe un certain nombre de coefficients de sécurité à appliquer sur les contraintes en fonction du type de chargement [5, 6].

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

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

4.2 Fatigue mécanique

4.2.1 Définition - Présentation

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

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

4.2.2 Mécanismes de rupture

4.2.2.1 Mécanismes initiaux

a) Ruptures des fibres

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

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

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

b) Rupture de la matrice

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

c) Décohésion de l'interface fibre/Matrice

Au niveau de l'interface, des défauts initiaux existent. Ce sont des décollements pouvant

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

4.2.2.2 Evolution des dommages

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

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

4.2.2.3 Cas de la flexion

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

En flexion, les dommages se forment généralement sur les faces du matériau qui sont les zones où les déformations sont les plus élevées. Les premières fissurations se produisent suivant les trois mécanismes initiaux que nous venons de présenter : rupture statistiques des fibres faibles, rupture de la matrice à partir de défauts et de zones localement pauvres en renfort, décohésions locales à l'interface fibre/matrice. Ensuite, les ruptures se multiplient avec le nombre de cycles de fatigue et font apparaître le rôle capital que jouent les

interfaces pour ce type de sollicitation [7]. D'une part, la qualité de la liaison fibre/matrice permet de limiter la propagation des fissures matricielles transverses. Et, d'autre part, la fissuration des interfaces (déchaussement et frottement des fibres dans la matrice), qui est un phénomène couteux en énergie, limite la progression des fissures. C'est pourquoi, il est souvent avantageux de ne pas avoir de résistance interfaciale trop élevée pour faciliter les ruptures cohésives et consommer un maximum d'énergie élastique. Enfin, la croissance des ruptures affecte la cohésion des plis en traction et la dégradation se propage dans la largeur et l'épaisseur du composite sous forme de délaminages.

4.2.3 Analyse

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

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

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

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

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

En flexion, il est courant de tracer l'évolution de la rigidité, à déformation imposée, en

fonction du nombre de cycles de fatigue N en coordonnées logarithmiques (Figure 4.1). La rigidité est caractérisée par le rapport F/F_0 , F étant l'effort mesuré au cours de l'essai et F_0 l'effort initial. Le critère de durée de vie habituellement admis est une perte de 10% de rigidité auquel correspond un certain nombre de cycles de fatigue N_{10} . En faisant varier le niveau de sollicitation, il est possible de tracer des courbes de Wohler représentant la déformation imposée en fonction du logarithme du nombre de cycles N_{10} (Figure 4.2). Pour les composites, il est judicieux de raisonner à partir de la déformation qui est une variable indépendante des constituants [9]. Les courbes de Wohler sont généralement plates et des relations linéaires permettent de décrire leurs évolutions. Elles sont de la forme [7] :

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

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

4.3 Vieillessement en milieu marin

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

4.3.1 Absorption d'eau par diffusion

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

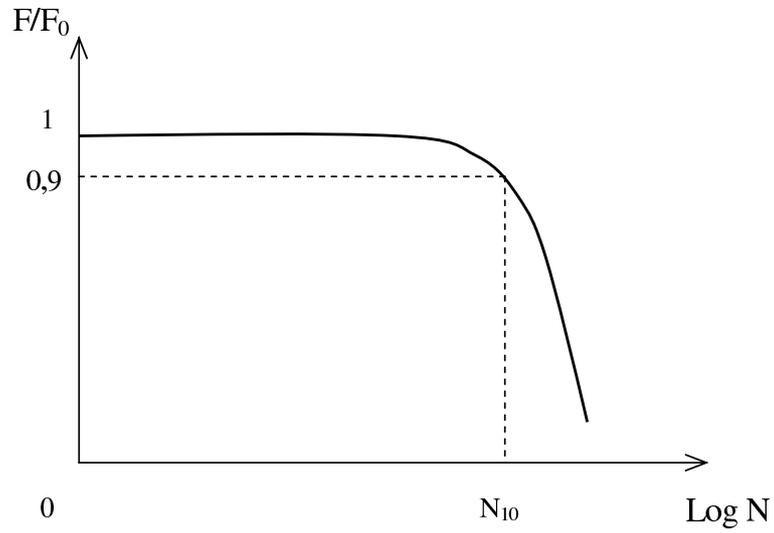


FIG. 4.1 – Courbes type d'un essai de fatigue en flexion.

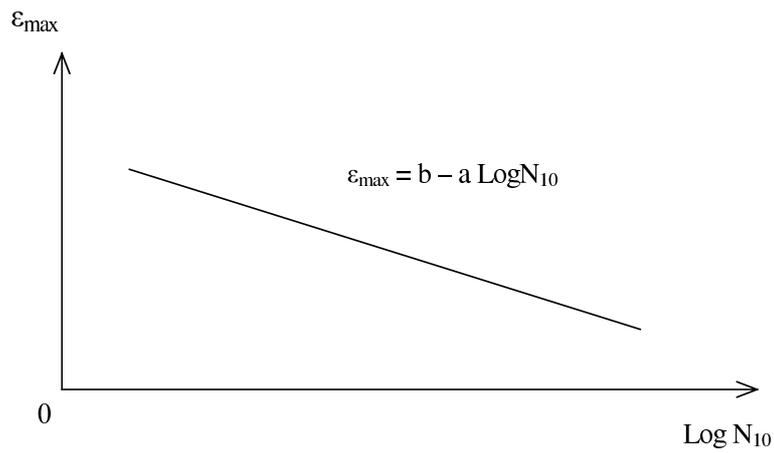


FIG. 4.2 – Courbe d'endurance de Wohler exprimée en fonction de la déformation.

