

UNIVERSITE DE LILLE
UNITE DE MECANIQUE DE LILLE

Ecole doctorale Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (ENGYS)

Rapport de thèse pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

Spécialité : Mécanique Des Solides, Des Matériaux, Des Structures Et Des Surfaces

Présentée par : ANISSA KHALIFA

**Etude des propriétés mécaniques et de rupture d'un
biocomposite à base de particules de coquillages de
mer élaboré par fabrication additive**

Thèse soutenue publiquement le 22 décembre 2023

Devant le jury composé de :

M. Sébastien ALIX	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
Mme. Gisèle Laure LECOMTE-NANA	MCF, HDR Université de Limoges	Rapporteuse
M. Stéphane PANIER	Professeur, Université de Picardie Jules Verne	Président
M. Toufik KANIT	Professeur, Université de Lille	Invité
M. Christophe HERBELOT	MCF Université de Lille	Co-encadrant
M. Abdellatif IMAD	Professeur, Université de Lille	Directeur de thèse

Remerciements

L'étude des propriétés mécaniques et de rupture d'un biocomposite à base de particules de coquillages de mer élaboré par fabrication additive est enfin accomplie. Ce projet, cher à mon cœur, a demandé trois années d'efforts, de temps, et surtout d'émotions investies. La réalisation de l'un de mes rêves les plus précieux est devenue une réalité, et cela n'aurait pas été possible sans le soutien et l'amour de nombreuses personnes.

En tout premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude envers les rapporteurs de ma thèse, Monsieur Sébastien **ALIX** et Madame Gisèle Laure **LECOMTE-NANA**, pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie également Monsieur Stéphane **PANIER** d'avoir accepté le rôle de président du jury de ma soutenance, ainsi que Monsieur Toufik **KANIT** pour sa présence à la soutenance et son évaluation de mon travail.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Monsieur Abdellatif **IMAD**, pour son encouragement spécial qui a renforcé ma détermination à aller de l'avant, à me surpasser, et à maintenir la croyance que rien n'est impossible. Je n'oublie pas mon Co-encadrant, Monsieur Christophe **HERBELOT**, qui a toujours été présent et que je considère comme un ami. Ensemble, nous avons surmonté de nombreux obstacles liés à notre travail, tout en partageant des moments précieux. Sa gentillesse et sa sympathie ont été d'un grand réconfort, surtout dans les moments difficiles.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le personnel et les thésards du laboratoire de l'unité de mécanique de Lille **UML**, en particulier envers le directeur du laboratoire, Monsieur Moussa **NAIT ABDELAZIZ**, pour sa serviabilité et sa bienveillance. Son sourire et son soutien inestimable ont été les éléments clefs. Je tiens également à remercier Monsieur Enrico **CALZAVARINI**, un ami à qui je pouvais tout confier.

Un remerciement spécial aux personnes de la plateforme **4Maat**, où j'ai réalisé la plupart de mes essais. Je garde une reconnaissance éternelle envers une personne en particulier, sans laquelle je n'aurais pas trouvé le courage de poursuivre jusqu'au

bout. Mon psychologue personnel, mon confident, mérite une mention spéciale. Je tiens à saluer Arnaud **BEURAIN** en lui souhaitant le meilleur pour sa vie future. Dimitri **CROQUET**, qui n'a eu de cesse de me taquiner pour égayer mes journées, m'a même surnommée "la machine". À Igor **PASZKIEWICZ**, je dis merci pour sa présence constante, le partage de ses connaissances, et sa grande serviabilité.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance envers mes chers collègues de **LaMCube**, ainsi que ceux de **LGCgE**, **L2EP** et **CRISTAL**, pour les moments précieux partagés ensemble. Votre présence et votre soutien ont illuminé nos journées au laboratoire, les rendant plus enrichissantes. Merci sincèrement pour votre amitié et votre collaboration. Mon respect et ma gratitude vont également à tous les travailleurs du bâtiment **ESPRIT**, aux femmes et aux hommes de ménage que je croise à six heures du matin, ainsi qu'aux agents de sécurité qui m'ont sauvé la mise à de nombreuses reprises à vingt-deux heures le soir.

À mes amis qui ont partagé le périple de la thèse avec moi, et qui l'ont vécue comme la leur, mes amis de Lille, je vous remercie du fond du cœur pour votre soutien et le temps que vous m'avez consacré pour m'écouter et me conseiller. À mes amis restés en Tunisie, sachez que vous êtes toujours présents dans mon cœur malgré la distance qui nous sépare. Mes deux meilleures amies, **NADA**, je te remercie pour l'encouragement, les précieux conseils et la confiance que tu m'as accordée au cours de ces trois années. À **SALMA**, ma sœur de cœur, avec qui j'ai grandi et partagé des moments de bonheur et de souffrance, je t'aime profondément.

Enfin, ma famille, mes parents, ainsi que mes deux frères, méritent une reconnaissance toute spéciale. Sans leur soutien inébranlable, je ne serais pas là où je suis aujourd'hui. Merci d'être toujours fiers de moi. Je vous aime du plus profond de mon cœur.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	3
<i>Table des matières</i>	6
<i>Liste des figures</i>	9
<i>Liste des tableaux</i>	14
<i>Introduction générale</i>	16
Chapitre I : Etude bibliographique	20
<i>I.1. Introduction</i>	21
<i>I.2. Les coquillages de mer</i>	24
<i>I.2.1. Valorisation des coquillages de mer</i>	25
<i>I.2.2. Concassage et broyage des coquillages de mer</i>	26
<i>I.2.3. Composition chimique des coquillages de mer</i>	28
<i>I.2.4. Propriétés physiques des coquillages de mer</i>	31
<i>I.2.5. Propriétés mécaniques des coquillages de mer</i>	33
<i>I.2.5.1. Biocomposites à base de mortier et particules de coquillages de mer</i>	35
<i>I.2.5.2. Biocomposites à base de polymère et particules de coquillages de mer</i>	38
<i>I.3. Matrice polymère</i>	50
<i>I.3.1. Propriétés chimiques du PLA</i>	51
<i>I.3.2. Propriétés physiques du PLA</i>	52
<i>I.3.3. Propriétés mécaniques du PLA</i>	54
<i>I.4. Procédés de fabrication des biocomposites</i>	61
<i>I.4.1. Fabrication additive des Biocomposites</i>	63
<i>I.4.2. Méthodes de fabrication additive des composites utilisant la technologie FDM</i>	71
<i>I.5. Synthèse</i>	79
Chapitre II : Etude expérimentale	81
<i>II.1. Introduction</i>	82
<i>II.2. Matériaux</i>	83
<i>II.2.1. Matrice</i>	83
<i>II.2.2. Coquillages d’Huîtres et Moules</i>	84
<i>II.2.3. Paramètres de tamisage</i>	85
<i>II.3. Préparation des échantillons : mise en œuvre</i>	89

II.3.1.	Elaboration de filaments	89
II.3.2.	Étapes d'élaboration des biocomposites	90
II.3.2.1.	Chauffage du polymère et de la charge avant extrusion	90
II.3.2.2.	Dosage.....	91
II.3.2.3.	Refroidissement et granulation.....	94
II.3.3.	Fabrication additive.....	96
II.3.3.1.	Principe d'impression 3D par dépôt de fil (FDM).....	96
II.3.3.2.	Paramètres d'impression 3D.....	100
II.3.3.2.1.	Angle de remplissage.....	101
II.3.3.2.2.	Vitesse d'impression	102
II.3.3.2.3.	Épaisseur de couche.....	103
II.3.3.2.4.	Température d'impression.....	104
II.3.3.2.5.	Etude paramétrique	104
II.4.	Techniques de caractérisation.....	106
II.4.1.	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	106
II.4.2.	Tomographie par rayons X.....	107
II.4.3.	Microscopie optique.....	109
II.4.4.	Essais de traction.....	110
II.5.	Synthèse.....	111
Chapitre III : Analyse des propriétés mécaniques des bio composites		113
III.1.	Introduction	114
III.2.	Caractérisation des filaments	114
III.2.1.	Résultats des essais de traction	116
III.2.2.	Observations par tomographe RX et observations microscopiques	122
III.2.3.	Influence de la température sur le comportement des filaments	125
III.2.4.	Observations microscopiques des faciès de rupture des filaments PLA/Huître en fonction de la température	128
III.3.	Etude paramétrique du procédé d'impression 3D	129
III.3.1.	Effets de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques	130
III.3.1.1.	Observations microscopiques des éprouvettes imprimées.....	134
III.3.2.	Influence de la température, vitesse et épaisseur d'impression sur le comportement mécanique du biocomposite	137
III.3.2.1.	Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA.....	137

III.3.2.2. Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA/Huître	140
III.3.2.3. Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA/Moule	143
III.3.2.4. Effet de l'épaisseur de couche	147
III.3.2.5. Analyse de la variance	150
III.4. Effet de la fraction massique.....	161
III.5. Synthèse.....	165
Chapitre IV : Etude de la rupture du PLA chargé de coquillages de mer.....	166
IV.1. Introduction	167
IV.2. Condition expérimentale	167
IV.2.1. Eprouvettes	167
IV.2.2. Mesure des champs de déformation par la technique de corrélation d'images numériques (CIN).	169
IV.2.3. Préparation des échantillons et capture d'images.....	172
IV.2.4. Principes de base et concepts de la CIN	174
IV.3. Résultats expérimentaux et discussions.....	176
IV.3.1. Comportement du PLA vierge (+45°/-45°).....	177
IV.3.2. Comportement du PLA vierge (0°/90°).....	180
IV.3.3. Rupture ductile du PLA vierge (+45°/-45°)	181
IV.3.3.1. Paramètre énergétique J.....	181
IV.3.3.2. Angle au fond de fissure COA.....	186
IV.3.4. Comportement à la rupture du PLA/Moule et du PLA/Huître.....	188
IV.3.4.a) Etude de la rupture du biocomposite PLA/Moule.....	189
IV.3.4.b) Etude de la rupture du biocomposite PLA/Huître	191
IV.3.5. Rupture fragile du PLA vierge (0°/90°) et des biocomposites PLA/Huître, PLA/Moule	196
IV.4. Synthèse.....	205
Conclusion générale	207
Perspectives.....	210
Annexe 1	213
Annexe 2	217
Annexe 3	231
Annexe 4.....	245
Références	250

Liste des figures

Figure I.1. Carte des coquillages de mer par régions en France [1].	22
Figure I.2. Consommation annuelle par habitant de coquillages en France de 1999 à 2020 [2].	23
Figure I.3. Coquillages de mer : a) Exemple d'un gastropode b) Exemple d'un bivalve.	24
Figure I.4. Les déchets de coquillages de mer pour un restaurant à Lille en 2022.	24
Figure I.5. Préparation de la nanopoudre de coquille à partir de coquilles naturelles, (b) Morceaux de coquilles après martelage mécanique, (c) Coquilles de mer dans le broyeur à billes et (d) Nanopoudre de coquille de mer obtenue à partir du broyeur à billes.	28
Figure I.6. Vue à la loupe binoculaire, montrant l'organisation de la coquille en deux couches distinctes.	29
Figure I.7. Courbe TGA des coquilles de Moules [33].	32
Figure I.8. Résistance à la compression du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].	36
Figure I.9. Résistance à la traction du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].	37
Figure I.10. Résistance à la flexion du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].	37
Figure I.11. Module d'élasticité du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].	38
Figure I.12. Résistance à la traction des composites ABS/CC et ABS/SS en fonction de la teneur en charge.	40
Figure I.13. Allongement à la rupture des composites ABS/CC et ABS/SS en fonction de la teneur en charge.	40
Figure I.14. Courbes de contrainte-compression pour les différents composites testés et pour l'échantillon pur[40].	42
Figure I.15. Influence de la teneur en coquillage sur la résistance à la compression du composite pour deux tailles de particules différentes [40].	42
Figure I.16. Influence de la teneur en coquillage sur le module de compression pour deux granulométries différentes [40].	43
Figure I.17. Influence de la teneur en coquillage sur la dureté Vickers du composite pour deux tailles de particules différentes.	43
Figure I.18. a) Courbes TG et b) Courbes DTG du PP avec de la poudre de coquille d'Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO ₃ commercial.	44
Figure I.19. Micrographies MEB de l'essai d'impact du PP avec a) Du CaCO ₃ commercial ,b) Des coquilles de Moules ,c) Des coquilles d'Huîtres.	45
Figure I.20. Images acquises pour différents diamètres de particules.	46
Figure I.21. Exemple de microstructures générées, (a) Microstructure à une forme et (b) Microstructure à plusieurs formes.	46
Figure I.22. Différentes tailles de particules de coquillages et de laminés.	48
Figure I.23. Résistance aux chocs en fonction des différentes tailles des particules.	49
Figure I.24. Dureté des différentes tailles des particules.	49
Figure I.25. Résistance à la flexion différentes tailles des particules.	50

Figure I.26. Résistance à la traction différentes tailles des particules [9].	50
Figure I.27. Stéréoisomères de l'acide lactique.	52
Figure I.28. Procédés de fabrication du PLA (ROP : Ring Opening Polymerization).	52
Figure I.29. Analyses thermogravimétriques (TGA) des séquences de PLA pur et des mélanges PLA/1 % wt % EPO mélangés [50].	53
Figure I.30. Résistance à la traction d'après l'expérience et la règle hybride théorique des mélanges.	56
Figure I.31. Module d'Young d'après l'expérience et la règle hybride théorique des mélanges.	56
Figure I.32. Courbes contrainte-déformation typiques des composites verts hybrides et du PLA pur.	57
Figure I.33. Résistance à la flexion et module de flexion des composites hybrides verts.	57
Figure I.34. Analyse thermogravimétrique des résidus de coquilles de Moules.	59
Figure I.35. Courbes contrainte-déformation des biocomposites [57].	60
Figure I.36. Représentation schématique d'une installation typique de modélisation par dépôt en fusion (FDM).	63
Figure I.37. Effet des paramètres du procédé sur la résistance à la traction.	65
Figure I.38. Effet de l'interaction des paramètres du processus sur la résistance à la traction.	66
Figure I.39. Images de rupture de l'échantillon après un essai de traction avec un angle de remplissage à 0°, b 45°, et c 90° (grossissement × 35) [62].	67
Figure I.40. Examen microscopique de la surface fracturée avec un angle de trame de a 0°, b 45° et c 90° (grossissement × 35) [62].	68
Figure I.41. Courbe contrainte-déformation pour différents angles de trame à une hauteur de couche de 100 µm et une largeur de trame de 500 µm [62].	68
Figure I.42. Courbe contrainte-déformation pour différentes hauteurs de couche avec un angle de remplissage de 0° et une largeur de trame de 600 µm.	69
Figure I.43. Courbe contrainte-déformation pour différentes largeurs de trame avec un angle de trame de 0° et une hauteur de couche de 100 µm [62].	70
Figure I.44. a) Pré-imprégnation des renforts, b) Mélanges de filaments, c) Renforts de fibres continues [72].	72
Figure I.45. Processus de préparation des filaments composites, avant le processus d'impression [71].	73
Figure I.46. Impression de composites selon la méthode b (mélange de filaments) : image réelle d'une imprimante à deux extrudeuses (marque ULTIMAKER 3D printer).	74
Figure I.47. Impression de composites par la méthode de renforts de fibres continues : incorporation dans la buse (configuration expérimentale réelle) [73].	75
Figure II.1. Ensemble des étapes méthodologiques.	82
Figure II.2. Granules de PLA Ingeo 4043D.	83
Figure II.3. Elaboration de particules d'Huîtres.	85
Figure II.4. Séchage de la poudre de coquilles d'Huître.	85
Figure II.5. Tamiseur composé de 5 tamis et d'un fond.	86
Figure II.6. Tamiseuse électrique.	87
Figure II.7. Particules de coquillages pour différentes granulométries.	87
Figure II.8. Courbe granulométrique des particules de coquillage d'Huître.	88
Figure II.9. Extrudeuse à double vis HAAKE Rheomex OS PTW 16.	89
Figure II.10. Configuration des vis utilisée dans l'étude.	90
Figure II.11. Séchage en étuve.	91

Figure II.12. Doseurs gravimétriques.....	92
Figure II.13. Zones de chauffe le long des vis.....	92
Figure II.14. Système d'avancement du filament.....	94
Figure II.15. Granulateur de biocomposites.....	95
Figure II.16. Biocomposites récupérés pour différentes fractions massiques.....	95
Figure II.17. Valeur d'humidité enregistré par hygromètre (Laserliner).....	96
Figure II.18. Eprouvette haltère (Norme ASTM D638) en format STL.....	97
Figure II.19. Diagramme du procédé de création d'une pièce 3D.....	98
Figure II.20. Vue isométrique de la machine de fabrication additive.....	99
Figure II.21. Buse utilisée en impression 3D.....	100
Figure II.22. (a) Filaments avant impression, (b) Eprouvettes imprimées.....	101
Figure II.23. Impression en cours.....	101
Figure II.24. Dimensions de l'éprouvette (mm) selon la norme ASTM D638.....	101
Figure II.25. Angle de remplissage a) Orientation 45°/-45° b) Orientation 0°/90°.....	102
Figure II.26. Plan expérimental pour l'étude paramétrique pour chaque famille de biocomposite.....	105
Figure II.27. Machine TGA.....	106
Figure II.28. Schéma de principe du facteur de zoom pour un dispositif de microtomographie à faisceau conique (vue de dessus).....	107
Figure II.29. Plateforme de micro-tomographie par rayons X.....	109
Figure II.30. (Leica stéréomicroscope L205C) Microscope optique.....	110
Figure II.31. Machine de traction (Electropuls Instron E3000).....	111
Figure III.1. Résultats de TGA PLA, PLA/Huître avec différentes fractions massiques, particules d'Huîtres.....	115
Figure III.2. Courbe Type « charge déplacement » pour le PLA vierge.....	117
Figure III.3. Courbes charge-déplacement de filaments PLA vierge (5 éprouvettes).....	118
Figure III.4. Courbes contrainte-déformation des filaments PLA, PLA/Huître, et PLA/Moule.....	119
Figure III.5. Comparaison graphique de : a) Module d'Young moyen pour les filaments. b) Résistance maximale moyenne à la traction pour les échantillons de traction c) Déformation à la rupture moyenne pour chaque type de matériau.....	120
Figure III.6. Eprouvettes rompues a) PLA, b) PLA/Huître, c) PLA/Moule.....	121
Figure III.7. Tomographie de filaments de PLA chargé de a) Huître, b) Moule.....	122
Figure III.8. Représentation 3D du filament PLA chargé de a) Huître, b) Moule.....	123
Figure III.9. Observations microscopiques des faciès de rupture pour le filament a), b) PLA c),d) PLA/Huître et e),f) PLA/Moule à température ambiante.....	124
Figure III.10. Variation de : a) Module d'Young b) Contrainte à la traction c) Déformation à la rupture des filaments PLA, PLA/Moule et PLA/Huître.....	126
Figure III.11. Observations microscopiques des faciès de rupture de filament PLA/Huître avec variation de température a), b) T=100 °C, c), d) T=120 °C et e), f) T=140 °C.....	129
Figure III.12. Angle de remplissage a) orientation ±45° b) orientation 0°/90°.....	130
Figure III.13. Allure des courbes contrainte-déformation pour deux angles d'orientation a) PLA, b) PLA/Huître et c) PLA/Moule.....	131
Figure III.14. Propriétés mécaniques pour chaque orientation et chaque type de matériau.....	132
Figure III.15. Courbes contrainte-déformation des spécimens avec différentes orientations [78].....	133

Figure III.16. Module d'Young (a), Résistance à la traction (b) Pour différentes dispositions de couches alternées.....	134
Figure III.17. Observations au microscope optique de : a) PLA, b) PLA/Huître, et c) PLA/Moule pour l'orientation d'impression +45°/-45°.....	135
Figure III.18. Observations au microscope optique de : a) PLA, b) PLA/Huître, et c) PLA/Moule pour l'orientation 0°/90°.....	136
Figure III.19. Propriétés mécaniques du PLA en fonction de la température et de la vitesse d'impression (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).	139
Tableau III.7. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA (profil 0,1 mm).	139
Figure III.20. Propriétés mécaniques du PLA/Huître en fonction de la température et de la vitesse d'impression (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).....	142
Figure III.21. Propriétés mécaniques du PLA/Moule en fonction de la température et de la vitesse (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).	145
Figure III.22. Module d'young pour les deux profils d'impression 0,1 et 0,2 mm et pour chaque matériaux PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.....	148
Figure III.23. Contrainte maximale à la traction pour les deux profils d'impression 0,1 mm et 0,2mm et pour chaque matériau PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.....	149
Figure III.24. Allongement à la rupture pour les deux profils d'impression 0,1 et 0,2 mm et pour chaque matériau PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.	150
Figure III.25. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	155
Figure III.26. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA/Huître a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	156
Figure III.27. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA/Moule a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	157
Figure III.28. Diagrammes de Pareto pour le PLA vierge a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	158
Figure III.29. Diagrammes de Pareto pour le PLA/Huître a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	159
Figure III.30. Diagrammes de Pareto pour le PLA /Moule a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.....	160
Figure III.31. Allure de la courbe contrainte déformation pour chaque fraction PLA/Huître.....	161
Figure III.32. Effet de fraction massique d'Huître sur le module d'Young du biocomposite.....	162
Figure III.33. Effet de la fraction massique de particules d'Huître sur la contrainte maximale à la traction.	163
Figure III.34. Effet de la fraction massique d'Huître sur la déformation à la rupture.	164
Figure IV.1. Géométrie et dimensions en mm des éprouvettes SENT (en mm).	168
Figure IV.2. Vue d'ensemble d'un lot d'éprouvettes imprimées.....	169
Figure IV.3. Les différentes étapes de corrélation d'images numériques.....	171
Figure IV.4. Dispositif expérimental d'essai.	172
Figure IV.5. Détail de l'appareillage CIN.....	173
Figure IV.6. Eprouvette PLA vierge et son mouchetis noir.	174

Figure IV.7. (a) Zone d'étude de l'image initiale, (b) Vecteurs déplacements calculés superposés sur l'image non déformée.....	174
Figure IV.8. Illustration schématique du déplacement d'une fenêtre a) image initiale, b) image déformée.	175
Figure IV.9. Chronologie de la rupture du PLA vierge avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	177
Figure IV.10. Initialisation de la fissure au point A.	178
Figure IV.11. Propagation de la fissure au point B.	178
Figure IV.12. Propagation de la fissure au point C.....	179
Figure IV.13. Observation microscopique du faciès de rupture d'une éprouvette SENT en PLA vierge (+45°/-45°) : a) Vue de dessus de l'entaille, b) Détail sur le faciès.	179
Figure IV.14. Chronologie de la rupture du PLA vierge avec un angle de remplissage 0°/90°.....	180
Figure IV.15. Chemins de fissure pour les échantillons en PLA vierge a) +45°/-45° b) 0°/90°.....	181
Figure IV.16. Définition de l'intégrale de contour J.....	182
Figure IV.17. Courbe de résistance à la fissuration dans un matériau ductile.	183
Figure IV.18. Courbe charge-déplacement du PLA vierge.....	184
Figure IV.19. Courbe J-Δa du PLA vierge.	184
Figure IV.20. Distribution des déformations longitudinales du PLA vierge avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	186
Figure IV.21. Évolution du COA.....	187
Figure IV.22. Évolution de l'angle d'ouverture en fonction de la charge.	187
Figure IV.23. Chronologie de la rupture du PLA/Moule (5 %) avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	189
Figure IV.24. Chronologie de la rupture du PLA/Moule (5 %) avec un angle de remplissage 0°/90°.....	190
Figure IV.25. Observation microscopique du faciès de rupture d'éprouvette SENT PLA/Moule (5%) (+45°/-45°).....	190
Figure IV.26. Observation microscopique du faciès de rupture d'éprouvette SENT PLA/Moule (5%) (0°/90°).....	191
Figure IV.27. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (5%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	192
Figure IV.28. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (5%) avec un angle de remplissage 0°/90°.....	192
Figure IV.29. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (10%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	193
Figure IV.30. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (10%) avec un angle de remplissage 0°/90°.....	193
Figure IV.31. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (15%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	194
Figure IV.32. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (15%) avec un angle de remplissage 0°/90°.....	194
Figure IV.33. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (20%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.....	195
Figure IV.34. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (20%) avec un angle de remplissage 0°/90°.....	195
Figure IV.35. Les principaux types de courbes charge-déplacement.	198
Figure IV.36. Evolution de la ténacité K _{IC} en fonction de la fraction massique pour les biocomposites imprimés avec l'angle de remplissage 0°/90° et +45°/-45°.....	199
Figure IV. 37. Répartition des déformations sur la ligne de fissure dans les biocomposites avec angle de remplissage +45°/-45° et 0°/90°.....	203

Liste des tableaux

Tableau I.1. Pourcentages des compositions chimiques de différents mollusques.....	29
Tableau I.2. Composition chimique des coquilles d’Huîtres.....	29
Tableau I.3. Composition chimique des coquilles et du CaCO ₃ commercial.	30
Tableau I.4. Propriétés physiques de diverses coquilles [31].....	31
Tableau I.5. Valeurs de diverses propriétés mécaniques des coquilles pour diverses espèces de mollusques. Dans chaque colonne, les chiffres sont, dans l’ordre, la valeur moyenne, l’erreur standard et la taille de l’échantillon [36]......	33
Tableau I.6. Résistance à la compression des mélanges d’essai à base de béton [3].	35
Tableau I.7. Formulations des composites ABS purs et chargés.	39
Tableau I.8. Température de dégradation du PP avec de la poudre de coquille d’Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO ₃ commercial d’après les courbes TG et DTG et DTG.	44
Tableau I.9. Propriétés mécaniques du PP avec de la poudre de coquille d’Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO ₃ commercial.	44
Tableau I.10. Proportions des particules.	48
Tableau I.11. Références des polymères (Ref polymer), indice de fluidité à chaud (MFI), pourcentage d’énantiomère L et D dans le mélange (L/D), masse moléculaire des polymères, polydispersité (D), Masse volumique, T _{onset} ,(température pour 5 % de perte de masse), Tmax (température à la vitesse maximale obtenue à partir de la première dérivée de la courbe TGA) et la quantité de résidus à la fin (Residue) [52].	53
Tableau I.12. Propriétés mécaniques d’une famille de PLA [55].	55
Tableau I.13. Composition des biocomposites.	58
Tableau I.14. Propriétés mécaniques des biocomposites.	60
Tableau I.15. Méthodes de fabrication pour la production de biocomposites [58].	61
Tableau I.16. Paramètres du procédé de fabrication additive [62].	64
Tableau I.17. Méthodes de fabrication de filaments d’impression 3D pour les thermoplastiques chargés de matériaux d’origine végétale [74].	76
Tableau I.18. Conditions d’impression 3D [74]......	78
Tableau II.1. Propriétés du PLA Ingeo 4043D [75].	84
Tableau II.2. Répartition de la masse de la poudre d’Huître sur chaque tamis et erreur associée pour 1 kg.	88
Tableau II.3. Profil des températures.	94
Tableau III.1. Résultats moyennés des essais de traction sur les trois familles d’échantillons.	120
Tableau III.2. Résultats moyennés des essais de traction des échantillons PLA, PLA/Huître et PLA/Moule pour les températures 100, 120 et 140 °C.	127
Tableau III.3. Paramètres standards d’impression.	130
Tableau III.4. Résultats expérimentaux de l’essai de traction pour le matériau PLA.	133
Tableau III.5. Résultats expérimentaux de l’essai de traction pour le matériau PLA/Moule.	133
Tableau III.6. Résultats expérimentaux de l’essai de traction pour le matériau PLA/Huître.	133

Tableau III.8. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA (profil 0,2 mm).	139
Tableau III.9. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA/Huître (profil 0,1 mm).	142
Tableau III.10. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA/Huître (profil 0,2 mm).	142
Tableau III.11. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de vitesse et la température pour PLA/Moule (profil 0,2 mm).	145
Tableau III.12. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et la température pour le PLA/Moule (profil 0,2 mm).	145
Tableau III.13. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA vierge.	152
Tableau III.14. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA/Huître.	152
Tableau III.15. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA/Moule.	152
Tableau III.16. Optimisation des réponses pour le PLA vierge.	153
Tableau III.17. Optimisation des réponses pour le PLA/Huître.	153
Tableau III.18. Optimisation des réponses pour le PLA/Moule.	153
Tableau IV.1. Paramètres d'impression pour les éprouvettes SENT.	168
Tableau IV.2. Valeurs de K_{Ic} les biocomposites imprimés avec les angles de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$ et $+45^{\circ}/-45^{\circ}$	199
Tableau IV.3. Valeurs théoriques et expérimentales de α pour l'angle de remplissage $(+45^{\circ}/-45^{\circ})$	204
Tableau IV.4. Valeurs théoriques et expérimentales de α pour l'angle de remplissage $(0^{\circ}/90^{\circ})$	204

Introduction générale

Contexte

Les problématiques liées aux changements climatiques incitent la communauté scientifique à s'intéresser à la recherche de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement et de la nature. Les matériaux d'origine naturelle (végétale, animale ou minérale) constituent une voie alternative aux matériaux d'origine fossile. Cette démarche s'inscrit dans une perspective de valorisation de matériaux naturels, locaux et disponibles mais aussi à la valorisation des sous-produits et des déchets. Plusieurs travaux dans la littérature sont objets d'investigations prometteuses dans ces domaines. Il est noté qu'une part importante de ces études a été axée principalement sur l'utilisation de ces éco-matériaux dans le secteur du bâtiment, en élaborant des produits avec du béton ou de l'argile. Des biocomposites ont également été développés avec des polymères naturels ou synthétiques, selon des contributions scientifiques.

Parmi Ces déchets, les particules de coquillages de mer se distinguent comme une ressource particulièrement prometteuse. Ils proviennent d'une variété de mollusques, tels que les Moules, les palourdes, les pétoncles et les huîtres, et sont présents en abondance dans la nature. Cependant, ils représentent à la fois un problème de santé publique et une menace environnementale.

Ce qui rend le coquillage intéressant réside dans leurs propriétés mécaniques clés, telles que la rigidité, la ténacité, la résistance à l'absorption d'eau, la résistance à l'écrasement et la résistance à la traction, qui en font un matériau intéressant. Leur composant principal est le CaCO_3 (carbonate de calcium) à hauteur de 95 %, connu pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles, avec une faible proportion de matière organique (entre 1 et 5 %).

En utilisant ces coquilles comme renfort dans des biocomposites, on peut non seulement réduire les coûts de fabrication, mais aussi améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux composites. Le recyclage et la réutilisation des coquillages de mer deviennent une solution avantageuse sur le plan économique et environnemental, en contribuant à la réduction de la pollution.

Objectif de la thèse

Cette étude porte sur l'élaboration d'un biocomposite 100 % naturel à base de polymère naturel PLA (polyacide lactide), issu de maïs ou de canne à sucre, chargé par

des particules de coquillages de mer, avec une taille inférieure ou égale à 160 microns. Le choix a été porté sur les particules de coquillages d'huîtres et de Moules. Ces derniers constituent une part importante des déchets coquilliers. Ainsi, leur valorisation est une voie prometteuse pour apporter des solutions viables et durables en fabricant des éco-produits à base de matériaux naturels.

Les travaux de recherche consistent en la création de biocomposites sous forme de filaments, avec différentes fractions massiques de particules de coquillages de mer, en vue de les intégrer dans le processus de fabrication additive. Nous évaluons soigneusement les propriétés mécaniques de ces matériaux, suivons une étude paramétrique de la fabrication additive par dépôt de matière fondue (FDM : fused deposition modeling) et menons des essais de rupture pour déterminer en détail les caractéristiques mécaniques des biocomposites élaborés.

Structuration du Rapport

Le présent rapport est structuré en quatre chapitres principaux :

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce chapitre rassemble une étude bibliographique sur les coquillages de mer, englobant leurs multiples applications, et leurs implications. Dans la première partie, l'histoire et les diverses utilisations des coquillages marins sont explorées, allant de leur rôle dans l'alimentation à leur utilisation dans l'artisanat et dans diverses industries. La deuxième partie se focalise sur les aspects matériels des coquillages de mer, en particulier leur composition chimique et leurs caractéristiques physiques, et examine comment ces éléments se rapportent à leur utilisation commerciale. Cette section détaille également les procédés de fabrication et de transformation des coquillages marins en produits commerciaux. La troisième partie se concentre sur la caractérisation mécanique des biocomposites enrichis en particules coquillages de mer (PCM). Des essais de résistance, de flexibilité, et d'autres mesures pertinentes sont effectués pour mieux appréhender l'influence des coquillages de mer sur les performances de ces biocomposites. Enfin, la dernière partie met en lumière les propriétés de la matrice polymère, en particulier du PLA (polyacide lactique), ainsi que le processus de fabrication des biocomposites. Les étapes de la préparation des matériaux, de la mise en forme des composites et des procédures de durcissement sont présentées en détail. Les considérations techniques et

les défis liés à la fabrication à grande échelle de ces biocomposites sont également abordées.

Chapitre II : Etude expérimentale

Dans cette partie nous présentons l'ensemble du protocole expérimental utilisé dans cette étude. Il s'agit principalement de fournir les informations nécessaires sur les étapes de préparation et de la caractérisation des biocomposites PLA chargé des particules de coquillages de mer (huîtres et Moules). L'élaboration du filament extrudé y est détaillée, une stratégie d'impression est développée en suivant un plan d'expérience. Des essais de traction sur filament et éprouvettes haltères sont menés simultanément avec une méthode de champ (Technique CIN). Des observations tomographiques par rayon X sont menés pour constater la distribution des coquillages de mer dans la matrice PLA. Des observations de faciès de rupture par microscope sont présentées. Enfin des analyses thermogravimétriques sont utilisées.

Chapitre III : Analyse des propriétés mécaniques des bio composites

Ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique et thermique des filaments de PLA vierge, des biocomposites PLA/Moule et PLA/Huître dont la granulométrie des particules est inférieure ou égale à 160 μm . Des analyses thermogravimétriques sont menées, avant et après l'extrusion. L'effet de la température a été abordée, les filaments ont séjourné trente minutes dans une enceinte portée à 100 °C, 120 °C et 140 °C. Des essais de tractions monotone et des observations à différentes échelles ont été réalisés.

Une étude paramétrique d'impression 3D pour la mise en œuvre d'éprouvettes haltères est détaillée en faisant varier la température d'impression (T), la vitesse d'impression (V), l'épaisseur de couche (e) et l'angle de remplissage (θ). L'influence de chacun de ces paramètres sur les propriétés mécaniques a été étudiée. Le choix de l'optimum permettra de définir les paramètres d'impression pour la fabrication d'éprouvettes de rupture. Diverses fractions massiques de particules de coquillages (5 %, 10 %, 15 % et 20 %) ont été employées.

Chapitre IV : Etude de la rupture du PLA chargé de coquillages de mer

Dans ce chapitre, nous examinons le comportement à la rupture du PLA vierge et des biocomposites PLA chargés de particules de coquillage de mer (Huître et Moule). Des éprouvettes SENT (Single Edge Notched Tension) sont imprimées avec deux angles de remplissage différents (+45°/-45°, 0°/90°) et quatre taux de fraction massique de

particules différents (5 %, 10 %, 15 %, 20 %). Une mesure de champ sans contact (technique de corrélation d'images numériques (CIN)) est utilisée simultanément pendant les essais de rupture des éprouvettes. La mécanique de la rupture, en particulier l'intégrale J est exploitée.

Le PLA vierge avec un angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ montre un comportement ductile, caractérisé par une déformation plastique importante avant rupture, tandis que les biocomposites PLA chargés en particules de coquillage de mer avec un angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$ présente un comportement fragile. La distribution des déformations près de la fissure pour les biocomposites avec un angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$ et la détermination du facteur d'intensité de contraintes K_{Ic} met en évidence un taux de fraction massique de particules optimal.

Ce rapport contient une introduction générale, une conclusion et des perspectives d'études.

Quatre annexes complètent ce rapport.

Chapitre I : Etude bibliographique

Résumé

Ce chapitre rassemble une étude bibliographique sur les coquillages de mer, englobant leurs multiples applications, et leurs implications. Dans cette première partie, l'histoire et les diverses utilisations de coquillages marins sont explorées, de leur alimentation à leur utilisation dans l'artisanat. La deuxième partie se focalise sur les aspects matériels, en particulier leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques physiques, et examine comment ces éléments se rapportent à leur utilisation commerciale. Cette section détaille également les procédés de fabrication et de transformation des coquillages marins en produits commerciaux. La troisième partie se concentre sur la caractérisation mécanique des biocomposites enrichis en particules coquillages de mer (PCM). Des essais de résistance, de flexibilité, et d'autres caractérisations sont effectuées pour mieux appréhender l'influence des coquillages de mer sur les performances de ces biocomposites. La dernière partie met en lumière les propriétés de la matrice polymère, en particulier le PLA (polyacide lactique), ainsi que le processus de fabrication des biocomposites. Les étapes de la préparation des matériaux, de la mise en forme des composites et des procédures de durcissement sont présentées en détail. Les considérations techniques et les défis liés à la fabrication à grande échelle de ces biocomposites sont également abordés.

I.1. Introduction

La France est réputée pour sa richesse en espèces de coquillages de mer, dont la répartition géographique peut varier selon les régions côtières et les spécificités des espèces. Parmi les coquillages emblématiques, on trouve les Huîtres, qui sont élevées dans des parcs dédiés le long de la côte Atlantique et Méditerranéenne, notamment en Bretagne et dans la région Provence-Alpes-Côte d'Azur. Les Moules, quant à elles, sont largement élevées dans des zones spécifiques telles que la baie du Mont Saint-Michel en Normandie et la rade de Brest en Bretagne.

Les coques (petits coquilles) ont leur habitat dans les sédiments des zones intertidales, principalement le long de la côte Atlantique et de la côte de la Manche. Les palourdes sont également présentes sur les côtes françaises, en particulier dans des régions comme la baie de Bourgneuf en Vendée et l'étang de Thau en Occitanie. Les couteaux, des coquilles allongés, se trouvent principalement dans les zones sableuses et vaseuses des côtes Atlantiques françaises.

FranceAgriMer [1] a réalisé une étude de marché sur la coque et des autres coquillages de la pêche professionnelle à pied. La Figure I.1 représente la répartition de la pêche des coquillages de mer en France, mettant en évidence les zones géographiques où cette activité est particulièrement pratiquée. On peut observer une concentration de points le long des côtes Atlantiques et de la Manche, notamment en Bretagne, en Normandie et dans les Pays de la Loire. Ces régions sont connues pour leur production abondante de coquillages tels que les Moules, les Huîtres et les Palourdes.

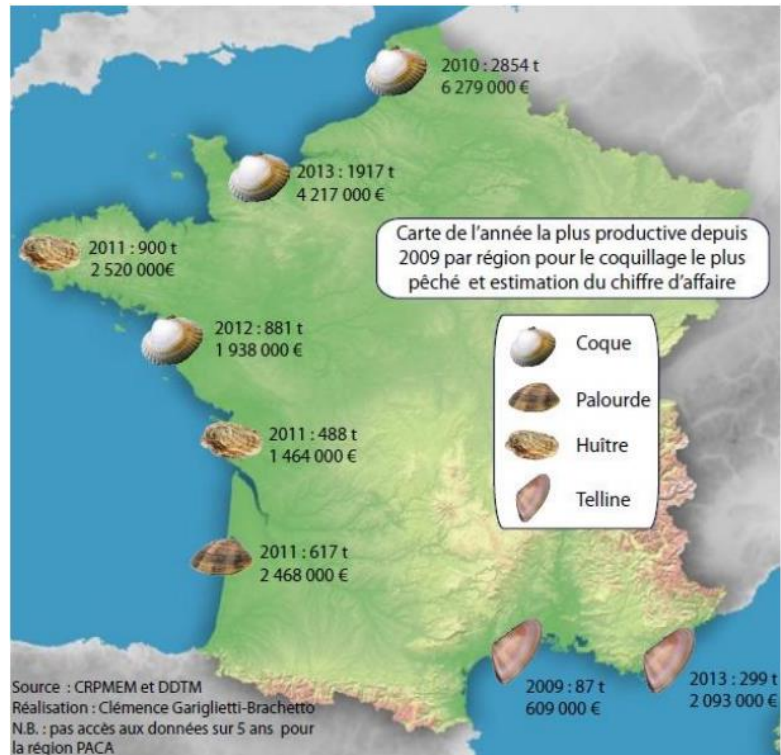


Figure I.1. Carte des coquillages de mer par régions en France [1].

La répartition des points sur la Figure suit les contours des régions côtières et des zones où les conditions environnementales sont favorables à l'élevage et à la pêche des coquillages. Les estuaires, les baies et les zones protégées offrent des habitats idéaux pour la croissance et la reproduction de ces organismes marins.

Cette connexion entre la distribution des points sur la Figure et les régions côtières propices à la pêche des coquillages revêt une importance pour comprendre la répartition de la production de coquillage. Cependant, il est essentiel de prendre conscience de l'impact environnemental et du gaspillage associé à notre forte consommation de coquillages en France. Chaque année, d'énormes quantités de coquilles d'Huîtres, de palourdes et de Saint-Jacques sont jetées, contribuant ainsi à la congestion des décharges et à la pression sur notre environnement.

En effet, nous sommes les plus gros consommateurs de coquillages d'Europe. Chaque année, nous jetons à la poubelle 150.000 tonnes de coquillage de mer, qui va directement encombrer les décharges ou les incinérateurs. La Figure I.2 montre la consommation annuelle par habitant de coquillages en France de 1999 à 2020.

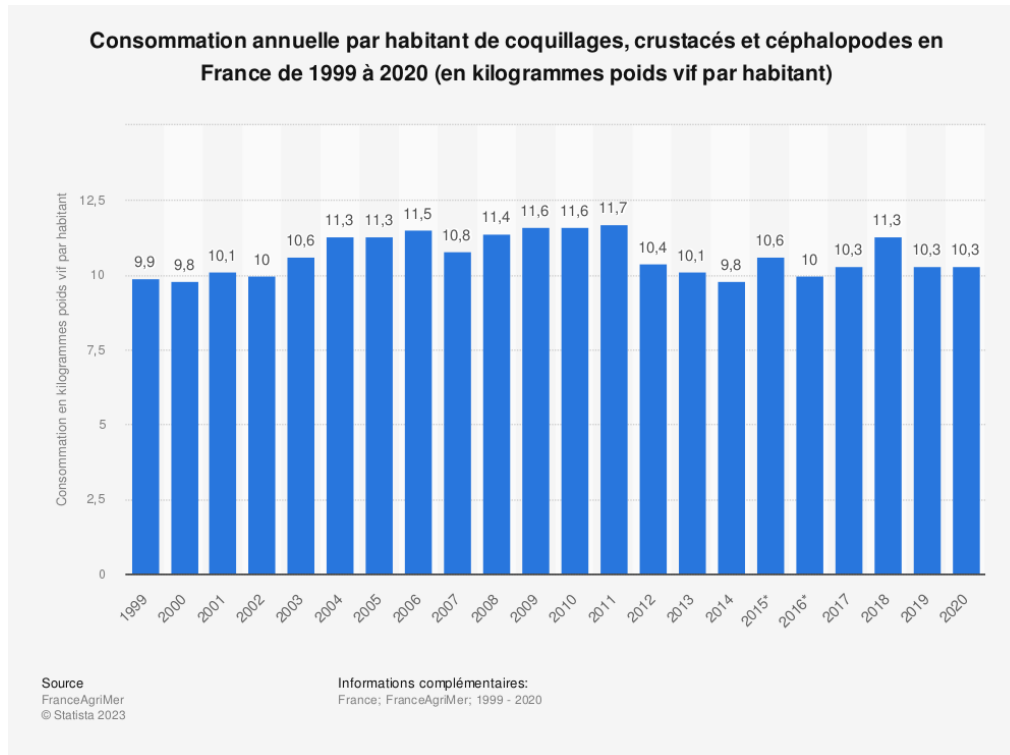


Figure I.2. Consommation annuelle par habitant de coquillages en France de 1999 à 2020 [2].

Les coquilles de mollusques ont été identifiées à l'échelle mondiale comme une réserve substantielle de déchets, du fait de leur résistance à la décomposition. Les coquillages marins sont principalement constitués de carbonate de calcium (CC) et de matière organique. À température ambiante, la décomposition microbienne de cette matière organique génère des produits tels que le NH_3 , le H_2S et des gaz d'hydrocarbures, qui présentent une odeur prononcée et une toxicité significative, représentant ainsi un risque pour la santé humaine.

D'autre part, l'accumulation de coquilles rejetées crée un environnement propice à la reproduction de nuisibles tels que les moustiques, les mouches, les souris et divers insectes. Les sites d'entreposage des déchets de coquilles sont propices à la prolifération de ces vecteurs de maladies.

Ainsi, la recherche de solutions pour résoudre la problématique des déchets de coquilles revêt une importance capitale en vue de la réduction des problèmes environnementaux, en particulier dans les régions où l'industrie des produits mollusques est fortement développée. Afin de limiter la pollution due aux coquillages de mer, plusieurs études ont été réalisées pour produire des composites naturels chargés par les mollusques et à base de mortier ou de polymères [3]–[9].

I.2. Les coquillages de mer

Les coquillages de mer sont des organismes marins captivants qui vivent dans les océans et les mers à travers le monde. Leur caractéristique distinctive réside dans leurs coquilles dures et souvent colorées, qui offrent une protection naturelle à ces créatures marines. On trouve une grande variété de coquillages de mer dans des environnements marins divers (voir Annexe 1), allant des eaux peu profondes près des côtes aux profondeurs abyssales. Ils sont adaptés à des conditions variées, des eaux chaudes et tropicales aux eaux froides et polaires (Figure I.3).

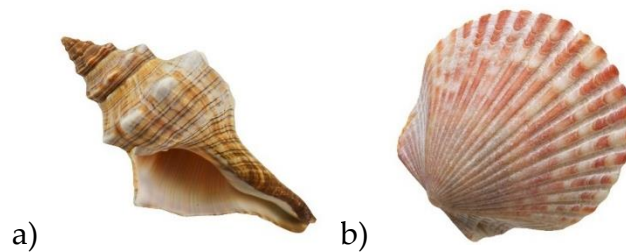


Figure I.3. Coquillages de mer : a) Exemple d'un gastropode b) Exemple d'un bivalve.

Dans de nombreuses régions côtières, les coquillages de mer revêtent une importance économique et culturelle significative (Figure I.4). Ils sont consommés comme aliment dans de nombreux pays, appréciés pour leur goût délicat et leur valeur nutritionnelle.



Figure I.4. Les déchets de coquillages de mer pour un restaurant à Lille en 2022.

I.2.1. Valorisation des coquillages de mer

Les coquillages marins constituent une précieuse ressource qui attire l'attention de diverses industries opérant dans divers secteurs. Actuellement, ces industries s'intéressent à la manière dont les coquillages peuvent être exploités pour non seulement accroître leur rentabilité, mais également favoriser la durabilité. Le carbonate de calcium extrait des coquillages est employé dans un large éventail d'industries, comprenant la construction, les compléments alimentaires, la pharmacie, l'alimentation animale, la fabrication de plastiques, etc [10].

Les applications clés des coquilles sont les suivantes :

- Amélioration de la nutrition aviaire : les coquilles, riches en carbonate de calcium, offrent une source naturelle de ce minéral essentiel. Ils sont utilisés pour enrichir les aliments destinés aux volailles, contribuant ainsi à la santé des oiseaux en renforçant leurs coquilles d'œufs et en favorisant la croissance osseuse.
- Purification de l'eau : les propriétés du carbonate de calcium permettent aux coquilles d'être utilisés dans le traitement de l'eau, où ils agissent comme adsorbants pour éliminer les impuretés et les métaux lourds, contribuant ainsi à purifier les ressources en eau.
- Gestion des déchets toxiques : le carbonate de calcium absorbe et neutralise certaines substances nocives.
- Engrais biologique : les coquilles sont transformées en engrais riche en calcium et en minéraux essentiels. Ces engrais organiques peuvent améliorer la qualité du sol et favoriser la croissance des cultures de manière écologiquement responsable.
- Décoration : la poudre de coquilles peut être utilisée à des fins décoratives, ajoutant une touche esthétique à divers projets artistiques et d'aménagement.
- Matériau de construction : le carbonate de calcium renforce et stabilise divers produits de construction tels que bétons et mortiers.

La valorisation des particules de coquillage de mer se présente comme une approche novatrice dans le domaine de la construction et des matériaux composites. L'intégration de particules coquillages marins (PCM) en tant que charges dans les domaines du ciment, des agrégats et des polymères ouvre la voie à des opportunités prometteuses pour répondre aux exigences spécifiques des applications non structurales. Dans le

contexte de la production de béton, l'utilisation de particules de coquillages de mer (PCM) comme complément au ciment et aux agrégats se révèle une piste intéressante. Les PCM peuvent être incorporées en tant que charges partielles, apportant une maniabilité et une résistance appropriées pour des utilisations qui ne requièrent pas de soutien structurel, tout en offrant un potentiel esthétique et textural unique aux surfaces en béton [11]. D'autre part, l'intégration de PCM en tant que charges dans le domaine des polymères présente un intérêt croissant. Les propriétés particulières des coquilles, telles que leur dureté et leur composition chimique, ajoutent une dimension nouvelle à la conception de composites polymériques. Ces particules améliorent ainsi les caractéristiques mécaniques et esthétiques de ces biocomposites.

En fonction des diverses méthodes de valorisation des PCM, ces dernières ont été exploitées sous différentes formes et ont fait l'objet d'études approfondies. L'exploitation optimale des PCM comme charge dans un composite nécessite de maîtriser le concassage et du broyage afin de minimiser toute dégradation et perte de propriétés.

I.2.2. Concassage et broyage des coquillages de mer

Le concassage et le broyage des coquilles sont des processus importants dans diverses industries. Ces matières premières sont couramment concassées et broyées pour obtenir des particules finement fragmentées qui peuvent être ensuite utilisées pour différentes applications.

L'opération de réduction passe successivement par deux étapes :

- La réduction granulométrique grossière (quelques millimètres) des coquilles est permise par le concassage. Un concasseur primaire est utilisé, suivi d'un criblage en première sortie (tri selon la taille des particules). Les particules les plus grosses sont de nouveau concassées pour obtenir un résidu avec une taille de particules globalement homogène. Un concasseur tertiaire est utilisé pour obtenir une granulométrie plus fine (de l'ordre du millimètre).
- Le broyage fin permet une réduction granulométriques fine (< 500 micros). La technologie des appareils utilisés et les paramètres de fonctionnement de la machine tiennent compte des paramètres intrinsèques, de l'énergie requise pour fracturer de la vitesse de déformation du matériau et de la granulométrie maximale finale. L'opération nécessite des stades successifs impliquant des

machines aux technologies différentes (broyeur à cylindres, autogire, verticaux...).

L'importance de la technique de concassage et de broyage des coquilles réside dans la nécessité de préserver les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces coquilles pendant le processus de réduction. Il est essentiel de mettre en place un paramétrage approprié afin d'éviter toute dégradation indésirable [12].

En ce qui concerne les propriétés physiques, le paramétrage du concassage et du broyage doit viser à obtenir une granulométrie appropriée sans endommager la structure des coquilles. Un concassage excessif ou une fragmentation excessive pourraient altérer la structure cristalline des coquilles et diminuer leurs propriétés physiques [13].

Du point de vue chimique, le paramétrage du processus doit minimiser l'altération ou la perte des composés chimiques bénéfiques présents dans les PCM. Certains composés, tels que les minéraux et les oligo-éléments, peuvent être sensibles à des conditions de broyage inappropriées, ce qui pourrait entraîner une dégradation de leurs propriétés chimiques.

Enfin, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, le paramétrage du concassage et du broyage doit être effectué de manière à ne pas compromettre la résistance et la durabilité des coquilles. Des forces excessives ou une manipulation inappropriée pourraient provoquer des fissures, une fragilisation ou une perte de résistance mécanique.

R. Karthick et al. [14] décrivent la méthode de broyage de coquilles. Ils obtiennent un composite pour prothèses dentaires à base de poly (méthacrylate de méthyle) PMMA renforcé par de la nanopoudre de coquilles.

Dans cet article, le matériau biomasse de coquille est initialement réduit en particules plus petites par martelage, puis transféré dans une machine à broyer à billes à chambre unique. Des billes de zircone (dureté Mohs-7) ont été utilisées pour broyer les plus petites particules de coquille (dureté Mohs-3.5) jusqu'à obtenir une poudre fine. Le rapport de poids entre les billes de zircone et les particules de coquille est de 10:1. Neuf billes de zircone (30 g) sont prises pour broyer 3 g de particules de coquille. La vitesse de rotation est réglée à 200 tr/min et la durée du broyage à billes est d'une heure. Toutes les heures, les billes sont retirées et soigneusement nettoyées avec un bain à ultrasons, car la poudre collée à la surface des billes ne doit pas entraver le broyage des 3 g de

particules de coquille suivantes. L'expérience a été répétée jusqu'à l'obtention d'une poudre de coquille très fine, inférieure à quelques nanomètres. La nanopoudre obtenue est ensuite séchée pendant 3 heures afin d'éliminer l'humidité. La Figure I.5 montre la préparation de la nanopoudre de coquille à partir des coquilles.

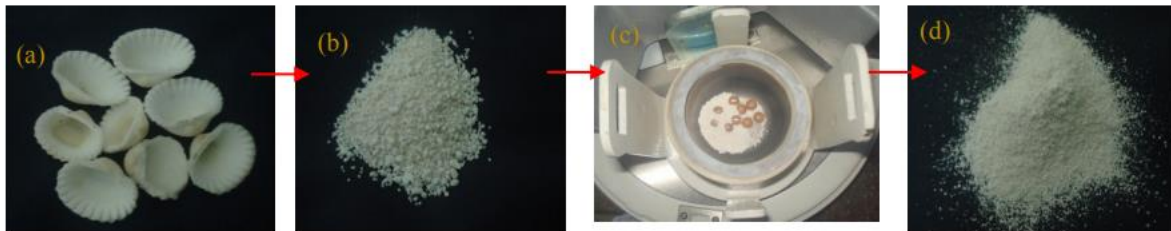


Figure I.5. Préparation de la nanopoudre de coquille à partir de coquilles naturelles, (b) Morceaux de coquilles après martelage mécanique, (c) Coquilles de mer dans le broyeur à billes et (d) Nanopoudre de coquille de mer obtenue à partir du broyeur à billes.

Après avoir étudié de près les étapes de concassage et de broyage des coquilles de mer, il est maintenant essentiel de se tourner vers l'examen de leurs caractéristiques chimiques. Cette transition nous conduira à explorer les constituants fondamentaux des coquilles marines.

I.2.3. Composition chimique des coquillages de mer

Les coquilles de mollusques sont fondamentalement formées par bio minéralisation et elles contiennent du carbonate de calcium avec une petite quantité de matière organique, la plupart des coquilles contiennent de 95 à 97 % de carbonate de calcium [15], [16] et moins de 5 % en masse de matières organiques [17], [18].

La composition chimique des coquilles de mollusques est comparable à celle des granulats naturels tels que le calcaire (Tableau I.1). Tout comme la plupart des agrégats naturels, le principal composé chimique de la coquille de mollusque est l'oxyde de calcium. Des traces d'autres oxydes sont présents dans les coquilles de mollusques, notamment l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer et les oxydes de quelques autres éléments. La perte au feu (loss on ignition (LOI)) des coquilles de mollusques se situe généralement entre 41 et 46 % en poids, bien que Ez-zaki et al. [19] aient signalé 51 % pour la coquille d'Huître. Le LOI de la coquille est similaire aux valeurs numériques mentionnées pour le calcaire [20] et légèrement supérieur à celui du marbre [21].

Tableau I.1. Pourcentages des compositions chimiques de différents mollusques.

Composition chimique (%)	Bigorneau vrai	Cardiidae	Huître	Moule	Pétoncle
Oxyde de calcium	38,4	51,56–54,24	48,0–77,81	53,38–53,70	53,70
Silice	0,014	0,38–1,60	0,64–13,28	0,20–0,73	0,10
Alumine	0,211	0,17–0,92	0,05–0,64	0,13	0,10
Oxyde de magnésium	18,7	0,02–1,43	0,01–0,94	0,03–0,33	0,18
Oxyde de fer	0,019	0,05–0,06	0,03–0,20	0,03–0,05	0,03
Oxyde de sodium	-	0,08–0,37	0,23–0,93	0,44	0,50
Oxyde de potassium	-	0,03–0,06	0,01–0,51	0,02	0,01
Trioxyde de soufre	-	0,13	0,60–1,09	0,34	0,32
Anhydride phosphorique	-	-	0,01–0,18	-	-
Oxyde de titane	-	-	0,02–0,11	-	-
Sulfate	-	0,07	0,43	0,11	0,01
Chlorure	-	0,01	0,01–2,92	0,02	0,01
Perte au feu	-	41,84–42,87	42,83–51	42,22–45,61	44,40
Références	[22]	[3], [16], [23]	[19], [23]–[28]	[23], [24]	[29]

A titre d'exemple et pour mieux comprendre la composition chimique de coquille, Yoon et al. [30] ont réalisé une analyse de la composition chimique de coquilles d'Huîtres et analyse par diffraction des rayons X pour étudier les propriétés des coquilles d'Huîtres. Le Tableau I.2 indique la composition chimique de coquilles d'Huîtres. Il est à noter que l'Huître en coquille est entièrement composée de CaCO_3 (environ 96 %) et d'autres des minéraux de quantité insignifiante.

Tableau I.2. Composition chimique des coquilles d'Huîtres.

CaCO_3 (%)	SiO_2 (%)	MgO (%)	Al_2O_3 (%)	SrO(%)	P_2O_5 (%)	Na_2O (%)	SO_3 (%)	Total (%)
95,994	0,696	0,649	0,419	0,33	0,204	0,984	0,724	100,0

En effet, les deux principaux polymorphes du carbonate de calcium dans les coquilles sont l'aragonite et la calcite (Figure I.6).

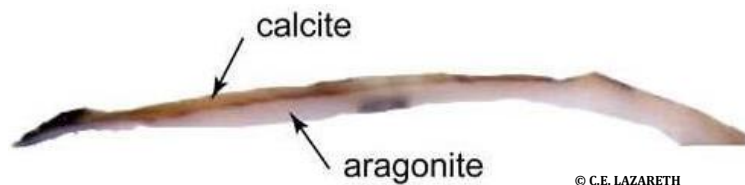


Figure I.6. Vue à la loupe binoculaire, montrant l'organisation de la coquille en deux couches distinctes.

On peut dire que certains mollusques ont une coquille constituée entièrement en calcite, d'autres entièrement en aragonite. Il est aussi possible de trouver une association de la calcite et de l'aragonite comme le cas des Moules. Selon la littérature, la plupart des coquilles sont constituées de l'aragonite.

