

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



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Magister

Présenté par :

M^{lle} LAOUCHEDI Dalila

En vue de l'obtention de diplôme de **MAGISTER** en :

Filière : Science et Génie des Matériaux

Option : Physique et Mécanique des Matériaux

**Elaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de
résine époxy et charges minérales**

Devant le jury :

BENMOUNAH Abdelbaki	Pr	UMBB	Président
BEZZAZI Boudjema	Pr	UMBB	Promoteur
BADJI Riad	MRA	CSC	Examineur
MIR Abdallah	MCA	UMBB	Examineur

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au niveau de l'Unité de Recherche Matériaux Procédés et Environnement (UR-MPE) de l'Université de Boumerdès. Je tiens à remercier chaleureusement monsieur BEZZAZI Boudjema Professeur à l'Université de Boumerdès et le directeur de l'UR-MPE qui a encadré ce travail. Je tiens également à le remercier pour sa patience, sa disponibilité et ses encouragements tout au long de ce travail, sans lui ce travail n'aurait pu avoir lieu.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à monsieur BENMOUNAH Abdllbaki Professeur à l'université de Boumerdès, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire et également d'examiner ce travail.

Je remercie infiniment monsieur MIR Abdallah maitre de conférence à l'université de Boumerdès, pour avoir accepté d'être membre de jury.

Mes remerciements vont également à monsieur Badji Riad Maitre de recherche au centre de soudage et contrôle CSC de Cheraga (Alger) pour avoir accepté d'être membre de jury.

Je pense aussi à tout le personnel de l'UR-MPE, et le Département Génie des Matériaux, les enseignants, les chercheurs, plus particulièrement, monsieur ARIBI Chouaib et AIT HACENE Saïd de l'équipe Mécanique et matériaux composites, pour leurs aides bien scientifique que technique et pour leurs encouragements.

Mes vifs remerciements vont aussi aux responsables du CSC et surtout le chercheur HALIMI Rafik, aussi aux responsables de l'université de sétif qui m'ont aidé à réaliser les essais nécessaires pour l'accomplissement de ce travail.

J'aurai une pensée particulière pour mes très chers parents et mes beaux-parents, mes frères et soeurs, bien sûr mes amis pour leurs soutiens et les encouragements dont ils m'ont fait bénéficier pendant toute cette période.

Enfin, Je dis merci à l'homme de ma vie, mon future mari de m'avoir aidé et soutenue pendant toute cette période.

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE À BASE DE RÉSINE EPOXYDE ET CHARGES MINÉRALES

Résumé:

Cette recherche vise à étudier l'effet des charges minérales locales, ainsi que leurs tailles et leurs taux sur les propriétés physiques et mécaniques de la résine époxyde.

Pour mieux comprendre le sujet, on a choisi trois différentes fractions granulométriques du kaolin et du métakaolin à différent taux allant de 2 à 20%. Les résultats obtenus nous ont prouvés que les charges confèrent à la résine époxy des propriétés qu'elle ne possède pas seule, d'une part, et d'autre part à réduire le prix de revient des matériaux composites. Elles ont aussi la faculté d'améliorer les propriétés mécaniques par l'augmentation de la rigidité. Cette dernière augmente par l'augmentation de taux de charge, ainsi que la fraction la plus fine donnant de meilleurs résultats pour les deux types de charge incorporée.

Mots clés : résine époxy, la charge minérale, propriétés physiques, propriétés mécaniques.

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF A COMPOSITE MATERIAL TO BASIS OF A RESIN EPOXYDE AND MINERAL LOADS

Abstract:

This research aims at studying the effect of local mineral loads, their size and rate on physical and mechanical of resin epoxyde properties.

To better understand the topic, we have chosen three fractions different in size, kaolin and metakaolin with different active rates of 2 to 20%. The results showed us that the loads confer with the resin epoxy of the properties that do not possess alone on the one hand and on the other hand to reduce the price of the outcome of the composite materials. They have also the faculty to improve the mechanic properties by increasing rigidity. These latter increases by the increase of load rate, as well as the finest fraction deal of the best results for the two types of load incorporated.

Key words: resin epoxy, the mineral load, properties physical and mechanical properties.

ملخص

إعداد و توصيف المادة المركبة من الرتينج الإيبوكسي و المضافات المعدنية

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير المضافات المعدنية و حجمها إضافة إلى نسبها على الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية للراتينج الإيبوكسي . بغية فهم أفضل للموضوع تم اختيار مسحوق الكاولة و الميتاكاولة كعنصر مضاف و بثلاثة أحجام مختلفة و بنسب من 2 إلى 20 بالمئة النتائج المتحصل عليها تبين لنا أن هذه المضافات تعطي للرتينج الخصائص التي لا تملكها وحدها من جهة, و من جهة أخرى بتخفيض الكلفة و ذلك بتخفيض الكمية, أيضا لها القدرة على تحسين الخصائص الميكانيكية. هذه الأخيرة تزداد بزيادة المضافات و المضافات التي تملك حجم أصغر تعطي نتائج أفضل .

كلمات مفتاحية: الرتينج الإيبوكسي, المضافات المعدنية, الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية.

INTRODUCTION GENERALE 1

Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

I.1. Définition: 3

I.2. Classification des composites : 4

1. Selon la matrice : 4

2. Selon le renfort : 4

I.3. Eléments constitutifs : 5

I.3.1. Matrice : 5

I.3.1.1. Résines thermoplastiques : 5

I.3.1.2. Résines thermodurcissables : 6

I.3.1.2.1. Résine époxy: 7

1. Définition : 7

2. principales familles de polyépoxydes 8

3. Synthèse du prépolymère DGEBA 9

4. Résine époxyde réticulée 10

5. Le réseau époxy-amine 11

6. propriétés des résines epoxy 12

6.1. Retrait des résines 12

6.2. Propriétés mécaniques de la résine époxyde 13

6.3. Les propriétés thermomécaniques : 15

I.3.2. Renfort : 16

I.3.2.1. Définition 16

I.3.2.2. Différents types de renforts : 16

1. Charges particulières renforçantes : 17

2. Charges particulières inertes 17

3. Renforts fibreux 18

I.3.3. Interface charge/ matrice 18

Chapitre II : les charges et leurs effets sur les matériaux composites

II.1.Introduction.....	19
II.2.Kaolin :	19
II.2.1.Propriétés du kaolin :	20
II.2.2.Composition chimique :	20
II.2.3. Structure cristalline :.....	21
II.2.4. Transformation thermique de la kaolinite :	22
II.3. Métakaolin	24
II.3.1. Définition et obtention des métakaolins	24
II.3.2 Structure chimique	25
II.3.3. Composition chimique des métakaolins.....	26
II.4. Dispersion de la charge dans le polymère	27
II.5.Propriétés des matériaux composites chargés	28
II.5.1. Effet de charge sur le retrait.....	28
II.5.2. Propriétés mécaniques	29
II.5.3. Morphologie des matériaux composites.....	30
II.5.3.1.Effet sur la transition vitreuse du polymère.....	30
II.5.3.2. Effet sur la cristallinité du matériau	30
II.6.Propriétés thermiques	31

Partie expérimentale

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

III.1.Caractérisation des différentes matières utilisées.....	33
III.1.1. Caractérisation de la matrice	33
III.1.2. Caractérisation des charges minérales :.....	34
III.1.2.1.kaolin.....	34
III.1.2.1.1. Distribution granulométrique :	35
III.1.2.1.2.Composition chimique du kaolin :	37
III.1.2.1.3. Analyse minéralogique par DRX :	37
III.1.2.1.4.Analyse thermique par DSC :	38
III.1.2.2. Métakaolin :.....	39
III.1.2.2.1. Distribution granulométrique	39

III.1.2.2.2.Composition chimique du métakaolin :	41
III.1.2.2.3. Analyse minéralogique par DRX :	42
III.1.2.2.4.Analyse thermique par DSC.....	42
 <i>Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites</i> 	
IV.1.Synthèse des matériaux composites :	44
IV.1.1. Préparation des échantillons :	44
IV.2. Caractérisation du matériau composite :	44
IV.2.1. Détermination de la masse volumique:.....	44
IV.2.2. Caractérisation mécanique :	47
IV.2.2.1. Essai de traction :	47
IV.2.2.1.1. Géométrie des éprouvettes :	48
IV.2.2.1.2. Comportement mécanique en traction des composites(résine inject/kaolin) :	49
1. Comportement mécanique en traction de composite (résine inject/K3) :	49
1.1.Les propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject / K3	50
2. Comportement mécanique en traction de composite (résine inject/K8) :	52
2.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité.....	53
3.Comportement mécanique en traction de composite (résine inject/K12)	55
3.1. Evolution de la contrainte de l'allongement et de module d'élasticité.....	56
IV.2.2.1.3. Effet de la taille du kaolin sur les propriétés de traction :	58
IV.2.2.1.4. Comportement mécanique en traction des composites(résine inject/Métakaolin) : ...	60
1. Comportement mécanique en traction de composite (résine inject/MK1) :	60
1.1. Evolution de la contrainte de l'allongement et de module d'élasticité.....	61
2.Comportement mécanique en traction de composite (résine inject/MK2) :	63
2.1. Evolution de la contrainte de l'allongement et de module d'élasticité.....	63
3. Comportement mécanique entraction de composite (résine inject/MK3) :	66
3.1. Evolution de la contrainte de l'allongement et de module d'élasticité.....	66
IV.2.2.1.5. Effet de la granulométrie du kaolin sur les propriétés de traction :	69
IV.2.2.1.6. Effet du type de charge sur les propriétés de traction:	71
IV.2.3. Caractérisation par ultrasondes compostes chargés :	73
IV.2.3.1. Contrôle par ultrason des composites chargés par le kaolin	75
IV.2.3.1.1. Résultats des composites chargés par K3.....	75

IV.2.3.1.2. Résultats des composites chargés par K8.....	77
IV.2.3.1.3. Résultats des composites chargés par K12.....	80
IV.2.3.2. Contrôle par ultrason des composites chargés par le Métakaolin.....	82
IV.2.3.2.1. Résultats des composites chargés par MK1.....	82
IV.2.3.2.2. Résultats des composites chargés par MK2.....	85
IV.2.3.2.3. Résultats des composites chargés par MK3.....	87
IV.2.3.3. Comparaison entre les résultats donnés par l'essai destructif et l'essai non destructif .	90
IV.2.4. Analyse thermique	91
IV.2.4.1. Analyse thermique des résines chargées par le Kaolin.....	91
IV.2.4.1.1. Analyse thermique des résines chargées par K3.....	91
IV.2.4.1.3. Analyse thermique des résines chargées par K12	92
IV.2.4.1.2. Analyse thermique des résines chargées par K8.....	93
IV.2.4.2. Analyse thermique des résines chargées par le MétaKaolin.....	94
IV.2.4.2.1. Analyse thermique des résines chargées par MK1.....	94
IV.2.4.2.2. Analyse thermique des résines chargées par MK2.....	95
IV.2.4.2.3. Analyse thermique des résines chargées par MK3.....	96
IV.2.5. Etude de la stabilité dimensionnelle par dilatométrie.....	97
IV.2.5.1.1. Effet de taille et du taux de charge sur le coefficient de dilatation de la résine chargée/ kaolin	99
IV.2.5.2. Stabilité dimensionnelle des résines chargées par Métakaolin.....	100
IV.2.5.2.1. Effet de taille et du taux de charge sur le coefficient de dilatation de la résine chargée/ Metakaolin.....	101
CONCLUSION GENERALE.....	103

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

Figure I.1. Composition d'un matériau composite. 3
Figure I.2. Organigramme des principales familles des matrices : 4
Figure I.3. Organigramme de la classification des matériaux composite selon le renfort.: 4
Figure I.4. Les éléments constitutifs d'un matériau composite : 5
Figure I.5. Présentation chimique des principaux groupes constitutifs de DGEBA.: 8
Figure I.6. Synthèse de DGEBA : 9
Figure I.7. Divers durcisseurs utilisés pour la réticulation des résines époxyde : 10
Figure I.8. Différentes sollicitations mécaniques: 12
Figure I.9. Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique: 13

Chapitre II : les charges et leurs effets sur les matériaux composites

Figure II.1. Structure cristalline de la kaolinite : 21
Figure II.2. Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite 21
Figure II.3. ATD Kaolinite : 23
Figure II.4. Image du Métakaolin prise par MEB : 25
Figure II.5. Structure de Brindley et Nakahira (1959) : 25
Figure II.6. Schéma des différents états de dispersion et de distribution : 27

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

Figure III.1. La photo du broyeur à boulets 34
Figure III.2. Distribution granulométrique de charges de K3 35
Figure III.3. Distribution granulométrique de charges K8 36
Figure III.4. Distribution granulométrique de charges K12 36
Figure III.5. La composition minéralogique du kaolin. 38
Figure III.6. Courbe ATD, ATG du kaolin. 38
Figure III.7. Distribution granulométrique de charges MK1 40
Figure III.8. Distribution granulométrique de charges MK2 40
Figure III.9. Distribution granulométrique de charges MK3 41

Figure III.10. La composition minéralogique du kaolin.....	42
Figure III.11. Courbe ATD, ATG du kaolin.	42
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites	
Figure IV.1. Photo du dispositif de mesure.	45
Figure IV.2. Essai de traction.	48
Figure IV.3. Photo des éprouvettes	48
Figure IV.4. Photo de moule en aluminium	48
Figure IV.5. Dimensions de l'éprouvette haltère	49
Figure IV.6. La courbe de traction des résines chargées par K3.....	49
Figure IV.7. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K1: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	51
Figure IV.8. La courbe de traction des résines chargées par K8.....	52
Figure IV.9. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K2: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	54
Figure IV.10. La courbe de traction des résines chargées par K12.....	55
Figure IV.11. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K12: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	57
Figure IV.12. Histogramme comparatif de contrainte entre K3, K8, K12.....	58
Figure IV.13. Histogramme comparatif de déformation des résines chargées par le kaolin.	59
Figure IV.14. Histogramme comparatif du module d'young des résines inject / kaolin.	59
Figure IV.15. Courbe de traction de la résine chargée par MK1.	60
Figure IV.16. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK1: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	62
Figure IV.17. Courbe de traction de la résine chargée par MK2	63
Figure IV.18. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK2: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	65
Figure IV.19. Courbe de traction de la résine chargée par MK3.	66
Figure IV.20. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK3: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.....	67
Figure IV.21. Histogramme comparatif de contrainte entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.	68
Figure IV.22. Histogramme comparatif de déformation entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.	69

<i>Figure IV.23. Histogrammes comparatifs de module d'élasticité entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.</i>	69
<i>Figure IV.24. Histogrammes comparatifs de module d'élasticité entre les résines chargées par le Kaolin et le Métakaolin.</i>	70
<i>Figure IV.25. Histogramme comparatif de contrainte entre les résines chargées par le kaolin et le métakaolin.</i>	70
<i>Figure IV.26. Histogramme comparatif de déformation entre les résines chargées par le kaolin et le métakaolin.</i>	71
<i>Figure IV.27. Signal de l'onde longitudinale pour 2% de K3</i>	74
<i>Figure IV.28. Signal de l'onde transversale pour 2% de K3</i>	74
<i>Figure IV.29. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de K3</i>	75
<i>Figure IV.30. Signal de l'onde transversale pour 8% de K3</i>	75
<i>Figure IV.31. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de K3</i>	75
<i>Figure IV.32. Signal de l'onde transversale pour 14 % de K3</i>	75
<i>Figure IV.33. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de K3</i>	76
<i>Figure IV.34. Signal de l'onde transversale pour 20 % de K3</i>	76
<i>Figure IV.35. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de K8</i>	77
<i>Figure IV.36. Signal de l'onde transversale pour 2 % de K8</i>	77
<i>Figure IV.37. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de K8</i>	77
<i>Figure IV.38. Signal de l'onde transversale pour 8% de K8</i>	77
<i>Figure IV.39. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de K8</i>	78
<i>Figure IV.40. Signal de l'onde transversale pour 14% de K8</i>	78
<i>Figure IV.41. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de K8</i>	78
<i>Figure IV.42. Signal de l'onde transversale pour 20 % de K8</i>	78
<i>Figure IV.43. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de K12</i>	79
<i>Figure IV.44. Signal de l'onde transversale pour 2 % de K12</i>	79
<i>Figure IV.45. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de K12</i>	80
<i>Figure IV.46. Signal de l'onde transversale pour 8 % de K12</i>	80
<i>Figure IV.47. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de K12</i>	80
<i>Figure IV.48. Signal de l'onde transversale pour 14 % de K12</i>	80
<i>Figure IV.49. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de K12</i>	81
<i>Figure IV.50. Signal de l'onde transversale pour 20 % de K12</i>	81
<i>Figure IV.51. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de MK1</i>	82
<i>Figure IV.52. Signal de l'onde transversale pour 2 % de MK1</i>	82

Figure IV.53. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK1.....	82
Figure IV.54. Signal de l'onde transversale pour 8 % de MK1.....	82
Figure IV.55. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK1.....	83
Figure IV.56. Signal de l'onde transversale pour 14 % de MK1.....	83
Figure IV.57. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK1.....	83
Figure IV.58. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK1.....	83
Figure IV.59. Signal de l'onde longitudinale pour 2% de MK2.....	84
Figure IV.60. Signal de l'onde transversale pour 2 % de MK2.....	84
Figure IV.61. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK2.....	85
Figure IV.62. Signal de l'onde transversal pour 8 % de MK2.....	85
Figure IV.63. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK2.....	85
Figure IV.64. Signal de l'onde transversal pour 14 % de MK2.....	85
Figure IV.65. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK2.....	86
Figure IV.66. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK2.....	86
Figure IV.67. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de MK3.....	87
Figure IV.68. Signal de l'onde transversale pour 2% de MK3.....	87
Figure IV.69. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK3.....	87
Figure IV.70. Signal de l'onde transversale pour 8 % de MK3.....	87
Figure IV.71. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK3.....	88
Figure IV.72. Signal de l'onde transversale pour 14 % de MK3.....	88
Figure IV.73. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK3.....	88
Figure IV.74. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK3.....	88
Figure IV.75. a) ATD des résines chargées par K3,b) ATG des résines chargées par K3.....	90
Figure IV.76. a) ATD des résines chargées par K8,b) ATG des résines chargées par K8.....	91
Figure IV.77. ATD des résines chargées par K12, b) ATG des résines chargées par K12.....	92

Figure IV.78. ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK1.....	93
Figure IV.79. a) ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK2.....	94
Figure IV.80. a) ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK3.....	95
Figure IV.81. Comportement dilatométrique : a) de la résine chargée par K3, b) de la résine chargée par K8, c) de la résine chargée par K12.....	97
Figure IV.82. Histogramme comparatif des coefficients de dilatation des résines chargées par le kaolin en fonction du taux et de taille.....	99
Figure IV.83. Comportement dilatométrique : a) de la résine chargée par MK1, b) de la résine chargée par MK2, c) de la résine chargée par MK3.....	100
Figure IV.84. Histogramme comparatif des coefficients de dilatation des résines chargées par le métakaolin en fonction du taux et de taille.....	101

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

<i>Tableau I. 1.</i> Caractéristiques des résines thermodurcissables et thermoplastiques	7
<i>Tableau I. 2.</i> Propriétés mécaniques des résines époxydes	14
<i>Tableau I. 3.</i> Quelques valeurs de Tg des résines époxy.....	15

Chapitre II : les charges et leurs effets sur les matériaux composites

<i>Tableau II.1.</i> propriétés générales du kaolin	20
<i>Tableau II.2.</i> Exemples de compositions chimiques du métakaolin :	26

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

<i>Tableau III.1.</i> Caractéristiques de la résine MEDAPOXY 812INJ selon la fiche technique du fournisseur	33
<i>Tableau III.2.</i> La composition chimique du kaolin	37
<i>Tableau III.3.</i> La composition chimique du Métakaolin	41

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

<i>Tableau IV.1.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par K3	44
<i>Tableau IV.2.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par K8	45
<i>Tableau IV.3.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par K12	45
<i>Tableau IV.4.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par MK1	46
<i>Tableau IV.5.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par MK2	47
<i>Tableau IV.6.</i> Résultats des masses volumiques obtenus de la résine chargée par MK3	48

Liste des tableaux

Tableau IV.7. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K1	50
Tableau IV.8. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K8	53
Tableau IV.9. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K12.	56
Tableau IV.10. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/MK1 ...	61
Tableau IV.11. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/MK2 ...	63
Tableau IV.12. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine Inject/MK3.	66
Tableau IV.13. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K3	74
Tableau IV.14. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K8.....	77
Tableau IV.15. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K12	80
Tableau IV.16. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par MK1	82
Tableau IV.17. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par MK2	85
Tableau IV.18. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par MK3.....	87
Tableau IV.19. Les résultats du module d'élasticité donnés par l'essai destructif et l'essai non destructif.....	90
Tableau IV.20. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K3:	91
Tableau IV.21. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K8.	92
Tableau IV.22. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K8.	93
Tableau IV.23. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK1.....	94
Tableau IV.24. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK2.	95
Tableau IV.25. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK2.....	96
Tableau IV.26. Les coefficients de dilatation des composites chargés par le kaolin.	98
Tableau IV.27. Les coefficients de dilatation des composites chargés par le métakaolin.....	101

Dans les secteurs de production industrielle, le souci de l'optimisation des performances des matériaux revêt une importance capitale. Optimiser un matériau, revient principalement à améliorer ses propriétés, tout en réduisant son coût. De nombreuses technologies modernes font appel à des nouveaux matériaux dotés de propriétés que ne peuvent offrir les matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères).

L'utilisation des matériaux composites, en substitution aux matériaux traditionnels se justifie par des meilleures propriétés spécifiques. Les composites ne cessent pas d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possible, soit les plus performants, et l'idéal les deux à la fois.

Le matériau composite est un matériau polyphasé qui combine les propriétés de ses composants afin d'obtenir des propriétés plus intéressantes que les matériaux constitutifs. Le matériau composite est constitué d'un renfort, qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce, et d'un liant, appelé matrice. Le rôle de la matrice est d'assurer la cohésion entre les éléments du renfort, mais aussi de transférer les flux d'efforts, de garantir la tenue à l'environnement (corrosion, vieillissement) et la tenue en température.

Les propriétés du matériau composite dépendent de la nature, de la forme du renfort, de sa quantité introduite et de la qualité de l'interface matrice / renfort et enfin du procédé de mise en œuvre.

L'intégration de charges dans les matrices dans l'objectif de leur conférer de nouvelles propriétés ou fonctions spécifiques est un sujet largement étudié [1.2].

Le rôle des charges est multiple, il peut s'agir de remplir à moindre frais un volume, si la charge est beaucoup moins chère que le polymère, mais aussi de modifier les propriétés macroscopiques.

Le but de l'incorporation des charges minérales dans une matrice époxy est de voir si les charges minérales apportent une amélioration des propriétés finales choisies.

Ainsi, l'objectif principal de cette étude est de préparer des matériaux composites à base de résine époxy et charges minérales en l'occurrence le kaolin de Tamazert et le métakaolin. Ceci pour voir si les charges minérales apportent une amélioration des propriétés finales de la résine (une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites tout en maintenant les propriétés intrinsèques de la matrice hôte).

D'un point de vue méthodologique, nous avons commencé par la caractérisation de la matrice et les charges minérales, puis nous avons entrepris l'étude des matériaux composites élaborés.

Ce mémoire comporte deux parties :

- une étude bibliographique
- une étude expérimentale.

Après une introduction générale, nous présentons une revue bibliographique portant sur deux chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons quelques notions sur les matériaux composites et leurs constituants, dans le deuxième nous présenterons une étude théorique sur les charges minérales ainsi leurs influence sur les caractéristiques des matrices thermodurcissables.

Dans la partie expérimentale nous développons deux chapitres. Le premier chapitre traite le choix des matériaux de base, leurs compositions chimiques et la distribution granulométrique des charges utilisées ainsi que leurs analyses thermiques. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des résultats et les conclusions.

Les caractérisations des produits de synthèse reposent essentiellement sur les résultats de la traction, la caractérisation par ultrason, les analyses Thermodifférentielles et Thermogravimétrique (ATD – ATG), analyse dilatométrique.

I.1. Définition :

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux. L'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs [3], et d'après (Berthelot, 1992) [4] : « Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément ». Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée la *matrice*. La phase discontinue présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice et est notée *renfort*. [5] Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres.

Les propriétés des matériaux composites résultent des propriétés des matériaux le constituant, de la distribution géométrique des renforts, du taux volumique de renfort, de la nature des interfaces renforts/matrice, du procédé de fabrication...

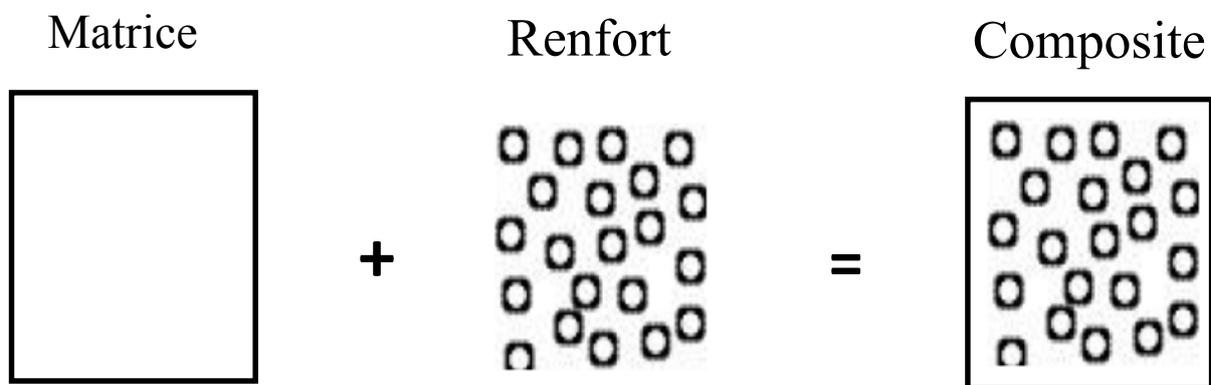


Figure I. 1. Composition d'un matériau composite.

I.2. Classification des composites :

La classification des matériaux composites se fait selon la nature de ces deux éléments constitutants :

1. Selon la matrice :

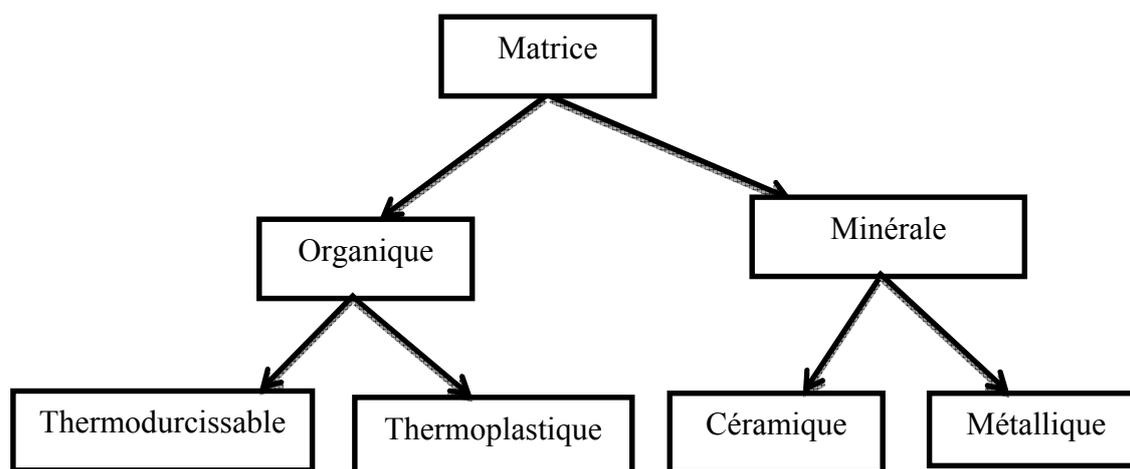


Figure I. 2. Organigramme des principales familles des matrices.

2. Selon le renfort :

Organigramme suivant résume la classification des composite selon le renfort :

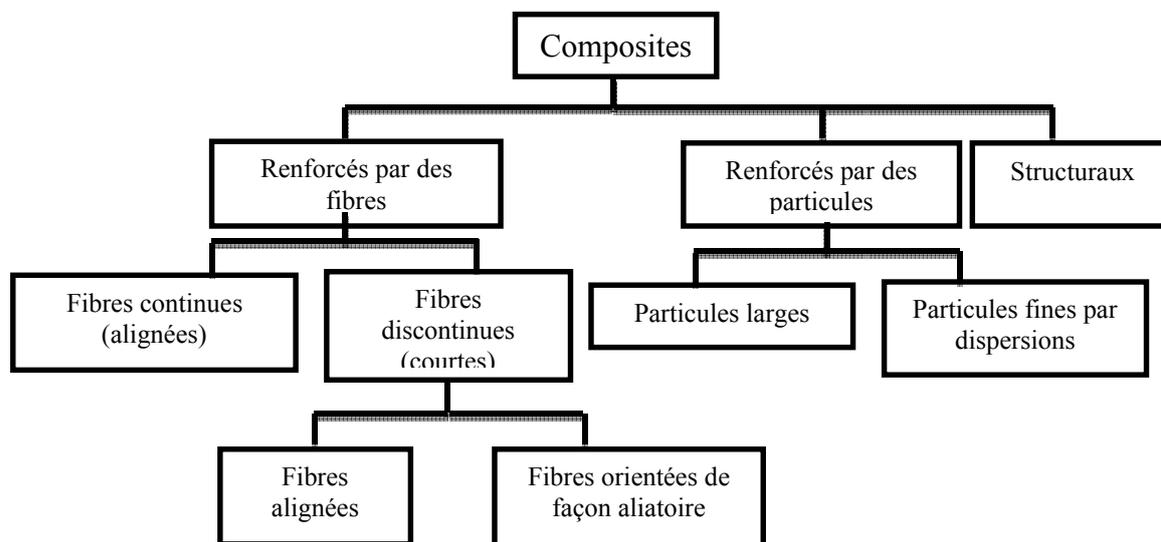


Figure I. 3. Organigramme de la classification des matériaux composite selon le renfort. [6]

I.3. Eléments constitutifs :

En général, un matériau composite est constitué d'une phase continue appelée matrice, élément qui est destiné au transfert de charges et protection du deuxième constituant qui est le renfort (fibre ou particule).

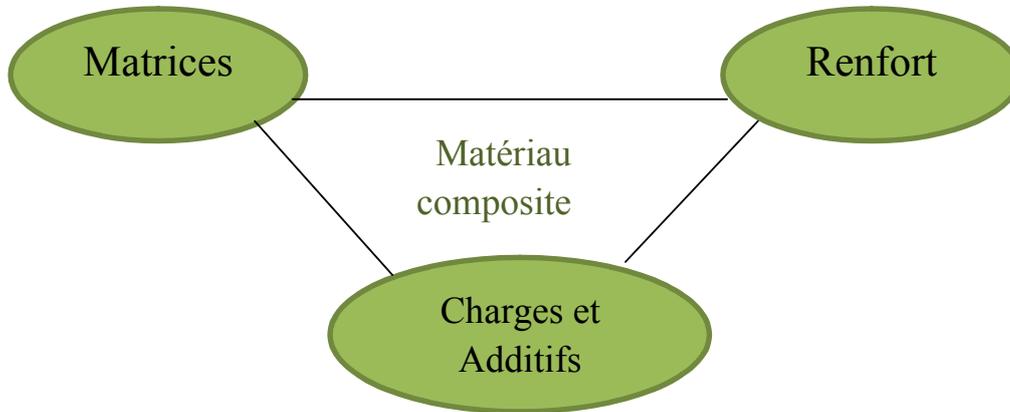


Figure I. 4. Les éléments constitutifs d'un matériau composite

I.3.1. Matrice :

Les plus répandus actuellement sont les matériaux composites à matrice organique, l'emploi de composites à matrice métallique ou céramique reste très limité.

Les matrices organiques sont obtenues à partir des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables (résine).

Matrices polymères

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables. Ces deux types de polymères diffèrent en leur structure moléculaire aussi bien que leur comportement. Ces polymères sont souvent modifiés par l'addition des charges ou l'ajout des adjuvants pour des raisons économiques telles que le coût, mais aussi pour répondre à certaines exigences techniques telles que la mise en œuvre et les propriétés chimiques, physiques et mécaniques.

I.3.1.1. Résines thermoplastiques (TP)

Les thermoplastiques, qui sont des composés formés par addition et fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières transformables à l'état fondu. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini

conserve sa forme. On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants. Certains peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. De par leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour de très nombreuses applications.

Parmi les matrices thermoplastiques, on trouve :

- Polyamide (PA) : tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures ;
- Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité ;
- Polycarbonate (PC) : tenue au choc ;
- Polysulfure de phénylène (PPS) : résistance à l'hydrolyse ;
- Polyoxyméthylène (POM) : bonne tenue à la fatigue ;
- Polysulfurés (PSU et PPS) : bonne stabilité chimique et à l'hydrolyse, peu de fluage, tenu au chaud ;
- Polypropylène (PP) : peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement (le plus souvent par des fibres courtes) confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température.

1.3.1.2. Résines thermodurcissables (TD)

Les résines thermodurcissables sont des matériaux les plus répandus dans les applications composées. Elles sont liquides ou liquides visqueux et durcissent sous l'action du mélange avec un durcisseur, et qui après traitement thermique se transforment en produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont la particularité d'être mise en forme qu'une seule fois (processus irréversible).[6] Les matériaux thermodurcissables ont une stabilité thermique beaucoup plus élevée en comparaison avec les matériaux thermoplastiques, un grand avantage pour des applications d'une demande très élevée.

Parmi les matrices thermodurcissables, on trouve :

- ✓ **Les résines polyesters.**
- ✓ **Les résines phénoliques.**
- ✓ **Les résines époxydes : font l'objet de notre étude.**

Tableau I. 1. Caractéristiques des résines thermodurcissables et thermoplastiques [7]

matrice	Thermoplastiques TP	Thermodurcissable TD
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage	Illimité	Réduit
Mouillabilité renfort	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage +Refroidissement	Chauffage continu
Cycle	Court	Long
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Bonne
Chutes et déchets	Recyclables	Perdus ou recyclé en charge
Conditions de travail	Propreté	Emanation pour « méthode d'humidité »

I.3.1.2.1. Résines époxydes.