Au sein d'un stratifié verre/résine, l'eau peut pénétrer suivant différents mécanismes : diffusion à l'intérieur de la résine (par interaction ou dans le volume libre), diffusion dans les défauts présents dans la matrice (vides, porosités, fissures) ou capillarité le long des interfaces fibre/matrice. Vis à vis des chaînes macromoléculaires d'une résine thermodurcissable la molécule d'eau est petite. Elle a une forte tendance à former des liaisons hydrogène soit avec ses propres molécules soit avec d'autres groupes polaires. Au niveau chimique, l'absorption d'eau d'une résine sera alors fonction de la polarité de sa structure moléculaire, de son degré de réticulation ou de la présence d'espèces hydrophiles. Par ailleurs, la salinité de l'eau peut modifier la diffusion. Springer et al. [10] ont en effet montré que la quantité d'eau absorbée à la saturation diminue lorsque la concentration en $NaCl$ dans l'eau augmente. Cela s'explique par la présence de zones « cluster » dans l'eau salée dont le volume spécifique est supérieur à celui de l'eau libre. Autrement dit, l'eau distillée est un environnement plus sévère pour le vieillissement des composites à matrices organiques car les molécules d'eau diffusent plus librement.

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

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

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

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

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

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

avec, M_t la masse de l'échantillon à l'instant t et M_0 la masse initiale de l'échantillon (à $t = 0$). L'équation 4.6 peut être résolue par différences finies et la prise de masse M d'un échantillon due à l'absorption d'eau à l'instant t jusqu'à sa saturation M_s s'écrit :

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

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

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

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

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

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

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

4.3.2 Mécanismes de dégradation

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

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

Le vieillissement physique, qui traduit l'évolution de la structure moléculaire vers une position d'équilibre [16], implique quant à lui généralement la plastification et le gonflement de la matrice. Ce dernier conduit à l'apparition de contraintes interfaciales qui peuvent produire des déchaussements de fibres et des délaminages. Ce phénomène est d'autant plus important que la résistance de l'interface est faible.

4.3.3 Evolution des propriétés

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

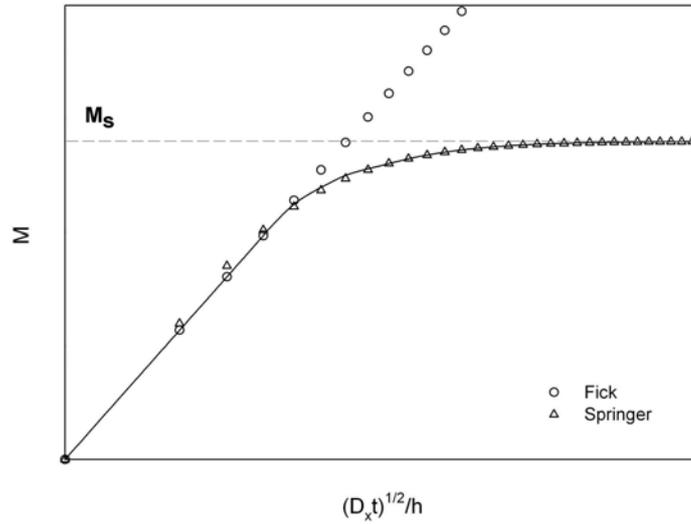


FIG. 4.3 – Courbes de diffusion dans une plaque d'épaisseur h .

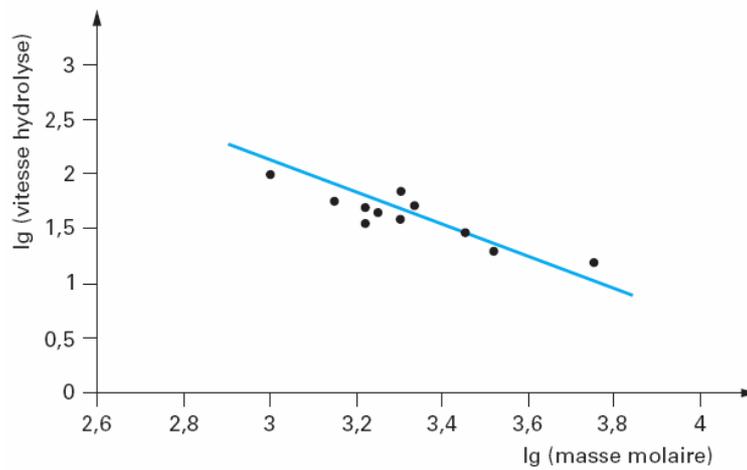


FIG. 4.4 – Influence de la masse molaire en nombre \overline{M}_n du prépolymère sur la vitesse d'hydrolyse d'une résine polyester renforcée de fibres de verre.

vieillissement dans l'eau existent. En raison des interactions entre les dommages et l'eau, ils contribuent à accélérer la ruine du matériau. Poutant, cela reste des phénomènes peu connus [20].

Au cours du vieillissement, les propriétés de la matrice et de l'interface vont être affectées par des phénomènes d'hydrolyse qui vont influencer les mécanismes d'endommagement des composites. La matrice joue un rôle particulièrement important car elle permet de protéger les renforts du milieu extérieur. Sa structure chimique conditionne sa vitesse d'hydrolyse et donc sa cinétique de dégradation. Bien que de nombreux paramètres rentrent en compte dans la cohésion d'une résine thermodurcissable, sa masse molaire peut affecter significativement sa vitesse d'hydrolyse. Pour une même composition chimique et des conditions de mise en oeuvre identiques, Mortaigne [4] a montré que la vitesse d'hydrolyse d'un stratifié verre/polyester dépend de la masse molaire en nombre \overline{M}_n de la résine. Plus la masse molaire est faible et plus la vitesse d'hydrolyse du composite est élevée (Figure 4.4). Concernant le vieillissement des interfaces, Gautier et al. [22] ont mesuré la résistance interfaciale de systèmes verre/polyester vieillis dans de l'eau distillée à 30°C. Les essais micromécaniques de déchaussement réalisés (microgoutte) montrent que la qualité de la liaison fibre/matrice est diminuée de moitié après 50 heures d'immersion ; les premiers signes de dégradation intervenant après 4 heures d'immersion. Il est important de signaler que ces essais, réalisés à une échelle microscopique, sont sensibles à de nombreux paramètres et notamment à la présence de contraintes résiduelles qui peuvent influencer de manière significative les résultats. En résumé, l'intensité du vieillissement des composites marins va donc dépendre de la cinétique de dégradation de la matrice et de la liaison fibre/matrice.