Hamster et al. [5] ont réalisé une comparaison entre la composition chimique des coquilles d'Huîtres, coquilles de Moules et le carbonate de calcium commercial surtout au niveau de quantité de CaO. Le Tableau I.3 présente la composition chimique du carbonate de calcium commercial, ainsi que des coquilles de Moules et d'Huîtres. Les coquilles de Moules et d'Huîtres présentent une quantité légèrement inférieure, bien que non significative, d'oxyde de calcium (CaO) par rapport au carbonate de calcium commercial. Les différences de composition chimique s'expliquent par le fait que les Huîtres et les Moules filtrent l'eau. Les coquilles de Moules présentent également une quantité plus élevée de Fe₂O₃ que les coquilles d'Huîtres, cet oxyde pouvant influencer l'oxydation des polymères lorsque ces coquilles sont utilisés comme charge dans une matrice polymère.

Tableau I.3. Composition chimique des coquilles et du CaCO₃ commercial.

Oxides	Moules (%)	Huîtres (%)	CaCO ₃ (%)
CaO	95,7	98,2	99,1
K ₂ O	0,5	-	0,4
SiO ₂	0,9	-	-
SrO	0,4	-	-
Fe ₂ O ₃	0,7	-	-
SO ₃	0,7	0,7	-
MgO	0,6	-	-
Al ₂ O ₃	0,4	-	-

Aussi, dans le cadre de recyclage de coquillages de mer, Kim hung mo et al. [4] ont réalisé une étude globale sur les propriétés de coquilles et leurs compositions, comme les études précédentes les coquilles sont principalement composés de carbonate de calcium (CaCO₃) formées naturellement de la calcite. La composition chimique principale des coquilles est similaire à celle de la pierre calcaire, principalement constituée d'oxyde de calcium (CaO), avec de petites fractions d'autres oxydes.

Après avoir exploré la composition chimique des coquilles, tournons notre attention vers leurs propriétés physiques pour comprendre comment ces caractéristiques chimiques se manifestent dans leur comportement mécanique et physique.

I.2.4. Propriétés physiques des coquillages de mer

Les propriétés physiques des coquilles dépendent essentiellement de leurs tailles. Les coquilles les plus fines ont tendance à avoir une absorption d'eau et une densité de particule plus élevée et un module de finesse plus faible que les grains plus grossiers. Comparés aux granulats normaux, la plupart des coquilles ont une densité apparente et une densité massique similaire ou légèrement inférieure. Les densités apparentes de la coquille de cockle et certaines des valeurs de la coquille de periwinkle se situent dans la plage des agrégats de poids normal (1280-1920 kg/m³) [31]. Le Tableau I.4 présente les différentes propriétés physiques de coquilles tous dépend de taille de coquille.

Tableau I.4. Propriétés physiques de diverses coquilles [31].

	Periwinkle	Cockle	Huître	Moule	Saint-Jacques
Épaisseur de la coquille (mm)	-	-	-	-	2-3
Coefficient d'uniformité	1,14-1,23	-	-	-	
Module de finesse	-	-	2,0-6,5	1,9-5,38	4,4-4,57
Densité	2,05-2,07	2,09-2,64	1,85-2,48	2,62-2,73	2,5-2,64
Masse volumique en vrac (kg/m ³)	514	-	-	-	1015
Masse volumique apparente compactée (kg/m ³)	515-1353	2,09-2,64	-	-	1224
Teneur en humidité (%)	1,1-8,32	-	-	-	0,3
Absorption d'eau (%)	9,03-12,99	0,1-2,5	2,9-9,2	2,17-4,12	1,88-3,65
Valeur d'impact globale (%)	32,5	52,8	-	-	-
Valeur d'écrasement des agrégats (%)	59,6	48,7	-	-	-
Valeur d'abrasion des agrégats (%)	-	15,8	-	-	-
Los Angeles coefficient (%)	5,73	-	-	20	-

La coquille de Moule et la coquille de periwinkle présentent respectivement les valeurs de densité les plus élevées et les plus faibles. La densité de tous les coquilles sont supérieures à 2, à l'exception de la coquille d'Huître pour laquelle une étude a rapporté 1.85. La densité du coquille Saint-Jacques et de la coquille de Moule se situait dans la limite ACI (American Concrete Institute) [32]. Certaines des valeurs de densité de la coquille d'Huître et de la coquille de cockle sont inférieures aux valeurs attendues pour une coquille de masse normal.

Aussi, Felipe-Sese et al. [33] ont mené une étude dans laquelle ils ont rapporté que les échantillons de coquilles de Moules ont été soumis à des tests de TGA à des températures ambiantes allant jusqu'à 200 °C. Ils ont observé une perte de masse d'environ 0,4 % due à la libération d'eau physiquement absorbée. Entre 200 °C et 356 °C, une perte de masse d'environ 1,7 % a été enregistrée, ce qui était attribué à l'oxydation et à l'élimination des matières volatiles des échantillons. En augmentant davantage la température, entre 356 °C et 600 °C, une perte de masse de 2,3 % a été constatée. Au-delà de 600-850 °C, la perte de masse a augmenté de manière drastique pour atteindre environ 43,3 %. Cette importante perte de masse a été attribuée à la décomposition des coquilles de Moules. Ces résultats concordent avec d'autres observations où la perte de masse des coquilles de Moules a dépassé les 40 % pour une plage de température de 670 à 800 °C (Figure. I.7).

De manière similaire, Felipe-Sese et al. [33] ont constaté que les coquilles d'Huîtres sont presque entièrement décomposées à des températures supérieures à 760 °C. De plus, ils ont observé une réduction significative du poids des coquilles de coques lorsque la température a été augmentée de 700 °C à 900 °C, en raison de la décomposition du carbonate. Ces résultats sont cohérents avec d'autres recherches qui ont également constaté la décomposition presque complète des coquilles d'Huîtres à des températures dépassant 760 °C.

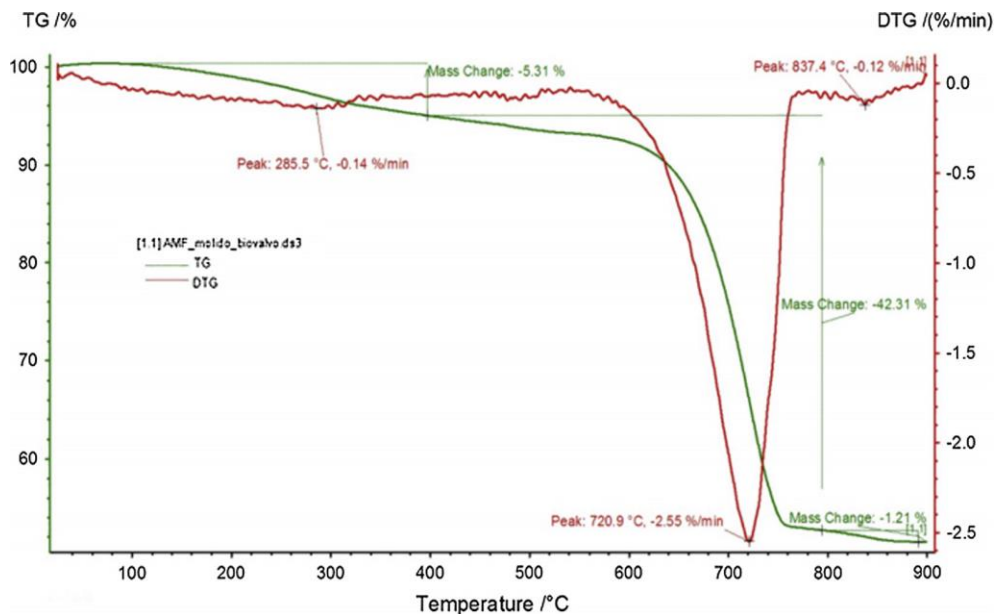


Figure I.7. Courbe TGA des coquilles de Moules [33].

Dans l'ensemble, les études menées par Felipe-Sese et al. [33] ainsi que d'autres chercheurs ont montré que le chauffage des coquilles de mollusques à des températures élevées, telles que celles mentionnées, entraîne une décomposition importante des coquilles, ce qui peut avoir un impact sur leur composition chimique et leurs propriétés.

I.2.5. Propriétés mécaniques des coquillages de mer

Les coquilles de mollusques ont évolué pour développer une structure unique (Annexe 2) et des propriétés mécaniques particulières (Annexe 3) afin de se protéger contre les prédateurs marins. La coque de mollusque est conçue pour offrir une protection efficace, nécessitant à la fois rigidité et résistance. La coquille doit également résister aux forces de traction, de flexion et de choc. Elle doit être capable de supporter les contraintes causées par les mouvements du mollusque, les pressions hydrodynamiques et les contraintes environnementales. L'intégrité de la coquille est garantie grâce à la présence d'une structure élaborée composée de plusieurs couches de matériau [34].

Les coquillages de mer, malgré leur composition simple, possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les chercheurs Currey et Taylor [18], [35] ont été les premiers à observer la grande résistance et la bonne ténacité des coquilles. Ils ont constaté que les coquilles les plus solides affichent une capacité de résistance à la compression environ deux fois supérieure à celle généralement constatée.

En effet, les résultats de traction, flexion et de compression obtenus par Currey 1976 [36] pour un grand nombre de coquilles sont résumés dans le Tableau I.5. On peut observer que les forces de flexion en trois/quatre points rapportées varient de 35 MPa à 267 MPa. Il est clair qu'il y a une grande variation dans les contraintes. Certaines des différences énumérées sont dues aux différences dans les procédures de test.

Tableau I.5. Valeurs de diverses propriétés mécaniques des coquilles pour diverses espèces de mollusques. Dans chaque colonne, les chiffres sont, dans l'ordre, la valeur moyenne, l'erreur standard et la taille de l'échantillon [36].

Classe Gastropoda Species	Résistance à la traction (MPa)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Dureté
Turbo marmoratus	116 14,5 6	353 18,8 10	267 10,2 4	54 5,8 4	154 2,2 10
Trochus niloticus	85 3,5 4	320 23,9 5	220 3,8 3	64 1,6 3	211 2,7 10
Conus miles	46 8,0 7	278 7,8 3	63 5,6 3	30 2,0 3	270 6,9 10

Chapitre I : Etude bibliographique

Conus leopardus	31 3,7 4	297 22,7 5	130 27,4 4	56 4,6 2	
Conus prometheus	38 2,8 5	271 40,9 7	134 17,5 7	58 6,8 4	270 6,9 10
Conus striatus	40 4,9 3	336 27,3 6	108 6,7 15		
Conus virgo	52 2,9 3	323 60,1 5	165 5,4 4		251 4,5 10
Conus litteratus	49 1,8 3	301 65,4 5	80 4,6 11		
Cypraea tigris	25 3,4 3	208 18,0 5	156 16,9 4	41 3,6 4	162 4,8 5
Strombus gigas	35 5,1 2	198 24,8 7	78 15,7 5	41 3,5 4	229 5,2 6
Strombus costatus	60 7,3 3	280 31,7 6	58 6,5 3	49 2,4 2	
Lambis lambis	41 4,7 3	217 32,8 5	66 15,1 4	39 4,8 4	248 5,1 9
Patella mexicana	33 1,0 2	208 18,8 6	171 18,0 5	60 1,4 2	
Patella vulgata	16 0,7 3	196 30,3 6	39 5,6 4	18 3,2 2	173 4,7 9
Class Bivalvia species					
Hyria ligatus	79 5,0 6	382 36,9 4	211 20,7 5	44 6,2 5	169 3,1 10
Anodonta cygnaea	35 2,5 10	322 47,8 5	117 9,8 8	44 1,5 2	106 5,4 9
Pinctada sp	56 4,7 3	332 40,8 5	180 5,8 3	48 1	205 2,5 7
Pinctada margaritifera	87 7,6 5	419 18,7 5	208 12,6 11	34 3,1 3	
Modiolus modiolus	56 13,4 3	416 48,2 9	199 7,4 5	31 2,4 5	221 5,6 7 126 3,7 10
Atrina vexillum	86 10,2 3	304 31,1 5	173 23,6 5	58 1	205 2,5 10
Hippopus hippopus	9 1	229 40,0 4	35 2,3 3	50 2,8 2	
Chama lazarus		222 34,9 4	36 2,4 3	82 1	242 7,2 10
Mercenaria mercenaria	32 7,7 4	336 37,4 6	95 12,3 4	66 1	268 5,5 10
Egeria sp	43 5,3 5	163 12,4 5	106 20,6 4	77 1,4 2	298 3,3 10
Ensis siliqua		196 40,1 3	85 13,9 5	55 1	
Pinna muricata	62 1	210 32,5 2		12 1	
Atrina vexillum	60 9,4 3	295 25,1 8	139 14,1 3	39 6,5 3	162 4,8 5
Arctica islandica	30 2,6 2	248 17,3 4	60 6,9 8	60 5,8 2	
Ostrea edulis		82 12,1 5	93 9,6 12	34 1,8 11	110 3,8 7

Pecten maximus	42 9,5 3	133 11,5 6	110 8,2 7	30 3,2 6	111 9,0 10
Saccostrea cucullata	40 9,3 2	74 10,0 3	44 7,6 6	29 3,9 6	

Ces propriétés exceptionnelles ont suscité un vif intérêt dans le domaine de la recherche, incitant de nombreuses études visant à établir des corrélations entre les comportements mécaniques des coquillages de mer et leur structure. Cette exploration nous prépare à aborder la partie suivante, qui se penchera sur la création de biocomposites à base de coquillages de mer, à la fois sous forme de mortier et de polymère, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives en matière d'éco-matériaux durables et résistants.

I.2.5.1. Biocomposites à base de mortier et particules de coquillages de mer

Les recherches sur les biocomposites à base de mortier chargé par des particules coquillages de mer sont une avancée majeure dans les matériaux de construction durables, en exploitant les coquillages comme ressource renouvelable pour des composites respectueux de l'environnement. Elles se concentrent sur l'optimisation des proportions de coquillages dans le mélange pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques et physiques. Les études expérimentales évaluent la résistance à la compression, aux intempéries, la durabilité, et autres caractéristiques clés du matériau [3], [4], [23].

Monita Olvia et al. [3] ont utilisé les particules de coquillages de palourde comme substitution partielle du ciment. Les coquillages de mer concassées broyées et tamisées à l'aide d'un tamis de granulométrie 200 μm .

Tableau I.6. Résistance à la compression des mélanges d'essai à base de béton [3].

Pourcentage de coquille de mer broyée présent dans le béton	Résistance à la compression (MPa)
2%	30,84
4%	32,24
6%	28,86
8%	30,56

La résistance à la compression a été utilisée comme critère d'évaluation pour les mélanges d'essai. Le Tableau I.6 donne la résistance à la compression des mélanges avec une substitution de ciment de 2, 4, 6 et 8 % en masse. Le mélange optimal proposé est le mélange avec une teneur en particules de coquillages de mer de 4 % qui présente la

résistance la plus élevée de 32,24 MPa, à 28 jours. Ce mélange a été utilisé pour approfondir l'étude des propriétés mécaniques du béton à base de coquillages de mer. Ces propriétés ont été comparées à celles d'un béton témoin à base de ciment Portland ordinaire (CPO).

La Figure I.8 montre la résistance à la compression du mélange utilisant 4 % de coquille de mer broyée. On observe une augmentation de la résistance à la compression de tous les échantillons à 7, 28 et 91 jours pour les deux types de béton. Les échantillons de béton à base de ciment ordinaire Portland (OPC) ont montré une résistance légèrement supérieure à celle du béton à base de coquillages de mer. L'influence de la coquille de mer broyée sur la résistance à la compression pourrait réduire la résistance précoce du béton. Cependant, après 28 jours, l'augmentation de la résistance est assez significative pour le béton à base de coquillages de mer.

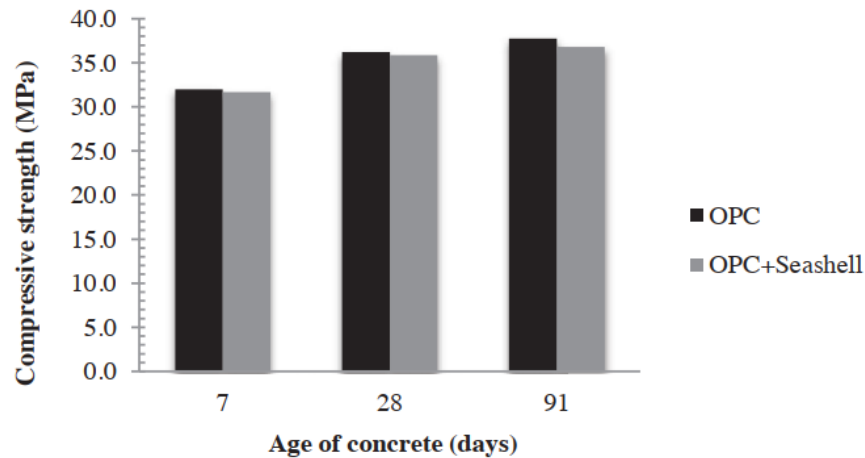


Figure I.8. Résistance à la compression du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].

Dans la Figure I.9, on observe une augmentation progressive de la résistance à la traction pour le béton OPC et le béton OPC coquille de mer. L'augmentation de la résistance à la traction du béton à base de coquille de mer est relativement plus élevée que celle du béton OPC après 28 jours. Il a été rapporté qu'un ajout de 5 % de poudres de coquillages a considérablement augmenté la résistance à la traction. Cette résistance à la traction élevée est probablement due à une amélioration de l'adhérence à l'interface de la pâte de ciment et des agrégats. L'ajout de particules de coquillages de mer peut augmenter la densité du béton, ce qui modifie la phase de la zone de transition interfaciale (ITZ) entre l'agrégat et la pâte de ciment.

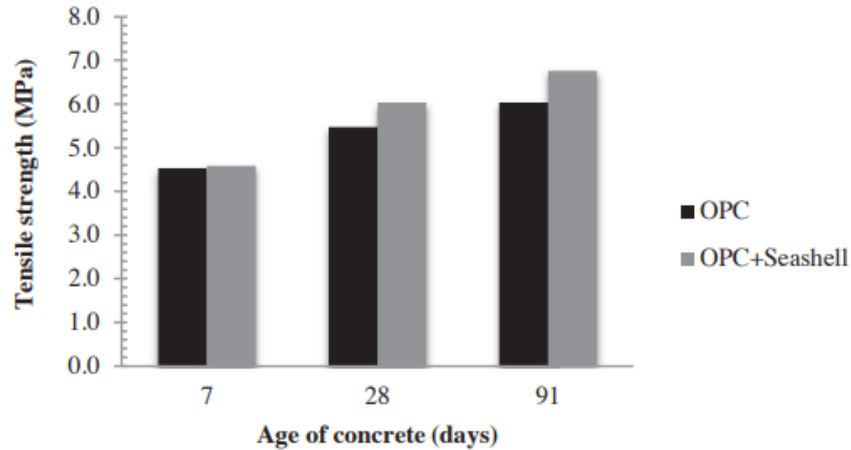


Figure I.9. Résistance à la traction du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].

La Figure I.10 présente la résistance à la flexion moyenne du béton OPC et du béton à base de coquille de mer. Globalement, les valeurs varient dans la plage de 4,5 à 6,75 MPa. On peut constater que la résistance à la flexion du béton à base de coquille de mer a tendance à augmenter à 28 et 91 jours.

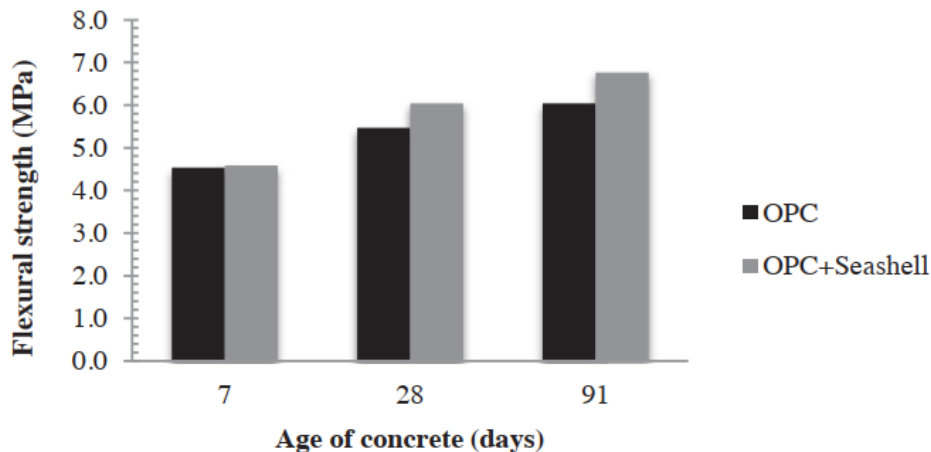


Figure I.10. Résistance à la flexion du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].

La Figure I.11 présente le module d'élasticité moyen à 7, 28 et 91 jours pour le béton OPC et le béton à base de coquille de mer. Le module d'élasticité du béton à base de coquille de mer est inférieur à celui du béton OPC. Cependant, l'augmentation du module d'élasticité du béton à base de coquille de mer est plus élevée que celle du béton OPC. Le module d'élasticité du béton dépend principalement de la zone de transition interfaciale entre l'agrégat et la pâte de ciment. Une meilleure liaison entre les deux phases peut entraîner de meilleures propriétés de tension, donc un module d'élasticité plus élevé pour le béton à base de coquille de mer.

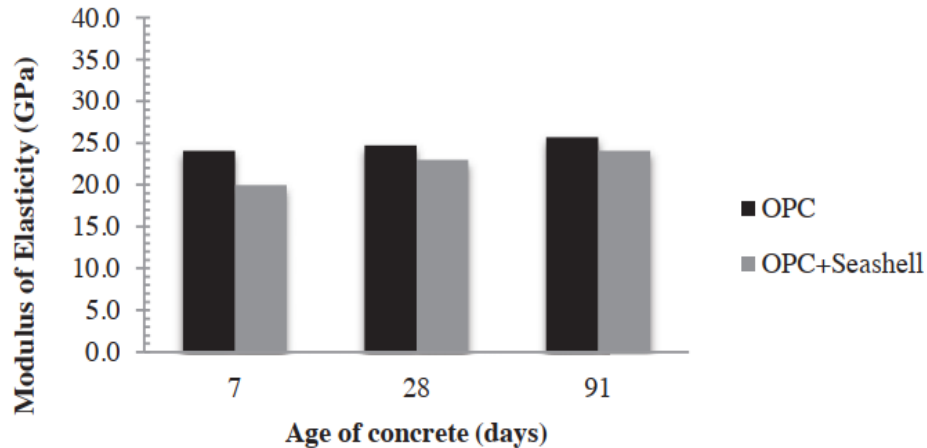


Figure I.11. Module d'élasticité du béton OPC et du béton à base de coquille de mer à 7, 28 et 91 jours [3].

Globalement, cette étude examine l'effet de la substitution du ciment par des particules de coquillages de mer sur les propriétés mécaniques du béton. Le béton à base de coquillages de mer présente une résistance à la compression inférieure mais une résistance à la traction et à la flexion supérieure par rapport au béton de contrôle. Le module d'élasticité du béton à base de coquille de mer augmente avec le temps.

Il est à noter que plusieurs travaux de recherche ont porté sur l'élaboration de mortiers chargés par des particules de coquillages de mer soit en substitution au ciment ou en substitution de sable, selon la granulométrie utilisée [6], [7], [37].

I.2.5.2. Biocomposites à base de polymère et particules de coquillages de mer

La recherche sur les biocomposites à base de polymère chargé par des particules de coquillages de mer est un domaine en plein essor axé sur le développement de matériaux durables et respectueux de l'environnement. Cette approche novatrice combine des polymères avec des particules de coquillages de mer tels que les Moules, les Huîtres et les coquilles Saint-Jacques [37,38]. Les auteurs se concentrent sur différentes facettes de cette recherche, notamment le traitement et la modification des coquillages de mer pour optimiser leur compatibilité avec les polymères, l'exploration des variables de formulation pour améliorer les propriétés des biocomposites et l'évaluation des performances des matériaux dans divers domaines d'application tels que l'emballage, la construction et l'automobile. Ces efforts visent à exploiter les

ressources naturelles renouvelables, à réduire les déchets de coquillages marins et à développer des alternatives durables aux matériaux conventionnels.

Les particules de coquillages de mer (PCM) sont utilisées comme une charge biologique pour renforcer le copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Dans une étude réalisée Moustafa et al. [8], du carbonate de calcium commercial, CaCO_3 (CC), a également été utilisé pour comparer les résultats. Les coquillages de mer utilisées dans cette étude ont d'abord été lavées à l'eau pour éliminer tous les résidus. Elles ont été trempées dans une solution de NaOH à 4 % pendant 48 heures pour éliminer toutes les impuretés restantes. Ces coquillages de mer ont été lavées trois fois à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, ensuite séchées dans un four cyclique à 100 °C pendant 72 heures. L'échantillon séché a été broyé à l'aide d'un moulin à grande vitesse, le diamètre de l'échantillon était d'environ 2,5 à 3,2 μm [8].

L'ABS a été mélangé avec la poudre de charge à différentes concentrations (Tableau I.7) par un mélange en fusion à 220 °C. Les échantillons de dimensions 100 x 100 x 2 mm ont ensuite été moulés à l'aide d'une presse hydraulique de laboratoire sous une pression de 150 kg/cm² à 220 °C pendant 10 minutes.

Tableau I.7. Formulations des composites ABS purs et chargés.

Ingrédients	ABS	Acide tannique (TA)	CC	SS
Pure ABS	100	5	-	-
ABS/CC5	100	5	5	-
ABS/CC15	100	5	15	-
ABS/CC25	100	5	25	-
ABS/CC35	100	5	35	-
ABS/SS5	100	5	-	5
ABS/SS15	100	5	-	15
ABS/SS25	100	5	-	25
ABS/SS35	100	5	-	35

Les propriétés mécaniques des composites ABS/CC et ABS/SS avec différents teneurs en charge ont été examinées et les résultats sont présentés dans les Figure I.12 et I.13.

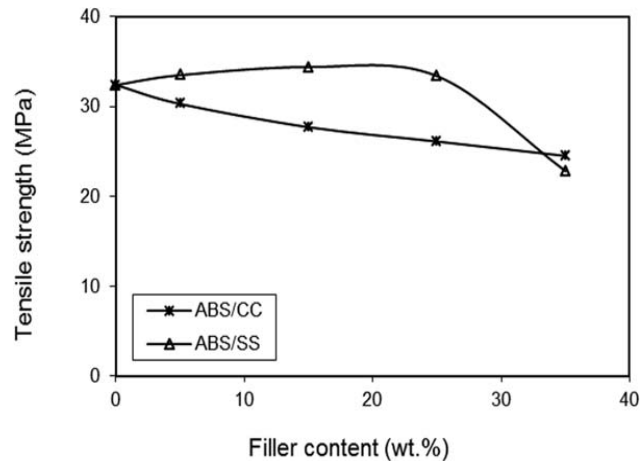


Figure I.12. Résistance à la traction des composites ABS/CC et ABS/SS en fonction de la teneur en charge.

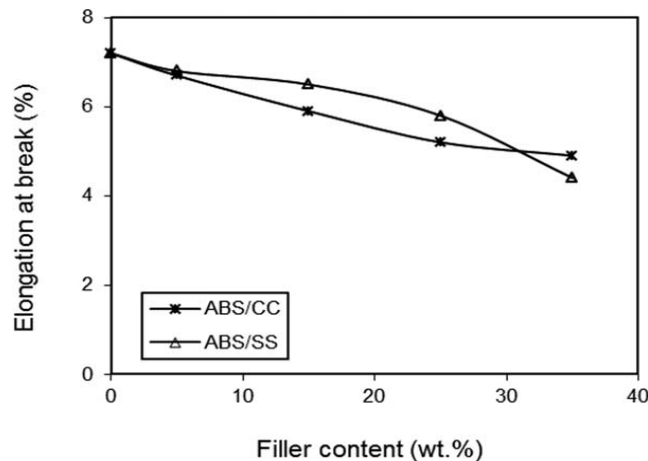


Figure I.13. Allongement à la rupture des composites ABS/CC et ABS/SS en fonction de la teneur en charge.

Il est observable que l'incorporation de la charge CC dans les composites ABS/CC induit une nette diminution des valeurs de résistance à la traction par rapport à celles de l'ABS pur. En revanche, les valeurs de résistance à la traction s'améliorent avec l'ajout de la charge carbonate de calcium provenant des coquillages de mer à l'ABS jusqu'à 25 % en masse. Cependant, lorsque la concentration de SS dépasse 25 % en masse, les valeurs de résistance à la traction diminuent, comme le montre la Figure I.12. Cette amélioration de la résistance à la traction des composites ABS/SS peut être attribuée à la bonne dispersion de la poudre de SS dans la matrice polymère et à l'interaction forte se produisant entre la matrice ABS et les particules de SS. Cependant, les valeurs inférieures de résistance à la traction au-delà de 25 % de charge SS peuvent être associées à l'agrégation inévitable des poudres de SS à une teneur en charge plus élevée, ce qui peut entraîner une augmentation de la rupture des chaînes polymères.

La Figure I.13 présente l'allongement à la rupture des composites ABS/CC et ABS/SS en fonction de la teneur en charge. Les résultats illustrent qu'avec l'ajout continu de la charge CC ou SS à l'ABS, une diminution progressive des valeurs d'allongement à la rupture est observée, avec des réductions d'environ 32 % et 39 % respectivement pour les composites ABS/CC et ABS/SS, par rapport à l'ABS pur. Cela peut s'expliquer par le fait que la ductilité diminue lorsque la rigidité est augmentée par le facteur de renforcement.

Vu la grande diversité de polymères, d'autres chercheurs ont étudié les biocomposites chargés de coquillage de mer à base de poly (méthacrylate de méthyle), abrégé en PMMA. Les coquilles de mer utilisées appartiennent à l'espèce de lucine tigrée des Bahamas (*Codakia orbicularis*) [40].

Les coquilles de mer récupérées ont été grossièrement découpées mécaniquement en petits morceaux, puis broyées en poudre fine à l'aide d'un broyeur à billes. Pour ne conserver que les plus petites particules, c'est-à-dire celles ayant un diamètre inférieur à 50 μ m, une analyse granulométrique a été réalisée à l'aide du tamiseur. Les biocomposites ont été préparés en ajoutant 2 %, 6 %, 10 % et 14 % en masse de poudre de coquilles de mer à la poudre de poly (méthacrylate de méthyle). Les deux poudres ont été homogénéisées à l'aide du broyeur planétaire à billes. Ensuite, les mélanges de poudre homogénéisés ont été pressés à chaud pendant 15 minutes à 143 °C dans une presse, avec un temps de refroidissement supplémentaire de 30 minutes avant de retirer les échantillons du Moule. Les dimensions des échantillons de 15 x 15 x 15 mm.

Concernant les résultats de essais de compression, tous les échantillons, y compris l'échantillon pur, montrent une nette portion linéaire initiale de la courbe contrainte-déformation jusqu'à environ 90 MPa, (Figure I.14). La déformation élastique linéaire de 8 % a été détectée dans la plage de contrainte entre 82,5 et 91 MPa, avec une moyenne de 86,3 MPa et un écart-type de 3,1 MPa, calculés pour tous les échantillons composites. La contrainte de compression finale à la déformation de 40 % a été calculée pour tous les échantillons et exprimée sous forme de résistance à la compression (Figure I.15). La résistance à la compression diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en masse des petites particules, c'est-à-dire celles ayant un diamètre inférieur à 50mm.

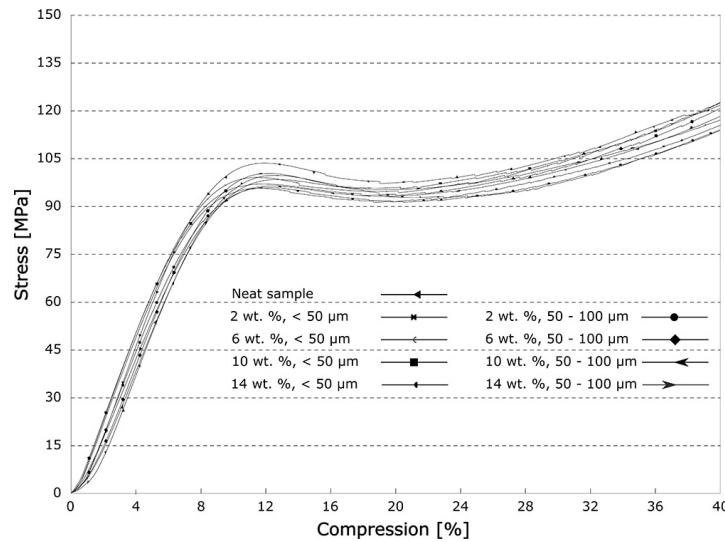


Figure I.14. Courbes de contrainte-compression pour les différents composites testés et pour l'échantillon pur[40].

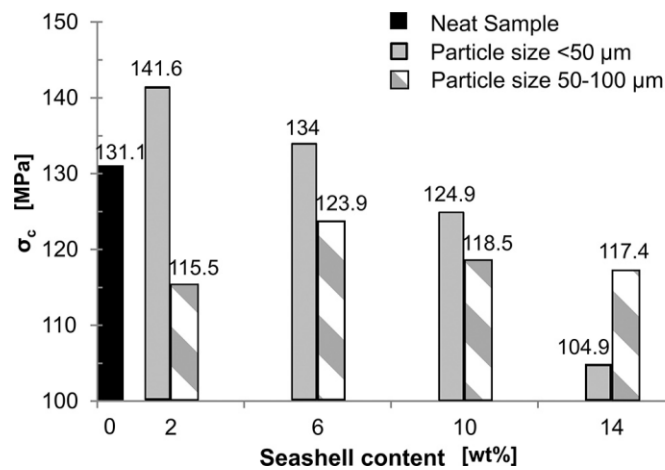


Figure I.15. Influence de la teneur en coquillage sur la résistance à la compression du composite pour deux tailles de particules différentes [40].

À partir des données du test de compression, le module de Young a été calculé pour chaque échantillon. Il est constaté, comme illustré dans la Figure I.16, que l'adjonction de poudre de coquillage a entraîné une légère réduction du module de la résine de poly(méthacrylate de méthyle) pure, aussi bien pour les particules plus petites que pour les plus grandes, à toutes les teneurs en masse. Le module d'élasticité le plus élevé a été observé pour l'échantillon composite contenant 6 % en masse de coquillages, avec une valeur légèrement supérieure du module lorsque des particules plus petites étaient utilisées ($E_c=1,397$ GPa), par rapport aux particules plus grandes ($E_c=1,382$ GPa).

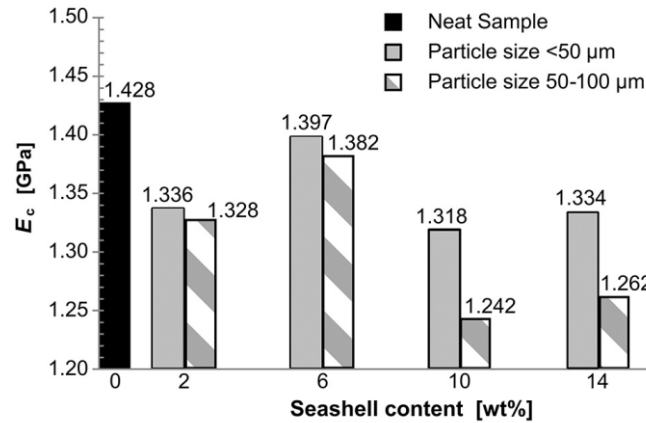


Figure I.16. Influence de la teneur en coquillage sur le module de compression pour deux granulométries différentes [40].

La micro dureté est présentée dans la Figure I.17, les particules inférieures à 50 μm ont augmenté la dureté de l'échantillon pur de poly(méthacrylate de méthyle) à toutes les teneurs en masse, comme cela a également été observé lorsque des particules de 50 à 100 μm ont été ajoutées en quantités de 10 et 14 % en masse.

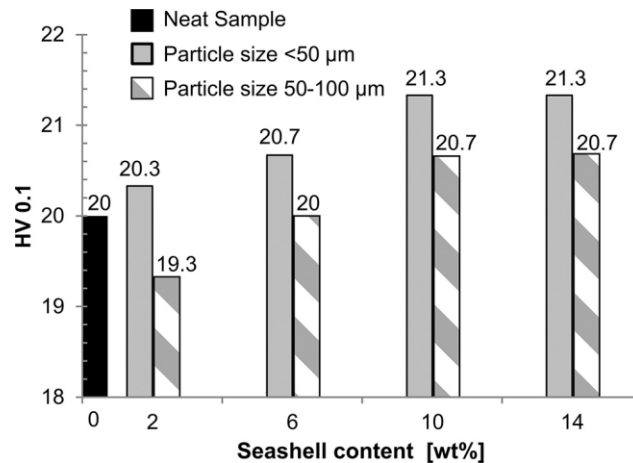


Figure I.17. Influence de la teneur en coquillage sur la dureté Vickers du composite pour deux tailles de particules différentes.

Hamester et al. [5] ont menées une étude sur les composites à base de polypropylène (PP) chargés particules de coquillages de Moules et d'Huîtres, en comparant ses propriétés avec les composites de polypropylène et de carbonate de calcium commercial.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée première de la courbe TG [(d(TG)/dT) notée DTG] des composites PP/CaCO₃ sont présentées dans les Figures I.18a et I.18b, et les données sont résumées dans le Tableau I.8. Bien que les coquilles d'Huîtres et de Moules contiennent d'autres oxydes dans leur composition chimique,

ceux-ci n'ont pas influencé de manière significative le comportement de stabilité thermique par rapport au PP avec du CaCO₃ commercial. Les composites de PP avec de l'Huître ou de la Moule présentaient une température de début de décomposition (dO) et un maximum de décomposition (doff) plus élevés.

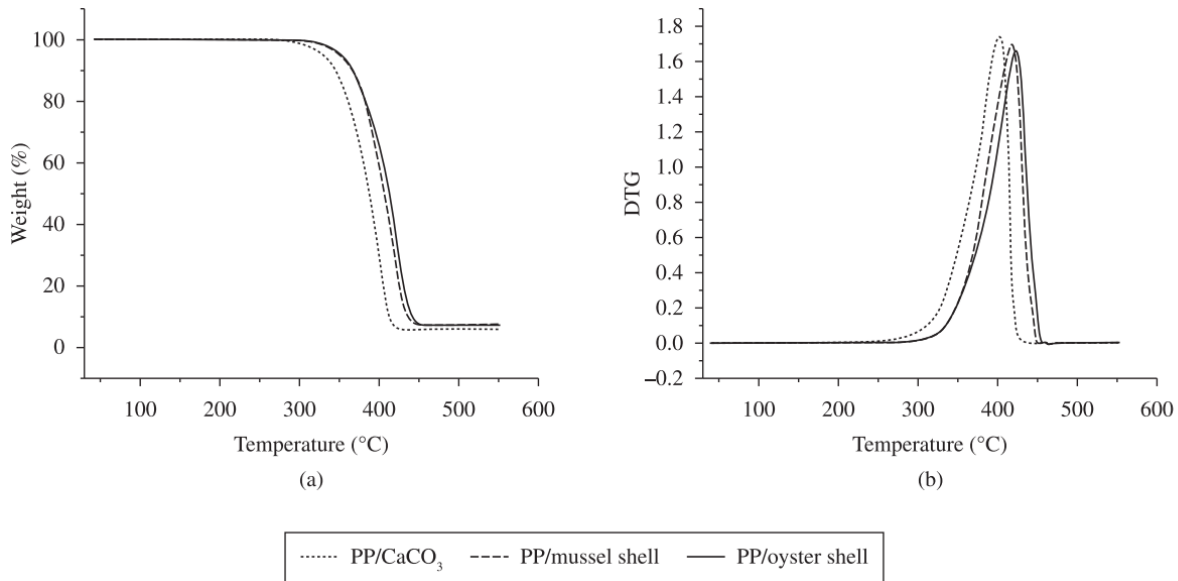


Figure I.18. a) Courbes TG et b) Courbes DTG du PP avec de la poudre de coquille d’Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO₃ commercial.

Tableau I.8. Température de dégradation du PP avec de la poudre de coquille d’Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO₃ commercial d’après les courbes TG et DTG et DTG.

Composites	dO (°C)	doff (°C)
PP/CaCO ₃	256	401
PP/ Coquille de Moule	306	416
PP/ Coquille d’Huître	292	421

Le Tableau I.9 récapitule les résultats des tests de propriétés mécaniques obtenus pour tous les échantillons étudiés.

Tableau I.9. Propriétés mécaniques du PP avec de la poudre de coquille d’Huître, de la poudre de coquille de Moule et du CaCO₃ commercial.

	PP/CaCO ₃	PP/Huître	PP/Moule
Module de Young (MPa)	918 (±58,1)	904 (±40,4)	902 (±49,6)
Limite d'élasticité (MPa)	33 (±1,4)	35 (±0,6)	33 (±1,0)
Allongement à la rupture (%)	61 (±21,3)	38 (±18,2)	26 (±6,5)
Résistance aux chocs (kJ.m ⁻²)	3,2 (±0,07)	3,4 (±0,42)	3,4 (±0,42)

Il peut être observé qu'aucune différence significative n'est présente en termes de module de Young, de limite élastique et de résistance aux chocs entre les composites PP contenant du CaCO_3 commercial et ceux fabriqués à partir des coquillages de mer. Le composite avec du CaCO_3 commercial a montré un plus grand allongement à la rupture que les composites avec des charges issues des coquillages de mer, ce qui peut s'expliquer par la distribution granulométrique des particules. Les fractures des échantillons résultant des tests d'impact ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB), comme le montre la Figure I.19. Sur les images microscopiques des composites avec les coquilles de Moules et d'Huîtres (Figure I.19b,c), on peut observer les grandes particules et de nombreuses particules fines de CaCO_3 dans la matrice PP, tandis que le composite avec le carbonate commercial présente des particules plus petites et plus uniformes. Ces différences peuvent justifier la plus faible déformation à la rupture des composites PP avec des charges issues des coquillages de mer. Aucune adhésion entre les domaines dans la matrice n'est observée, probablement en raison d'une faible liaison interfaciale dans tous les composites.

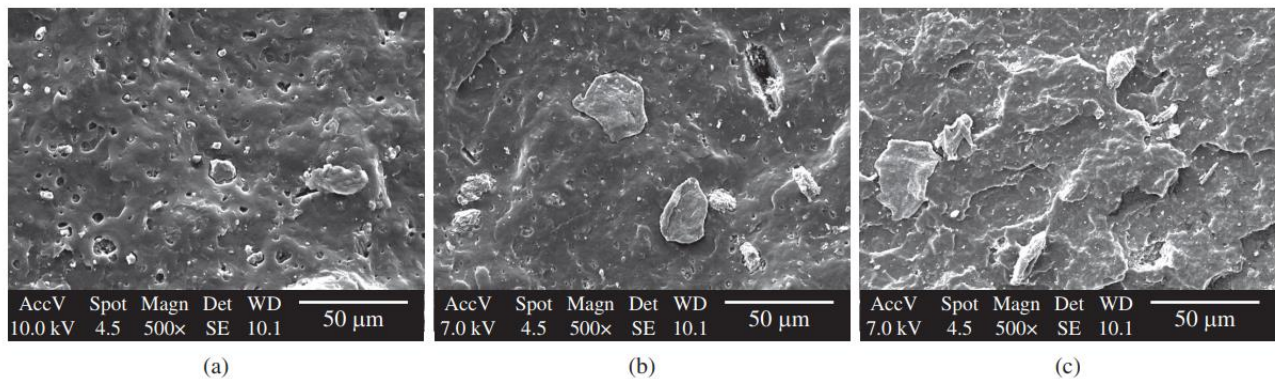


Figure I.19. Micrographies MEB de l'essai d'impact du PP avec a) Du CaCO_3 commercial ,b) Des coquilles de Moules ,c) Des coquilles d'Huîtres.

Aussi, on peut noter que l'influence de la taille de la particule de coquillages sur les propriétés mécanique de biocomposites a été abordé par N.Ben-Ltaief et al. [41] au sein de laboratoire « Unité de mécanique de Lille ».

Dans ce travail, L'analyse morphologique et la technique d'homogénéisation numérique ont été présentées et utilisées pour évaluer l'effet de la taille et de la forme des particules et de l'interphase sur les propriétés élastiques effectives d'un bio-composite en polyester renforcé des particules de coquillages (Figure I.20). Deux types de microstructures du bio-composites ont été considérés dans cette étude selon la forme

des particules de la coquille : une forme microstructure et microstructure multiforme, et ceci est pour différents cas de diamètre et différents fractions volumiques (Figure I.21).

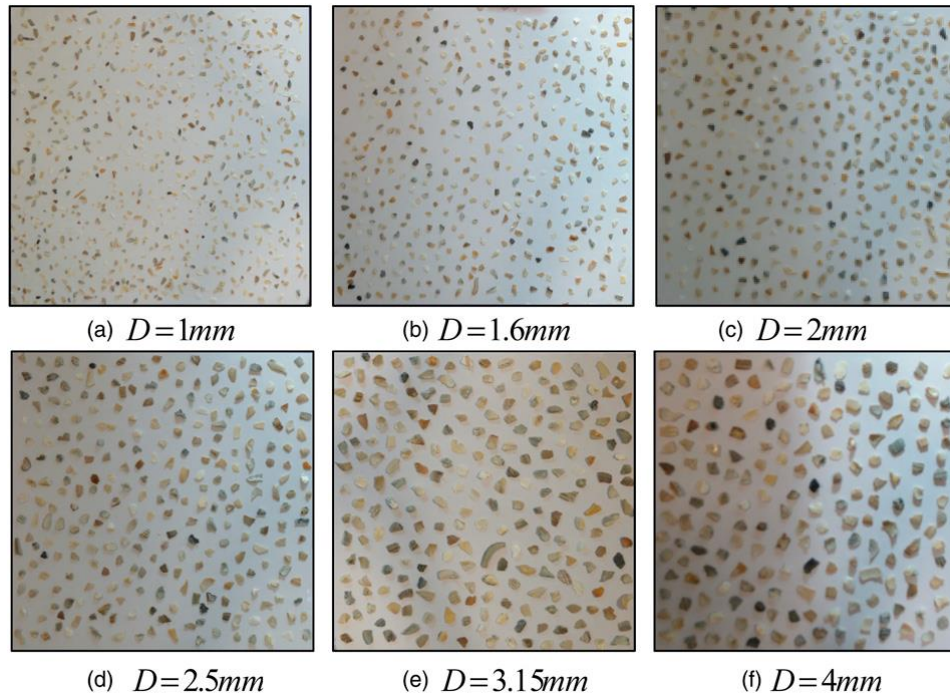


Figure I.20. Images acquises pour différents diamètres de particules.

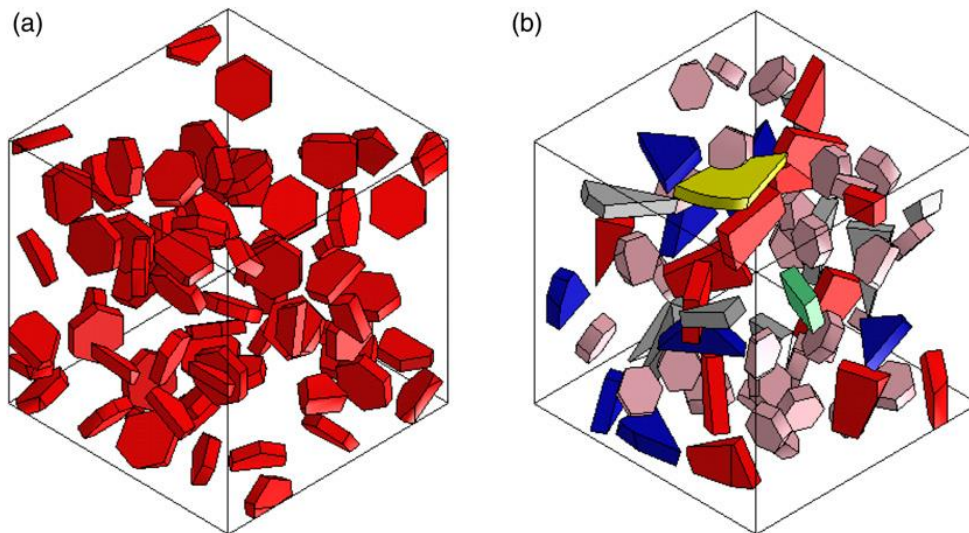


Figure I.21. Exemple de microstructures générées, (a) Microstructure à une forme et (b) Microstructure à plusieurs formes.

Ensuite, une couche interphase a été incorporée dans les microstructures en faisant varier les propriétés inter-phases, à savoir l'épaisseur et le nombre de couches. Les

résultats des propriétés mécaniques élastiques effectives de biocomposites renforcés de coquillages de différentes configurations ont été comparés et analysés. Les principaux résultats à souligner sont les suivants:

- Utiliser des particules de coquillages comme renfort de manière significative améliore les propriétés élastiques efficaces d'un polyester composite.
- Les propriétés mécaniques élastiques effectives augmentent tout en augmentant la fraction volumique du coquillage particules, cela est dû au fait que les particules de la coquille sont plus rigides que le polyester

K.Vignesh et al. [9] ont menées une étude aussi sur l'effet de taille de coquillage de mer, ces derniers sont collectés sur le rivage de la mer. Les coquillages ont été nettoyés et séchés au soleil pendant trois jours avant d'être broyés. Ils ont été tamisés avec un tamis manuel pour différentes granulométries. Les particules sont séparées en cinq ensembles granulométriques : 75 μm , 150 μm , 300 μm , 425 μm et 600 μm (Figure I.22). La masse des particules de coquillage est de 30 g dans le stratifié composite. La résine de polyester a été utilisé comme matrice de ce bicomposite. Le Tableau I.10 donne les cinq configurations étudiées avec une proportion de 10 % en masse de particules de coquillages.

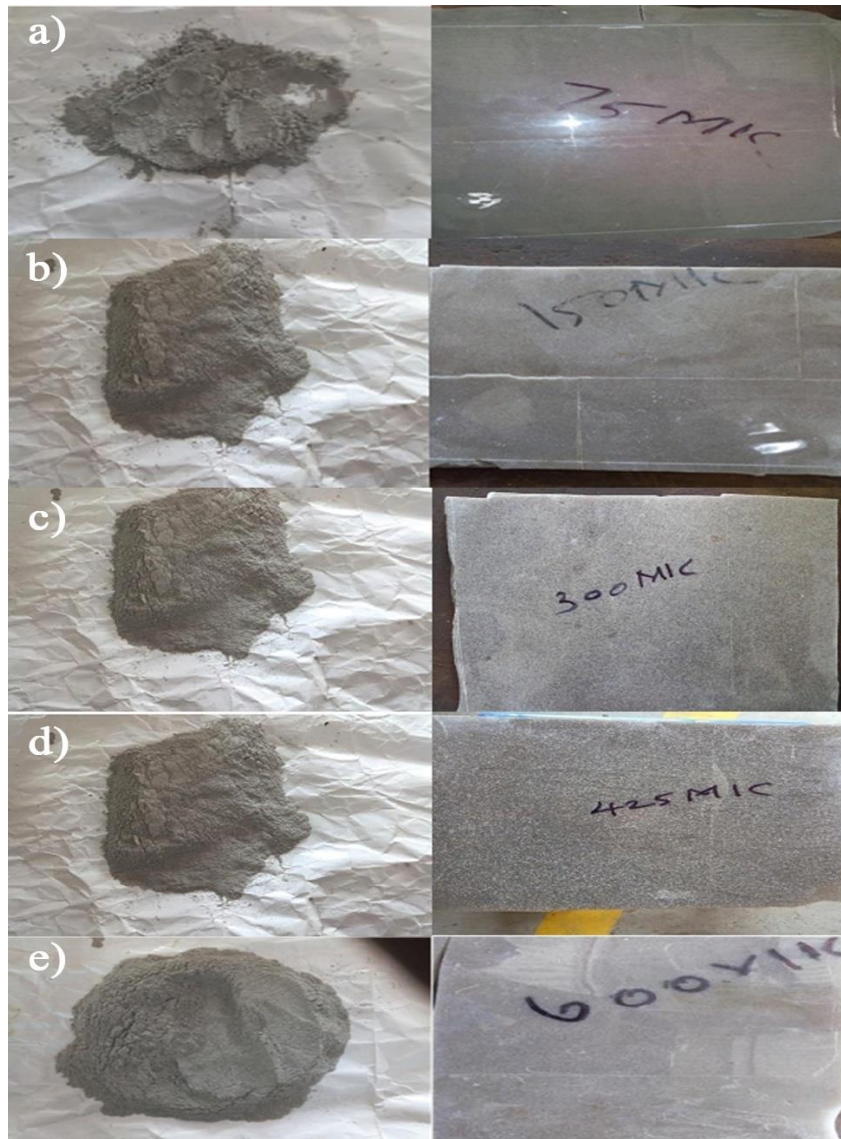


Figure I.22. Différentes tailles de particules de coquillages et de laminés.

Les auteurs ont effectué plusieurs tests mécaniques à savoir : essais de traction, de flexion et de chocs, avec des mesures de dureté.

Tableau I.10. Proportions des particules.

Echantillon	Taille de la maille de la particule de coquillage (μ)	Particules de coquillages masse (%)	Résine orthophtalique masse (%)
A	-	-	100
B	75	10	90
C	150	10	90
D	300	10	90
E	425	10	90
F	600	10	90

Les valeurs de résistance aux chocs sont présentées dans la Figure I.23. Pour les échantillons A, B, C, D, E et F respectivement : 19,77 MPa, 35,65 MPa, 33,47 MPa, 31,58 MPa, 29,02 MPa et 25,98 MPa, en comparant ces résultats, Il est constaté que la résistance maximale au choc est présentée par le spécimen B en raison de la finesse des particules de 75 μm , ce qui prévient la formation de vides.

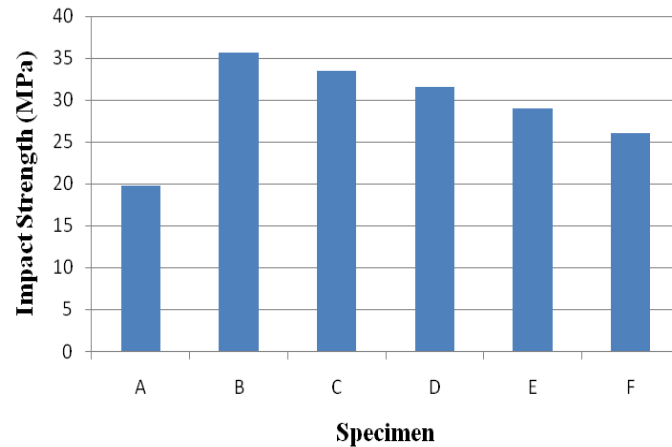


Figure I.23. Résistance aux chocs en fonction des différentes tailles des particules.

Cette valeur diminue au fur et à mesure que la taille des particules augmente. Mais, il faut noter que l'ajout des particules contribue à augmenter la résistance de choc par rapport au polymère de base.

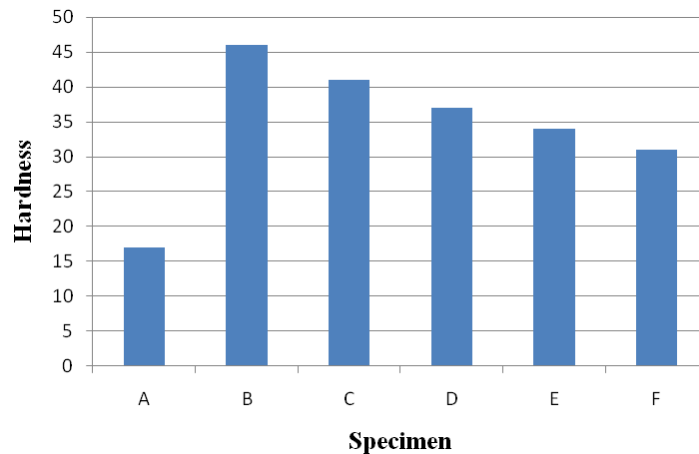


Figure I.24. Dureté des différentes tailles des particules.

Ce constat est confirmé par les résultats des mesures de dureté, comme illustrés par la Figure I.24. En effet la dureté des biocomposites augmente notablement par rapport à celle du polymère pur.

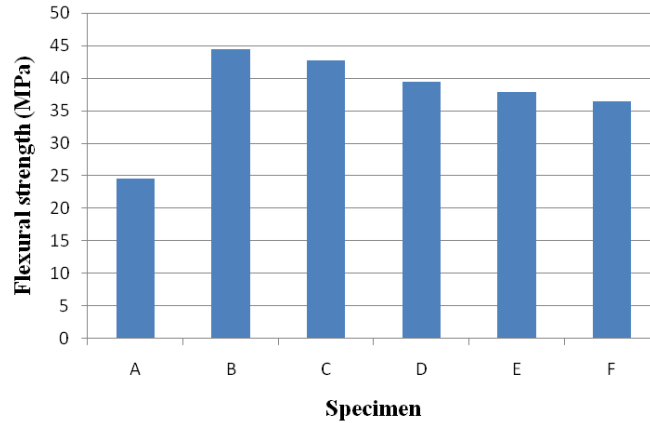


Figure I.25. Résistance à la flexion différentes tailles des particules.

Globalement, cette étude montre clairement l'effet prépondérant de la taille des particules des coquillages de mer sur les propriétés mécaniques, comme le montrent les Figures I.25 et I.26, qui illustrent les résultats issus des essais de traction et de flexion sur les biocomposites étudiés, comparés à ceux du polymère pur.

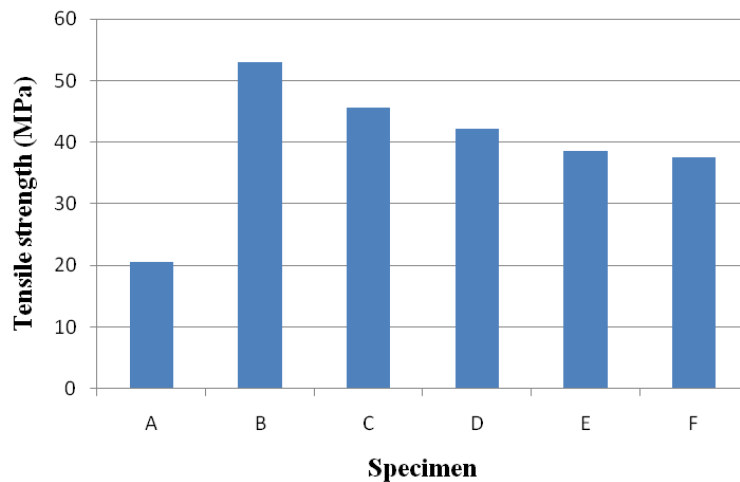


Figure I.26. Résistance à la traction différentes tailles des particules [9].

I.3. Matrice polymère

Les polymères sont souvent privilégiés pour les composites avec des charges naturelles en raison de leur forte adhérence aux charges, flexibilité de traitement et résistance, renforçant ainsi les propriétés mécaniques. Le choix de la matrice dépend de la compatibilité et des besoins.