1. Définition :

Les résines époxydes sont des matériaux de polymère souples caractérisé par la présence de deux ou plus des groupes époxydes dans leur structure moléculaire. [8]

Le terme « résine époxy » peut faire double emploi. En effet, il peut être utilisé pour désigner à la fois la résine époxy de départ (prépolymère) et la résine qui s'est durcie lors de sa réticulation. Il faut donc distinguer ces deux cas en utilisant les termes « prépolymère époxy » ou « composé(poly)époxydique » pour le prépolymère et les termes« résine », « résine époxy », « résine époxy réticulée » ou« résine époxy durcie » pour le matériau résultant de la polymérisation du prépolymère.[9]

Les polyépoxydes sont des résines thermodurcissables qui contiennent, dans leur molécule, deux ou plusieurs fonctions **EPOXY**

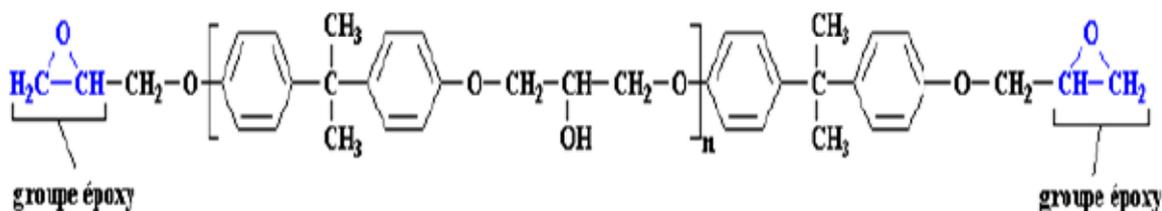
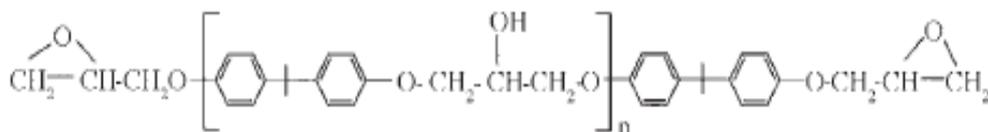


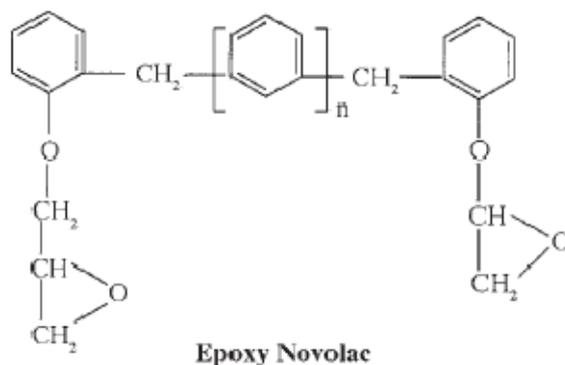
Figure I.5. Présentation chimique des principaux groupes constitutifs de DGEBA.

2. Principales familles de polyépoxydes sont :

- le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) ; c'est la résine la plus utilisée (parfois mélangée à des résines plus performantes pour améliorer sa souplesse ou sa mise en oeuvre) C'est le premier prépolymère époxyde apparu sur le marché et le plus répandu puisqu'il constitue à lui seul 95% de la production mondiale.
- les diglycidyléther du bisphénol A et du tétrabromobisphénol A qui ont un comportement au feu amélioré par rapport au DGEBA.



- les Novolaques (EPN) présentant une meilleure tenue en température et une résistance chimique accrue.



- les époxydes cycloaliphatiques : avec des propriétés mécaniques, électriques, et de résistance au vieillissement supérieures. Ces résines sont très intéressantes pour les formulations bicomposantes avec le durcisseur anhydride, soit seules, soit mélangées à la DGEBA.

3. Synthèse du prépolymère DGEBA (Diglycidyl éther de bisphénol A).

Les premières résines apparues sur le marché étaient à base de bisphénol A (A pour acétone) et d'épichlorhydrine. On fait réagir, en présence de soude, une certaine quantité de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine et l'on obtient schématiquement la réaction globale représentée sur la *Figure N°I.06*.

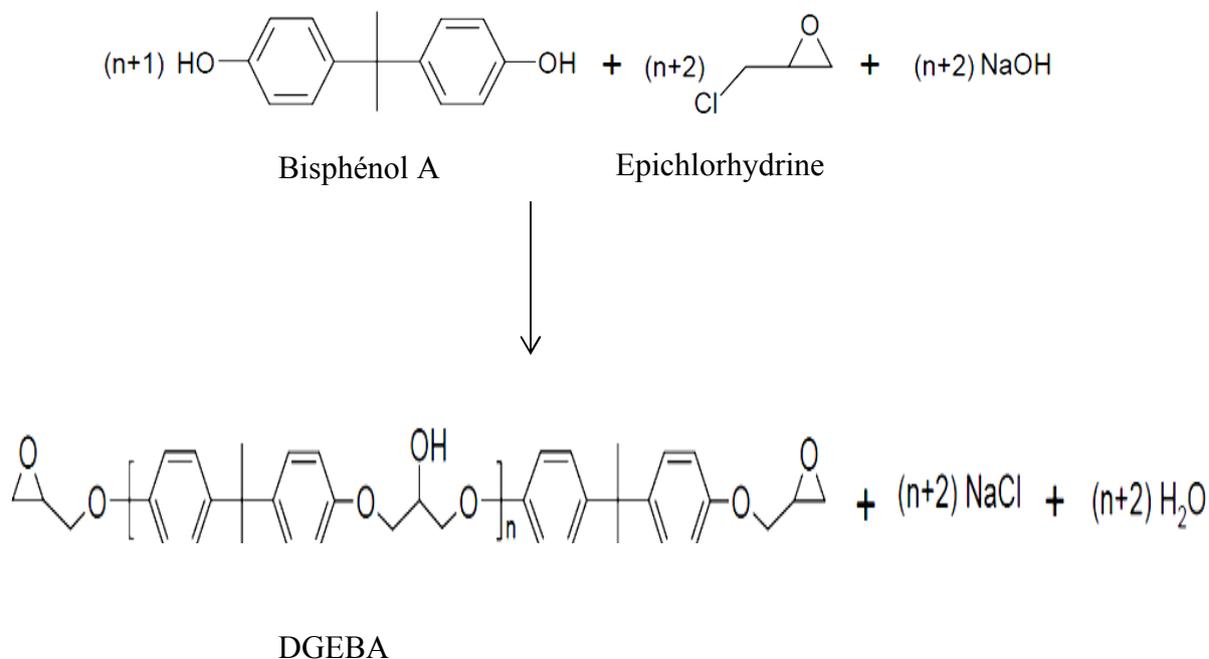


Figure I.6. Synthèse de DGEBA

On voit qu'il y a formation de sel de sodium et départ d'eau (à ce point de vue, on peut dire qu'il y a polycondensation au cours de la réaction).

Suivant la valeur moyenne de l'indice n , la macromolécule est plus ou moins longue :

Si $0 < n < 1$: la résine époxyde est liquide ;

Si $1 < n < 1,5$: la résine est très visqueuse ;

Si $n > 1,5$: la résine est solide ;

Ce paramètre « n » dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A.

4 .Résine époxyde réticulée :

Dans la plupart des cas, pour obtenir la résine époxyde réticulée, on fait réagir le prépolymère avec une molécule qu'on appelle un durcisseur. Ce dernier ouvre le cycle époxy et réagit avec le prépolymère pour relier les chaînes en un réseau tridimensionnel. Le choix de durcisseurs est aussi très vaste. Il se fait en fonction des conditions de mise en œuvre et des propriétés souhaitées (viscosité du mélange réactif, la vitesse de réaction, le degré de réticulation, les propriétés mécaniques). Les durcisseurs les plus fréquents sont les amines telles que les polyamines aliphatiques et les polyamines aromatiques (par exemple le diaminodiphénylméthane ou le diaminodiphénylsulfone), les polyamino-amides et les anhydrides d'acides tels que l'anhydride phtalique (*Figure N°I.7*).[8]

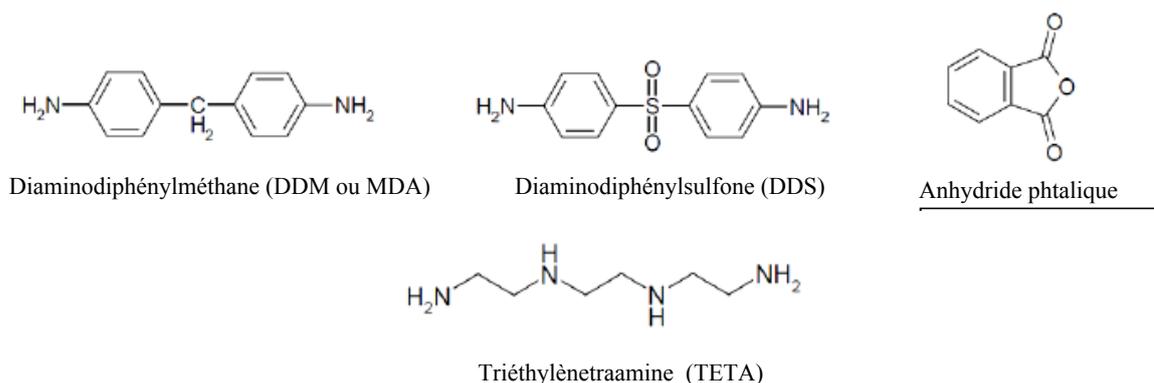


Figure I.7. Divers durcisseurs utilisés pour la réticulation des résines époxyde.

5. Réseau époxy-amine :

Un réseau époxy est en général formé par polycondensation ou polyaddition d'un mélange monomère époxy et d'un durcisseur dans lequel au moins un des composants a une fonctionnalité supérieure à 2 afin d'obtenir un réseau après réaction [10]. Leur chimie a été largement étudiée [11] [12].

De nombreux autres systèmes réticulant peuvent être utilisés comme les anhydrides d'acide, les polyamines aromatiques ou aliphatiques, les alcools et les acides... Les durcisseurs les plus utilisés sont de type amine. Les amines aliphatiques sont plus réactives que les amines aromatiques grâce à leur plus grande basicité.

Le 3-aminométhyl-3, 5,5-triméthylcyclohexylamine généralement connus sous le nom d'IsoPhoroneDiamine (IPD) est largement utilisé dans l'industrie. Deux fonctions amines coexistent sur la molécule : une fonction amine primaire aliphatique et une fonction amine primaire cycloaliphatique impliquant une différence de réactivité avec le prépolymère époxyde.

En particulier, les résines époxy réticulées avec les durcisseurs amines peuvent présenter une température de transition vitreuse très élevée (100 °C ; 250 °C), elles ont aussi une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur réticulation est étroitement liée au mécanisme réactionnel entre les groupes époxy et les groupes amines primaires et secondaires.

6. propriétés des résines époxy :

6.1. Retrait des résines.

Pour les matériaux moulés, le retrait constitue une propriété particulièrement importante. Le démoulage est rendu plus facile du fait que la pièce moulée quitte elle-même les parois du moule, il se produit aussi un freinage (contraction de la matière) autour des inserts métalliques très intéressant pour une parfaite étanchéité. [8]

L'une des principales caractéristiques des résines époxyde est d'avoir un faible retrait. Elle conserve cependant tous les avantages décrits précédemment et permet en outre un bon contrôle des dimensions des pièces moulées.

Dans le retrait des résines époxydes, il est intéressant de distinguer deux composantes de nature différente :

- le retrait chimique est dû aux réactions de thermodurcissement lors du passage de l'état liquide à l'état de gel puis à l'état solide. Ces réactions provoquent une augmentation de la densité du mélange à la suite du réarrangement des chaînes macromoléculaires dans une configuration plus compacte.
- le retrait physique est dû au refroidissement des pièces entre la température finale atteinte par la résine et la température ambiante.

Le retrait est directement lié à la température de durcissement. Plus celle-ci est élevée, plus on risque d'avoir un emballement de la réaction. C'est pourquoi, un durcissement en deux étapes est généralement conseillé :

- Gélification à la température la plus basse possible pour éviter le pic exothermique,
- Post-cuisson ou recuit à une température supérieure en veillant bien à ce que la chaleur résiduelle ne crée pas un nouveau pic exothermique.

6.2. Propriétés mécaniques de la résine époxyde.

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (*figure I.8*). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée.

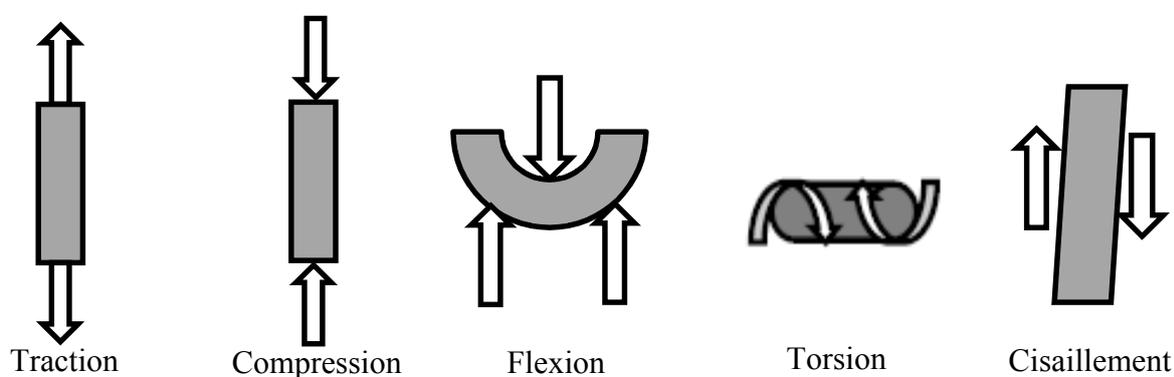


Figure I.8. Différentes sollicitations mécaniques.

C'est la structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes, à savoir l'élasticité caoutchoutique et le comportement viscoélastique à l'état fondu d'une part, et un comportement à la fois vitreux et ductile à l'état solide d'autre part. La figure I.9 présente un exemple de comportement d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones :

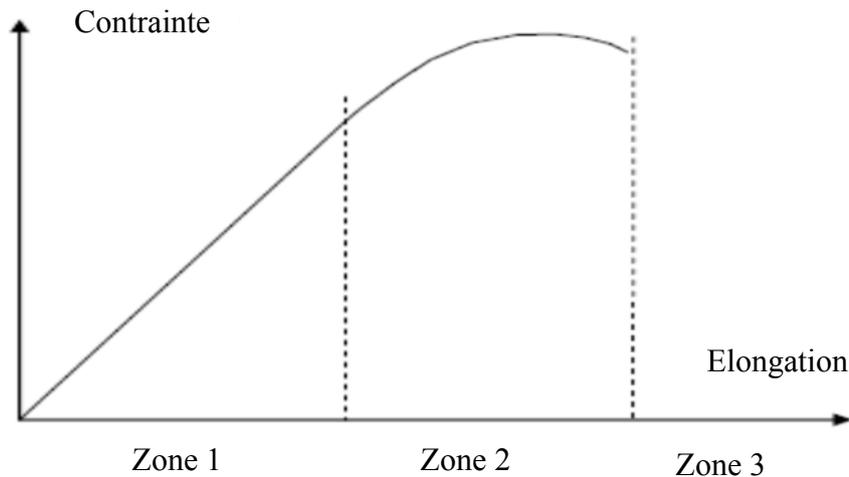


Figure I.9. Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique.

- la zone 1 de la courbe contrainte – élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique. Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue. Le coefficient de proportionnalité de la droite est appelé module d'Young ou module d'élasticité.

- La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation contrainte-déformation n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible.

A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente.

- Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture.

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.

Quelques propriétés mécaniques des polymères époxydes sont présentées dans le tableau 02.

[7],[13]

Tableau I.2. Propriétés mécaniques des résines époxydes.

Caractéristiques	Valeur moyenne pour la formule de référence
Contrainte de la rupture en traction	70 à 80 N/mm ² ou MPa
Allongement à la rupture en traction	1 à 1,5%
Contrainte de rupture en compression	140 à 150 N/mm ² ou MPa
Contrainte à la rupture en flexion	110 à 130 N/mm ² ou MPa
Allongement maximale à la rupture en flexion	1,2 à 1,7%
Module d'Young en traction	10200 N/mm ² ou MPa
Coefficient de poisson	>0,35

6.3. Propriétés thermiques :

L'analyse thermique des polymères fait appel à toute une série de techniques de caractérisation des matériaux, fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique associées aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes de relaxations qui peuvent les accompagner. Dans le cas spécifique des polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de phénomènes

Le phénomène de transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères thermodurcissables. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g . Bien

que ce phénomène se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques...

Dans le tableau 2 nous donnons quelques valeurs de la Tg pour des résines époxy.

Tableau I.3. Quelques valeurs de Tg des résines époxy.

Résine époxy	Tg	Références
Résine époxy novolaque	46	[14]
Résine époxy INJECT	128	[15]
Résine époxy STR	137	[15]
Résine époxy AL	139	[15]

I.3.2. Renfort

I.3.2.1. Définition :

Les renforts confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques, etc. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont des propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre, un faible coût, etc. En fonction des utilisations, les renforts peuvent être d'origines diverses : minérale, végétale, synthétique, etc.

I.3.2.2. Différents types de renforts :

Différentes natures de charge peuvent être utilisées. On distingue trois grandes familles [16] :

- les charges minérales telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.
- Les charges métalliques qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique.

- Les charges organiques (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.

Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type

Les charges particulières qui se divisent en deux sous-familles :

- les charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
- les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.

Les charges fibreuses utilisées uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques

1. Charges particulières renforçantes :

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes, ...), leur intérêt principal réside dans leur géométrie qui répartit régulièrement les efforts et évite les contractions des contraintes, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice.

Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verres, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150 μm . N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité ; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange.

Elles ont la faculté d'augmenter les propriétés électriques des matériaux, mais aussi d'améliorer la rigidité mécanique.

2. Charges particulières inertes.

En plus de leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau.

Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté, la résistance à la rupture...

Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides.

Généralement, l'incorporation des charges minérales dans les résines modifient les propriétés de la manière suivante :

-en augmentation: Viscosité du mélange

Densité

Module d'élasticité

Dureté

Stabilité dimensionnelle

-en diminution : résistance à la traction et à la flexion.

3. Renforts fibreux.

Les fibres de renforcements des matériaux composites proviennent de deux origines :

- les fibres minérales : fibre de verre, de carbone, céramiques,

- les fibres organiques.

Les qualités importantes recherchées lors de l'introduction de fibres dans une matrice sont en premier lieu un module de Young élevé, une résistance à la rupture élevée et tous deux reliés à la légèreté du matériau.

I.3.3. Interface charge/ matrice

Les propriétés d'un composite dépendent non seulement des propriétés des matériaux le constituant (matrice et charge), mais aussi de la qualité de l'interface entre ces deux matériaux (épaisseur, forces interfaciales, mouillabilité du renfort par la matrice, ...).

Le rôle essentiel des zones interfaciales est d'assurer un transfert de charge entre la matrice et le renfort. L'interface se formant au cours du procédé même de l'élaboration du composite, le contrôle de ce procédé est d'importance majeur : contamination des surfaces, phénomènes de diffusion, gradients thermiques... sont autant de paramètres qui influent sur la constitution de l'interface. Cette interface est souvent considérée comme la surface de contact entre la charge et la matrice. Près de l'interface et sur une faible distance, la structure de la matrice peut être différente du cœur. Cette zone, peut être le lieu où se concentrent les défauts : porosité et humidité, couches de réactions chimiques, gradients de composition, modification de texture cristalline. Par conséquent, l'interface peut être considérée comme une zone d'interaction,

Chapitre I : Généralités sur les matériaux composites

dénommée interphase, et non pas une simple surface de contact. Généralement, les charges sont associées à des agents de couplage (ou traitement de surface) pour améliorer la cohésion à l'interface.

L'interphase est la zone où s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers le renfort. De nombreux travaux [17], [18], [19], [20] montrent que l'étude des interfaces est un facteur clé pour comprendre les propriétés des composites. La qualité du matériau dépend de l'adhésion entre la matrice et les charges. Que ces travaux soient de nature expérimentale ou théorique, ils portent sur un grand nombre de paramètres, tels que la géométrie des renforts, le facteur de forme, le traitement de surface, la fraction volumique de renfort,...

II.1.Introduction :

Les charges minérales sont utilisées comme renfort dans des systèmes de résine époxyde. Elles augmentent de façon significative les propriétés mécaniques et électriques ainsi que la conductivité thermique. Les propriétés finales du composite dépendent des caractéristiques intrinsèques de chaque composant, de la quantité, la forme et la taille des charges et de la nature des interfaces. Ces charges minérales ont été choisies par rapport à leurs disponibilités, elles sont très sollicitées comme poudres dans plusieurs domaines scientifiques, d'une part pour améliorer certaines caractéristiques qu'on a déjà citées précédemment ou d'autre part dans le but de réduire le coût des matériaux recherchés. De nombreux travaux ont été consacrés sur l'étude des matériaux composites chargés, Plusieurs types de charges minérales ont été utilisées dans ces travaux pour améliorer certaines caractéristiques de la matrice polymère, Depuis une vingtaine d'années, il est admis que les silices contribuent à améliorer certaines propriétés des polymères [16].prothèse

Haifeng Wang [2] a étudié le rôle de la poudre de verre dans le renforcement des propriétés de la résine époxyde.

Plus récemment IRIKTI [1] a été consacré à l'étude d'un matériau composite à base d'une résine époxy chargée de différentes poudres minérales (calcin, la pouzzolane, les carbonates de calcium et le sable).

Dans notre travail on s'intéresse à l'utilisation de kaolin et métakaolin comme charge minérale.

II.2.Kaolin :

Son nom est dérivé du nom d'une ville chinoise Kao-ling par comparaison avec les matières premières de cette région de chine, employées pour la fabrication de la porcelaine. C'est l'une des matières premières les plus répandues dans le monde. Elle s'utilise en premier lieu dans les céramiques comme elle est la source principale pour la fabrication de la plupart des matériaux réfractaires. Le garnissage des fours est une autre application du kaolin à cause de sa température relativement élevée [21].

II.2.1. Propriétés du kaolin :

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau II.04.

Tableau II.1. Propriétés générales du kaolin [22,23,24]

Propriétés	valeur
Masse volumique (g/cm ³)	2,60 – 2,63
Dureté (mohs)	2 - 2,5
Coefficient de dilatation linéaire (20 – 700°C)	5 - 7.10 ⁻³
Conductivité thermique (cal/cm.s.°C)	4 – 5.10 ⁻³
Température d'utilisation (°C)	1400
Résistance de flexion (Kg/cm ²)	50 - 210

II.2.2. Composition chimique :

La formule chimique du kaolin est (Al₂O₃ 2SiO₂.2H₂O) ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes: 36.53% d'Al₂O₃, 46.50% de SiO₂ et 13.95% de H₂O ; sa masse molaire est de 258 g.

Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, et qui est rare dans la nature.

II.2.3. Structure cristalline

La kaolinite se trouve dans la nature sous forme de feuillets constitués par l'association d'une couche octaédrique Al à une couche hexagonale de tétraèdre de Si. Les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxydes (OH⁻).

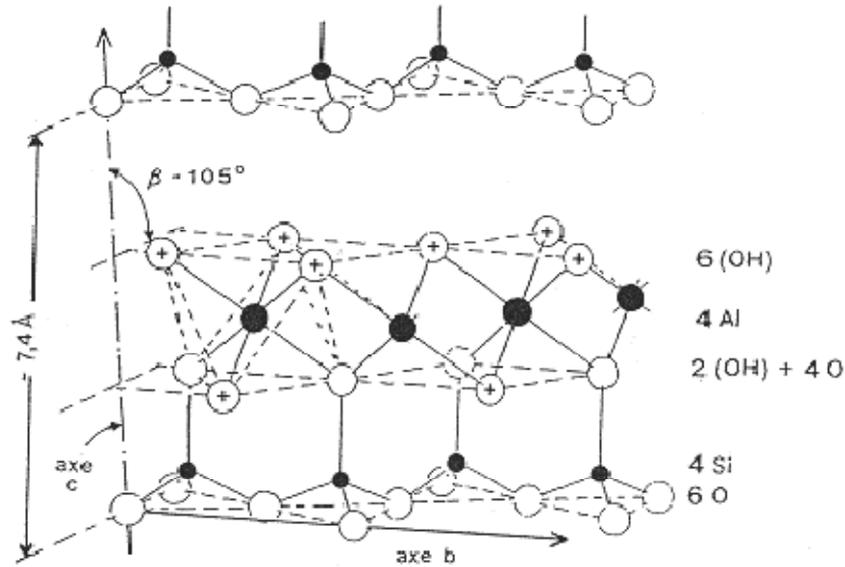


Figure II.1. Structure cristalline de la kaolinite $((OH)_8Al_4Si_4O_{10})$ [25]

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, O. LIETARD a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure11). On note différents types de liaisons :

- des liaisons Si-O et Si-OH
- des liaisons Al-O et Al-OH

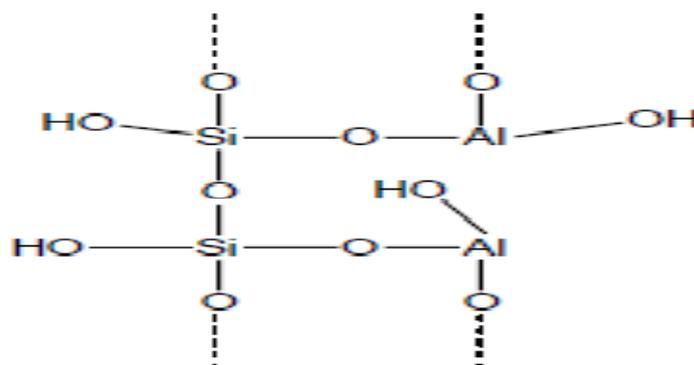


Figure II.2. Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite [27]

II.2.4. Transformation thermique de la kaolinite :

Un des moyens les plus utilisés pour détecter les transformations thermiques d'un matériau est l'analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant (figure II.3).

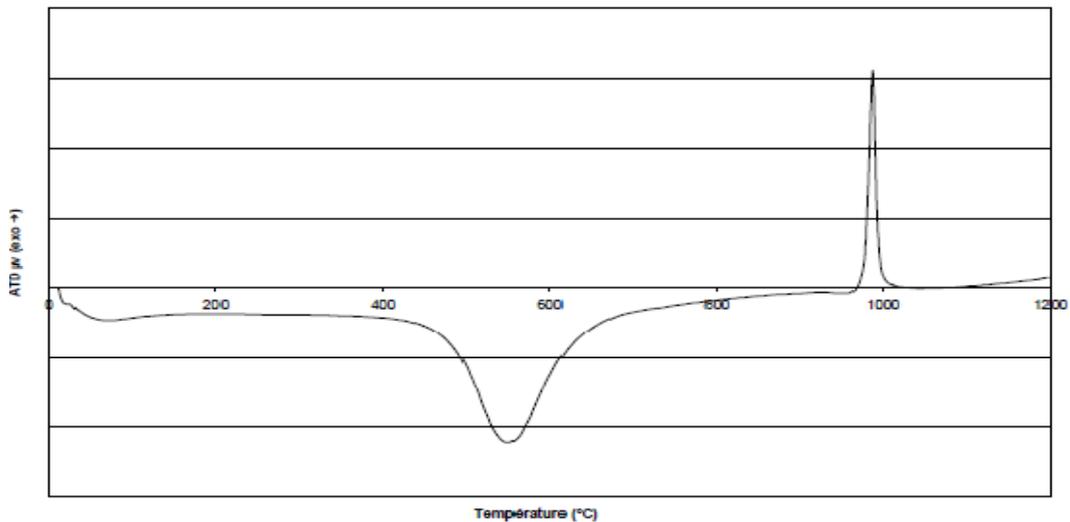


Figure II.3. ATD Kaolinite

La courbe d'ATD d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes :

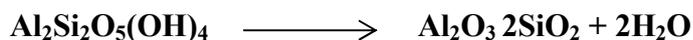
- **la déshydratation** (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C)

Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau lié physiquement dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

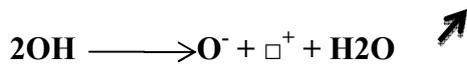
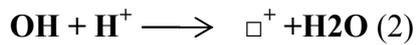
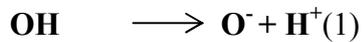
- **la déshydroxylation** (pic endothermique de grande amplitude vers 500°C)

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite [27],[28], [29]. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales.

La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes. La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale. Le mécanisme de la première étape peut se schématiser ainsi :



Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en proton et en ion oxygène, ensuite le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Certains auteurs pensent qu'elle se déroule à partir de deux hydroxyles adjacents. La réaction est dite homogène, les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent au travers du réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule. Après dissociation du proton, l'anion O⁻ attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène. H.V.W. TAYLOR (1962) [30] propose un mécanisme suivant lequel les réactions (1) et (2) se déroulent dans des régions différentes de la particule. La déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyles éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau, à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un site « libre ». Ensuite l'anion O⁻ attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction. La deuxième étape est l'élimination de l'eau formée lors de l'étape précédente, par diffusion au sein des particules. Cette étape peut constituer le processus limitant la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent et la structure s'effondre réduisant ainsi les distances entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre leur évacuation par éclatement des particules ou en rompant quelques liaisons chimiques. La diffusion devient alors le phénomène mineur de la réaction de déshydroxylation. Il peut en résulter un décalage temporel entre la transformation structurale et l'élimination des molécules d'eau. Ces mécanismes sont légèrement différents lors d'une déshydroxylation en calcination flash. Les particules subissent une montée en température très rapide et une température très élevée, ce

qui conduit à former rapidement une très haute pression de vapeur après formation des premières molécules d'eau, dans la structure cristalline. Il se crée, à l'intérieur de la particule une perturbation structurale énorme ce qui rend la déshydroxylation plus facile. La structure chimique éclate, et les molécules d'eau quittent rapidement le réseau cristallin.

- **la recristallisation** (pic exothermique vers 1200°C)

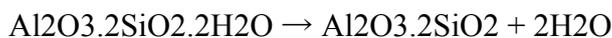
La métakaolinite subit un réarrangement structural : elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 2SiO_2 .

II.3.Métakaolin

II.3.1. Définition et obtention des métakaolins

Le métakaolin est un produit connu depuis plusieurs années et fabriqué un peu partout à travers le monde : France, Canada, Etats-Unis, Brésil, Chine, etc. Il résulte de la calcination d'une argile, la kaolinite, à des températures comprises entre 500°C et 800°C, suivant le degré d'ordre du matériau initial. La calcination entraîne une réaction de déshydroxylation du matériau, avec une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une nature amorphe du matériau,

Le métakaolin (MK) est une argile (kaolinite) calcinée dont la production génère de faibles quantités de CO₂. Il est obtenu par calcination d'argile kaolinite (silicate d'alumine hydraté) à des températures comprises entre 600 et 900°C, la température de calcination dépend du degré de pureté en kaolin utilisé. La réaction de calcination s'effectue selon l'équation ci-dessous :



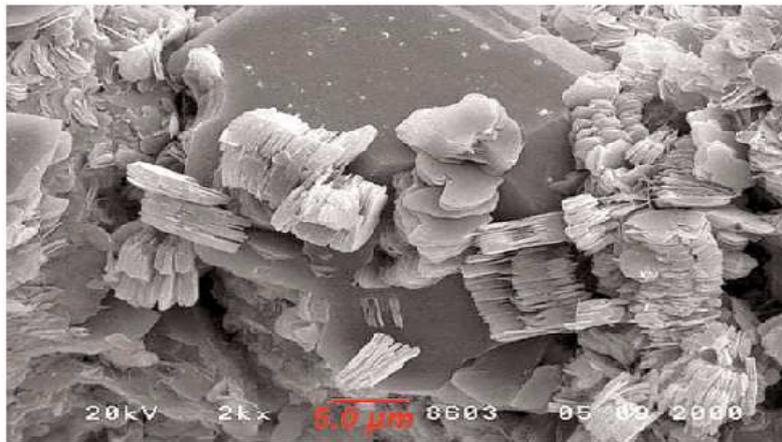


Figure II.4. Image du Métakaolin prise par MEB [47]

II.3.2. Structure chimique

Les métakaolins, obtenus après conversion du kaolin vers 580°C, présentent une structure cristalline différente de celui-ci. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite [31]. Certains auteurs se sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et d'autres ont proposé des modèles de structure. G.W. BRINDLEY et al ont suggéré une structure (*figure II.5*) à partir de leur observation en diffraction aux rayons X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.[27]

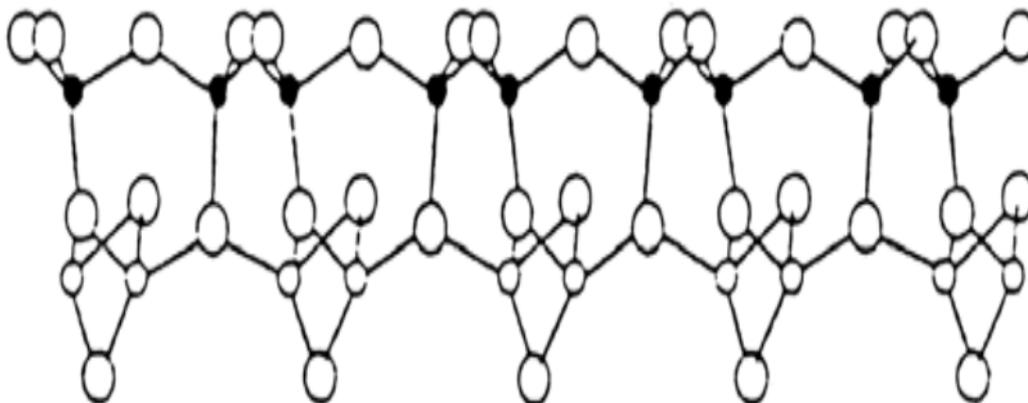


Figure II.5. Structure de Brindley et Nakahira

Grâce à la spectroscopie RMN-MAS (Magic-Angle-Spinning), on peut suivre l'évolution des structures cristallines de la kaolinite ainsi que le développement des réactions chimiques en quantifiant les différences d'intensités des résonances spécifiques des noyaux et la quantité des différentes populations d'espèces chimiques. Toutes ces informations sont utilisées dans le but d'obtenir une compréhension des transformations minéralogiques pouvant avoir lieu dans les structures chimiques soumises à différents types de traitement comme par exemple la calcination.

II.3.3. Composition chimique des métakaolins

Les métakaolins contiennent principalement de l'oxyde de silicium, et de l'oxyde d'aluminium (>90%), avec un rapport massique moyen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2$. Les autres éléments qui composent les 10% restants sont les plus souvent des oxydes de fer, de titane, de potassium, de sodium ... La composition chimique du métakaolin présente une grande importance car elle a une influence sur la réactivité des métakaolins. Des exemples de compositions chimiques de métakaolins tirés de la littérature sont présentés dans le Tableau N°05 :

Tableau II.2. Exemples de compositions chimiques de métakaolin [32]

Composition	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Ti ₂ O ₂ (%)
Khatib et al 1996 [33]	52,1	41,0	4,3					
POON et al 2001 [34]	53,2	43,9	0,4	0,02	0,05	0,2		1,7
Staquet et al 2004 [35]	55,0	40,0	0,6	<0,1		1,6	1,6	
Batis et al [36]	65,9	22,6	0,9	0,4	0,02			
	47,8	38,2	1,3	0,03	0,04			

II.4. Dispersion de la charge dans le polymère

La dispersion des particules dans une matrice polymère est gouvernée par plusieurs facteurs : les interactions chimiques entre la matrice et la charge, l'infiltration de la matrice dans l'agglomérat, la cohésion de l'agglomérat, la morphologie et la taille des particules et la viscosité de la matrice.