Par ailleurs, les conditions de mise en oeuvre influencent le vieillissement au travers de paramètres tels que le taux de fibres, la présence de porosités et le taux de réticulation de la matrice. Autrement dit, les échantillons testés en laboratoire doivent être représentatifs des pièces produites industriellement. Pour rendre possible l'étude du vieillissement à l'échelle du laboratoire, il est nécessaire d'accélérer le processus de dégradation en augmentant la température du milieu. Le suivi des propriétés mécaniques est alors effectué à l'aide d'essais classiques de caractérisation mécanique (traction, compression, flexion ...). Les essais de flexion trois points et de cisaillement interlaminaire (flexion trois points avec appuis rapprochés) sont souvent utilisés car, en sollicitant la matrice et l'interface, ils permettent de mettre en évidence un endommagement au sein du composite. Par exemple, Jacquemet [5] a étudié le vieillissement accéléré de différentes résines polyester renforcées de fibres uni-

directionnelles. Les essais de cisaillement interlaminaires réalisés sur des composites vieillis dans de l'eau distillée à 60°C mettent en évidence l'importance de la matrice. Par rapport à la contrainte de rupture initiale, il constate qu'une chute irréversible de 15 à 20% apparaît sur les éprouvettes après : 1 mois pour une résine orthophtalique, 3 mois pour une résine tétrahydrophthalique et 7 mois pour une résine isophtalique.

Notons enfin que les conditions de vieillissement accéléré sont particulièrement sévères en laboratoire et qu'il est difficile d'établir, à partir des résultats obtenus, des relations d'équivalence temps/température pour prédire le vieillissement de structures réelles. Dans certains cas, des données d'essais à long terme existent comme ceux réalisés par la DCN (Direction des Constructions Navales) sur des chasseurs de mines [23]. Par ailleurs, certains auteurs proposent des modèles prédictifs de vieillissement comme par exemple Davies [18] pour des tubes composites. Ils sont généralement semi-empiriques ce qui justifie la nécessité de poursuivre les essais.

Bibliographie

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

- [12] J.N. Dewas, « Le modèle de Langmuir appliqué à la diffusion d'eau dans les matériaux composites carbone époxy », JNC3, Paris, 89-96, 1982.
- [13] R. Jacquemet, « Etude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester/verre E en milieu marin », Thèse de Doctorat, 1989.
- [14] P. Castaing, « Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique », Thèse de Doctorat, 1992.
- [15] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », AFNOR Technique, 1984.
- [16] N.M. Alves, J.F. Mano, J.L.G. Ribelles, « Structural relaxation in a polyester thermoset as seen by thermally stimulated recovery », *Polymer* 42, 4173-4180, 2001.
- [17] D. Perreux et C. Suri, « A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes », *Composite Science and Technology*, 57, 1403-1413, 1997.
- [18] P. Davies, R. Baizeau, D. Choqueuse, L. Salmon, F. Nagot, « Aging and long term behaviour of composite tubes », *Analysis of Composite Systems*, Cardon, Fuduka, Reifsnider and Verchery ed., 2000.
- [19] M.M. Abdel Wahab, A.D. Crocombe, A. Beevers, K. Ebtehaj, « Coupled stress-diffusion analysis for durability study in adhesively bonded joints », *International Journal of adhesion and adhesives*, 22, 61-73, 2002.
- [20] R.J. White and M.G. Phillips, « Environmental stress-rupture mechanisms in glass fibre/polyester laminates », *Proc. ICCM5*, 1985.
- [21] B. Mortaigne, « Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d'étude », *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [22] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, « Interface Damage Study of Hydrothermally Aged Glass Fibre Reinforced Polyester Composites », *Composite Science and Technology*, 59, 2329-2337, 1999.
- [23] J. Gutierrez, F. Le Lay, P. Hoarau, « A study of the aging of glass fibre-resin composites in a marine environment », *Nautical construction with composite materials - Actes de colloque*, IFREMER, Paris, 338-346, 1992.

Troisième partie

Résultats et discussions

Chapitre 5

Essais sur les constituants de base

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

5.1 Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

5.1.1 Résines étudiées - Mise en oeuvre

Afin d'être représentatif des produits utilisés par les chantiers navals, notre choix s'est porté sur des références de résines commerciales qui sont ou qui ont été largement utilisées pour la fabrication des bateaux de plaisance. Les résines de stratification sélectionnées proviennent des trois principaux fournisseurs de résines polyester et vinylester en France qui sont : Cray Valley, Reichhold et DSM. Ce sont des résines classiques (polyester orthophtalique, polyester isophtalique, vinylester) et des résines permettant de limiter les émissions de styrène. Ces dernières, des polyesters insaturées au DCPD, sont de trois sortes : à faible teneur en styrène (FTS), à faible émission de styrène (FES) et mixtes (FTS et FES). L'ensemble des références utilisées sont regroupées dans le Tableau 5.1. Elles sont toutes pré-accélérées et présentent des charges thixotropes sauf la référence *SO4*. Cette dernière sera utilisée au Chapitre 6 pour étudier l'influence de la teneur en charges thixotropes.

5.1. PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX ET DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Pour plus de lisibilité, nous classerons par la suite ces résines en trois catégories :

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

Code	Nature	Teneur en styrène (%)
SO1	Polyester orthophtalique standard	42
SO2	Polyester orthophtalique standard	42 – 45
SO3	Polyester orthophtalique standard	49
SO4	Polyester orthophtalique standard	36
LS1	Polyester orthophtalique DCPD FTS	34
LS2	Polyester orthophtalique DCPD FTS	35 – 38
LS3	Polyester orthophtalique DCPD FTS	38
LE1	Polyester orthophtalique DCPD FES	39
LES1	Polyester isophtalique DCPD FTS et FES	33
LES2	Polyester orthophtalique DCPD FTS et FES	37 – 39
LES3	Polyester orthophtalique DCPD FTS et FES	28
SI1	Polyester isophtalique standard	46 – 48
SV1	Vinylester standard	48
SV2	Vinylester standard	48 – 51

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

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

liés à l'usinage, des vitesses d'avance et des profondeurs de passe modérées sont adoptées. Ce protocole permet d'obtenir des éprouvettes présentant un très bon aspect de surface, paramètre déterminant pour réaliser des essais mécaniques corrects.