En général, les polymères peuvent être classés en deux classes, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les matériaux thermoplastiques dominent actuellement en tant que matrices pour les biocharges ; les thermoplastiques les plus utilisés à cette fin sont le

polypropylène (PP), le polyéthylène et le polyacide lactique PLA, tandis que les résines phénoliques, époxy et polyester sont les matrices thermodurcissables les plus utilisées [42].

Parmi les différents polymères thermoplastiques, L'utilisation du PLA (acide polylactique) comme matrice de charge naturelle présente plusieurs avantages. Tout d'abord, le PLA est dérivé de ressources renouvelables telles que le maïs ou la canne à sucre, ce qui en fait un choix durable et moins dépendant des ressources fossiles. De plus, le PLA est biocompatible, ce qui le rend compatible avec les tissus biologiques et approprié pour les applications médicales. En outre, sa biodégradabilité fait du PLA une option écologique qui se décompose en substances non toxiques lorsqu'il est composté correctement. Bien que le PLA ne possède pas les mêmes propriétés mécaniques que les polymères traditionnels, il offre une résistance et une rigidité suffisantes pour de nombreuses applications. Sa facilité de mise en forme permet de le mélanger et de le traiter avec des renforts naturels, offrant ainsi une grande flexibilité de fabrication. De plus, la production de PLA génère généralement une empreinte carbone plus faible par rapport à d'autres polymères. Cependant, il est essentiel de prendre en compte les limites du PLA, telles que sa faible résistance thermique et sa sensibilité à l'humidité. Par conséquent, le choix du PLA comme matrice de charge naturelle dépendra des besoins spécifiques de l'application et des propriétés recherchées pour le produit final [43].

I.3.1. Propriétés chimiques du PLA

Le PLA est un thermoplastique biodégradable dérivé de l'acide lactique. Il est important de noter que le polylactide et le poly (acide lactique) se réfèrent tous deux au même produit chimique, la seule différence résidant dans leurs méthodes de production. L'acide lactique, également connu sous le nom d'acide 2-hydroxy propionique, est un acide carboxylique largement répandu dans la nature. Il possède une structure d'acide alpha-hydroxylé (AHA), caractérisée par un groupe hydroxyle adjacent au groupe carboxyle. L'acide lactique existe sous la forme de deux isomères optiques : l'acide L-(+)-lactique ou acide (S)-lactique, et l'acide D-(-)-lactique ou acide (R)-lactique. L'isomère de l'acide L-lactique est la forme naturelle et biologiquement significative, bien que la forme D puisse être produite par des micro-organismes ou des processus de racémisation [44]. Les stéréoisomères de l'acide lactique peuvent être observés dans la Figure I.27.

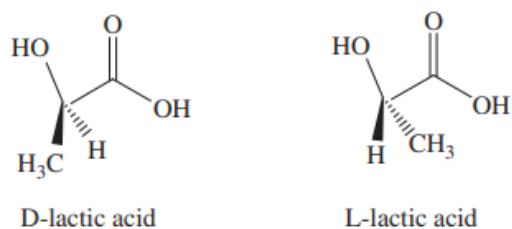


Figure I.27. Stéréoisomères de l'acide lactique.

L'acide lactique est principalement présent dans les produits laitiers fermentés tels que le yaourt, le kéfir, le leban, et certains fromages blancs. Sur le plan commercial, l'acide lactique est produit par fermentation bactérienne à l'aide de différents substrats tels que le maïs, la pomme de terre, la betterave, le sucre de canne, les produits laitiers, et même les déchets agricoles [45]. Le procédé de fabrication du PLA est présenté dans la Figure I.28.

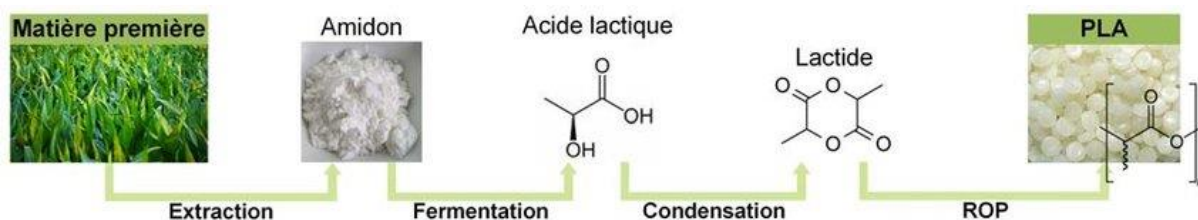


Figure I.28. Procédés de fabrication du PLA (ROP : Ring Opening Polymerization).

I.3.2. Propriétés physiques du PLA

D'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique (TGA), la décomposition thermique du PLA commence généralement à environ 200 °C. Arrieta et al. [46] ont effectué une analyse TGA isotherme à 200 °C et n'ont pas observé de perte de masse significative pour le PLA après 20 minutes. Après 20 minutes à 200 °C, la perte de masse était d'environ 1 % en masse, ce qui indique que le PLA peut être traité à cette température sans dégradation importante. En général, le PLA se dégrade en une seule étape autour de 350 °C [47]–[50] (exemple de courbe de TGA Figure I.29). Cependant, dans certains cas, deux étapes de dégradation ont été signalées, se produisant à 300 °C et 340-360 °C [51]. Cette variation peut être attribuée à la nature complexe de la dégradation thermique du PLA ou à la structure chimique, en particulier la stéréoisométrie du polymère. La présence d'isomères L ou D dans le PLA peut influencer ses propriétés thermiques.

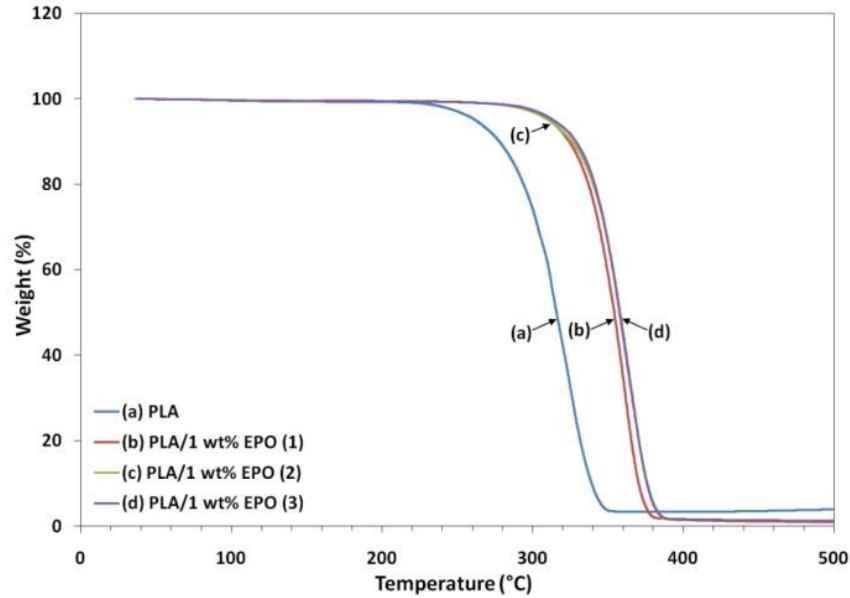


Figure I.29. Analyses thermogravimétriques (TGA) des séquences de PLA pur et des mélanges PLA/1 % wt % EPO mélangés [50].

Le Tableau I.11 présente un récapitulatif des caractéristiques du PLA, incluant le poids moléculaire, le rapport L/D, la masse volumique ou le MFI (indice de fluidité à chaud) pour certaines qualités commerciales, ainsi que leurs propriétés thermiques obtenues par analyse TGA.

Tableau I.11. Références des polymères (Ref polymer), indice de fluidité à chaud (MFI), pourcentage d'énantiomère L et D dans le mélange (L/D), masse moléculaire des polymères, polydispersité (D), Masse volumique, T_{onset} , (température pour 5 % de perte de masse), T_{max} (température à la vitesse maximale obtenue à partir de la première dérivée de la courbe TGA) et la quantité de résidus à la fin (Residue) [52].

Ref polymère	MFI (g/10min)	L(%)/D (%)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	D	Masse volumique (g.cm ⁻³)	T_{onset}	T_{max}	Résidu (%)
4032D, Naturworks	7 (210 °C, 2,16 kg)	98/2	52000 (Mol weight)	1,9	1,24	324	357	0,12
4042D, Naturworks	4-8 (210 °C, 2,16 kg)	92/8	211332 (Mw)	2	1,24	251,3	327,4	NA
3051D, Naturworks	7,75 (210 °C, 2,16 kg)	96/4	14200 (Mn)	NA	1,25	NA	361	NA
4032, NatureWorks	(210 °C, 2,16 kg)	98/2	52000	1,80	1,24	387,46/ 390,65	NA	1,51-4,78
7001D, NatureWorks	6		110100	1,59	1,24			

PLA, NatureWorks Ingeo Biopolymer 3100HP, NatureWorks	NA 24 (210 °C, 2,16 kg)	NA NA	88500 (Mn) 148250(Mw)	NA 1,81	NA 1,24	NA NA	282,56 347	NA 1
PURAPOL L100IXS, Corbion Purac 2003D, NatureWorks	20-25 (190 °C, 2,16 kg) 6(210 °C, 2,16 kg)	NA 96-95/4- 5	NA 156000 (Mn)	NA NA	NA 1,24	NA 322	370 363	0,9 NA
2002D, NatureWorks	5-7 (210 °C, 2,16 kg)	96/4	98000 (Mn)	1,46	NA	320	357	NA
Ingeo 4032D, NatureWorks	7 (210 °C, 2,16 kg)	98/2	217000	2	1,24	315	366	NA
PLLA Lacty 5000, Shimadzu Co	NA	95/5	4400000 (Mw)	2,1	NA	NA	NA	NA
2003D, NatureWorks	6(210 °C, 2,16 kg)	96/4	98000	NA	1,24	315,7	345,5	NA
4043D, NatureWorks LLC	6(210 °C, 2,16 kg)	95,7/4,3	390000 (Mw)	NA	1,24	NA	NA	NA
4032D, NatureWorks LLC	7(210 °C, 2,16 kg)	98,6/1,4	52000	1,80	1,25	NA	NA	NA

I.3.3. Propriétés mécaniques du PLA

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques en particulier, une résistance à la traction et un module d'Young élevés, une bonne résistance à la flexion [43], qui sont même supérieures à celles du PS (polystyrène), du PP (Polypropylène), du PE (Polyéthylène) ou d'autres polymères. La résistance à la traction et le module d'élasticité du PLA sont comparables à ceux du PET (Polytéréphtalate d'éthylène) [53]. La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes [54].

Le PLA a un module élastique environ 3500 MPa (Tableau I.12). Ce module élevé est un avantage pour certaines applications, notamment dans l'emballage rigide, car il permet une réduction d'épaisseur par rapport à d'autres polymères moins rigides.

Généralement, un module élevé va de pair avec une faible résistance à l'impact. C'est le cas pour le PLA qui a une valeur d'énergie d'impact égal à 26 J/m.

Tableau I.12. Propriétés mécaniques d'une famille de PLA [55].

Caractéristiques	Unité	Norme	Valeur
Résistance à la traction	MPa	D 638	59
Module d'élasticité	MPa	D 638	3500
Module de cisaillement	MPa	D3518	1287
Coefficient de Poisson	-	D 638	0.36
Limite d'élasticité	MPa	D 638	70
Résistance à la flexion	MPa	D790	106
Résistance au choc Izod entaillé	J/m	D256	26
Dureté Rockwell	HR	D785	88
Température de déviation thermique	°C	E2092	55
Pénétration Vicat	°C	D1525	59
Résistance à la traction ultime	MPa	D638	73
Pourcentage d'allongement	%	D638	11.3
Module d'Young	MPa	D638	1280

Les excellentes propriétés du PLA en font un choix attrayant pour les biocomposites chargés des particules naturelles. Pour exploiter pleinement son potentiel, différents procédés de fabrication tels que le moulage par compression, le moulage par injection et la fabrication additive sont utilisés pour élaborer des composites à base de PLA.

Afin de développer des composites biodégradables, la résine de matrice d'acide PLA est fréquemment utilisée pour être renforcée avec des fibres végétales. Produit par fermentation de l'amidon de maïs en acide lactique.

Des fibres de Caco (C), de Bambou (B) et de Kenaf (K) non traitées ont été utilisées pour la fabrication de composites verts hybrides à base de PLA, Les composites KCCK/PLA et BCCB/PLA sont composés de 4 couches, tandis que les composites KBCCBK/PLA sont composés de 6 couches [56].

Les résultats des essais de traction montrent les moyennes des modules de Young des de fibres sont élevées, les fibres de Bambou et de Kenaf ont un module de Young beaucoup plus élevé que les fibres de caco, qui sont respectivement de 20 GPa et 22 GPa. La résistance à la traction et le module d'élasticité sont significativement améliorés par rapport à la matrice de PLA vierge, La résistance à la traction expérimentale de BCCB/PLA correspondait parfaitement, tandis que KCCK/PLA et KBCCBK/PLA diffèrent légèrement, étant respectivement de 9 % et 15 % supérieurs à ceux prédits par la règle de mélange hybride (Figure I.30). D'autre part, le module de Young de KCCK/PLA correspond bien, tandis que KBCCBK/PLA et BCCB/PLA sont

respectivement de 12 % et 17 % inférieurs aux valeurs estimées théoriquement (Figure I.31).

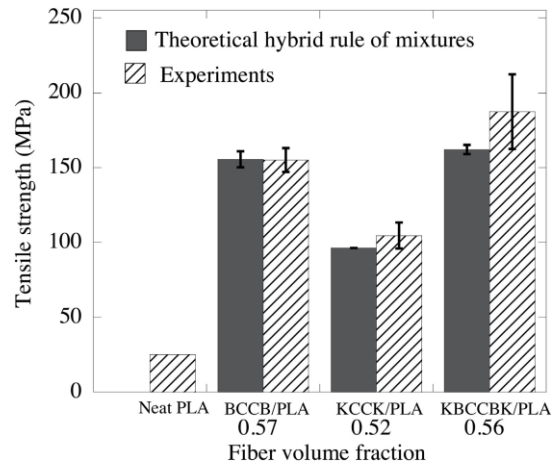


Figure I.30. Résistance à la traction d'après l'expérience et la règle hybride théorique des mélanges.

En comparant les séquences d'empilement, la résistance à la traction maximale et le module d'élasticité obtenus lors de la combinaison des trois types de fibres, sous la forme du composite KBCCBK/PLA, sont respectivement d'environ 187 MPa et 7,5 GPa. La résistance à la traction est d'environ 20 % et 78 % supérieure à celle de BCCB/PLA et KCCK/PLA (Figure I.30), tandis que le module de Young était d'environ 2 % et 25 % supérieur à celui de KCCK/PLA et BCCB/PLA respectivement (Figure I.31). La résistance à la traction la plus faible a été produite par le Kenaf/Coir (KCCK/PLA) à 105 MPa, cependant cette combinaison a produit un module d'élasticité élevé de 7,3GPa, similaire au module d'élasticité de KBCCBK/PLA.

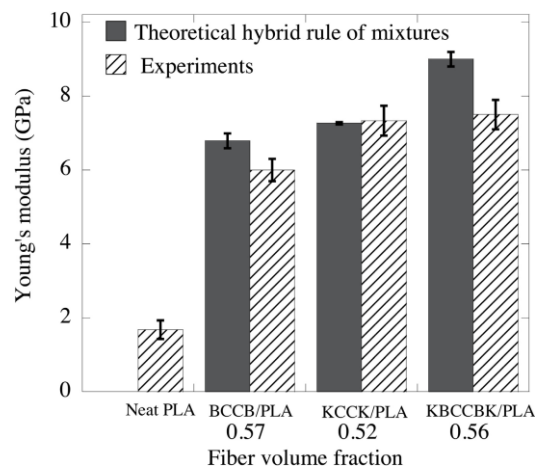


Figure I.31. Module d'Young d'après l'expérience et la règle hybride théorique des mélanges.

La Figure I.32 montre les courbes contrainte-déformation pour les trois conceptions d'empilement. Une tendance similaire peut être observée à la fois dans KBCCBK/PLA et KCCK/PLA, tandis que la courbe contrainte-déformation de BCCB/PLA présente un comportement non linéaire avant de commencer à s'allonger davantage jusqu'à atteindre la défaillance des composites.

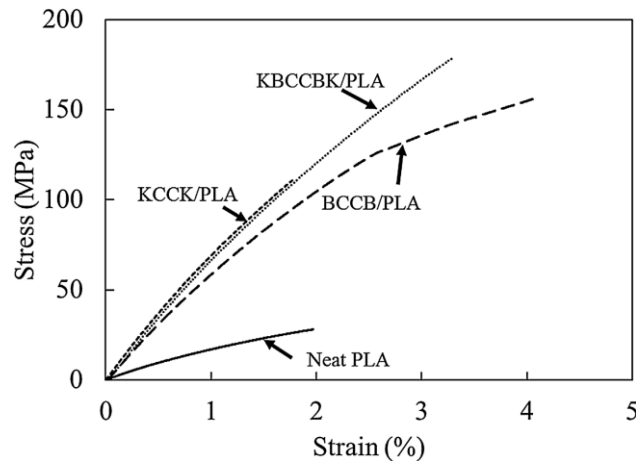


Figure I.32. Courbes contrainte-déformation typiques des composites verts hybrides et du PLA pur.

De plus, la configuration d'empilement des fibres de Kenaf-Coir (KCCK/PLA) a montré le module de flexion le plus élevé de 15 GPa, soit environ 70 % de plus que les autres configurations (Figure I.33). Les modules de flexion de KBCCBK/PLA et BCCB/PLA ont atteint environ 9 GPa. En revanche, les résistances à la flexion de KBCCBK/PLA et BCCB/PLA sont supérieures à celle de KCCK/PLA.

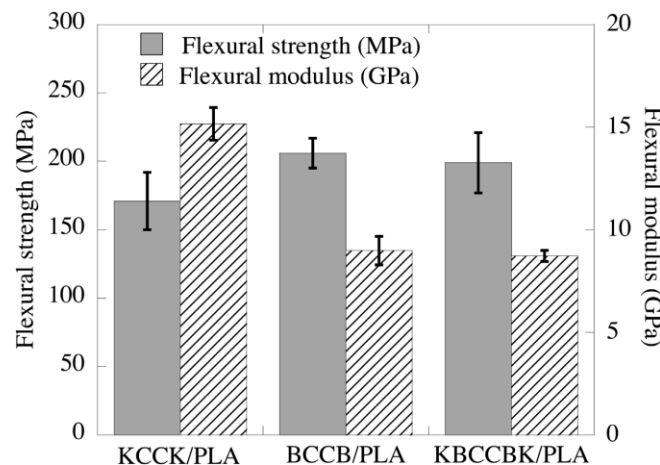


Figure I.33. Résistance à la flexion et module de flexion des composites hybrides verts.

Les propriétés de traction et de flexion des composites hybrides verts renforcés par des fibres de Kenaf, de Bambou et de Coco dans une matrice de PLA d'origine biologique

ont été évaluées. Les combinaisons hybrides (KCCK/PLA, BCCB/PLA et KBCCBK/PLA) ont montré une large gamme de résultats, compensant les limites des matériaux individuels. Le composite KBCCBK/PLA a présenté une résistance à la traction significativement plus élevée (78 % supérieure à KCCK/PLA et 20 % supérieure à BCCB/PLA), tandis que les différences de module de Young étaient modérées (2-25 %). La sélection de fibres à haute résistance et à haut module dans les couches externes, ainsi que la compatibilité des fibres de Kenaf et de Coco avec le PLA, ont contribué à de bonnes propriétés de flexion.

Dans le cadre de charges naturelles, les particules de coquillages de mer, par exemple, dans la matrice de PLA présente plusieurs avantages. Les propriétés physiques et mécaniques des biocomposites à base de PLA et de charges de coquillages de mer ont fait l'objet de nombreuses études. Les résultats ont montré une amélioration significative de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et de la dureté du biocomposite par rapport au PLA pur. De plus, l'ajout de charges de coquillages de mer a permis d'obtenir une bonne dispersion des particules dans la matrice de PLA, ce qui favorise les propriétés mécaniques du matériau final.

Parmi les études, Vito Gigante et al. [57] ont évalué les propriétés d'une matrice compostable à base d'acide polylactique (PLA) et de poly(adipate-co-terephthalate de butylène) (PBAT) chargé de coquillage de Moule fabriqué par injection.

Dans le Tableau I.13, la composition en masse des formulations extrudées et testées est indiquée. Des particules de charge ont été ajoutées (avec une concentration croissante) à une matrice polymérique de PLA/PBAT, le rapport pondéral étant maintenu à 3:1, afin d'obtenir une morphologie caractérisée par une phase élastomérique dispersée dans une phase continue plus rigide.

Tableau I.13. Composition des biocomposites.

Nom de l'échantillon	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	Talc (wt%)	Coquilles (wt%)
base	73,5	24,5	2	0
base + 5	69,5	23,5	2	5
base + 10	65,7	22,3	2	10
base + 15	62,0	21,0	2	15
base + 20	58,3	19,7	2	20

Les coquilles de Moules ont été lavées, broyées, puis séchées dans un four électrique ventilé à 110 °C pendant 24 heures. Les polymères ont été conservés dans un séchoir à 50 °C avant l'extrusion. Une extrudeuse à vis simple d'un diamètre de 19 mm et d'un

rapport L/D = 40 a été utilisée pour produire les biocomposites. L'extrudeuse était équipée d'une tête de filière à un seul trou (2.5 mm) et d'un petit bain de refroidissement à l'eau. Le profil de température pendant l'extrusion varie de 170 à 180 °C. Après l'extrusion, les brins ont été granulés dans un granulateur avec des lames rotatives, puis séchés à nouveau avant d'être traités ultérieurement.

Le processus de moulage par injection a été réalisé avec les paramètres suivants : température d'injection = 180 °C, température de moulage = 60 °C, temps de moulage = 15 s, pression d'injection = 700 bar.

L'analyse TGA a montré qu'à des températures allant jusqu'à 200 °C, la perte de poids est d'environ 2 % en raison de la libération de résidus d'humidité. Une augmentation ultérieure de la température, de 300 à 400 °C, entraîne une perte de poids supplémentaire de 3 %, probablement en raison de l'oxydation et de l'élimination des matières volatiles (Figure I.34).

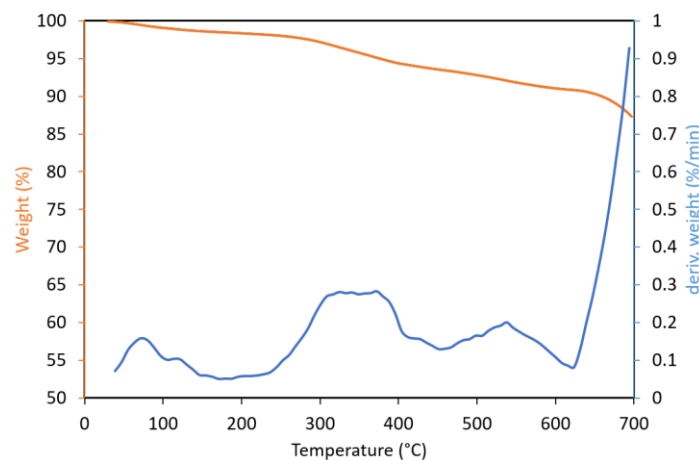


Figure I.34. Analyse thermogravimétrique des résidus de coquilles de Moules.

L'analyse des essais de traction montre que l'ajout progressif de carbonate de calcium sous forme de poudre de coquilles de Moules conduit à un raidissement des biocomposites, c'est-à-dire à une augmentation du module élastique, et à une légère diminution de la contrainte maximale (Tableau I.14). Étant donné que le module d'élasticité des particules inorganiques est généralement beaucoup plus élevé que celui du polymère, en général, le module élastique d'un composite est supérieur à celui de la matrice (Figure I.35).

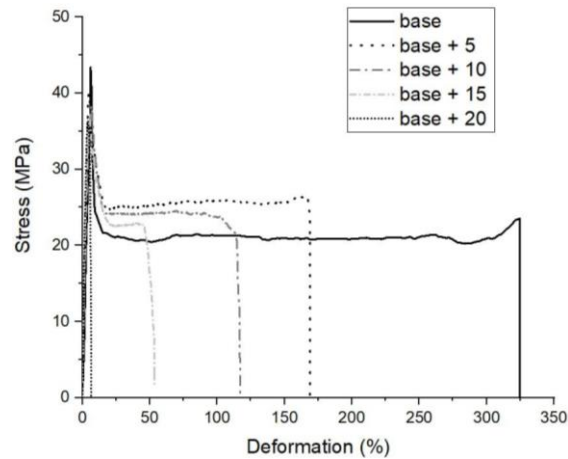


Figure I.35. Courbes contrainte-déformation des biocomposites [57].

La résistance d'un composite dépend du chemin de rupture le plus faible dans tout le matériau. Les charges dures telles que le carbonate de calcium peuvent influencer la résistance de deux manières : en affaiblissant l'effet, s'ils agissent comme des concentrateurs de contrainte, ou en renforçant l'effet, s'ils servent de barrière à la propagation des fissures. Les biocomposites actuels relèvent du premier cas, bien que la diminution de la résistance par rapport à la matrice soit faible. Plusieurs facteurs affectent significativement les propriétés mécaniques et les performances des biocomposites. Le principal inconvénient des charges naturelles est leur incompatibilité fréquente avec la matrice polymère, ce qui entraîne une mauvaise adhérence et une réduction conséquente de la résistance à la traction. Cette occurrence se reflète également par la diminution de déformation à la rupture avec l'augmentation de la teneur en CaCO_3 .

Tableau I.14. Propriétés mécaniques des biocomposites.

Nom	Module d'élasticité (GPa)	Résistance maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance au choc Charpy (kJ/m ²)
Base	2,26±0,060	42,0±0,21	312±41,8	8,3±0,62
Base + 5	2,28±0,023	40,2±0,98	170±36,8	4,3±0,52
Base + 10	2,35±0,047	38,5±0,50	119±24,8	4,8±0,57
Base + 15	2,46±0,110	37,2±0,67	49±19,9	5,0±0,44
Base + 20	2,62±0,105	35,5±1,65	7±4,1	3,8±1,32

La flexibilité, en effet, est assurée par l'introduction de PBAT dans la matrice, cette propriété est progressivement réduite par l'ajout de coquille de Moule, mais ce n'est qu'avec une teneur en coquilles de 20 % en masse qu'il y a une transition d'une rupture

ductile vers un comportement fragile (Figure I.35). Dans les matrices ductiles telles que le mélange PLA/PBAT utilisé dans ce travail, les charges particulières entraînent un durcissement des composites s'il y a une mauvaise adhérence interfaciale. Les valeurs de résistance à l'impact Charpy, mesurées sur les biocomposites PLA/PBAT avec de la poudre de coquilles de Moules, révèlent que l'énergie absorbée était d'environ la moitié de celle de la matrice ductile. En conclusion, le biocomposite avec une teneur intermédiaire en coquilles de Moules (10 % en masse) présente un module d'élasticité de 2.35 GPa, une contrainte maximale d'environ 38 MPa, une résistance à l'impact Charpy d'environ 5 kJ/m² et un allongement à la rupture de plus de 100 %, ce qui le rend utilisable pour la production par moulage par injection d'objets et de pièces, lorsqu'une certaine flexibilité ainsi que de la rigidité sont requises.

I.4. Procédés de fabrication des biocomposites

La fabrication de biocomposites est un processus clef dans l'utilisation de matériaux durables et respectueux de l'environnement. Pour exploiter pleinement les avantages des biocomposites, il est essentiel de comprendre les procédés de fabrication utilisés pour les transformer en produits finaux. Cette section se concentre sur les différents procédés de fabrication couramment utilisés pour les biocomposites, en mettant l'accent sur les techniques de mélange, de mise en forme et de solidification. Les méthodes de fabrication les plus utilisées pour les biocomposites sont illustrées dans le Tableau I.15.

Tableau I.15. Méthodes de fabrication pour la production de biocomposites [58].

Méthode	Point essentiel	Avantages
La stratification	Mise en place manuelle du renfort et de la résine dans un moule ouvert, une légère pression du rouleau élimine l'air emprisonné.	Fabrication à faible coût, aucune contrainte sur la taille de la pièce, bateaux, réservoirs de stockage, baignoires, etc.
Projection de couches	Pulvérisation du mélange de résine et de renfort haché dans un moule ouvert à l'aide d'un pistolet spécialement conçu à cet effet.	Plus rapide par rapport à la stratification manuelle, semi-automatique, bateaux, réservoirs de stockage, baignoires, etc., avec une plus grande précision.
Moulage par compression	Moule métallique chauffé, renfort et résine placés dans la moitié inférieure du moule, application de pression en fermant les deux moitiés du moule, les paramètres de contrôle sont le temps, la température et la pression.	Flexibilité élevée dans la conception des pièces, exigences de post-traitement réduites, composants automobiles, composants structuraux.
Moulage par injection	Des extrudeuses à vis poussent le mélange de résine et de renfort dans un moule fermé à travers une buse, un cylindre chauffé contient l'extrudeuse et le mélange.	Temps de cycle très rapide, adapté à une production en grande quantité, panneaux de carrosserie automobile, pare-chocs, planchers, etc.

Moulage par transfert de résine	Le renfort est placé dans la cavité du moule fermé, puis la résine est transférée à haute pression à l'aide d'un équipement d'injection.	Produits à géométrie complexe, chargement élevé en fibres, temps de cycle rapide, finition de surface élevée.
Enroulement des filaments	Un renfort continu saturé de résine est enroulé sur un mandrin rotatif, contrôlé par ordinateur et automatisé, permettant une orientation des fibres contrôlable.	Produits cylindriques creux, chargement élevé en fibres, réservoirs de stockage chimique, récipients sous pression, étuis de moteur de fusée.
Méthode de pultrusion	Des fibres continues imprégnées de résine sont tirées à travers une filière chauffée, la forme de la filière contrôle la section transversale du produit.	Produits de forme constante à section transversale, poutres à chargement extrêmement élevé en fibres, canaux, longues tiges.
Moulage sous vide avec sac	Produire des stratifiés à partir de pré-imprégnés ou de couches humides, une couverture sous vide recouvre le moule, améliorant ainsi les propriétés mécaniques des stratifiés.	Uniform degree of consolidation, no void content
Méthode de l'autoclave	Les pré-imprégnés sont empilés dans le moule, on applique le vide, une fois l'air retiré, le moule est transféré dans l'autoclave ; la chambre d'autoclave fournit chaleur et pression pendant la polymérisation.	Forte fraction volumique de renfort, meilleure adhérence entre les couches de préimprégnés, absence de vide.

Cependant, ces techniques de traitement nécessitent encore de nombreuses améliorations afin d'obtenir des produits exempts de défauts, c'est pour ces raisons que des chercheurs ont commencé à se tourner vers la fabrication additive pour la réalisation des biocomposites en raison des avantages significatifs qu'elle offre par rapport aux méthodes traditionnelles. La fabrication additive permet une flexibilité de conception inégalée, permettant la création de structures complexes et personnalisées. De plus, elle offre une optimisation des matériaux en utilisant efficacement les matières premières et en combinant différents biomatériaux et renforts pour améliorer les performances des biocomposites. La personnalisation est un autre facteur clé qui motive les chercheurs à adopter la fabrication additive. Cette méthode permet de créer des produits sur mesure répondant aux besoins spécifiques des utilisateurs, notamment dans les domaines médicaux où la personnalisation est essentielle [59].

En termes de rapidité de fabrication, la fabrication additive offre souvent des délais plus courts par rapport aux méthodes traditionnelles. Elle élimine le besoin de moules et d'outils spécifiques, permettant ainsi une production relativement rapide et une réponse plus rapide aux besoins du marché.

I.4.1. Fabrication additive des Biocomposites

Ces dernières années la fabrication additive (FA) est utilisée dans divers secteurs de fabrication tels que l'aérospatiale, l'automobile et la bio-ingénierie.

Le procédé de modélisation par dépôt fondu (FDM) est la technique la plus utilisée dans la fabrication additive Il s'agit d'un processus dans lequel des couches successives de matériau sont déposées dans un environnement contrôlé par ordinateur pour créer un objet tridimensionnel (Figure I.36). Cette méthode permet d'utiliser une variété de matériaux, tels que des polymères thermoplastiques, des composites à base de poudres et de fibres, ainsi que des métaux [60].

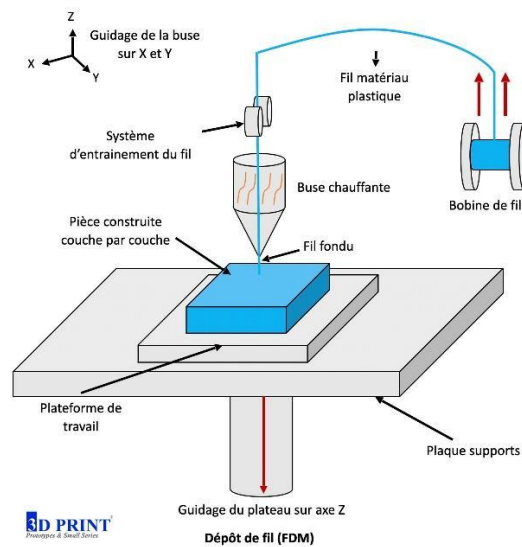


Figure I.36. Représentation schématique d'une installation typique de modélisation par dépôt en fusion (FDM).

Les principales contraintes liées à l'utilisation du procédé de modélisation par dépôt en fusion (FDM) dans les domaines industriels sont le nombre limité de matériaux disponibles et le fait que les pièces fabriquées par FDM ne sont utilisées qu'à des fins de présentation ou de développement plutôt que comme des pièces fonctionnelles. Récemment, les chercheurs ont étudié de nombreux moyens pour augmenter la gamme de matériaux disponibles pour le processus FDM, ce qui a permis d'accroître le champ d'application de la FDM dans divers secteurs de la fabrication.

La FDM fonctionne en déposant un filament thermoplastique chauffé sur une plaque. Le filament fondu forme des couches en XY, créant des contours et remplissant l'intérieur avec des mouvements en zigzag. Les couches s'empilent en déplaçant la tête

d'impression le long de l'axe Z. Après la modélisation dans un logiciel CAO, un programme contrôle les paramètres comme le mouvement, la vitesse, la température, générant un code pour l'imprimante 3D. En post-impression, le modèle peut nécessiter un usinage pour éliminer les supports et les imperfections [61].

En effet, il existe un manque de compréhension de l'effet des paramètres d'impression sur le comportement polymère dans ce nouveau processus. Dans ce cadre, les chercheurs ont commencé à analyser le comportement mécanique de matrice polymère en variant les paramètres d'impression. Shilpesh R. Rajpurohit & Harshit K. Dave [62] ont réalisé une étude expérimentale afin de quantifier l'effet de trois paramètres de processus, à savoir : l'angle de remplissage, la hauteur de couche et la largeur de ligne, sur les propriétés de traction du PLA imprimé en FDM, en utilisant une imprimante 3D.

Le Tableau I.16 présente les paramètres de processus fixes et variables lors de l'impression de l'éprouvette de traction, qui a été fabriquée en utilisant un filament PLA (acide polylactique) d'un diamètre de 1,75 mm.

Tableau I.16. Paramètres du procédé de fabrication additive [62].

Paramètres de processus fixes			Paramètres de processus variables				
Paramètres	Valeur	Unité	Paramètres	Niveaux			Unité
				1	2	3	
Température de fusion	210	°C	Angle de remplissage (RA)	0	45	90	°
Température du lit	70	°C	Hauteur de couche (LH)	100	200	300	µm
Vitesse de balayage	50	mm/s	Largeur de ligne (RW)	500	600	700	µm
Nombre de périmètres	1	-					
Pourcentage de remplissage	100	%					
Motif de remplissage	Rectiligne	-					

L'analyse a révélé les effets principaux et l'interaction des paramètres de procédé sur la résistance à la traction. L'effet principal est l'effet direct des paramètres indépendants, tandis que l'effet d'interaction est l'effet conjoint de deux paramètres indépendants sur la résistance à la traction. La Figure I.37 montre le graphique des effets principaux des paramètres du procédé sur la résistance à la traction de l'échantillon FDM. Il peut être observé que la résistance à la traction diminue avec l'augmentation de l'angle de remplissage et de la hauteur de couche, tandis qu'elle augmente avec l'augmentation de la largeur de ligne jusqu'à 600 µm.

L'analyse de la moyenne révèle que les meilleures performances en termes de résistance à la traction peuvent être obtenues avec un angle de remplissage de 0° (niveau 1), une hauteur de couche de $100\ \mu\text{m}$ (niveau 1) et une largeur de ligne de $600\ \mu\text{m}$ (niveau 2). L'analyse de la moyenne révèle également que l'angle de remplissage a un fort effet sur la résistance à la traction, suivi de la largeur de ligne et de la hauteur de couche.

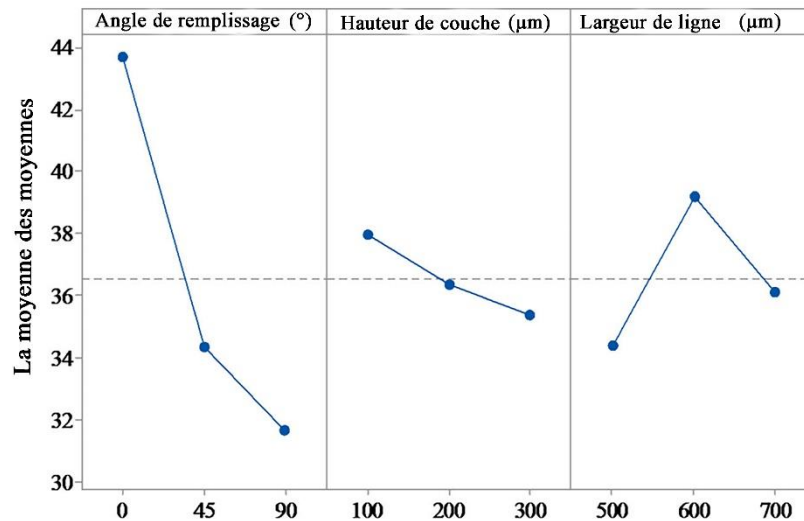


Figure I.37. Effet des paramètres du procédé sur la résistance à la traction.

L'effet d'interaction des paramètres est présenté dans la Figure I.38 et représente une moyenne de la moyenne pour toutes les combinaisons possibles de deux facteurs. Si deux lignes se croisent, cela indique une possible interaction entre ces deux facteurs. À partir de la Figure I.38, il est clair qu'il existe une forte interaction entre la hauteur de couche et la largeur de ligne, tandis qu'aucune interaction n'est observée entre les autres combinaisons de facteurs. Lorsque la hauteur de couche est réglée à $100\ \mu\text{m}$, cela entraîne une résistance à la traction plus élevée à tous les niveaux pour les autres facteurs. À une hauteur de couche de $100\ \mu\text{m}$, une résistance à la traction plus élevée est observée avec une largeur de ligne de $600\ \mu\text{m}$. Cependant, lorsque la hauteur de couche est augmentée à $300\ \mu\text{m}$, une résistance à la traction plus élevée est observée avec une largeur de ligne de $500\ \mu\text{m}$. Lorsque la hauteur de couche et la largeur de ligne sont définies à des valeurs plus élevées simultanément. Il existe une possibilité de générer des vides qui réduisent la résistance à la traction. Il ressort qu'à une hauteur de couche plus élevée, une largeur de ligne plus petite peut être préférée pour obtenir une résistance à la traction maximale (Figure I.38).

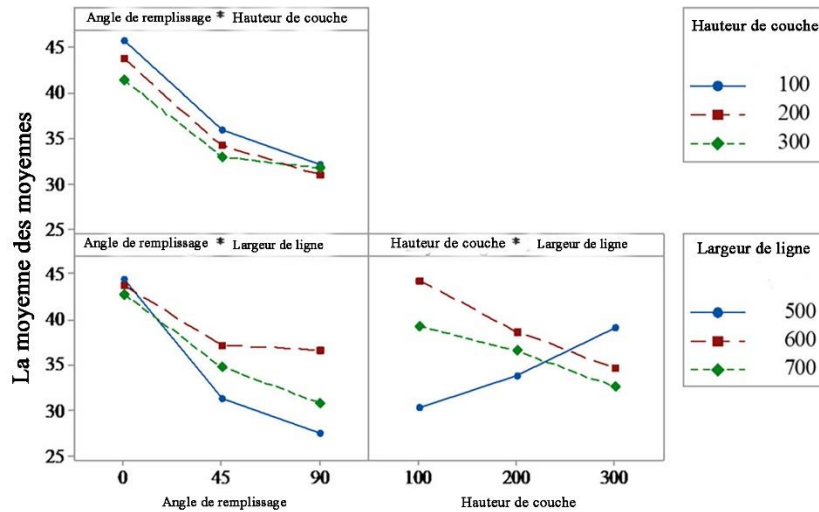


Figure I.38. Effet de l'interaction des paramètres du processus sur la résistance à la traction.

L'augmentation de l'angle de remplissage de 0° à 90° entraîne une diminution de la résistance à la traction, comme indiqué dans la Figure I.37. Cette diminution peut être attribuée au fait qu'à un angle de 0° , les couches sont déposées parallèlement à la direction de chargement, ce qui permet à chaque couche de supporter une charge plus élevée et réduit l'effet de liaison du remplissage. Un angle de remplissage de 0° présente également une plus grande ductilité, grâce à l'alignement des fibres le long de la direction de chargement, ce qui augmente la rigidité de l'éprouvette. En revanche, un angle de 90° présente la plus faible résistance à la traction en raison de l'alignement perpendiculaire des couches, qui dépend de la résistance de liaison entre les rasters adjacents, toujours inférieure à celle d'un dépôt continu. À un angle de 45° , la résistance à la traction se situe entre celle des angles de 0° et de 90° , dépendant de la résistance au cisaillement des rasters adjacents. La déformation à la rupture est la plus faible à un angle de 90° . L'angle de remplissage n'interagit pas significativement avec la hauteur de couche et la largeur de ligne. En apparence, un angle de remplissage de 0° offre une résistance à la traction plus élevée, indépendamment de la hauteur de couche et de la largeur de ligne.

La Figure I.39 présente l'image d'une éprouvette de traction rompue à différents angles de remplissage. Cette Figure montre également que le mode de rupture dépend fortement de l'angle de dépôt du remplissage. Pour un angle de remplissage de 0° , on peut observer que la rupture est produite perpendiculairement à la direction de dépôt, avec une importante quantité de ductilité. Lorsque l'angle de remplissage augmente à 45° , la rupture se produit le long de la direction de dépôt du remplissage, c'est-à-dire à

45°. Pour un angle de remplissage de 90°, la rupture est observée à travers la liaison des rasters adjacents, et une rupture fragile est observée avec une perte de ductilité.

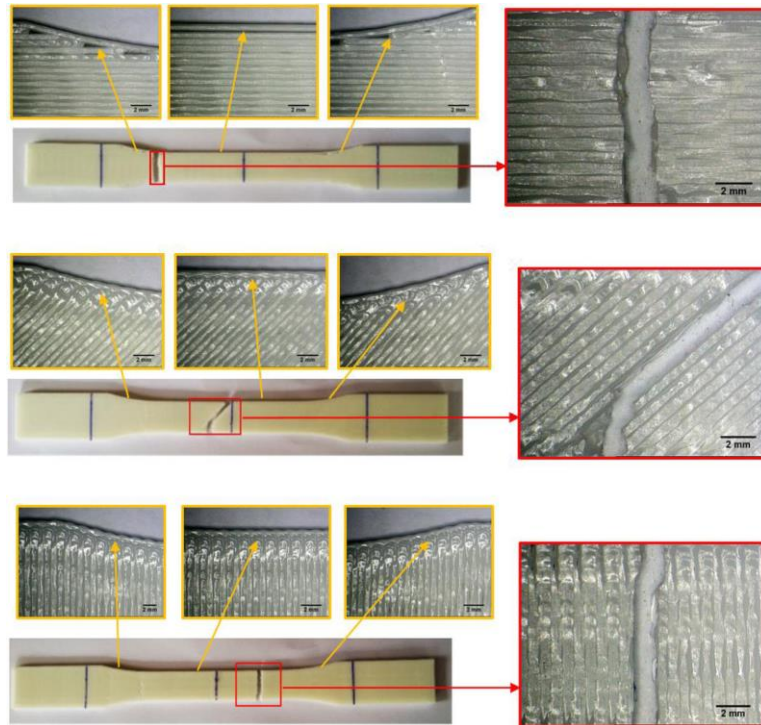


Figure I.39. Images de rupture de l'échantillon après un essai de traction avec un angle de remplissage à 0°, b 45°, et c 90° (grossissement $\times 35$) [62].

La Figure I.40 montre la surface de rupture de l'éprouvette en fonction de l'angle de remplissage. Avec un angle de 0°, la rupture est due à la défaillance des grilles, entraînant une résistance à la traction plus élevée. Pour les angles de 45° et 90°, une rupture fragile se produit en raison de la liaison des grilles et de la délamination. La liaison des grilles est plus faible, ce qui diminue la résistance à la traction. L'angle de remplissage influence également le mode de rupture, passant d'une défaillance ductile à une défaillance fragile, avec une déformation de 9,92 % à 0° et de 4,57 % à 90° (Figure I.41).

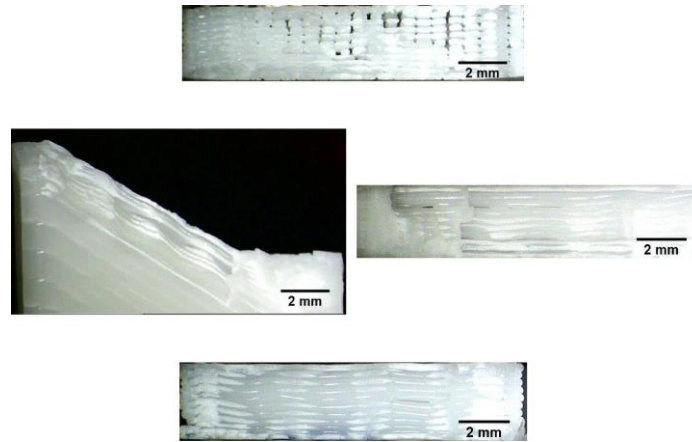


Figure I.40. Examen microscopique de la surface fracturée avec un angle de trame de a 0° , b 45° et c 90° (grossissement $\times 35$) [62].

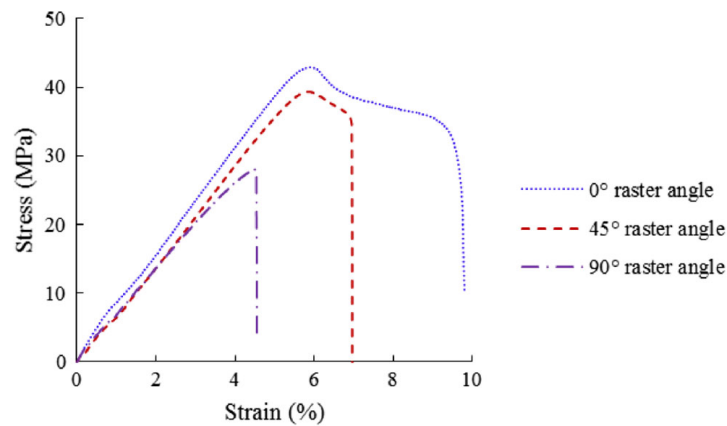


Figure I.41. Courbe contrainte-déformation pour différents angles de trame à une hauteur de couche de $100 \mu\text{m}$ et une largeur de trame de $500 \mu\text{m}$ [62].

L'augmentation de la hauteur de couche entraîne une diminution de la résistance à la traction, tandis qu'une plus grande résistance est observée avec une hauteur de couche minimale (Figure I.37). Cela est dû à une plus grande surface de liaison entre les couches, renforçant la résistance de liaison. Une plus grande rigidité est obtenue avec une hauteur de couche plus basse, permettant une meilleure capacité à supporter une charge. La diminution de la surface de liaison entre les couches adjacentes à une hauteur de couche plus élevée réduit la résistance de liaison. La présence de vides et une surface de liaison réduite conduisent à une résistance à la traction plus faible et à une défaillance cassante.

D'après le graphique (Figure I.37), La résistance à la traction la plus élevée est constatée lorsque la hauteur de couche est fixée à $100 \mu\text{m}$. À cette hauteur de couche, une résistance à la traction plus élevée est constatée indépendamment de la largeur de ligne, avec une résistance maximale obtenue avec une largeur de ligne de $600 \mu\text{m}$. Cependant,

à mesure que la hauteur de couche augmente jusqu'à 300 μm , la résistance à la traction maximale est obtenue avec une largeur de ligne de 500 μm . Les courbes contrainte-déformation dans la Figure I.42 illustrent qu'à une hauteur de couche de 100 μm , une résistance à la traction plus élevée de 49,2 MPa avec 13 % d'une déformation à la rupture, tandis qu'à une hauteur de couche de 300 μm , une résistance à la traction plus faible de 36 MPa avec une déformation à la rupture de 5,07 % d'allongement est observée. Il est évident qu'à des hauteurs de couche plus élevées, le mode de rupture passe de ductile à fragile, accompagné d'une réduction de la ductilité. Cela peut être attribué à la présence de vides résultant de plus petites zones de liaison entre les interfaces de couches à des hauteurs de couche plus élevées, ce qui facilite l'amorçage et la propagation de fissures, entraînant une rupture fragile soudaine et une résistance à la traction plus faible.

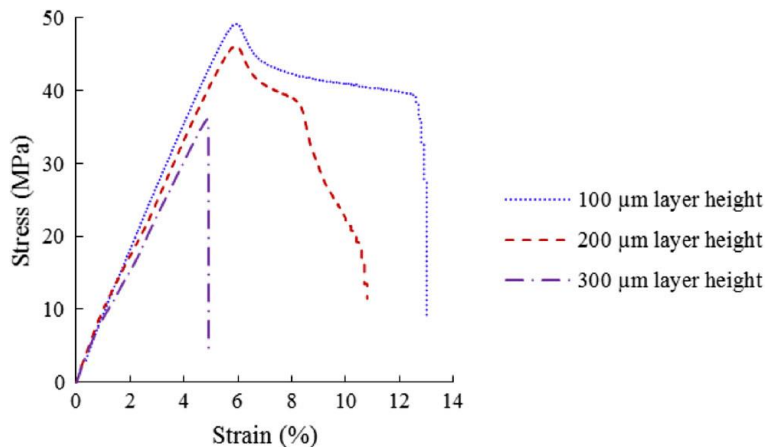


Figure I.42. Courbe contrainte-déformation pour différentes hauteurs de couche avec un angle de remplissage de 0° et une largeur de trame de 600 μm .

La Figure I.37 montre que l'augmentation de la largeur du ligne entraîne une augmentation de la résistance à la traction jusqu'à une largeur de 600 μm , après quoi elle diminue. Cela peut être attribué à une plus grande quantité d'énergie thermique dans le raster aux largeurs plus importantes, ce qui entraîne des temps de refroidissement plus longs et une exposition prolongée au-dessus de la température de transition vitreuse. Par conséquent, la surface de liaison entre les interfaces des couches s'améliore, ce qui conduit à une plus grande résistance. Il est important de noter qu'à une largeur de 700 μm , la résistance à la traction est inférieure par rapport à 600 μm , probablement en raison de la présence de vides entre les couches. De plus, une rigidité plus élevée est observée avec une largeur de 600 μm avant de diminuer. La Figure I.43 présente les courbes contrainte-déformation pour différentes largeurs de raster, montrant que la plus

grande résistance à la traction (49,2 MPa) et l'allongement (13 %) sont atteints avec une largeur de 600 μm . L'augmentation de la largeur de ligne à 700 μm entraîne une diminution de la résistance à la traction (43,5 MPa) et de l'allongement (14 %). Ainsi, il est évident que l'augmentation de la largeur du raster améliore initialement la résistance à la traction, mais au-delà d'un certain point, elle commence à diminuer.

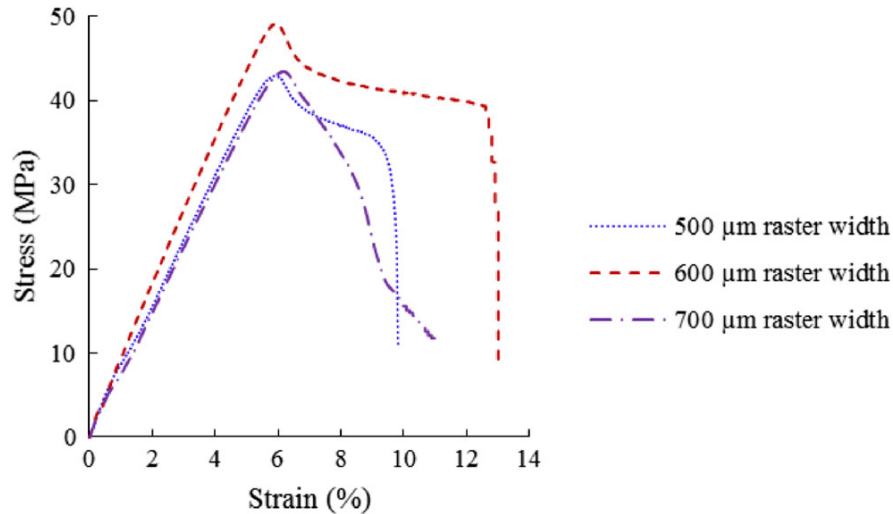


Figure I.43. Courbe contrainte-déformation pour différentes largeurs de trame avec un angle de trame de 0° et une hauteur de couche de 100 μm [62].

Les propriétés de traction des échantillons en PLA imprimés ont été étudiées. L'ajustement des paramètres de processus peut améliorer les propriétés mécaniques. Les échantillons avec un angle de remplissage de 0° présentent une résistance à la traction plus élevée en raison de l'arrangement parallèle des fibres. De plus, des surfaces de liaison plus larges avec des hauteurs de couche plus basses et des largeurs de ligne plus élevées ont contribué à une résistance accrue. Cette étude a été entreprise pour améliorer les caractéristiques et la qualité des pièces imprimées en 3D. Ning et al. [61], par exemple, ont étudié l'influence des paramètres de procédé sur les propriétés de traction des pièces imprimées en utilisant la modélisation par dépôt de matière fondue. Sahu et al. [63] se sont penchés sur les effets des paramètres d'impression sur la précision des pièces imprimées en utilisant l'outil de logique floue (Fuzzy Logic). Chacon et al. [64] ont également analysé le comportement mécanique de pièces imprimées en 3D en polyacide lactique en utilisant la modélisation par dépôt de matière fondue. Par ailleurs, Nancharaiah et al. [65] ont entrepris des études expérimentales concernant la qualité de surface et la précision dimensionnelle des pièces imprimées grâce à des techniques statistiques. Zhang et Peng [66] ont examiné les paramètres de processus pour garantir la qualité dimensionnelle, tandis que Sood et al. [67] ont étudié

les paramètres de processus pour atteindre une précision dimensionnelle. Pour obtenir des matériaux plus robustes, des thermoplastiques renforcés ont également été mis au point pour des performances exceptionnelles [68]. Dans l'ensemble, ces études mettent en évidence la grande dépendance de la qualité d'une pièce imprimée vis-à-vis des paramètres de processus lors de l'opération d'impression.

I.4.2. Méthodes de fabrication additive des composites utilisant la technologie FDM

Des composites renforcés par des particules, des fibres ou des nanomatériaux ont été développés avec succès, tels que le noir de carbone, les plaquettes, les fibres coupées et les fibrilles polymères. Cependant, les performances de ces composites dépendent de l'orientation des fibres et de la fraction volumique de fibres. Les pièces fabriquées avec FDM à partir de polymères purs ont montré une résistance insuffisante, limitant leur utilisation pour des pièces fonctionnelles. Des chercheurs ont utilisé des composites polymères renforcés par des fibres pour surmonter ces limitations, en combinant des fibres de renfort et une matrice polymère. Les composites doivent répondre à certaines exigences, notamment en termes de types de renforts et de matrices, d'adhérence entre les fibres et la matrice, d'homogénéité des fibres, d'alignement des fibres, de bonne liaison intercouche et de porosité minimale [69].

Le choix du renfort en fibres et sa compatibilité avec la matrice et la technique de fabrication additive (AM) sont essentiels. Une bonne liaison entre les fibres et la matrice est nécessaire pour des composites conformes à la "règle des mélanges". Le chargement en fibres est crucial pour de bonnes propriétés mécaniques, mais une mauvaise mouillabilité de la fibre avec le thermoplastique peut causer des problèmes. Un chargement élevé en fibres augmente la viscosité et diminue la fluidité, entraînant des obstructions de buse. La délamination entre les couches renforcées de fibres est un problème critique pouvant conduire à une défaillance globale. La porosité et une faible liaison entre les fibres et la matrice sont également des défis pour les composites polymères renforcés de fibres imprimés en 3D. Comprendre les mécanismes de liaison des filaments est important pour réduire les vides et renforcer la liaison entre les filaments déposés [70].

Lors de la fabrication de composites polymères renforcés de fibres, les techniques utilisées pour incorporer les fibres dans une matrice thermoplastique influencent les

propriétés mécaniques des pièces imprimées. Il existe au moins trois différentes méthodes d'incorporation des fibres, en tenant compte du moment et de l'emplacement de cette incorporation [71]. La Figure I.44 illustre les trois techniques pour renforcer les fibres continues dans la matrice.

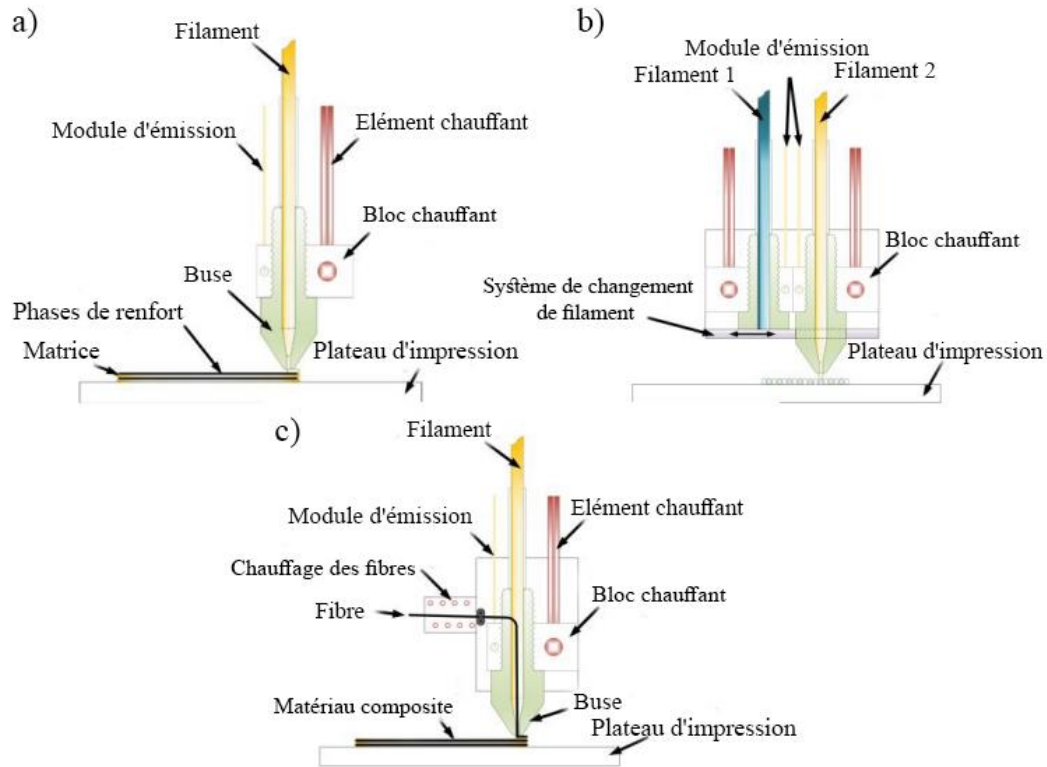


Figure I.44. a) Pré-impregnation des renforts, b) Mélanges de filaments, c) Renforts de fibres continues [72].

a) Pré-impregnation des renforts

C'est une méthode qui consiste à pré-impregner les renforts de fibres avec la matrice polymère avant l'impression. Les renforts, tels que les fibres de carbone, sont imprégnés de résine polymère liquide et préparés sous forme de feuilles ou de bandes. Lors de l'impression, ces renforts pré-impregnés sont stratégiquement placés dans la structure de la pièce et combinés avec le matériau de la matrice qui est fondu par la buse de l'imprimante (Figure I.44 a).