La figure II.6 représente les différents états morphologiques sous lesquelles une charge peut se présenter dans une matrice polymère. La dispersion consiste à la réduction de la quantité d'agglomérats, pour obtenir des agrégats et des particules élémentaires au sein de la matrice. La distribution consiste en une répartition homogène des particules, agglomérats ou agrégats, dans la matrice. Disperser est mécaniquement plus difficile que distribuer, puisque il faut casser les liaisons qui maintiennent les agrégats unis en agglomérats. Dans un système parfaitement distribué et dispersé, les propriétés sont homogènes et la perte des propriétés mécaniques est réduite[37].

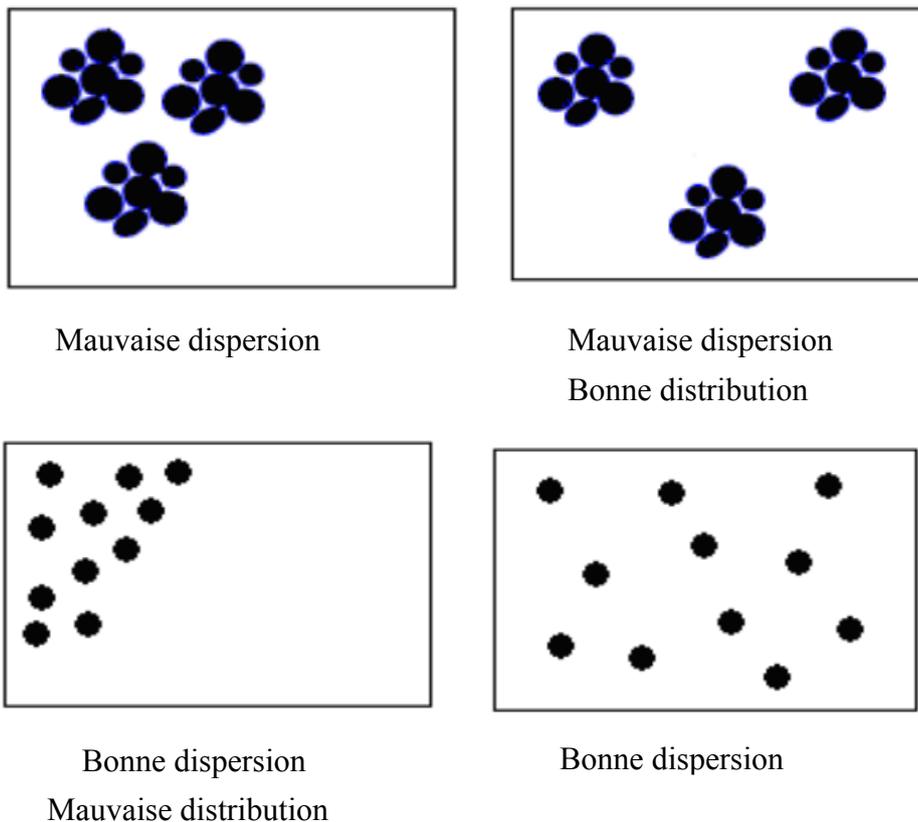


Figure II.6. Schéma des différents états de dispersion et distribution.

La dispersion de charges a été étudiée d'un point de vue fondamental, avec l'étude de la dispersion d'un agglomérat individuel de charge et d'un point de vue pratique avec l'étude de la dispersion de charges à des concentrations qui sont celles nécessaires pour apporter des propriétés intéressantes aux composites. Par exemple, Collin[38] étudie le mécanisme élémentaire de dispersion de noir de carbone dans des élastomères et par la suite, analyse la dispersion de noir de carbone en milieu concentré.

II.5. Propriétés des matériaux composites chargés

II.5.1. Effet de charge sur le retrait

Notons que la présence de charges dans le matériau peut contribuer à diminuer le retrait de la résine. H. M. Le Huy, a démontré que la présence de la charge ne modifie pas le mode de réticulation (pas d'influence sensible sur la Tg mais réduit le coefficient de dilatation et le retrait au moulage. [39]

II.5.2. Propriétés mécaniques

Le rôle de renfort dans les matrices polymères est bien connu et a été largement étudié.

D'une manière générale, l'incorporation de charges micrométriques, conduit à une augmentation du module élastique du matériau au détriment de l'allongement à la rupture.

Dans l'étude menée par Pierre BARDONNET [7], la silice, dosée de 60 à 65 % en masse de mélange chargé, augmente de 10 à 15 % la résistance en traction, de 60 à 70 % la résistance en compression, et de 20 à 30 % la résistance en flexion. Par contre, la résistance au choc est deux à trois fois moins bonne.

Ainsi, *Cho et al [40]* ont étudiés l'effet de la taille des particules de carbonate de calcium sur les propriétés mécaniques. L'addition de micro-charges de CaCO₃ (taille d'environ 5 μ m) entraîne une augmentation du module élastique et une diminution de la contrainte à la rupture et de la résistance au choc.

IRIKTI a montré une importante amélioration des propriétés mécaniques des composites par apport à la résine non chargée, avec une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte seuil et une diminution très importante de l'allongement à la rupture. Soit plus de 254% du gain en module d'élasticité en traction pour le composite chargé par la pouzzolane et le carbonate de calcium. [1]

Une des caractéristiques des mélanges polymères/argiles est de présenter un bon compromis entre propriétés mécaniques et ténacité.

A. Élasticité

Le module d'Young E est caractéristique de la rigidification de la matrice. Une amélioration est observable quelle que soit la méthode utilisée lors de la polymérisation in situ.

Les résultats de DRX indiquent que l'augmentation du module est autant plus importante que l'exfoliation est réalisée. Soit une exfoliation complète, l'augmentation du module est d'environ 100 % alors que, dans le cas du système présentant une exfoliation partielle, l'augmentation n'est plus que de 50 % environ. L'augmentation du module est constante et importante jusqu'à un taux de charge de 10 % en masse ; au-delà, l'augmentation devient nettement négligeable.

B. Propriétés viscoélastiques

L'étude par analyse mécanique dynamique permet d'avoir accès à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et également d'étudier les mobilités moléculaires à travers, notamment, l'évolution de la relaxation principale T_a associée à la transition vitreuse (T_g).

C. Plasticité et rupture

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure, pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse. Dans le cas d'une matrice de polyamide 6, une élévation de la contrainte à la rupture peut être observée. Les fortes interactions existantes entre le polymère et la montmorillonite en sont l'origine. En revanche, pour le polypropylène, apolaire donc à interactions non favorables avec l'argile, l'augmentation est souvent négligeable. La déformation des nano composites à matrices thermoplastiques est majoritairement cavitationnelle comme l'attestent les mesures de variation de volume en cours d'essai de traction et les observations par MET. Cette exaltation d'une plasticité à échelle nanoscopique offre la possibilité d'optimiser le rapport propriétés mécaniques et ténacité.

Cependant, en présence d'agrégats, le glissement des feuillets d'argile limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques. Ce dernier point souligne une fois de plus

que le contrôle de l'élaboration et des conditions de mise en œuvre constitue les points critiques du développement des nano composites.

II.5.3. Morphologie des matériaux composites

Pour visualiser la morphologie des matériaux composites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction aux rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des charges au sein de la matrice polymère.

L'incorporation des charges minérales dans des matrices polymères peuvent avoir une influence sur les caractéristiques thermique et cristalline du polymère. Or ces caractéristiques peuvent jouer un rôle déterminant sur les propriétés finales du matériau.

II.5.3.1. Effet sur la température de transition vitreuse du polymère

L'ajout de particules rigides au sein de la matrice peut limiter les mouvements des chaînes du polymère, surtout si l'interaction charges/matrice est forte, et par conséquent entrainer une augmentation de la température de transition vitreuse.

L'état de dispersion des charges dans la matrice polymère affecte également la température de transition vitreuse. Le traitement de surface contribue à l'augmentation de l'adhésion charge/matrice, ainsi qu'à une bonne dispersion des charges dans le polymère, ce qui conduit, là encore selon les auteurs, à un confinement des chaînes polymères et à la diminution de leur mobilité.

II.5.3.2. Effet sur la cristallinité du matériau

Beaucoup d'études ont montré que l'ajout des charges minérales dans une matrice polymère pouvait jouer le rôle des agents nucleants. Par exemple l'incorporation de carbonate de calcium peut influencer le taux de cristallinité du polymère, la vitesse de cristallisation, le type de phase cristalline du polymère ou encore la taille des cristaux formés.

II.6. Propriétés thermiques

L'effet de l'incorporation de charges minérales sur la tenue thermique d'un composite dépend de la matrice polymère utilisée. Dans certains polymères, l'ajout de la charge minérale entraîne une augmentation de la stabilité thermique. Par exemple, IRIKTI [1] montre par les analyses de perte en masses et thermogravimétriques, que la température de première dégradation de la résine époxy est similaire à celle des composites chargés, jusqu'à la température de 400°C, la dégradation s'accélère pour la résine époxy seule et ralentisse pour les échantillons chargés. Le gradient de dégradation augmente en fonction de la température jusqu'à la décarbonatation totale des échantillons. De plus, ces analyses montrent que la charge fait une barrière à la température.

L'amélioration de la stabilité thermique de nano composites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein [41] dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse). Cette étude montre que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. Des analyses thermogravimétriques sur une large gamme de systèmes nano composites à faible taux de charge ont confirmé ces observations.

En particulier, Burnside et Giannelis [42] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, pour lequel 10 % en masse de montmorillonite modifiée sont exfoliés. L'analyse thermogravimétrique montre une température de décomposition 140 °C plus élevée que pour le PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition, elle-même pouvant s'expliquer par une amélioration des propriétés barrière aux gaz liée à la présence de l'argile sous forme exfoliée.

La comparaison par analyse thermogravimétrique de polyamides aliphatiques nano composites [43] avec le micro composite correspondant (système immiscible à une échelle micrométrique indique qu'aucune amélioration de la stabilité thermique n'est observée dans ce dernier cas. Cela confirme que la dispersion est le point critique pour l'amélioration de la stabilité thermique. En particulier, les systèmes exfoliés présentent la meilleure efficacité. Pour des polystyrènes nano composites, Doh et Cho [44] ont montré clairement qu'il existe une forte augmentation de la température de décomposition thermique et ce dès les taux de charges faibles (environ 0,3 % en masse) suivie d'une stabilisation rapide. En comparaison, le

micro composite élaboré en utilisant la montmorillonite non modifiée ne présente aucune amélioration. Cependant, l'état de dispersion ne semble pas être le seul facteur important dans la stabilisation thermique, comme cela est montré par les résultats très différents obtenus suivant le type de matrice.

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

III.1 Caractérisation des différentes matières utilisées

Dans ce chapitre on s'intéresse à la préparation et la caractérisation de la résine époxyde ainsi que les charges minérales utilisées (kaolin, métakaolin) pour la synthèse des composites.

III.1.1. Caractérisation de la matrice

La matrice est composée de deux éléments, l'élément A qui est la résine, et l'élément B appelé durcisseur, ce dernier a pour rôle de former un réseau tridimensionnel. Souvent on ajoute des adjuvants supplémentaires dont les plus importants sont les charges.

Dans notre travail, la MEDAPOXY 812INJ, de l'entreprise Granitex est utilisée, c'est un produit performant qui possède de nombreuses qualités (bonne tenue mécanique, bonne tenue aux agents chimiques, faible reprise d'humidité, excellente adhérence, faible retrait, bonne mouillabilité des renforts, faible viscosité). Elles entrent dans un très grand nombre d'applications dont certaines sont d'un niveau de technologie élevé. Le rapport massique (R_m) entre le monomère et le durcisseur est donné par le fournisseur (Granitex), pour la résine 812INJ $R_m = 2$.

Tableau III.1. Caractéristiques de la résine MEDAPOXY 812INJ selon la fiche technique du fournisseur.

Rapport massique	Caractéristiques	
Monomère : 1Kg Durcisseur : 0,5Kg	Densité (ISO758)	1,1± 0,1
	Durée pratique d'utilisation (NFP18 810)	30 mn à 20 °C
	Résistance à la compression (NA 427)	>70Mpa
	Résistance à la flexion (NA 234)	>57Mpa

III.1.2. Caractérisation des charges minérales :

Dans cette étude, les charges utilisées sont le kaolin et le métakaolin, Ces poudres sont broyées dans un broyeur à boulets d'une façon à avoir trois fractions granulométriques différentes pour les deux types de charge.



Figure III.1. La photo de broyeur à boulets

III.1.2.1. Le kaolin :

La charge utilisée dans cette étude est le kaolin de Tamazert (gisement de Tamazert à proximité de MILA dans l'est algérien, 200KM à l'est de Constantine). Cette charge est préalablement traitée en usine.

Le kaolin est composé des cristaux qui ont une forme feuilletée. Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples.

Plusieurs techniques d'analyse ont été exploitées pour caractériser le kaolin utilisé.

III.1.2.1.1. Granulométrie :

La granulométrie joue un rôle primordial dans les propriétés mécaniques et esthétiques des résines composites et c'est la base des différentes classifications de celles-ci, en effet les classifications les plus couramment admises sont basées sur la forme et la taille des particules.

L'analyse granulométrique de kaolin est effectuée à l'UR-MPE sur l'appareil de granulométrie laser de type MASTERSIZER 2000 ; les résultats des trois fractions sont donnés par les courbes suivantes.

a- Distribution granulométrique de la charge K3

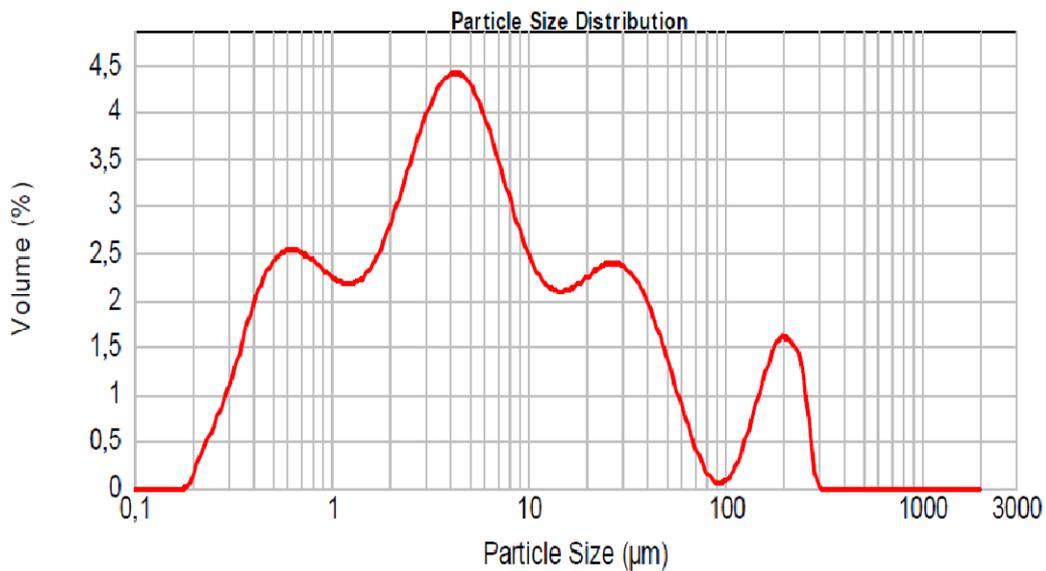


Figure III.2. Distribution granulométrique de charges de K3

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge K3 est comprise 0,1 µm et 200µm.

b- Distribution granulométrique de la charge K8 :

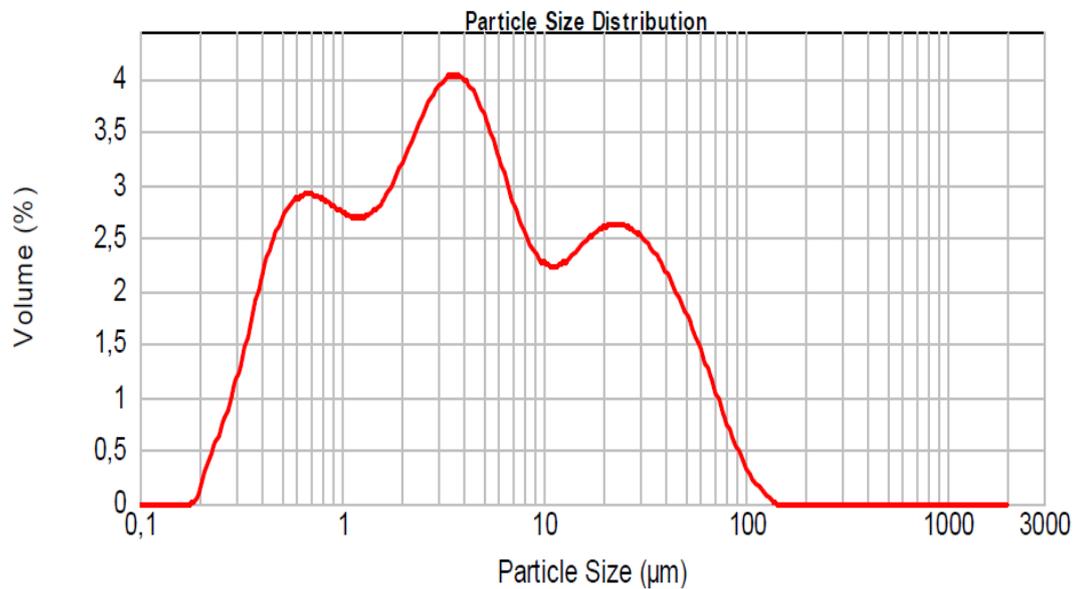


Figure III.3. Distribution granulométrique de charges K8

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge K8 est comprise 0,1 μm et 100 μm .

c- Distribution granulométrique de la charge K12 :

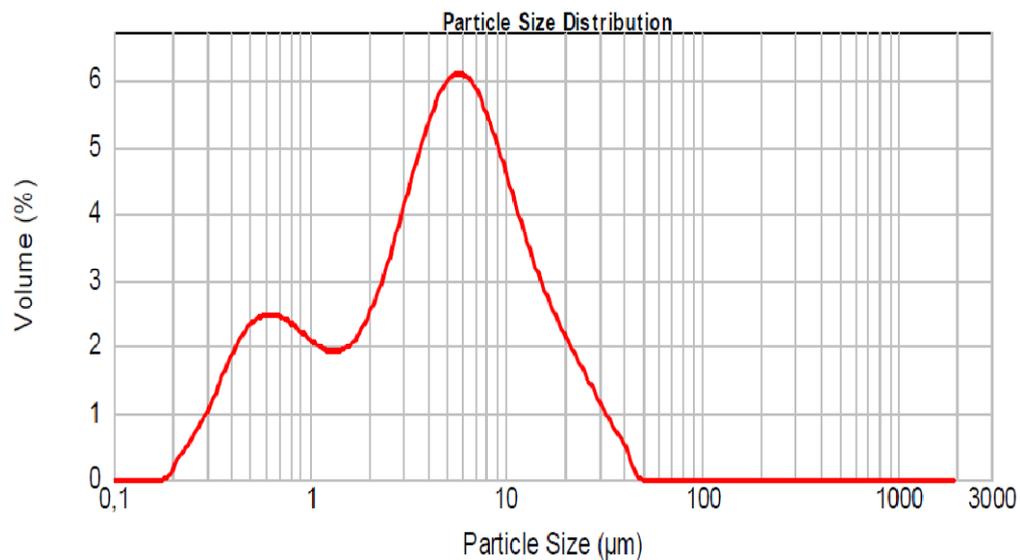


Figure III.4. Distribution granulométrique de charges K12

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge K12 est comprise 0,1 μm et 60 μm .

III.1.2.1.2. Composition chimique du kaolin de TAMAZERT :

Les résultats de la composition chimique du kaolin, déterminés par la fluorescence X, sont regroupés dans le tableau N°III.2 :

Tableau III.2. La composition chimique du kaolin

Les oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Mn ₂ O	P ₂ O ₅
Kaolin	56,07	25,36	3,546	1,77	0,441	0,48	0,17	0,116	0,013	0,059

P.A.F = 11,86.

Notre kaolin présente une perte au feu de 11,86% due à la présence d'impuretés.

III.1.2.1.3. Composition minéralogique par DRX :

L'analyse a été réalisée au niveau de l'URM-PE à l'aide d'un diffractomètre.

Le diffractogramme reporté sur la Figure.III.5 permet d'identifier trois phases cristallines, la kaolinite, le quartz et l'illite.

Légende

K : kaolinite

Q : quartz

I : illite

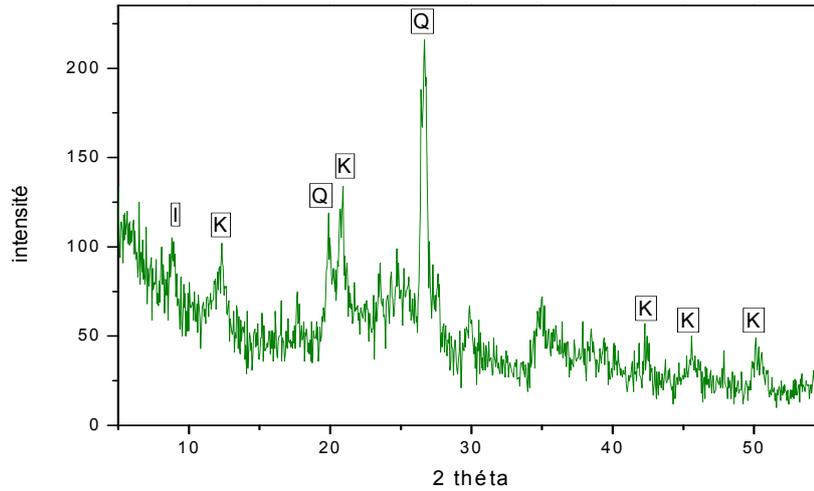


Figure III.5. La composition minéralogique du kaolin.

II.1.2.1.4. Analyse thermique par DSC :

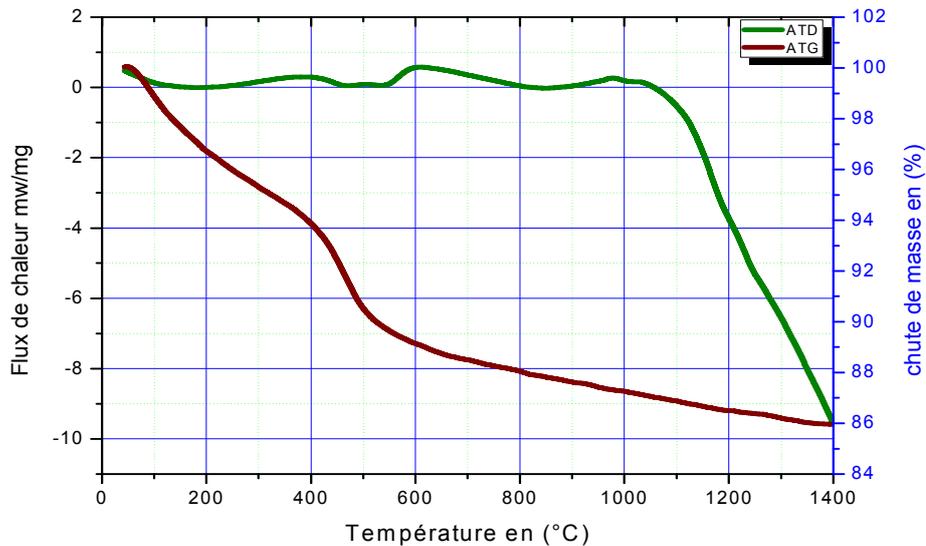


Figure III.6. Courbe ATD, ATG du kaolin.

La courbe thermique du kaolin présente un premier pic endothermique correspondant au départ de l'eau liée physiquement suivit d'un deuxième phénomène endothermique à 471°C correspondant au départ des hydroxyles de constitution (formation du metakaolin). Le phénomène exothermique situé vers 975°C correspond à la formation de la phase spinelle.

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

La courbe thermogravimétrique du kaolin présente trois pertes de poids : L'une à basse température ($T=180\text{ °C}$) correspond au départ de l'eau hygroscopique, elle est de l'ordre de 5.43%, et la deuxième de 4,93% entre 350 et 450°C correspondant à la déshydroxylation du kaolin, et la troisième entre 450 et 1400°C, elle est d'ordre de 3,75% correspond à la formation de spinelle.

III.1.2.2. Métakaolin :

Les métakaolins sont obtenus par calcination d'argile kaolinique (silicate d'alumine hydraté) à des températures comprises entre (500 et 550°C) pendant 5h. La calcination entraîne la déshydroxylation et une destruction de la structure cristalline initiale de la kaolinite. La durée de traitement thermique utilisée est de cinq heures.

Durant cette cuisson, il y a formation de métakaolin et dégagement de molécules d'eau sous forme gazeuse selon la réaction suivante :



III.1.2.2.1. Granulométrie :

Comme le kaolin, on a choisi trois fractions granulométriques différentes qui sont obtenues par un broyage de métakaolin dans un broyeur à boulets (on jouant sur la durée du broyage).

L'analyse granulométrique du métakaolin est toujours effectuée à l'UR-MPE sur l'appareil de granulométrie laser de type MASTERSIZER 2000 ; les résultats des trois fractions sont donnés par les courbes suivantes.

a. Distribution granulométrique de la charge MK1:

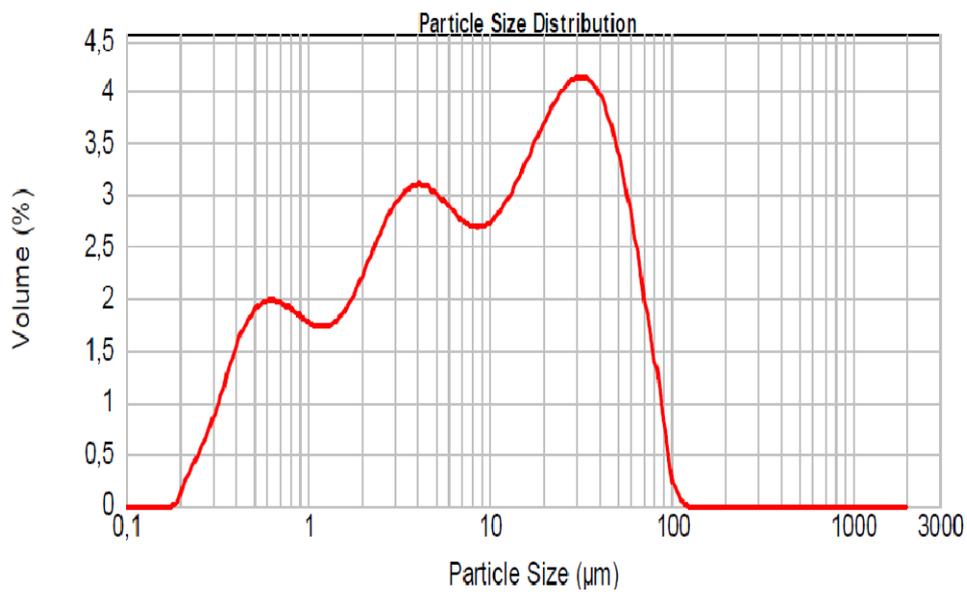


Figure III.7. Distribution granulométrique de charges MK1.

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge MK1 est comprise 0,1 μm et 100 μm .

b. Distribution granulométrique de la charge MK2:

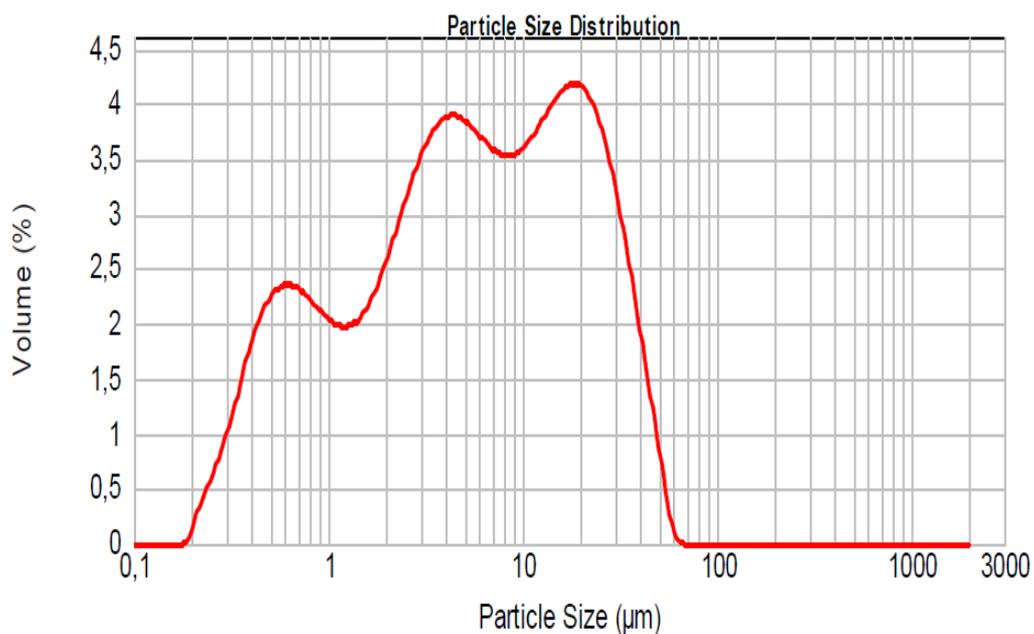


Figure III.8. Distribution granulométrique de charges MK2.

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge MK2 est comprise 0,1 μm et 60 μm .

c. Distribution granulométrique de la charge MK3

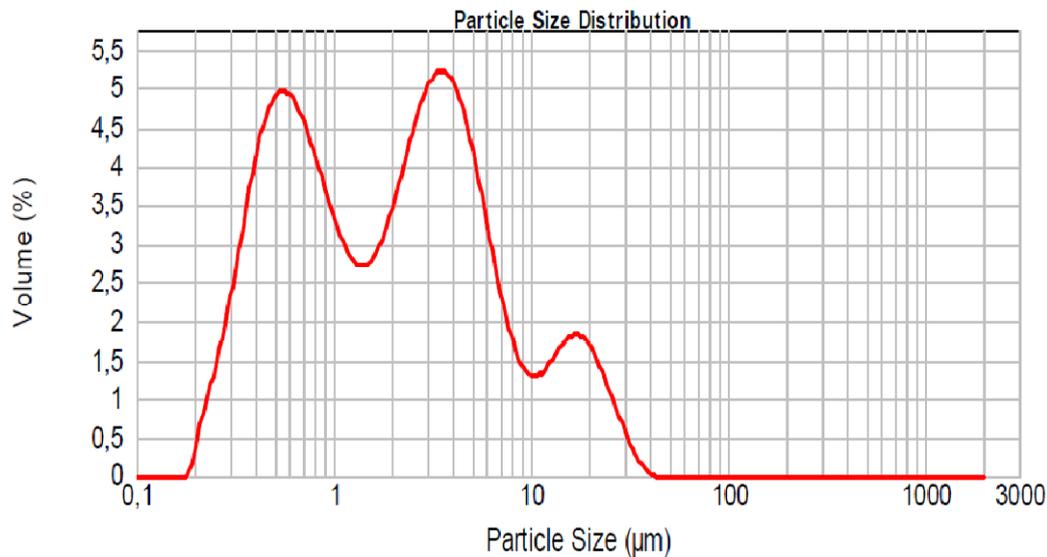


Figure III.9. Distribution granulométrique de charges MK3

La courbe granulométrique montre que la distribution granulométrique des particules de la charge MK3 est comprise 0,1 μm et 40 μm .

III.1.2.2.2. Composition chimique du métakaolin :

Les résultats de la composition chimique du métakaolin, déterminés par la fluorescence X, sont regroupés dans le tableau

Tableau III.3. La composition chimique du Métakaolin

Les oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Mn ₂ O	P ₂ O ₅
Métakaolin	57,17	31,76	4,456	1,82	0,449	0,48	0,34	0,096	0,07	0,079

III.1.2.2.3. Composition minéralogique par DRX

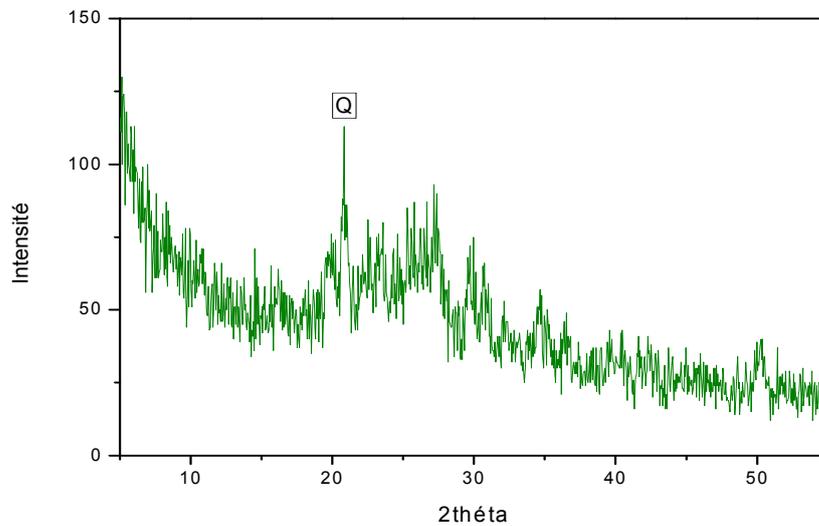


Figure III.10. La composition minéralogique du kaolin.

Le métakaolin présente une phase cristalline due à une sous cuisson du kaolin (kaolin non transformé).

Légende :

Q : quartz.