5.1.2 Essais physico-chimiques

5.1.2.1 Analyse enthalpique différentielle

Quand un matériau subit un changement d'état physique telle une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre, ou encore si ce composé réagit chimiquement, de la chaleur est soit dégagée (réaction exothermique) soit absorbée (réaction endothermique). Il est possible de caractériser ces réactions par analyse enthalpique différentielle. Les calorimètres différentiels à balayage (DSC) permettent de déterminer les enthalpies de ces réactions en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température. Pour les résines thermodurcissables, cette technique d'analyse permet d'obtenir une température de transition vitreuse et d'estimer l'enthalpie de polymérisation résiduelle de l'échantillon. La température de transition vitreuse T_g est déterminée au point d'inflexion de la courbe $dH/dT = f(\text{Température})$. Le taux de réticulation d'une résine (exprimé en pourcent) est défini par le rapport des enthalpies :

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

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

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

5.1.2.2 Chromatographie de Perméation de Gel (CPG)

La chromatographie de perméation de gel ou CPG est une technique d'analyse des polymères qui permet de mesurer leurs masses molaires en nombre M_n et en masse M_w . Rappelons que les masses molaires moyennes illustrent la polymolécularité des chaînes de

l'échantillon. Soit M la masse molaire du monomère, n le nombre de motifs d'une chaîne et N_n le nombre de chaînes de masse nM . Par définition, la masse molaire moyenne en nombre M_n , rapport de la masse de l'échantillon au nombre total de chaînes distinctes présentes, s'exprime par la relation :

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

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

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

Le principe de la CPG est de faire passer une solution de polymère dans des colonnes perméables qui ne laissent passer qu'une certaine taille de chaînes. Pour nos mesures, les solutions de référence (polystyrène) et les échantillons sont réalisées avec du tétrahydrofurane (THF). Deux détecteurs, un réfractomètre (Shimadzu RID6A) et un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu SPD10 Avp), sont utilisés tandis que la séparation est effectuée sur 4 colonnes PL gel (granulométrie : 10 μm) de 30 cm en série (porosités : 50 Å, 100 Å, 10³ Å et 10⁴ Å). Ces essais ont été réalisés en collaboration avec l'Institut Charles Sadron à Strasbourg.

5.1.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

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

5.1.3 Essais mécaniques

5.1.3.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Le DMA est un essai thermo-mécanique qui permet, pour différentes sollicitations, d'étudier les caractéristiques viscoélastiques d'un matériau. La mesure est dynamique et il est

possible de faire varier deux paramètres : la fréquence et la température. Mécaniquement, l'échantillon est soumis à une excitation sinusoïdale variable en fonction du temps :

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

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

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

Le module de relaxation est alors égal à :

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

Ces expressions peuvent aussi être exprimées sous forme complexe :

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

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

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

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

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

5.1.3.2 Traction

Les essais de traction sur les résines sont effectués sur une machine de traction MTS Synergie 1000 munie d'un capteur de force de 10 kN. Les éprouvettes en forme d'haltères sont usinées aux cotes désirées dans des plaques de résines (épaisseur 4 mm) suivant les spécifications de la norme ISO 527. La vitesse de sollicitation est de 1 mm/min et un extensomètre Hansfield HSC (longueur entre couteaux L_0 de 50 mm) est employé pour mesurer les déplacements de la partie centrale des échantillons. Un minimum de 5 éprouvettes est testé par référence de résine. Au cours des essais, le déplacement u de l'éprouvette est relevé en fonction de l'effort F appliqué. Connaissant les paramètres géométriques des échantillons (épaisseur h , largeur b), il est possible d'accéder au module d'Young E (pente de la partie linéaire de la courbe contrainte/allongement), à la contrainte à rupture σ_r ($\sigma_r = \frac{F_r}{bh}$) et à l'allongement à rupture A_r ($A_r = \frac{u_r}{L_0} * 100$) des résines.

5.1.3.3 Flexion trois points sur éprouvettes entaillées

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

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

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

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

Notons que la norme préconise de pré-entailler l'éprouvette avec un trait de scie puis d'initier une fissure naturelle à l'aide d'une lame de rasoir neuve. Pour des résines à faibles allongements à rupture, il est cependant très difficile voire impossible d'obtenir une fissure naturelle avec ce protocole (obtention de 2 ou 3 éprouvettes valides sur 60). Pour des raisons

de commodité, les éprouvettes sont uniquement entaillées à l'aide d'une scie permettant d'obtenir une largeur d'entaille de 0,5 mm.

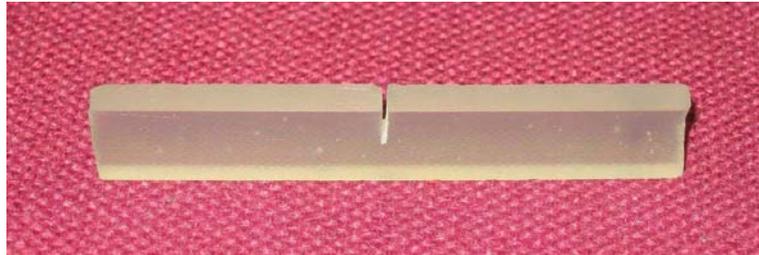


FIG. 5.1 – Eprouvette de résine entaillée pour la détermination du K_{Ic} .

5.1.4 Essais micromécaniques

5.1.4.1 Traction sur fibre unitaire

Les fibres unitaires testées en traction ont été prélevées dans une mèche de tissus équilibré de verre (taffetas 500 g/m²). Ce type de renfort est largement utilisé pour la construction des bateaux de plaisance. Chaque fibre est collée (colle époxy bicomposants) sur un support en papier présentant une fenêtre de 15 mm environ. Les diamètres des fibres sont mesurés par microscopie optique (microscope LEICA) à l'aide du logiciel Qwin. Pour chaque fibre, 10 mesures sont effectuées afin d'obtenir un diamètre moyen d_f . La Figure 5.2 présente les échantillons et une fibre de verre observée au microscope.

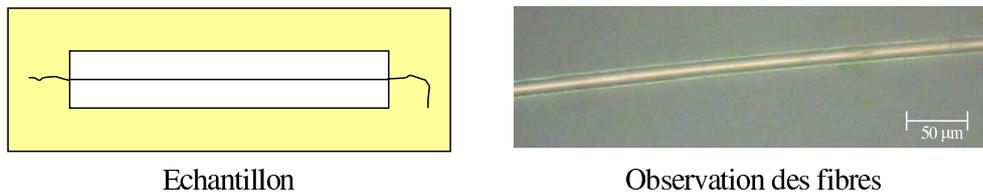


FIG. 5.2 – Préparation et observation des fibres unitaires.