La méthode est la plus utilisée par les chercheurs car c'est l'approche la plus simple et qui ne nécessite pas de modifications majeures de la machine. Divers chercheurs ont étudié des combinaisons de différentes matrices et de différents renforts. Généralement, les filaments composites sont fabriqués en interne, en suivant les procédés décrits par

[71] et illustrés dans la Figure I.45. Bien que les procédures exactes utilisées par différents chercheurs puissent ne pas être identiques, les fibres traitées et la matrice polymère sont généralement mélangées dans un mélangeur ou un mélangeur à tambour, puis introduites dans une extrudeuse (extrudeuse à double vis ou extrudeuse). Les composites passent généralement par un deuxième processus d'extrusion pour obtenir une meilleure distribution de la matrice et du renfort en fournissant la matrice de fibres. Le filament composite préfabriqué présente un rapport volumique constant de fibres.

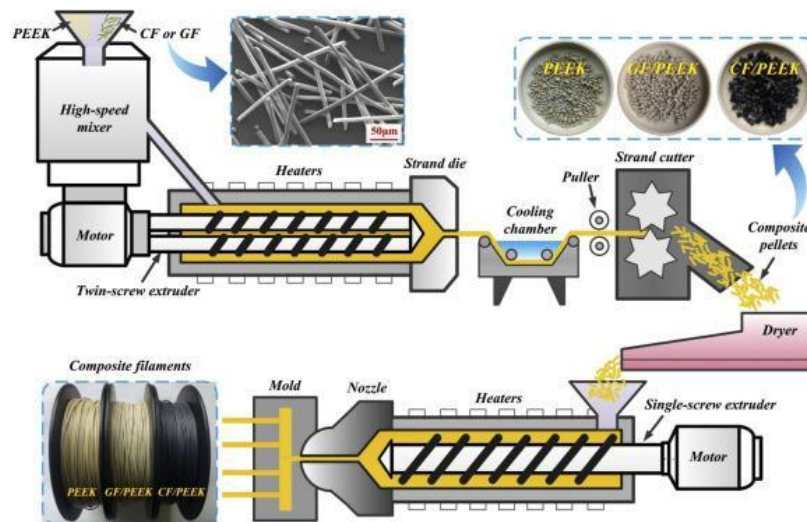


Figure I.45. Processus de préparation des filaments composites, avant le processus d'impression [71].

b) Mélanges de filaments

Une approche plus simple consiste à mélanger des filaments de différents matériaux pour créer des composites polymères. Par exemple, des filaments de matrice polymère et de renfort (tels que des fibres courtes) peuvent être mélangés avant d'être introduits dans la buse d'impression. Ce mélange est ensuite fondu et déposé pour former la pièce imprimée avec des propriétés composites (Figure I.44 b).

Les composites produits par la méthode b) sur la figure I.44 nécessitent deux ou plusieurs extrudeurs indépendants, chacun avec une buse indépendante, pour déposer à la fois la matrice polymère et les fibres de renfort sur le plateau de l'imprimante, comme illustré dans la Figure I.46. Plusieurs recherches ont utilisé des imprimantes 3D fabriquées par Markforged qui ont mis sur le marché les premières (et les seules, à notre connaissance) imprimantes commercialement disponibles capables de fabriquer des composites polymères renforcés de fibres continues.



Figure I.46. Impression de composites selon la méthode b (mélange de filaments) : image réelle d'une imprimante à deux extrudeuses (marque ULTIMAKER 3D printer).

c) Renforts de fibres continues

Cette méthode consiste à intégrer des renforts de fibres continues dans la matrice polymère lors de l'impression. Ces fibres continues sont introduites dans la buse de l'imprimante en même temps que le filament de matériau de la matrice. Les deux matériaux sont déposés simultanément pour former la pièce imprimée, ce qui confère une meilleure résistance mécanique grâce aux propriétés améliorées des fibres continues (Figure I.44c).

La matrice polymère et la fibre de renforcement sont mélangées simultanément dans la buse d'impression pendant le processus d'impression. L'incorporation de la fibre dans la matrice polymère dans la buse pendant le processus d'impression nécessite deux sources de matériau, l'une pour la matrice polymère et l'autre pour le renfort (la fibre). La buse d'extrusion reçoit à la fois le polymère thermoplastique et la fibre continue, et la fibre continue est alimentée à travers le cœur de la buse, comme illustré à la Figure I.47. Lorsque la buse est chauffée, l'infusion de la matrice se produit et le matériau thermoplastique fondu est déposé avec le filament de renfort. Les machines de recherche ont principalement produit des composites polymères fabriqués avec cette méthode, car il n'existe pas d'imprimante 3D commerciale offrant une fonction similaire sur le marché.

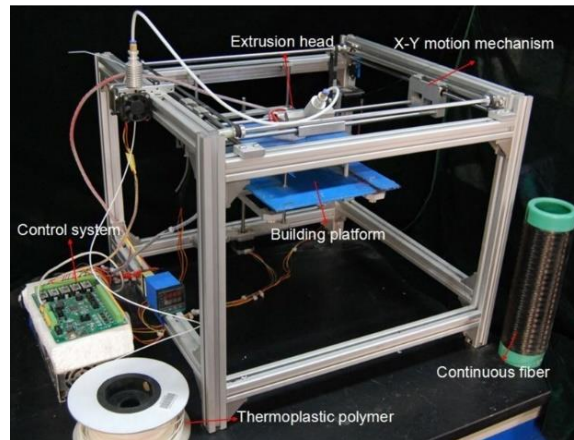


Figure I.47. Impression de composites par la méthode de renforts de fibres continues : incorporation dans la buse (configuration expérimentale réelle) [73].

Dans le cas des fibres continues, les fibres de renfort sont fournies sous forme de filaments secs. La matrice thermoplastique est ajoutée séparément. Cela permet d'ajuster le rapport de volume de fibres grâce au contrôle de la machine pendant le processus d'impression. Cela permet à la même buse de déposer du plastique pur. Cependant, ces avantages peuvent être compensés par des défis supplémentaires. Par exemple, le processus d'infiltration des filaments secs sans inclusion d'air doit être soigneusement contrôlé, tandis que les processus d'extrusion et de déposition doivent se dérouler simultanément. De plus, manipuler un filament sec avec ses propriétés non rigides est beaucoup plus difficile que de manipuler un filament pré-imprégné.

Ces méthodes d'impression de composites polymères utilisant la technologie FDM présentent des avantages tels que leur facilité d'utilisation, leur capacité à produire des pièces complexes et personnalisées, ainsi que la possibilité d'optimiser les propriétés mécaniques en ajoutant des renforts de fibres. Cependant, il est essentiel de prendre en compte les paramètres d'impression tels que la température, la vitesse d'impression et les proportions de mélange pour assurer une bonne adhésion entre la matrice polymère et les renforts, et ainsi garantir la qualité des pièces imprimées.

En effet plusieurs études ont récemment exploré l'impression 3D d'acide polylactique (PLA) avec des charges naturelles [74]. Par conséquent, une compréhension approfondie de l'impression de tels biocomposites est nécessaire pour soutenir cette fabrication.

L'homogénéité de la charge dans une matrice thermoplastique est importante pour assurer une cohérence lors de l'impression. Le mélange par fusion peut être réalisé dans des mélangeurs en lots et des extrudeuses. Une autre méthode consiste en une double extrusion, où le pré-filament est coupé et réextrudé pour obtenir une répartition

uniforme de la charge dans la matrice. La dissolution dans un solvant organique est une autre méthode permettant d'obtenir une homogénéité. Des incohérences de flux et des variations de diamètre peuvent se produire lors de l'extrusion du filament, en augmentant la teneur en biomasse. Les variations de diamètre affectent la masse du matériau extrudé et augmentent les espaces entre les couches, ce qui a un impact sur la résistance mécanique. Dans une étude, la teneur en charge, la taille de l'orifice de la filière et la température de l'extrudeuse ont eu un impact significatif sur le diamètre du filament, et une filière de 1,75 mm a donné une variation de diamètre plus faible qu'une filière de 3 mm. Les filaments peuvent présenter des pores lorsque l'eau s'évapore pendant l'extrusion si le mélange bois-PLA contient de l'humidité due à une exposition prolongée dans un environnement humide. Les extrudeuses à double vis avec plusieurs zones permettent un meilleur mélange de la charge biomasse, d'un agent de compatibilisation/plastifiant et de la matrice polymère par rapport à une extrudeuse à simple vis.

Le Tableau I.17 présente une compilation des méthodes de production de filament. Le mélange par fusion et l'extrusion de filament ont été réalisés à des températures comprises entre 165 et 200 °C. L'extrusion de filament peut entraîner un assombrissement du mélange de matière première. L'impression de filaments PLA remplis de ressources biomasse a été réalisée à des températures de buse de 175 à 230 °C, à des températures de lit de 25 à 70 °C, à une hauteur de couche de 0,1 à 0,3 mm et à une vitesse de 12 à 75 mm/s. La plupart des travaux de recherche et développement qui se concentrent sur l'impact de la charge et du compatibilisant sur la résistance des matériaux imprimés avec un remplissage de 100 % (Tableau I.18).

Tableau I.17. Méthodes de fabrication de filaments d'impression 3D pour les thermoplastiques chargés de matériaux d'origine végétale [74].

Thermoplastique	Charge	Mélange/Compoundage de matériaux	Production de filament	Température (°C)	Diamètre (mm)
PLA 4032D	L-poly lactide greffé avec des fibrilles de cellulose	Dissous dans le chloroforme, évaporation, broyage dans un granulater, compoundage à 180°C dans un mélangeur par lots Brabender	Extrudeuse monovis Filabot EX2	165, Post-traitement : Recuit du filament à 120°C pendant 1 heure	1,75
PLA	Microcellulose (10, 30 et 50%) (0-5% silanisée) et PEG 6000 (5, 10, 20%)	PLA et cellulose dissous dans le dichlorométhane	Extrudeuse à double vis Haake	190	1,75
PLA	Peuplier/glycérine/tributylcitrate	Extrudeuse à double vis : 135-150-170-170-135 °C	Extrudeuse à vis unique	170	1,75
PLA 4043D	Galactomannane (GM) issu de la pâte	Dissoudre le GM dans le DMSO et le PLA dans le	Extrudeuse NOZTEK	165	-

Chapitre I : Etude bibliographique

	thermomécanique d'épicéa	dichlorométhane, puis mélanger les solvants dans un rapport de 20:80	Pro		
PLA 2003D	Bois de hêtre	Particules de bois et granules de PLA combinés et granulés	Extrudeuse NOZTEK Pro	-	1,45-1,75
PLA 3001D	Cellulose microcristalline - modifiée en surface en reliant ses groupes hydroxyle avec du titanate d'alkoxyde (Lica 38)	PLA dissous dans le THF et ajouté de la cellulose (1, 3, 5%), séchée, granulée dans un mélangeur	Extrudeuse à double vis, Xplore Micro Compounder	Zone d'alimentation à 165°C, 195°C à la filière	1,75
PLA 4043D (2mm powder)	1% de bois de hêtre fibrillé natif et partiellement délignifié	Mélangeur RRM Elite 650 (Engelsmann) pour le mélange à sec de poudre de PLA et de pâte, puis extrudeuse à double vis parallèle en contre-rotation Collin ZK25 pour le mélange à l'état fondu, ensuite le filament est coupé en granulés	Les granulés sont extrudés dans l'extrudeuse à double vis Collin ZK25		3
PLA 3001D	Farine de balle de riz, farine de bois de pin (10%)	Extrudeuse à double vis co-rotative (LTE26-40 LabTech Engineering, Thaïlande), granulés ensuite coupés à 2 mm, 190 (5 premières zones) 200 (5 dernières zones)	Extrudeuse à double vis co-rotative (LTE26-40 LabTech Engineering, Thaïlande)	160-170-170-170-180-180-190-190-200-200	1,75
PLA 4043D	Cellulose bactérienne oxydée TEMPO	Dissoudre le PLA dans le dichlorométhane - une émulsion de PLA, de cellulose (1-5%) et d'eau, évaporer pour obtenir des microsphères	Extrudeuse à vis unique (Wellzoom, Shenzhen Misida Technology)	180 à l'entrée, 195 à la sortie	1,75
PLA	Farine de bois de peuplier (140-160 mesh) (13,33%) + 4% de citrate de tributyle	Extrudeuse à double vis (SHJ-20, Nanjing Giant Machinery)	Extrudeuse à vis unique (Kunshan Huan Xinyang Electric Equipment Co, Ltd.)	170	1,75
PLA 4032D	Pâte à papier, bois ou lignine kraft <300 mesh (4-20%)	Rhéomètre TRoque (XSS-300, Shanghai Kechuang Rubber & Plastic Machinery Equipment)	Extrudeuse à vis unique (LSJ20, Shanghai Kechuang Rubber & Plastic Machinery Equipment)	150-160-170-175	1,75
PLA 4043D	Lignine kraft de pin, lignine d'organosolv de hêtre ou lignosulfonate de hêtre (5-15%)	Extrudeuse parallèle à double rotation inverse Collin ZK 25 (Dr. Collin GmbH), suivie de la granulation de sections de filament de 3,5 mm à l'aide du granulateur à lame Rieter Primo 100S	Extrudeuse parallèle à double rotation inverse Collin ZK 25	160-175-170-165	2,8
PLA 4032D + PBAT (2003F) (87% :13%)	Chanvre (10-40%) + EGMA (Lotader AX8900) (6,5 %) + lubrifiant, antioxydant et agent anti-hydrolyse (2,2-2,4 % non divulgué).	Une extrudeuse à double vis (165 à 175 °C)	Une extrudeuse à vis unique	170-175-175-180-175	1,75

Chapitre I : Etude bibliographique

PLA 4043D	Peuplier (20 %)	Intelli-Torque Plastic-Corder, C.W. Brabender à 180°C	Pilon en lot	180	2,1
PLA 3D850	Lignine d'épicéa alcaline (20% et 40%)	Noztek Xcalibur (15 mm/s)	Noztek Xcalibur (15 mm/s)	200-205-210	1,75
PLA 4032D	Bagasse de canne à sucre et cellulose extraite de la bagasse (3-15%)	Extrudeuse à double vis Polylab OS 14/40, HAAKE, Allemagne	Extrudeuse à double vis Polylab OS 14/40, HAAKE, Allemagne	170-195	1,75
PLA 4043D	20% de peuplier broyé en boule	Extrudeuse à vis unique Filabot EX2	Extrudeuse à vis unique Filabot EX2	210	2,6
PLA 3D850	Tannin acétylé (10-30%),		Broyer le PLA, Mélanger les tannins acétylés à l'aide d'une extrudeuse à double vis (Process 11, Thermo Fisher Scientific).	180-200 zones de mélange, 180 à la filière	1,75
PLA : Recyclé PLA (7 :3)	5% de cellulose microcristalline et 0,5% d'agent d'extension de chaîne Joncryl		Extrudeuse à double vis	165-170-170-175-180-180-180-180-175-170-165	2,2

Tableau I.18. Conditions d'impression 3D [74].

Matériau	Imprimante	Diamètre de la buse (mm)	Température de la buse (°C)	Température du lit (°C)	Hauteur de couche (mm)	Densité de remplissage (%)	Angle de remplissage (degrés)	Vitesse (mm/s)
PLA+PHA+bois (15%) (filament commercial)		0,4	210	70	-	100	0 ou 90	18
PLA-lignine		0,4	205	off	0,1	100	90	-
PLA+cellulose (silanisée)+PEG6000		0,4	190	60	0,2	-	-	50
PLA/peuplier/glycérol/tributylcitrate		0,4	220	-	-	-	-	-
PLA-lignine organosolv (silanisée)		0,4	200-205	60	-	-	-	-
PLA-galactomannane,		0,4	175		0,2	30	90	-
PLA/bois			230	70	-	-	-	-
PLA+0-50% bois de hêtre	Zortrax M200	0,4	230	-	0,19	-	-	-
PLA4043D+1% de bois de hêtre fibrillé natif et partiellement délignifié	X400 German RepRap	-	205-210	55-60				
PLA-cellulose		0,4	180-205	93 et 120	-	-	-	15 et 7,5
PLA/PHA+30% de pin (filament commercial WoodFill ColorFabb 1,75 mm)	Makerbot Replicator 2	0,4	210-255	25	0,2	100	45	
PLA+farine de balle de riz ou farine de bois de pin (10%)	MAKergear M2	0,75	210	70	0,2		0 ou 90	
PLA+cellulose bactérienne oxydée TEMPO (1-2,5%)	FUNMAT HT, Shanghai Yuanzhu Intelligent Technology	0,4	220	60	0,2	100	45/135	75
PLA+pâte, bois ou lignine (4-20%) silanisée avec 3% d'huile de silicone KH550	Beijing 3D Bote Technology	0,4	200	60	0,3	80	-	60
PLA+lignine kraft de pin, lignine	RepRap	0,3	210	60	-	-	-	-

organosolv de hêtre ou lignosulfonate de hêtre (5-15%)	X400							
PLA 4032D+PBAT (2003F) (87%:13%)+chanvre (10-40%)+EGMA (Lotader AX8900) (6,5%)+lubrifiant antioxydant et agent anti-hydrolyse (2,2-2,4% non divulgué)	Da Vinci 1,0 PProfessional Printer (XYZ Printing, Thailand)	0,4	200	60	0,15	100	-	60
PLA+peuplier (20%)	Custom-built large printer	7,62	190	-	5,84	-	-	-
PLA+lignine d'épicéa alcaline (20% et 40%)	Prusa i3 MK3S	0,4	205-230	-	-	-	45	35
PLA+bagasse de canne à sucre (3-15%)	S1 Architect 3D, (Guoguang Instruments)	0,6	200	50	0,1	100	45/0/90	40
PLA+20% peuplier	Lulzbot TAZ Workhorse	0,5	230	40	0,3	100	0	20
PLA+tanins de mimosa acétylés (10-30%)	Mondrian 3,0	0,4	180-220	-	0,2	100	45	12
PLA:PLA recyclé (7:3)+5% de cellulose microcristalline et 0,5% d'agent d'extension de chaîne Joncryl	Lulzbot TAZ 6	0,5	200	60	0,38	100	45	60

En conclusion, les méthodes de production de filament, les températures utilisées dans le processus d'extrusion, les paramètres d'impression spécifiques pour les filaments PLA remplis de ressources biomasse, sont importants pour la réalisation de biocomposites fabriqué par FDM.

I.5. Synthèse

Dans cette étude bibliographique approfondie, nous avons mis en évidence l'importance cruciale de la création de composites entièrement naturels. Cette démarche s'inscrit dans une tendance plus large en faveur du développement de matériaux respectueux de l'environnement, en réduisant notre dépendance aux ressources non renouvelables et en minimisant l'impact écologique des matériaux de construction et de fabrication.

Les coquillages de mer se sont révélés être une source prometteuse pour atteindre cet objectif. Leur microstructure complexe, avec des lamelles de différents ordres, offre des possibilités intéressantes pour la conception de composites aux propriétés mécaniques variées. De plus, leur composition chimique principalement basée sur le carbonate de calcium est non seulement abondante mais aussi bénéfique pour la solidité du matériau final.

Au-delà de leurs propriétés intrinsèques, les coquillages de mer présentent également des avantages pratiques. Leur capacité d'absorption d'eau limitée et leur densité optimale en font des candidats attrayants pour une variété d'applications. De plus, leur diversité en termes de propriétés mécaniques en fonction des espèces de mollusques ouvre la voie à une personnalisation des composites pour répondre à des besoins spécifiques.

En effet, l'application de coquillages de mer dans la création de composites trouve sa pertinence dans le domaine de la recherche. De nombreux chercheurs se sont penchés sur l'utilisation de ces coquillages comme charges pour diverses matrices, notamment le mortier et les matrices polymères, etc ... Leur potentiel en tant que matériau composite a été largement exploré.

Pour atteindre l'objectif de créer un composite entièrement naturel, le choix a été fait d'explorer le biocomposite PLA chargé en coquillage. Le PLA, en tant que matériau d'origine naturelle, présente des propriétés mécaniques exceptionnelles, une rigidité significative, des qualités chimiques et physiques avantageuses, ainsi qu'une facilité de mise en œuvre dans les processus de fabrication additive. La technologie Fused Deposition Modeling (FDM) en impression 3D offre des perspectives intéressantes pour la réalisation de composites sur mesure.

Cette étude bibliographique est la base pour élaborer un composite 100 % naturel en exploitant les propriétés des coquillages de mer. Cette démarche s'inscrit dans le contexte large de la recherche de matériaux respectueux de l'environnement et pourrait avoir un impact significatif sur divers secteurs.

Chapitre II : Etude expérimentale

Résumé

Dans cette partie, nous présentons l'ensemble du protocole expérimental. Il s'agit principalement de fournir les informations nécessaires sur les étapes de préparation et de caractérisation des biocomposites PLA chargés de particules de coquillages de mer (Huîtres et Moules). L'élaboration du filament extrudé y est détaillée et une stratégie d'impression est développée en suivant un plan d'expérience. Des essais de traction sur filament et éprouvettes de traction de type haltère sont menées. Des observations tomographiques par rayon X sont menés pour mettre en évidence la distribution des coquillages de mer dans la matrice PLA. Des observations de faciès de rupture par microscope sont présentées. Enfin, des analyses thermogravimétriques sont réalisées et analysées.

II.1. Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie de recherche adoptée au cours de cette étude en présentant le matériel utilisé ainsi que les différents essais de caractérisations effectués. Nous explorons les différentes étapes d'élaboration des biocomposites, de la préparation des matériaux de base jusqu'à l'impression des éprouvettes de biocomposite à différentes fractions massiques. Nous étudions également les paramètres d'impression dans le but d'optimiser ces paramètres. Parallèlement, nous procédons à des observations microscopiques grâce à la microtomographie par rayons X et à l'utilisation de stéréomicroscopes. Ces observations détaillées sont essentielles pour analyser la distribution des coquillages de mer au sein de la matrice PLA.

Cette étude expérimentale, qui porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un biocomposite à base de PLA chargé par des particules de coquillages d'Huîtres et de Moules, est scindée en 5 étapes (Figure II.1) :

1. Préparations et caractérisations des matières.
2. Broyage et tamisages des matières
3. Fabrication des biocomposites par extrusion.
4. Impression 3D d'éprouvettes de traction de type haltère.
5. Conditionnement et caractérisations des biocomposites.

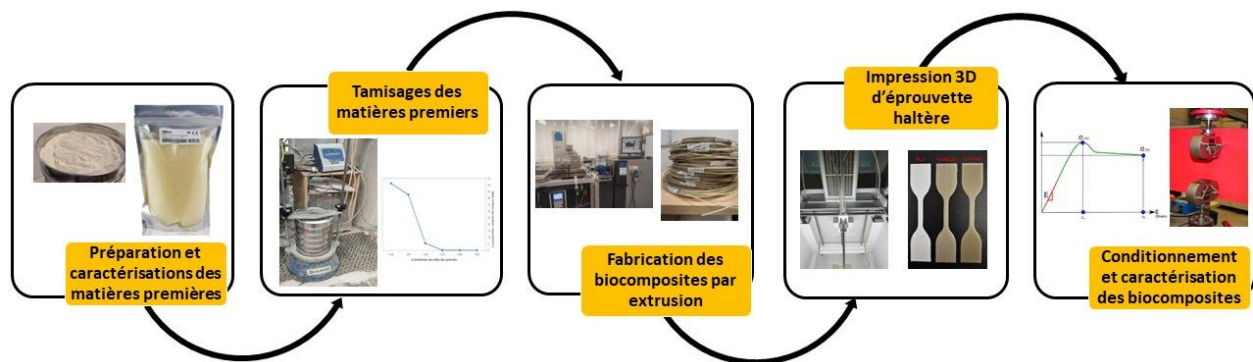


Figure II.1. Ensemble des étapes méthodologiques.

La suite détaille les informations relatives à la matrice PLA et aux coquillages de mer utilisés.

II.2. Matériaux

Dans le cadre de notre recherche, nous avons opté pour un biocomposite naturel constitué d'une matrice biosourcée PLA et d'un renfort biosourcé (coquillage de mer : Huîtres et Moules).

Le PLA est largement reconnu dans le domaine des polymères en raison de sa disponibilité et de ses caractéristiques mécaniques remarquables.

Nous avons utilisé des charges de coquilles d'Huître et les coquilles de Moule. Ces matériaux sont abondants et de faible coût. Ces coquilles en tant que sous-produits de l'industrie alimentaire ont un potentiel dans la perspective d'une valorisation des déchets.

En mélangeant le PLA avec ces charges naturelles, notre objectif est de développer un biocomposite durable, respectueux de l'environnement et doté de propriétés mécaniques avantageuses.

II.2.1. Matrice

Nous avons choisi d'utiliser le PLA Ingeo 4043D comme matériau de base pour la fabrication de notre biocomposite (Figure II.2). Ce grade de PLA est spécialement conçu pour être converti en monofilament de diamètre 2,85 mm pour l'impression 3D et présente d'excellentes caractéristiques d'impression, précision, bonne adhérence au plateau d'impression (sans nécessité de chauffe), réduction des problèmes de déformation ou de bouclage, ainsi qu'une faible odeur pendant l'impression [75]. Les propriétés avantageuses de ce PLA (Ingeo 4043D) sont retenues.



Figure II.2. Granules de PLA Ingeo 4043D.

Le Tableau II.1 présente les propriétés physiques, mécaniques et thermiques du PLA Ingeo 4043D utilisé dans notre étude.

Tableau II.1. Propriétés du PLA Ingeo 4043D [75].

Physique	Valeur	Unité	Méthode
Masse volumique	1,24	g/cm ³	ASTM D1505
Débit massique de fusion	6	g/10min	ASTM D1238
Mécanique	Valeur	Unité	Méthode
Module d'Young	3600	MPa	ASTM D638
Limite d'élasticité en traction	60	MPa	ASTM D638
Résistance à la traction (rupture)	53	MPa	ASTM D638
Allongement à la rupture en traction	6	%	ASTM D638
Module de flexion	3800	MPa	ASTM D790
Résistance à la flexion	83	MPa	ASTM D790
Thermique	Valeur	Unité	Méthode
Température de déflexion sous charge de 0,45 MPa, non-recuite	55	°C	ASTM E2092
Température de transition vitreuse	55 à 60	°C	ASTM D3418
Température de fusion maximale	145 à 160	°C	ASTM D3418

Il est à noter que le PLA (Ingeo 4043D) présente une faible masse volumique, mesurée à environ 1,24 g/cm³. Son module d'élasticité est évalué à 3600 MPa. Sa résistance à la traction affiche une valeur d'environ 53 MPa. Sa température de fusion maximale se situe dans la plage de 145 à 160 °C.

II.2.2. Coquillages d'Huîtres et Moules

Pour intégrer les particules de coquillages de mer dans notre biocomposite, nous avons suivi le processus d'élaboration suivant : les particules d'Huîtres et de Moules ont été fournies par une société spécialisée dans le domaine de collecte, nettoyage, concassage et broyage (Figure II.3) de coquillages de mer. Les particules ont été séchées pour éliminer l'humidité résiduelle. En utilisant un four à 50 °C pendant trois jours (Figure II.4). Les particules de coquillages sont ensuite soumises à un processus de tamisage pour obtenir une granulométrie uniforme.



Figure II.3. Elaboration de particules d'Huîtres.



Figure II.4. Séchage de la poudre de coquilles d'Huître.

II.2.3. Paramètres de tamisage

Nous avons utilisé dans notre étude cinq tamis ce qui permet de récupérer six tailles de coquillages : $> 600 \mu\text{m}$, $>400 \mu\text{m}$, $>315 \mu\text{m}$, $>160 \mu\text{m}$, $>80 \mu\text{m}$ et $<80 \mu\text{m}$).

La série de tamis utilisée est représentée par la Figure II.5.

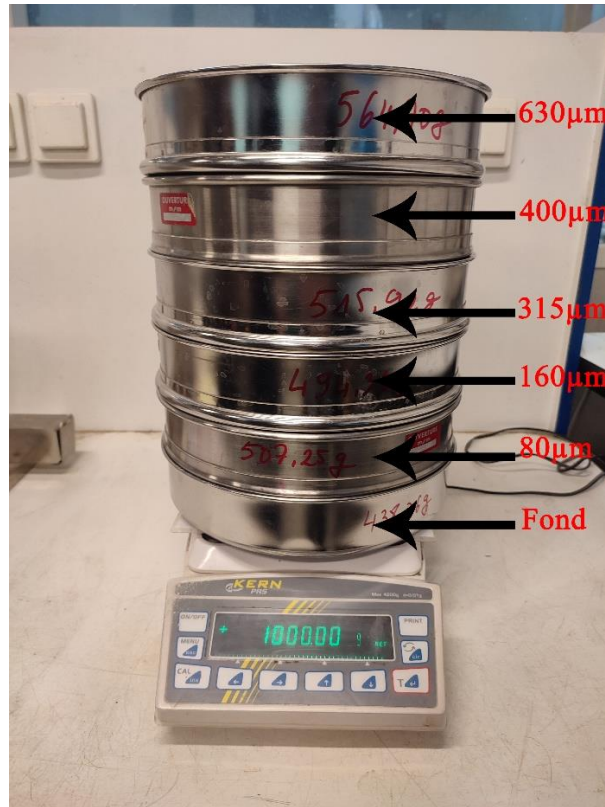


Figure II.5. Tamiseur composé de 5 tamis et d'un fond.

La quantité de mélange à introduire dans le tamiseur doit répondre à deux critères : la non saturation des tamis et la représentativité du mélange. En effet, les tamis sont empilés les uns sur les autres, en ordre croissant des ouvertures de bas en haut. En bas de la colonne, un fond étanche est placé pour recueillir les particules en vue d'une analyse complémentaire. Un couvercle est placé en haut de la colonne pour éviter toute perte de matériau pendant le tamisage. Les particules d'Huîtres et de Moules vont descendre du haut de la colonne de tamis vers le bas, car mis en vibration à l'aide d'un pot vibrant (Figure II.6). Le temps de tamisage varie selon le type de matériau. Le but est de répartir le granulat sur les différents tamis. Après cette première répartition, chaque tamis est pesé individuellement afin de déterminer les pourcentages de chaque taille particules (Figure II.7).



Figure II.6. Tamiseuse électrique.

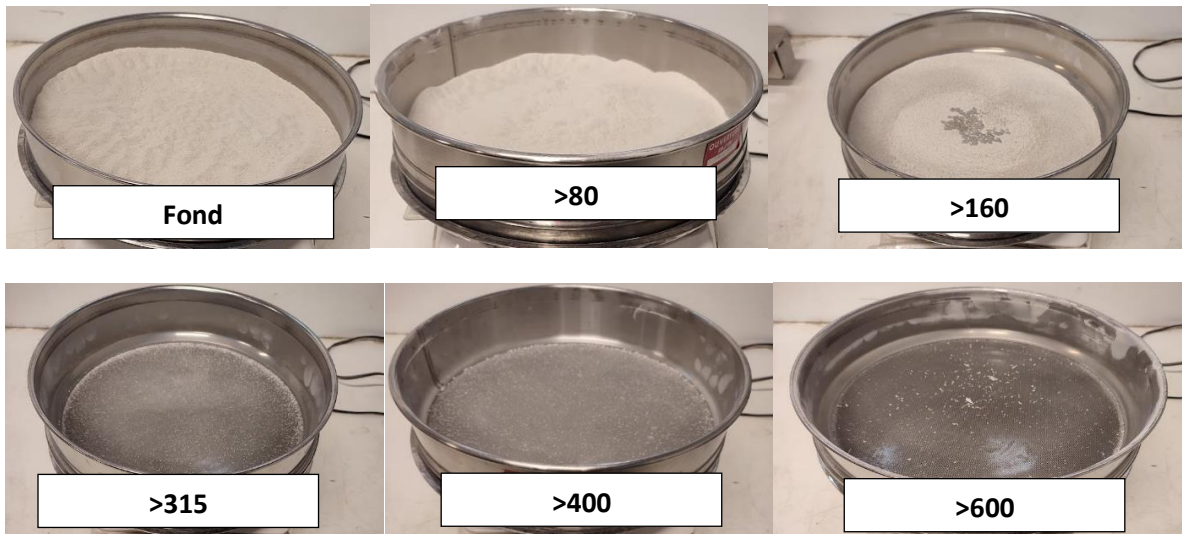


Figure II.7. Particules de coquillages pour différentes granulométries.

Le terme "refus" est défini comme la masse de particules retenue par un tamis, tandis que le terme "tamisât" est défini comme la masse de particules passant à travers ce tamis. On pèse le refus de chaque tamis, y compris le tamisât contenu dans le fond étanche. En principe, la somme des refus cumulés doit être égale au poids de l'échantillon introduit en tête de colonne. Les pertes pendant l'essai ne doivent pas

dépasser 2 % de masse total de l'échantillon. L'essai de tamisage a été effectué en utilisant une quantité totale de 1 kg de particules d'Huître, conformément à la capacité de tamisage standard. Les résultats de cette opération ont permis de déterminer la répartition de la masse des particules sur chaque tamis, ainsi que l'erreur qui peut être attribuée au processus, comme le montre le Tableau II.2.

Tableau II.2. Répartition de la masse de la poudre d'Huître sur chaque tamis et erreur associée pour 1 kg.

D (µm)	Refus (g)	Refus cumulé (g)	Refus cumulé (%)	Tamisât cumulé (%)
>600	0,45	0,45	0,05	99,93
>400	1,11	1,56	0,16	99,81
>315	1,06	2,62	0,26	99,71
>160	72,79	75,41	7,54	92,43
>80	440,02	515,43	51,54	48,43
Fond	484,27	999,70	99,97	0,00

Les pourcentages des refus cumulés ou des tamis cumulés sont présentés sous forme de courbe granulométrique (Figure 8).

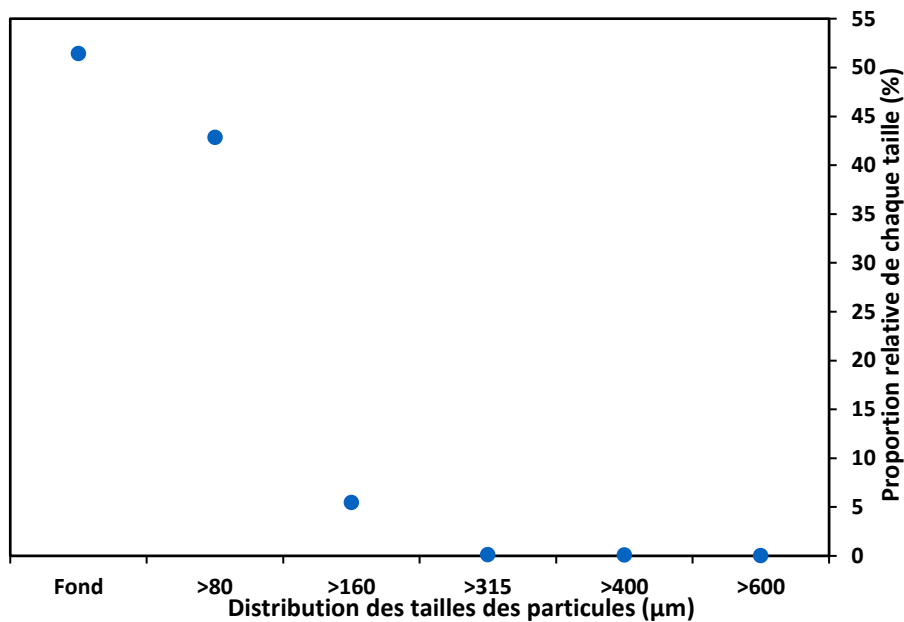


Figure II.8. Courbe granulométrique des particules de coquillage d'Huître.

L'objectif principal du processus de tamisage est d'obtenir des particules de coquillage de mer avec une granulométrie uniforme et contrôlée. Les impuretés indésirables (Les gros morceaux de coquillage et d'autres contaminants) sont éliminées. Cela améliore la pureté du matériau et sa qualité pour les utilisations finales. D'après la courbe granulométrique, on récupère que 51 % de la poudre se situe dans la fraction inférieure

à 80 μm , 42 % se situe dans la plage de granulométrie comprise entre 80 μm et 160 μm , et 5 % se situe dans la plage de taille comprise entre 160 μm et 315 μm .

II.3. Préparation des échantillons : mise en œuvre

II.3.1. Elaboration de filaments

Le PLA est mélangé avec différentes fractions massiques de particules d’Huître et de Moules dans une extrudeuse à double vis. L’élaboration du mélange (compoundage) a été réalisée à l’aide d’une extrudeuse à double vis (HAAKE Rheomex OS PTW 16) présentée par la Figure II.9. L’extrudeuse se compose de deux vis jumelles à co-rotation et entremêlement avec une longueur de barillet de 400 mm et un diamètre de vis de 16mm ($LD = 25$). Il y a dix zones de chauffe (Figure II.10) avec des zones de transport (81,25 % de longueur) et de mélange (18,75 % de longueur), situées respectivement aux longueurs 15 D et 20 D). Le PLA et les particules d’Huîtres et de Moules sont incorporées à l’aide de deux doseurs gravimétriques dans l’extrudeuse. Le débit du polymère est fixé pour extruder environ 4 % du biocomposite final avec une vitesse de vis de 100 tr/min. En combinant la vitesse de vis avec le débit du polymère, il est possible de contrôler avec précision la quantité de matériau qui est extrudée, ce qui peut avoir un impact significatif sur la qualité et la cohérence du processus d’extrusion, ainsi que sur les propriétés finales du produit extrudé. En ajustant le débit du polymère pour qu’il soit d’environ 4 %, on s’assure que le matériau est extrudé à un rythme précis et constant.



Figure II.9. Extrudeuse à double vis HAAKE Rheomex OS PTW 16.

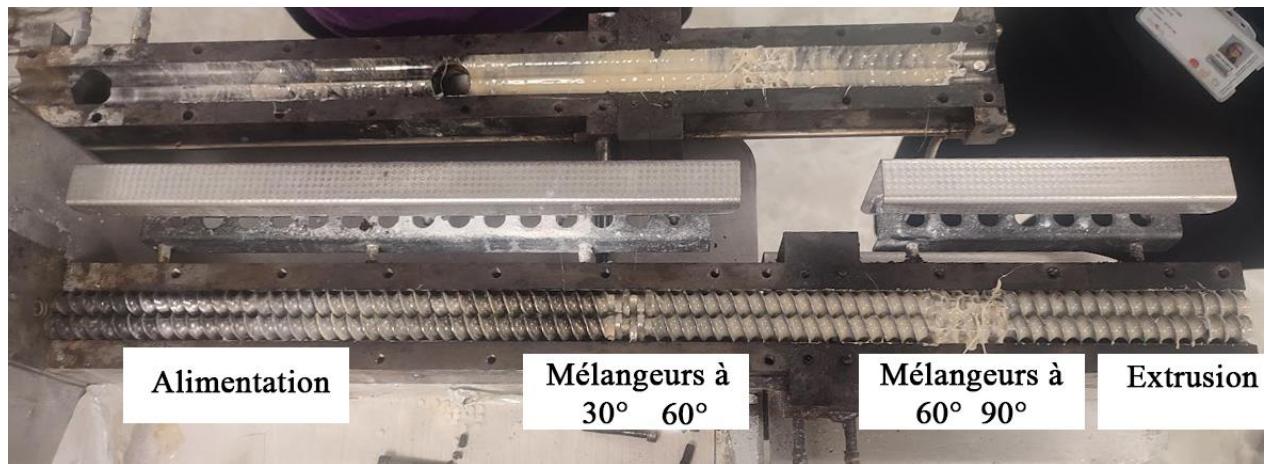


Figure II.10. Configuration des vis utilisée dans l'étude.

II.3.2. Étapes d'élaboration des biocomposites

Globalement, l'élaboration des filaments de biocomposites se décompose en 3 étapes

II.3.2.1. Chauffage du polymère et de la charge avant extrusion

Le chauffage du PLA et des particules de coquillages de mer avant extrusion joue un rôle crucial dans la prévention de la présence d'humidité (Figure II.11). En chauffant à 85 °C pendant 8 heures, on élimine toute humidité potentiellement absorbée par le polymère ou la charge. L'élimination de l'humidité est essentielle pour assurer un meilleur mélange des composants et obtenir un filament de bonne qualité (Minimisation de la formation de bulles ou d'imperfections). En effet, le PLA est toujours sensible à la dégradation hydrolytique. Lorsque le PLA est exposé à l'humidité, les liaisons entre les unités de lactide (monomères constitutifs) commencent à se rompre en raison de l'hydrolyse, une réaction chimique implique alors la séparation des molécules d'eau en ions hydroxyle (OH⁻) et protons (H⁺). Cette hydrolyse entraîne la rupture des liaisons ester présentes dans la structure du PLA, ce qui décompose progressivement le polymère en molécules plus petites et finalement en produits de dégradation.



Figure II.11. Séchage en étuve.

II.3.2.2. Dosage

Avant de commencer l'extrusion, il est impératif de passer par l'étape de nettoyage de l'extrudeuse en utilisant du polymère de nettoyage Purgex 461+ à basse température (110-230 °C). Cette étape vise à éliminer de manière efficace tout résidu ou impureté qui pourrait subsister dans l'extrudeuse après le processus d'extrusion précédent. L'extrusion bivis fonctionne typiquement avec un remplissage partiel du barillet. Cela signifie que le débit de sortie est directement lié au débit d'entrée. Par conséquent, il est essentiel d'avoir un système de dosage en entrée efficace pour bien contrôler le débit de sortie. Le dosage précis du polymère et des charges, est crucial pour obtenir un processus d'extrusion stable des produits finaux. Le système de dosage permet de réguler avec précision le flux de matériau entrant dans l'extrudeuse, (Figure II.12).

Pour contrôler le débit massique dans le processus d'extrusion bivis, il est nécessaire de réaliser une pesée pour mesurer la masse du matériau qui sort de l'extrudeuse pendant un temps donné. Ce processus est connu sous le nom de "dosage gravimétrique" et permet de surveiller et de régulariser précisément le débit de sortie. Pour effectuer ce dosage gravimétrique, le PLA est laissé sortir de l'extrudeuse pendant une période définie (1.2 et 3 minutes), et pendant cette durée, le produit final de l'opération d'extrusion est recueilli dans un récipient de pesée précis. Une fois le temps écoulé, le récipient avec le matériau extrudé est pesé, et la masse totale est enregistrée. En connaissant le temps d'extrusion et la masse du matériau extrudé, le débit massique peut être calculé en divisant la masse totale par le temps d'extrusion. Ce débit massique

mesuré peut être comparé à la valeur souhaitée ou cible pour le processus d'extrusion afin de régler et d'ajuster correctement les paramètres de l'extrudeuse, tels que la vitesse de rotation des vis, la température, etc., pour atteindre le débit désiré.

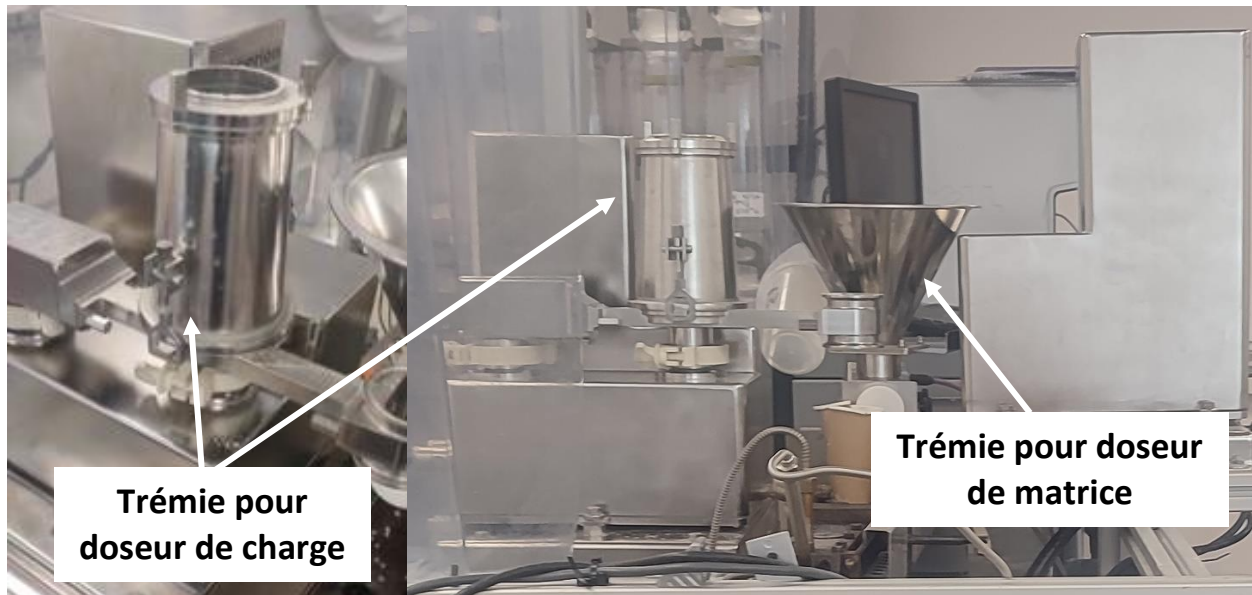


Figure II.12. Doseurs gravimétriques.

Fonctionnement de l'extrudeuse : le matériau de base (polymère PLA) est introduit sous forme solide dans la première trémie, puis il est transporté jusqu'à la deuxième trémie où on introduit la charge à l'aide d'un doseur gravimétrique, le tout est fondu pour s'écouler le long des vis avant d'atteindre la filière où il est mis sous pression pour être extrudé sous forme de profilé (Figure II.13).

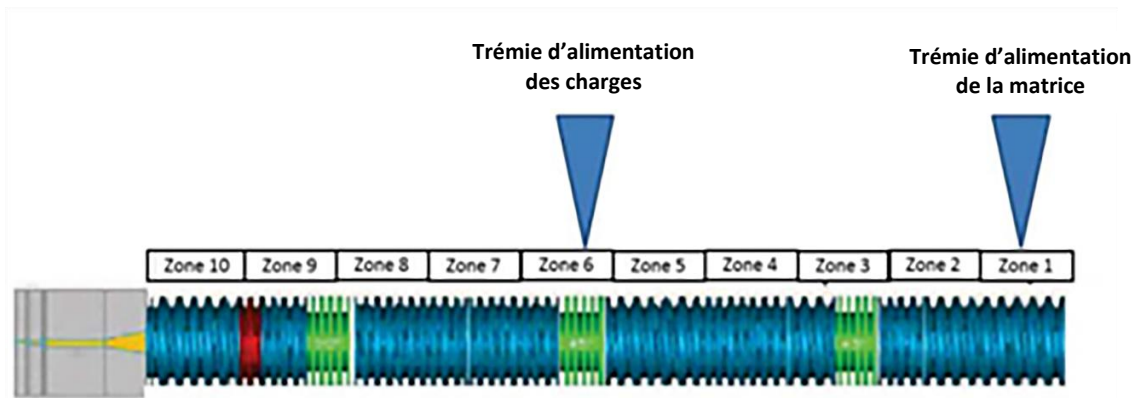


Figure II.13. Zones de chauffe le long des vis.

Les profils de température dans chaque zone de l'extrudeuse bivi-vis sont importants pour le processus d'extrusion et les caractéristiques du matériau au final :

- i. **Zone d'alimentation** : cette zone est généralement à basse température pour éviter la fusion prématurée de PLA. Elle facilite l'alimentation continue et uniforme du matériau dans l'extrudeuse.
- ii. **Zones de transport et de mélange** : dans cette zone, la température est augmentée progressivement pour permettre le mélange homogène du PLA et d'Huître. Cette étape est essentielle pour obtenir une distribution uniforme de la charge dans le polymère fondu.
- iii. **Zone de fusion** : la température est augmentée davantage dans cette zone pour atteindre l'état fondu du PLA et obtenir une masse fondu homogène prête pour l'extrusion.
- iv. **Zone de décompression** : dans cette zone, la température peut être ajustée pour éviter le refoulement du matériau lorsqu'il atteint la filière d'extrusion.

L'évaluation du profil de température de l'extrudeuse est une étape essentielle du processus de fabrication des biocomposites, car il influe directement sur les propriétés mécaniques et physiques du matériau final. Pour déterminer ce profil de température, des essais empiriques seront réalisés en ajustant les paramètres de température de l'extrudeuse tout en surveillant de près les réponses du matériau fondu.

Généralement, le processus implique une série de tests où les paramètres de température sont délibérément variés. Pendant ces essais, des mesures précises sont prises pour évaluer les propriétés mécaniques, la qualité de l'extrusion, la viscosité du matériau fondu, et d'autres caractéristiques pertinentes du biocomposite. Ces mesures sont effectuées à différentes températures pour comprendre comment chaque paramètre affecte le matériau.

L'objectif est d'atteindre un profil de température qui permet d'obtenir les propriétés souhaitées du biocomposite, telles que sa résistance, sa flexibilité, sa densité, etc. Une fois que le profil de température optimal est déterminé, il peut être utilisé de manière cohérente pour produire des pièces finales de haute qualité avec des caractéristiques reproductibles.

Les expériences sur des PLA avec charge ont permis de définir les profils suivants (Tableau II.3).

Tableau II.3. Profil des températures.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9	Zone 10
Profil de Température (°C)	195	190	190	185	185	180	175	165	165	165

II.3.2.3. Refroidissement et granulation

Une fois extrudé, le filament est initialement refroidi à la température ambiante pour permettre sa solidification. Ensuite, il peut être conservé sous forme de filament enroulé sur des bobines ou bien être transformé en granulés par un granulateur.

Pour obtenir des filaments avec un diamètre précis de 2,85 mm, un tapis roulant avec une vitesse variable est utilisé. En ajustant la vitesse du tapis roulant, on peut régulariser le diamètre du filament (Figure II.14).



Figure II.14. Système d'avancement du filament.

L'autre partie du matériau refroidi est dirigée vers un processus de granulation pour obtenir des granulés. Dans ce processus, le filament est broyé en petits morceaux à l'aide d'un granulateur. (Figure II.15).



Figure II.15. Granulateur de biocomposites.

En séparant le matériau refroidi en deux flux, l'un pour la formation de filaments et l'autre pour la granulation, on peut produire deux formes différentes du matériau biocomposite : des filaments prêts à être utilisés dans des imprimantes 3D et d'autres pour des processus de fabrication de granulés qui peuvent être utilisés en moulage par injection, extrusion ou impression 3D par granulés (Figure II.16).



Figure II.16. Biocomposites récupérés pour différentes fractions massiques.

La préservation optimale des matériaux de base et des matériaux finis joue un rôle critique dans la garantie de la qualité et des performances des pièces finales (dégradation chimique, réduction de la résistance mécanique, modification des propriétés physiques de PLA, stabilité dimensionnelle et résistance à la déformation).

Afin de garantir des résultats fiables et reproductibles lors des essais mécaniques et les processus d'impression 3D, il est important de maintenir les matériaux d'impression dans des conditions de stockage contrôlée, à faible humidité. Dans le cadre de cette étude, nous avons pris des mesures pour préserver l'intégrité des matériaux en conservant une humidité relative inférieure à 30 %, mesurée à l'aide d'hygromètre (Laserliner ± 5 %rH) avec une plage de mesure de 20 %rH à 90 %rH (Figure II.17).



Figure II.17. Valeur d'humidité enregistré par hygromètre (Laserliner).

II.3.3. Fabrication additive

II.3.3.1. Principe d'impression 3D par dépôt de fil (FDM)

Le prototypage rapide par dépôt de fil (Fused Deposition Modeling (FDM)) est une technologie très répandue pour l'impression 3D. Il offre un processus de fabrication relativement simple et abordable pour créer des objets en trois dimensions à partir de filaments. Le processus FDM commence par la conception de l'objet à l'aide d'un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO) Onshape. Ce modèle 3D est exporté au format STL (Standard Tessellation Language). Le format STL est utilisé pour décrire la géométrie surfacique de l'objet en utilisant un maillage de triangles (Figure II.18). Ce format ne prend pas en compte les autres caractéristiques de l'objet telles que la couleur, la texture ou les unités de mesure, car il se concentre uniquement sur la géométrie spatiale de l'objet.

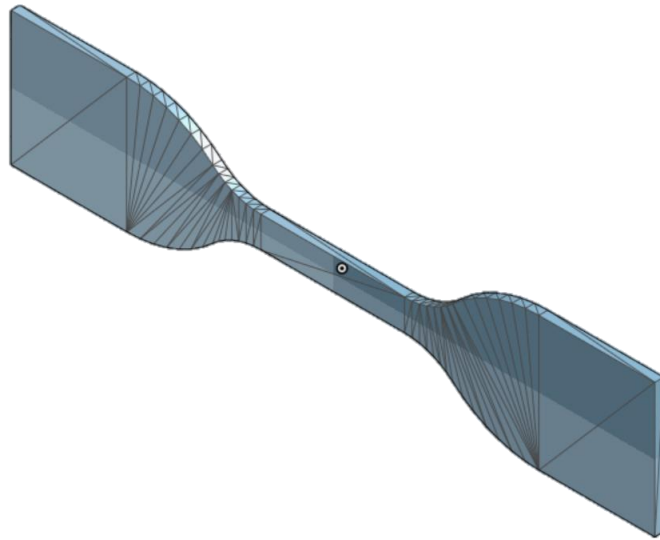


Figure II.18. Eprouvette haltère (Norme ASTM D638) en format STL.

Le fichier STL est ensuite traité par un logiciel de découpage, appelé "Slicer" (Cura). Le Slicer divise virtuellement le modèle 3D en tranches horizontales, créant ainsi une série de couches minces. Pour chaque couche, le Slicer génère les instructions nécessaires pour l'imprimante 3D, y compris les mouvements de la tête d'extrusion, la vitesse d'impression, la température de l'extrudeuse (buse) et du plateau chauffant, ainsi que les autres paramètres d'impression. Ces instructions sont écrites dans un langage appelé G-Code, permettant à l'imprimante de contrôler chaque mouvement et extrusion de matériau. Le matériau plastique, sous forme de filament, est enroulé sur une bobine et déroulé pour alimenter la buse d'extrusion. L'extrudeuse chauffe le filament jusqu'à ce qu'il soit suffisamment liquide. La tête d'extrusion se déplace selon les instructions du G-Code, déposant le matériau fondu couche par couche sur une plateforme mobile, qui se déplace selon les axes x , y et z . À chaque couche ajoutée, la plateforme descend progressivement, construisant ainsi l'objet couche après couche. Une fois l'impression terminée, le matériau extrudé se refroidit et se solidifie pour former l'objet final. Le résultat est un prototype ou une pièce fonctionnelle créée de manière rapide et efficace (Figure II.19).

Grâce à sa simplicité et à son coût relativement bas, le prototypage rapide par dépôt de fil est largement utilisé dans de nombreux domaines, tels que l'ingénierie, le design, la médecine et l'industrie au sens large. Il permet de réaliser des prototypes, des maquettes, des pièces personnalisées et même des outils utiles, offrant ainsi un éventail de réalisations en fabrication additive.

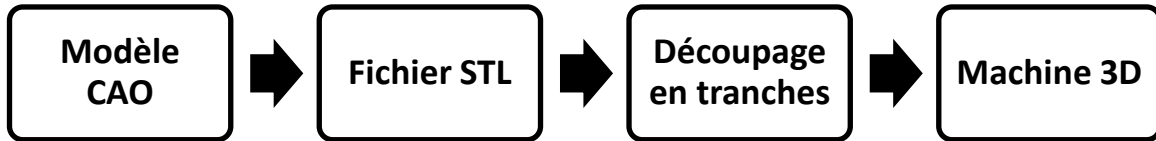


Figure II.19. Diagramme du procédé de création d'une pièce 3D.

Il existe une gamme variée de machines professionnelles, caractérisées par différentes tailles (volume maximale d'impression : 330 x 240 x 300 mm pour notre imprimante) et niveaux de complexité, qui utilisent cette méthode d'impression 3D. Ces machines sont capables de travailler avec une large diversité de matériaux disponibles, et elles se distinguent par leurs performances élevées et leurs précisions pour un travail à haute résolution. Parallèlement, il existe également des imprimantes 3D à faible coût qui se concentrent principalement sur l'utilisation de filaments en plastique (thermoplastiques ABS et PLA). Ces imprimantes 3D à bas coût sont plus adaptées pour la fabrication de pièces de taille réduite, et de qualité légèrement inférieure.

Dans notre étude, la machine utilisée est de marque Ultimaker model S5 qui dispose de plusieurs fonctionnalités avancées permettant de gagner du temps. Par exemple, le nivellement actif du lit permet de s'assurer que la première couche est réussie, ce qui est essentiel pour éviter un décollement dû au gauchissement (warping). La façade est fermée pour minimiser les flux d'air (qui peuvent affecter la qualité d'un modèle) (Figure II.20). Un capteur de déroulement de filament interrompt l'impression jusqu'à ce que la bobine soit remplacée, si nécessaire.

Le changement de matériau et la configuration de l'imprimante est facile, grâce à la conception du noyau d'impression interchangeable qui supporte des tailles de buse d'impression allant de 0.8, 0.4 ou 0.25mm.

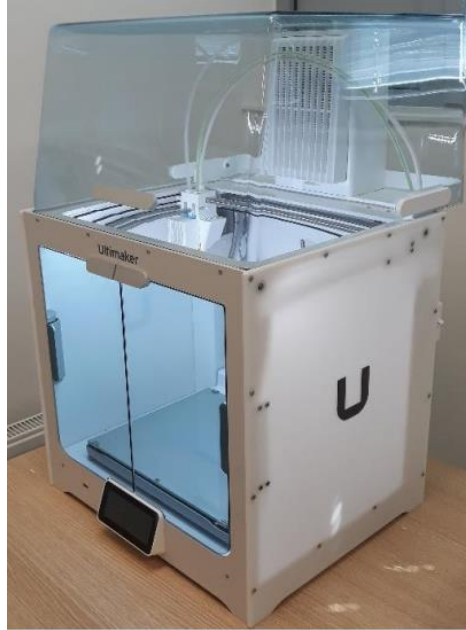


Figure II.20. Vue isométrique de la machine de fabrication additive.