III.1.2.2.4. Analyse thermique par DSC :

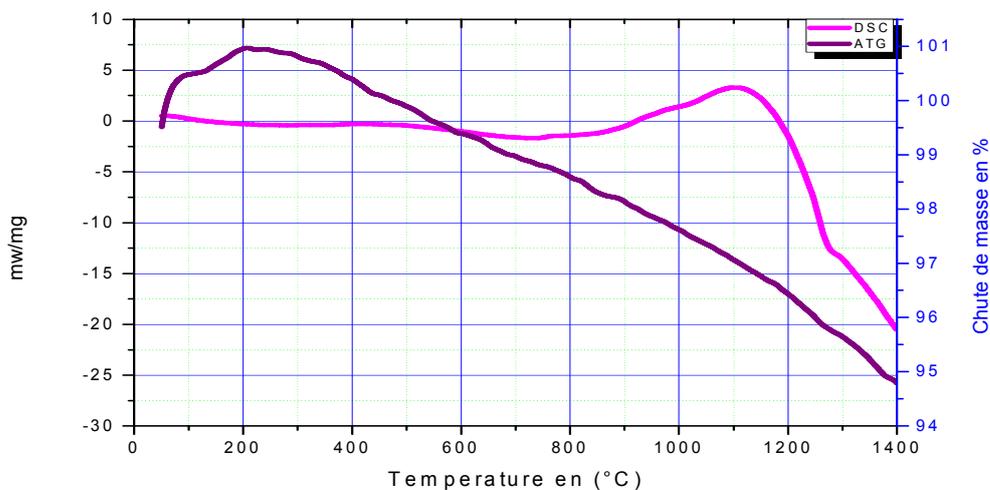


Figure III.11. Courbe ATD, ATG du kaolin.

Chapitre III : Caractérisation des différentes matières utilisées

La courbe ATD présente un pic exothermique de la cristallisation du métakaolin (la formation de spinelle), la courbe thermogravimétrique présente une perte de poids entre 400 et 1400°C, elle est de l'ordre de 5,75%.

IV.1.Synthèse des matériaux composites

La synthèse des composites est fait par le mélange de la résine époxy inject 812 et des différentes charges utilisées (Kaolin et Metakaolin) avec différentes fractions granulométriques.

IV.1.1. Préparation des échantillons :

Les échantillons sont préparés selon le rapport massique entre le monomère et le durcisseur ($R_m=2$) qui est donné par le fournisseur (Granitex), on prend 100% de la résine inject avec 50% de durcisseur plus un taux de charge qui est mesuré par rapport au pourcentage massique de la résine, cette charge est séché dans un étuve à 80°C. D'abord on mélange la résine avec la charge pendant 15 minute dans un bain ultrasonore afin d'avoir une bonne dispersion et une bonne distribution de la charge.

Le durcisseur est ensuite incorporé au mélange et agité pendant 15 minutes toujours dans le bain ultrasonore dans le but d'élimination les bulles formées lors de la phase de mélangeage.

IV.2.Caractérisation du matériau composite :

IV.2.1. Détermination de la masse volumique

La masse volumique réelle est déterminée suivant la méthode de la balance hydrostatique, selon la norme NF T 51-561 ; cette méthode, basée sur le principe d'Archimède, est plus précise qu'un simple rapport masse sur volume. Les masses volumiques des échantillons sont déterminées sur une moyenne de deux échantillons, par double pesée à 22°C. On utilise la formule suivante :

$$\rho = \frac{\rho_e \times m_r}{m_r - (m_f - m_p)}$$

Avec :

ρ , ρ_e : En g/cm³, sont respectivement la masse volumique de l'échantillon et du liquide d'immersion. Comme liquide d'immersion, on utilise l'eau à 22 °C dont $\rho_e \approx 1 \text{ g/cm}^3$.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

m_r , m_f , m_p : sont respectivement la masse de l'échantillon à l'air libre, la masse de l'ensemble port-éprouvette et éprouvette dans le liquide d'immersion, et la masse du porte-éprouvette dans le liquide d'immersion. La balance utilisée est une balance analytique équipée des dispositifs de mesure et d'un logiciel qui permet de donner directement la masse volumique de l'échantillon, en introduisant les valeurs massiques à l'air libre et sous l'eau.



Figure IV.1. Photo du dispositif de mesure.

Les résultats trouvés expérimentalement sont présentés dans les tableaux suivants pour les différents types d'échantillon :

IV.2.1.1. Valeurs de densité des résines chargées par le kaolin :

Tableau IV.1. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par K3 :

Taux de charge (%)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
P	1,1254	1,1347	1,1363	1,1504	1,1535	1,1656	1,1718	1,1768	1,1840	1,1898
	1,1230	1,1324	1,1303	1,1471	1,1545	1,1652	1,1732	1,1808	1,1888	1,1933
P_m	1,1242	1,1335	1,1348	1,1487	1,1540	1,1654	1,1725	1,1788	1,1860	1,1915

Tableau IV.2. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par K8 :

Taux de la charge	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
P	1,1299	1,1331	1,1419	1,1548	1,1591	1,1654	1,1763	1,1800	1,1784	1,1871
	1,1294	1,1363	1,1498	1,1498	1,1551	1,1633	1,1741	1,1796	1,1804	1,1959
P_m	1,1296	1,1362	1,1458	1,1523	1,1571	1,16335	1,1751	1,1798	1,1834	1,1883

Tableau IV.3. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par K12 :

Taux de charge	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
P	1,1184	1,1213	1,1348	1,1450	1,1530	1,1623	1,1656	1,1730	1,1741	1,1841	1,1984
	1,1188	1,1333	1,1265	1,1453	1,1533	1,1595	1,1651	1,1732	1,1833	1,1894	1,1931
P_m	1,1186	1,1273	1,13065	1,14515	1,15315	1,1609	1,16535	1,1731	1,1787	1,18675	1,19395

IV.2.1.2. Valeurs de densité des résines chargées par le metakaolin :

Tableau IV.4. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par MK1 :

Taux de charge	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
P	1,1280	1,1337	1,1421	1,1457	1,1471	1,1597	1,1676	1,1806	1,1881	1,1932
	1,1186	1,1316	1,1389	1,1444	1,1481	1,1589	1,1719	1,1734	1,1888	1,1936
P_m	1,1233	1,1363	1,1405	1,14505	1,1476	1,1593	1,16975	1,1770	1,18845	1,1934

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

Tableau IV.5. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par MK2 :

<i>Taux de charge</i>	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
<i>P</i>	1,1183	1,1276	1,1355	1,1400	1,1566	1,1554	1,1640	1,1723	1,1826	1,1850
	1,1185	1,1260	1,1356	1,1408	1,1490	1,1579	1,1624	1,1700	1,1833	1,1856
<i>P_m</i>	1,1184	1,1268	1,13555	1,1404	1,1528	1,15665	1,1632	1,17115	1,18295	1,1853

Tableau IV.6. Résultats des masses volumiques obtenus pour la résine chargée par MK3 :

<i>Taux de charge</i>	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
<i>P</i>	1,1174	1,1250	1,1367	1,1405	1,1428	1,1564	1,1659	1,1745	1,1870	1,1894
	1,1153	1,1270	1,1398	1,1423	1,1445	1,1590	1,1715	1,1744	1,1876	1,1882
<i>P_m</i>	1,11635	1,1260	1,13825	1,1414	1,14365	1,1577	1,1688	1,17445	1,1873	1,1888

L'incorporation du kaolin et du métakaolin dans la résine augmente la densité de cette dernière, et on remarque que la densité augmente avec l'augmentation du taux de charge.

IV.2.2. Caractérisation mécanique :

Les propriétés mécaniques des matériaux composites sont des propriétés pour lesquelles il existe le plus grand nombre de travaux en vue d'une amélioration. Dans notre étude, l'élaboration des nouveaux composites à base des différentes charges et différentes fractions granulométriques pour chaque type de charge avec une variation de taux de charge, nous permis de montrer le rôle qui jouent ces charges et effet de leur taille ainsi leur taux dans l'amélioration des contraintes mécaniques et la diminution remarquable de l'allongement.

IV.2.2.1. Essai de traction :

Les essais de traction sont effectués sur une machine universelle de type Zwick/Roll munie d'un capteur de force de 10 KN et d'un extensomètre, Une vitesse de charge de 2 mm/min est appliquée. Ces essais ont été réalisés à la température ambiante.

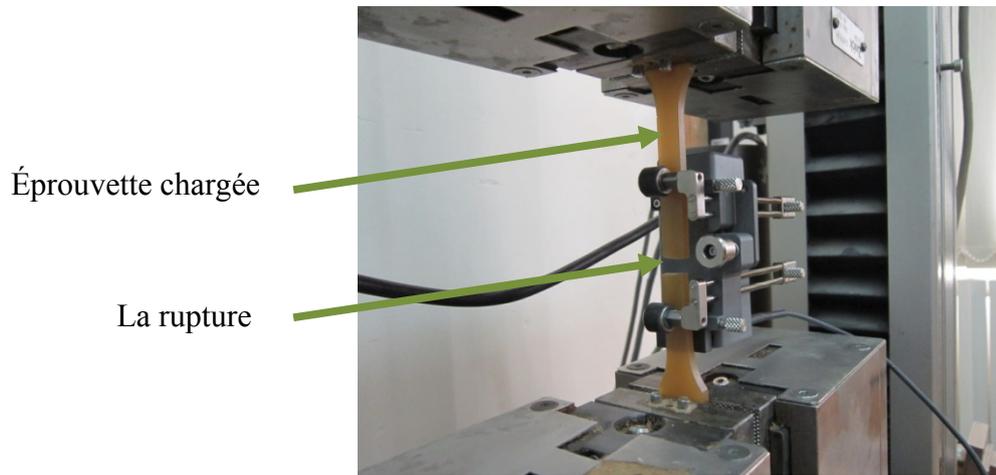


Figure IV.2. Essai de traction.

IV.2.1.1. Géométrie des éprouvettes :

Les éprouvettes sont réalisées en forme d'haltère conformément à la norme NF EN ISO 527-4 type B. Les échantillons sont préparés dans des moules en aluminium.



Figure IV.3. Photo des éprouvettes aluminium



Figure IV.4. Photo de moule en

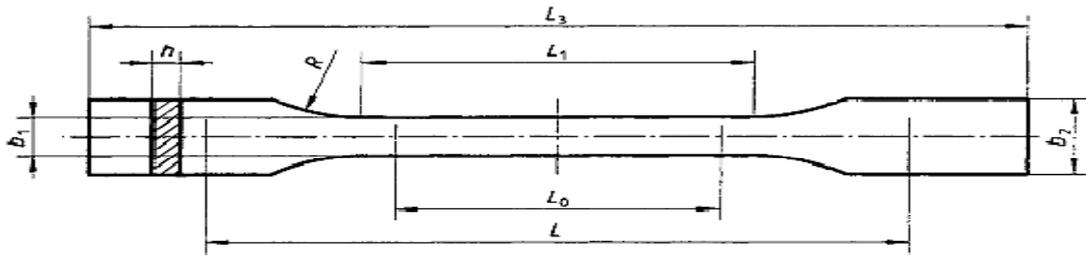


Figure IV.5. Dimensions de l'éprouvette haltère.

$L3$: Longueur totale

$L1$: Longueur de la partie étroite parallèle

R : Rayon

$b2$: Largeur aux extrémités

$b1$: Largeur de la partie étroite

h : Épaisseur

$L0$: Longueur de référence

L : Distance initiale entre mors

IV.2.2.1.2. Comportement mécanique en traction des composites (résine inject/kaolin) :

1. Comportement mécanique en traction des résines inject/K3:

L'ensemble des mesures représentent les évolutions de la contrainte en fonction de l'allongement appliquée aux éprouvettes. Les diagrammes suivant présentent les courbes moyennes de trois éprouvettes pour chaque type du matériau.

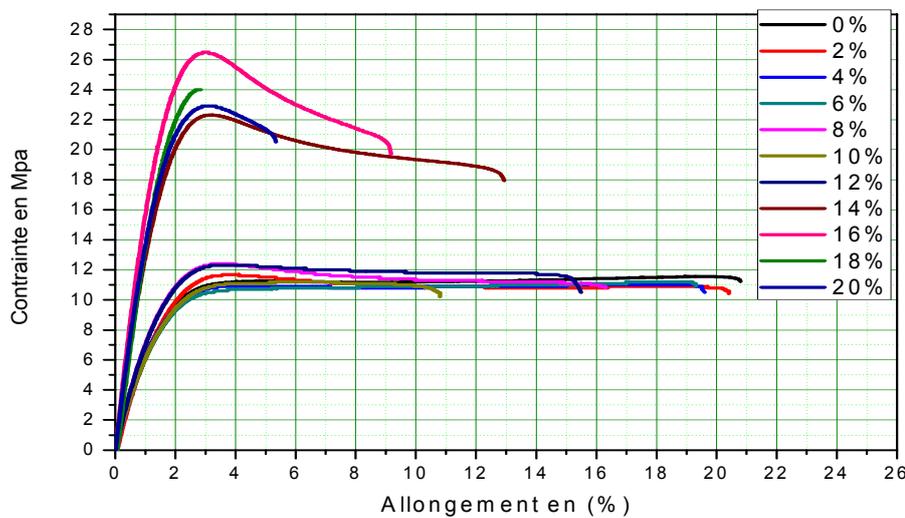


Figure IV.6. La courbe de traction pour les résines chargées par K3.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

Les échantillons non chargés présentent un comportement linéaire élastique jusqu'à atteindre un maximum considéré comme l'écoulement plastique suivi d'un plateau s'étendant sur des allongements importants avant la rupture. La rupture se fait par déchirement des chaînes de la résine. Les résines qui ont un taux de charge important plus de 16%, ne présentent plus un écoulement plastique mais se comportent comme un matériau fragile, ou les échantillons se cassent juste après le domaine élastique et ce comportement change en fonction de taux de charge.

La présence de la charge a un effet favorable sur les propriétés du composite formé. Toutefois, ceux-ci peuvent devenir cassants lorsque la concentration de la charge devient trop importante, en raison d'un risque de formation des points de concentration en charge favorisant la formation de fissures.

1.1. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject / K3:

Les caractéristiques mécaniques de la résine inject/K3 sont regroupées dans le tableau.

Tableau IV.7. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K1

Type d'échantillon	Taux de charge (%)	σ_{\max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
K3	0	11,56	20,80	743,09
	2	11,67	20,44	748,50
	4	11,03	19,55	757,77
	6	11,24	19,32	717,34
	8	12,40	16,32	859,76
	10	11,16	10,85	713,43
	12	12,34	15,47	861,05
	14	22,31	12,93	1452,62
	16	26,47	9,16	1586,96
	18	24,02	2,84	1921,89
	20	22,91	5,34	1680,86

Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.7.

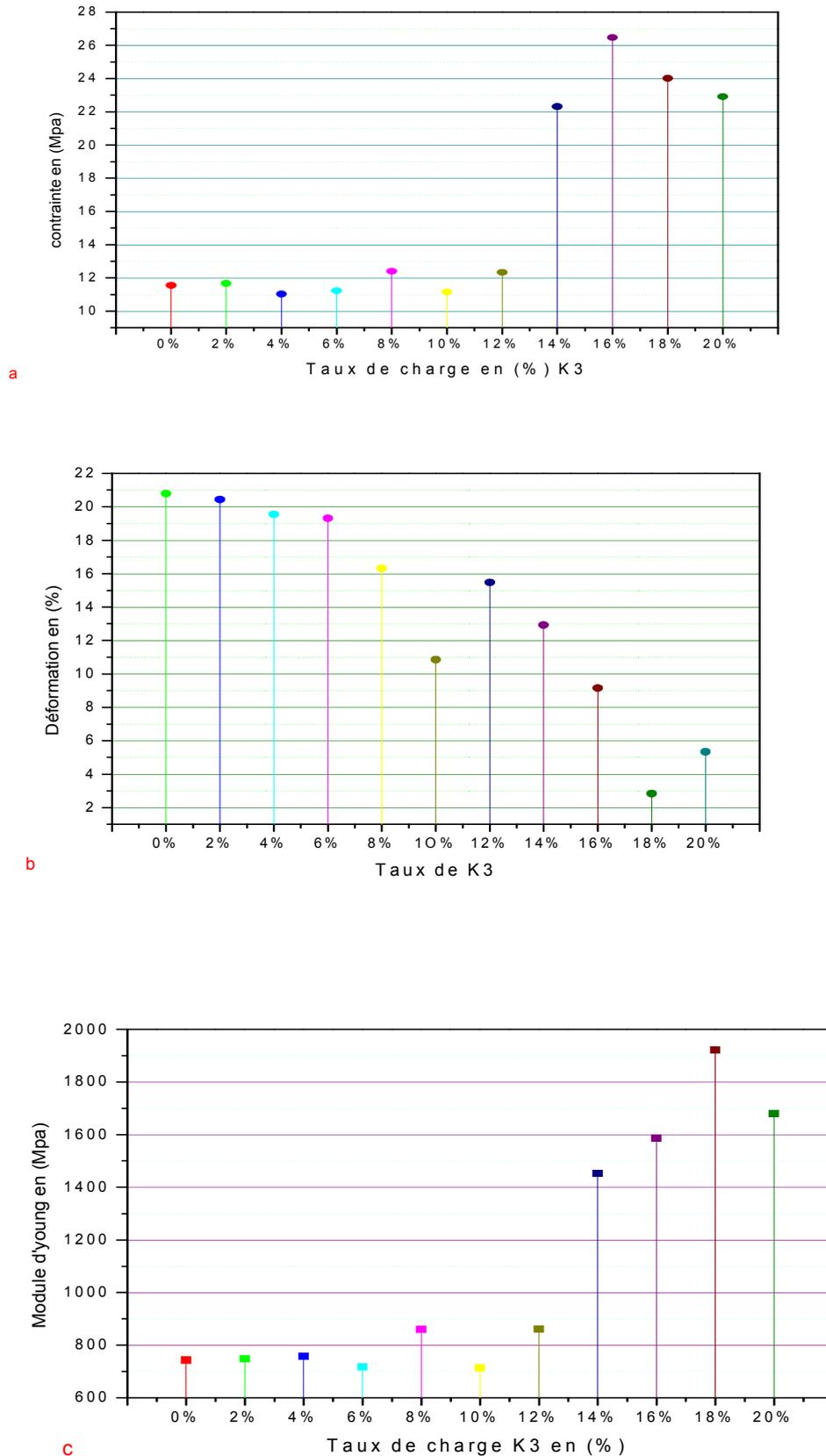


Figure IV.7. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K3: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

Les résultats montrent une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité avec une diminution dans l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge.

Par rapport aux échantillons non chargé, une augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de l'allongement à la rupture est observé pour les résines chargées, plus que le taux de charge augment plus la contrainte à la rupture et le module d'élasticité augmente, avec une diminution de l'allongement.

Les contraintes maximales à la rupture des échantillons chargés augmentent fortement par l'augmentation de taux de charge, on observe une valeur maximale de 26,47 MPa pour 16% du taux de charge, soit plus de 207% de celle non chargée.

L'effet de taux de charge est très remarquable dans l'augmentation de la contrainte à la rupture en traction au-delà de 16% c'est effet inverse.

L'allongement à la rupture en traction des échantillons chargés diminue avec l'augmentation du taux de charge d'une manière très significative pour atteindre une valeur minimale de 2,84 % qui diminue de plus de 86% pour un taux de charge égale à 18% par rapport aux échantillons non chargés.

Le module élastique augmente avec l'augmentation du taux de charge, on observe une valeur maximale de 1,9 GPa pour 18% de charge, soit plus de 258% de gain en module d'élasticité par rapport à la résine non chargée.

2. Comportement mécanique en traction des résines inject/K8 :

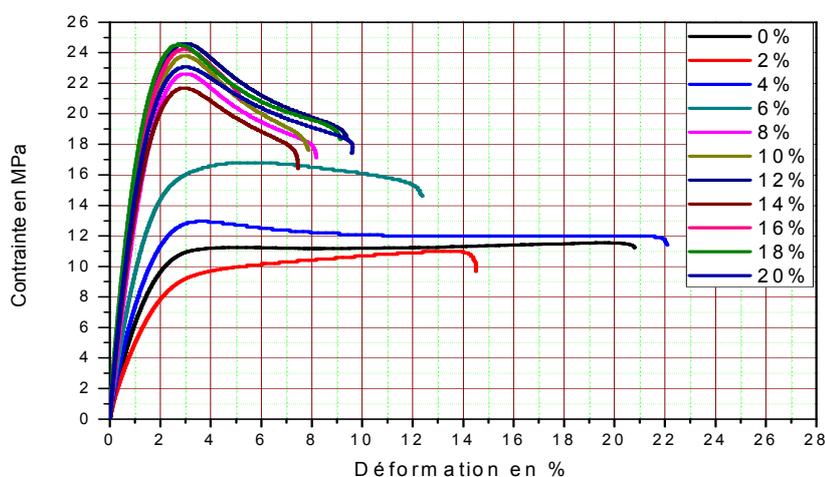


Figure IV.8. La courbe de traction des résines chargées par K8

Les échantillons présentent une rupture au début élastique puis plastique pour finir par une rupture finale. Ce comportement dépend du taux de charge incorporée, plus le taux de charge augment plus le comportement devient fragile.

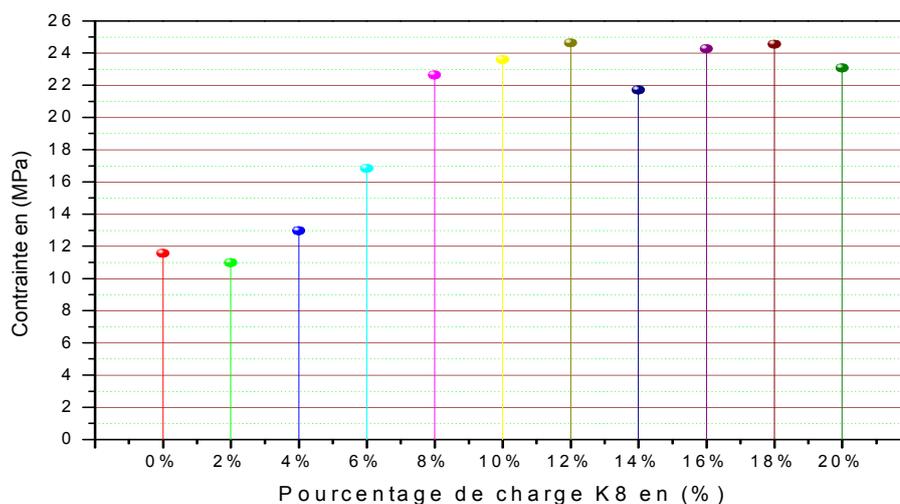
2.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité :

Les caractéristiques mécaniques des résines inject/K8 sont regroupées dans le tableau.

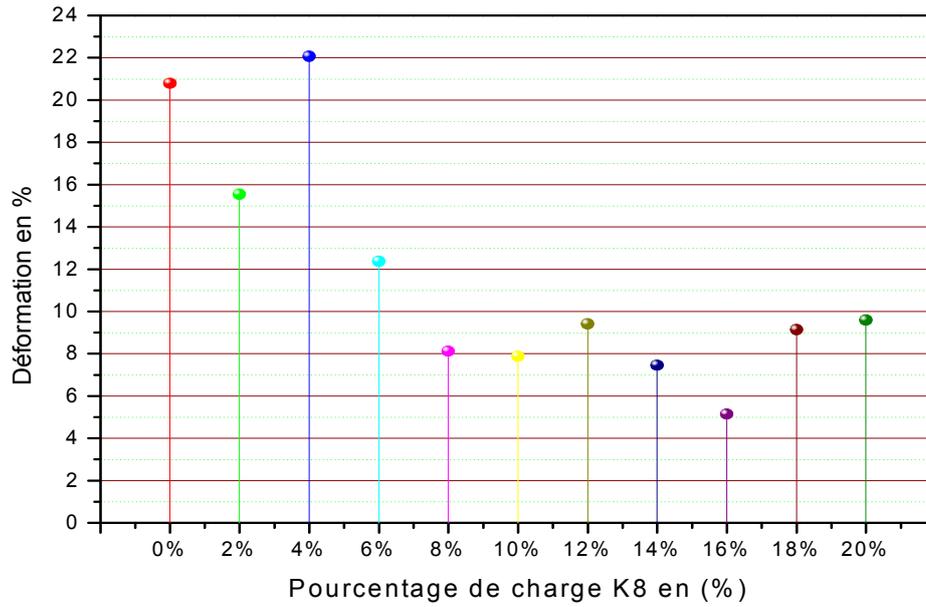
Tableau IV.8. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K8

Type d'échantillon	Taux de charge (%)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
K8	0	11,56	20,80	743,09
	2	10,99	15,54	559,33
	4	12,96	22,08	921,85
	6	16,84	12,37	1229,13
	8	22,64	8,12	1470,65
	10	23,60	7,88	1901,46
	12	24,63	9,41	1905,64
	14	21,71	7,46	1807,92
	16	24,26	5,14	2101,36
	18	24,55	9,14	2418,63
	20	23,08	9,59	1891,53

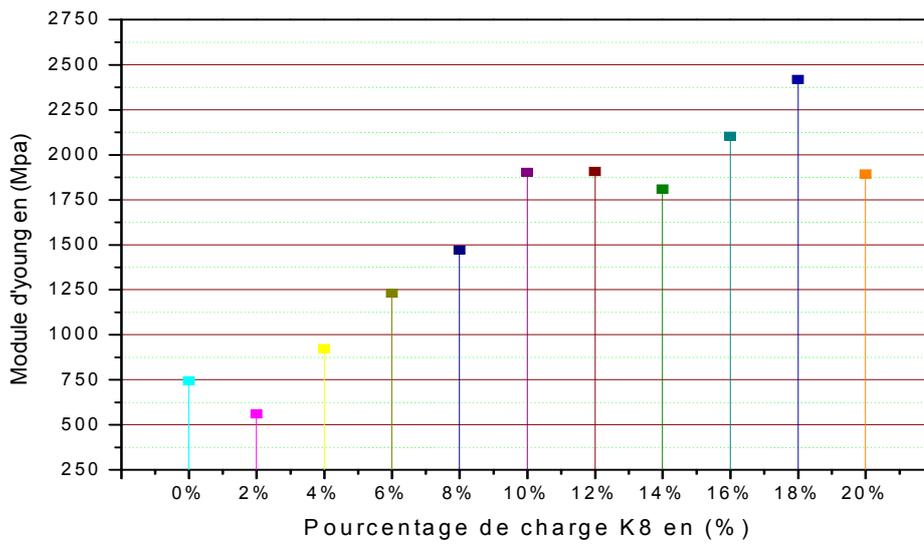
Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.9.



a



b



c

Figure IV.9. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K8: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

L'effet du taux de charge est très remarquable dans l'augmentation de la contrainte à la rupture et le module d'Young avec une diminution de déformation. 18% du taux de charge présent des meilleurs résultats pour la contrainte et module d'élasticité avec une valeur minimale de l'allongement à rupture.

Les contraintes maximales des échantillons chargés augmentent fortement par l'augmentation de taux de charge jusqu'à atteindre la valeur maximale de 24,55MPa pour 18% de charge, soit plus de 212% de celle non chargée.

L'allongement à la rupture des échantillons chargés diminue avec l'augmentation du taux de charge d'une manière très significative pour atteindre une valeur minimale de 5,14% qui diminue plus de 75% pour un taux de charge égale à 16% par rapport aux échantillons non chargés.

Le module élastique augmentent avec l'augmentation du taux de charge, on observe une valeur maximale de 2,4 GPa pour 18% de charge, soit plus de 325% de gain en module d'élasticité par rapport à la résine non chargée.

3. Comportement mécanique en traction des résines inject/K12 :

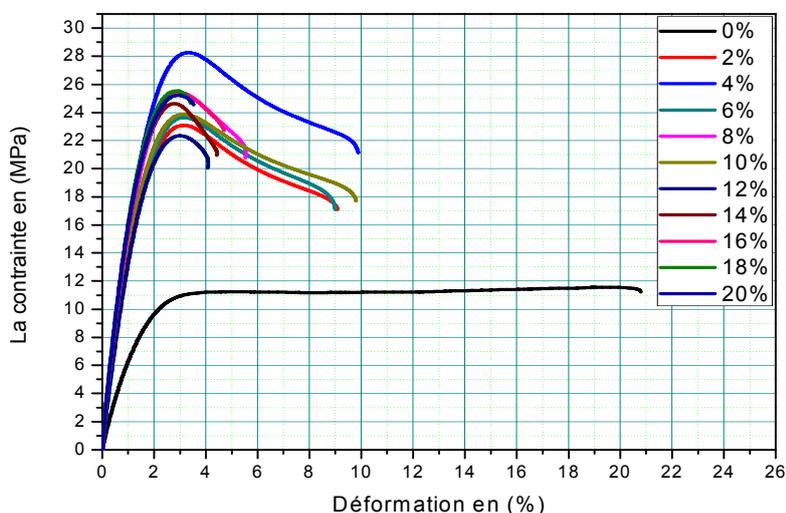


Figure IV.10. La courbe de traction des résines chargées par K12

On remarque un comportement élastique puis plastique pour les éprouvettes non chargées, alors que pour les éprouvettes chargées on remarque que le comportement est en fonction de taux de charge, plus que le taux de charge augment, le comportement devient élastique. Elles présentent un comportement fragile et elles se cassent juste après le domaine élastique.

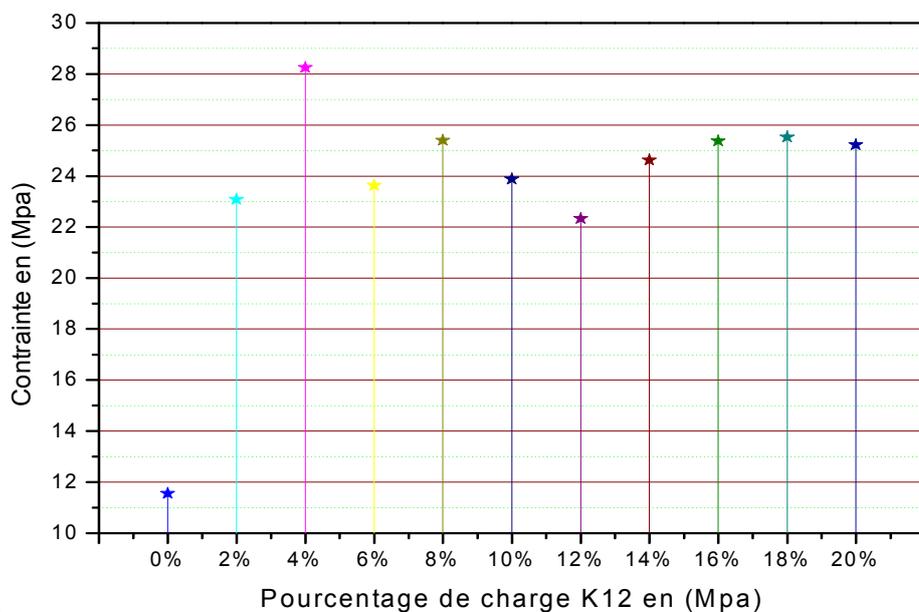
3.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité :

Les caractéristiques mécaniques de la résine inject/K12 sont regroupées dans le tableau.

Tableau IV.9. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/K12.

Type d'échantillon	Taux de chargeen (%)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
K12	0	11,56	20,80	743,09
	2	23,08	9,09	1684,24
	4	28,26	9,88	1839,39
	6	23,63	8,99	1549,26
	8	25,40	5,53	1913,59
	10	23,88	9,80	1716,59
	12	22,34	4,08	1613,51
	14	24,63	4,42	2151,16
	16	25,38	4,72	2017,25
	18	25,53	3,42	2062,75
	20	25,22	3,53	2117,24

Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.11.



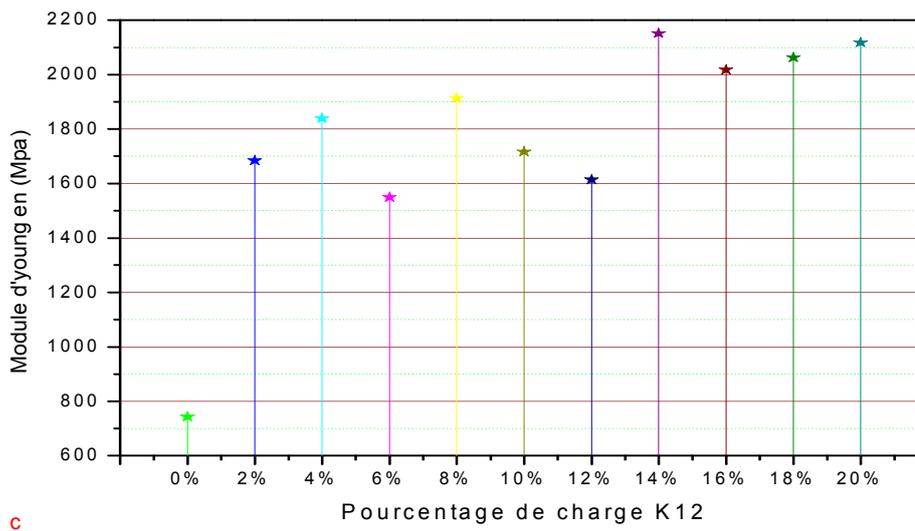
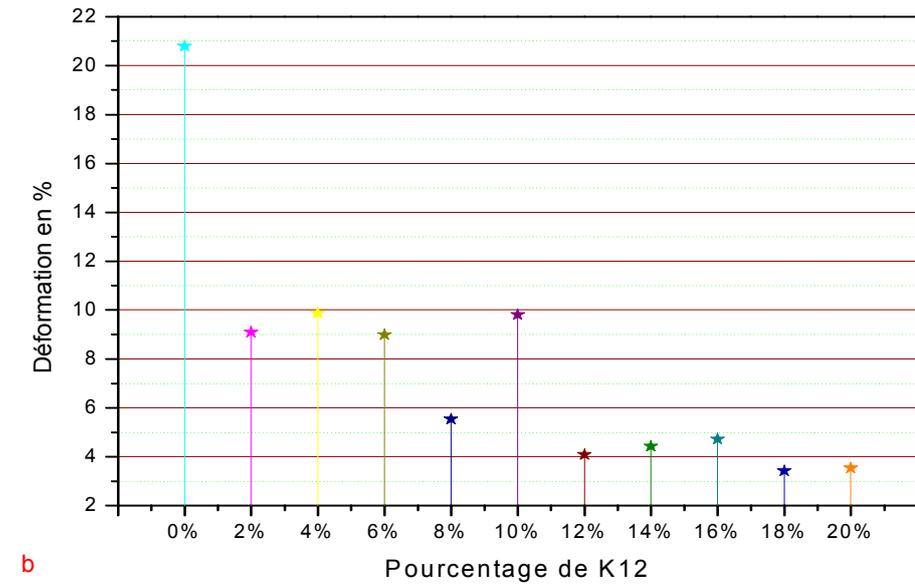


Figure IV.11. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/K12: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

Les figures a et c représentent les variations de la contrainte et du module d'élasticité des résines en fonction du taux de charge K12. On observe une amélioration de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité par rapport aux résines non chargées.

La figure b présente la variation d'allongement des résines en fonction du taux de charge, on remarque que la déformation diminue en fonction de taux de charge.