Les essais sont réalisés sur une machine de traction MTS Synergie 1000 munie d'un capteur de 2 N. L'éprouvette est placée entre les mors de la machine de traction puis la bande support de l'échantillon est coupée dans sa partie centrale avant l'essai. La vitesse de mise en charge est de 1 mm/min. Au cours des essais, on vérifie que les courbes effort/déplacement sont linéaires jusqu'à rupture. Afin de déterminer l'allongement et le module d'élasticité

réel des fibres, il faut tenir compte de la complaisance de la machine de traction qui est non négligeable à cette échelle. Déterminée expérimentalement par Baley [3], elle permet d'accéder au déplacement réel de l'échantillon et aux paramètres désirés. Le détail des calculs est présenté en Annexe 2. La contrainte de rupture d'une fibre σ_f^r est quant à elle déterminée à l'aide de la relation classique :

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

5.1.4.2 Déchaussement

La résistance en cisaillement de la liaison fibre/matrice est mesurée au moyen de l'essai micromécanique de la goutte [4] (Figure 5.3). L'objectif est de déchausser une fibre unitaire d'une microgoutte de résine réticulée. Les diamètres de la fibre d_f et de la goutte d_g ainsi que la longueur enchâssée l_e sont mesurés par microscopie optique (microscope LEICA / Logiciel Qwin). Un contrôle de la géométrie des gouttes est effectué pour vérifier leur symétrie et l'absence de défauts. Les essais sont réalisés avec une vitesse de 0,1 mm/min sur une machine de traction (MTS Synergie 1000) équipée d'un capteur de 2 N. En première approximation, une contrainte apparente moyenne de cisaillement de l'interface τ_{app} est calculée en considérant que la répartition des contraintes de cisaillement est uniforme le long de l'interface. Cela peut se faire de deux manières différentes. Soit en moyennant les contraintes de cisaillement calculées en utilisant la relation suivante :

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

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

Scheer [13] propose une analyse différente de l'essai de déchaussement qui permet d'estimer une tenacité interfaciale caractérisée par l'énergie critique de déformation de l'interface G_{ic} . Le modèle utilisé est le suivant :

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

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

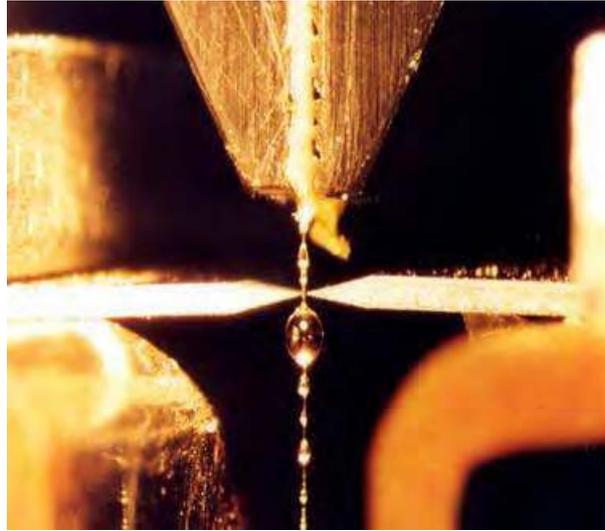


FIG. 5.3 – Essai de déchaussement de la microgoutte.

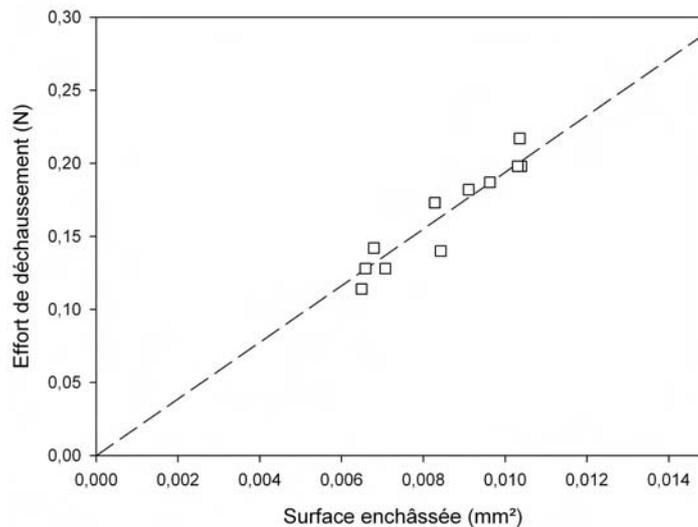


FIG. 5.4 – Essais de la microgoutte - Effort de déchaussement en fonction de la surface enchâssée.

5.2 Résines de stratification

5.2.1 Influence du cycle thermique

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

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

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

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

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

Polyester Orthophtalique Standard *SO1*

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

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

Polyester Orthophtalique DCPD Faible Teneur en Styrène *LS2*

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

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

- Il est possible, à l'échelle du laboratoire, d'utiliser des cycles de polymérisation permettant d'obtenir rapidement un état de réticulation proche de celui rencontré sur des résines qui réticulent pendant plusieurs semaines à température ambiante. La Figure 5.5 qui présente l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction du temps de réticulation à température ambiante illustre ces observations.

- Par la suite, un cycle de 24 heures à température ambiante suivi d'une post-cuisson de 16 heures à 40°C sera utilisé pour toutes les résines et les composites transformés au laboratoire. Ce cycle de polymérisation, préconisé par le Lloyd's, est utilisé par un certain nombre de grands chantiers Français.