La buse d'impression Ultimaker AA 0,4 possède un diamètre de 0,4 mm, ce qui détermine le débit de matériau fondu utilisé pour construire les objets couche par couche (Figure II.21).

La taille de la buse a un impact direct sur la résolution et la précision de l'impression. Une buse de diamètre plus fine permet d'obtenir des détails plus fins et des surfaces plus lisses, tandis qu'une buse de diamètre plus grand permet une impression plus rapide et plus solide en couche, au détriment de la résolution.

La buse d'impression AA 0,4 mm est couramment utilisée pour des impressions générales et polyvalentes dans divers projets. Elle offre un bon équilibre entre vitesse d'impression et qualité finale. Cependant, lorsque des détails très fins sont nécessaires, il est possible d'utiliser des buses d'impression plus fines, comme la AA 0,25 mm.

Il est important de prendre en compte le diamètre de la buse lors de la préparation du modèle 3D et du réglage des paramètres d'impression, car cela aura un impact direct sur le temps d'impression, la qualité de la finition de l'objet final.



Figure II.21. Buse utilisée en impression 3D.

II.3.3.2. Paramètres d'impression 3D

L'élaboration de pièces via l'imprimante 3D nécessite la maîtrise des paramètres essentiels d'impression. Le mode opératoire de l'impression 3D est basé sur principalement 4 paramètres à savoir :

- angle de remplissage,
- vitesse de dépôt au fil fondu,
- température de la tête d'extrusion,
- épaisseur des couches d'impression.

Dans cette technique de fabrication, un filament thermoplastique cylindrique brut de diamètre égal à 2,85 mm (Figure II.22.a)) est entraîné mécaniquement dans la buse de fusion, et l'Eco-matériau fondu est extrudé sur une plateforme chauffée appelée lit. Une fois la première couche de l'objet est déposée (Figure II.23), la buse se déplace vers le haut pour extruder la deuxième couche sur la couche précédemment imprimée, ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'objet soit complètement imprimé (Figure II.22.b)). Le croquis de l'éprouvette et ses dimensions sont donnés dans la Figure II.24.

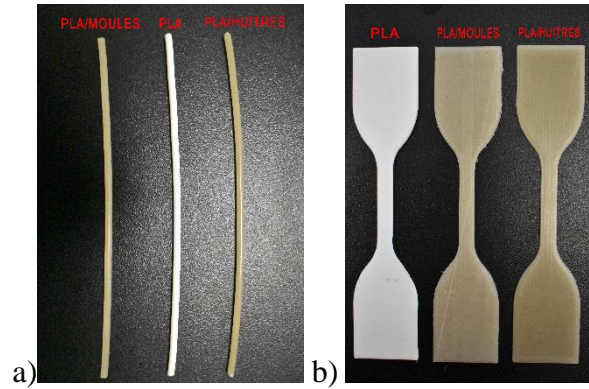


Figure II.22. (a) Filaments avant impression, (b) Eprouvettes imprimées.



Figure II.23. Impression en cours.

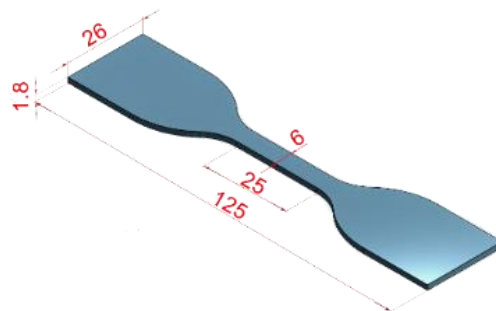


Figure II.24. Dimensions de l'éprouvette (mm) selon la norme ASTM D638.

II.3.3.2.1. Angle de remplissage

Le motif de remplissage remplit l'intérieur de l'objet pendant l'impression, un motif en lignes répété complète la structure en interne.

L'angle de trame détermine la direction du motif de remplissage par rapport à l'axe \vec{y} . Par exemple, il peut être de 0° (parallèle à l'axe \vec{y}) ou de 45° (diagonalement par rapport à l'axe \vec{y}) (Figure II.25).

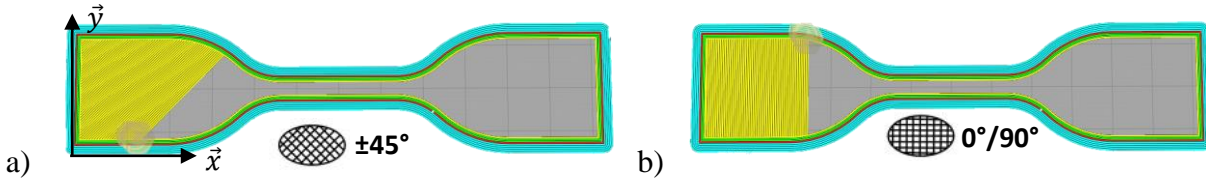


Figure II.25. Angle de remplissage a) Orientation $45^\circ/-45^\circ$ b) Orientation $0^\circ/90^\circ$.

Le choix de l'angle de trame est important car il a un impact sur la résistance et l'apparence de l'objet final. Un angle de trame de 0° peut rendre l'objet plus solide dans la direction suivant \vec{x} , ce qui est utile dans certains cas. D'un autre côté, un angle de trame de 45° peut renforcer la pièce dans différentes directions de sollicitation et améliorer sa résistance globale.

II.3.3.2.2. Vitesse d'impression

La vitesse d'impression 3D influence de nombreux aspects telle que la qualité d'impression 3D. Ce paramètre majeur a un impact significatif sur la qualité et les performances de l'objet final. Une vitesse d'impression plus élevée permettra de finaliser l'impression plus rapidement, ce qui peut être avantageux lorsque le temps est un facteur critique. Cependant, cela peut également entraîner une réduction de la qualité de l'impression, car le matériau peut être déposé de manière moins précise, ce qui engendre des imperfections sur la surface de l'objet.

D'un autre côté, une vitesse d'impression relativement lente offre généralement une meilleure qualité d'impression, car le matériau a plus de temps pour se déposer de manière plus précise. Cela peut être important pour des pièces nécessitant une grande précision ou des finitions élevées.

Il est important donc de trouver le bon équilibre entre la vitesse d'impression et la qualité souhaitée. Certains modèles peuvent tolérer une vitesse d'impression plus élevée sans compromettre la qualité, tandis que d'autres nécessitent une vitesse plus lente pour obtenir des performances optimales.

La vitesse d'impression 3D, qu'elle soit trop rapide ou trop lente, n'affecte pas seulement la qualité d'impression 3D, mais peut également entraîner les problèmes d'impression suivants [76], [77]:

1. **Déformation du modèle 3D imprimé:** lorsque la vitesse d'impression est trop rapide, les couches de l'objet imprimé peuvent ne pas avoir suffisamment de temps pour refroidir et se solidifier correctement : cela entraîne une déformation et une distorsion du modèle final.
2. **Sous-extrusion ou sur-extrusion:** la vitesse d'impression influence le débit en sortie de buse. Si la vitesse n'est pas correctement ajustée, cela peut entraîner une sous-extrusion (dépôt insuffisant de matériau) ou une sur-extrusion (dépôt excessif de matériau).
3. **Adhésion insuffisante au plateau:** l'impression de la première couche est cruciale pour l'adhésion. Si la vitesse d'impression est trop rapide, le matériau d'impression peut ne pas adhérer pleinement au plateau, entraînant le détachement du modèle pendant l'impression (warping).

Il est important de trouver le bon équilibre en fonction du type de matériau, de la complexité du design et des capacités de l'imprimante 3D. En ajustant correctement ce paramètre, on peut obtenir des couches bien liées, réduire la déformation et assurer une extrusion précise et cohérente.

II.3.3.2.3. Epaisseur de couche

Ce paramètre fait référence à l'épaisseur de chaque couche de matériau déposée lors de la fabrication d'un objet. Ce paramètre peut avoir un impact significatif sur la qualité et la précision de l'impression, ainsi que sur les propriétés mécaniques du produit final.

Les effets de l'épaisseur de couche sur l'impression 3D sont les suivants:

1. **Qualité de surface:** une hauteur de couche plus fine peut améliorer la qualité de surface du modèle imprimé. Cela relève de l'esthétique mais nécessite un temps d'impression plus long.
2. **Précision:** une hauteur de couche plus fine permet une plus grande précision du modèle imprimé.
3. **Temps d'impression:** l'utilisation d'une hauteur de couche plus épaisse accélère le processus d'impression.
4. **Résistance mécanique:** une hauteur de couche plus fine peut généralement contribuer à une meilleure résistance mécanique du modèle imprimé. Les couches fines fusionnent de manière plus homogène.

- 5. Consommation de matériau :** des couches plus fines signifient plus de couches et donc plus de matériau utilisé. Cela entraîne une augmentation des coûts matériau, ainsi qu'une utilisation prolongée de l'imprimante.

II.3.3.2.4. Température d'impression

La température à laquelle le matériau d'impression est chauffé pour qu'il puisse être fondu et déposé par l'extrudeuse de l'imprimante 3D joue un rôle primordial. Ce paramètre peut affecter fortement la qualité, la résistance et l'apparence de l'objet imprimé.

Généralement, la température pour le PLA varie entre 190 °C et 220 °C. Il est nécessaire d'explorer divers niveaux au sein de cette fourchette de température. Opter pour une température élevée réduira les risques de blocage de la buse, tandis qu'une température plus basse produira une teinte de couleur plus proche de celle du filament brut. Ce paramètre influe également sur la texture au toucher, la teinte, la brillance et la rigidité de la pièce fabriquée.

II.3.3.2.5. Etude paramétrique

Dans le cadre de l'étude paramétrique de l'impression 3D, nous avons entrepris un plan expérience pour évaluer l'influence de quatre paramètres clefs qui gouvernent le procédé d'impression : angle de remplissage θ (°), vitesse de dépôt V (mm/s), température d'extrusion T (°C) et épaisseur de couche d'impression e (mm). L'objectif principal est de mieux cerner leur impact sur le comportement mécanique d'un biocomposite PLA chargé de particules de coquillages de mer.

Pour y parvenir, il convient de procéder à une stratégie basée sur un plan d'expérience.

Pour évaluer l'influence de l'angle de remplissage θ , les paramètres vitesse de dépôt, température d'extrusion et épaisseur de couche sont fixées à $V=50$ mm/s, $T=200$ °C et $e=0,1$ mm pour θ fixé à $+45^\circ/-45^\circ$ et $0^\circ/90^\circ$. Comme le paramètre θ n'affecte pas la qualité du filament sortant de la buse, mais la géométrie et la position du dépôt, les paramètres V , T et e peuvent être choisis aléatoirement. Les résultats des essais mécaniques de traction permettront de faire le choix de l'angle de remplissage.

Le plan d'expérience fixe deux épaisseurs de dépôt ($e_1=0,1$ mm et $e_2=0,2$ mm) en faisant varier la vitesse d'impression dans une plage de $V_1= 30$, $V_2= 60$ et $V_3= 100$ mm/s et la

température d'extrusion dans une plage de 190 °C à 210 °C avec un incrément de 5 °C : $T_1=190$ °C, $T_2=195$ °C, $T_3=200$ °C, $T_4=205$ °C et $T_5=210$ °C.

Pour chaque essai de l'étude paramétrique, cinq échantillons ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité des essais. Cette approche permet d'évaluer la cohérence des résultats et obtenir une moyenne représentative des propriétés mécaniques du matériau pour chaque combinaison de paramètres. Le protocole expérimental est présenté en Figure II.26.

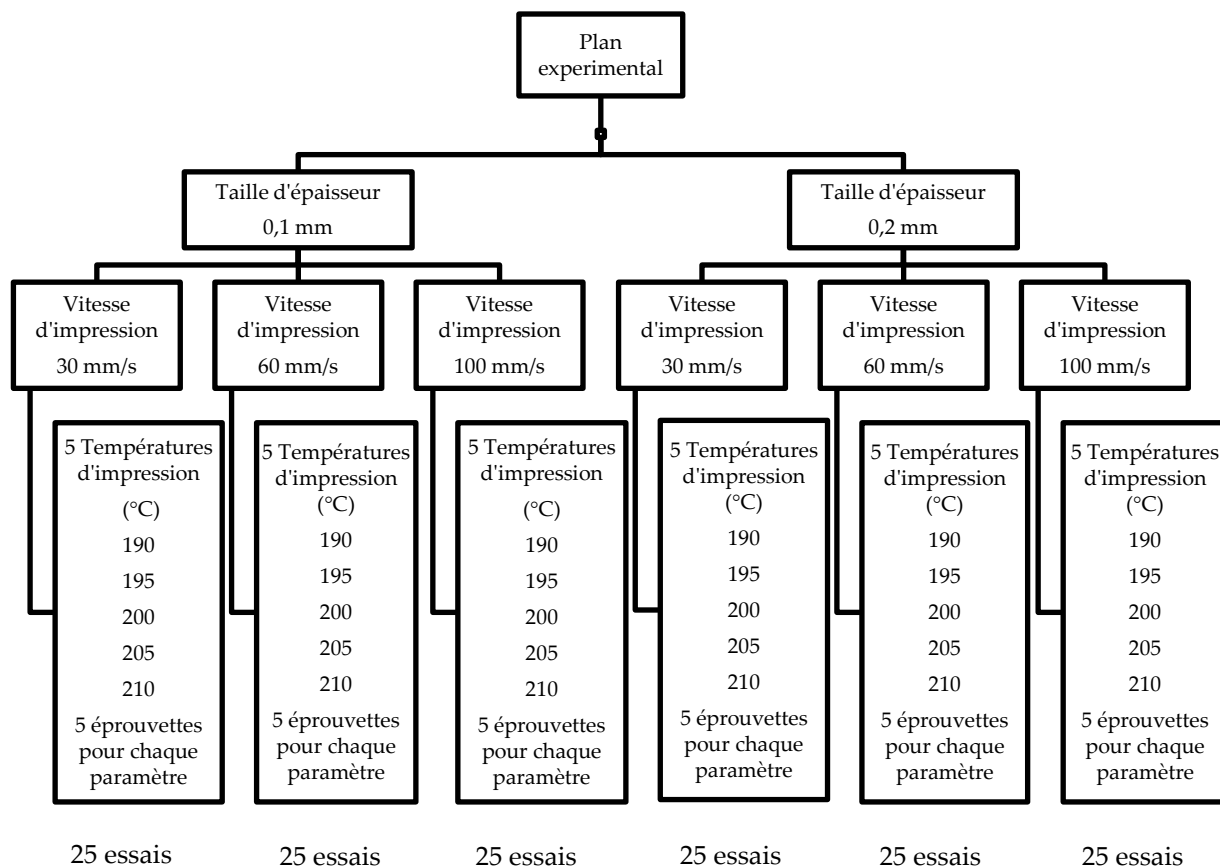


Figure II.26. Plan expérimental pour l'étude paramétrique pour chaque famille de biocomposite.

Pour chaque configuration de matériaux (PLA vierge, PLA/Huître, PLA/Moule), nous réalisons 75 éprouvettes à tester pour chaque épaisseur de couche. Ainsi pour les 2 épaisseurs, $e_1=0,1$ mm et $e_2=0,2$ mm, 150 éprouvettes sont imprimées.

Cinq éprouvettes sont imprimées et testées pour chaque angle de remplissage θ_1 et θ_2 , totalisant ainsi dix éprouvettes pour chaque type de matériau. Cela équivaut à un total de 30 éprouvettes.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Analyse thermogravimétrique (TGA)

La thermogravimétrie (Thermogravimetric Analysis (TGA)), est une méthode largement utilisée pour caractériser les changements de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps, ce qui permet de comprendre les processus de décomposition ou de transformation thermique.

Le principe repose sur la mesure de la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de chauffage contrôlé. L'échantillon est placé dans une cellule d'analyse, généralement sous atmosphère contrôlée (air, azote, etc.), et soumis à une augmentation progressive de la température. Pendant le chauffage, des changements physico-chimiques peuvent se produire, tels que la déshydratation, la combustion, la décomposition ou la volatilité de certains constituants.



Figure II.27. Machine TGA.

Nous avons utilisé une machine instrumentée (TA Instruments modèle TGA 5500-0364) (Figure II.27). Cet appareil permet de mesurer la perte de masse subie par un échantillon (10 mg) lors d'une montée en température pouvant aller jusqu'à 1200 °C. Des interactions entre les différents composants d'un mélange peuvent être mis en évidence par ATG. Les enthalpies de fusion et de cristallisation peuvent être mesurées en simultané sur cet appareil.

Dans ce processus de TGA, le gaz utilisé pour maintenir l'atmosphère contrôlée autour de l'échantillon de biocomposites est l'azote (N₂). Ce gaz est choisi car il n'interagit pas chimiquement avec la plupart des matériaux, ce qui permet d'éviter les réactions indésirables avec l'échantillon pendant l'analyse.

II.4.2. Tomographie par rayons X

La microtomographie par rayons X est une méthode d'imagerie non destructive (CND) qui permet d'analyser la structure interne d'un matériau sans l'endommager. Cette technique se base sur l'utilisation de rayons X pour obtenir des images détaillées de l'intérieur de l'objet étudié. Elle offre des informations essentielles sur la composition, la densité, la porosité et la distribution des phases présentes dans le matériau.

Un faisceau conique de rayons X est émis par un tube source. Ce dispositif peut opérer avec des tensions d'accélération atteignant 230 kV. Pour ajuster la taille du voxel taille du VER (Volume Élémentaire Représentatif), la position de la plate-forme rotative située entre la source de rayons X et le détecteur est modifiée, comme illustré dans la Figure II.28.

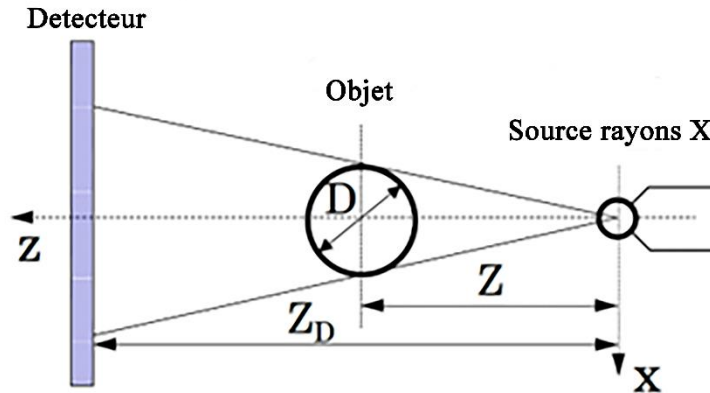


Figure II.28. Schéma de principe du facteur de zoom pour un dispositif de microtomographie à faisceau conique (vue de dessus).

La taille réelle d'un pixel est définie par la formule suivante :

$$\alpha = K \frac{Z}{Z_D} \quad (1)$$

Où K est la dimension effective d'un pixel du détecteur, Z désigne la distance entre la source et l'objet, et Z_D la distance entre la source et le détecteur. Cette formule permet d'ajuster la taille du voxel, c'est-à-dire le volume élémentaire de l'objet analysé, en

fonction de la géométrie de l'expérience et de la position de la plate-forme rotative, ce qui est essentiel pour obtenir des images de haute résolution et de qualité.

La source émet des rayons X qui pénètrent dans le matériau et subissent une atténuation en raison de l'absorption et de la diffusion. La mesure de cette atténuation, réalisée en capturant les rayons X qui ont traversé le matériau et atteint le détecteur, permet de créer du contraste et de révéler des caractéristiques telles que la présence de pores ou la distinction entre phases différentes. La loi de Beer-Lambert décrit la transmission des rayons X à travers le matériau par l'expression suivante :

$$I_1 = I_0 \exp\left[-\int \mu(x, y) dx\right] \quad (2)$$

Il pour l'intensité du faisceau transmis, I_0 pour celle du faisceau émis et μ pour le coefficient d'atténuation linéaire, ce dernier dépend de paramètres tels que le numéro atomique de l'élément traversé (Z) et la masse volumique (ρ). Lorsque l'énergie initiale des photons X est inférieure à 200 keV, l'interaction entre les photons X et la matière est principalement régie par l'effet photoélectrique. Par conséquent, le coefficient d'atténuation peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{\mu}{\rho} = K \frac{Z}{E^3} \quad (3)$$

En utilisant K comme une constante, Il est observé que le profil d'intensité du faisceau transmis (I_1) le long de la direction y ne sera pas uniforme lorsque le matériau contient deux phases avec des numéros atomiques bien distincts. Cela entraîne un contraste d'absorption observable. En revanche, si les numéros atomiques des éléments à l'intérieur de l'échantillon sont proches, comme c'est le cas avec l'aluminium et le silicium, la différence de contraste d'absorption n'est plus suffisante pour obtenir des résultats précis.

Après avoir traversé l'objet, le rayonnement X est transformé en lumière visible à l'aide d'un scintillateur, puis capturé par un capteur numérique. Les images obtenues par absorption sont appelées radiographies, contenant ainsi l'ensemble des informations volumiques projetées sur un plan. Pour obtenir une image complète, un scan est réalisé en enregistrant une série de radiographies prises à intervalles angulaires réguliers sur 360° autour de l'objet.

Pour étudier le biocomposite chargé de coquillage de mer à différentes fractions massiques, nous avons utilisé une résolution de voxel de 0,5 μm dans le processus de microtomographie par rayons X affiché sur dans l'image II.29.

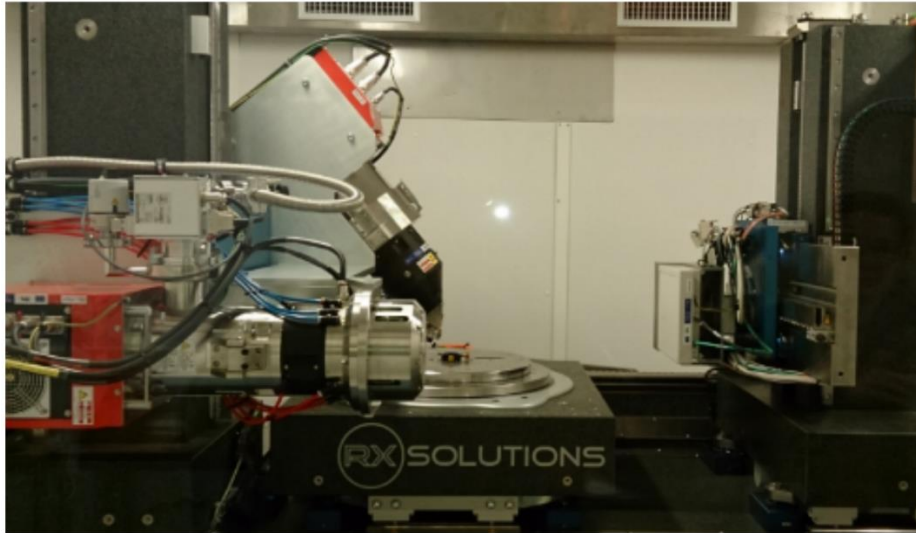


Figure II.29. Plateforme de micro-tomographie par rayons X.

II.4.3. Microscopie optique

Les observations microscopiques de faciès de rupture des filaments, ainsi que des échantillons imprimés, ont été réalisées en utilisant un stéréomicroscope (LEICA L205C) (Figure II.30). Ce matériel permet d'examiner les surfaces de rupture des échantillons avec une vue tridimensionnelle (Figure II.32). Les photos recueillies permettent d'apprécier les structures, les défauts des faciès de rupture des éprouvettes afin de conforter les scénarios de rupture.

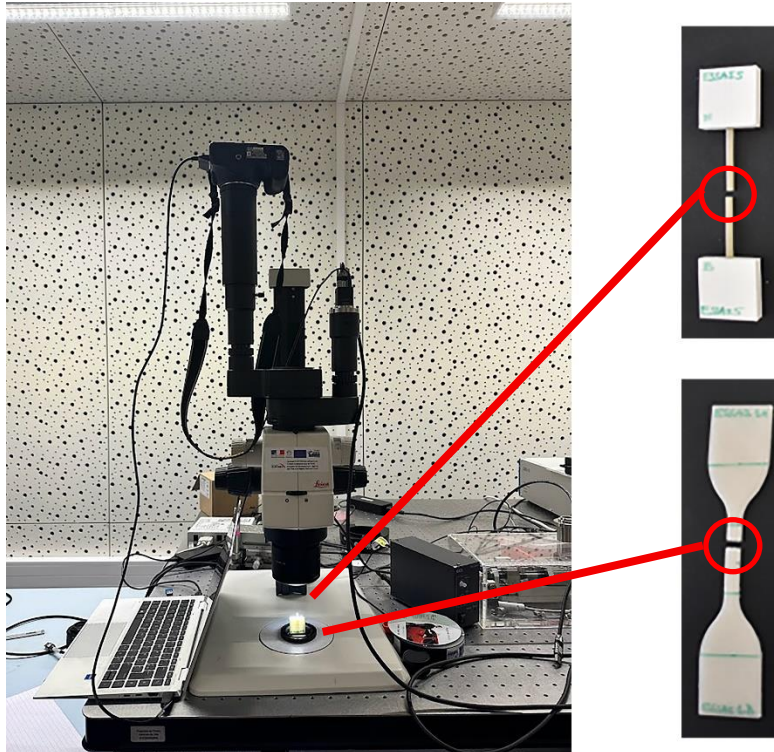


Figure II.30. (Leica stéréomicroscope L205C) Microscope optique.

II.4.4. Essais de traction

Les propriétés mécaniques des matériaux étudiés ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai de traction universelle (Instron ElectroPuls modèle E3000, cellule de charge 5 kN) donnée sur la Figure II.31 pour réaliser des essais de traction uniaxiaux.

Deux morphologies d'éprouvettes sont testées :

- des éprouvettes de traction de forme haltère directement imprimées.
- des éprouvettes filament. L'ajout de deux talonnettes renfort en PLA (réalisées en impression 3D) données en Figure II.31 permettent de ne pas fragiliser le filament lors du serrage des mors de fixation. Plusieurs colles ont été testées afin d'assurer l'assemblage. La référence Loctite N°401 a été retenue.

L'échantillon de forme d'haltère ou filament est placé dans les mordaches la machine. La vitesse de la traverse mobile est fixée à 50 mm/min. La température moyenne est maintenue constante à 20 °C (température ambiante) selon la préconisation d'essai ASTM D638.

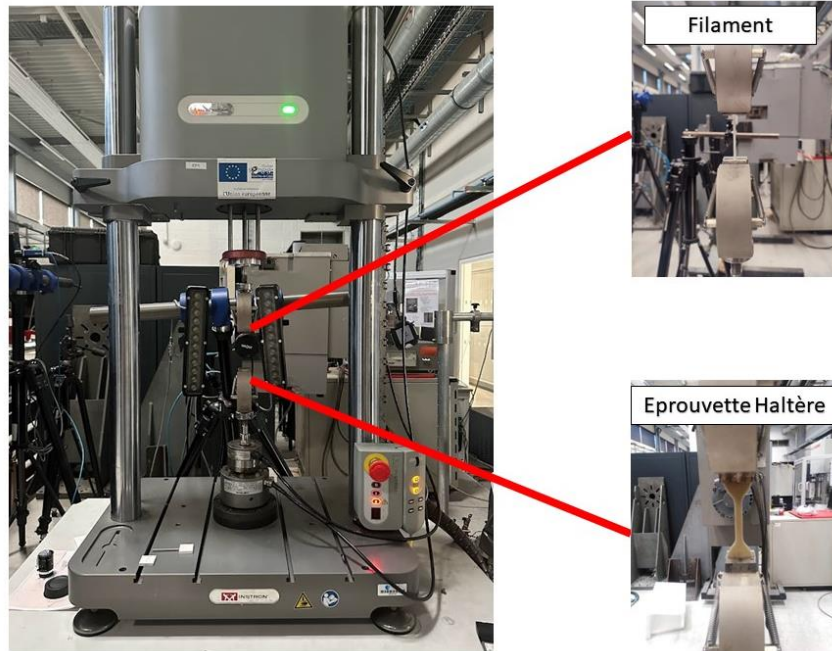


Figure II.31. Machine de traction (Electropuls Instron E3000).

II.5. Synthèse

Ce chapitre explore les différentes étapes de préparation et de caractérisation des biocomposites PLA chargés de coquillages de mer.

Les matières premières (granulés de PLA, filaments, particules de coquillages de mer) sont conservées dans des conditions optimales (température et hygrométrie constante). Le tamisage des coquillages d'Huîtres permet de récupérer trois granulométries ($>80 \mu\text{m}$, $\leq 80 \mu\text{m}$, et $\leq 160 \mu\text{m}$).

L'extrusion a été utilisée pour réaliser des filaments de PLA vierge et de PLA chargés avec différents fraction massique (5 %, 10 %, 15 %, et 20 %). L'étude de l'effet des paramètres d'impression tels que l'angle de remplissage, la vitesse d'impression, la température d'extrusion et l'épaisseur de couche sur les propriétés mécaniques et la structure des biocomposites a été menée avec du PLA vierge, PLA/Moule 5 % et PLA/Huître 5 %.

Pour approfondir la compréhension de la structure interne de ces biocomposites, nous avons utilisé des techniques d'observation microscopique avancées telles que la microtomographie par rayons X et des stéréomicroscopes. Ces observations ont mis en lumière la distribution et l'intégration des particules de coquillages de mer dans la

matrice polymère, permettant un aperçu essentiel de la dispersion des charges et de l'interface matrice-renfort.

Une étude paramétrique a été réalisée en précédant à plan d'expérience afin d'aboutir à un jeu de paramètres d'impression.

Chapitre III : Analyse des propriétés mécaniques des bio composites

Résumé

Ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique et thermique des filaments de PLA vierge, des biocomposites PLA/Moule et PLA/Huître dont la granulométrie des particules est inférieure ou égale à 160 μm . Des analyses thermogravimétriques sont menées, avant et après l'extrusion. L'effet de la température a été abordée, les filaments ont séjourné trente minutes dans une enceinte portée à 100 °C, 120 °C et 140 °C. Des essais de tractions monotone et des observations à différentes échelles ont été réalisés.

Une étude paramétrique d'impression 3D pour la mise en œuvre d'éprouvettes haltères est détaillée en faisant varier la température d'impression (T), la vitesse d'impression (V), l'épaisseur de couche (e) et l'angle de remplissage (θ). L'influence de chacun de ces paramètres sur les propriétés mécaniques a été étudiée. L'optimum retenu permettra de fixer les paramètres d'impression pour la fabrication des éprouvettes de rupture plusieurs fractions massiques de particules de coquillages (5 %, 10 %, 15 % et 20 %) ont été utilisées.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux propriétés mécaniques et thermiques de filaments de PLA ainsi que du PLA chargé de particules de coquillages de mer de granulométrie inférieure à 160 microns.

A travers ces expérimentations, nous avons évalué l'effet des paramètres clés de l'impression 3D, à savoir l'angle de remplissage, le profil de température à la sortie de la buse, la vitesse d'impression et l'épaisseur de couche. Ces paramètres ont été analysés afin de dévoiler leur influence sur le comportement mécanique des biocomposites PLA/coquillages.

Nous avons étendu cette étude pour examiner l'influence de la fraction massique de coquillages dans la matrice PLA sur les propriétés mécaniques. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'évolution de ces propriétés. Pour obtenir une compréhension détaillée de ces résultats, nous avons également effectué des observations microscopiques à l'aide d'un stéréomicroscope et de la tomographie par rayons X.

III.2. Caractérisation des filaments

Dans cette étude, les matériaux utilisés sont des filaments de PLA vierge, de PLA chargé de particules de coquillages d'Huître (PLA/Huître) et de PLA chargé de particules de coquillages de Moule (PLA/Moule). Les filaments sont fabriqués avec un diamètre de 2,85 mm qui contiennent 5 % de charge pour le PLA/Moule et de 5 à 20 % avec un pas de 5 % pour le PLA/Huître (taille de granulométrie inférieure à 160 microns). La fraction massique réelle de la charge a été mesurée par analyse thermogravimétrique (TGA) comme indiqué sur la Figure III.1.

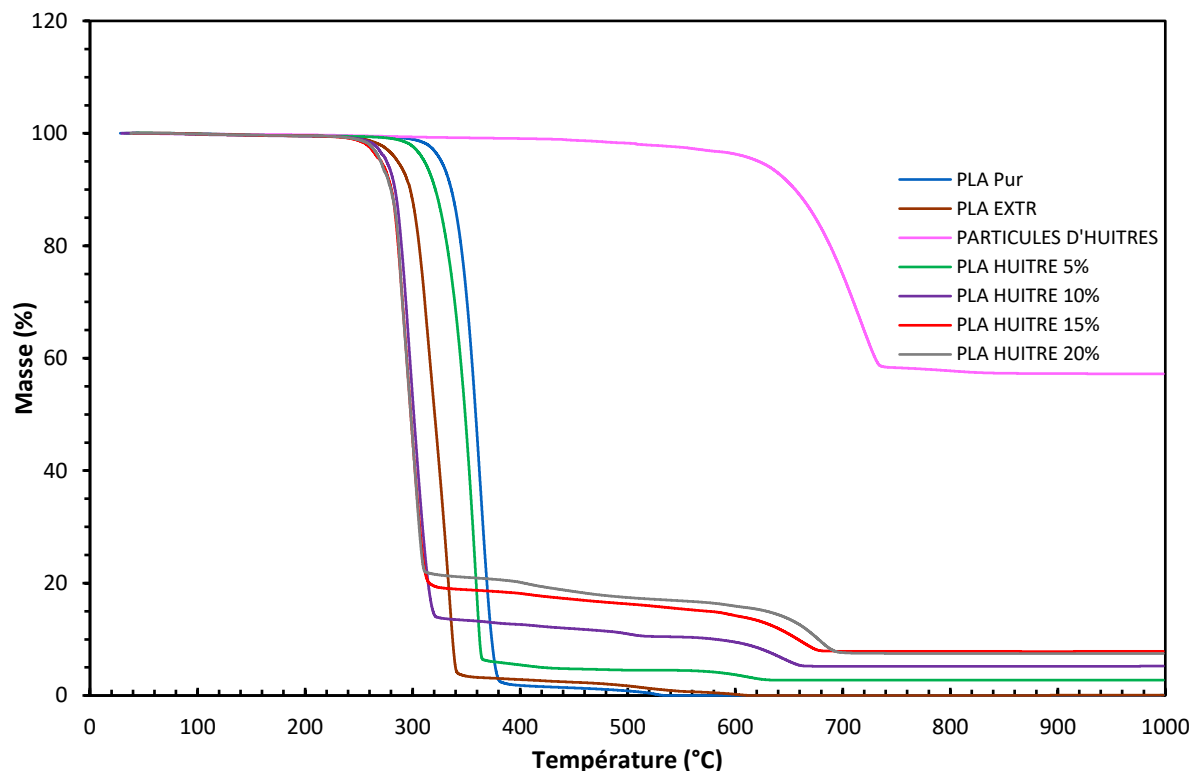


Figure III.1. Résultats de TGA PLA, PLA/Huître avec différentes fractions massiques, particules d'Huîtres.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) des échantillons de PLA pur ainsi que des biocomposites PLA/Huître et de la poudre d'Huître, menée sous atmosphère neutre (Azote, N₂) avec une rampe de chauffage de 10 °C/minute jusqu'à 1000 °C, a révélé des comportements thermiques distincts et des transitions importantes dans la dégradation de ces matériaux.

Nous avons effectué une analyse TGA sur le PLA vierge avant et après extrusion afin d'évaluer l'impact du processus de fabrication sur la matrice de notre biocomposite. Les résultats des courbes TGA montrent que les granulats de PLA avant extrusion (PLA Pur) commence à se dégrader à partir d'une température d'environ 325 °C. En revanche, le PLA après extrusion (PLA EXTR) présente une température de dégradation plus basse, d'environ 270 °C. Cette diminution de la température de dégradation peut s'expliquer par plusieurs facteurs : le PLA est composé principalement de deux unités monomères, le lactide et l'acide lactique. La liaison entre ces monomères est une liaison ester, qui est relativement sensible à la chaleur. De plus, le PLA présente une structure de chaîne linéaire, ce qui signifie qu'il est constitué de longues chaînes de polymères se

répétant de manière régulière et lorsque le PLA est poussé à travers l'extrudeuse, il subit un cisaillement mécanique intense. Les forces de cisaillement provoquent un étirement et une torsion des chaînes de polymères. Cela peut entraîner la rupture de certaines liaisons chimiques au sein des chaînes.

Nous avons réalisé une TGA sur les particules de coquillages d'Huître. Les coquillages d'Huîtres sont principalement composés de carbonate de calcium (CaCO_3), représentant environ 98 % de leur composition, avec quelques autres constituants. Sur cette courbe de réponse, il est observé que les particules de coquillages d'huîtres commencent à se dégrader thermiquement à environ 600 °C. Cette dégradation se poursuit jusqu'à environ 700 °C (Figure III.1).

Lorsque les particules de coquillages d'Huître sont chauffées, le carbonate de calcium (CaCO_3) commence à se décomposer, produisant du dioxyde de carbone (CO_2) et laissant derrière lui du dioxyde de calcium (CaO). Cette transformation chimique est responsable de la perte de masse observée dans la courbe de TGA. Le résidu qui subsiste après la décomposition est principalement constitué de CaO , ce qui explique le pourcentage de résidu qui s'élève à 57,213 %.

Sur la Figure III.1 les courbes de TGA pour les biocomposites chargés à différentes fractions massiques révèlent deux phases distinctes de dégradation. La première phase se situe à des températures proches de la plage de dégradation du PLA, généralement entre 300 °C et 350 °C. À ces températures, la quantité de résidus restants peut être déterminée, permettant ainsi la vérification de la véritable fraction massique des matériaux biocomposites fabriqués. Au cours de cette phase de dégradation, il est constaté que les résidus des biocomposites sont en retrait par rapport à ceux du PLA, ce phénomène étant attribuable à la présence de la charge dans les biocomposites. La deuxième phase de dégradation coïncide avec la température de dégradation des particules de coquillages d'huître, soit environ 700 °C.

Ces résultats démontrent l'impact significatif du processus de fabrication, de la composition chimique et de la proportion de charge sur les propriétés thermiques des matériaux.

III.2.1. Résultats des essais de traction

Dans cette étude, nous avons effectué des essais de traction sur des filaments de PLA vierge, de PLA chargé de particules de coquillages d'Huîtres, et de PLA chargé de particules de coquillages de Moules avec une fraction massique de 5 % pour chacun

d'entre eux. Ces essais sont réalisés dans des conditions standards conformément aux paramètres décrits dans le chapitre II. La cellule de charge utilisée possède une capacité maximale de 5 kN, et la vitesse de la traverse mobile est fixée à 50 mm/min.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des essais de traction monotone réalisés sur les filaments est présenté par une courbe « charge-déplacement » type, en raison de l'observation d'une grande similarité entre toutes les courbes.

L'allure générale des courbes charge-déplacement ou contrainte-déformation lors de ces essais peut être divisée en trois phases distinctes (Figure III.2):

- La première phase, qui se situe au début de la courbe, représente une partie linéaire. C'est ce que l'on appelle la région élastique du matériau.
- La deuxième phase, la région plastique, intervient après la limite élastique du matériau. Cela indique que des changements structuraux se produisent à une échelle microscopique
- La troisième phase est une phase de rupture. A ce stade, la courbe atteint un déplacement maximum. Cela correspond à la rupture complète du matériau, où il perd sa capacité à supporter toute charge. Cette phase fournit des informations essentielles sur la résistance ultime du matériau.

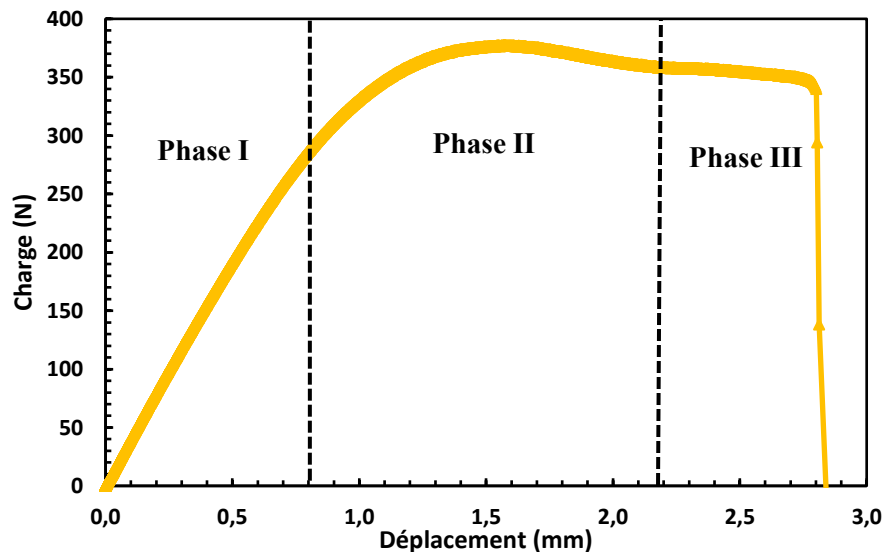


Figure III.2. Courbe Type « charge déplacement » pour le PLA vierge.

L'examen des résultats des essais de traction effectués sur les échantillons de PLA vierge (Figure III.3), montre une dispersion plus significative à la troisième phase, c'est-à-dire lors de la déformation à la rupture. Cette dispersion signifie que les échantillons

de PLA vierge, bien qu'ils soient soumis aux mêmes conditions d'essai, ne présentent pas tous des performances identiques en termes de rupture. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à cette variabilité, notamment des variations dans la composition du matériau, de possibles défauts de fabrication, ou même des influences environnementales pendant les essais.

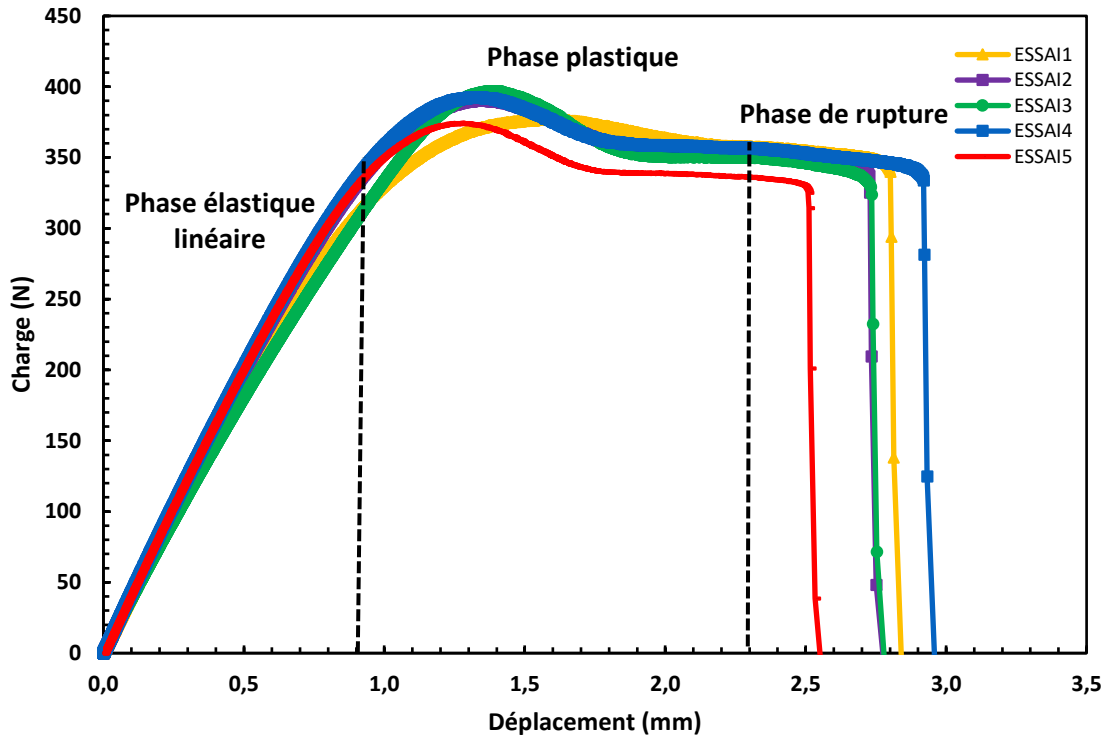


Figure III.3. Courbes charge-déplacement de filaments PLA vierge (5 éprouvettes).

La Figure III.4 offre une comparaison des comportements contrainte-déformation de filaments en PLA vierge, PLA/Huître, et PLA/Moule.

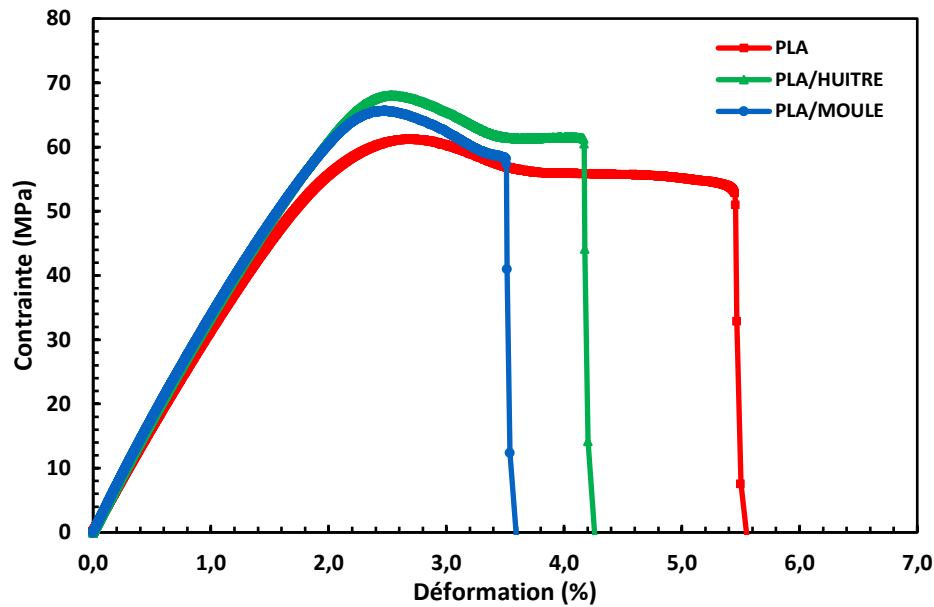


Figure III.4. Courbes contrainte-déformation des filaments PLA, PLA/Huître, et PLA/Moule.

Des variations importantes dans le comportement de ces matériaux sont observées lors des essais de traction.

En comparant le PLA vierge et les biocomposites PLA/Moule et PLA/Huître, les courbes contrainte-déformation montrent une allure similaire en termes de phases, mais avec des différences dans les valeurs de contrainte et de déformation. La phase initiale de déformation élastique est suivie d'une transition vers une déformation plastique progressive, indiquant une résistance accrue à la déformation sous contrainte. Dans cette phase, les valeurs de contrainte maximale sont plus élevées pour les biocomposites que pour le PLA pur, ce qui reflète leur renforcement mécanique dû à l'ajout de particules de coquillages. Cependant, comme pour le PLA pur, les courbes atteignent finalement un point de rupture caractérisé par une diminution abrupte de la contrainte.

En ce qui concerne la déformation la rupture, le filament de PLA vierge présente une phase de déformation plus importante avant la rupture, ce qui indique un caractère ductile.

Les détails des résultats des essais de traction menés à température ambiante sur ces filaments sont présentés dans la Figure III.5 et le Tableau III.1. Des différences significatives dans les performances des différents échantillons sont relevées.

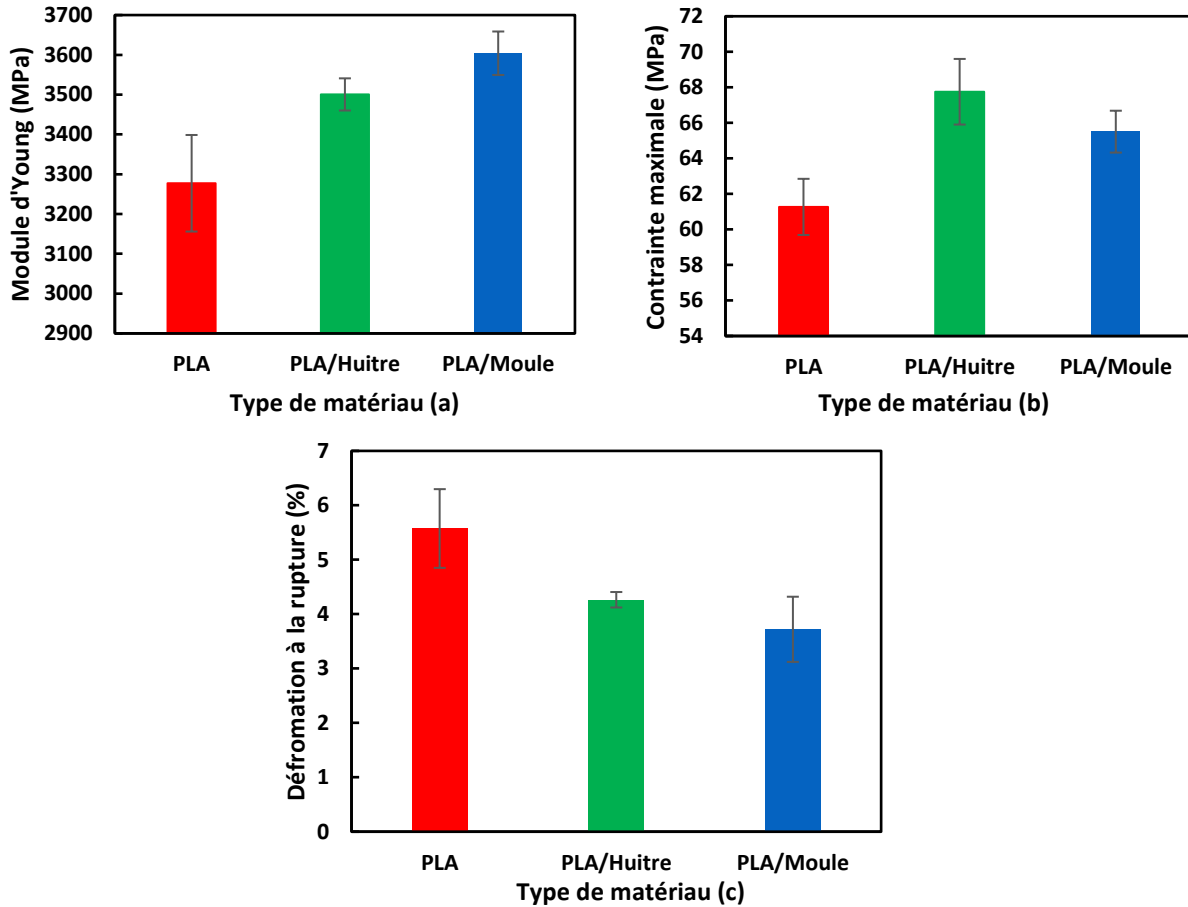


Figure III.5. Comparaison graphique de : a) Module d'Young moyen pour les filaments. b) Résistance maximale moyenne à la traction pour les échantillons de traction c) Déformation à la rupture moyenne pour chaque type de matériau.

Tableau III.1. Résultats moyennés des essais de traction sur les trois familles d'échantillons.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA	3277,34±121,34	61,27±1,58	5,57±0,72
PLA/Huître	3500,60±40,40	67,75±1,85	4,26±0,14
PLA/Moule	3604,12±54,65	65,50±1,18	3,72±0,60

En observant les valeurs des modules d'Young, Il est constaté que les filaments de PLA enrichis en particules de coquillages affichent des modules supérieurs à ceux du PLA pur, c'est-à-dire 3604,12 MPa pour le biocomposite PLA/Moule et 3500,60 MPa pour le composite PLA/Huître, surclassant le PLA pur évalué à 3277,34 MPa. Cette amélioration substantielle de la rigidité peut être attribuée au renforcement mécanique introduit par les particules de coquillages qui agissent comme des charges renforçantes en limitant la déformation de biocomposite.

Les résultats indiquent clairement que les biocomposites PLA/Moule et PLA/Huître présentent une résistance à la traction considérablement plus élevée que le PLA pur. Les valeurs de résistance mesurées sont de $67,75 \pm 1,85$ MPa pour le biocomposite PLA/Huître et de $65,50 \pm 1,18$ MPa pour le biocomposite PLA/Moule, comparées à $61,27 \pm 1,58$ MPa pour le PLA pur. Cette amélioration significative de la résistance à la traction est attribuée à la présence de particules de coquillages.

Le PLA pur est plus ductile que les biocomposites PLA/Moule et PLA/Huître. Cette distinction signifie que le PLA pur peut subir une déformation plus importante avant de se casser, tandis que les biocomposites, bien qu'ils soient plus rigides, ont une capacité de déformation limitée en raison de la présence des charges de particules de coquillages.

La Figure III.6 présente les éprouvettes en PLA, PLA/Huître et PLA/Moule rompues après essai de traction.

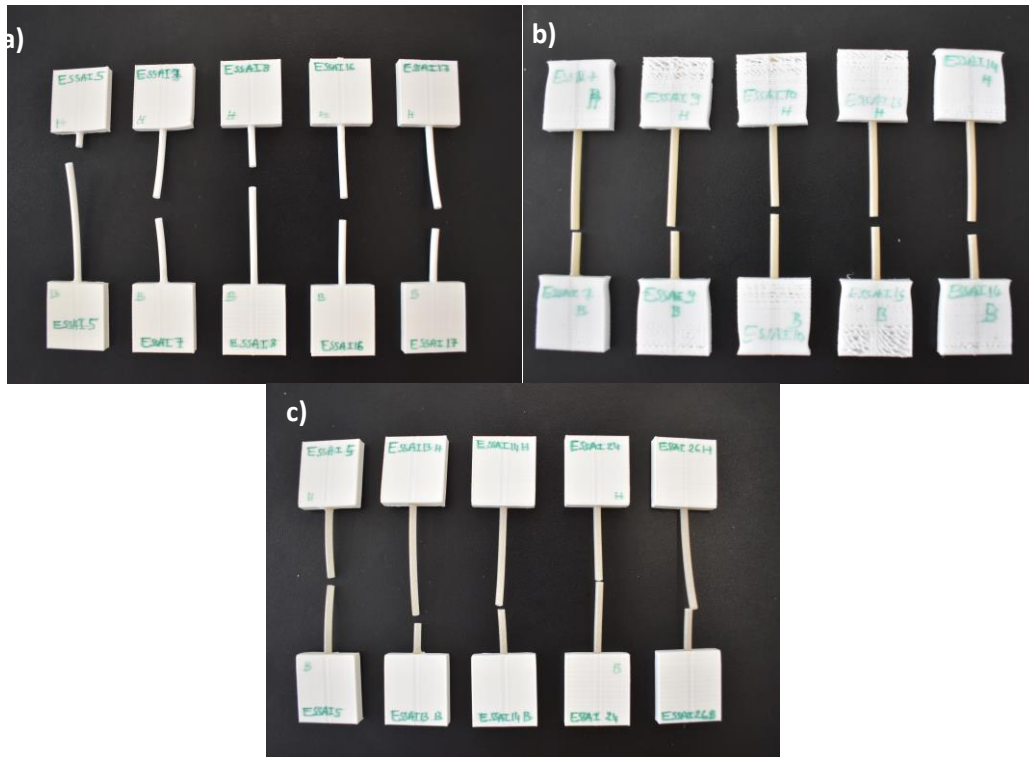


Figure III.6. Eprouvettes rompues a) PLA, b) PLA/Huître, c) PLA/Moule.

Des ruptures sont observées à des positions différentes dans la longueur utile de l'éprouvette, même au sein d'une même famille de matériau. Cette variabilité dans les positions de rupture peut être attribuée à plusieurs facteurs inhérents à la composition complexe du matériau biocomposite.

Tout d'abord, les particules de coquillages d'Huître incorporées dans la matrice PLA peuvent introduire des variations locales dans la distribution des charges. Ces variations peuvent influencer la réponse mécanique du biocomposite, conduisant à des ruptures en fonction de la distribution aléatoire des coquillages à travers les échantillons. De plus, les particules de coquillages elles-mêmes peuvent présenter des propriétés mécaniques hétérogènes en fonction de leur taille, de leur forme et de leur orientation dans le matériau. Cette hétérogénéité contribue à des points faibles locaux dans le matériau, qui entraîne une variabilité des positions de rupture.

En conclusion, les résultats des essais de traction mettent en évidence les avantages indéniables de l'intégration de particules de coquillages d'Huître et de Moule dans les filaments de PLA. Les biocomposites obtenus se distinguent par leur rigidité et leur résistance améliorées par rapport au PLA pur, même si cela s'accompagne d'une diminution de leur déformation à la rupture.

III.2.2. Observations par tomographe RX et observations microscopiques

Les coupes transversales des filaments biocomposites issues de la tomographie sont données sur la Figure III.7. Les coupes sont normales à la longueur du filament.

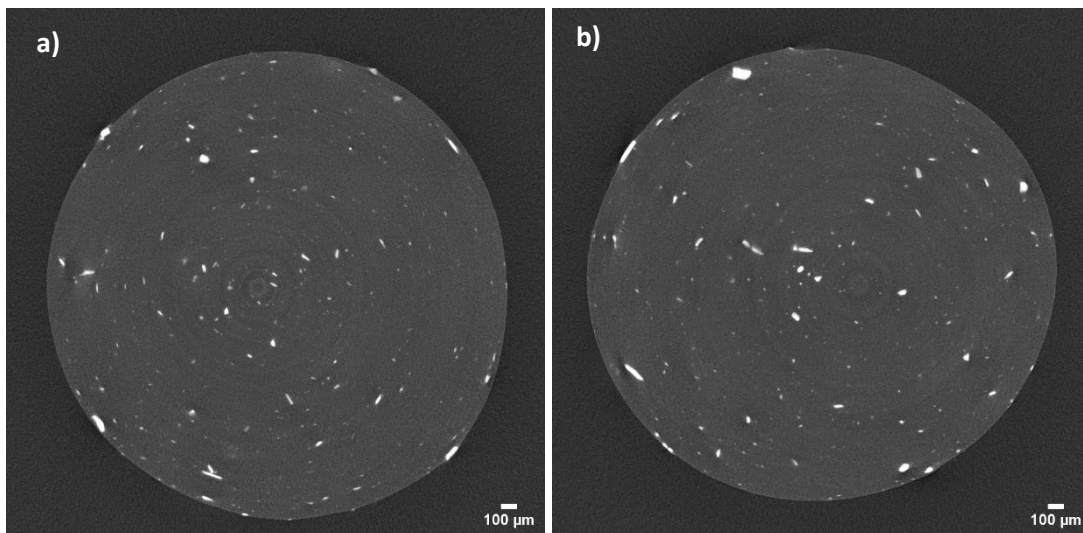


Figure III.7. Tomographie de filaments de PLA chargé de a) Huître, b) Moule.