IV.2.2.1.3. Effet de la taille du kaolin sur les propriétés de traction :

1. Dans la contrainte :

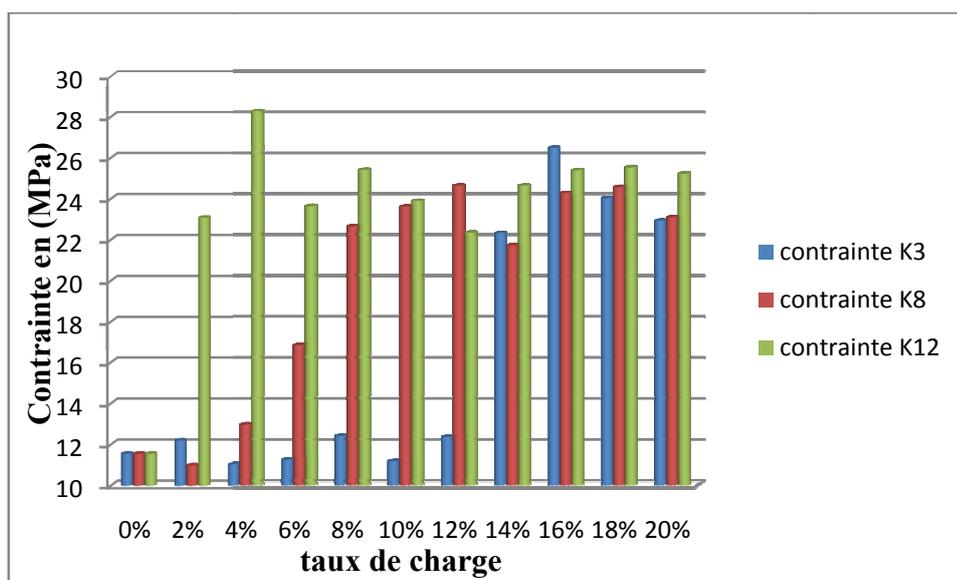


Figure IV.12. Histogramme comparatif de contrainte entre K3, K8, K12.

On remarque que la variété qui contient des fines particules présente des meilleurs résultats à faible taux par rapport aux autres variétés, et à partir de 14% de charge, les résines chargées par les trois fractions présentent presque la même valeur de contrainte.

2. Dans l'allongement :

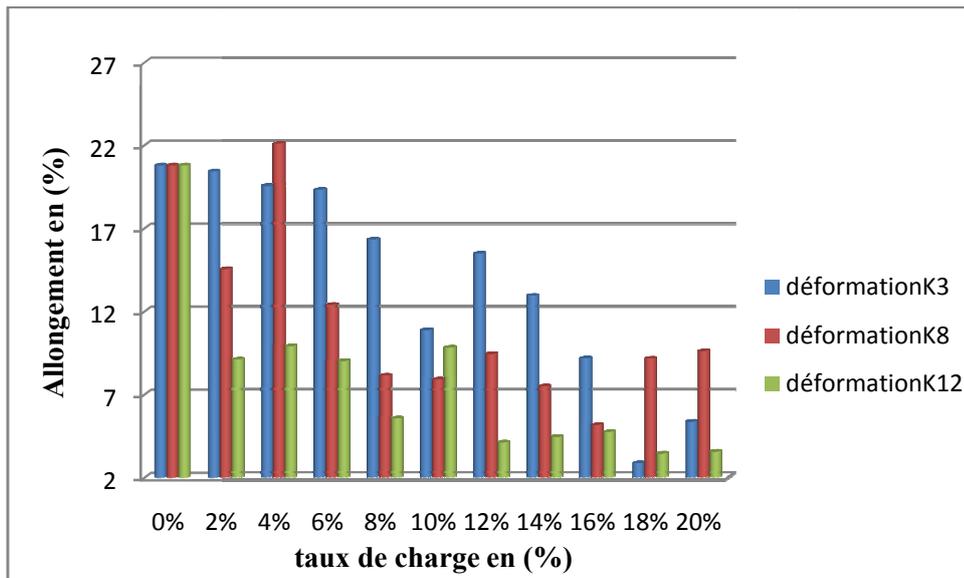


Figure IV.13. Histogramme comparatif de déformation des résines chargées par le kaolin.

Cette étude comparative montre que la déformation diminue en fonction de la granulométrie. On observe que les résines chargées par K3 gardent toujours une déformation plus importante par rapport aux résines chargées par K8 et K12, et par conséquent la granulométrie plus fine donne une déformation plus faible.

3. Dans le module d'élasticité:

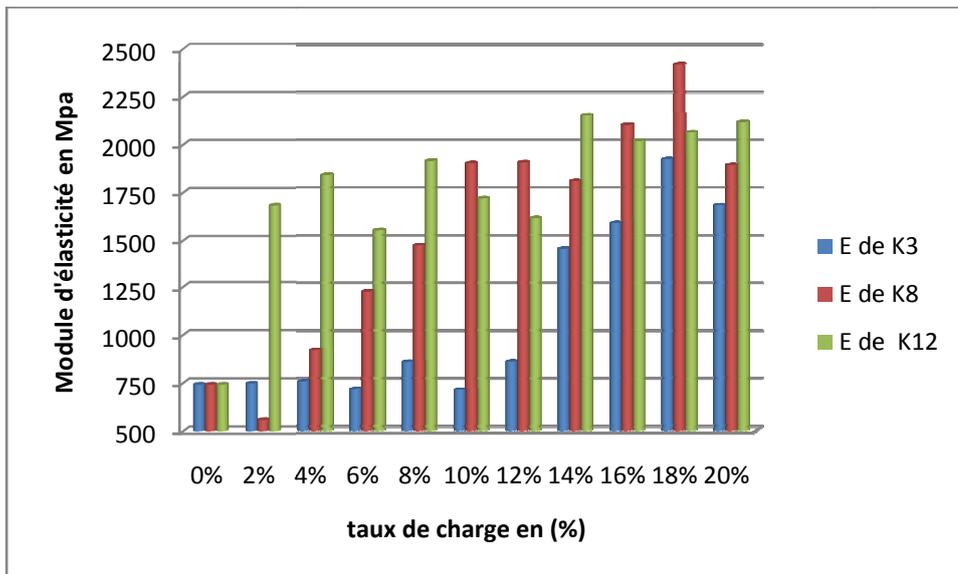


Figure IV.14. Histogramme comparatif du module d'young des résines inject/kaolin.

On remarque que les résines chargées par la fraction la plus fine donnent des meilleurs résultats par rapport aux autres à faible taux.

Conclusion :

Ces fractions montrent l'effet de la granulométrie sur les propriétés mécaniques.

Une granulométrie plus fine provoque une bonne dispersion des particules au sein de la matrice, ce qui engendre des améliorations des propriétés mécaniques à faible taux.

Par contre la granulométrie plus grosse présente une mauvaise dispersion de la charge sous l'action de son propre poids, ce qui exige un taux de charge élevé pour avoir une amélioration.

IV.2.2.1.4. Comportement mécanique en traction des résines inject/Métakaolin :

1. Comportement mécanique en traction de la résine inject/MK1 :

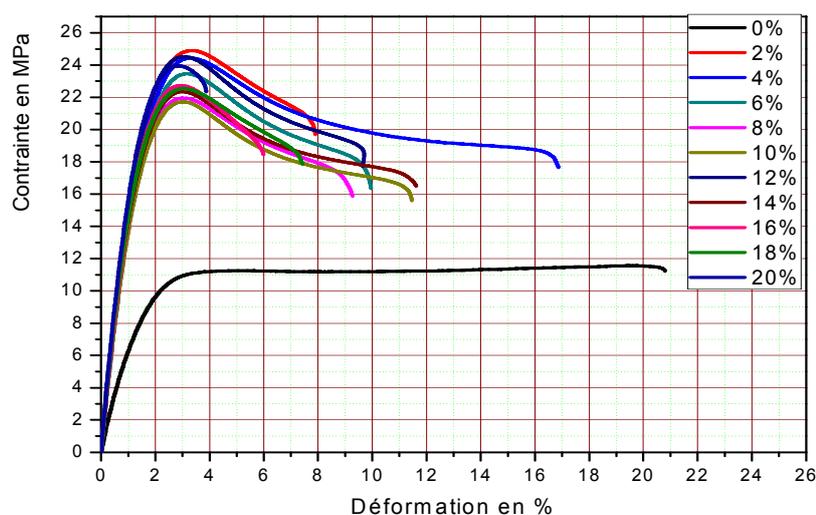


Figure IV.15. Courbe de traction de la résine chargée par MK1.

On remarque que l'incorporation de charge influence clairement le comportement du matériau composite. Le comportement du matériau devient plus fragile avec l'augmentation du taux de charge.

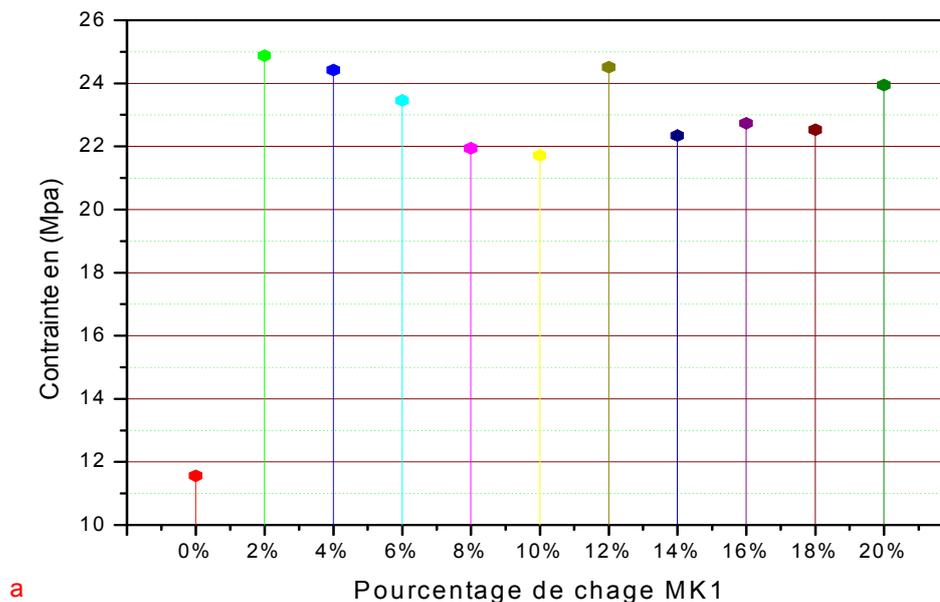
1.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité :

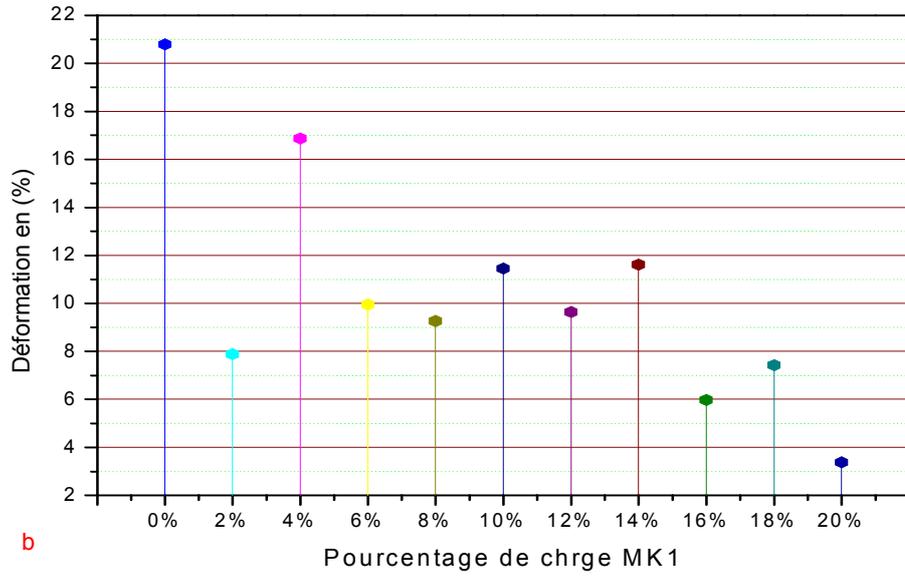
Les caractéristiques mécaniques de la résine inject/MK1 sont regroupées dans le tableau.

Tableau IV.10. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/MK1.

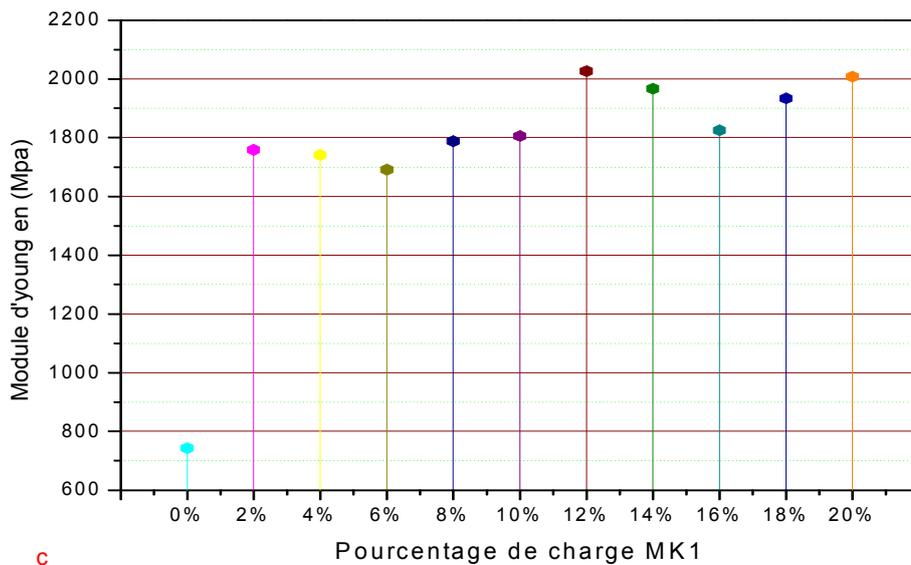
Type d'échantillon	Taux de charge en (%)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
MK1	0	11,56	20,80	743,09
	2	24,89	7,89	1759,34
	4	24,43	16,87	1741,64
	6	23,46	9,96	1691,75
	8	21,95	9,27	1787,70
	10	21,72	11,46	1805,90
	12	24,52	9,64	2026,54
	14	22,35	11,62	1966,80
	16	22,74	5,98	1825,33
	18	22,54	7,43	1933,71
	20	23,95	3,38	2008,47

Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.16.





b



c

Figure IV.16. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK1: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

Les figures (a, b, c) représentent respectivement les variations de la contrainte, module d'élasticité et l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge, on remarque une amélioration de la contrainte et du module d'élasticité avec une diminution de l'allongement à la rupture par rapport au résine non chargée. On observe qu'à 12% du taux de charge le

module d'élasticité atteint la valeur maximale, soit plus de 271,72% par rapport aux échantillons non chargés.

2. Comportement mécanique en traction de la résine inject/MK2 :

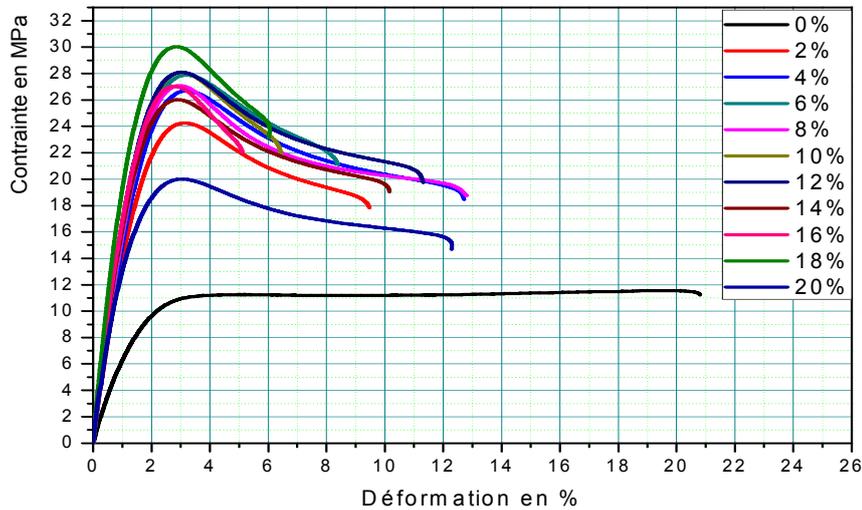


Figure IV.17. Courbe de traction la résine chargée par MK2

On remarque que le comportement change dès qu'on incorpore la charge dans la résine, et que le comportement devient plus fragile avec augmentation de taux de charge.

2.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité :

Les caractéristiques mécaniques de la résine inject/MK2 sont regroupées dans le tableau

Tableau IV.11. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/MK2.

Type d'échantillon	Taux de charge en (%)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
MK2	0	11,56	20,80	743,09
	2	24,25	9,47	1648,72
	4	26,69	12,72	1767,25
	6	27,89	8,39	1770,71
	8	27,08	12,79	1732,04
	10	28,08	6,45	2083,57
	12	28,10	11,31	2177,44
	14	26,08	10,16	2134,39
	16	27,04	5,12	2154,07
	18	30,04	6,01	2518,69
	20	21,57	6,45	1725,95

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.18.

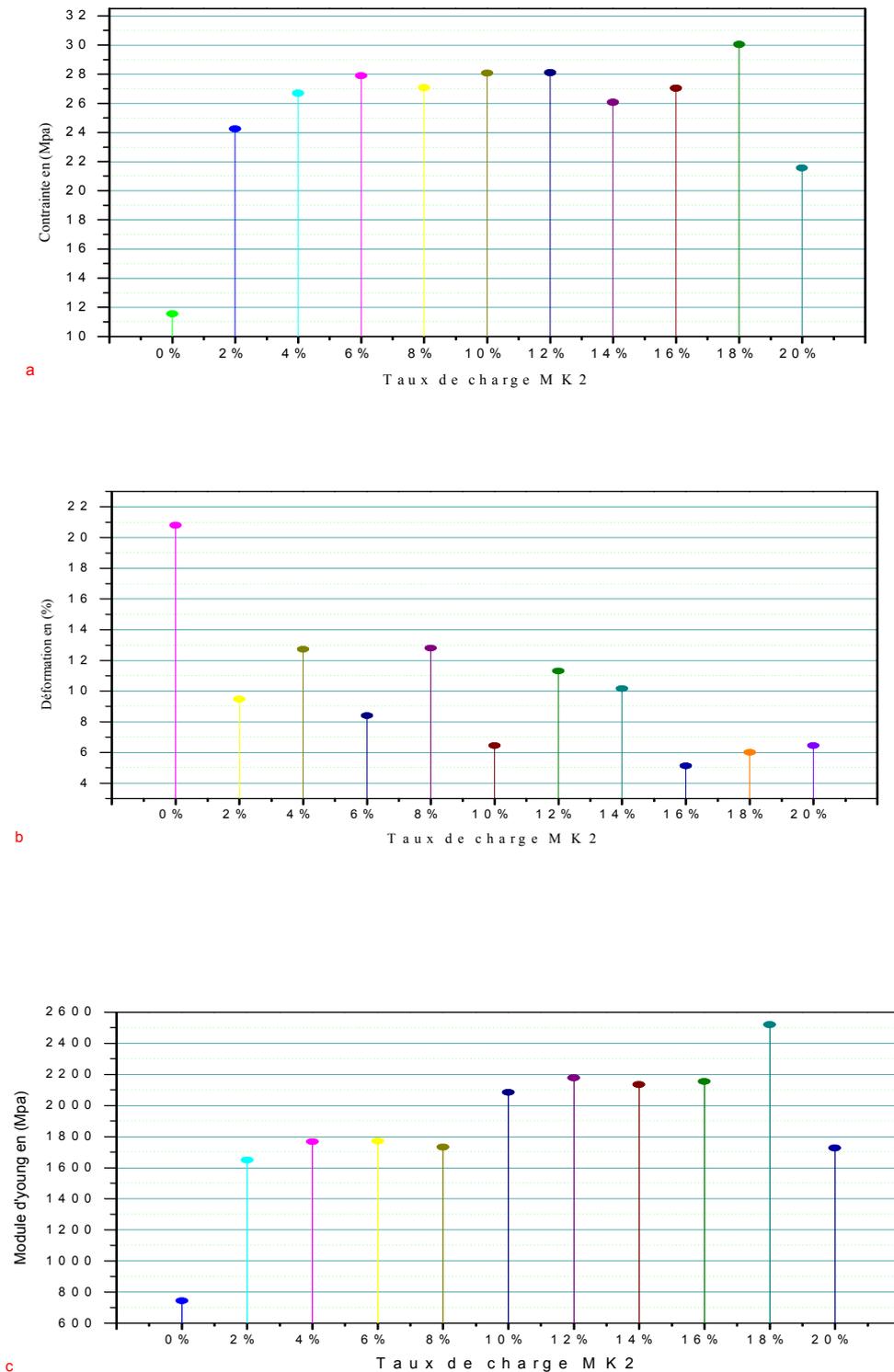


Figure IV.18. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK2: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

L'effet du taux de charge est très remarquable dans l'augmentation de la contrainte à la rupture et le module d'young avec une diminution de déformation.

A 18% du taux de charge présent des meilleurs résultats pour la contrainte et module d'élasticité avec une valeur minimale de l'allongement à rupture.

Les contraintes maximales à la rupture des échantillons chargés augmentent fortement par l'augmentation de taux de charge, on observe une valeur maximale de 30,04MPa pour 18% de charge, soit plus de 259,86% de celle non chargée.

L'allongement à la rupture en traction des échantillons chargés diminue avec l'augmentation du taux de charge d'une manière très significative, on observe une valeur minimale de 5,12% qui diminue de plus de 75,38% pour un taux de charge égale à 16% par rapport aux échantillons non chargés.

Le module élastique augment avec l'augmentation du taux de charge, on observe une valeur maximale de 2,51GPa pour 18% de charge, soit plus de 338,93% de gain en module d'élasticité par rapport à la résine non chargée.

3. Comportement mécanique en traction de la résine inject/MK3 :

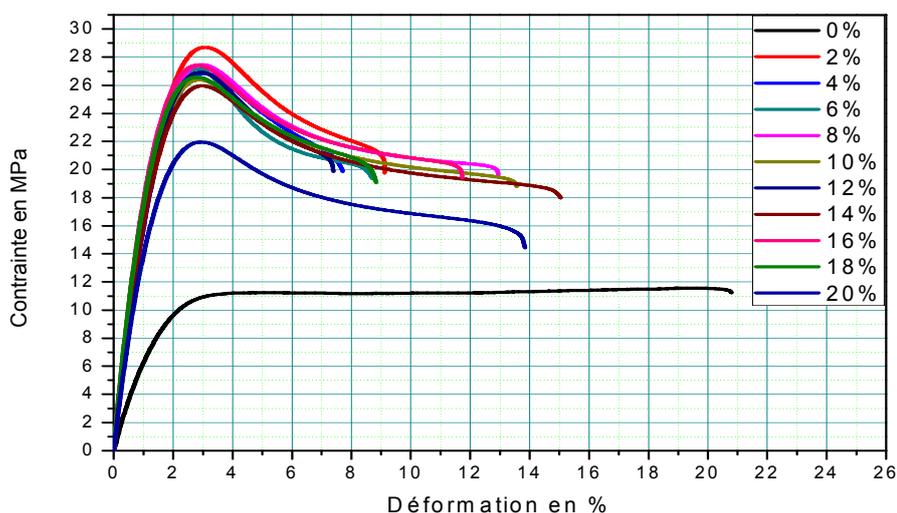


Figure IV.19. Courbe de traction de la résine chargée par MK3.

On remarque que la phase plastique diminue en fonction du taux de charge avec une amélioration dans la phase élastique.

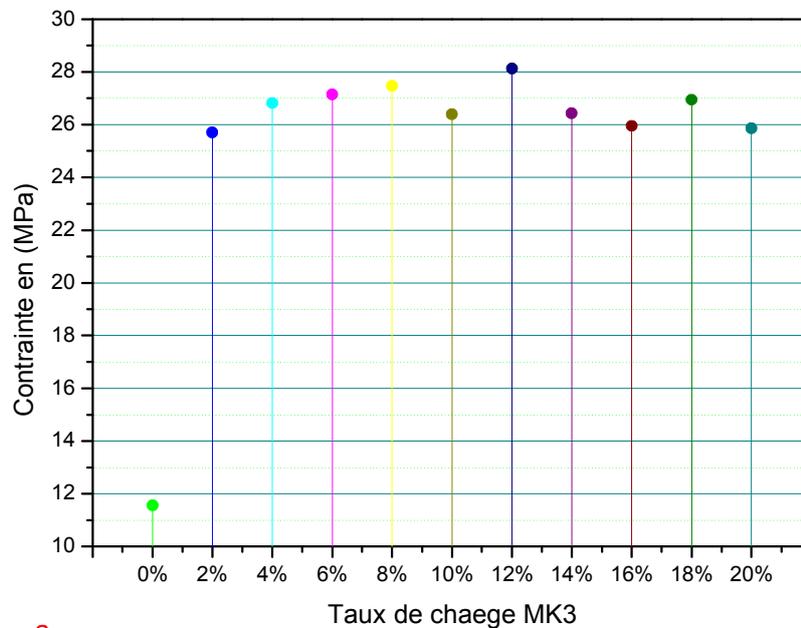
3.1. Evolution de la contrainte, de l'allongement et de module d'élasticité :

Les caractéristiques mécaniques de la résine inject/MK3 sont regroupées dans le tableau

Tableau IV.12. Tableau des caractéristiques mécaniques en traction de la résine inject/MK3.

Type d'échantillon	Taux de charge en (%)	σ_{max} (N/mm ²)	ϵ_{rup} (%)	E (N/mm ²)
MK3	0	11,56	20,80	743,09
	2	28,7	9,12	1974,73
	4	26,82	7,81	2039,92
	6	27,15	8,72	2069,84
	8	27,47	12,94	2244,51
	10	26,4	13,56	2267,34
	12	28,13	7,64	2252,47
	14	26,43	10,03	1991,22
	16	25,95	15,03	2422,52
	18	26,94	9,72	2485,19
	20	25,86	11,24	1868,91

Les évolutions des contraintes max, d'allongement et du module d'élasticité en fonction de taux de charge sont présentées sur la figure IV.20.



a

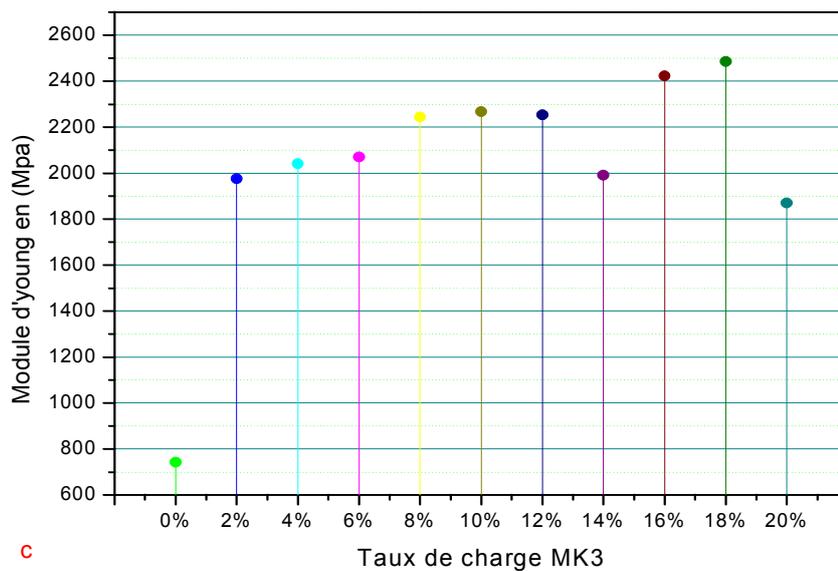
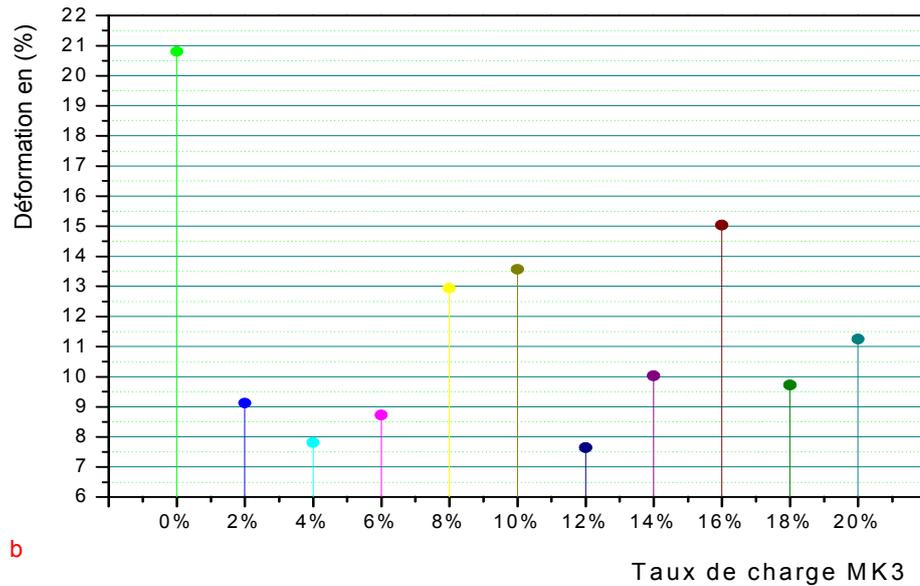


Figure IV.20. Propriétés de traction en fonction du taux de charges des résines inject/MK3: a) Contrainte de traction, b) Allongement à la rupture c) Module d'élasticité.

La figure 46 (a,b,c) présente respectivement l'évolution de la contrainte, de l'allongement et du module d'élasticité, on remarque que la contrainte et le module d'young ont amélioré avec l'incorporation de la charge à partir de 2%.

L'effet du taux de charge est très remarquable dans l'augmentation de la contrainte et le module d'young avec une diminution de déformation.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

La contrainte maximale des échantillons chargés augmente fortement par rapport aux échantillons non chargés, on observe une valeur maximale de 28,13MPa pour 12% de charge, soit plus de 243,33% de celle non chargée.

L'allongement à la rupture en traction des échantillons chargés diminue avec l'augmentation du taux de charge d'une manière très significative, on observe une valeur minimale de 7,64% qui diminue de plus de 63,26% pour un taux de charge égale à 12% par rapport aux échantillons non chargés.

Le module élastique augmente avec l'augmentation du taux de charge, on observe une valeur maximale de 2,48GPa pour 18% de charge, soit plus de 334,45% de gain en module d'élasticité par rapport à la résine non chargée.

IV.2.2.1.5. Effet de la granulométrie du Métakaolin sur les propriétés de traction :

1. Dans la contrainte:

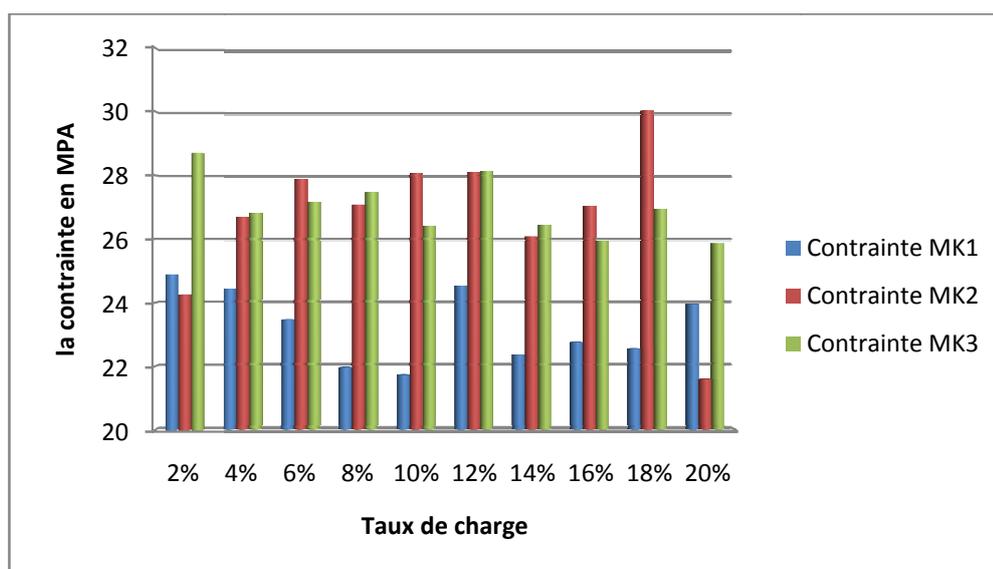


Figure IV.21. Histogramme comparatif de contrainte entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.

La variété qui contient des gros grains donne des résultats de contrainte plus faible par rapport aux autres variétés, mais on remarque qu'il n'y a pas une différence de valeurs de contrainte entre les résines chargées par MK2 et les résines chargées par MK3.

2. Dans l'allongement :

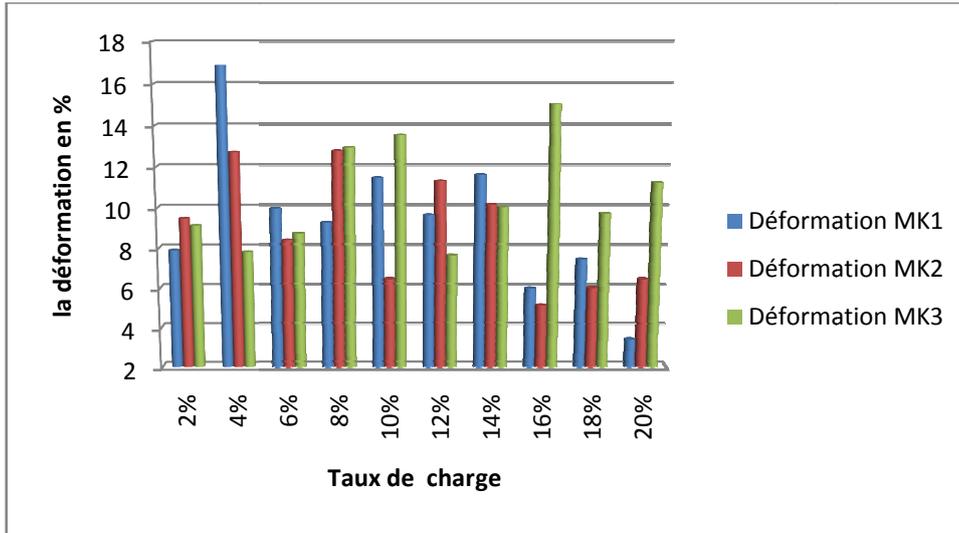


Figure IV.22. Histogramme comparatif de déformation entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.