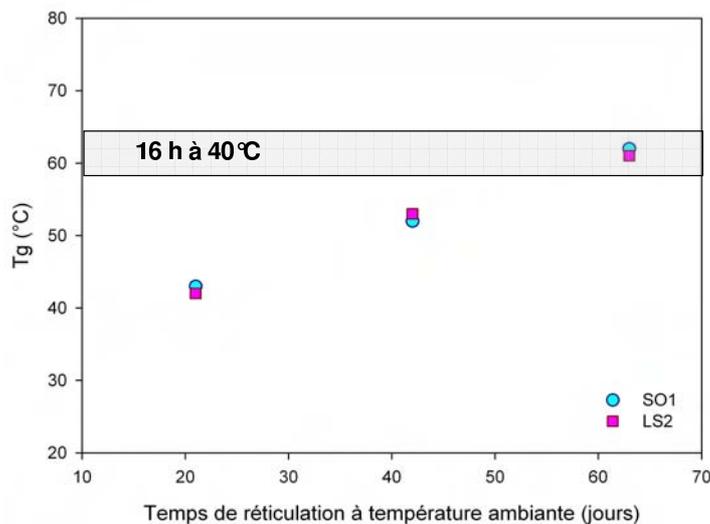


FIG. 5.5 – Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du temps de réticulation à température ambiante.

5.2.2 Propriétés mécaniques

5.2.2.1 Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques de toutes les références de résines sont dans un premier temps mesurées à l'aide d'essais de traction. Les résultats obtenus, regroupés dans le Tableau 5.4, montrent qu'il existe peu de variations pour le module d'élasticité (de l'ordre de 3000 MPa en moyenne). En revanche, on observe des différences importantes sur les propriétés à rupture aussi bien pour la contrainte que pour l'allongement. Afin de rendre plus lisibles

les résultats, le Tableau 5.5 présente les propriétés de traction en fonction des trois catégories de résines *A*, *B* et *C*. Les polyesters limitant les émissions de styrène (catégorie *B*) se caractérisent par des contraintes et allongements à rupture inférieurs aux polyesters orthophtaliques standards (catégorie *A*), aux polyesters isophtaliques et aux vinylesters (catégorie *C*). Par rapport aux résines des groupes *A* et *C*, les résines du groupe *B* présentent en moyenne des contraintes inférieures de 35 à 50% et des allongements 1,5 à 2,5 fois plus faibles. Les polyesters à base de DCPD permettent de limiter les émissions de styrène (ce qui est nécessaire) mais présentent des propriétés mécaniques à rupture en traction plus faibles que des résines standards.

Afin d'illustrer ces différences, trois courbes contrainte/allongement sont présentées sur la Figure 5.6. On remarque que le comportement est non linéaire (élasto-plastique). Les pentes de la première partie des courbes sont presque identiques (valeurs du module d'Young proches) mais on constate que la partie ductile est plus ou moins importante suivant la catégorie de résine considérée : restreinte pour les résines limitant les émissions de styrène et importante pour les résines performantes. Par ailleurs, l'allongement à rupture des trois résines présentées (*SO1*, *LS2* et *SV2*) varie de 1,2 à 3,2%. Habituellement, pour profiter pleinement des performances des renforts, il est souhaitable qu'une matrice possède un allongement supérieur à celui des fibres, soit entre 2,4 et 2,8% pour des fibres de verre E.

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

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

5.2.2.2 Tenacité

Afin de compléter l'étude des propriétés mécaniques des résines, des essais de flexion trois points sur éprouvettes entaillées (ISO 13586) ont été réalisés sur quatre références : *SO1*, *LS2*, *LES2* et *SV2*. Ces essais permettent d'évaluer la tenacité de résines non renforcées en déterminant leur facteur critique d'intensité de contrainte K_{Ic} . A partir des valeurs de

5.2. RÉSINES DE STRATIFICATION

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

TAB. 5.4 – Résultats des essais de traction sur résines pures.

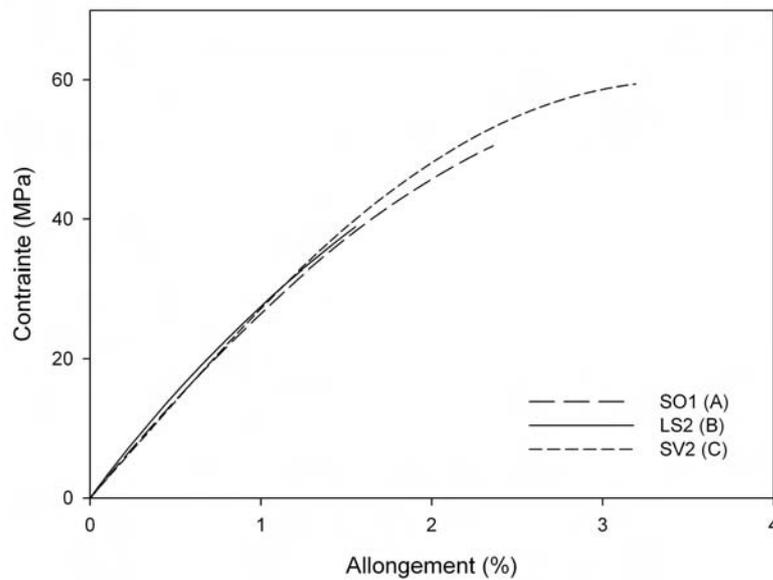


FIG. 5.6 – Courbes contrainte/allongement des références SO1 (A), LS2 (B) et SV2 (C).

tenacité et connaissant le module d'élasticité de chaque résine, il est possible d'accéder à leur énergie critique de déformation G_{Ic} définie par :

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

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

Suite à ces essais, le caractère fragile des résines polyester DCPD est donc confirmé. Pour illustrer cette particularité, le graphe de la Figure 5.7 présente l'évolution de l'allongement à rupture en traction des quatre résines testées en fonction de leur énergie critique de déformation. On constate que l'allongement à rupture croît linéairement en fonction du G_{Ic} . Autrement dit, plus la capacité d'une résine à limiter la fissuration est importante et plus elle présente un allongement à rupture en traction élevé ; cela n'est pas à l'avantage des résines polyester DCPD. Enfin, il est important de remarquer que les valeurs de K_{Ic} et de G_{Ic} mesurées ici sont très élevées par rapport aux données de la littérature [2] en raison de la largeur de l'entaille des éprouvettes. Elles ne sont donc pas intrinsèques (pas de fissure naturelle) mais ont permis d'effectuer une étude qualitative en comparant des résines entre elles.