Ces images tomographiques permettent d'observer la répartition hétérogène des particules ajoutées au sein de la matrice PLA. Les particules apparaissent sous forme de taches blanches distinctes, créant un contraste visuel avec la matrice environnante. Cette

répartition des particules de coquillages est globalement dispersée, Bien que certains regroupements soient observés.

Les zones en gris dans ces images représentent la structure de la matrice polymère, englobant également des espaces vides qui se distinguent en gris clair. Au niveau de l'interface entre les charges (coquillages) et la matrice, des détails sont révélés. Certaines particules de coquillages présentent une liaison moins homogène avec la matrice, ce qui est perceptible par l'apparition de zones plus sombres à proximité des particules de coquillages. Ces régions foncées indiquent une certaine discontinuité entre les particules de coquillages et la matrice de PLA, témoignant d'une interface moins robuste dans certaines zones.

A partir des séquences d'images obtenues grâce à la tomographie par rayons X, il est possible de créer un modèle 3D offrant une représentation spatiale réelle des biocomposites (Figure III.8).

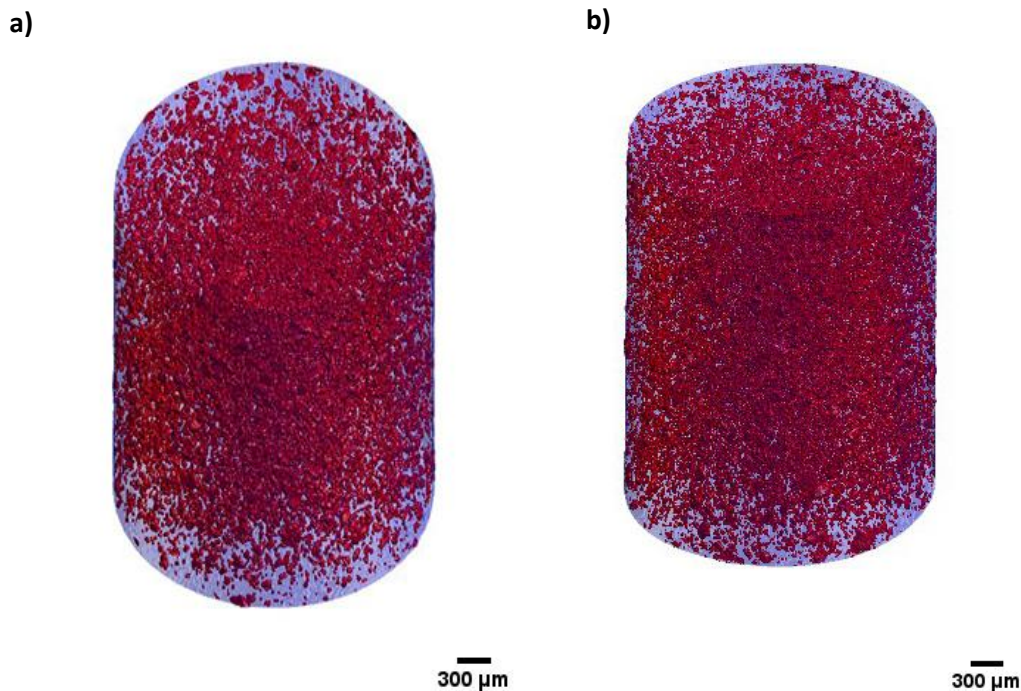


Figure III.8. Représentation 3D du filament PLA chargé de a) Huître, b) Moule.

Ces modèles tridimensionnels sont des répliques numériques de la structure interne de biocomposites. Ils permettent de visualiser en détail la distribution hétérogène en termes de volume et de position des composants des matériaux. On observe aisément les variations de morphologie des particules à l'intérieur des biocomposites. Ces modèles 3D peuvent servir à dans l'avenir pour une approche numérique.

La Figure III.9 illustre une comparaison visuelle entre les surfaces de rupture des filaments de PLA pur, des filaments PLA/Moule et des filaments PLA/Huître, observées à l'aide d'un microscope optique. Cette analyse visuelle permet de mettre en évidence des caractéristiques spécifiques de chaque matériau, éclairant ainsi leurs mécanismes de rupture.

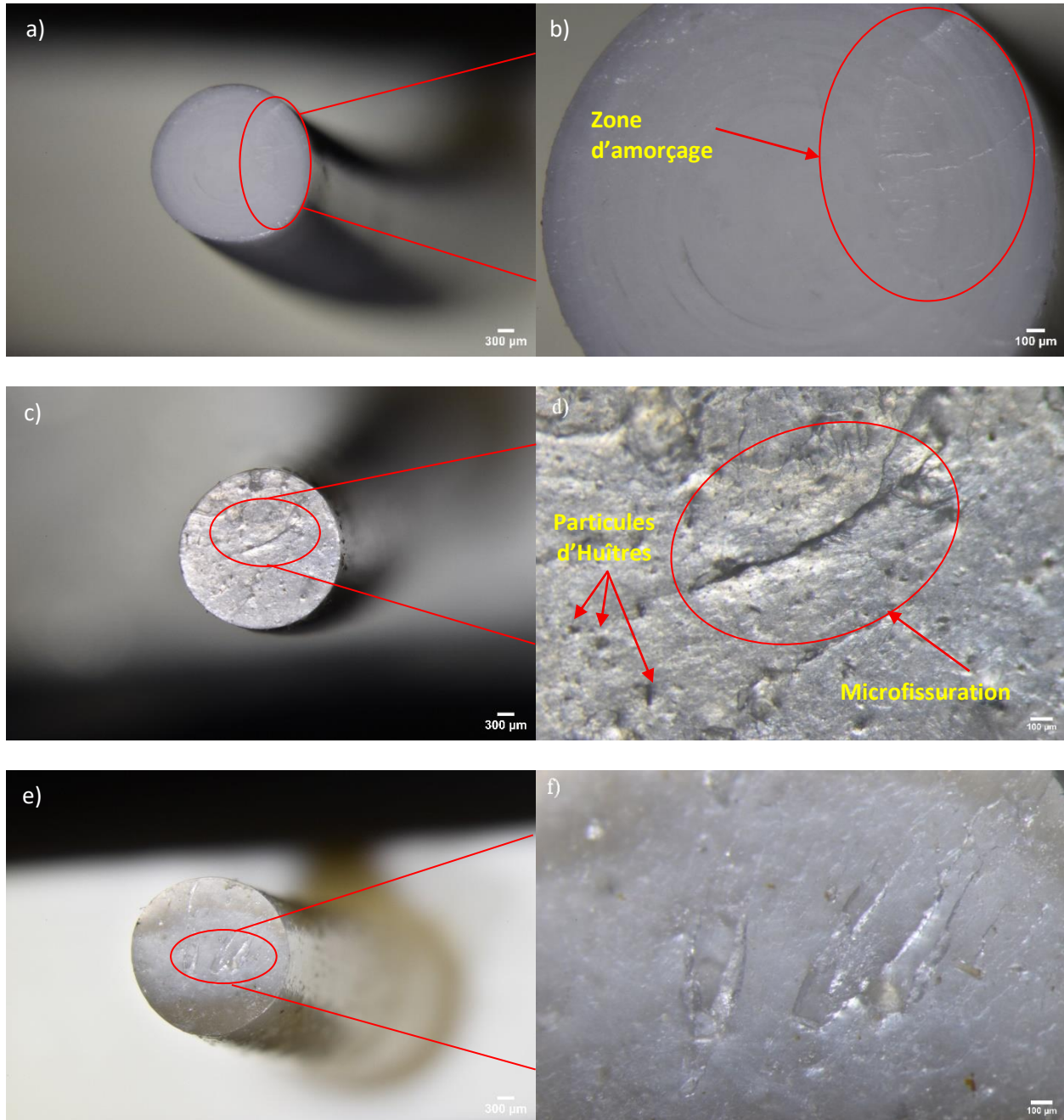


Figure III.9. Observations microscopiques des faciès de rupture pour le filament a), b) PLA c),d) PLA/Huître et e),f) PLA/Moule à température ambiante.

Les Figures III.9a et III.9b mettent en évidence la rupture caractéristique du PLA pur lors d'une observation microscopique. L'image montre une matrice PLA bien extrudée. Cela signifie que le matériau a été correctement préparé et n'a pas de défauts majeurs de fabrication. L'observation ne révèle pas la présence de vides significatifs dans la structure du PLA. Une zone d'amorçage de la rupture est remarquée près du contour extrême du filament. Cette zone est le point de départ de la fissure. Sa localisation près du contour du filament est typique des matériaux ductiles.

Le filament PLA/Huître (Figure III.9c) révèle une morphologie plus rugueuse. Cette texture suggère une rupture moins uniforme, pouvant être influencée par les particules d'Huîtres présentes. Dans la Figure III.9d, on constate que les particules d'huîtres sont globalement réparties dans la matrice PLA, bien qu'une microfissuration interne de faible profondeur soit notée. Cette observation suggère des interactions complexes entre les particules d'huîtres et la matrice de PLA.

Le filament PLA/Moule est présenté dans la Figure III.9e. Un blanchissement central est observé dans la zone de rupture (Figure III.9f). Ce phénomène peut résulter d'une rupture préférentielle de la matrice polymère autour d'un agglomérat de particules de moules.

III.2.3. Influence de la température sur le comportement des filaments

L'étude de l'influence de la température sur le comportement des filaments PLA, PLA/Huître et PLA/Moule a révélé des relations complexes entre les propriétés mécaniques de ces matériaux et les variations de température. Les résultats obtenus à partir des essais de traction à différentes températures (100°C, 120°C et 140°C), pour chaque type de matériau, ont permis de dégager des tendances significatives dans leur réponse aux changements thermiques (Figure III.10).

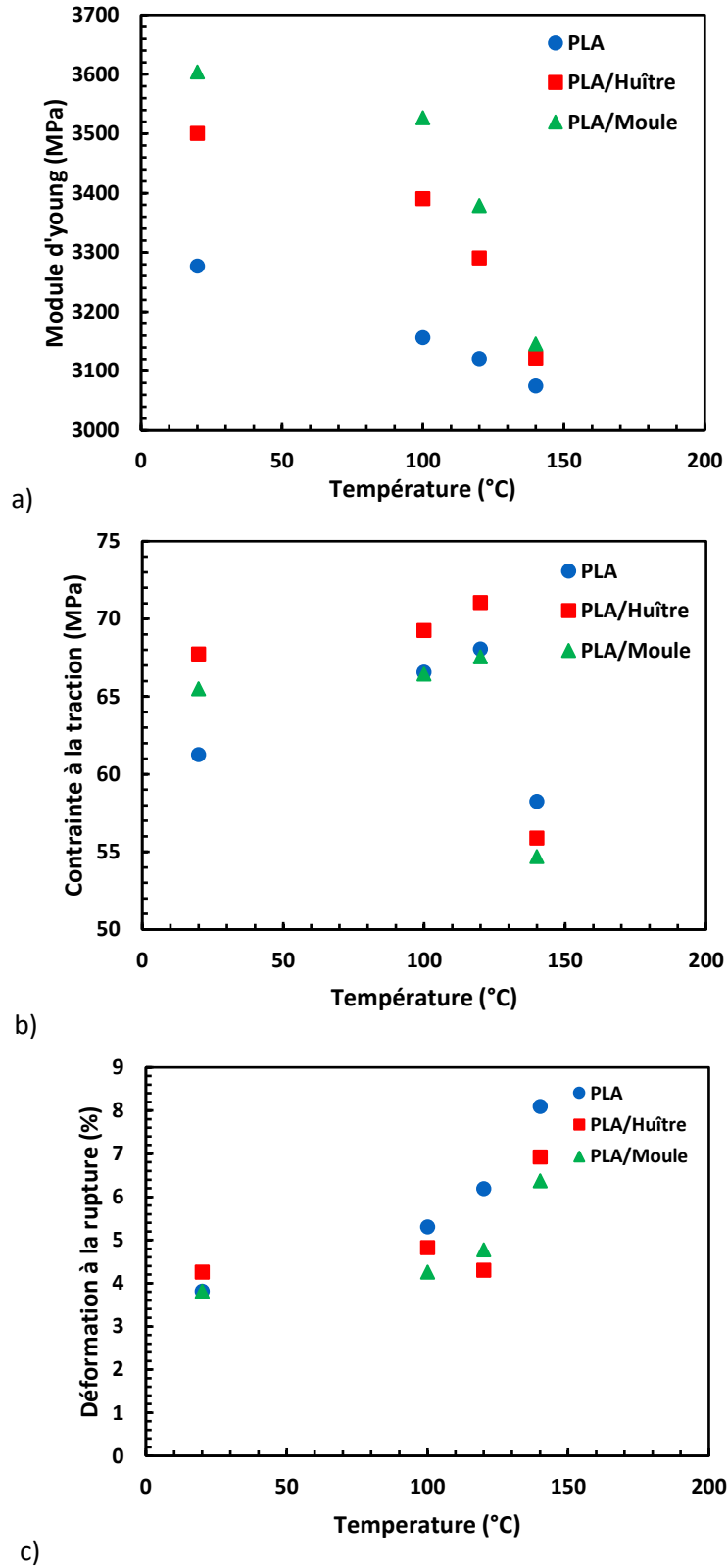


Figure III.10. Variation de : a) Module d'Young b) Contrainte à la traction c) Déformation à la rupture des filaments PLA, PLA/Moule et PLA/Huître.

Le module d'Young diminue avec l'augmentation de la température cela est un phénomène commun à tous les types de matériaux. Cette réduction s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique des molécules à des températures plus élevées, ce qui conduit à une diminution de la cohésion moléculaire et donc à une diminution de la rigidité. Le module d'Young E du PLA présente une diminution quasi linéaire avec l'augmentation de la température. Les évolutions du module d'Young du PLA/Huître et du PLA/Moule sont notées comme étant similaires. Une légère diminution jusqu'à 100 °C et une chute plus brutale au-delà. A la température de 140 °C, les courbes convergent (Figure III.10.a) et Tableau III.2. La contrainte maximale à la traction, présente une relation plus complexe avec la température. L'augmentation de la contrainte maximale à la traction jusqu'à 120 °C peut être attribuée à une combinaison de facteurs, tels que l'assouplissement du matériau à des températures plus élevées, ainsi que la possibilité de meilleures interactions entre les coquillages et la matrice de PLA. Cependant, à 140 °C, la diminution de la contrainte maximale à la traction peut être le résultat d'une dégradation thermique accrue du PLA, ce qui affaiblit la structure et entraîne une résistance moindre (Figure III.10.b). La déformation à la rupture, qui mesure la capacité d'un matériau à se déformer avant de se rompre, augmente avec la température pour tous les biocomposites (Figure III.10.c). Cette augmentation peut être attribuée à la combinaison de l'assouplissement du matériau à des températures plus élevées et à une plus grande mobilité des chaînes polymériques, ce qui permet une déformation plus importante avant rupture.

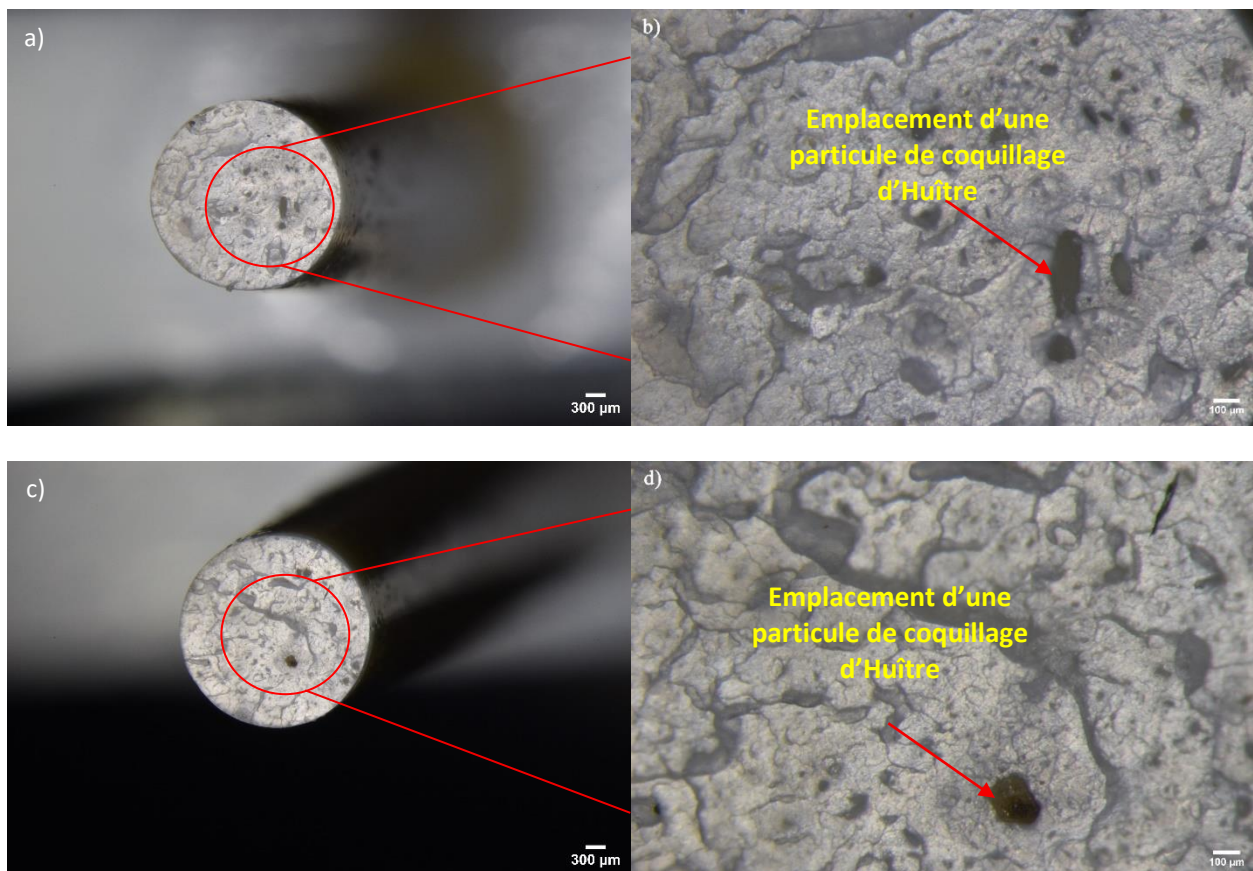
Tableau III.2. Résultats moyennés des essais de traction des échantillons PLA, PLA/Huître et PLA/Moule pour les températures 100, 120 et 140 °C.

Temp (°C)	Matériaux	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)
T=100	PLA	3156,62±97,11	66,58±1,70	5,31±1,33
	PLA/Huître	3390,74±77,71	69,27±3,36	4,83±0,96
	PLA/Moule	3527,00±15,15	66,46±0,57	4,26±2,06
T=120	PLA	3121,32±76,86	68,07±1,93	6,19±1,62
	PLA/Huître	3290,66±56,69	71,05±2,20	4,30±0,27
	PLA/Moule	3379,27±170,93	67,58±1,04	4,78±0,98
T=140	PLA	3075,44±76,19	58,26±0,84	8,10±2,07
	PLA/Huître	3122,24±76,19	55,89±2,06	6,92±4,33
	PLA/Moule	3145,98±50,84	54,70±0,85	6,37±3,49

En conclusion, l'influence de la température sur les propriétés mécaniques des filaments de PLA, PLA/Huître et PLA/Moule résulte d'une combinaison complexe de facteurs liés à la cohésion moléculaire, à l'interaction entre les phases du matériau et à la dégradation thermique. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la température dans la conception et l'utilisation de ces biocomposites. Cette investigation éclaire l'analyse du comportement de ces filaments lors de la fabrication additive où la température est un paramètre primordial.

III.2.4. Observations microscopiques des faciès de rupture des filaments PLA/Huître en fonction de la température

Les observations microscopiques des faciès de rupture des filaments PLA/Huître avec des variations de température révèlent des détails importants sur la réponse du matériau aux changements thermiques. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la température conduit à des modifications dans la structure interne du biocomposite.



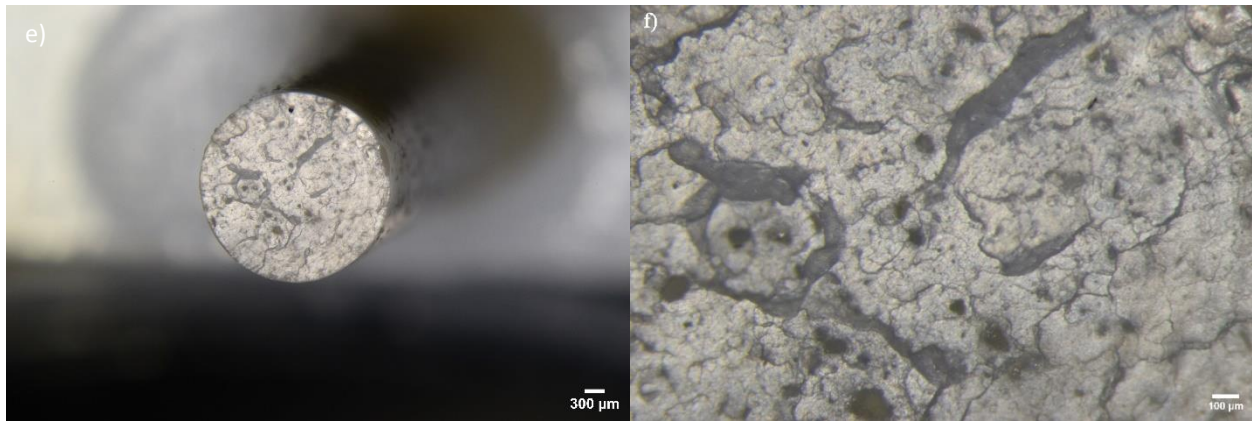


Figure III.11. Observations microscopiques des faciès de rupture de filament PLA/Huître avec variation de température a), b) $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, c), d) $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ et e), f) $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les images présentées dans les Figures III.11 illustrent des microfissurations internes à mesure que la température augmente. Ces microfissures sont des zones de discontinuité ou de faiblesse dans la matrice PLA. Les dimensions et le nombre de ces microfissures augmentent avec l'élévation de température. Cela indique que le biocomposite subit des changements structuraux et morphologiques en réponse aux conditions thermiques. L'emplacement des particules de coquillages d'Huîtres sont visibles dans les parties les plus foncées des images microscopiques (détails images b et d sur la Figure III.11) : les particules sont restées attachées sur l'autre face contigüe de l'éprouvette. Les particules de coquillages semblent jouer un rôle capital dans les mécanismes de dégradation observés, agissant peut-être comme points de concentration de contrainte ou de faiblesse à mesure que la température augmente. Ces observations confirment la diminution des propriétés mécaniques du biocomposite avec l'augmentation de la température.

III.3. Etude paramétrique du procédé d'impression 3D

Dans cette partie, les résultats de l'étude paramétrique du procédé de fabrication additive par impression 3D sont exploités. Les effets de l'angle de remplissage θ , de la température T ($^{\circ}\text{C}$), de la vitesse d'impression V (mm/s) et de l'épaisseur d'impression e (mm) sur les propriétés mécaniques issus des essais de traction monotone sont analysés.

III.3.1. Effets de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques

L'influence de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques est étudiée selon deux configurations : une orientation à $\pm 45^\circ$ et une seconde orientation $0^\circ/90^\circ$, comme le montre la Figure III.12. Les paramètres d'impression utilisés sont les suivants : un diamètre de buse de 0,4 mm, une température d'extrusion de buse de 205°C pour le filament PLA, PLA/Moule et PLA/Huître, une température du lit chauffant de 60°C , une largeur de ligne de dépôt de 0,1 mm, une épaisseur de couche de dépôt de 0,2 mm et une vitesse d'impression de 50 mm/s. Ces paramètres d'impression sont identiques pour tous l'ensemble des échantillons.

Pour mémoire, les paramètres standards d'impression sont donnés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres standards d'impression.

Paramètre	Valeur
Vitesse d'impression (mm/s)	50
Température d'impression ($^\circ\text{C}$)	205
Hauteur de couche (mm)	0,1

Deux types d'orientation sont utilisés pour le remplissage de chaque matériaux (Figure III.12).

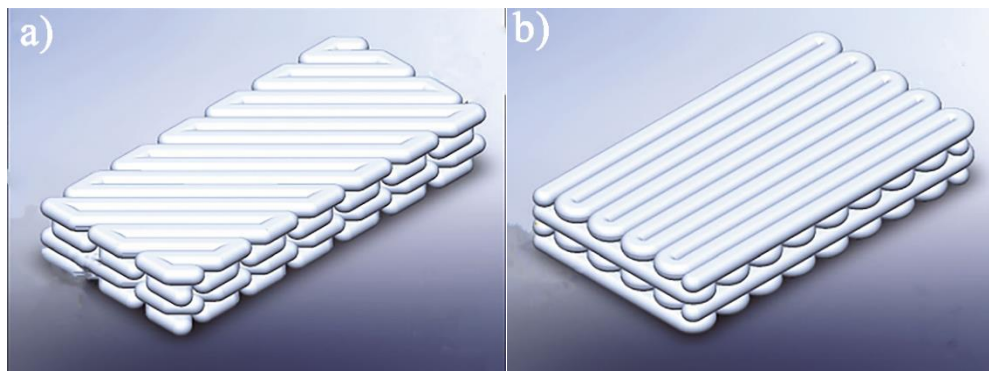


Figure III.12. Angle de remplissage a) orientation $\pm 45^\circ$ b) orientation $0^\circ/90^\circ$.

Les courbes « contrainte-déformation » pour chaque matériau et chaque type d'orientation sont présentées dans la Figure III.13. Quel que soit le matériau et l'angle de remplissage, on observe un comportement initial linéaire, mais une déformation à la rupture plus importante pour les matériaux imprimés avec un angle de rupture à $\pm 45^\circ/45^\circ$.

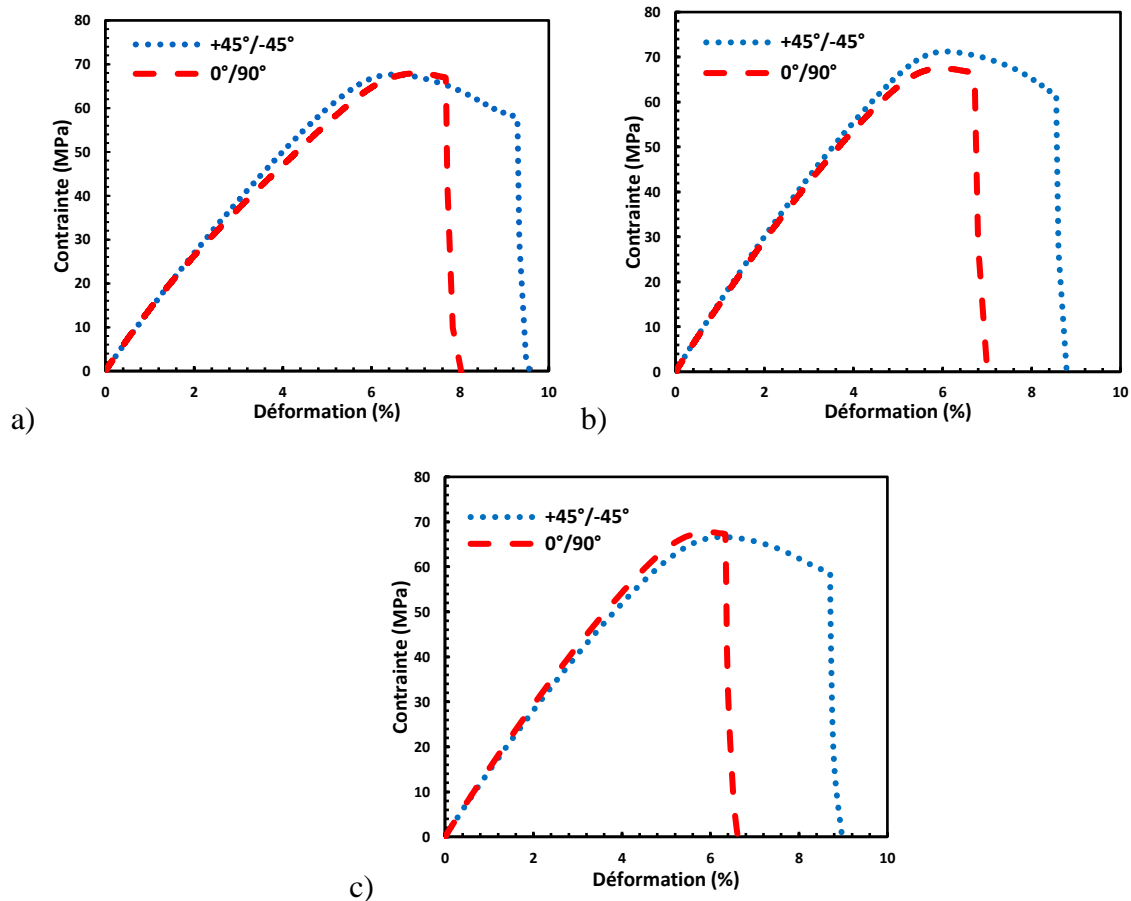


Figure III.13. Allure des courbes contrainte-déformation pour deux angles d'orientation
 a) PLA, b) PLA/Huître et c) PLA/Moule.

La Figure III.14 présente les diagrammes des propriétés mécaniques issus de tests de traction sur éprouvettes haltère en PLA vierge et en PLA chargé, élaborées par fabrication additive (FDM), avec deux angles de remplissage.

Sur les échantillons de PLA avec un angle de remplissage de +45°/-45°, une résistance maximale à la traction de 66,12 MPa et un module de Young de 1,42 GPa sont enregistrés. Pour les échantillons de PLA/Huître, ces valeurs sont respectivement de 71,4 MPa et 1,57 GPa, tandis que pour les échantillons de PLA/Moule, elles s'élèvent à 66,99 MPa et 1,50 GPa.

Globalement, pour tous les types de matériaux, les échantillons imprimés avec un angle de trame de +45°/-45° et ceux imprimés avec un angle de trame 0°/90° présentent des performances mécaniques presque similaires, à l'exception de la déformation à la rupture, qui présente une meilleure performance pour l'angle d'impression +45°/-45°.

En comparaison avec le PLA vierge, il est intéressant de noter que la résistance à la traction et le module de Young des échantillons biocomposites PLA/Huître et PLA/Moule augmentent avec l'ajout de particules de coquillage. Par exemple, la résistance à la traction et le module de Young des échantillons biocomposites PLA/Huître imprimés avec un angle de trame de $+45^\circ/-45^\circ$ augmentent respectivement de 66,12 MPa et 1,42 GPa (pour le PLA vierge) à 71,4 MPa et 1,57 GPa (pour le biocomposite). Il convient cependant de noter que la déformation à la rupture diminue pour les deux orientations d'impression avec l'ajout de particules de coquillage. La déformation à la rupture pour les échantillons de PLA pur est notée à 8% pour un angle de remplissage de $0^\circ/90^\circ$, tandis qu'elle est de 7 % pour les biocomposites chargés en particules de coquillages d'huîtres et de moules. (Figure III.14).

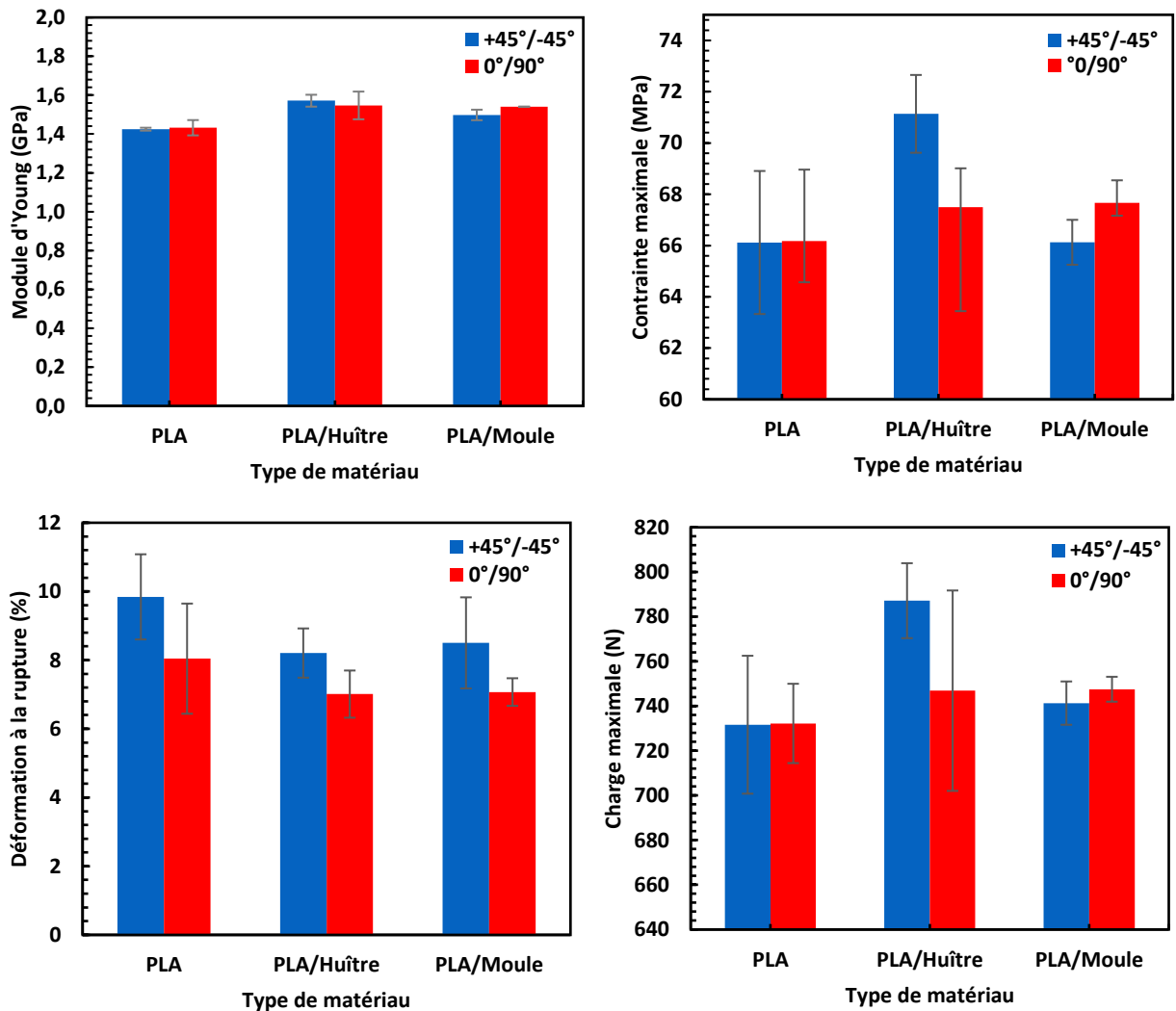


Figure III.14. Propriétés mécaniques pour chaque orientation et chaque type de matériau.

Tableau III.4. Résultats expérimentaux de l'essai de traction pour le matériau PLA.

Angle de remplissage	Charge maximale (N)	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)
0°/90°	732,23±17,75	1,43±0,04	66,17±1,60	8,04±0,45
+45°/-45°	731,65±30,87	1,42±0,01	66,12±2,79	9,84±1,24

Tableau III.5. Résultats expérimentaux de l'essai de traction pour le matériau PLA/Moule.

Angle de remplissage	Charge maximale (N)	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)
0°/90°	747,53±5,57	1,54±0,0004	67,55±0,50	7,06±0,40
+45°/-45°	741,32±9,70	1,50±0,03	66,99±0,88	9,40±1,33

Tableau III.6. Résultats expérimentaux de l'essai de traction pour le matériau PLA/Huître.

Angle de remplissage	Charge maximale (N)	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)
0°/90°	746,88± 44,85	1,55± 0,07	67,50±4,05	7,01±0,69
+45°/-45°	787,17± 16,78	1,57± 0,03	71,14±1,52	8,21±0,72

Les résultats obtenus dans cette étude semblent cohérents avec ceux de Josef Kiendl tels que décrits dans la littérature [78]. L'auteur a effectué une étude similaire sur l'effet de l'angle de remplissage en utilisant un type de PLA vierge. Dans son étude, il a testé des spécimens avec différentes orientations, notamment [0°/90°], [+45°/-45°], et [30°/-60°]. Les courbes contrainte-déformation résultantes sont représentées dans la Figure III.15, et les valeurs pour le module d'Young (E) et la limite d'élasticité (σ_y), sont tracées dans la Figure III.16.

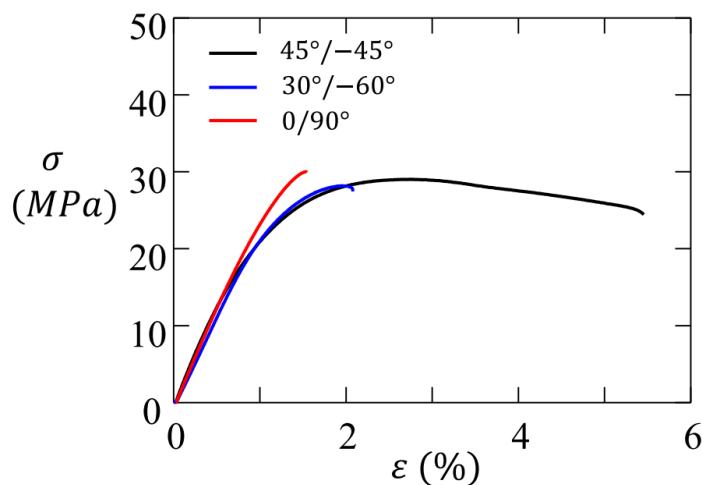


Figure III.15. Courbes contrainte-déformation des spécimens avec différentes orientations [78].

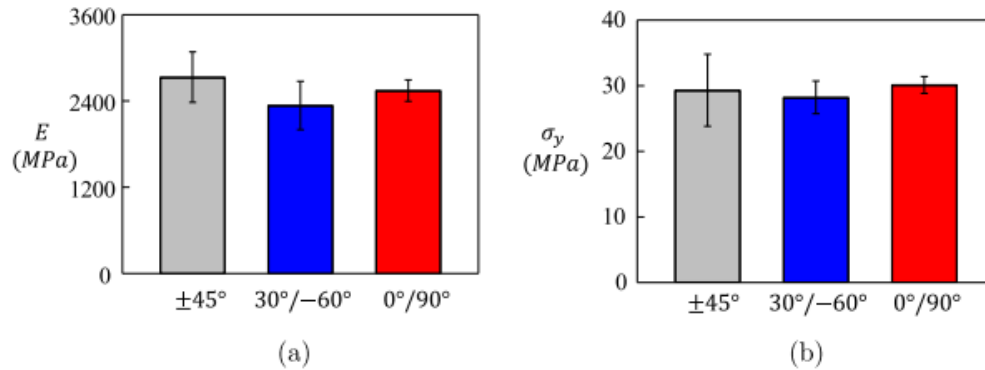
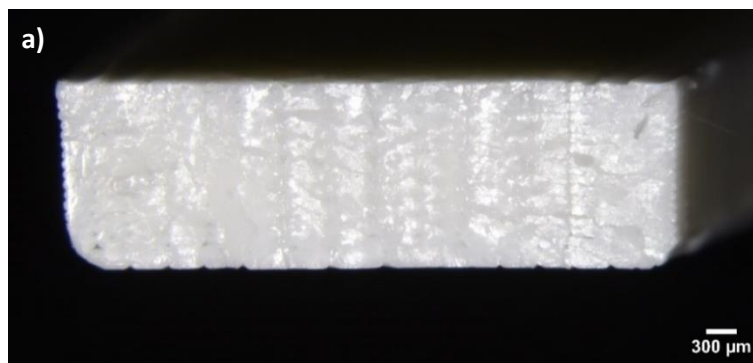


Figure III.16. Module d'Young (a), Résistance à la traction (b) Pour différentes dispositions de couches alternées.

Cette concordance entre nos résultats et ceux de la littérature renforce la validité de nos conclusions concernant l'effet de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques de biocomposite PLA chargé de coquillages de mer. Elle suggère également que l'angle de remplissage est un paramètre important qui peut être utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques des biocomposites matrice de PLA.

III.3.1.1. Observations microscopiques des éprouvettes imprimées

Pour comprendre les résultats des essais de traction et explorer le mode de rupture, la surface de rupture de tous les échantillons de traction avec différents angles de remplissage sont examinés par microscopie optique. Une comparaison des échantillons de rupture en traction à angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ en PLA, PLA/Huître et en PLA/Moule est présentée dans la Figure III.17.



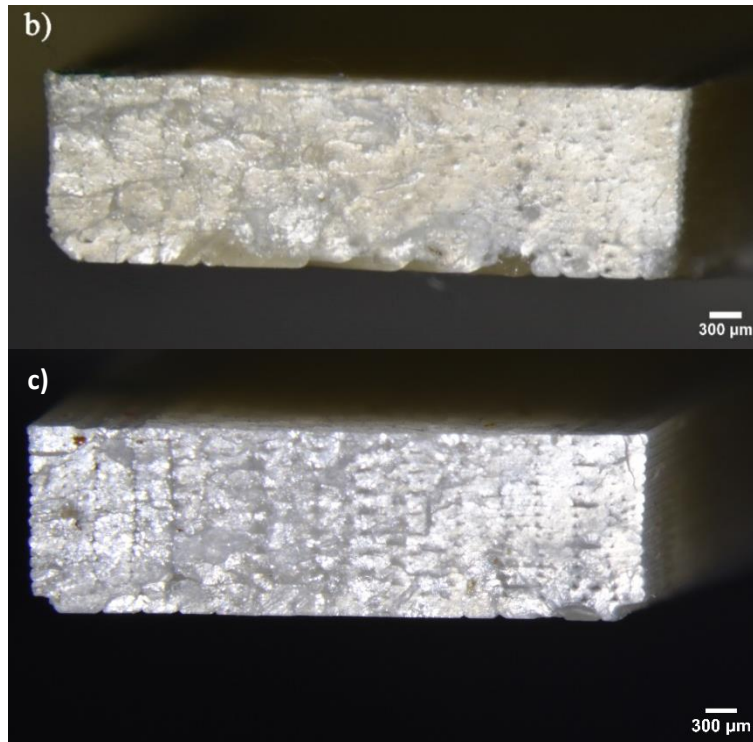
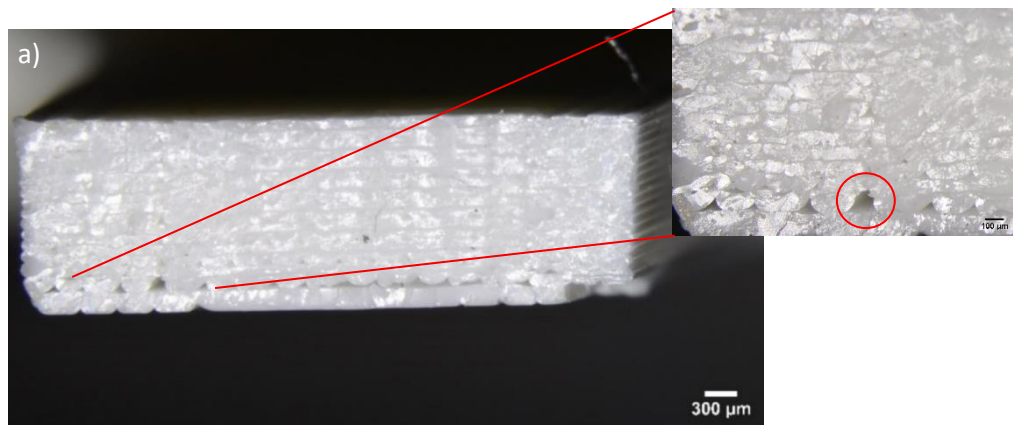


Figure III.17. Observations au microscope optique de : a) PLA, b) PLA/Huître, et c) PLA/Moule pour l'orientation d'impression $+45^{\circ}/-45^{\circ}$.

Cette Figure met en évidence dans les faciès de rupture l'orientation de l'angle d'impression $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ pour différents matériaux. Les couches sont déposées de manière homogène les unes sur les autres, créant ainsi une cohérence visuelle. Aucune trace de filament n'est visible à l'intérieur des éprouvettes, ce qui témoigne d'une impression de qualité.



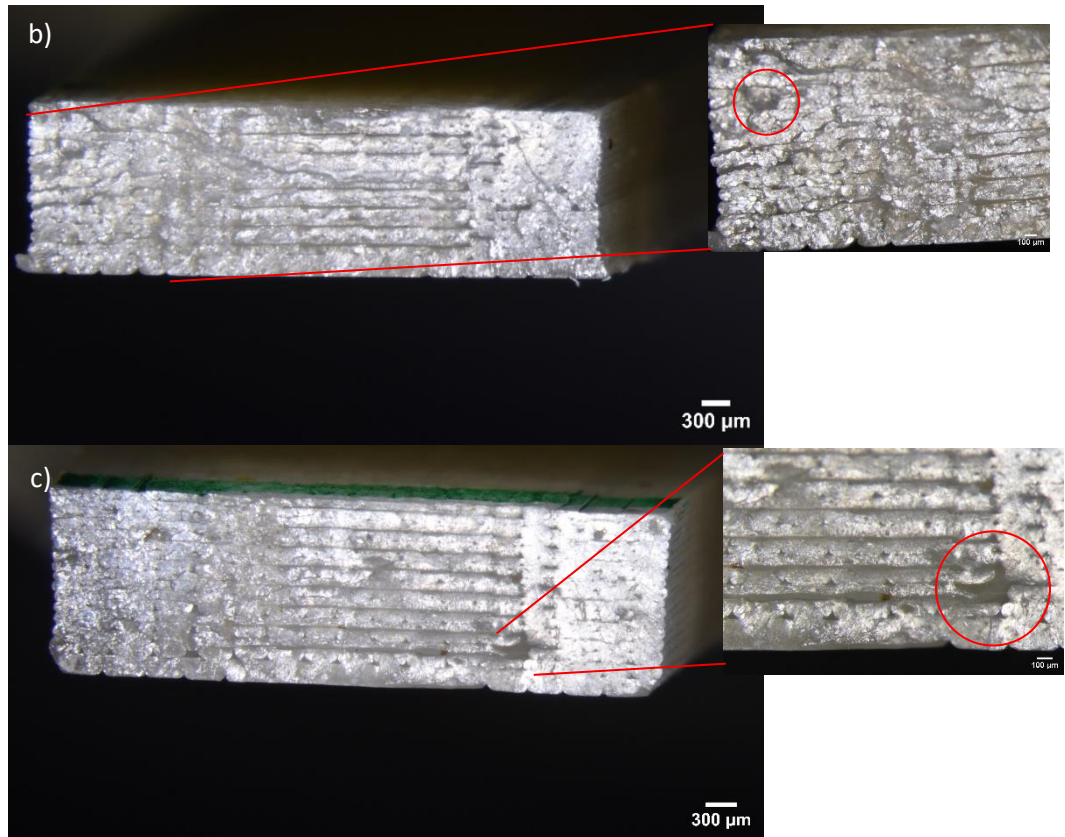


Figure III.18. Observations au microscope optique de : a) PLA, b) PLA/Huître, et c) PLA/Moule pour l'orientation $0^{\circ}/90^{\circ}$.

Pour un angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$, les observations au microscope optique viennent corroborer les résultats des essais de traction en mettant en évidence des propriétés mécaniques satisfaisantes et une déformation à la rupture significative. Dans la Figure III.18 l'orientation des couches est nettement visible et les dépôts suivant les orientations $0^{\circ}/90^{\circ}$ sont clairement perceptibles pour l'ensemble des matériaux utilisés.

Cependant, une particularité se distingue : vides issus du processus d'impression 3D dans le matériaux. Ces vides sont présentés en plus grand nombre dans l'orientation $0^{\circ}/90^{\circ}$, ce qui explique en partie la diminution de la déformation à la rupture par rapport à l'orientation $+45^{\circ}/-45^{\circ}$. Cette différence peut être attribuée à la formation de ces porosités lors du refroidissement du matériau imprimé.

Les observations visuelles de la Figure III.17, associées aux résultats des essais de traction et à l'analyse des structures, renforcent l'idée que l'orientation $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ offre des avantages mécaniques plus significatifs que l'orientation $0^{\circ}/90^{\circ}$, en raison de la présence réduite de porosités.

III.3.2. Influence de la température, vitesse et épaisseur d'impression sur le comportement mécanique du biocomposite

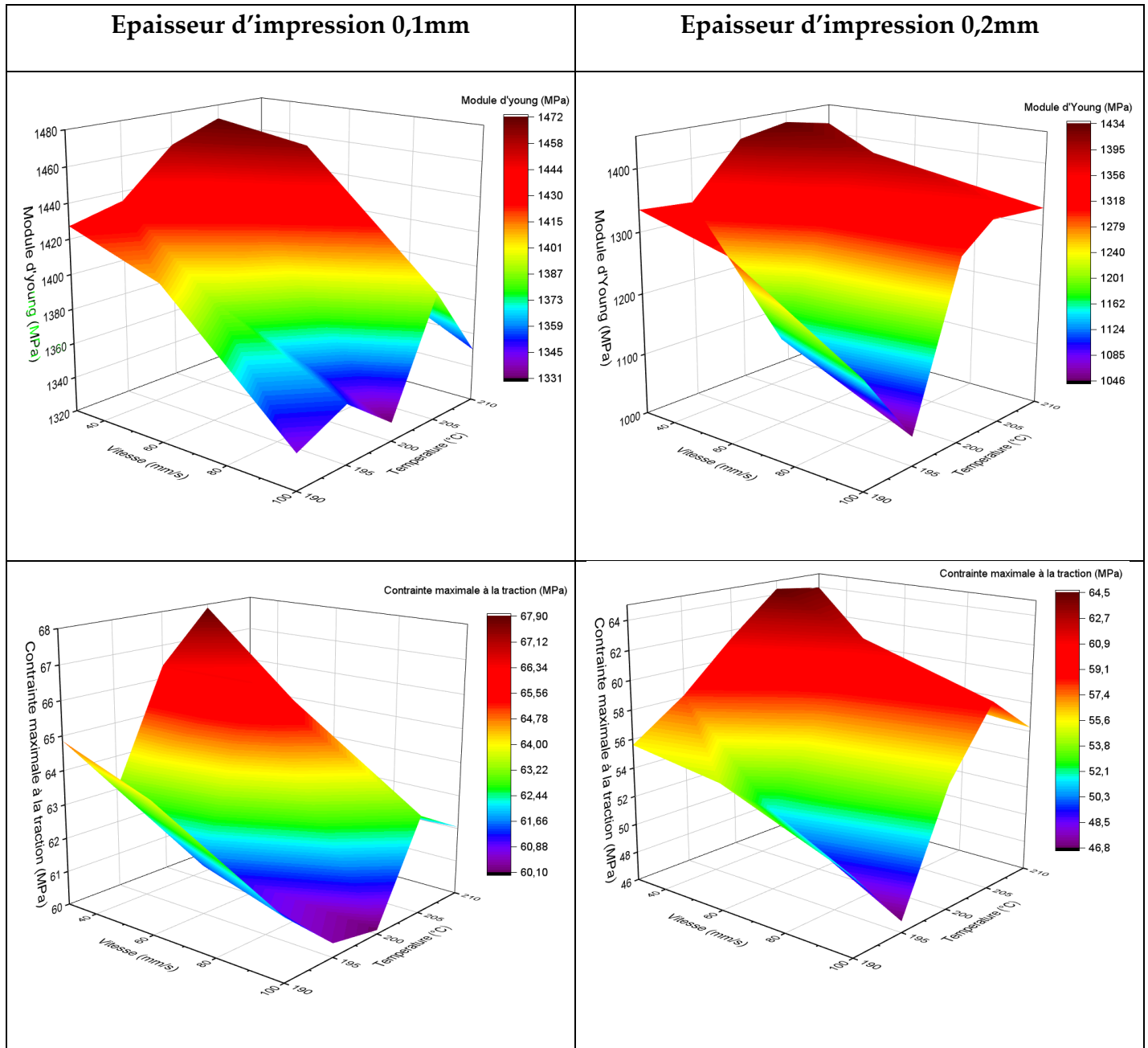
L'étude de l'effet de la température et de la vitesse d'impression est entreprise pour chaque épaisseur d'impression spécifique (e). L'objectif est d'identifier le triple ensemble optimal de paramètres (vitesse (V), température (T) et épaisseur d'impression (e)) qui maximise les performances mécaniques des matériaux étudiés. Cette démarche vise à affiner les paramètres d'impression pour maximiser les propriétés mécaniques.

L'exploration des différentes combinaisons de vitesse et de température d'impression pour chaque épaisseur permettent de déterminer l'influence de ces variables sur les caractéristiques mécaniques des matériaux.

Des essais de traction sont réalisés pour évaluer les variations de température et de vitesse d'impression par rapport à la résistance et à la déformation à la rupture de l'éprouvette fabriquée. En examinant systématiquement les performances mécaniques en fonction des différentes combinaisons de paramètres d'impression, il est possible de dégager des tendances et de déterminer les conditions optimales d'impression pour chaque matériau. Toutes les éprouvettes sont imprimées avec un angle de remplissage de $+45^{\circ}/-45^{\circ}$.

III.3.2.1. Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA

Les résultats des essais du PLA vierge avec une épaisseur de couche de 0,1 mm et 0.2mm sont présentés dans la Figure III.19 et les Tableaux (III.7, III.8). En examinant le module d'Young pour une épaisseur de couche fixée à 0,1 mm et pour les différentes températures de buse, nous constatons des variations significatives. Pour la plage donnée de température $T= 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, le module d'Young varie entre 1330,58 MPa pour une vitesse de 100 mm/s et une température de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour atteindre 1471,90 MPa pour une vitesse de 30 mm/s et une température de $205\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cela confirme la sensibilité du module d'Young aux conditions d'impression.



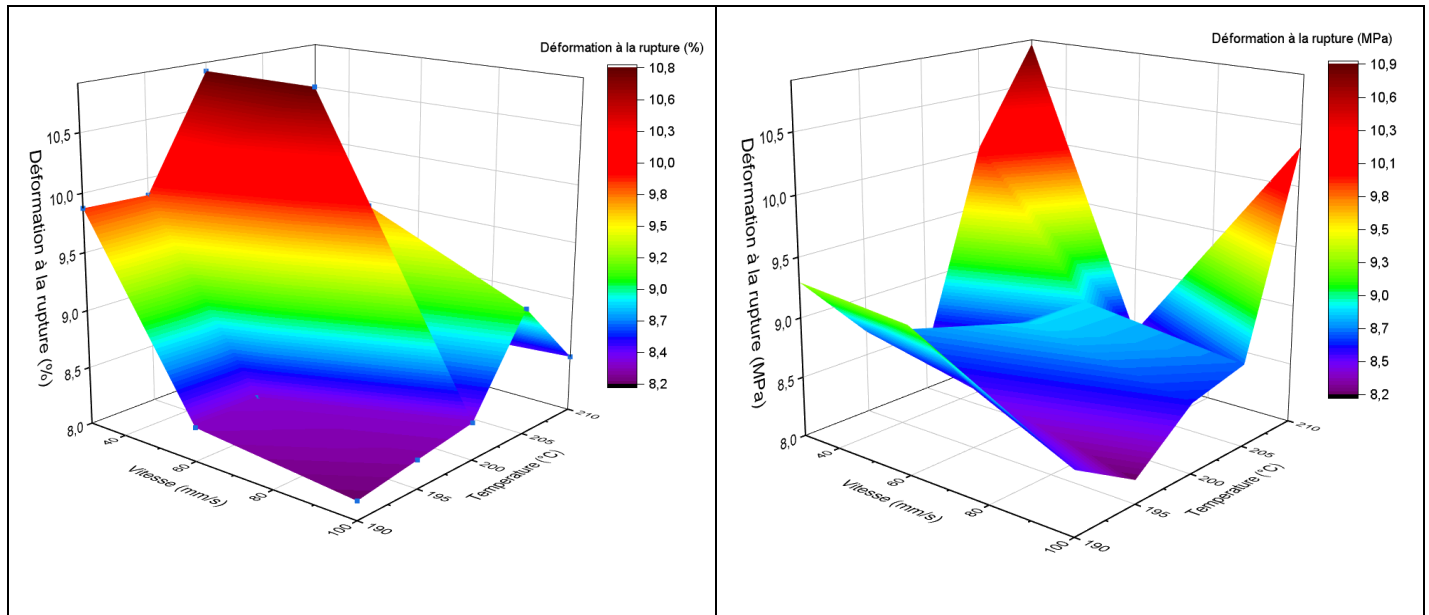


Figure III.19. Propriétés mécaniques du PLA en fonction de la température et de la vitesse d'impression (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).

Tableau III.7. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA (profil 0,1 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	63,84±1,36	1427,26±8,50	64,86±0,32	1408,10±4,22	61,76±0,96	1340,04±17,42
195	63,00±0,81	1434,62±12,09	61,43±0,94	1389,36±11,54	60,40±1,14	1353,34±2,88
200	66,38±0,81	1461,06±11,96	64,08±1,31	1420,44±15,19	60,12±0,15	1330,58±8,50
205	67,90±1,51	1471,90±11,38	65,49±1,17	1463,38±7,70	62,88±0,79	1393,12±11,09
210	65,98±1,67	1447,40±22,15	61,86±0,89	1388,22±12,20	62,05±0,97	1350,36±10,64

Tableau III.8. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA (profil 0,2 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	55,60±2,03	1335,46±23,65	54,62±3,46	1295,02±36,76	51,17±1,75	1166,06±34,52
195	58,15±4,32	1328,76±42,24	51±2,07	1138,72±29,43	46,76±1,20	1046,41±60,71
200	61,47±1,89	1417,28±36,54	56,91±1,53	1335,64±58,34	54,53±1,79	1294,16±51,09
205	64,40±0,62	1432,24±5,26	61,77±0,48	1401,44±9,80	58,98±1,49	1351,72±16,33
210	63,95±0,89	1416,86±12,73	57,29±0,85	1237,08±8,91	56,28±1,25	1328,14±8,44

Avec une épaisseur de 0,2 mm, la valeur minimale du module d'Young de 1046,41 MPa est enregistrée pour la combinaison (195 °C, 100 mm/s), tandis que la valeur maximale de 1432,24 MPa est obtenue pour la combinaison (205 °C, 30 mm/s).