3. Dans le module d'élasticité:

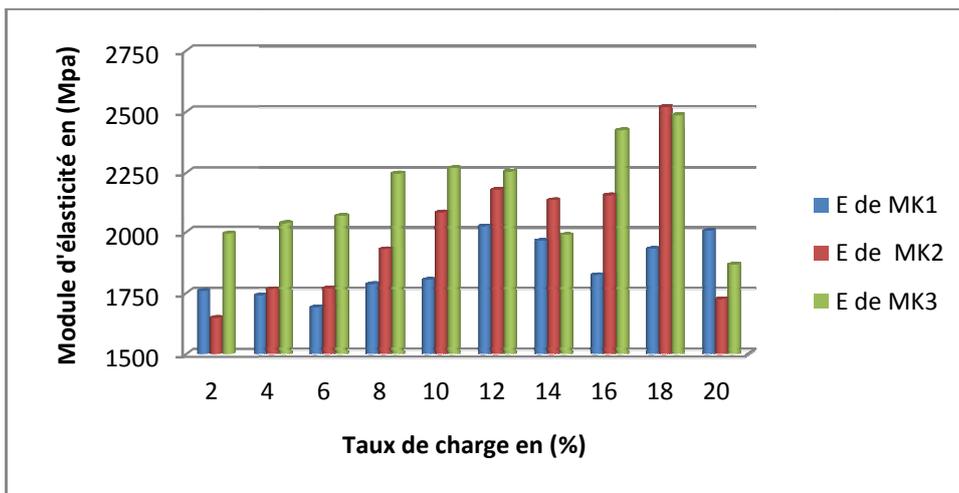


Figure IV.23. Histogrammes comparatifs de module d'élasticité entre les résines chargées par MK1, MK2, MK3.

L'effet de granulométrie sur le module d'élasticité est clair, on remarque que les échantillons chargés par une fraction plus fine donnent des meilleurs résultats par rapport aux échantillons chargés par des fractions plus grosses.

Cette différence due à une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice qui est provoqué par des particules fines, ce qui engendre des améliorations des propriétés mécaniques à faible taux

IV.2.2.1.6. Effet du type de charge sur les propriétés de traction:

On a choisi les échantillons chargés par la fraction la plus fine pour le kaolin et le métakaolin.

1. Dans le module d'élasticité:

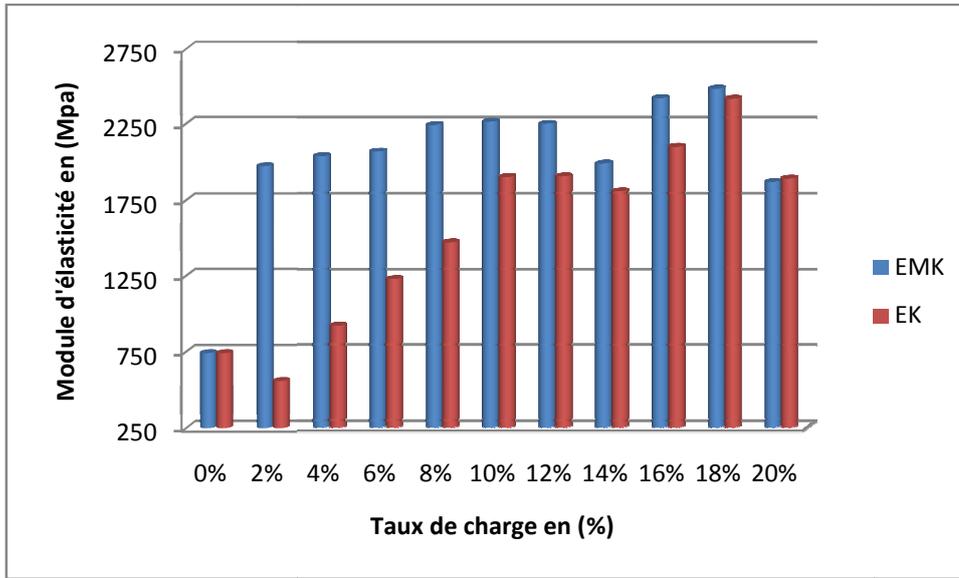


Figure IV.24. Histogrammes comparatifs de module d'élasticité entre les résines chargées par le Kaolin et le Métakaolin.

2. Dans la contrainte :

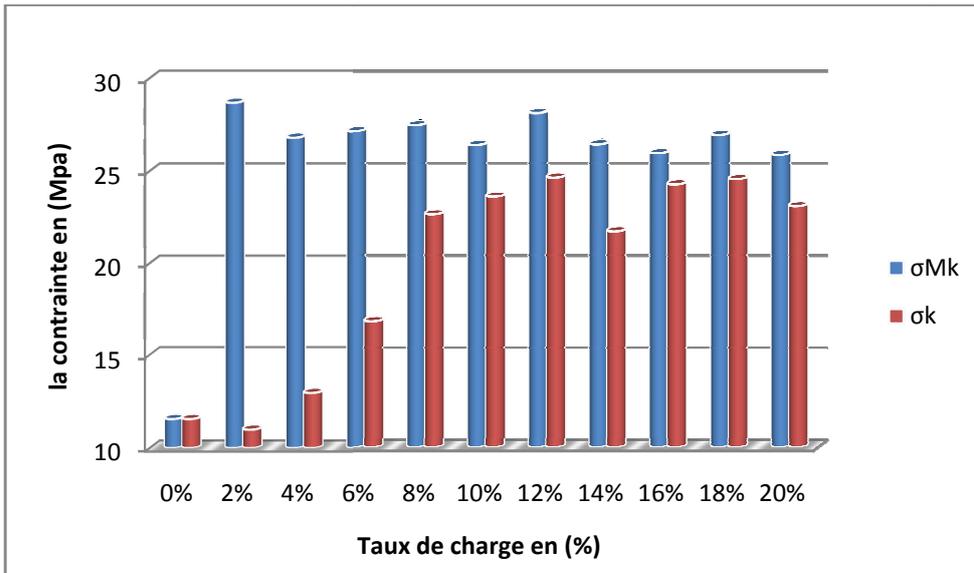


Figure IV.25. Histogramme comparatif de contrainte entre les résines chargées par le kaolin et le métakaolin.

3. Dans l'allongement :

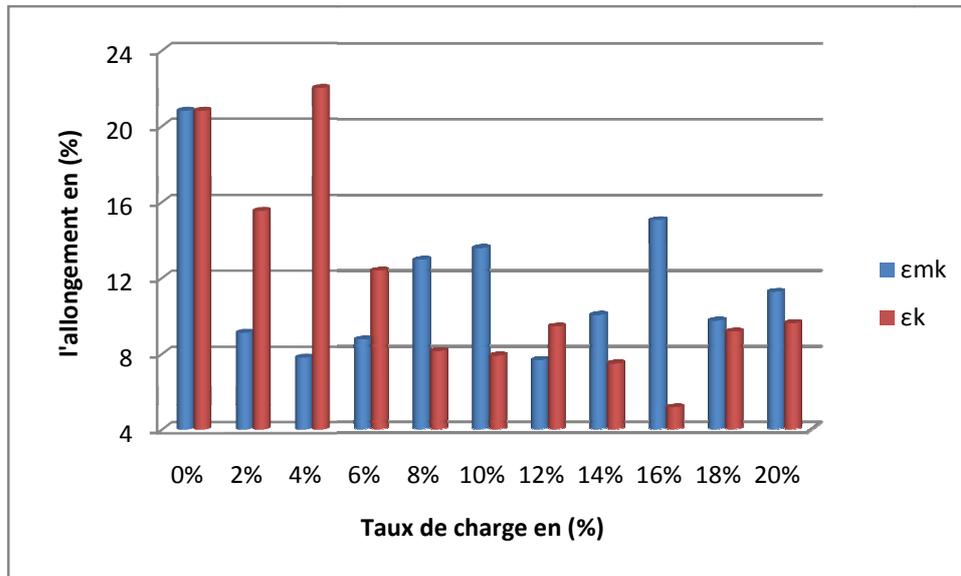


Figure IV.26. Histogramme comparatif de déformation entre les résines chargées par le kaolin et le métakaolin.

L'ajout du métakaolin dans la résine donne des meilleurs résultats du module d'Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement par rapport au kaolin à faible taux.

La présence de molécules d'eau dans le kaolin peut notamment dégrader les liaisons à l'interface et entraîner ainsi une dégradation des propriétés mécaniques du composite. [45]

IV.2.3. Caractérisation par ultrason des composites chargés :

Parmi les méthodes employées pour optimiser un matériau, les techniques ultrasonores. Ces techniques occupent une place importante en raison de leur caractère non destructif.

Le principe de base du contrôle ultrasonore consiste à envoyer une onde élastique soit par contact ou par immersion dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques du matériau.

L'analyse a été réalisée au niveau de CSC.

La méthode utilisée est la méthode de contrôle par immersion, dans le dispositif expérimental que nous avons utilisé, les transducteurs émetteur et récepteur sont excités à une fréquence de 5MHz, le diamètre de l'émetteur est inférieur à celui de récepteur pour s'efforcer de recevoir tout le faisceau envoyé, l'eau est utilisée comme liquide environnant pour transmettre les ultrasons entre les traducteurs et le matériau étudié.

1. Mesures en ondes longitudinales

L'échantillon est immergé dans un liquide et maintenu perpendiculairement au faisceau incident. Le liquide d'immersion et l'échantillon sont traversés par des ondes longitudinales, le temps de parcours de l'onde ultrasonore dans un échantillon d'épaisseur d est :

$$t - t_0 = d \left(\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_0} \right)$$

Avec :

- ✓ t : temps total de parcours de l'onde (liquide + échantillon);
- ✓ t_0 : temps de parcours de l'onde dans le liquide d'immersion en l'absence d'échantillon;
- ✓ d : épaisseur d'échantillon ;
- ✓ V_l : vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans l'échantillon;
- ✓ V_0 : vitesse de propagation dans le liquide d'immersion ($V_0 = \frac{x}{t_0}$), où x est la distance entre les transducteurs.

2. Mesures en ondes transversales :

Lorsqu'une onde acoustique arrive à la surface de séparation entre un liquide et un solide, il y a possibilité de changement de mode de vibration, c'est-à-dire qu'il peut y avoir apparition de faisceaux réfléchis et réfractés aussi bien sous forme d'ondes longitudinales que transversales.

L'élimination des ondes longitudinales dans un solide permet d'étudier la propagation des ondes transversales [46].

En pratique, il existe deux façons possibles pour éliminer les ondes longitudinales, soit par une rotation de l'échantillon, soit par une rotation des transducteurs. Dans notre expérience, une rotation est appliquée à l'échantillon jusqu'à atteindre une valeur ϑ pour laquelle les ondes transversales traversent seulement l'échantillon.

Le temps de parcours de l'onde ultrasonore dans un échantillon d'épaisseur d est :

$$t - t_0 = \frac{d}{V_0} (\sin \vartheta \cos \varphi - \cos \vartheta)$$

Avec :

- ✓ t : temps total de parcours de l'onde (liquide + échantillon);
- ✓ t_0 : temps de parcours de l'onde dans le liquide d'immersion en l'absence d'échantillon;
- ✓ V_0 : vitesse de propagation dans le liquide d'immersion ;
- ✓ ϑ : angle d'incidence ;
- ✓ φ : angle de réfraction des ondes transversales ;

La vitesse de propagation des ondes transversales est déterminée par la loi de Snell-Descartes:

$$\frac{V_0}{\sin \vartheta} = \frac{V_t}{\sin \varphi}$$

Avec :

- ✓ V_t : vitesse de propagation de l'onde transversale dans l'échantillon;

D'après les deux vitesses de propagation des ondes longitudinale et transversale, on peut déterminer le module d'élasticité d'un matériau à partir de cette équation :

$$E = \rho V_t^2 \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}$$

Avec :

E : module d'élasticité ;

ρ : La volumique du matériaux ;

IV.2.3.1. Contrôle par ultrason des composites chargés par le kaolin :

IV.2.3.1.1. Les résultats des composites chargés par K3 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K3 :

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Epaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
K3	2%	2,44	1546,77	530,75	0,90
	8%	3,87	1544,06	792,69	1,9
	14%	3,38	1546,19	875,54	2,27
	20%	4,34	1518,31	761,24	1,83

Les signaux obtenus des résines chargées par K3 sont présentés sur les figures ci-dessous :

1- pour 2% :

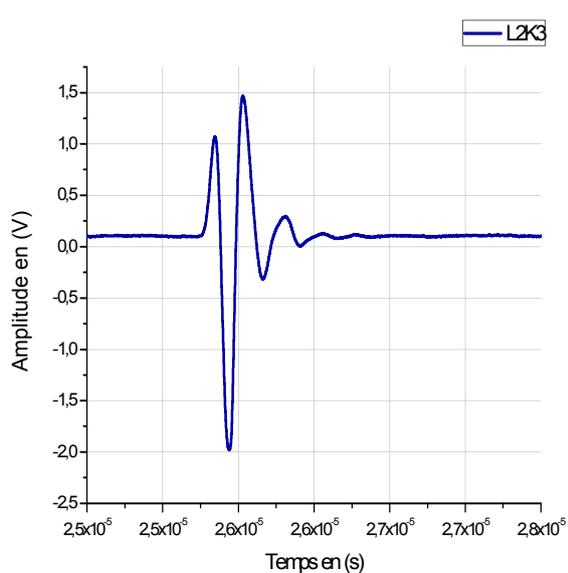


Figure IV.27. Signal de l'onde longitudinale pour 2% de K3

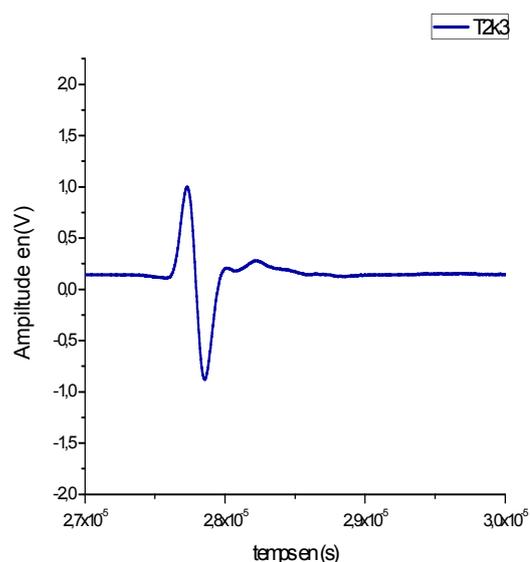


Figure IV.28. Signal de l'onde transversale pour 2% de K3

2- pour 8% :

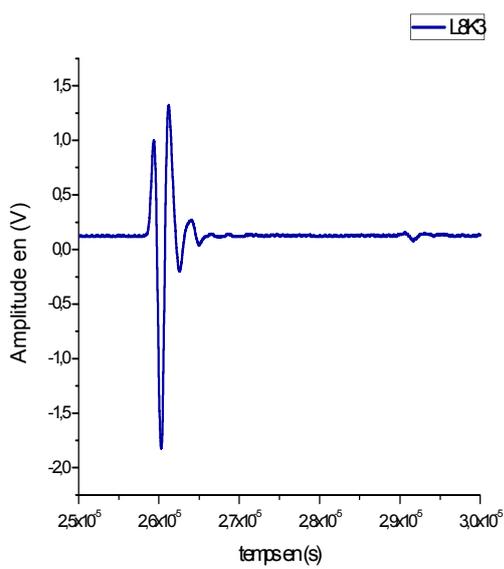


Figure IV.29. Signal de l'onde longitudinale pour 8% de K3

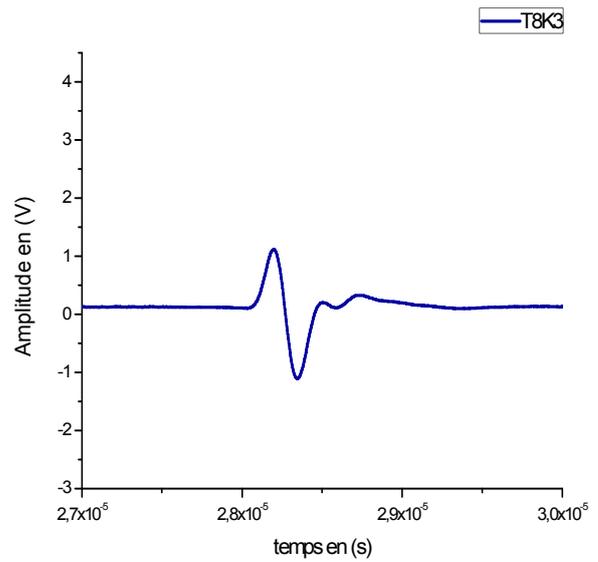


Figure IV.30. Signal de l'onde transversale pour 8% de K3

3- pour 14% :

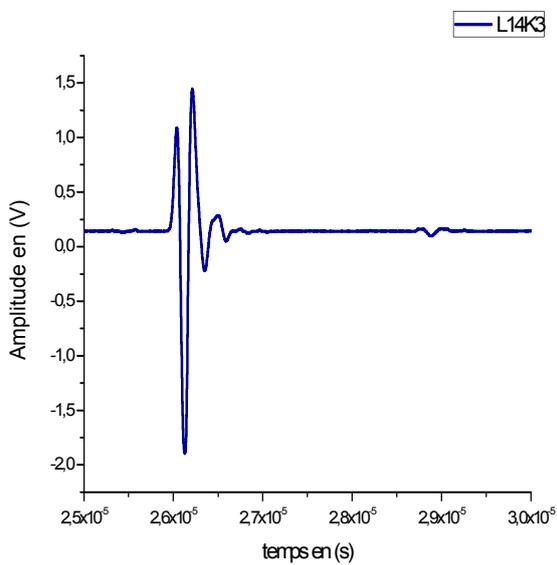


Figure IV.31. Signal d'onde longitudinale pour 14% de K3

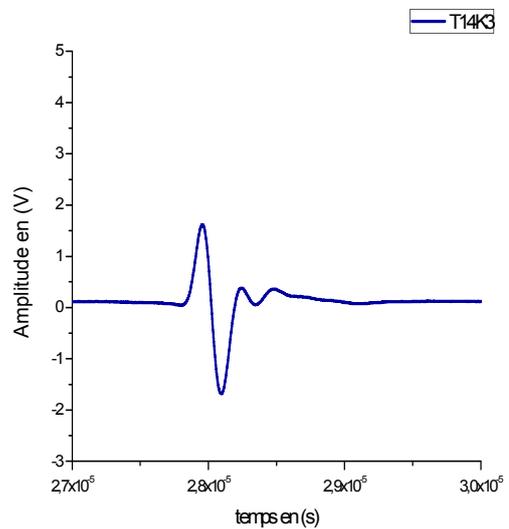


Figure IV.32. Signal d'onde transversale pour 14% de K3

4-pour 20% K3 :

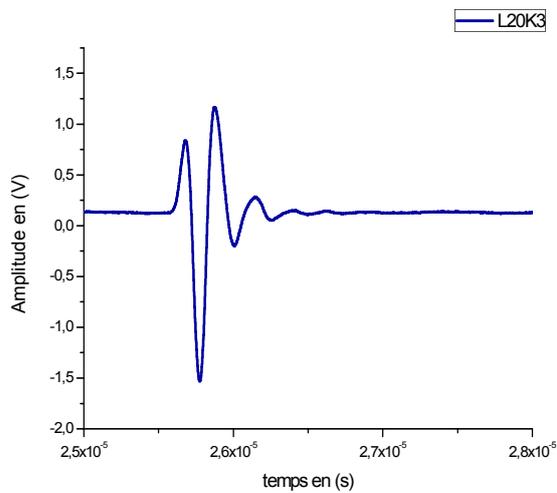


Figure IV.33. Signal d'onde longitudinale pour 20% de K3

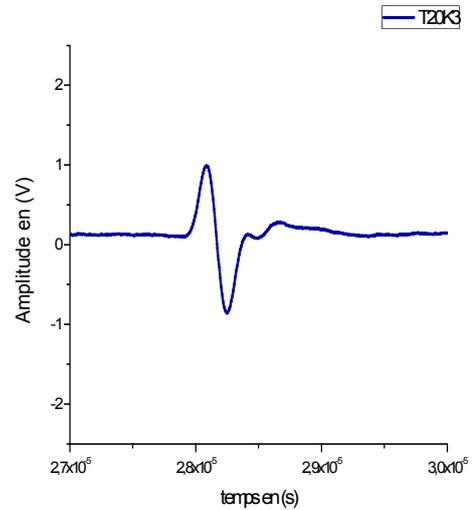


Figure IV.34. Signal d'onde transversale pour 20% de K3

IV.2.3.1.2. Les résultats des composites chargés par K8 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K8 :

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Épaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
K8	2%	4,21	1550,99	643,66	1,30
	8%	4,00	1547,02	691,88	1,51
	14%	3,85	1554,05	792,99	1,95
	20%	3,83	1553,24	798,63	2,00

Les signaux obtenus pour les résines chargées par K8 sont présentés sur les figures ci-dessous :

1-pour 2% K8 :

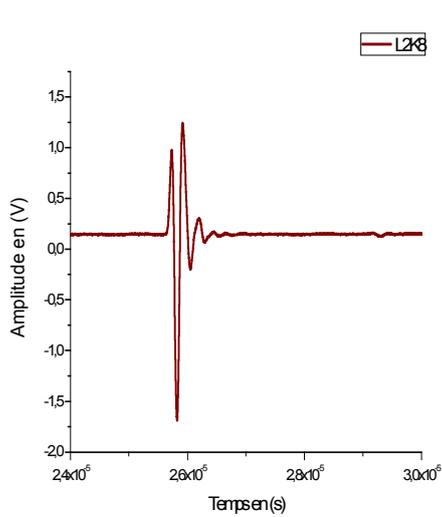


Figure IV.35. Signal d'onde longitudinale pour 2% de K8

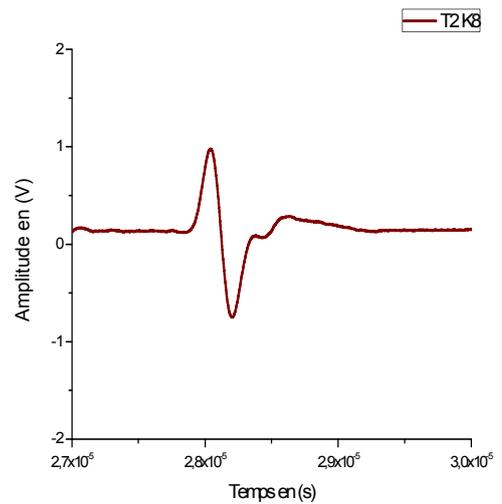


Figure IV.36. Signal d'onde transversale pour 2% de K8

2-pour 8% K8 :

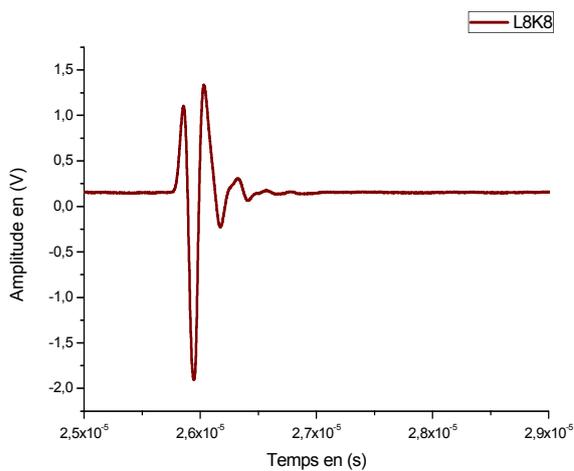


Figure IV.37. Signal d'onde transversale pour 8% de K8

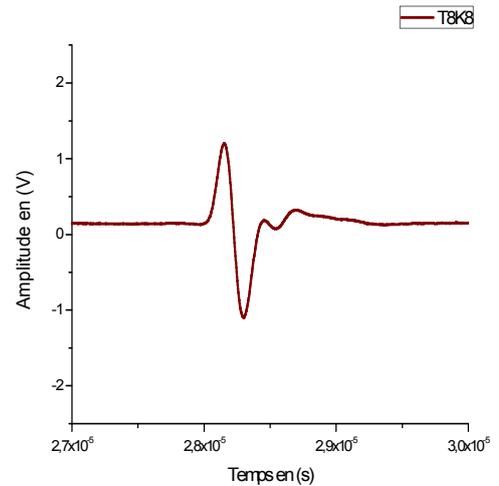


Figure IV.38. Signal d'onde transversale pour 8% de K8

3-pour 14% K8 :

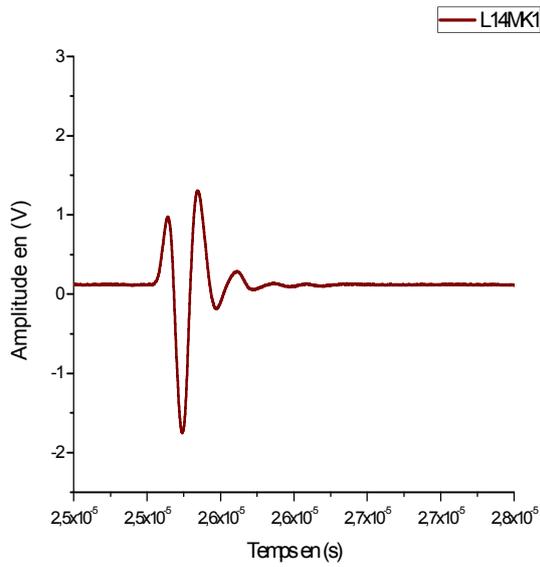


Figure IV.39. Signal d'onde longitudinale pour 14% de K8

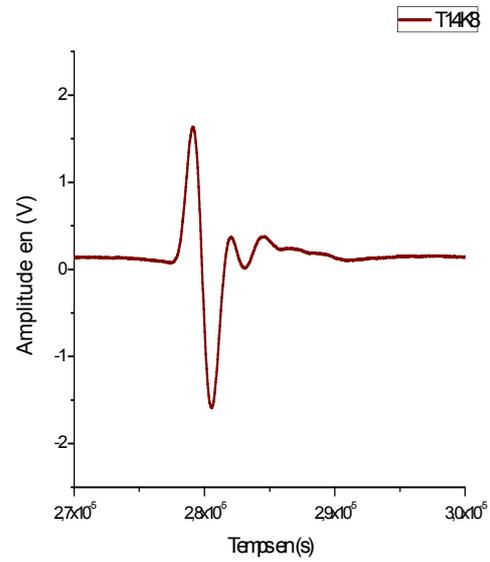


Figure IV.40. Signal d'onde transversale pour 14% de K8

4-pour 20% K8 :

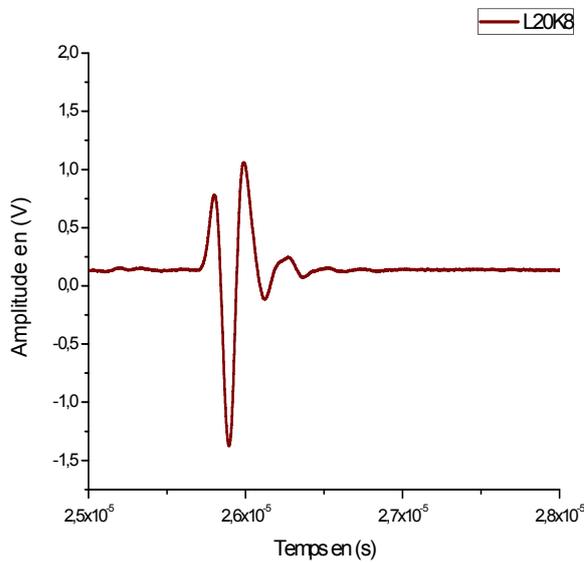


Figure IV.41. Signal d'onde longitudinale pour 20 % de K8

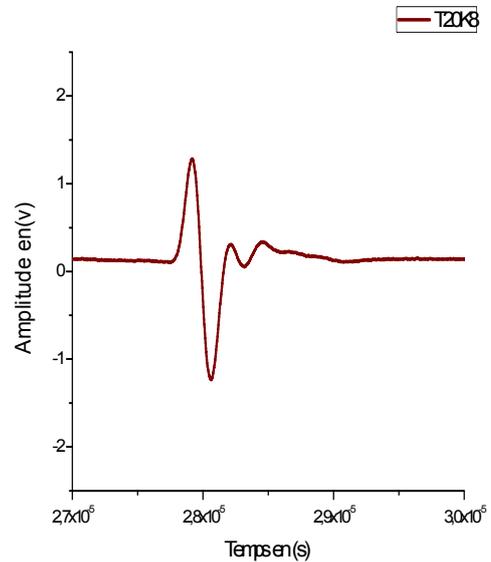


Figure IV.42. Signal d'onde transversale pour 20% de K8

IV.2.3.1.3. Les résultats des composites chargés par K12 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par K12 :

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Epaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
K12	2%	2,84	1583,09	689,43	1,48
	8%	2,84	1556,71	866,95	2,21
	14%	2,96	1555,55	866,95	2,24
	20%	3,07	1555,99	764,03	1,86

1-pour 2% K12 :

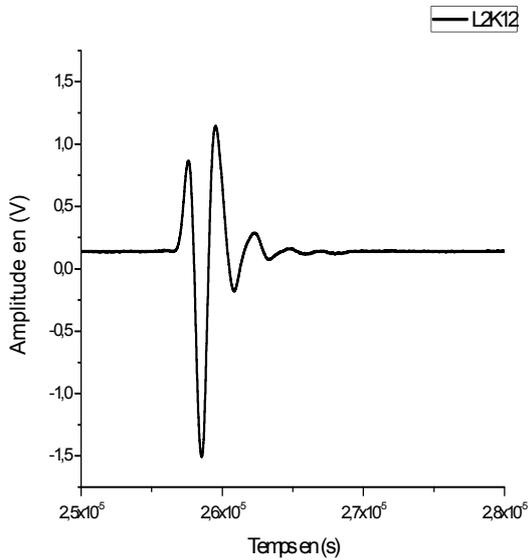


Figure IV.43. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de K12

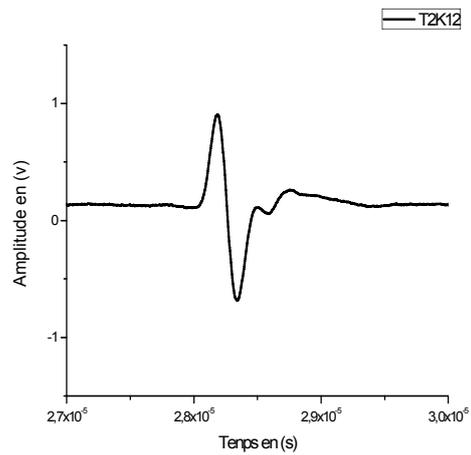


Figure IV.44. Signal de l'onde transversale pour 2 % de K12

2-pour 8% K12 :

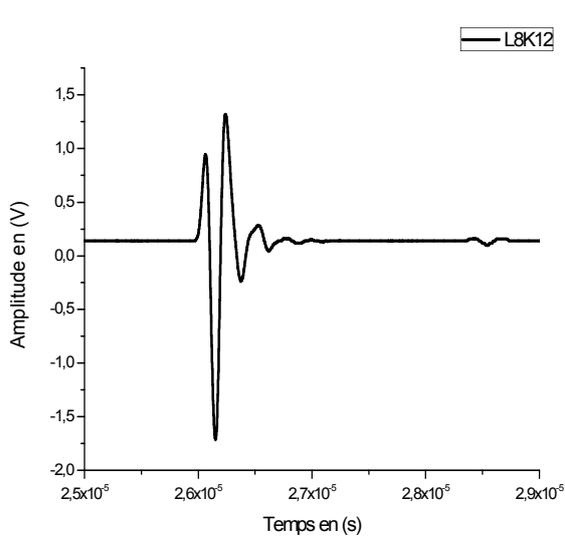


Figure IV.45. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de K12

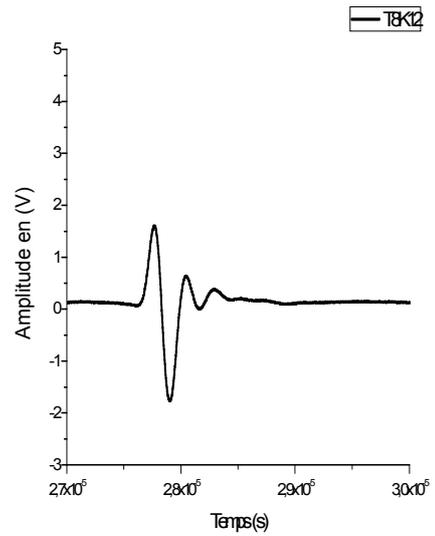


Figure IV.46. Signal de l'onde transversale pour 8 % de K12

3-pour 14% K12 :

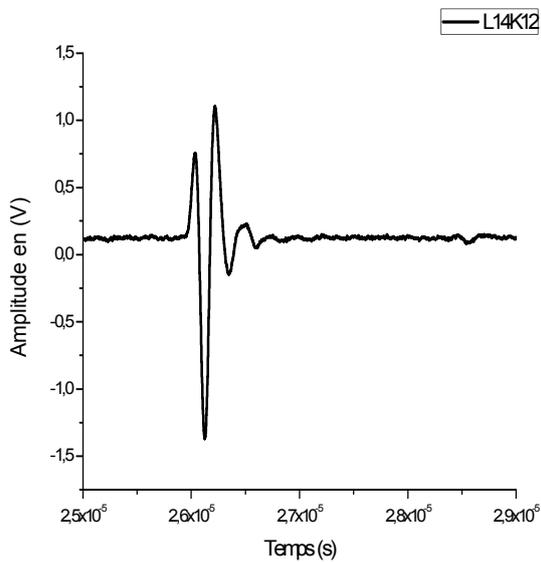


Figure IV.47. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de K12

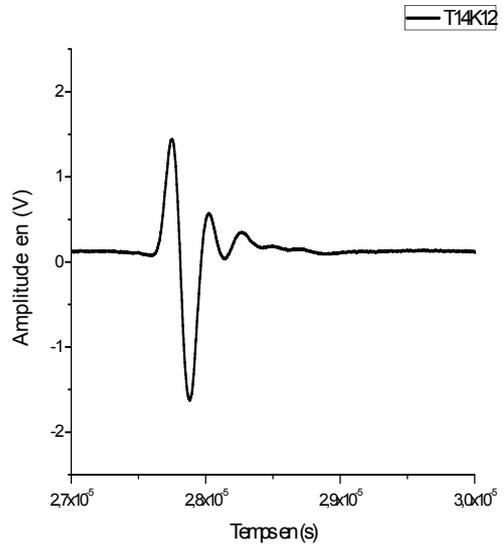


Figure IV.48. Signal de l'onde transversale pour 14 % de K12

4-pour 20% K12 :

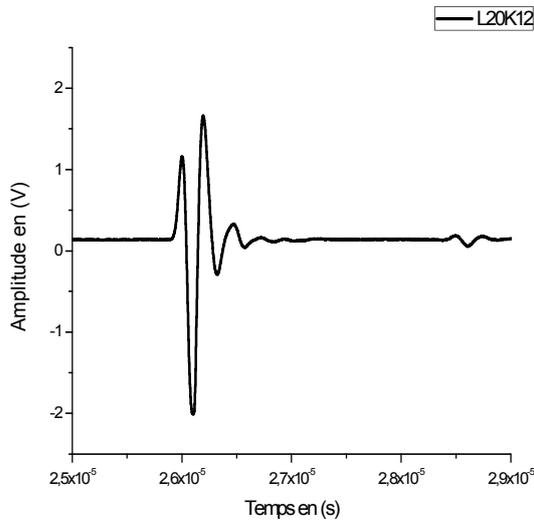


Figure IV.49. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de K12

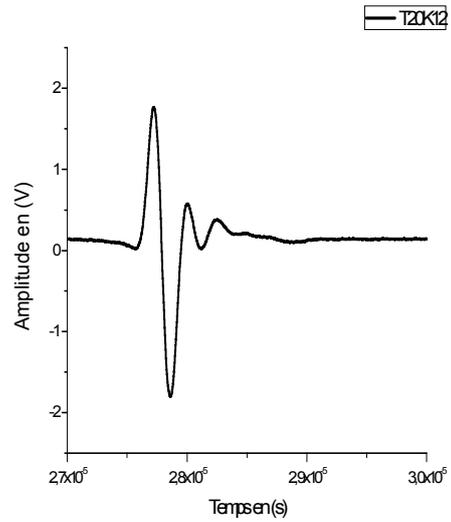


Figure IV.50. Signal de l'onde transversale pour 20 % de K12

IV.2.3.2. Contrôle par ultrason des composites chargés par le Métakaolin :

IV.2.3.2.1. Les résultats des composites chargés par MK1 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.16.