5.2.3 Structure moléculaire

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

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

TAB. 5.6 – Tenacité de quatre résines de stratification.

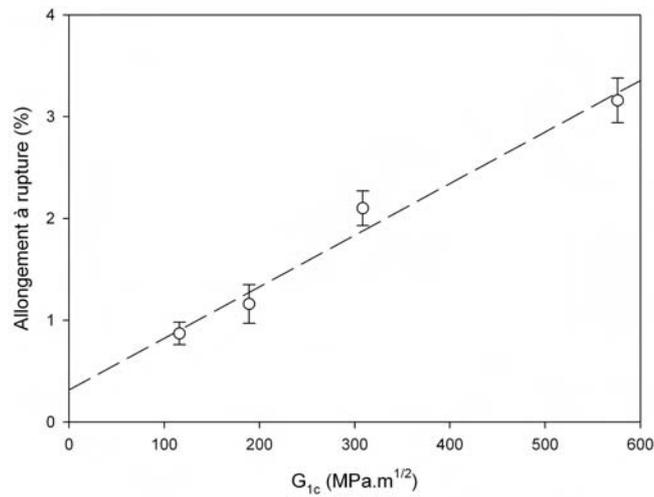


FIG. 5.7 – Relation entre allongement à rupture en traction et énergie critique de déformation d'une résine.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TAB. 5.7 – Structure chimique des résines.

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

Le paramètre pertinent pour illustrer cette fragilité est sans doute la masse molaire qui renseigne sur la taille des chaînes de polymère. Une corrélation avec le facteur critique d'intensité de contrainte peut être observée (Figure 5.7). Plus les chaînes de polymère sont longues, plus la cohésion d'une résine thermodurcissable est importante ce qui a pour effet d'améliorer son aptitude à se déformer sans fissurer.

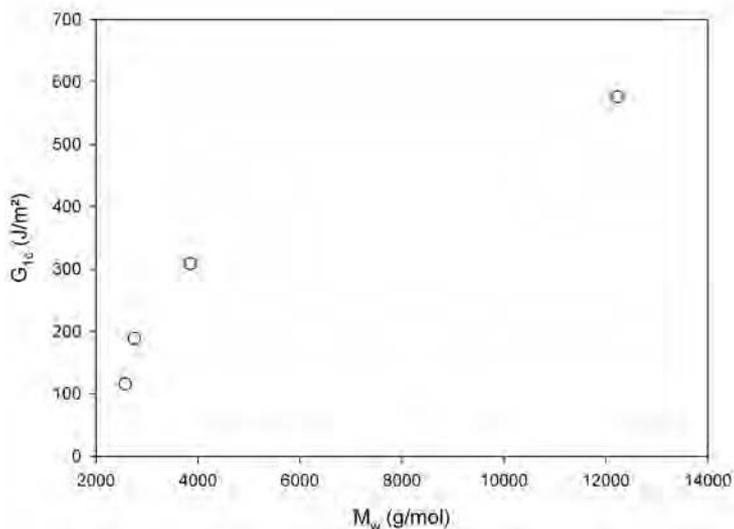


FIG. 5.8 – Energie critique de déformation G_{Ic} d'une résine en fonction de sa masse molaire en masse M_w .

5.2.4 Bilan sur les propriétés de la matrice

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

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

5.3 Fibres et liaison fibre/matrice

5.3.1 Propriétés mécaniques des fibres de verre E

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

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

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

Le module moyen, de l'ordre de 72 GPa, est proche des données de la littérature (cf. Chapitre 2). En revanche, les propriétés à rupture sont beaucoup plus faibles que les valeurs théoriques des fibres de verre E qui sont mesurées en sortie de filière sur des filaments vierges [6] (en moyenne - 50%). Les fibres testées sont extraites manuellement de mèches de renforts qui ont subi des opérations de tissage. Toutes ces manipulations contribuent à engendrer des défauts à la surface des fibres et peut expliquer la diminution des performances à rupture observées.

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

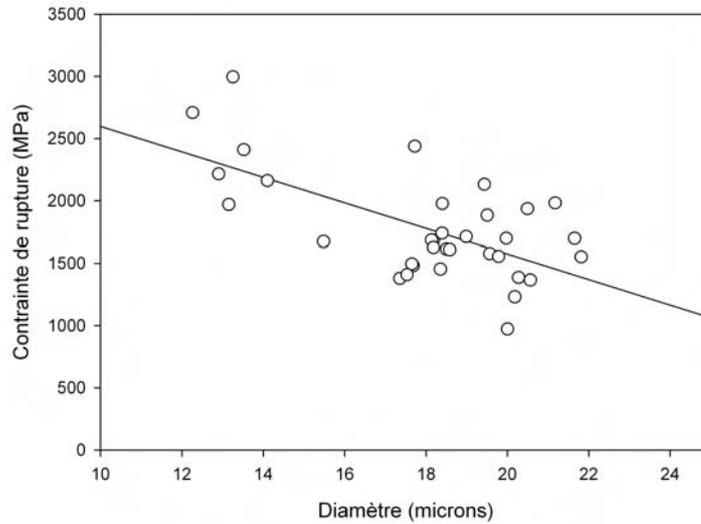


FIG. 5.9 – Evolution de la contrainte à rupture d’une fibre de verre E en fonction de son diamètre.

5.3.2 Résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice

L’essai de déchaussement de la microgoutte est particulièrement intéressant pour caractériser la résistance au cisaillement de la liaison fibre/matrice [7]. La Figure 5.10 montre une courbe effort/déplacement enregistrée au cours d’un essai.