La contrainte maximale à la traction vaut 60,12 MPa pour une épaisseur de 0,1 mm, une température de 200 °C et une vitesse de 100 mm/s. La valeur maximale de 67,90

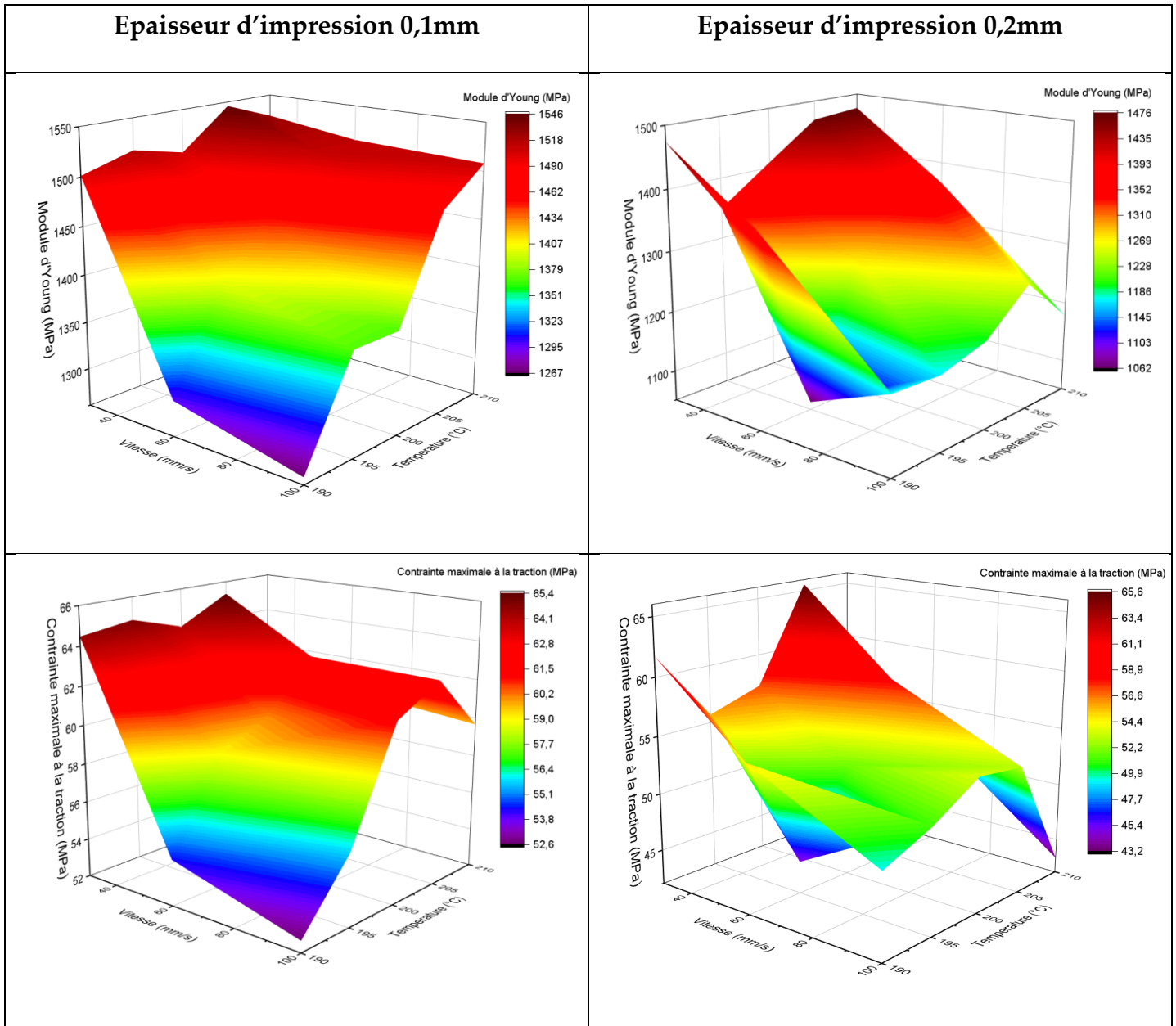
MPa est obtenue pour une température de 205 °C. Cette tendance met en évidence l'influence de la température sur la résistance maximale à la traction, avec une augmentation lorsque la température augmente. Pour l'épaisseur 0,2 mm, la contrainte maximale à la traction présente des variations similaires à celles observées pour une épaisseur de dépôt de 0,1 mm. Le couple de paramètres (205 °C, 30 mm/s) se démarque en affichant une valeur de performance mécanique plus élevée.

La meilleure performance de la déformation à la rupture est observée pour une température de 200 °C pour deux vitesses d'impression 30 et 60 mm/s avec une épaisseur de 0,1 mm. Même remarque pour une température de 210 °C, une vitesse de 30 et 100 mm/s avec une épaisseur de 0,2 mm. Dans ces cas la déformation à la rupture atteint près de 11 %. Cette propriété mécanique est particulièrement importante car elle indique la capacité du matériau à absorber l'énergie avant rupture.

Les résultats mécaniques du PLA vierge avec le profil 0,1 mm et 0,2 mm révèlent l'impact significatif de la température et de la vitesse d'impression sur les propriétés mécaniques du matériau. Si le module d'Young et la contrainte maximale à la traction sont sensibles à la température et la vitesse d'impression deux paramètres, la déformation à la rupture montre des variations plus complexes en fonction de la température.

III.3.2.2. Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA/Huître

L'étude paramétrique pour du matériau biocomposite PLA/Huître suit une méthodologie similaire à celle du PLA vierge (Figure III.20 et Tableau III.9 et III.10). L'effet de la température d'impression est également observé dans les propriétés mécaniques. La remarque majeure est que la résistance du biocomposite est faible lorsqu'il est imprimé à une température de 190 °C et 195 °C. Cela peut être dû à une adhésion insuffisante entre la matrice PLA et les particules d'Huître, ce qui entraîne une dégradation des propriétés mécaniques.



Chapitre III : Analyse des propriétés mécaniques des bio composites

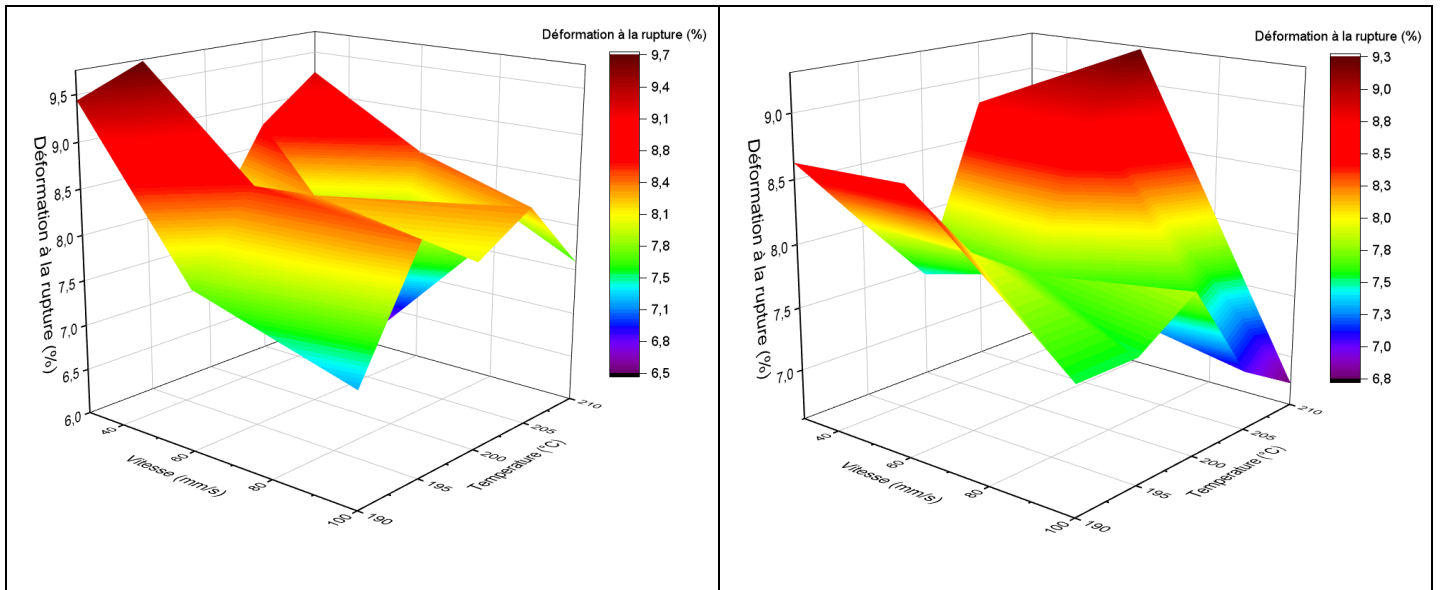


Figure III.20. Propriétés mécaniques du PLA/Huître en fonction de la température et de la vitesse d'impression (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	64,48±3,29	1501,30±38,51	54,39±2,02	1297,22±29,61	52,59±1,67	1267,52±16,99
195	64,83±1,20	1516,72±16,17	59,00±0,36	1401,04±8,70	55,70±4,12	1368,32±66,21
200	64,00±0,29	1504,20±10,11	60,05±0,88	1452,68±13,95	61,26±1,08	1367,54±4,82
205	65,34±0,60	1545,56±7,01	62,66±1,57	1512,48±13,61	62,58±1,09	1472,88±15,58
210	62,62±0,91	1526,26±14,70	60,23±0,97	1512,76±7,11	59,66±0,71	1508,20±6,77

Tableau III.9. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA/Huître (profil 0,1 mm).

Tableau III.10. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et de la température pour le PLA/Huître (profil 0,2 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	61,77±4,28	1474,33±48,73	54,73±1,57	1367,83±53,94	49,28±2,23	1177,23±33,72
195	55,70±4,95	1349,80±75,03	44,78±2,96	1062,44±119,17	51,07±2,92	1171,95±50,69
200	57,19±3,48	1409,30±43,83	51,80±1,69	1277,48±59,75	53,57±1,91	1193,65±42,28
205	65,58±11,05	1467,57±65,60	58,29±2,60	1366,30±48,23	52,96±8,22	1257,57±143,34
210	58,31±3,12	1475,03±37,34	52,28±3,37	1364,27±81,71	43,30±3,80	1178,33±96,36

Le module d'Young du PLA/Huître, augmente avec la température d'impression pour atteindre un maximum aux conditions suivantes : T=210 °C, épaisseur 0,2 mm et T=205 °C avec une épaisseur de 0,1 mm. Au-delà de cette température, les propriétés mécaniques commencent à se dégrader.

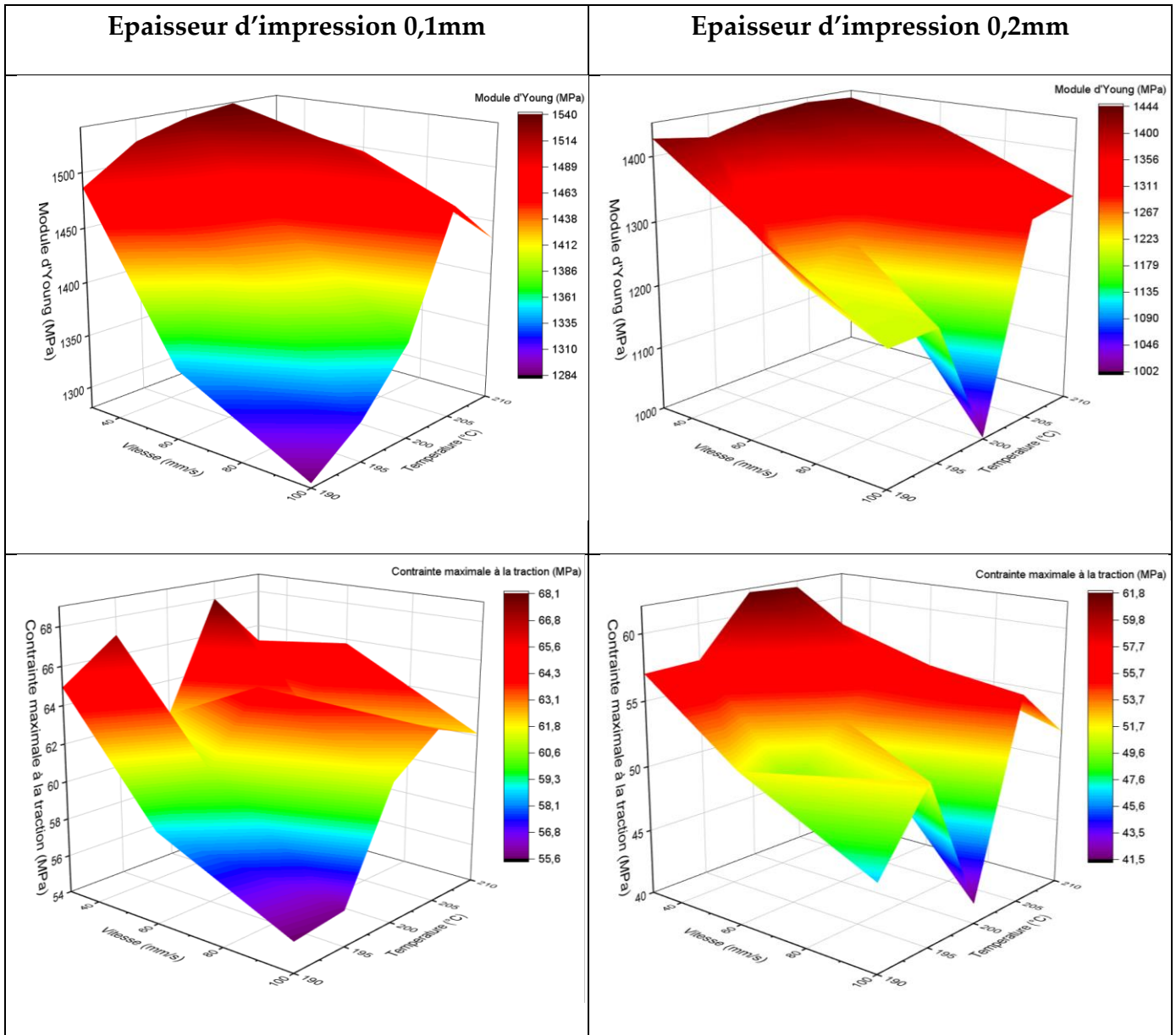
Pour chaque température, les propriétés mécaniques du PLA/Huître diminuent avec l'augmentation de la vitesse d'impression.

Il est constaté que, pour les cinq températures étudiées, la déformation à la rupture est toujours inférieure à celle du PLA vierge imprimé avec la même épaisseur d'impression. Ces valeurs sont dispersées, avec une déformation maximale enregistré pour une température de 195 °C et une vitesse de 30 mm/s. Pour une température de 205 °C et une vitesse de 60 mm/s, la déformation est minimale. Cette dispersion des résultats de la déformation à la rupture peut être attribuée à des différences dans la distribution des particules d'Huître ou à d'autres facteurs liés au processus d'impression (Figure III.20).

Les meilleures performances sont enregistrées pour des températures d'impression plus élevées et des vitesses d'impression plus faibles. Les variations du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction peuvent être attribuées aux interactions complexes entre la matrice PLA et les particules de coquillages d'Huîtres, ainsi qu'aux changements dans la microstructure du matériau.

III.3.2.3. Effet de la température et de la vitesse d'impression sur le PLA/Moule

Pour le biocomposite PLA/Moule la dégradation des propriétés du matériau à des températures de 190 °C et 195 °C est particulièrement prononcée, et cette détérioration s'accroît davantage avec l'augmentation de la vitesse d'impression, en particulier pour le module d'Young et la contrainte maximale à la traction (Figure III.21 et Tableau III.11 et III.12).



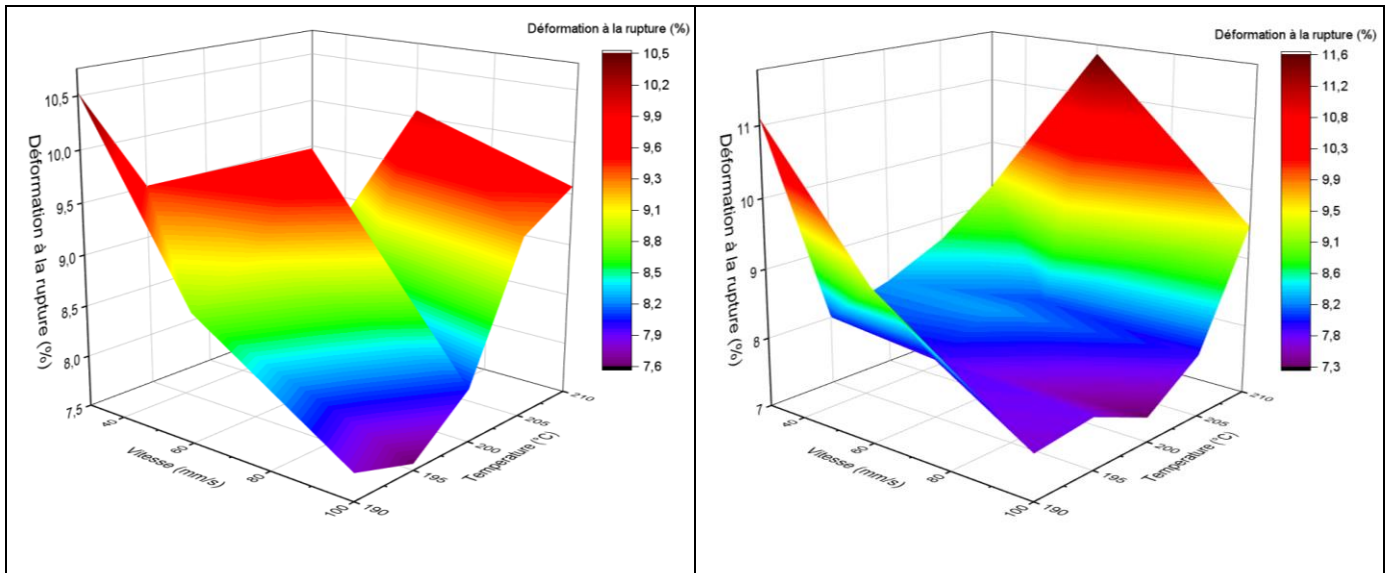


Figure III.21. Propriétés mécaniques du PLA/Moule en fonction de la température et de la vitesse (épaisseur 0,1 et 0,2 mm).

Tableau III.11. Valeurs du module d'Young et de contrainte maximale à la traction en fonction de vitesse et la température pour PLA/Moule (profil 0,2 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	64,92±1,56	1486,38±11,54	58,78±2,18	1344,10±36,86	55,55±0,72	1284,22±18,04
195	67,05±1,07	1518,82±9,91	61,07±0,85	1430,30±3,55	55,84±0,43	1316±5,59
200	62,11±0,94	1532,52±4,48	64,62±0,93	1452,06±7,36	61,26±1,08	1367,54±4,82
205	68,02±1,93	1539,33±24,74	62,96±1,97	1517,43±18,24	63,10±1,39	1475,32±7,42
210	65,12±1,27	1510,98±4,29	65,77±0,34	1496,12±4,16	62,12±1,05	1433,64±10,36

Tableau III.12. Valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale à la traction en fonction de la vitesse et la température pour le PLA/Moule (profil 0,2 mm).

Température °C	V=30mm/s		V=60mm/s		V=100mm/s	
	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)	σ (MPa)	E(MPa)
190	57,03±2,11	1426,5±36,28	51,48±1,72	1325,3±24,98	46,46±1,20	1201,48±47,28
195	57,19±0,80	1413,38±16,37	49,15±2,92	1215,6±84,80	51,94±1,62	1201,62±32,34
200	61,72±0,76	1434,04±25,59	53,16±1,46	1262,14±31,94	41,52±2,29	1002,08±72,05
205	61,50±2,09	1442,30±60,82	56,72±0,74	1365,50±12,45	55,92±1,15	1313,17±22,17
210	57,73±1,24	1437,70±15,92	55,45±0,33	1409,70±5,53	52,12±1,23	1329,23±34,12

La Figure III.21 montre que le biocomposite PLA/Moule imprimé avec l'épaisseur 0,1 mm, son module d'Young augmente de manière significative avec la température d'impression dans la plage de température allant de 190 °C à 205 °C, atteignant une valeur maximale de 1539,33 MPa. Cependant, au-delà de cette plage de température, le module d'Young commence à diminuer à 210 °C. Cette tendance peut être expliquée par

des changements dans la structure moléculaire et les interactions thermiques qui surviennent à des températures plus élevées.

Les résultats indiquent que pour une vitesse d'impression de 30 mm/s, la température optimale de 205 °C, Permet d'obtenir une contrainte maximale à la traction de 68,02 MPa. Lorsque la vitesse d'impression est de 60mm/s, la meilleure valeur de la contrainte à la traction s'élevé à 65,77 MPa enregistrée pour une température de 210 °C. Ces variations démontrent l'interaction complexe entre la température et la vitesse d'impression, où les deux paramètres sont liés (Figure III.21).

Pour les températures de 190 °C et 195 °C, il est observé que la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la vitesse d'impression. En revanche, pour les températures de 200 °C et 210 °C, il semble que la déformation à la rupture augmente lorsque la vitesse d'impression passe de 30 mm/s à 60 mm/s. L'effet de la température sur la déformation à la rupture n'est pas évidemment interprétable, en particulier en raison de la grande dispersion des résultats. Il est possible de supposer qu'une variété de facteurs complexes, tels que les interactions entre les particules de moule et la matrice PLA, ainsi que les propriétés thermiques du matériau, jouent un rôle dans ces variations.

Les résultats des essais de traction du PLA/Moule avec une épaisseur d'impression 0,2 mm montrent que, à une vitesse d'impression de 30 mm/s et à des températures d'impression de 205 °C et 210 °C, les valeurs du module d'Young sont les importantes. En revanche, pour une vitesse d'impression de 100 mm/s, et une la température d'impression de 200 °C la valeur du module d'Young est très faible. Pour une vitesse d'impression de 60 mm/s, et une température de 210 °C, la valeur du module d'Young est maximale, et cette tendance se poursuit également pour une vitesse de 100 mm/s (Figure III.21).

La contrainte maximale à la traction, suit des allures similaires à celles du module d'Young. Les températures d'impression de 205 °C et 200 °C, combinées avec la vitesse d'impression la plus faible, présentent la contrainte maximale à la traction la plus élevée, soit 61 MPa. Pour les vitesses d'impression de 60 mm/s et 100 mm/s, avec une température de 205 °C les valeurs sont maximales. Ces observations sont cohérentes avec les tendances générales observées dans les autres profils d'impression et avec le biocomposite PLA/Huître (Figure III.20 et III.21).

La température d'impression de 210 °C combinée à une vitesse d'impression de 60 mm/s, enregistre la déformation maximale à la rupture soit 12 %. Pour les autres températures, la déformation à la rupture est relativement similaire, indépendamment de la vitesse d'impression.

L'objectif de l'étude a permis de déterminer les meilleures combinaisons de vitesse et de température d'impression afin d'obtenir de bonnes performances mécaniques. Pour les deux épaisseurs d'impression, les résultats montrent généralement des variations similaires. En conclusion de cette étude paramétrique, nous pouvons dire que, de manière générale, les biocomposites chargés de coquillages de mer (Huître ou Moule) réagissent de la même manière que la matrice PLA vierge en termes de propriétés mécaniques.

Plus précisément, nous observons que le module d'Young et la contrainte maximale à la traction augmentent lorsque la température d'impression est élevée et diminuent lorsque la vitesse d'impression augmente. L'explication peut être la suivante : lorsque la vitesse d'impression est élevée, il n'y a pas suffisamment de temps pour que les fils de matériau déposés par la buse s'intègrent correctement dans les différentes couches de l'échantillon. De même, l'augmentation de la température favorise de meilleures performances en permettant une meilleure adhérence entre les couches et une distribution plus homogène des contraintes (Figure III.19, III.20 et III.21).

En conséquence, Il peut être conclu que la meilleure combinaison des paramètres pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques est le binôme (Température=205 °C, Vitesse=30 mm/s) pour les trois matériaux, indépendamment du profil d'impression utilisé. Ces conditions semblent favoriser une adhérence optimale entre les couches, ce qui conduit à des performances mécaniques améliorées.

III.3.2.4. Effet de l'épaisseur de couche

L'influence de ce paramètre est évaluée en fixant le binôme vitesse de dépôt et température de sortie du filament à (V=30 mm/s et T=205 °C) en fixant deux épaisseurs de dépôt.

Le profil d'impression 0.2mm, utilise 9 couches pour fabriquer une éprouvette et le temps d'impression nécessite environ 59 minutes. Cette configuration permet de créer des échantillons dans un délai relativement court tout en maintenant les conditions de vitesse et de température constantes. Le profil d'impression 0.1mm, utilise 17 couches par éprouvette, ce qui nécessite un temps d'impression plus conséquent, soit environ 2

heures et 17 minutes. Cette configuration à un plus grand nombre de couches, influence les interactions entre couches et les propriétés mécaniques finales. En fixant le profil de vitesse et de température tout en variant le nombre de couches et le temps d'impression, nous avons pu analyser de manière plus fine l'effet spécifique du profil d'impression sur les propriétés mécaniques des matériaux biocomposites.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet du profil d'impression en comparant les trois types de matériaux : PLA, PLA/Huître et PLA/Moule. Le profil d'impression 0,1 mm présente les meilleurs modules de rigidité pour les trois types de matériaux (voir Figure III.22). Ce choix permet d'obtenir des valeurs de module très élevées pour les biocomposites PLA/Huître et PLA/Moule par rapport au PLA pur.

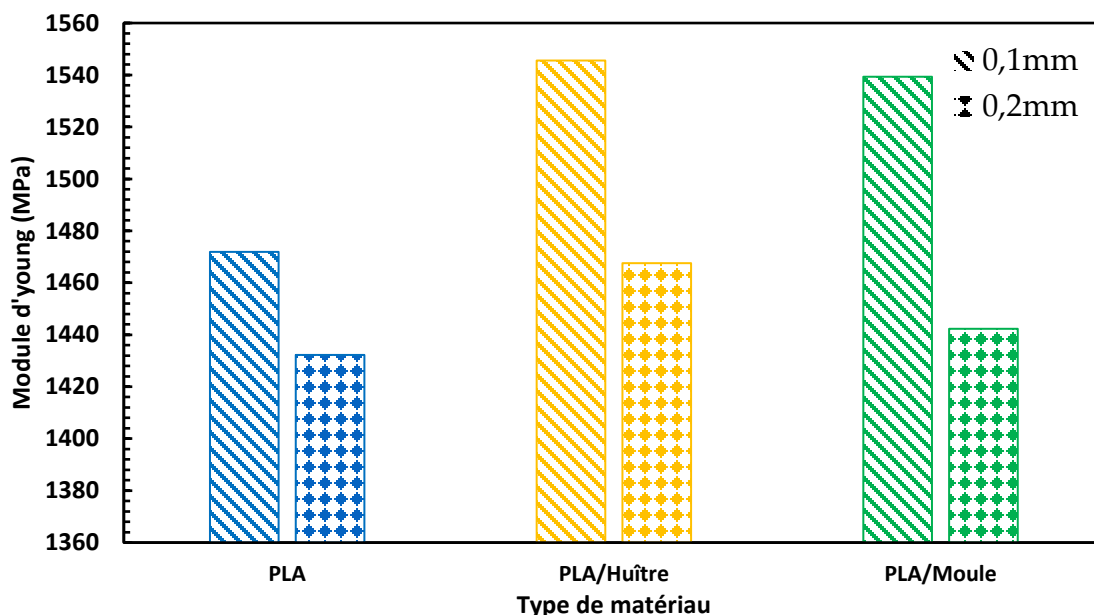


Figure III.22. Module d'young pour les deux profils d'impression 0,1 et 0,2 mm et pour chaque matériaux PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.

Le profil d'impression d'épaisseur 0,1 mm favorise une meilleure adhérence entre les couches du matériau et les particules de coquillages d'Huîtres ou de Moules, conduisant ainsi à une augmentation significative de la rigidité globale. En d'autres termes, ce profil permet aux particules de se mélanger plus efficacement avec la matrice PLA, créant ainsi une structure plus robuste.

En comparant les trois matériaux, il est également important de noter que le biocomposite PLA/Huître et PLA/Moule présentent des améliorations plus marquées dans les propriétés de rigidité par rapport au PLA vierge sous l'effet du profil d'impression 0.1mm. Ces observations indiquent que l'ajout de particules de coquillages

d'Huîtres ou de Moules renforce les propriétés mécaniques du matériau PLA vierge lorsqu'il est imprimé avec ce profil spécifique.

Pour la contrainte maximale à la traction, des tendances similaires entre le PLA pur et le PLA/Moule sont observées en réponse aux deux profils d'impression (Figure III.23). Des valeurs améliorées sont constatées pour les deux matériaux avec le profil d'impression 0,1 mm par rapport au profil 0,2 mm. Cela indique que, dans ces deux cas, le profil d'épaisseur 0,1 mm favorise de meilleures performances en termes de résistance à la traction.

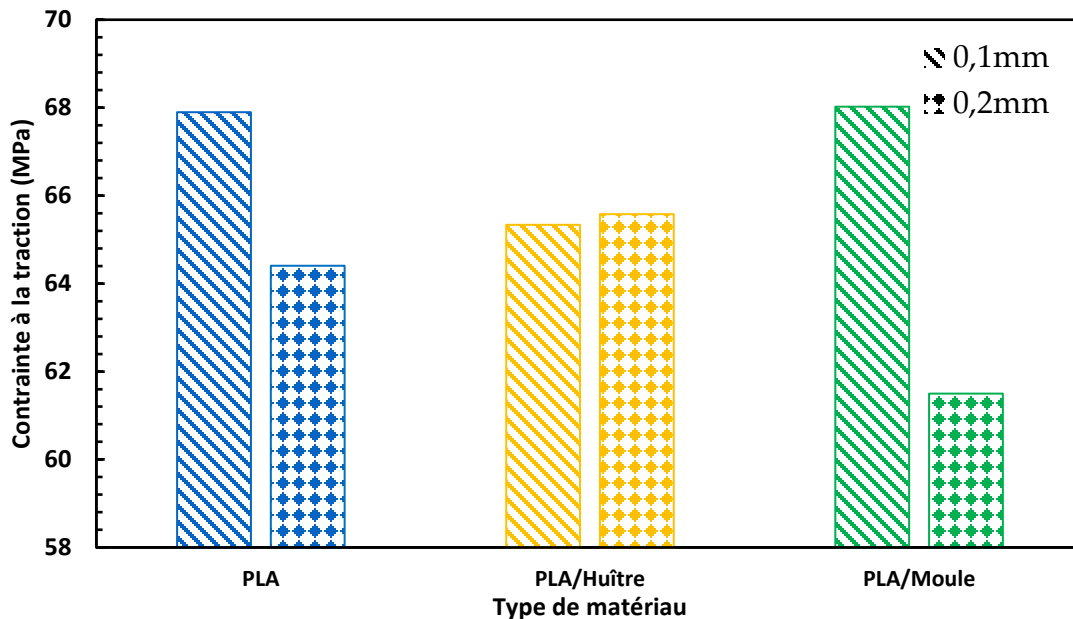


Figure III.23. Contrainte maximale à la traction pour les deux profils d'impression 0,1 mm et 0.2mm et pour chaque matériau PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.

Le PLA/Huître n'a pas montré de changement significatif au niveau de la contrainte maximale à la traction entre les deux épaisseurs d'impression. Les valeurs de contrainte maximale sont restées presque identiques pour les deux épaisseurs.

Cette différence de performance entre le PLA/Huître et les autres matériaux peut être expliquée par les interactions spécifiques entre les particules de coquillages d'Huîtres, la matrice PLA et les conditions d'impression. Il est probable que les coquillages d'Huîtres ont une influence différente sur la résistance à la traction par rapport aux coquillages de Moules ou au PLA pur.

La déformation à la rupture pour le PLA pur présente généralement un pourcentage plus élevé par rapport au PLA chargé, en raison de sa ductilité inhérente. Cela signifie que le PLA a une capacité supérieure à s'étirer avant de se rompre, ce qui contribue à

des valeurs de déformation plus élevées. L'effet des profils d'impression n'a pas eu une grande influence sur les valeurs de la déformation à la rupture, tant pour le PLA vierge que pour le PLA chargé (Figure III.24). Cela peut s'expliquer par le fait que la déformation à la rupture dépend de plusieurs facteurs, tels que la ductilité du matériau, la distribution des particules de renforcement et les interactions entre les couches. Bien que les profils d'impression puissent influencer la structure et la cohésion du matériau, il se peut que ces facteurs ont un impact moins significatif sur la capacité de la déformation du matériau.

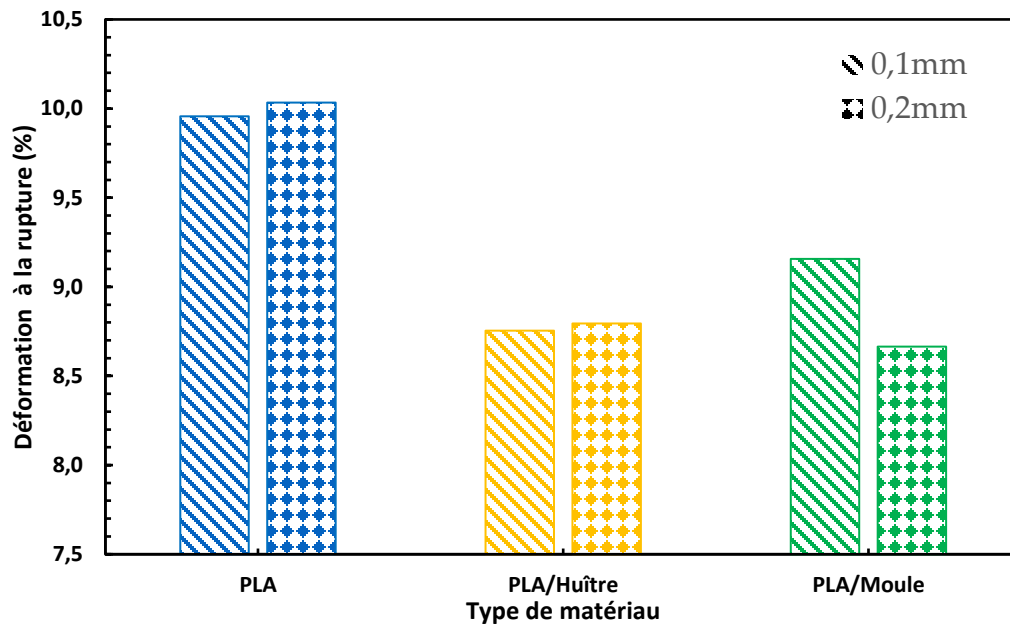


Figure III.24. Allongement à la rupture pour les deux profils d'impression 0,1 et 0,2 mm et pour chaque matériau PLA, PLA/Huître et PLA/Moule.

Les propriétés de la déformation à la rupture semblent être moins sensibles aux variations des profils d'impression. Cela indique que, bien que les profils d'impression puissent avoir un impact sur d'autres propriétés mécaniques telles que le module d'Young et la contrainte maximale à la traction, ils semblent avoir moins d'effet sur la déformation à la rupture pour les matériaux étudiés.

III.3.2.5. Analyse de la variance

Cette partie met en œuvre un plan de facteurs complexes, accompagné d'une analyse de la variance (ANOVA, ANALYSIS OF VARIANCE) pour évaluer de manière systématique l'impact des variations des paramètres d'impression sur les propriétés mécaniques des matériaux. Le plan de facteurs a été conçu de manière à ce que chaque combinaison

possible des niveaux de facteurs soit testée. Cela signifie que chaque matériau (PLA pur, PLA chargé de particules de coquillages de Moules, PLA chargé de coquillages d'Huîtres) a été soumis à plusieurs essais, générant ainsi une base de données complète pour l'analyse (explications données dans la partie précédente).

Les trois facteurs principaux sont : la vitesse et la température d'impression et l'épaisseur de couche. Une plage d'utilisation est fournie pour chacun de ces 3 facteurs, permettant ainsi l'exploration d'un large éventail de conditions d'impression.

Les données ont été collectées pour chaque combinaison de niveaux de facteurs, et des mesures du module d'Young, de la contrainte maximale à la traction et de la déformation à la rupture sont prises pour les trois matériaux. L'ANOVA à un facteur a été réalisé pour chaque propriété mécanique et matériau, permettant d'évaluer l'impact de chaque paramètre sur les propriétés mécaniques. Par exemple, comment la vitesse d'impression affecte-t-elle la contrainte maximale à la traction à différentes températures d'impression et épaisseurs de couche ? Cette analyse des interactions peut aider à comprendre les relations complexes entre les paramètres.

Après avoir mené l'étude paramétrique et obtenu les résultats des essais de traction, nous avons entrepris la réalisation d'un plan d'effet de facteurs sur le PLA vierge, PLA/Huître et PLA/Moule en utilisant le logiciel d'analyse statistique XLSTAT (add-on installé sous EXCELL/Microsoft). L'objectif du plan d'effet de facteurs est d'identifier les facteurs qui influencent le plus les propriétés mécaniques des biocomposites et de déterminer les combinaisons de niveaux de facteurs optimaux pour améliorer ces propriétés.

L'analyse de variance (ANOVA) consiste effectivement à formuler une hypothèse nulle (H_0) et à vérifier si cette hypothèse est statistiquement plausible ou non.

Dans notre cas l'hypothèse nulle testée est H_0 : Les paramètres d'impression n'ont pas d'influence significative sur les résultats mécaniques.

Cela signifie que nous supposons que les moyennes des résultats mécaniques sont égales pour toutes les combinaisons de niveaux de température, de vitesse et d'épaisseur. En d'autres termes, les facteurs d'impression n'ont pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques mesurées.

L'analyse de variance pour le module d'Young du PLA vierge, PLA/Huître et PLA/Moule est présentée respectivement dans les Tableaux III.13, III.14 et III.15.

Tableau III.13. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA vierge.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F	Codes de signification des p-valeurs
Modèle	7	225067,094	32152,442	10,514	<0,0001	***
Erreur	22	67277,203	3058,055			
Total corrigé	29	292344,297				

Codes de signification : $0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ^\circ < 1$

Tableau III.14. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA/Huître.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F	Codes de signification des p-valeurs
Modèle	7	391427.297	55918.185	11.609	<0.0001	***
Erreur	22	105969.116	4816.778			
Total corrigé	29	497396.413				

Tableau III.15. Analyse de la variance du module d'Young pour le PLA/Moule.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F	Codes de signification des p-valeurs
Modèle	7	352596,278	50370,897	13,465	<0,0001	***
Erreur	22	82296,491	3740,750			
Total corrigé	29	434892,769				

En examinant les valeurs clefs dans les Tableaux d'ANOVA, une statistique F de 10,514 est observée pour le PLA vierge, de 11,609 pour le PLA/Huître et de 13,465 pour le PLA/Moule, avec une p-valeur inférieure à 0,0001. Ces chiffres indiquent de manière évidente que les paramètres d'impression ont une influence significative sur les caractéristiques mécaniques mesurées. Les variations des résultats expérimentaux ne sont pas dues au hasard, mais sont résultat direct de l'ajustement des paramètres d'impression. Ces paramètres d'impression peuvent alors être optimisés pour maximiser les performances mécaniques. L'analyse de variance a clairement rejeté l'hypothèse nulle.

En utilisant le modèle statistique obtenu par le plan d'effet de facteur, cinq solutions d'optimisation pour les trois paramètres d'impression sont identifiées. Les résultats sont présentés dans les Tableaux [III.16-III.18].

Tableau III.16. Optimisation des réponses pour le PLA vierge.

	Température (°C)	Vitesse (mm/s)	Epaisseur (mm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale à la traction (MPa)	La déformation à la rupture (%)	Désirabilité
Solution1	205	30	0,1	1534,588	69,743	9,987	0,878
Solution2	200	30	0,1	1498,918	67,137	9,889	0,852
Solution3	210	30	0,1	1476,965	67,407	9,762	0,834
Solution4	205	30	0,2	1428,264	63,016	9,891	0,762
Solution5	205	60	0,1	1469,101	66,893	9,302	0,737

Tableau III.17. Optimisation des réponses pour le PLA/Huître.

	Température (°C)	Vitesse (mm/s)	Epaisseur (mm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale à la traction (MPa)	La déformation à la rupture (%)	Désirabilité
Solution1	210	30	0,1	1598,278	64,005	8,812	0,873
Solution2	205	30	0,1	1607,861	69,174	8,619	0,869
Solution3	190	30	0,1	1518,375	64,147	8,769	0,853
Solution4	195	30	0,1	1482,513	63,120	8,964	0,839
Solution5	200	30	0,1	1538,276	65,920	8,403	0,834

Tableau III.18. Optimisation des réponses pour le PLA/Moule.

	Température (°C)	Vitesse (mm/s)	Epaisseur (mm)	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale à la traction (MPa)	La déformation à la rupture (%)	Désirabilité
Solution1	210	30	0,1	1591,774	68,020	10,116	0,865
Solution2	210	60	0,1	1499,405	63,696	10,144	0,798
Solution3	190	30	0,1	1500,209	64,006	9,572	0,743
Solution4	205	30	0,1	1597,720	69,671	9,016	0,731
Solution5	210	30	0,2	1463,440	59,406	9,852	0,698

Les Tableaux III.16, III.17 et III.18 contiennent les cinq solutions d'optimisation pour les paramètres d'impression et pour chaque matériau étudié. Chacune de ces solutions correspond à un ensemble spécifique de niveaux de température, de vitesse et d'épaisseur qui ont été identifiés comme optimaux en fonction des résultats de l'ANOVA et de critères de désirabilité. Selon le modèle statistique, en utilisant l'une de ces cinq solutions d'optimisation dans le processus d'impression 3D, on peut anticiper une amélioration des propriétés mécaniques. Les solutions sont classées en fonction de leur désirabilité, ce qui signifie que celles qui se trouvent en haut du Tableau sont généralement considérées comme les plus souhaitables (en termes de performances ou de qualité).

Une fois que le modèle est ajusté aux données expérimentales, la méthode peut être utilisée pour prédire les valeurs de la variable de réponse en fonction des niveaux des facteurs, ce qui peut être utile pour l'optimisation du processus.

L'équation du modèle pour les trois résultats « module d'Young, contrainte maximale à la traction et déformation à la rupture » peut être mis sous la forme :

$$Y = cst + a_{T_i} \times T_i + b_{V_j} \times V_j + C_{e_k} \times e_k$$

Les différents coefficients d'équation pour chaque résultat sont présentés dans l'annexe 4.

L'analyse de modèle statistique de plan d'effet de facteur permet de tracer des courbes en comparant le module d'Young réel mesuré lors des essais expérimentaux au module d'Young prédit par le modèle. De manière similaire, nous avons réalisé des courbes pour la contrainte maximale à la traction et à la déformation en fonction de leurs valeurs prédites (Figure III.25-III.27).

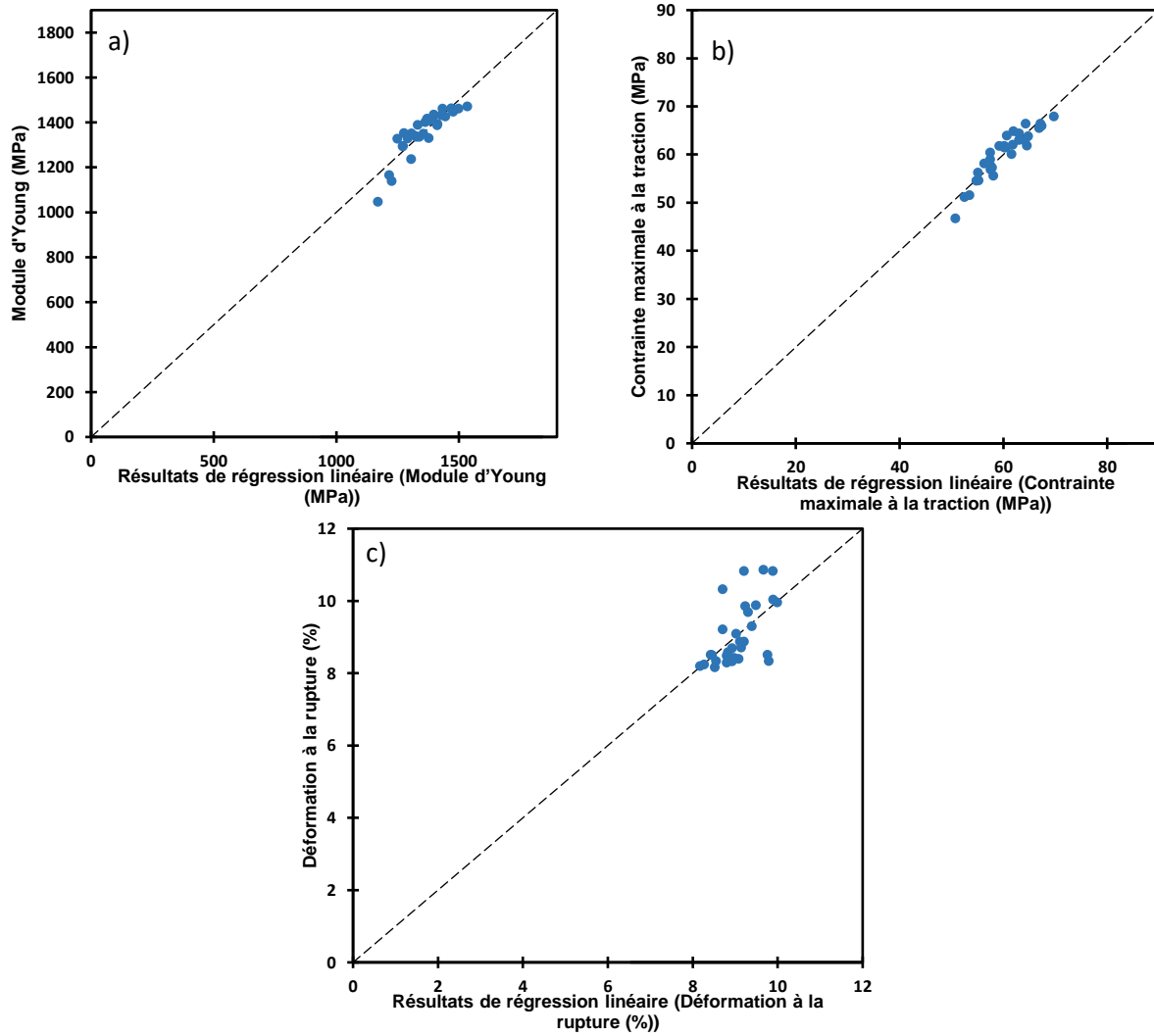


Figure III.25. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

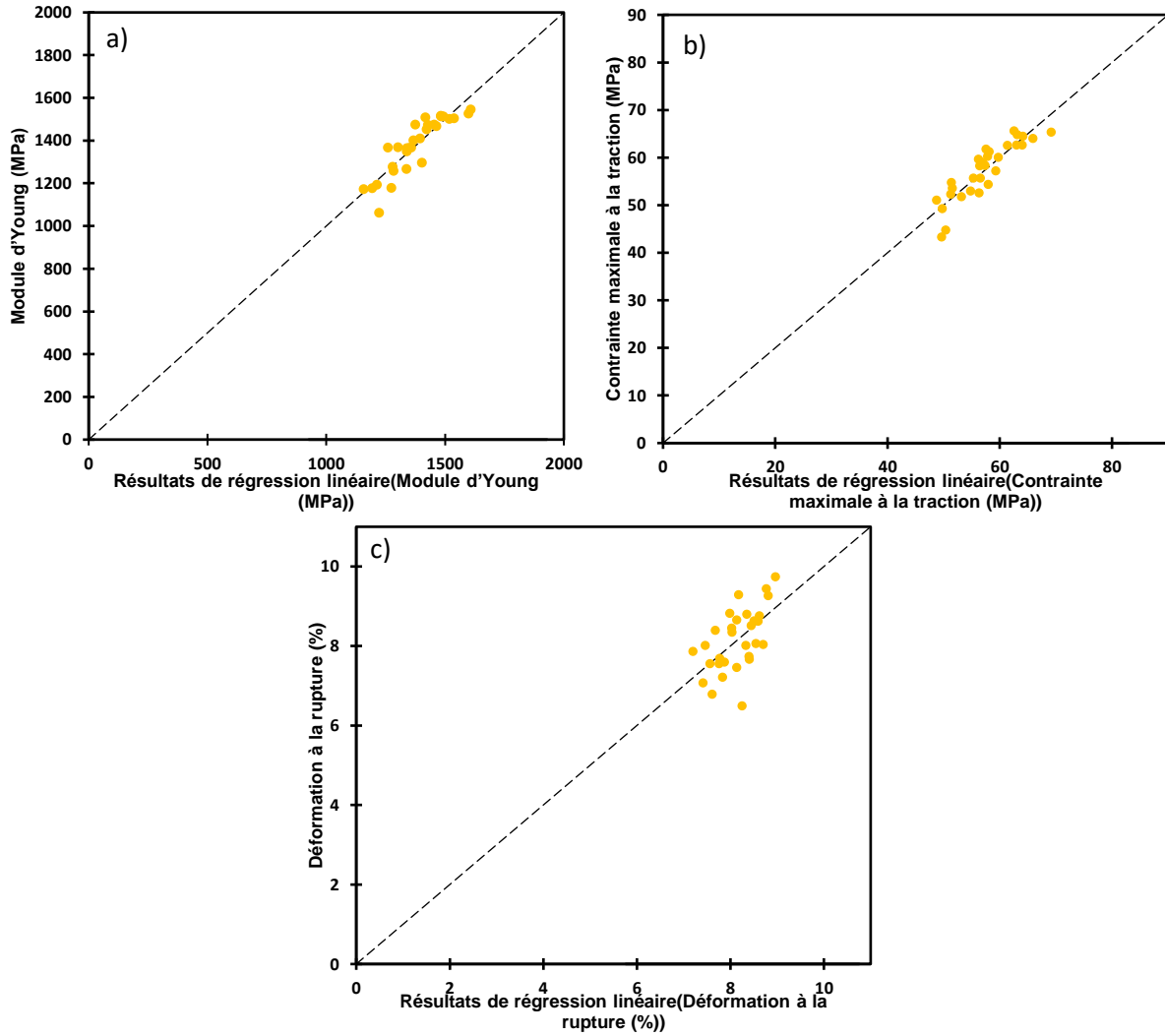


Figure III.26. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA/Huître a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

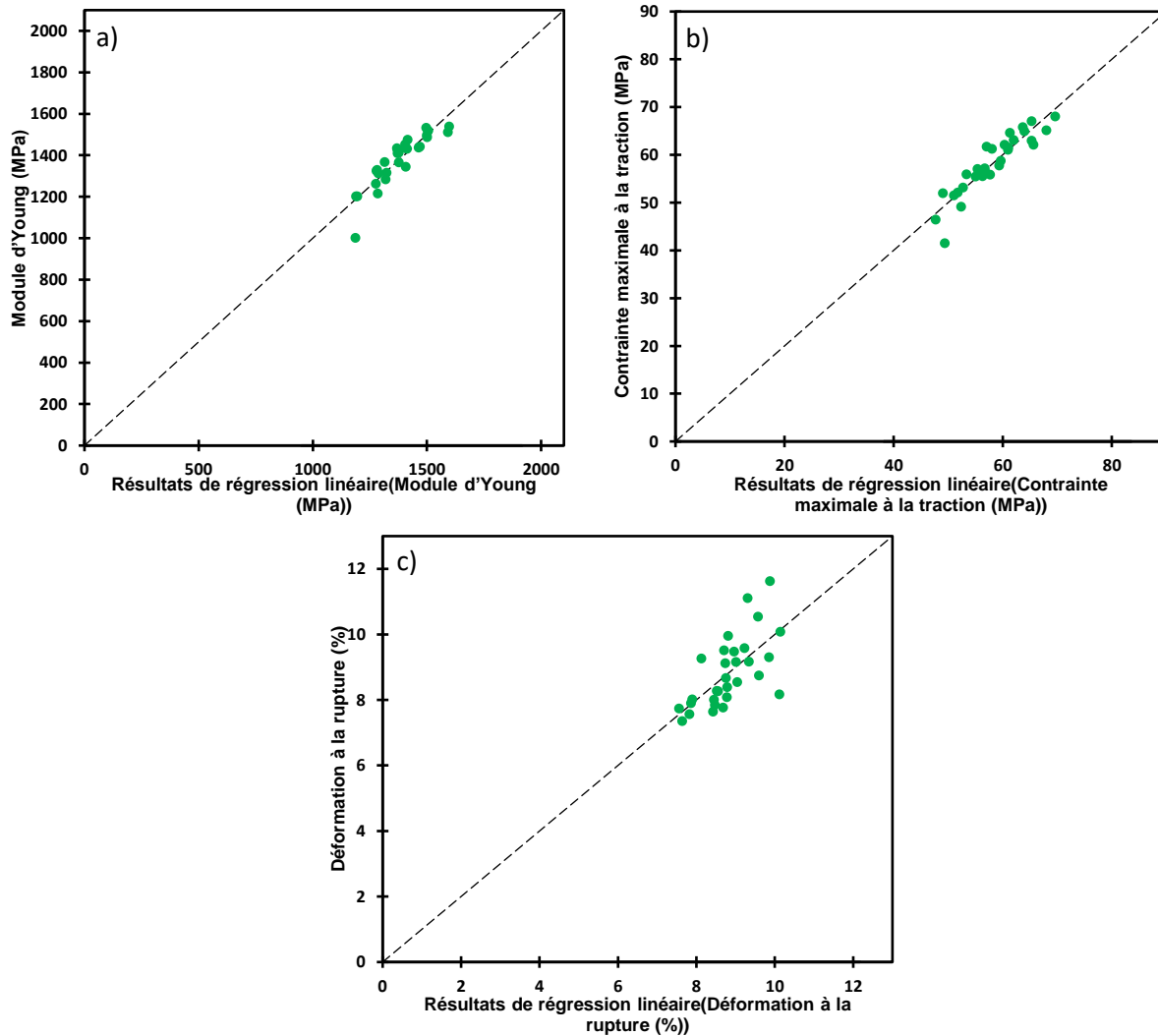


Figure III.27. Comparaison entre les résultats réels et les résultats prédits pour le PLA/Moule a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

Il peut être remarqué que les valeurs du module d'Young réel enregistrées lors des essais expérimentaux se rapprochent d'une droite linéaire en fonction du module d'Young prédit. Cela indique que le modèle statistique est capable de reproduire de manière fiable les variations du module d'Young en fonction des paramètres d'impression. L'équation linéaire suggère que les paramètres d'impression ont un effet proportionnel sur le module d'Young. En d'autres termes, chaque variation dans les paramètres d'impression correspond à une variation prévisible et proportionnelle dans le module d'Young. Cela renforce la validité et la capacité prédictive de modèle.

La courbe de contrainte maximale à la traction en fonction de la contrainte maximale à la traction prédite montre une forte correspondance avec la réalité, tout comme la courbe du module d'Young. L'alignement proche de la droite linéaire suggère que les

paramètres d'impression ont un effet proportionnel et prévisible sur cette propriété mécanique. Cependant, il est tout aussi important de noter que le modèle a rencontré des défis dans la prédiction de la déformation à la rupture. La dispersion des valeurs réelles en fonction des variations des paramètres d'impression peut rendre cette propriété mécanique moins prévisible. Le fait que les points sur la courbe soient légèrement éloignés de la droite linéaire suggère que la relation entre les paramètres d'impression et la déformation à la rupture est plus complexe et moins linéaire.

Les diagrammes de Pareto sont présentés dans les Figures III.28-III.30 et sont utilisés dans la gestion de la qualité et l'analyse des données pour identifier les principales sources de variation parmi les facteurs (vitesse, température et épaisseur) dans le processus.