Tableau IV.16. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par MK1 :

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Épaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
MK1	2%	3,09	1555,81	689,60	1,47
	8%	4,07	1553,19	677,21	1,45
	14%	4,35	1553,36	772,30	1,86
	20%	3,99	1554,90	726,41	1,71

1- Pour 2% MK1 :

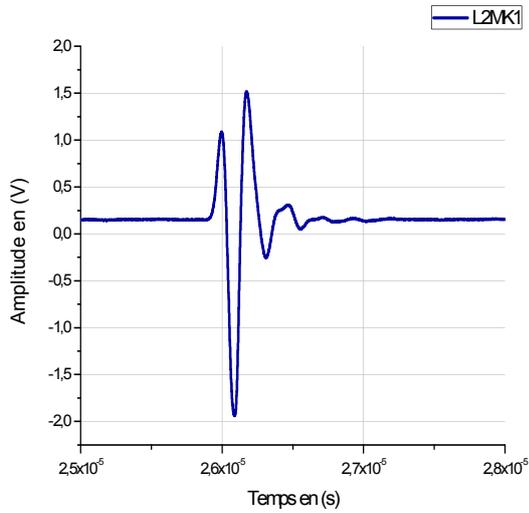


Figure IV.51. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de MK1

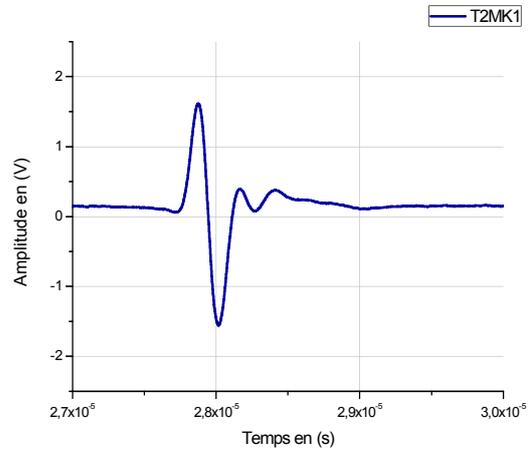


Figure IV.52. Signal de l'onde transversale pour 2 % de MK1

2- Pour 8% MK1 :

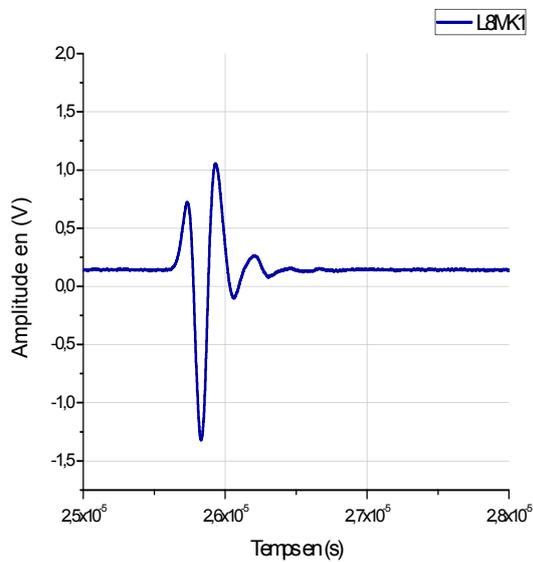


Figure IV.53. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK1

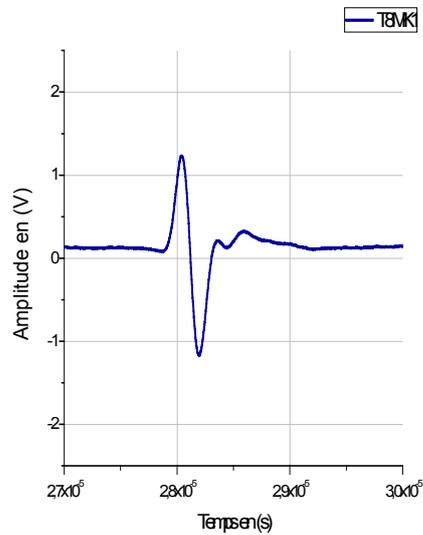


Figure IV.54. Signal de l'onde transversale pour 8 % de MK1

3- Pour 14% MK1 :

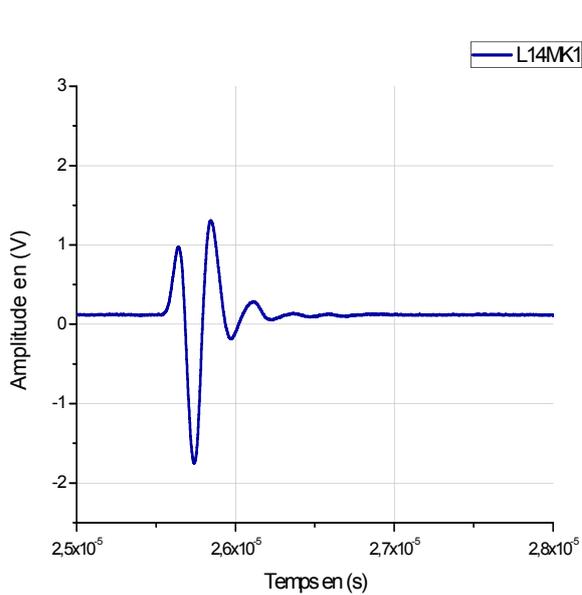


Figure IV.55. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK1

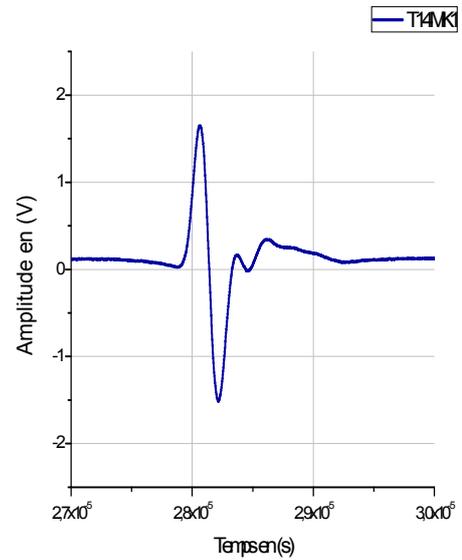


Figure IV.56. Signal de l'onde transversale pour 14 % de MK1

4- Pour 20% MK1 :

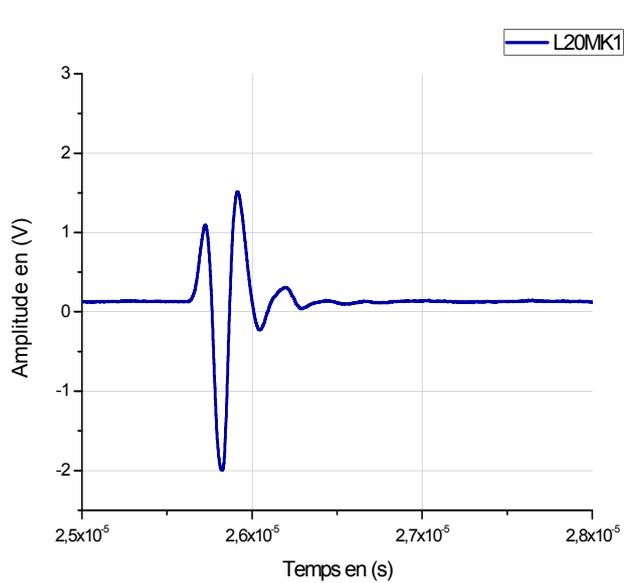


Figure IV.57. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK1

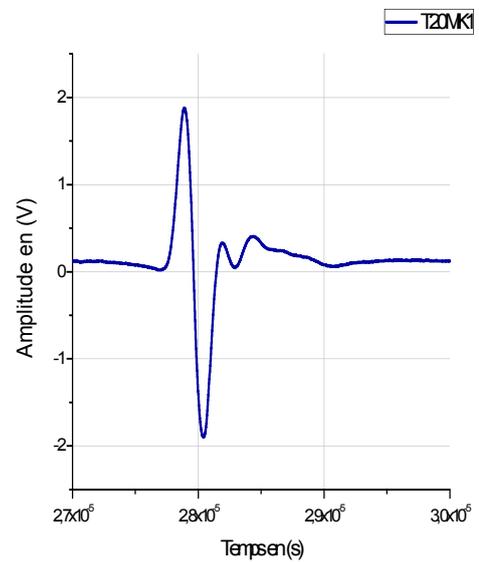


Figure IV.58. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK1

IV.2.3.2.2. Les résultats des composites chargés par MK2 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.17.

Tableau IV.17. Les résultats de contrôle ultrasonore pour les résines chargées par MK2:

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Épaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
MK2	2%	5,36	1550,52	695,12	1,48
	8%	5,80	1524,89	525,19	0,90
	14%	4,58	1550,10	845,83	2,14
	20%	3,62	1555,90	873,99	2,29

1- Pour 2% MK2 :

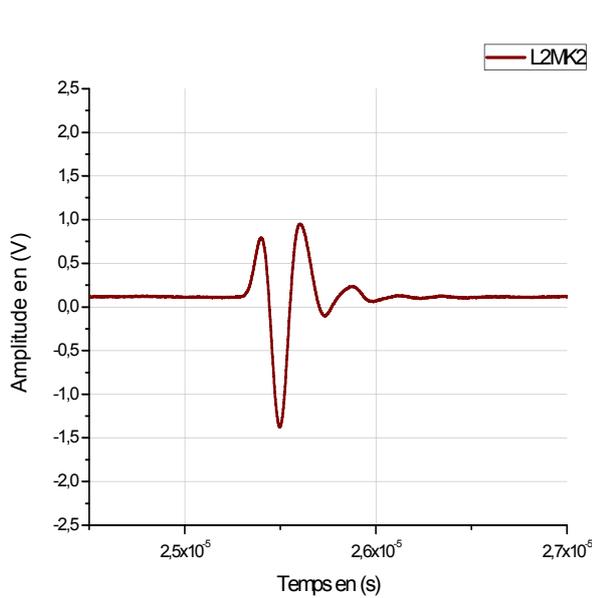


Figure IV.59. Signal de l'onde longitudinale pour 2% de MK2

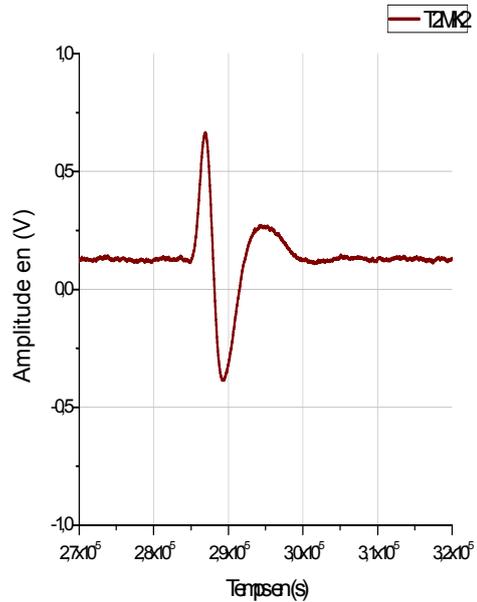


Figure IV.60. Signal de l'onde transversale pour 2% de MK2

2- Pour 8% MK2 :

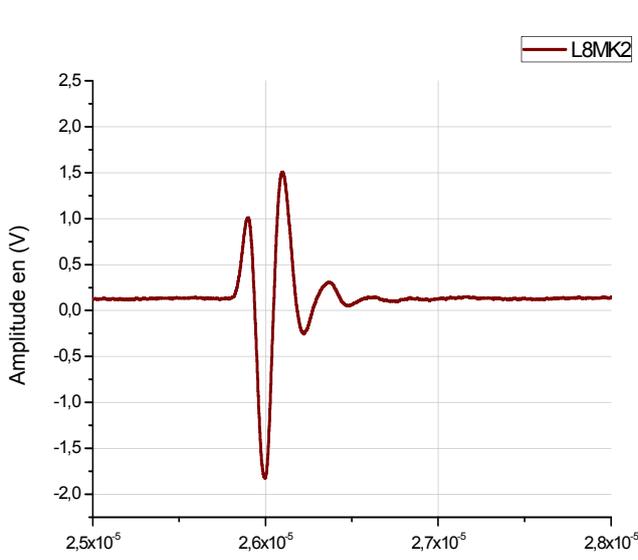


Figure IV.61. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK2

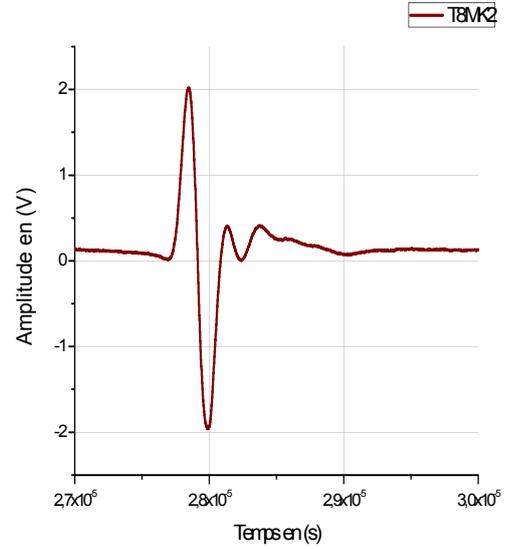


Figure IV.62. Signal de l'onde transversale pour 8 % de MK2

3- Pour 14% MK2 :

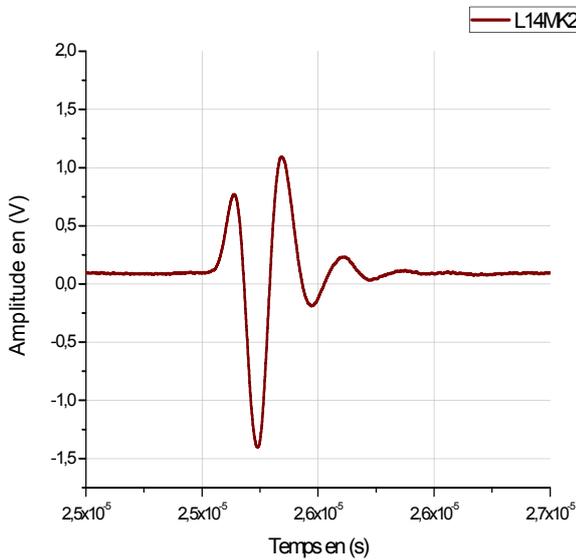


Figure IV.63. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK2

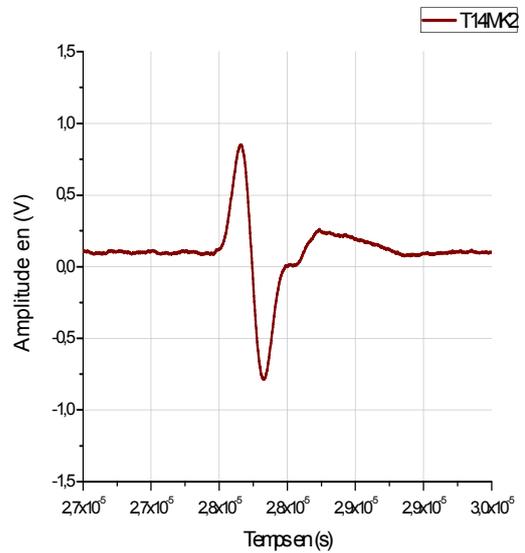


Figure IV.64. Signal de l'onde transversale pour 14 % de MK2

4- Pour 20% MK2 :

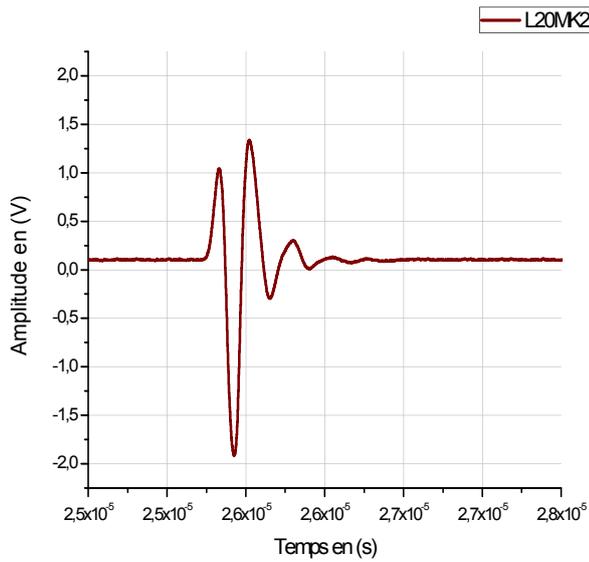


Figure IV.65. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK2

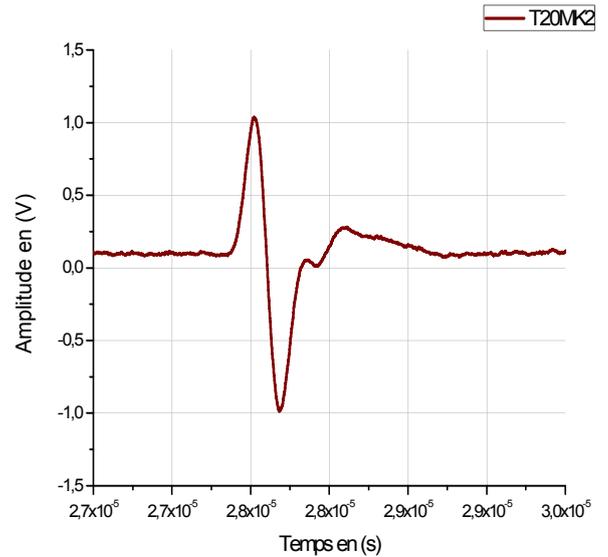


Figure IV.66. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK2

IV.2.3.2.3. Les résultats des composites chargés par MK3 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18. Les résultats de contrôle ultrasonore des résines chargées par MK3 :

Type d'échantillon	Pourcentage de la charge	Épaisseur de l'échantillon (mm)	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
MK3	2%	3,62	1554,83	972,36	2,48
	8%	3,68	1554,92	1070,35	2,74
	14%	3,57	1556,42	975,21	2,6
	20%	3,24	1557,67	1059,79	2,85

1- pour 2% MK3 :

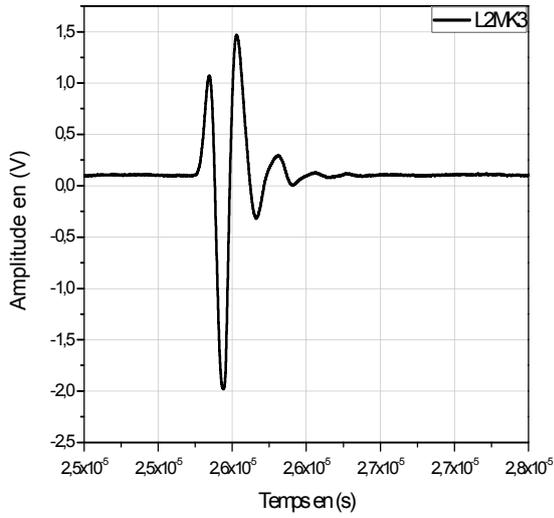


Figure IV.67. Signal de l'onde longitudinale pour 2 % de MK3

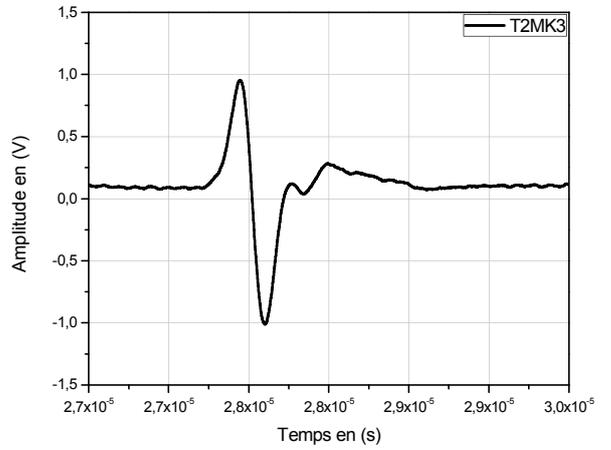


Figure IV.68. Signal de l'onde transversale pour 2 % de MK3

2- 1

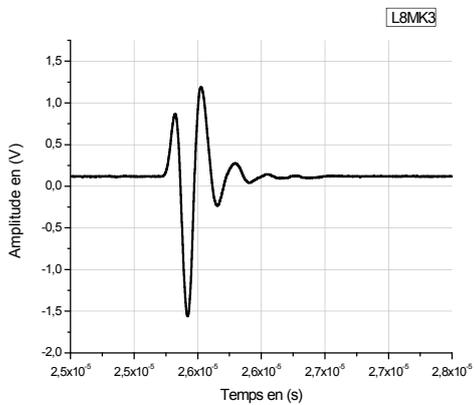


Figure IV.69. Signal de l'onde longitudinale pour 8 % de MK3

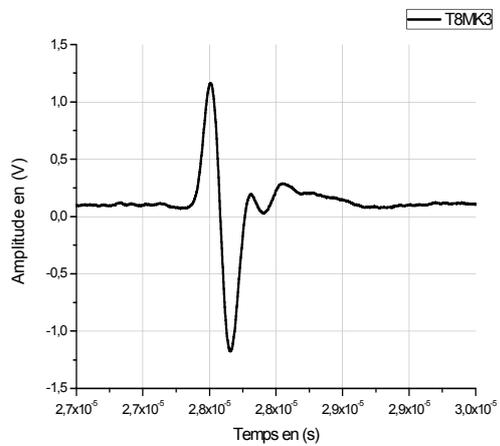


Figure IV.70. Signal de l'onde transversale pour 8 % de MK3

3- Pour 14% MK3 :

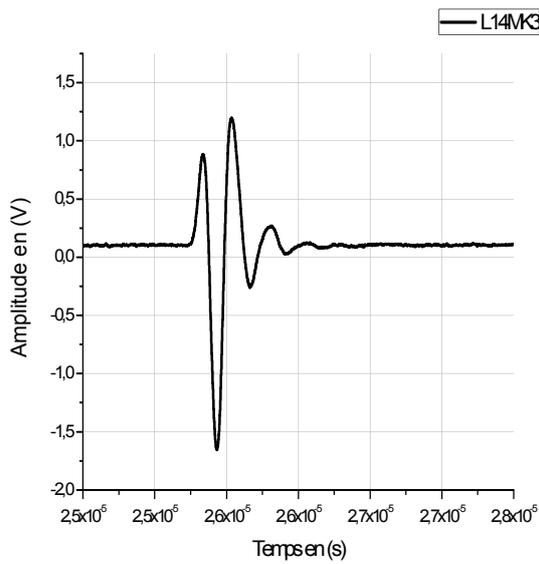


Figure IV.71. Signal de l'onde longitudinale pour 14 % de MK3

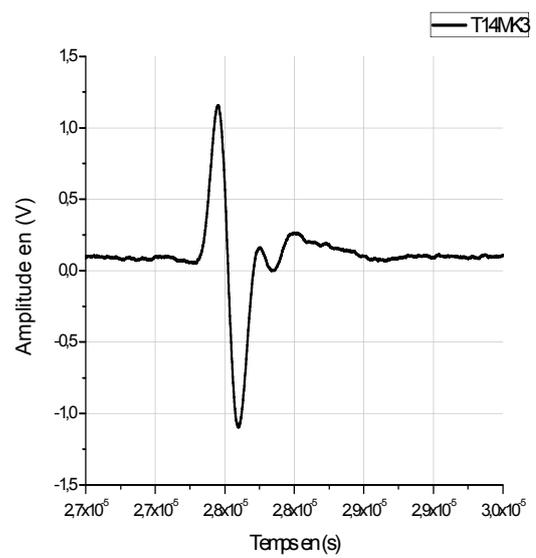


Figure IV.72. Signal de l'onde transversale pour 14 % de MK3

4- Pour 20% MK3 :

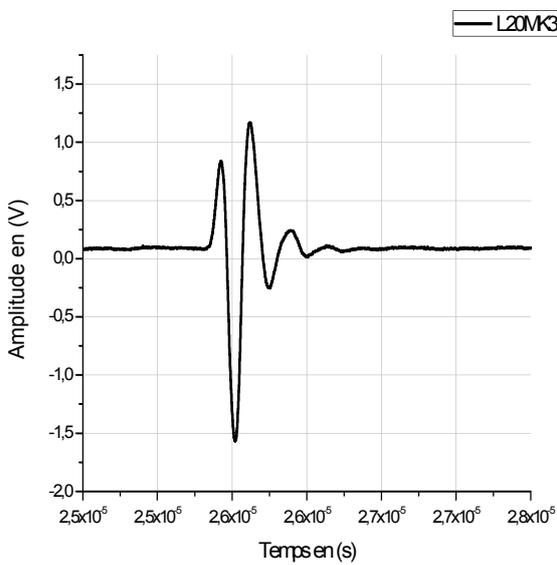


Figure IV.73. Signal de l'onde longitudinale pour 20 % de MK3

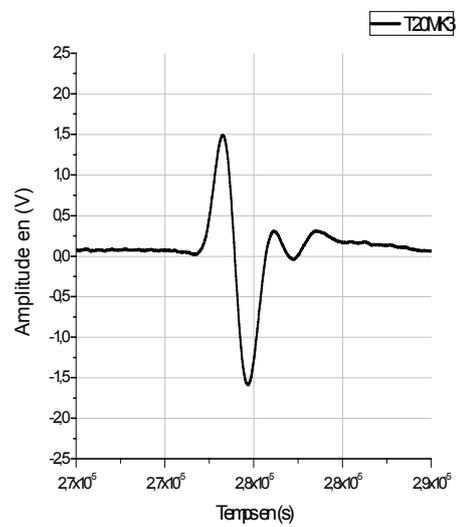


Figure IV.74. Signal de l'onde transversale pour 20 % de MK3

IV.2.3.3. Comparaison entre les résultats donnés par l'essai destructif et l'essai non destructif :

Tableau IV.19. Les résultats du module d'élasticité donnés par l'essai destructif et l'essai non destructif.

Type d'échantillon	% de la charge	END (GPa)	ED (GPa)	Type d'échantillon	% de la charge	E ND (GPa)	ED (GPa)
K3	2%	0,90	0,74	MK1	2%	1,47	1,75
	8%	1,9	0,85		8%	1,45	1,78
	14%	2,27	1,45		14%	1,86	1,96
	20%	1,83	1,68		20%	1,71	2,00
K8	2%	1,30	0,55	MK2	2%	1,48	1,64
	8%	1,51	1,47		8%	0,90	1,73
	14%	1,95	1,80		14%	2,14	2,13
	20%	2,00	1,89		20%	2,29	1,72
K12	2%	1,48	1,68	MK3	2%	2,48	1,97
	8%	2,21	1,91		8%	2,74	2,24
	14%	2,24	2,15		14%	2,6	1,99
	20%	1,86	2,11		20%	2,85	1,86

Les valeurs de module de Young données par le contrôle ultrasonore sont approximativement similaires aux résultats donnés par la traction, les différences présentées sont dues :

- aux modifications de la matrice par l'incorporation de charge minérale, ceci augmente l'hétérogénéité du matériau composite élaboré, qui peut engendrer des atténuations des ondes ultrasonores ;
- l'état de surface de l'éprouvette ;
- la porosité des matériaux composites ;
- la technique de mesure.

Les valeurs obtenus nous permettent de voir l'utilité de cette technique pour la caractérisation mécanique des matériaux composites sans destruction des pièces contrôlées.

IV.2.4. Analyse thermique :

Les analyses thermiques ATD et ATG sont effectuées au niveau de l'UR- MPE à l'aide de l'appareil de type STA NETZSCH (Simultaneous Thermal Analysis) 409. Ce dernier est basé, d'une part, sur la mesure différentielle de l'effet thermique à l'aide de deux piles thermoélectriques et, d'autre part, sur la mesure de la chute de masse sous l'effet de la température. Cette technique fait partie de la norme *NF-EN31357-2* (plastique. Analyse calorimétrique différentielle).

L'analyse est effectuée sur les différents types d'échantillons, ces derniers sont réticulés avec un traitement thermique (80°C pendant huit heures). La vitesse d'échauffement lors des essais de l'analyse thermique est de 10°C/min.

IV.2.4.1. Analyse thermique des résines chargées par le Kaolin :

IV.2.4.1.1. Analyse thermique des résines chargées par K3 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.75.

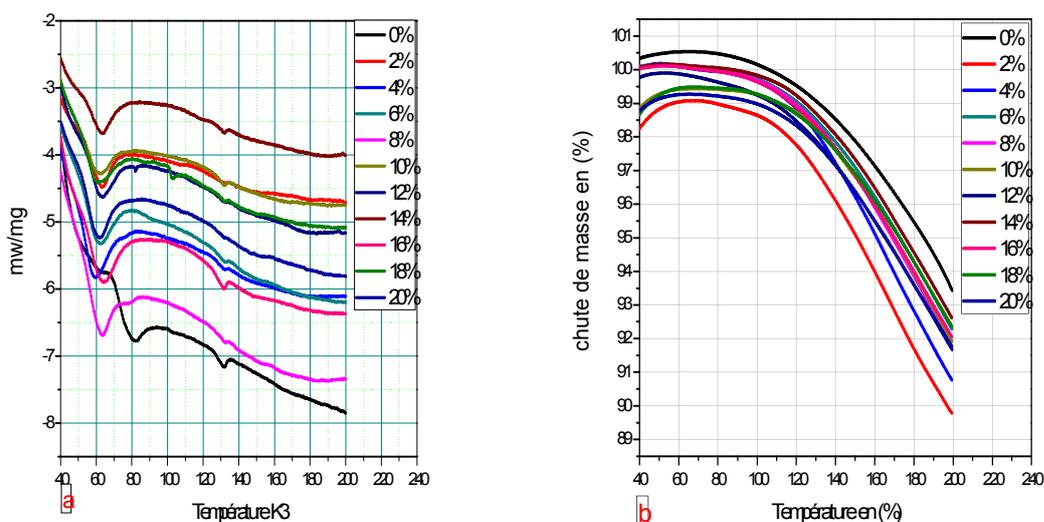


Figure IV.75. a) ATD des résines chargées par K3, b) ATG des résines chargées par K3

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux composites

Les résultats donnés par la figure IV.75 sont résumés dans le tableau IV.20 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par K3.

Tableau IV.20. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K3.

Type d'échantillon	K3										
% de la charge	0%	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°c)	131,74	131,83	132,22	132,32	132,80	131,69	131,86	132,04	131,86	132,38	131,73
Chute de masse en (%)	7	9,02	8,96	7,70	8,05	7,45	7,89	7,56	8,06	7,03	7,22

IV.2.4.1.2. Analyse thermique des résines chargées par K8 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.76.

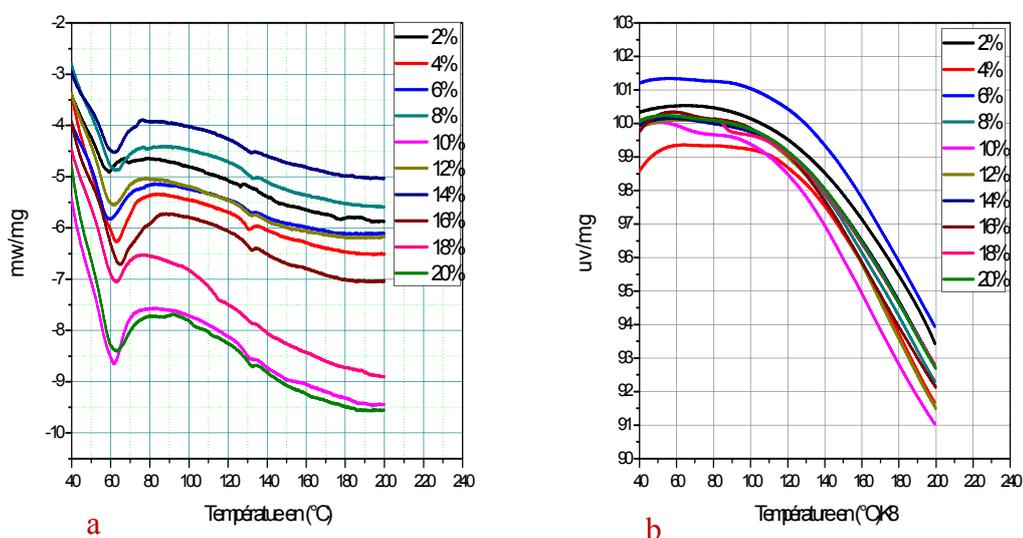


Figure IV.76.a) AT des résines chargées par K8, **b)** ATG des résines chargées par K8

Les résultats donnés par la figure IV.76 sont résumés dans le tableau IV.21 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par K8.

Tableau IV.21. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K8.

Type d'échantillon	K8									
% de la charge	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°c)	126,28	138,71	132,22	132,92	132,20	132,26	132,08	131,98	132,49	132,55
Chute de masse en (%)	7,23	7,30	7,84	8,74	8,59	7,36	7,92	8,71	7,80	7,34

IV.2.4.1.3. Analyse thermique des résines chargées par K12 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.77.