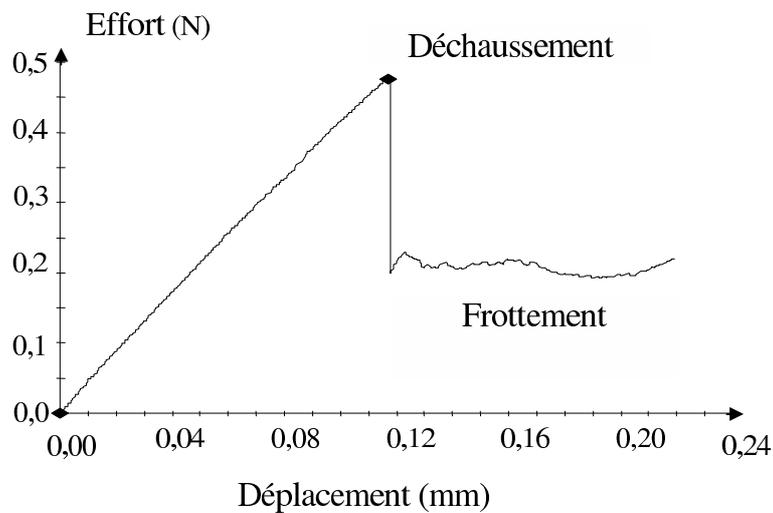


FIG. 5.10 – Courbe effort/déplacement relevée lors d’un essai de déchaussement.

L'effort croît linéairement en fonction du déplacement pour atteindre un maximum correspondant à la rupture de l'interface. Idéalement, le déchaussement est suivi du frottement de la goutte sur la fibre qui traduit la présence de contraintes résiduelles d'origine thermique [8]. Plusieurs auteurs [9, 6, 11] ont montré que la répartition des contraintes est complexe dans la microgoutte. Pour illustrer ces effets, nous avons réalisé un modèle éléments finis de l'échantillon de la microgoutte. Les éléments utilisés sont des éléments plaques à trois ou quatre noeuds et les modules d'élasticité de la fibre et de la matrice sont respectivement de 72 GPa et 3 GPa. Pour les calculs, les hypothèses sont les suivantes : élasticité linéaire en petits déplacements et petites déformations. Les points de contact de la goutte avec les couteaux sont bloqués en translation suivant x et un effort linéique unitaire est appliqué à l'extrémité de la fibre. La Figure 5.11 montre la répartition des contraintes de cisaillement S_{XY} dans l'échantillon. Les zones les plus sollicitées se situent au droit de la zone de contact avec les couteaux et dans la première moitié de la goutte.

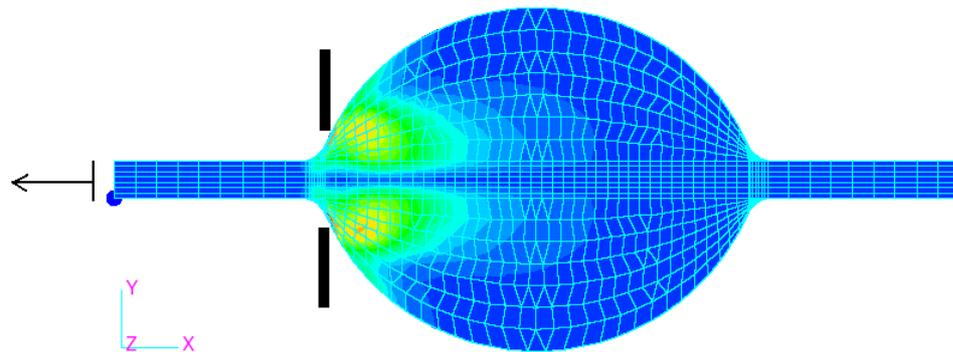


FIG. 5.11 – Répartition des contraintes de cisaillement S_{XY} dans une microgoutte lors d'un essai de déchaussement.

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

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

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

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

L'analyse des contraintes et de la tenacité interfaciale G_{ic} fait apparaître des différences significatives. Tout d'abord, on constate que les valeurs obtenues sont en accord avec des données de la littérature. Pour une résine polyester standard, Baley [8] a mesuré à l'aide de l'essai de déchaussement de la goutte une contrainte apparente de cisaillement interfaciale de l'ordre de 15 MPa proche des 12 MPa de la référence *SO1* testée ici. Le point remarquable est que les deux résines polyester DCPD, *LS2* et *LES2*, offrent des résistances en cisaillement de l'interface équivalentes et supérieures à celles des résines *SO1* et *SV2*. Par ailleurs, les valeurs obtenues avec la vinylester *SV2* sont très faibles et inférieures à celles des autres résines. Cela peut s'expliquer par une non compatibilité de la résine avec l'ensimage des fibres de verre utilisées ici. Cette particularité a déjà été observée pour des résines vinylester par Carpentier et al. [16]. Afin de garantir une utilisation optimale, les

vinylesters nécessitent souvent des ensimages de fibres de verre spécifiques. Diran [17] a aussi relevé que les propriétés d'une résine vinylester dans une microgoutte sont plus faibles que dans un composite. Cette particularité est due à l'évaporation importante du styrène pendant la cuisson de la microgoutte (absence de moule et grande surface d'échange avec l'air). Enfin, La résine polyester orthophtalique standard *SO1* conduit quant à elle à des contraintes apparentes de cisaillement à l'interface de l'ordre de 40% plus faibles que celles des résines DCPD.

5.4 Bilan

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

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

b) Les fibres unitaires prélevées dans des mèches de renforts (taffetas) se caractérisent par une résistance en traction plus faible que celle des fibres vierges en sortie de filière. Cela peut s'expliquer par l'introduction de défauts en surface des fibres lors des opérations de tissage et lorsque les tissus sont manipulés. Par ailleurs, on constate qu'il existe une population de fibres marquée par des différences importantes de diamètres. De ce fait, la contrainte de rupture d'une fibre de verre E n'est pas unique mais très dispersée (entre 1000 et 3000 MPa pour nos mesures). A longueur équivalente, elle est une fonction décroissante du diamètre. En revanche, les modules mesurés (72 GPa) sont proches des valeurs de la littérature.

c) Pour un ensimage identique de fibre de verre, la résistance au cisaillement de la liaison fibre matrice, déterminée par des essais micromécaniques de déchaussement, dépend de la nature de la résine utilisée. Dans ce cas, les polyesters DCPD offrent des performances supérieures aux polyesters orthophtaliques classiques ce qui constitue un résultat important. Rappelons que les essais micromécaniques sont difficiles à réaliser et à interpréter. Les résultats obtenus dépendent en effet de nombreux paramètres et, dans le cas de

la microgoutte, une contrainte apparente moyenne de cisaillement interfaciale est utilisée de manière qualitative. Les propriétés des interfaces restent mal connues car peu d'essais existent pour des sollicitations de traction ou de compression.