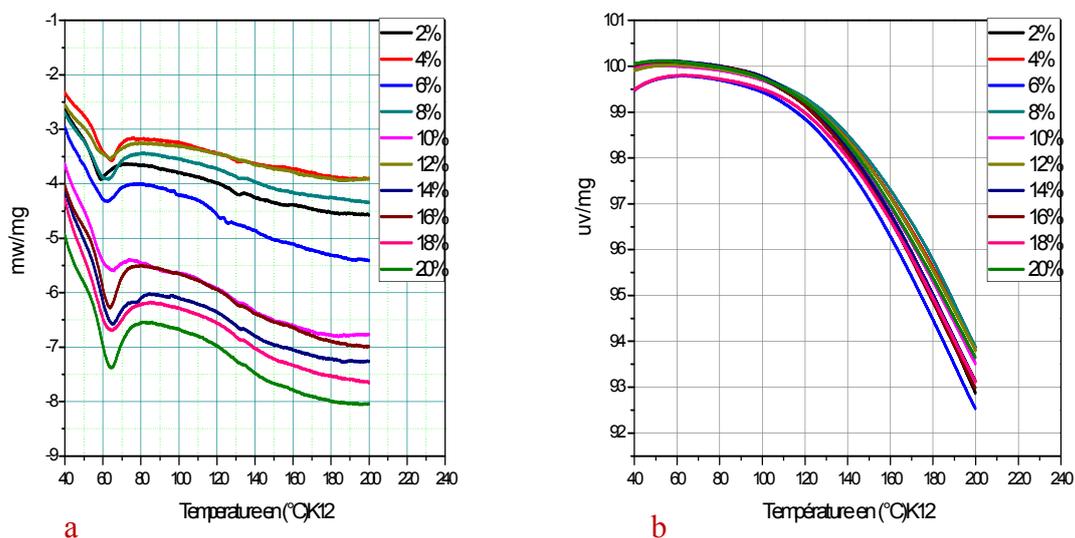


Figure IV.77. ATD des résines chargées par K12, b) ATG des résines chargées par K12

Les résultats donnés par la figure IV.77 sont résumés dans le tableau 30 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par K12.

Tableau IV.30. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par K8.

Type d'échantillon	K12									
% de la charge	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°c)	131,49	130,96	125,95	131,65	132,12	132,04	132,60	132,14	132,21	133,87
Chute de masse en (%)	7,88	6,12	7,85	6,74	6,81	6,68	7,33	7,76	6,92	7,34

IV.2.4.2. Analyse thermique des résines chargées par le MétaKaolin :

IV.2.4.2.1. Analyse thermique des résines chargées par MK1 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.78.

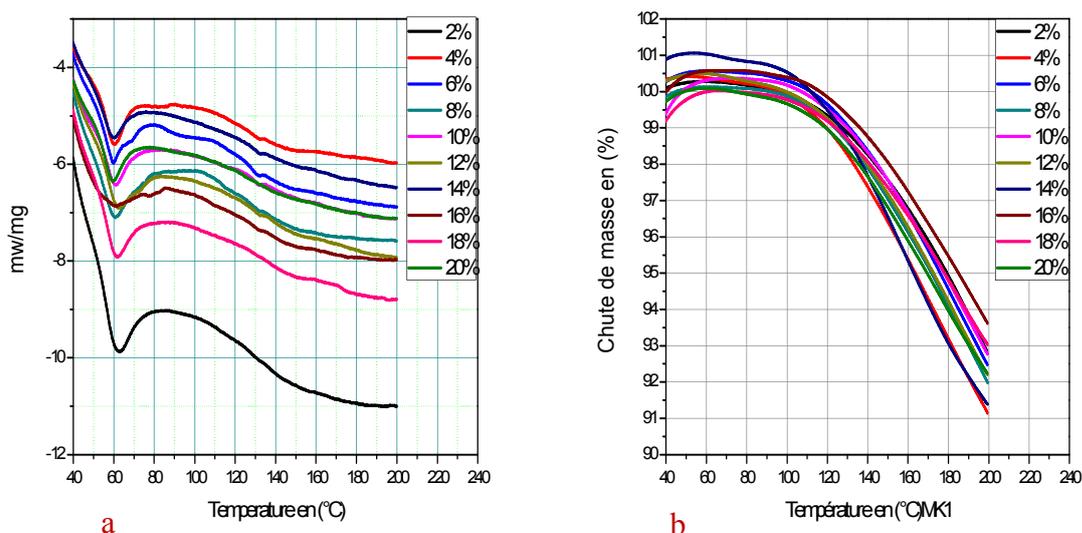


Figure IV.78. ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK1

Les résultats donnés par la figure 78 sont résumés dans le tableau IV.22 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par MK1.

Tableau IV. 22. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK1.

Type d'échantillon	MK1									
% de la charge	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°c)	131,75	132,32	131,62	132,49	132,08	132,50	132,67	133,57	136,28	135,36
Chute de masse en (%)	7,45	9,26	7,96	8,02	7,61	8,31	9,56	6,96	6,69	7,84

IV.2.4.2.2. Analyse thermique des résines chargées par MK2 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.79.

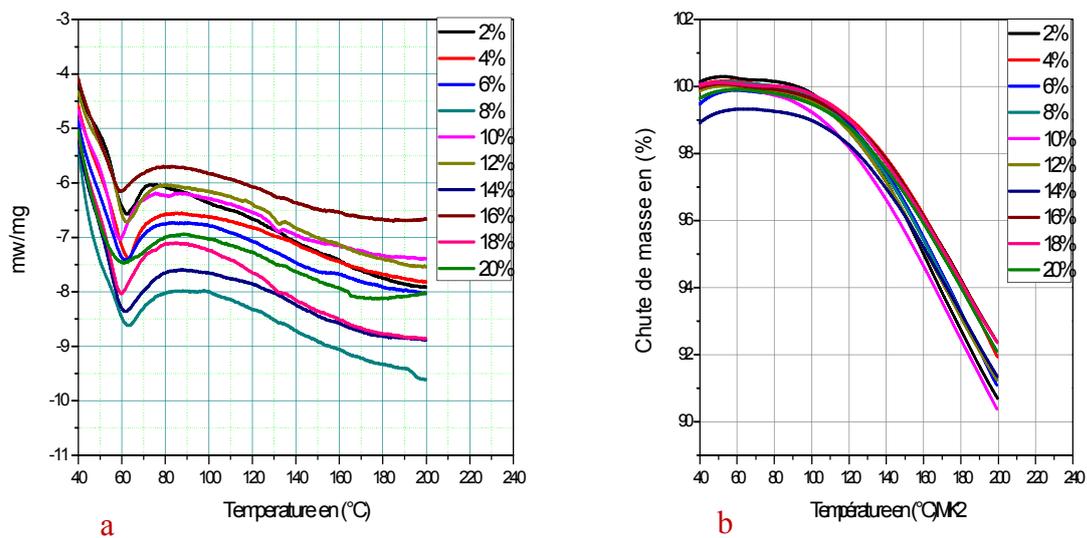


Figure IV.79.a) ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK2.

Les résultats donnés par la figure IV.79 sont résumés dans le tableau IV.23 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par MK2.

Tableau IV.23. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK2.

Type d'échantillon	MK2									
% de la charge	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°c)	135,32	135,26	150,08	132,45	132,11	132,37	131,44	132,20	132,98	130,98
Chute de masse en (%)	9,37	8,23	8,63	8,81	9,73	8,76	7,97	7,70	7,45	7,66

IV.2.4.2.3. Analyse thermique des résines chargées par MK3 :

Les résultats sont présentés sur la figure IV.80.

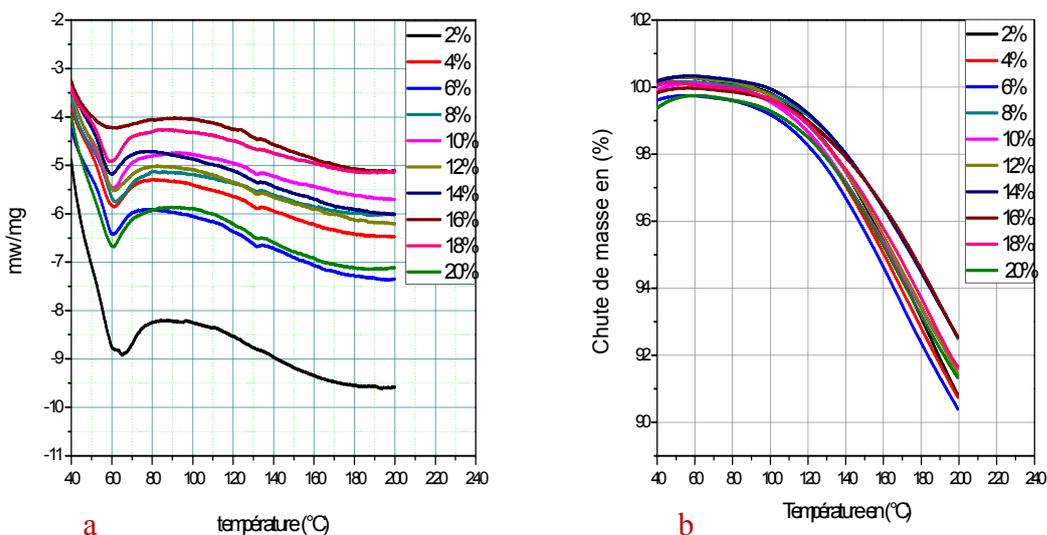


Figure IV.80. a) ATD des résines chargées par K8, b) ATG des résines chargées par MK3.

Les résultats donnés par la figure IV.80 sont résumés dans le tableau IV.24 qui montre les différentes températures de transition et les chutes de masses pour les résines chargées par MK3.

Tableau IV.24. Résultats de l'ATD, ATG des résines chargées par MK3.

Type d'échantillon	M K3									
% de la charge	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%
La température de transition en (°C)	130,85	131,45	131,88	131,68	131,77	131,89	132,15	131,88	131,99	132,40
Chute de masse en (%)	9,48	9,43	9,29	7,67	8,51	8,88	7,81	7,41	8,34	8,40

La température de transition vitreuse est variée entre 130°C et 140°C, on remarque que les charges minérales utilisées ainsi que leurs taux et leurs tailles n'ont pas d'influence sur la résine inject. H. M. Le Huy, a démontré que la présence de la charge n'a pas d'influence sensible sur la température de transition vitreuse [41]. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas une forte interaction chimique entre la résine et charge minérale, par conséquent une faible adhésion entre la résine et le charge minérale incorporée.

Les analyses de perte en masses des différents matériaux nous donnent une comparaison entre les échantillons chargés et non chargés. Ces études montrent que la température de début de dégradation de la résine est similaire à celle des composites chargés. Les résines chargées présentent une chute de masse supérieure à celle non chargée. Cette chute varie entre 7 et 9 alors que la résine sans charge DM/M égale à -7, cette différence est due au taux d'humidité absorbé par la charge incorporé dans la matrice.

IV.2.5. Etude de la stabilité dimensionnelle par dilatométrie

Les analyses sont effectuées au niveau de l'UR- MPE. Les échantillons sont élaborés sous forme cylindrique de diamètre 6 mm et de longueur 25mm. La vitesse de chauffage a été fixée à 5 °C/min.

IV.2.5.1. La stabilité dimensionnelle des résines chargées par le kaolin :

Les résultats obtenus sont présentés par la figure IV.81 :

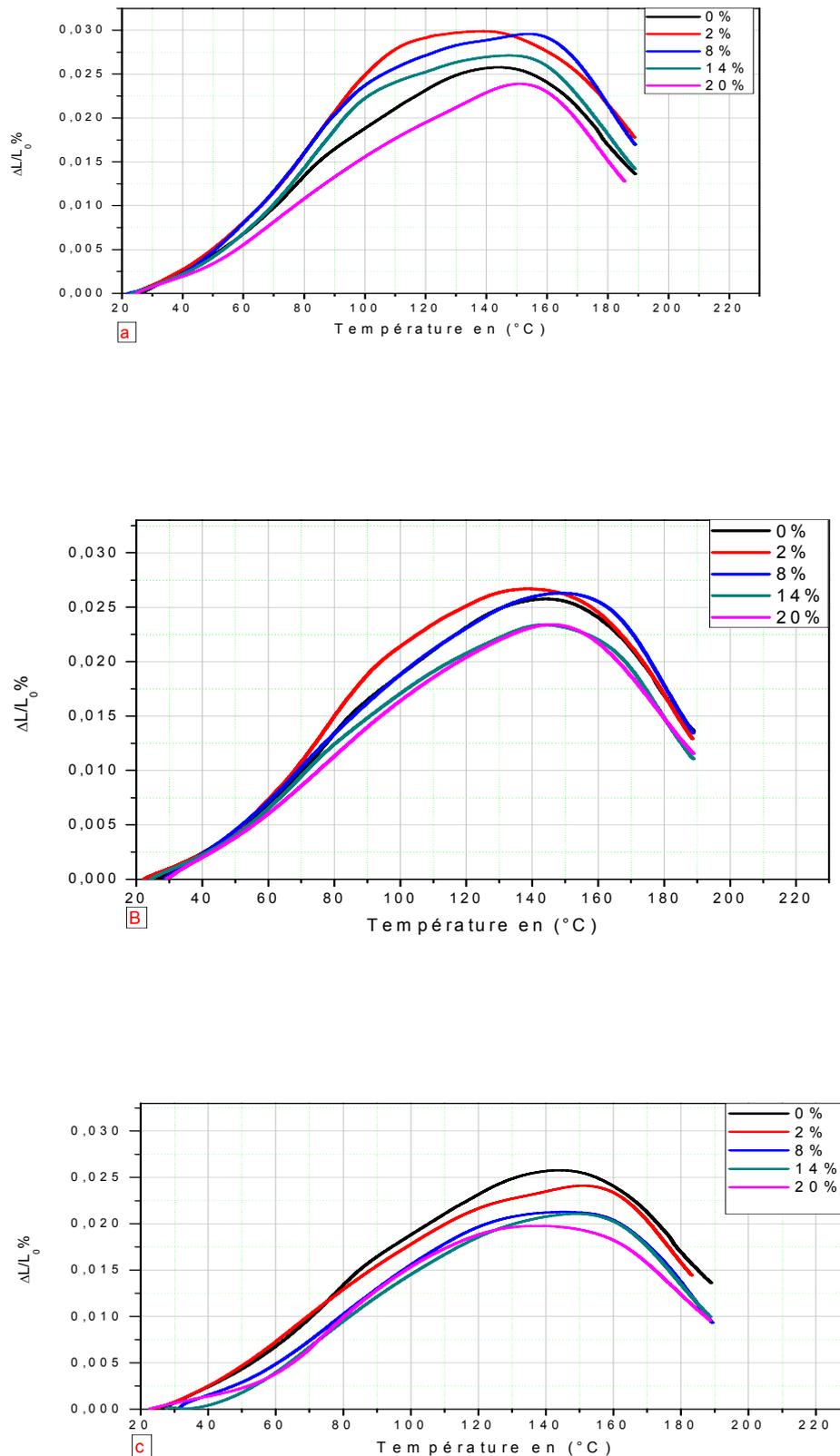


Figure IV.81. Comportement dilatométrique : a) de la résine chargée par K3, b) de la résine chargée par K8, c) de la résine chargée par K12.

Les résines chargées par le kaolin et la résine non chargée présentent un comportement identique en dilatation.

La résine chargée et non chargée ont un comportement linéaire jusqu'à la température de 140 °C (domaine de température de transition) à partir de cette température la courbe dilatométrique montre un changement brusque qui engendre une diminution de l'allongement. On constate un retrait considérable dû à la présence d'une quantité de diluant dans la résine et une quantité d'humidité absorbée par les charges incorporées.

- ✓ Pour l'intervalle de 0 à Tg, la matrice est à état vitrifiée, ce qui nous permet de calculer le coefficient de dilatation thermique à partir de la relation suivante :

$$L = L_0(1 + \alpha T) \Rightarrow \frac{L - L_0}{L_0} = \alpha T$$

Avec :

L₀, L : respectivement la longueur initiale et la longueur à la température T ;

α: coefficient de dilatation thermique.

L'application numérique permet nous donnés les résultats suivants :

Tableau IV.25. Les coefficients de dilatation des composites chargés par le kaolin.

Taux de charge en (%)	0	2	8	14	20
Coefficient de dilatation $\alpha_{\text{inject/K3}} (\text{K}^{-1} * 10^{-5})$	17,85	21,50	20,58	18,38	15,79
$\alpha_{\text{inject/K8}}$		19,20	17,65	16,26	16,05
$\alpha_{\text{inject/ K12}}$		15,98	14,46	14,34	14,10

IV.2.5.1.1.Effet de taille et du taux de charge sur le coefficient de dilatation pour la résine chargée/ kaolin :

Les résultats obtenus sont présentés par la figure IV.82 :

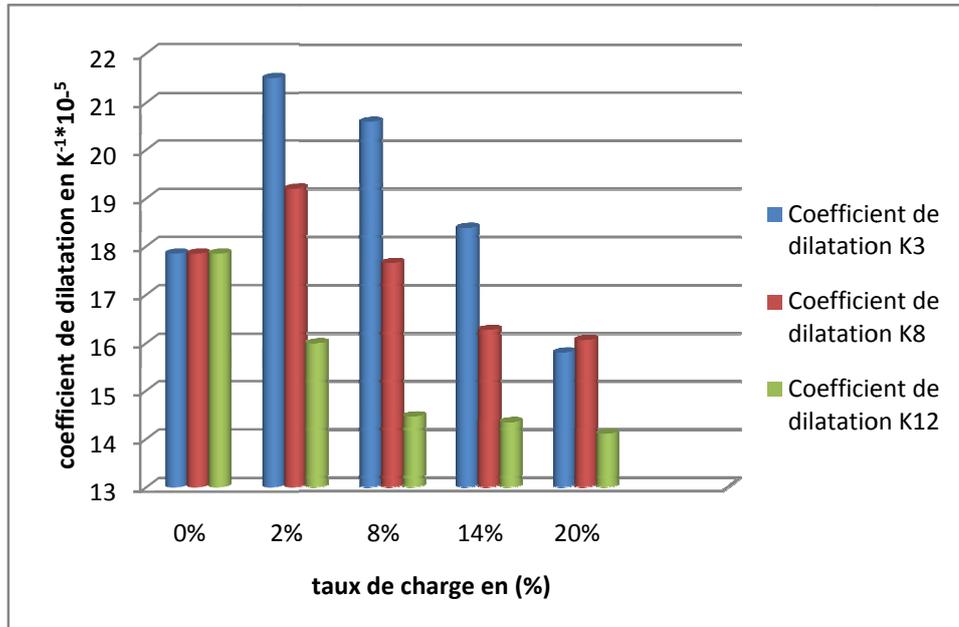


Figure IV.82. Histogramme comparatif des coefficients de dilatation des résines chargées par le kaolin en fonction du taux et de taille

D'après ces résultats, on remarque que le coefficient de dilatation est diminué avec l'augmentation de taux de charge, et les résines chargées par des fines particules donnent des valeurs de coefficient de dilatation faible par rapport aux résines chargées par des particules grosse.

L'incorporation des charges minérales dans la résine ont un effet positif sur le comportement dilatométrique en comparaison avec les résines non chargées.

II.5.2. La stabilité dimensionnelle des résines chargées par Métakaolin :

Les résultats obtenus sont présentés par la figure IV.83 :

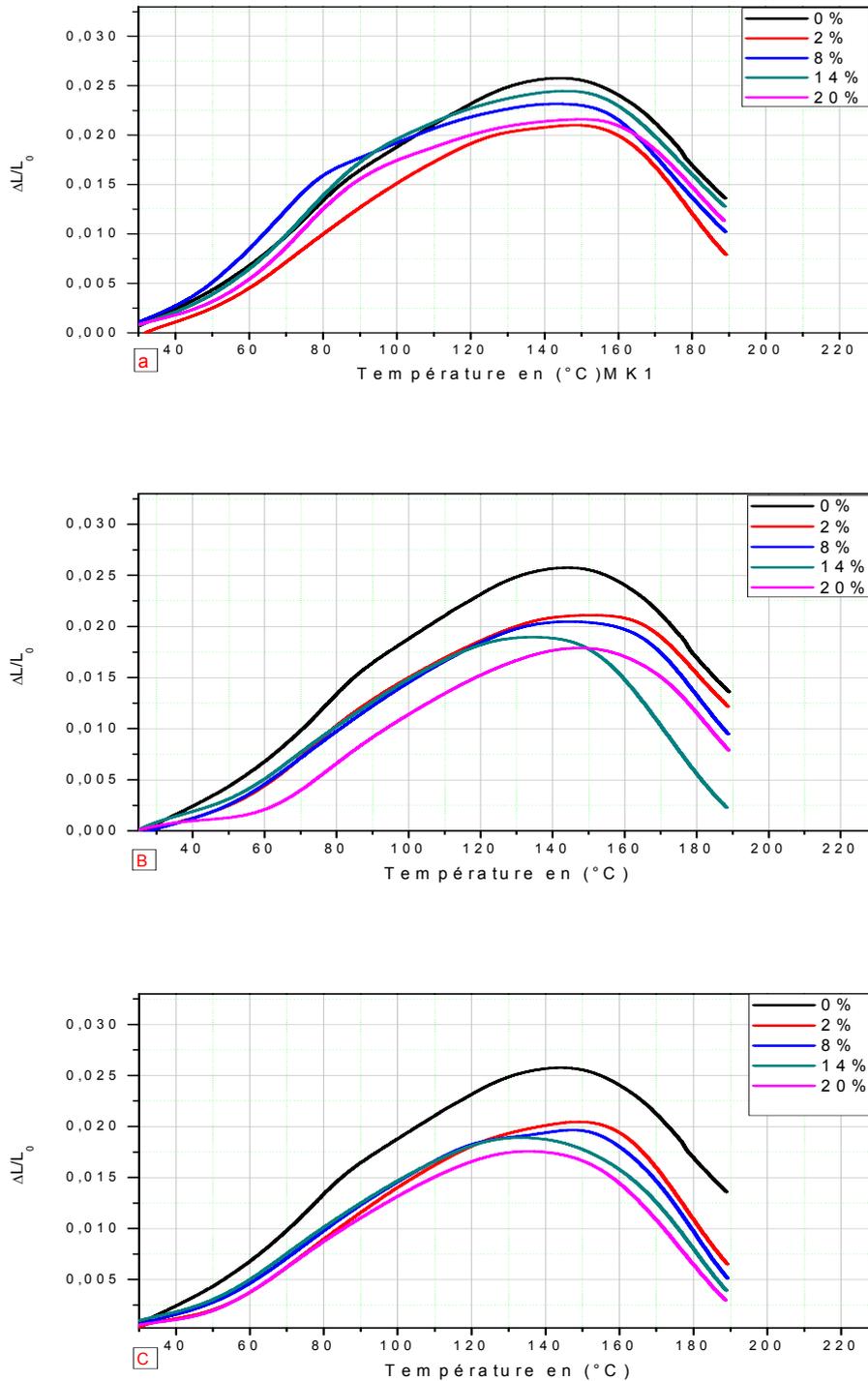


Figure IV.83. Comportement dilatométrique : a) de la résine chargée par MK1, b) de la résine chargée par MK2, c) de la résine chargée par MK3.

L'application numérique permet nous donnés les résultats de coefficient de dilatation suivants :

Tableau IV.26. Les coefficients de dilatation des composites chargés par le métakaolin.

Taux de charge en (%)	0	2	8	14	20
$\alpha_{\text{inject/MK1}}$ $\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	17,85	16,76	16,14	14,37	14,15
$\alpha_{\text{inject/MK2}}$ $\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$		15,14	14,99	14,09	12,63
$\alpha_{\text{inject/Mk3}}$ $\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$		13,71	13,33	14,14	12,95

IV.2.5.2.1. Effet de la granulométrie et le taux de charge sur le coefficient de dilatation pour la résine chargée/ Metakaolin :

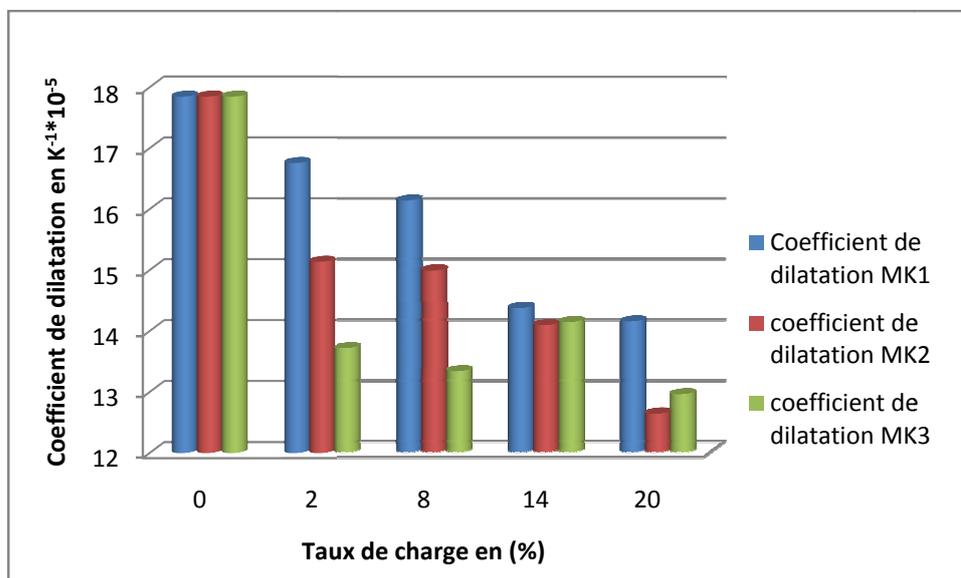


Figure IV.84. Histogramme comparatif des coefficients de dilatation des résines chargées par le métakaolin en fonction du taux et de taille.

D'après ces résultats on remarque que la résine non chargée présente une valeur de coefficient de dilatation plus importante par rapport aux résines chargées, et ce coefficient diminue avec l'augmentation du taux et de la granulométrie des charges incorporées

Le travail présenté, a été consacré à l'étude d'un matériau composite, à base d'une résine époxy chargée par différentes poudres minérales locales de structure différentes à différents taux et à différentes tailles.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'impact du kaolin et du métakaolin, leurs tailles et leurs taux sur l'amélioration des propriétés de la résine inject.

Après étude et essai sur éprouvette chargée et non chargée. Nous avons remarqué une augmentation conséquente du module d'élasticité, de la contrainte maximale et la diminution de l'allongement.

Pour le kaolin nous avons conclu qu'une granulométrie très fine provoque une bonne dispersion au sein de la matrice, ce qui engendre des améliorations des propriétés mécaniques à faible taux par contre, l'augmentation de la granulométrie influe négativement sur la dispersion des charges sous à l'action de leurs propre poids, ce qui exige un taux élevé pour avoir une amélioration. Les résines chargées par le métakaolin donnent des améliorations des propriétés mécaniques à partir de 2%, ce qui montre une bonne compatibilité entre la charge et la résine INJECT. Les résines chargées par le métakaolin donnent des meilleurs résultats par rapport à celles chargées par le kaolin, on peut dire que la présence de molécules d'eau dans le kaolin peut notamment dégrader les liaisons à l'interface et entraîner ainsi une dégradation des propriétés du composite.

Les essais par le contrôle non destructif nous ont permis de déterminer les valeurs de module de Young qui sont approximativement similaires aux résultats donnés par la méthode classique (traction).

A partir des résultats obtenus, nous pouvons déduire que la technique CND peut être utilisé dans le cas des matériaux composites et surtout pour les matériaux déjà installés sur place et on ne peut pas faire l'objet d'éprouvettes d'essais.

En ce qui concerne l'analyse thermique différentielle, elle montre que la température de transition vitreuse varie entre 130 et 140, l'influence des charges ainsi que leurs taux et leurs tailles sur la température de transition vitreuse n'est pas vraiment remarquable par rapport à la résine sans charge, ces résultats montrent qu'il n'y a pas une forte interaction chimique entre la résine et la charge minérale, par conséquent une faible adhésion entre la résine et la charge minérale incorporée. D'après les travaux réalisés par différents auteurs, pour avoir de bonne interaction entre la résine et la charge il faut que cette dernière soit traité.

Les analyses de perte de masse des différents matériaux nous donnent une comparaison entre les échantillons chargés et non chargés. Ces études montrent que la température de début de dégradation de la résine est similaire à celle des composites chargés. Les résines chargées présentent une chute de masse supérieure aux celles non chargés.

Cette chute varie entre 7% et 9% alors que la résine sans charge égale à 7%, cette différence est due au taux d'humidité absorbé par la charge incorporé dans la matrice.

L'analyse dilatométrique montre que la charge a une influence positive sur le coefficient de dilatation. Les résines chargées présentent des coefficients de dilatation inférieure au coefficient de dilatation de la résine non chargée, d'après cette analyse les résultats obtenus montrent que le coefficient de dilatation diminue avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation du taux de charge.

D'après cette étude, nous pouvons conclure que pour les résines chargées pour différents composites, la charge doit être traitée avant qu'elle soit incorporée dans la matrice afin d'augmenter l'adhésion matrice - charge et obtenir un composite de bonne qualité.

- [1] A.IREKTI, *synthèse des matériaux composites à matrice thermodurcissable et charge minérale, Mémoire magister, Boumerdes, 2011.*
- [2] H. WANG, H TIAN, Y WANG, W HAN, *The preparation and properties of glass' college of materials science and engineering, Donghua University 200051, shanghai, china, (2005).*
- [3] : *Glossaire des matériaux composites. Centre d'animation régional en matériaux avancés CARMA. Octobre (2006).*
- [4] J.M. BERTHELOT, *Composite Materials. Mechanical Behavior and Structural Analysis, Springer, New York 1999.*
- [5] BERTHLO D, "matériaux composites" Masson 1996.
- [6] R.JACK VINSON, *the Behavior of Structures Composed of Composite materials, edition second, 2002.*
- [7] P. BARDONNET, *Résines époxydes, Composants et propriétés, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, A 3 465-2, (1992).*
- [8] Freddy BENARD, *Etude de l'influence des charges minérales sur le vieillissement des résines époxydes sous irradiation, thèse en chimie et physico chimie des polymères, unité de chimie organique moléculaire et macromoléculaire, 200, page 11.*
- [9] *Chimie végétale vers des produits biosourcés, techniques de l'ingénieur*
- [10] J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J.VERDU, R.J.J. WILLIAMS, *Thermosetting polymers, edition by Marcel DEKK 2002.*
- [11] J. M. CHARLESWORTH, *an analysis of the substitution effects involved in diepoxyde diamine copolymerization reactions, Journal Polymer Science, 1980.*
- [12] S.PICHAUD, X. DUTEURTRE, A. FIT, F. STEPHAN, A. MAAZOUZ, J.P. PASCAULT, *Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. Polymer International, 1999.*
- [13] X. BUCH, *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde, thèse doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, 2000.*
- [14] T.DEVANNE, *Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde, Thèse doctorat, mécanique et matériaux Paris, 2003*

Références bibliographiques

- [15] C. ARIBI, *Etude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices), mémoire magister, Boumerdes 2011.*
- [16] ZAPATA-MASSOT Céline, *Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico chimiques et d'usages des matériaux, thèse Présentée au Laboratoire de Génie Chimique UMR-CNRS France, 2004.*
- [17] M.K. ANTOON, J.L. KOENIG, *Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix* J.Polym. Sci 1981
- [18] F. BONDIOLI, V. CANNILLO, E. FABRI et M. MESSORI, *Epoxy-silica nanocomposites, preparation, experimental characterisation, and modeling* J.Polym.Sci, 2005.
- [19] F. GERDINAND, M. BUDDE, M. KURRAT, *Electrical and mechanical strength of mineral filled epoxy insulators in correlation to power loss factor* Proc, France 2004.
- [20] H. JANSSEN, J.M. SEIFERT, H.C. KARNER, *Interfacial phenomena in composite high voltage insulation* 1999.
- [21] A. JOURDAIN, F. BENOT-CATIO, *la technologie des produits céramiques réfractaires*, édition MASSON, Paris 1966.
- [22] M. A. HILMI, *Métallurgie*, édition ANGELOT, Egypte 1997.
- [23] S. CAILLER, S. HENIN, M. RAUTUREAU, *Minéralogie des Argiles*, édition MASSON, 1982.
- [24] R. ARTHAR, ET V. HIPEL, *les diélectriques et leurs applications*, édition DUNOD, Paris 1961.
- [25] C.Y. CHEN, G.S. TUAN, *Ceramics International*, 2000.
- [26] I.NANCY, *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse doctorat 1977.*
- [27] G.W.BRINDLEY, M.NAKAHIRA, *The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, 1959.*
- [28] G.W.BRINDLEY, J.H.SHARP, J.H. PATTERSON, A.NARAHARI, *Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy, 1967.*
- [29] I. HORVATH, G. KRANZ, *a thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements, Silikaty, 1980.*
- [30] H.F.W. TAYLOR, *Homogenous and inhomogenous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. Clay Mineral Bulletin, 1962.*

- [31] M. MURAT, A. BACHIORRINI, *Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. Bulletin de minéralogie, 1982.*
- [32] C. PERLOT, P. ROUGEAU, *Intérêt des métakaolins dans les bétons, CERIB, 2007.*
- [33] J.M. Khatib, S.WILD, *Pore size distribution of métakaolins paste, Cement and Concrete Research, 1996.*
- [34] C.S. Poon, I. LAM, S.C. KOU, Y.L.WONG, R.WONG, *rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes Cement and Concrete Research, 2001.*
- [35] S. Staquet, B. Espion, *early-age autogenous shrinkage of UHPC incorporating very fine ash or metakaolin in replacement of silica fume, Proceedings of International Symposium on Ultra High Performance Concrete, September 2004.*
- [36] G. Batis, P. PANTAZOPOULOU, S. TSIVILIS, E. BADOGIANNIS, *the effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars, Cement and Concrete Composites, 2005.*
- [37] Z. TADMOR, C.G.GOGOS, *Principles of polymer processing, Wiley Interscience, New Jersey, 2006.*
- [38] V. COLLIN, *étude rheo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Ecole de mines de Paris, 2004.*
- [39] H.M. LE HUY, *Vieillessement d'un réseau époxy-anhydride, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 1990.*
- [40] J. CHO, M.S. JOSHI, C.T. SUN, *effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, composites science and technology.*
- [41] A. BLUMSTEIN, *Journal Polymer. Science, A3, 1965.*
- [42] S. D. BURNISDE, E. P. GIANNELIS, *Chemical, material, 1995.*
- [43] E. GIANNELIS, *Advanced Materials, 1996.*
- [44] J. G. DOH, I. CHOH, *Polymers. Bull, 1998.*
- [45] P. VADDADI, T. NAKAMURA, R.P. SINGH, *inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites, Acta Materialia 2003.*
- [46] B. HARTMANN, *ultrasonic absorption in polymers. Ph.D. these, Washington 1971.*
- [47] *Connaissance fondamentale sur les métakaolins, Revue Béton, septembre/ octobre (2009).*