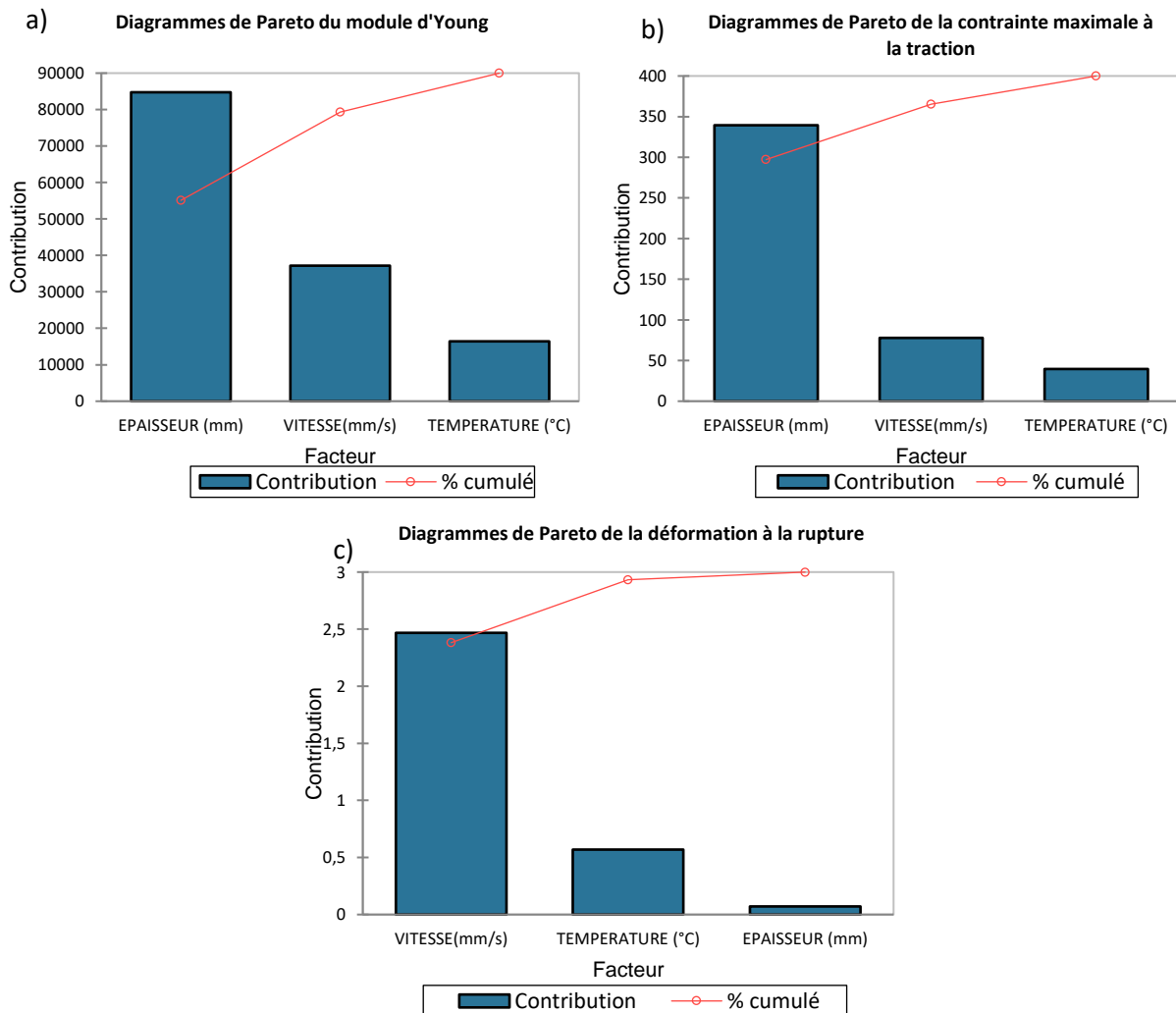


Figure III.28. Diagrammes de Pareto pour le PLA vierge a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

Chapitre III : Analyse des propriétés mécaniques des bio composites

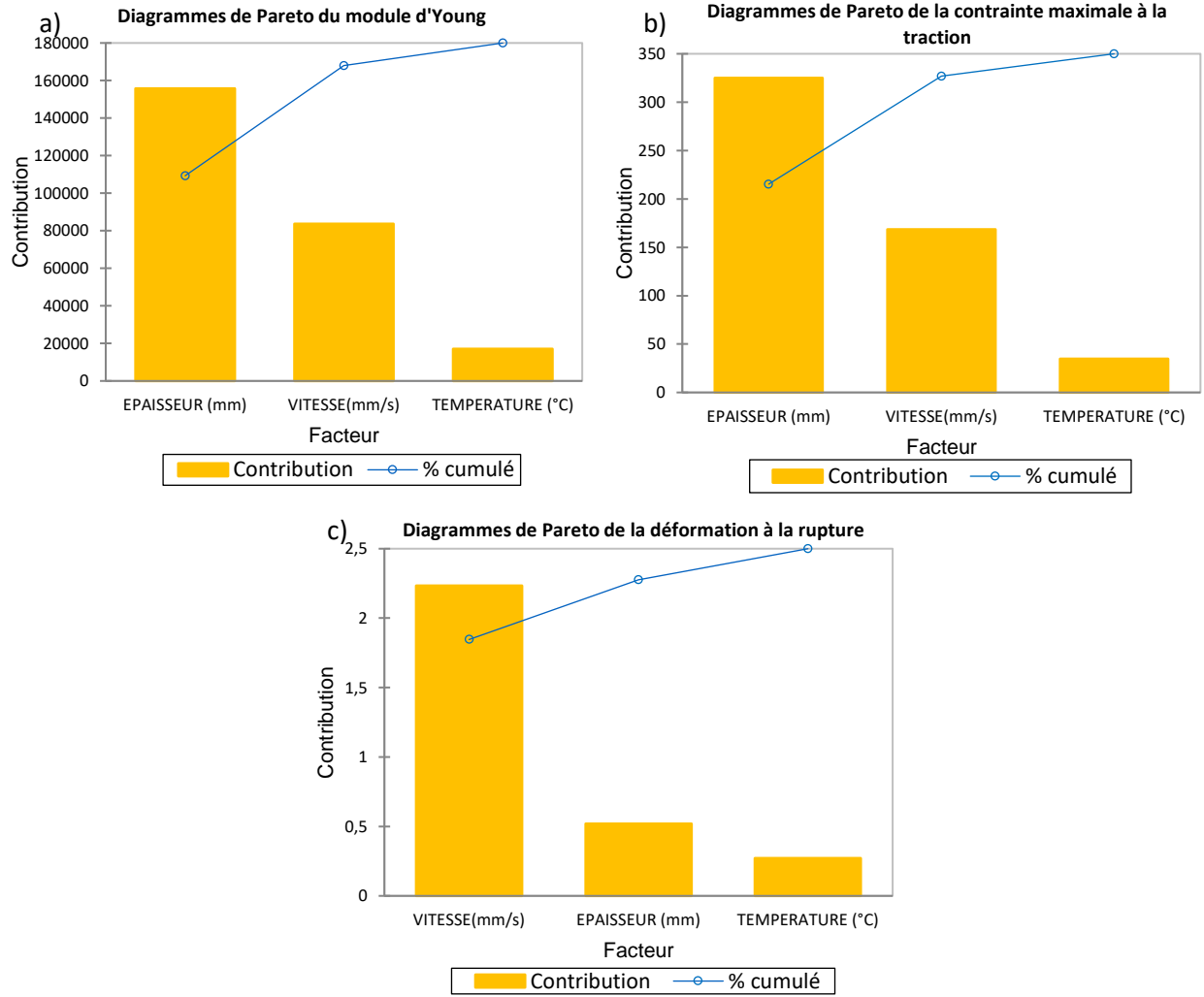


Figure III.29. Diagrammes de Pareto pour le PLA/Huître a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

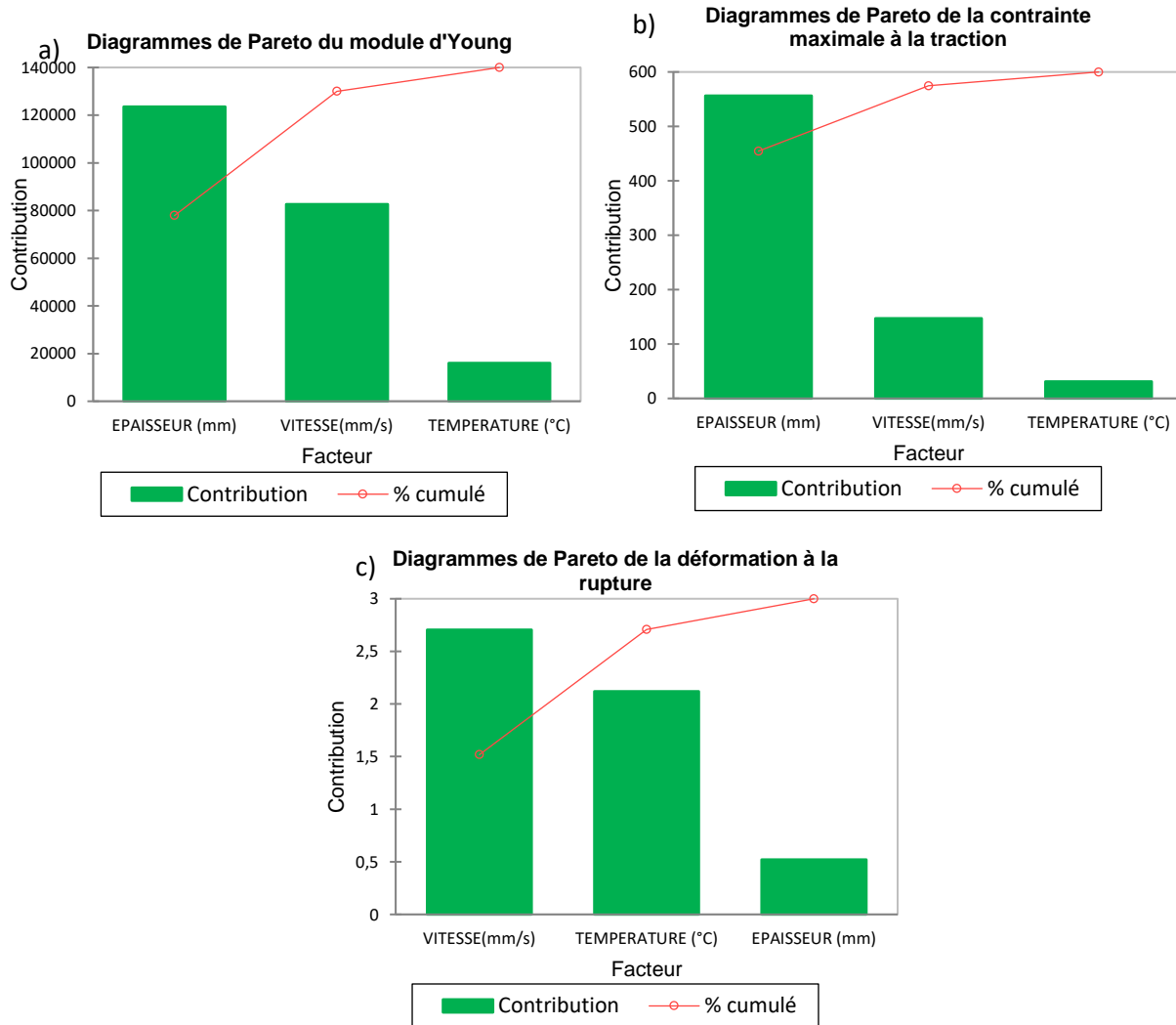


Figure III.30. Diagrammes de Pareto pour le PLA /Moule a) Module d'Young b) Contrainte maximale à la traction c) Déformation à la rupture.

L'analyse de Pareto réalisée pour le PLA vierge, le PLA/Huître et le PLA/Moule montre des conclusions similaires pour ces trois matériaux. En effet, elle révèle que la vitesse d'impression est le facteur qui contribue de manière prépondérante à la déformation à la rupture. L'épaisseur de couche est le facteur déterminant pour ce qui concerne la variation de module d'Young et la contrainte maximale à la traction. Cependant, il est important de noter que la température d'impression présente une influence relativement faible sur les propriétés mécaniques examinées.

III.4. Effet de la fraction massique

Après avoir mené une étude paramétrique, nous avons sélectionné un trinôme de paramètres d'impression pour fabriquer nos éprouvettes haltères, à savoir un profil d'impression de 0,1 mm, une température d'impression de 205 °C et une vitesse d'impression de 30 mm/s avec un angle de remplissage +45°/-45°. Ces paramètres ont été choisis en raison des performances mécaniques optimales sur éprouvettes imprimées révélées lors de l'étude précédente.

Cette partie vise à analyser l'effet de l'ajout de coquillages d'Huîtres dans différentes proportions au sein de la matrice PLA. Quatre fractions massiques ont été choisies : 5 %, 10 %, 15 % et 20 %. L'objectif est de comprendre comment l'incorporation de ces charges affecte les propriétés mécaniques des biocomposites obtenus. En fabriquant ces biocomposites à l'aide du trinôme de paramètres d'impression 3D, nous réalisons des éprouvettes avec différentes proportions de particules de coquillages d'Huîtres. Ensuite, les propriétés mécaniques de chaque biocomposite sont comparées afin d'obtenir un aperçu de l'impact de cette fraction massique (Figure III.31) sur les paramètres clés tels que le module d'Young, la contrainte maximale à la traction et la déformation à la rupture.

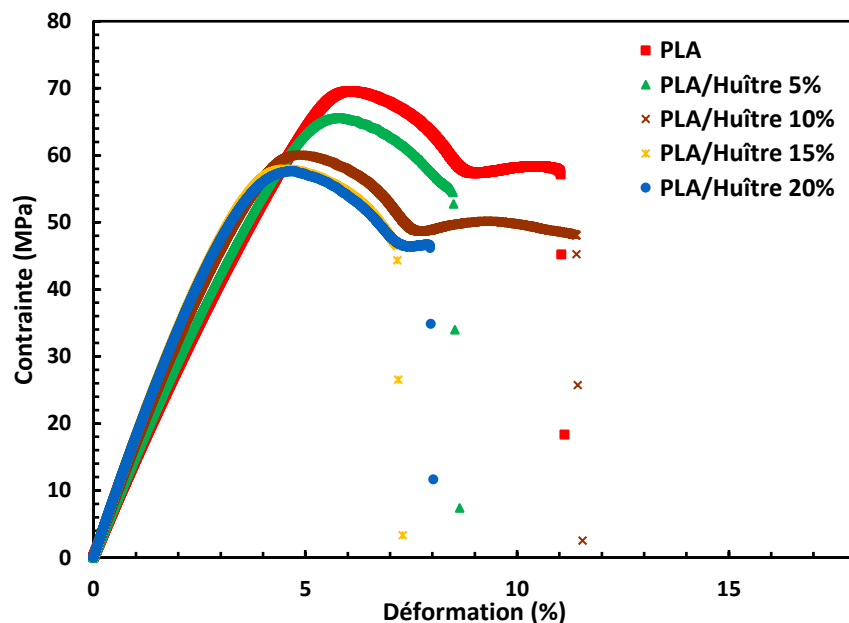


Figure III.31. Allure de la courbe contrainte déformation pour chaque fraction PLA/Huître.

La Figure III.32 présente l'évolution du module d'Young en fonction de la fraction massique de coquillages d'huîtres ajouté au PLA. Une tendance claire se dégage de cette représentation graphique, mettant en évidence l'impact de la proportion de charge sur la rigidité du matériau.

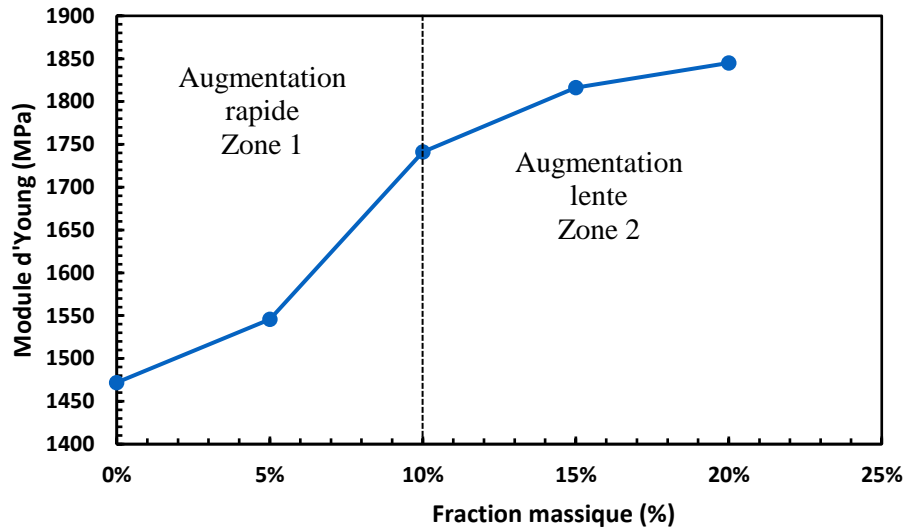


Figure III.32. Effet de fraction massique d'Huître sur le module d'Young du biocomposite.

En observant des données, nous pouvons constater que le module d'Young augmente de manière progressive à mesure que la fraction massique de coquillages d'huîtres augmente. Ce comportement est particulièrement notable lors du passage de 0 % à 5 % de fraction massique, où nous constatons une augmentation d'environ 5 % du module d'Young. Une évolution similaire se produit lors de l'augmentation de la fraction massique à 10 %, avec une augmentation de rigidité de l'ordre de 18 %. Cette progression est la plus marquée parmi toutes les fractions, indiquant que l'ajout de 10 % de coquillages d'huîtres conduit à une amélioration significative du module d'Young par rapport au PLA pur. Pour une fraction massique de 15 %, l'effet sur le module d'Young devient encore plus prononcé, avec une augmentation de l'ordre de 23 % par rapport au PLA pur. Cette tendance se poursuit pour une fraction massique de 20 %, où la valeur du module d'Young augmente de 25 %.

L'incorporation de particules de coquillages d'huîtres dans le PLA renforce le matériau biocomposite en augmentant sa rigidité globale. À mesure que la fraction massique de charges augmente, la présence de ces particules rigides renforce le matériau et crée une structure plus résistante et moins sujette à la déformation. Les charges ajoutées agissent

comme des renforts mécaniques, résistant à la déformation et répartissant les contraintes de manière plus homogène au travers du matériau.

Il est constaté que l'augmentation du module d'Young n'est pas continue à mesure que la fraction massique de la charge augmente. Elle se produit rapidement pour les fractions de 5 % et 10 % (Zone 1 Figure III.32). En revanche, au-delà d'une certaine charge, à partir de 15 %, le gradient de progression est plus faible (Zone 2 III.32).

L'observation de l'évolution de la contrainte maximale à la traction en fonction de l'augmentation de la charge de particules de coquillages d'Huîtres dans le PLA révèle une tendance inversement proportionnelle (Figure III.33). Si la fraction massique de coquillages d'Huîtres augmente, la contrainte maximale à la traction diminue. Cette diminution peut s'expliquer par plusieurs facteurs. L'ajout de particules de coquillages d'Huîtres peut entraîner une certaine discontinuité ou des interfaces moins cohésives entre la matrice PLA et les charges. Ces interfaces peuvent créer des zones de faiblesse dans le matériau biocomposite, et donc réduire sa résistance à la traction.

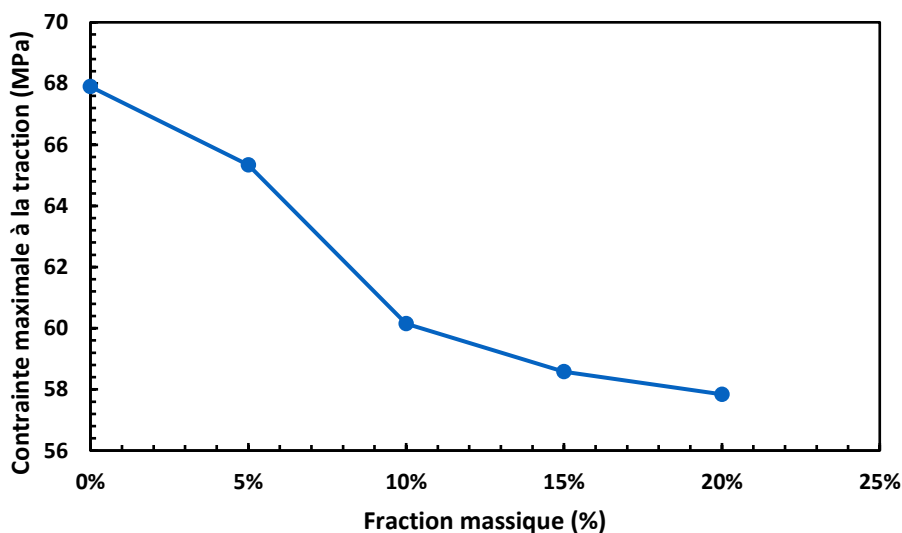


Figure III.33. Effet de la fraction massique de particules d'Huître sur la contrainte maximale à la traction.

L'introduction de particules de coquillages d'Huîtres peut également influencer la distribution des contraintes dans le matériau. Des variations de rigidité entre la matrice PLA et les charges peuvent conduire à des concentrations de contraintes. Cela peut potentiellement conduire à une rupture précoce du matériau biocomposite. L'analyse de la déformation à la rupture en fonction de l'ajout de particules de coquillages d'Huîtres dans le PLA met en évidence une tendance générale de diminution de cette propriété

mécanique avec l'augmentation de la fraction massique de la charge (Figure III.34). Cela suggère que l'incorporation de particules de coquillages d'Huîtres a un effet sur la capacité du matériau à subir une déformation avant la rupture. Cependant, un résultat intéressant et quelque peu inattendu est observé pour la fraction massique de 10 %.

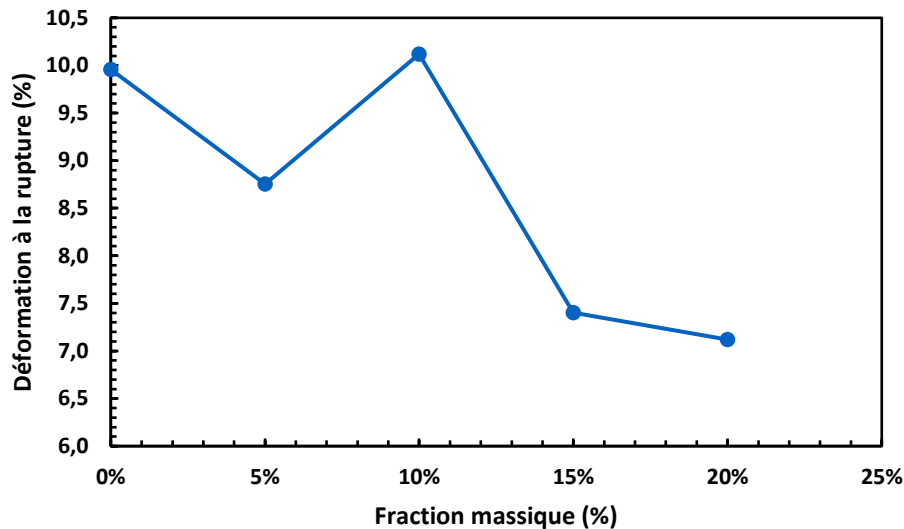


Figure III.34. Effet de la fraction massique d'Huître sur la déformation à la rupture.

Pour comprendre ce phénomène, il est nécessaire d'examiner les mécanismes mis en œuvre au sein du matériau biocomposite. L'ajout de coquillages d'Huîtres peut introduire des points d'ancrage ou des sites de dispersion irrégulière dans la matrice. A des niveaux élevés de fraction massique, ces sites peuvent favoriser des concentrations des contraintes, et contribuer à la diminution générale de la déformation à la rupture.

Pour fraction massique de 10 %, un effet différent est observé. Il est possible que cette concentration spécifique de particules de coquillages d'Huîtres introduise des modifications bénéfiques dans la structure du matériau biocomposite. Ces modifications peuvent potentiellement renforcer les interactions matrice-charge, améliorant ainsi la résistance du matériau à la déformation et à la rupture.

Une autre explication peut être liée à la morphologie particulière formée pour cette fraction massique de 10 %. Il est possible que la répartition des particules de coquillages d'Huîtres à 10 % crée une structure qui contribue à une meilleure absorption de l'énergie pendant la déformation. Cela peut se traduire par une augmentation temporaire de la déformation à la rupture.

Il est également important de prendre en compte la nature complexe des interactions dans des matériaux biocomposites : taille, forme, distribution des charges, et adhérence à la matrice, peuvent tous jouer un rôle dans les propriétés mécaniques. Ainsi, l'observation d'un pic de la déformation à la rupture à une fraction massique de 10 % peut être le résultat d'une combinaison subtile de ces facteurs.

III.5. Synthèse

Ce chapitre englobe une série d'analyses visant à évaluer les caractéristiques mécaniques et thermiques des filaments de PLA vierge ainsi que des biocomposites PLA/Huître et PLA/Moule. Ces analyses sont importantes pour appréhender l'impact du processus de fabrication du biocomposite sur ses performances mécaniques.

L'étude commence par une analyse TGA (Analyse thermogravimétrique) des différents matériaux, avant et après extrusion, afin d'évaluer les transformations induites par le processus de fabrication sur le biocomposite. Les filaments sont observés en surface par microscope optique et en profondeur du matériau par la tomographie X (rayons X). Ces analyses permettent de mieux comprendre la composition et la structure des filaments, ainsi que leur comportement thermique. Une étude de l'effet de la température sur les filaments révèle que la déformation à la rupture augmente avec l'élévation de la température, tandis que d'autres propriétés mécaniques montrent une tendance inverse.

Une étude paramétrique de l'impression 3D met en évidence l'angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ comme présentant, in fine, les meilleures performances mécaniques, en particulier la déformation à la rupture. Les facteurs d'impression 3D les plus influents sur le comportement mécanique sont étudiés par une analyse de la variance. L'identification de la solution optimale des paramètres d'impression est ainsi donnée. Une partie est enfin consacrée à l'effet de la fraction massique de coquillages d'Huître sur le biocomposite ainsi constitué.

L'analyse des mécanismes de rupture constitue une étape nécessaire à la compréhension des processus d'endommagement des biocomposites. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV : Etude de la rupture du PLA chargé de coquillages de mer

Résumé

Dans ce chapitre, nous examinons le comportement à la rupture du PLA vierge et des biocomposites PLA chargés de particules de coquillage de mer (Huître et Moule). Des éprouvettes SENT (Single Edge Notched Tension) sont imprimées avec deux angles de remplissage différents (+45°/-45°, 0°/90°) et quatre taux de fraction massique de particules différents (5 %, 10 %, 15 %, 20 %). Une mesure de champ sans contact (technique de corrélation d'images numériques (CIN)) est utilisée simultanément pendant les essais de rupture des éprouvettes. La mécanique de la rupture, en particulier l'intégrale J est exploitée.

Le PLA vierge avec un angle de remplissage +45°/-45° montre un comportement ductile, caractérisé par une déformation plastique importante avant rupture, tandis que les biocomposites PLA chargés en particules de coquillage de mer avec un angle de remplissage 0°/90° présente un comportement fragile. La distribution des déformations près de la fissure pour les biocomposites avec un angle de remplissage 0°/90° et la détermination du facteur d'intensité de contraintes K_{IC} met en évidence un taux de fraction massique de particules optimal.

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement à la rupture d'éprouvettes SENT (Single Edge Notched Tension) en PLA vierge, en PLA avec ajout de particules de coquillages de mer Huître, et en PLA avec ajout de particules de coquillages de mer Moule. L'impression 3D de ces éprouvettes est effectuée avec deux angles d'orientation pour le remplissage du modèle. L'objectif est de comprendre les différentes configurations matérielles pour les deux angles de remplissage et le comportement à la rupture de ces biocomposites notamment leur ténacité.

Dans un premier temps, les conditions expérimentales sont données pour mener les essais de rupture. Les concepts de la technique de corrélation d'images numériques (CIN) sont développés. Cette technique permet de suivre, en temps réel au cours de l'essai, l'évolution de plusieurs paramètres, à savoir :

- les champs de déplacements à proximité du fond de la fissure, ce qui nous permet d'en déduire les champs de déformations associés,
- l'initiation et la propagation de la fissure, ainsi que l'évolution de sa géométrie, incluant des aspects tels que l'émoussement, et l'angle de la fissure.

Ces éléments de suivi sont essentiels pour une meilleure appréhension des mécanismes impliqués dans le processus d'endommagement des éprouvettes testées. Les observations microscopiques permettront d'acquérir une compréhension des caractéristiques microscopiques des éprouvettes, ce qui permettra d'affiner l'analyse du comportement à la rupture du matériau.

IV.2. Condition expérimentale

IV.2.1. Eprouvettes

À la suite de l'étude paramétrique analysée dans le chapitre III, une sélection des paramètres d'impression a été effectuée pour l'impression des éprouvettes SENT (Single Edge Notched Tension) conformément aux spécifications du Tableau IV.1. L'analyse de l'impact de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques des matériaux a montré que ce paramètre joue un rôle significatif, principalement au niveau de l'allongement à la rupture (voir chapitre III).

La fabrication des éprouvettes utilise deux angles de remplissage différents : $+45^\circ/-45^\circ$ et $0^\circ/90^\circ$. Les dimensions des éprouvettes SENT sont conformes à la norme E1820-11, et données dans la Figure IV.1. Une entaille mécanique en forme de V, d'une profondeur de 3 mm, est réalisée en vue de localiser la zone de rupture.

Tableau IV.1. Paramètres d'impression pour les éprouvettes SENT.

Paramètres	Valeur	Unité
Angle de remplissage	$0^\circ/90^\circ +45^\circ/-45^\circ$	degré
Hauteur de couche	0,1	mm
Température du plateau	60	$^\circ\text{C}$
Température d'impression	205	$^\circ\text{C}$
Densité du remplissage	100	%
Motif de remplissage	Lignes	
Vitesse d'impression	30	mm/s

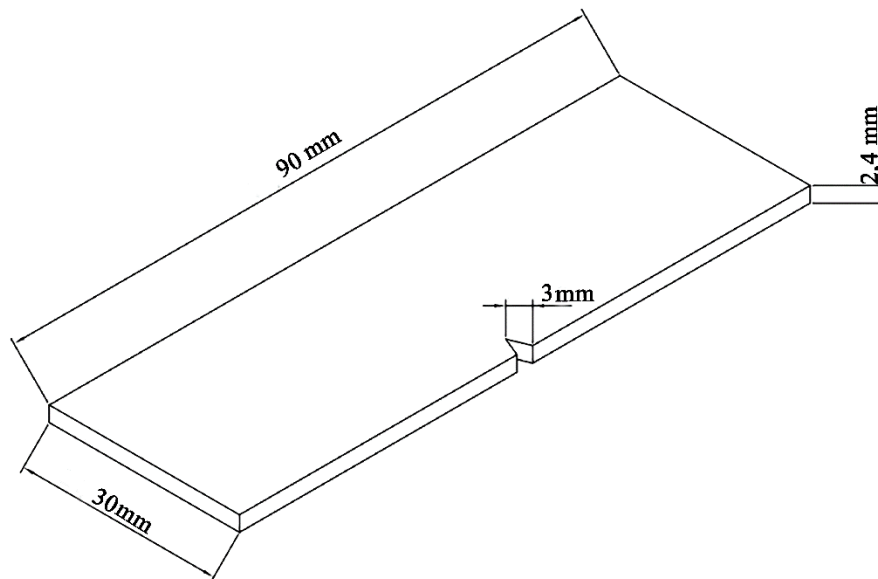


Figure IV.1. Géométrie et dimensions en mm des éprouvettes SENT (en mm).

Cinq éprouvettes ont été imprimées pour chaque configuration, conformément à ce qui est illustré dans la Figure IV.2 pour valider la reproductibilité des essais. Cette approche a été adoptée afin de garantir une analyse statistique significative et de réduire au maximum les variations potentielles dues au processus d'impression 3D. Cette méthodologie renforce la robustesse de nos résultats et assure la pertinence de nos conclusions découlant de cette étude.



Figure IV.2. Vue d'ensemble d'un lot d'éprouvettes imprimées.

Les expériences de rupture ont été conduites en utilisant une machine de traction comme décrite précédemment dans le chapitre II, où la traverse mobile se déplace à une vitesse constante de 0,6 mm/min. Pour obtenir le suivi des déformations pendant les essais de rupture, la technique de corrélations d'images numériques (CIN) est utilisée. L'application de cette technique sans contact synchronisé avec les essais de rupture permet, en post traitement de déterminer les champs de déplacements et de déformations à la surface des éprouvettes SENT. Ces informations permettent d'obtenir une vision de la chronologie des mécanismes de déformation et de rupture des biocomposites étudiés.

IV.2.2. Mesure des champs de déformation par la technique de corrélation d'images numériques (CIN)

Cette méthode optique sans contact est utilisée pour déterminer les champs de déplacement locaux à la surface des éprouvettes sur une zone d'étude, préalablement choisie, appelé masque. Cette zone d'étude encadre le lieu probable de la rupture de l'éprouvette et permet par calcul de déterminer le champ des déformations. La technique CIN est basée sur une échelle temporelle : la fréquence d'acquisition des images en hertz est indépendante de la vitesse de la traverse mobile de la machine de traction (0,6 mm/min). Il suffit de faire correspondre les images réelles repérées en seconde (résolution de 5 millions de pixels par image) à un déplacement de la traverse mobile en millimètre. La technique CIN utilise le déplacement de petits motifs aléatoires ou marqueurs présents à la surface de l'éprouvette, capturés à travers une série d'images

prises pendant le processus de chargement. Le principe sous-jacent de la CIN implique les étapes suivantes (Figure IV.3) :

- Image Initiale: Une image de référence est prise de la surface de l'éprouvette non déformée avant l'application de toute charge. Cette image sert de base pour les comparaisons ultérieures avec les autres images. Cette image sera notée image de référence.
- Images de prise de vues: à mesure que l'éprouvette est sollicitée, une série d'images est capturée à intervalle donné (cadençage d'acquisition). Ces images sont acquises à l'aide d'un zoom optique (focale 60mm, ouverture maximale $f=2,8$, grossissement $\times 2$), et numérisées à l'aide d'une caméra CDD (Charge Couple Device) d'une résolution de 5 millions de pixels.
- Correspondance d'images: Dans chaque image numérisée, des motifs distincts ou des marqueurs à la surface de l'éprouvette sont suivis et comparés à leurs positions correspondantes dans l'image de référence. Des algorithmes avancés analysent les variations d'intensité des pixels (niveaux de gris) pour établir des correspondances entre les motifs.
- Calcul du déplacement: en comparant les motifs appariés dans les images déformées à leurs positions dans l'image de référence, le logiciel calcule les déplacements de ces motifs.
- Calcul de la déformation: la connaissance du champ de déplacement permet, après calcul, la détermination du champ de déformation au voisinage de l'entaille mécanique.

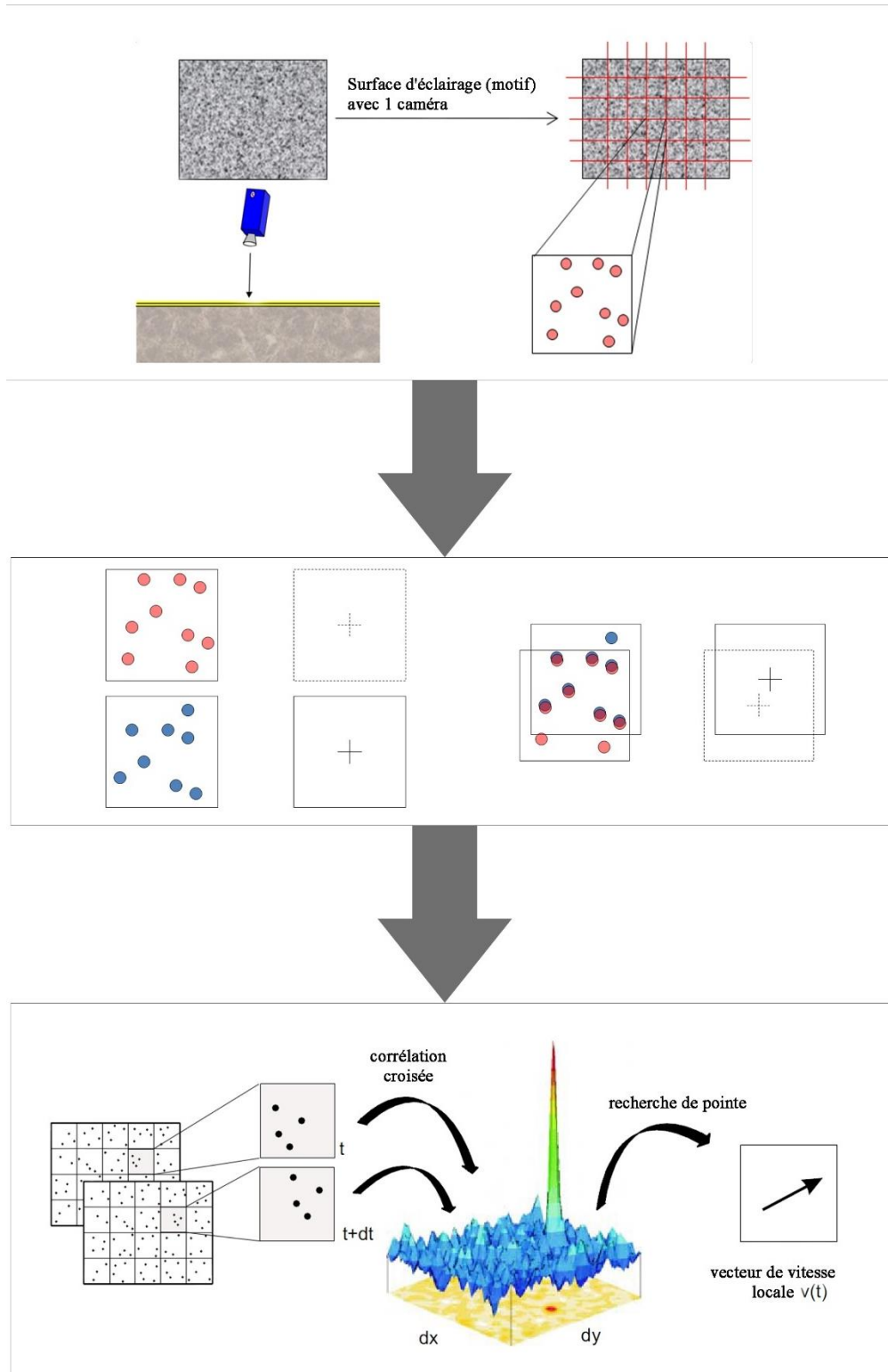


Figure IV.3. Les différentes étapes de corrélation d'images numériques.

IV.2.3. Préparation des échantillons et capture d'images

Le dispositif de corrélation d'images numériques qui est utilisé pour les tests de rupture est représenté dans la Figure IV.4 et IV.5. Ce dispositif se compose d'une caméra numérique connectée à un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement d'images. La caméra est positionnée de manière à ce que son axe optique soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette configuration permet d'acquérir des images de la surface plane de l'échantillon dans différentes conditions de chargement, lesquelles sont projetées sur le plan du capteur CDD.

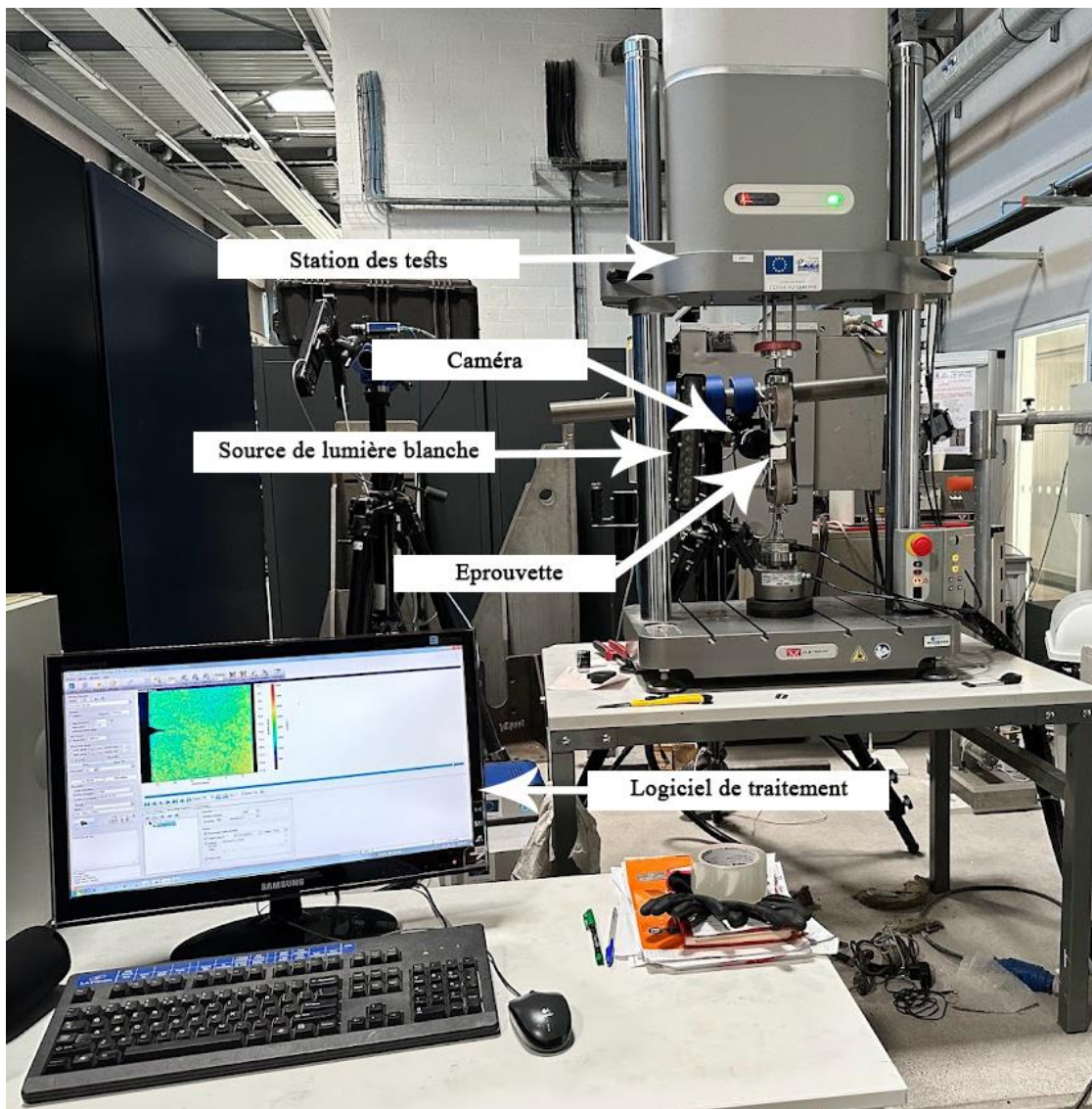


Figure IV.4. Dispositif expérimental d'essai.

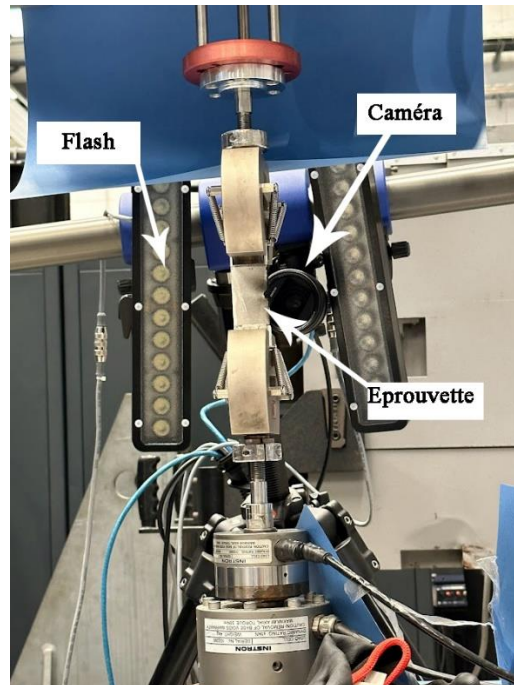


Figure IV.5. Détail de l'appareillage CIN.

Les images enregistrées correspondent donc à des projections en 2D de la surface de l'échantillon. Par conséquent, le mouvement estimé de chaque point dans l'image qui est multiplié par le facteur de grossissement du système d'imagerie (exprimé mm/pixel), ne correspond pas exactement au déplacement du point physique réel sur la surface de l'échantillon.

Pour faire coïncider le déplacement réel des motifs sur l'éprouvette et sur les images numérisées, une calibration du système d'imagerie est nécessaire. Pour cela, il faut déterminer le facteur de grossissement en apposant une bande de papier millimétré sur la surface plane de l'éprouvette afin de trouver l'échelle de l'image numérisée. Le traitement d'image peut être réalisé de façon automatique (paramètres optimisés) ou manuel. Une étude de sensibilité a été menée et les paramètres de traitement ont été choisis. La technique CIN nécessite une mise en place des différents éléments de manière minutieuse et la connaissance de l'importance relative des différents paramètres de traitement d'images afin de garantir la fiabilité et la précision des résultats obtenus.

Certaines surfaces présentent une texture qui peut servir de motifs naturellement aléatoires pour éviter de déposer en surface de l'éprouvette un mouchetis. Cependant, dans la majorité de nos éprouvettes SENT, un motif aléatoire de peinture a été appliqué pour contrer les difficultés de réflexions lumineuses des matériaux de base des

éprouvettes qui saturent le capteur CDD de la caméra. Une étude de sensibilité sur la nature, le type de buse et la couleur de la peinture a été menée. La peinture de couleur noir mat est la plus convenable (Figure IV.6).



Figure IV.6. Epreuve PLA vierge et son mouchetis noir.

IV.2.4. Principes de base et concepts de la CIN

Après avoir enregistré les images numériques de la surface de l'échantillon, la corrélation d'images numériques (CIN) permet d'identifier la position de chaque motif contenu sur les images numérisées par rapport à leurs positions dans l'image initiale. Les principes fondamentaux et les concepts de la CIN 2D sont présentés dans le paragraphe suivant.

La technique nécessite de définir une zone (c'est-à-dire la région d'intérêt, Region Of Interest) où le calcul en post traitement est mis en place. Cette zone se situe à l'intérieur du masque (surface où a été déposé le mouchetis) et proche et centrée sur ce que l'on souhaite observer (chemin de rupture sur l'éprouvette, champ de déformation, avancée de la fissure,..). Cette zone est ensuite subdivisée en grilles virtuelles régulièrement espacées, comme illustré dans la Figure IV.7(a). La taille de la maille des grilles est donnée en pixels. Chaque maille est appelée fenêtre.

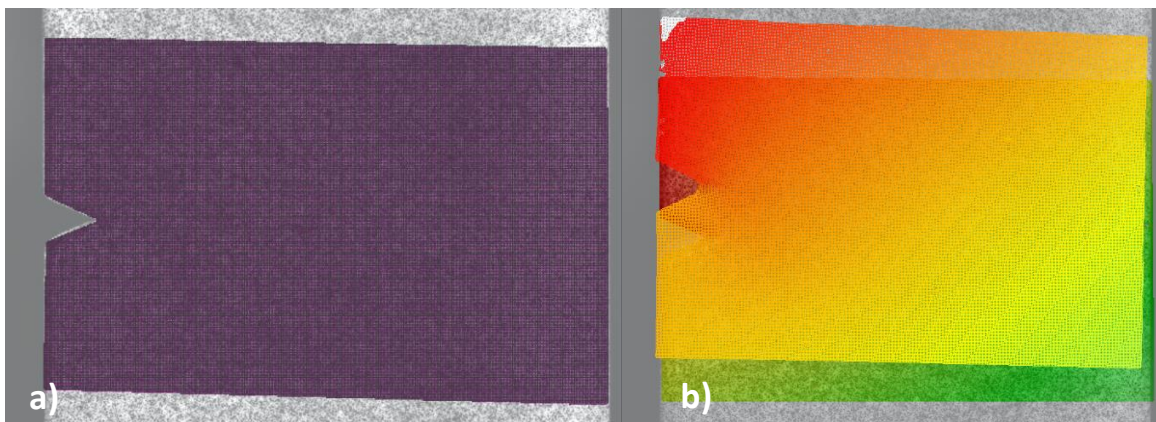


Figure IV.7. (a) Zone d'étude de l'image initiale, (b) Vecteurs déplacements calculés superposés sur l'image non déformée.

Les déplacements sont calculés en chaque motifs et dans chaque fenêtre de la grille virtuelle pour obtenir la déformation de la zone d'étude complète (voir Figure IV.7(b)). Le principe de base de la corrélation d'images numériques en 2D consiste à suivre (ou faire correspondre) les mêmes points (discrétisés en pixels) entre deux images enregistrées avant et après déformation, comme l'illustré schématiquement sur la Figure IV.8. Afin de calculer les déplacements du point P, un sous-ensemble carré, centré au point P(x_0, y_0) dans l'image initiale est choisi et utilisé pour suivre son emplacement correspondant dans l'image déformée. La raison pour laquelle un sous-ensemble carré, plutôt qu'un pixel individuel est sélectionné pour la correspondance, réside dans le fait qu'un sous-ensemble englobant une variation plus large de niveaux de gris dans cette fenêtre se distinguera plus aisément des autres sous-ensembles et pourra donc être identifié de manière unique dans l'image déformée.

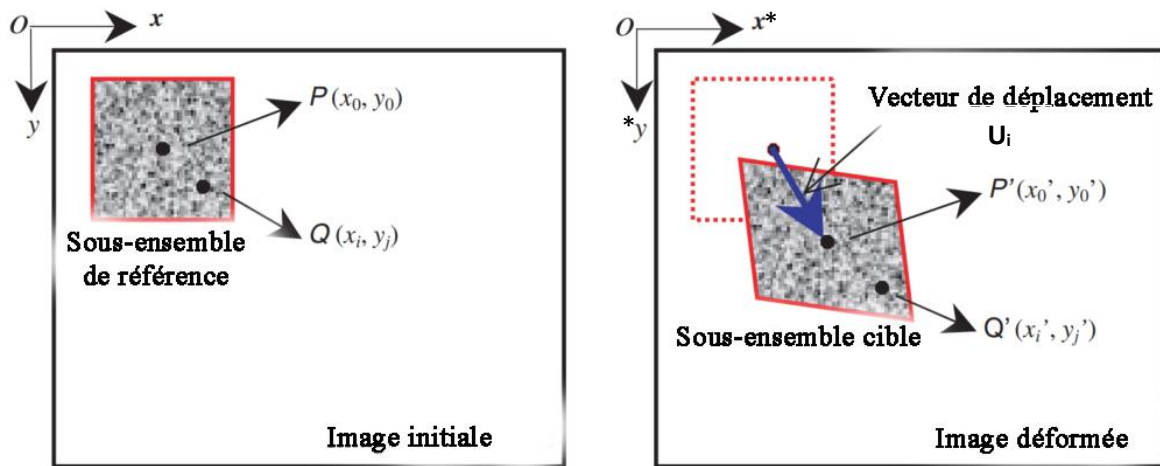


Figure IV.8. Illustration schématique du déplacement d'une fenêtre a) image initiale, b) image déformée.

Soient $f(x_i, y_i)$ et $f'(x'_i, y'_i)$ les niveaux de gris aux points Q et Q', U_i le vecteur de déplacement.

D'après la théorie de la déformation linéaire, on a [79], [80] :

$$x_i^* = x_i + U_i + \frac{\partial U_i}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U_i}{\partial x_2} dx_2, i = 1, 2$$

$$f^*(x^*, y^*) = f(x_1 + U_1 + \frac{\partial U_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U_1}{\partial x_2} dx_2, x_2 + U_2 + \frac{\partial U_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U_2}{\partial x_2} dx_2)$$

La méthode choisie pour la corrélation d'images est celle des moindres carrés :

$$C(U_i, \frac{\partial U_i}{\partial x_j}) = \sum_{\Delta M} (f^*(x^*, y^*) - f(x,)) ^2$$

Où ΔM est la région d'intérêt (Region Of Interest) et U_i est le vecteur de déplacement. Les valeurs recherchées des six paramètres $U_i, \partial U_i / \partial x_j$ sont celles qui minimisent $C(U_i, \partial U_i / \partial x_j)$.

Comme cette technique est basée sur une théorie linéarisée et par conséquent les résultats peuvent diverger dans le cas des grandes déformations et quand les effets de rotation sont significatifs. Néanmoins, les résultats restent corrects jusqu'à 20% des déformations [81]. Dans le cas de grandes déformations, il sera préférable de comparer les motifs d'une image suivante par rapport à l'image précédente.

L'analyse des images numérisées à différents moments pendant le chargement permet de générer des séries d'images qui contiennent les informations nécessaires pour calculer les déplacements puis les déformations dans les directions longitudinales et transverses pour chaque point de mesure situé dans la région d'intérêt (ROI).

En pratique, lorsque les images sont enregistrées en correspondance des niveaux de charge matériau, les post traitements génèrent des fichiers spécifiques. Les champs de déplacements et de déformations sont calculés pour chaque motifs dans ROI mais des options de représentations graphiques permettent de visualiser les résultats sous différents aspects (lignes de niveaux, cartographies couleur avec échelles, champs de vecteurs, ...

IV.3. Résultats expérimentaux et discussions

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux complets obtenus à partir des essais de rupture réalisés sur des éprouvettes SENT, en considérant diverses configurations de matériaux.

Tout d'abord, nous analysons les courbes de chargement-déplacement du PLA chargé en particules de coquillages de mer ($\leq 160 \mu m$) avec deux angles de remplissage ($0^\circ/90^\circ$, $+45^\circ/-45^\circ$) différents. Par la suite, nous examinons en détail la séquence chronologique ainsi que les mécanismes d'endommagement en nous appuyant sur les informations recueillies à l'aide de la technique de corrélation d'images numériques (CIN).

Ensuite, nous examinons les champs de déformation ainsi que l'étendue des zones plastiques situées à proximité du fond de la fissure, en utilisant les séquences de CIN.

Enfin, nous effectuons une analyse microscopique des surfaces de rupture à l'aide d'un microscope optique. Cette étape nous permet d'obtenir des informations détaillées sur la nature des dommages et les modes de rupture des éprouvettes.

IV.3.1. Comportement du PLA vierge (+45°/-45°)

Les résultats des essais de rupture sur éprouvettes SENT en PLA vierge imprimé avec un angle d'impression +45°/-45°, sont illustrés dans la figure IV.9 en termes d'une courbe « charge-déplacement ».

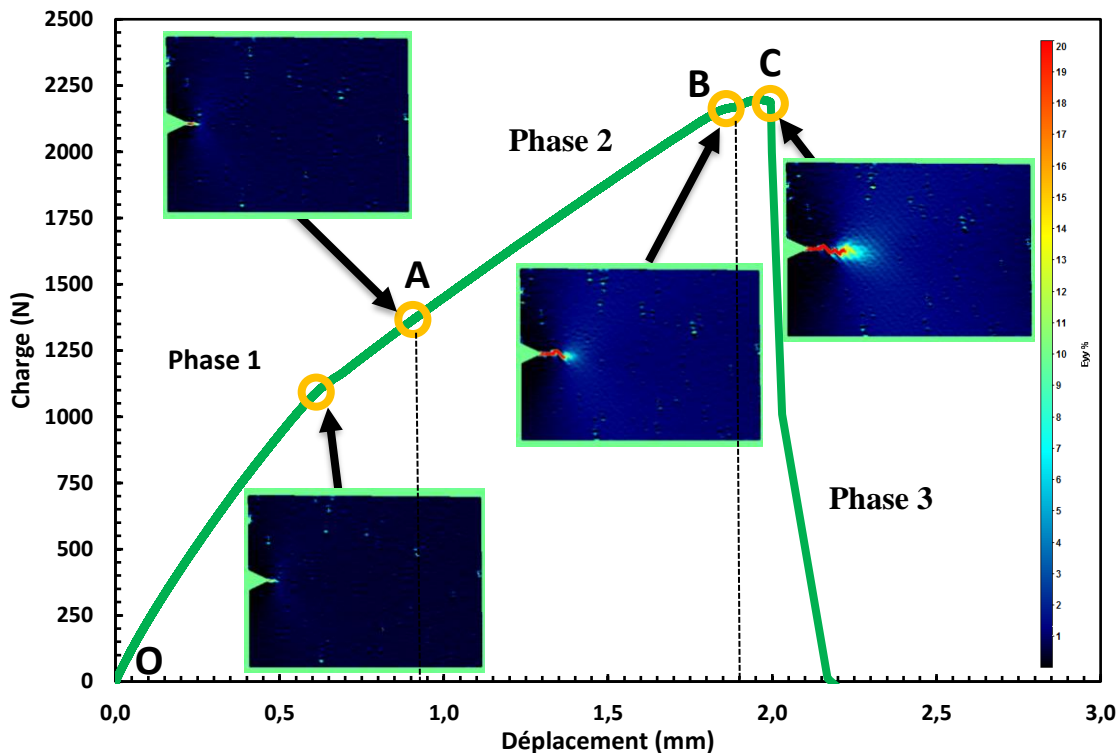


Figure IV.9. Chronologie de la rupture du PLA vierge avec un angle de remplissage +45°/-45°.

L'allure de la courbe « charge-déplacement » met en évidence trois phases essentielles du comportement à la rupture du PLA non chargé :

- Phase 1: Cette première phase correspond à la région élastique non linéaire de la courbe, représentée par la portion OA. Au cours de cette phase, un émoussement du fond de la fissure est observé, et le point A, marquant l'initiation de la fissuration (Figure IV.10), est associé à une charge de 1365,78 N et un déplacement de $d=0,91$ mm.

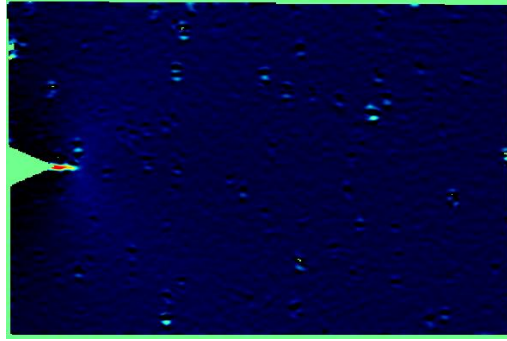


Figure IV.10. Initialisation de la fissure au point A.

- Phase 2: La deuxième phase est caractérisée par une propagation stable de la fissure, illustrée par la portion AB de la courbe. Pendant cette phase, des déformations plastiques se développent au voisinage du fond de la fissure à mesure qu'elle progresse. Cela correspond à un processus de rupture ductile du matériau avec un avancement de fissure égale à 5,71 mm (Figure IV.11) depuis l'origine du repère centré sur le fond de l'entaille de l'éprouvette et mesuré suivant l'axe x , à partir des images enregistrées par la technique CIN.

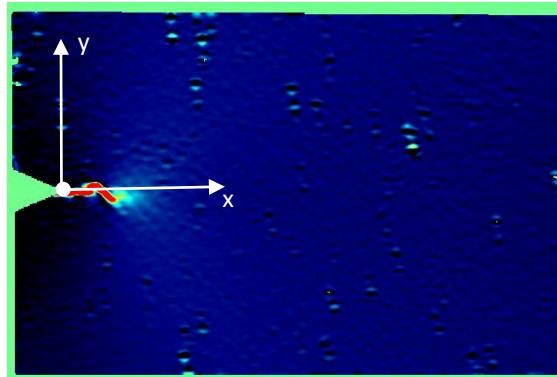


Figure IV.11. Propagation de la fissure au point B.

- Phase 3 : La troisième phase marque une propagation instable de la fissure. L'éprouvette commence à perdre sa rigidité illustrée par une diminution de la charge résistante. Cela indique un changement significatif dans le comportement de la rupture et la transition vers la rupture finale de l'éprouvette (Figure IV.12).

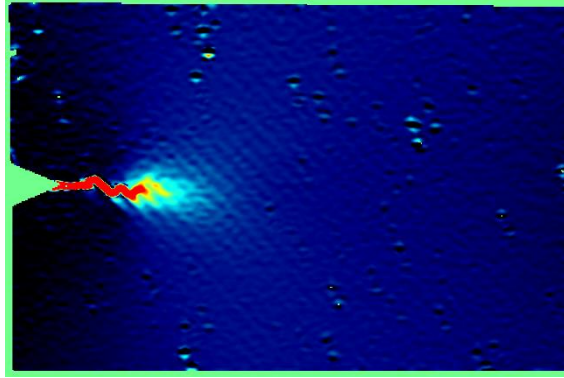


Figure IV.12. Propagation de la fissure au point C.

Au final, les mécanismes de rupture du PLA vierge présente une large zone de propagation stable et un avancement conséquent de la fissure avec une zone plastique étendue, ce qui correspond à un phénomène de déchirure ductile.

L'observation microscopique du faciès de rupture de l'éprouvette SENT en PLA vierge, imprimée avec un angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ permet d'obtenir des détails sur l'impact des procédés de fabrication additive (Figure IV.13). Cette analyse vise à justifier la ductilité du matériau en se basant sur ces observations.

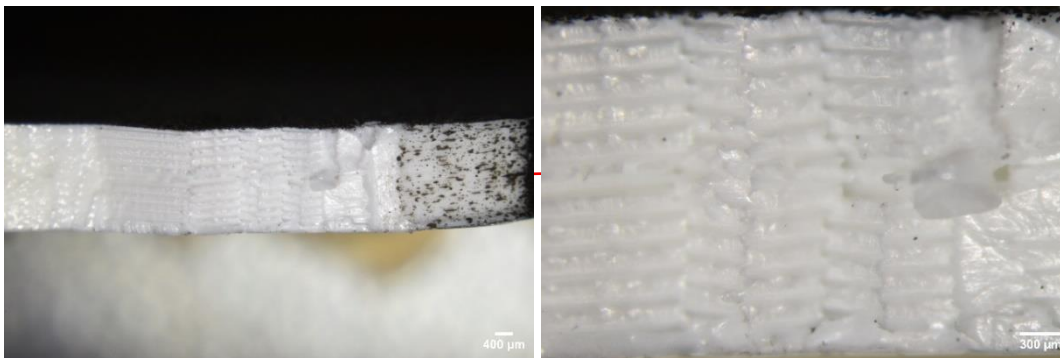


Figure IV.13. Observation microscopique du faciès de rupture d'une éprouvette SENT en PLA vierge ($+45^\circ/-45^\circ$) : a) Vue de dessus de l'entaille, b) Détail sur le faciès.

La première partie de l'image IV.13a) présente des mouchetis qui indiquent la fin de l'entaille et le début du chemin de rupture. Ce chemin de rupture suit l'orientation des filaments déposés par l'imprimante, conformément à l'angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$. Il est à noter le chevauchement de ces couches, qui est une caractéristique typique de fabrication additive. Ce chevauchement crée une continuité dans la structure du matériau, renforçant ainsi sa résistance.

Un zoom révèle la présence de vides résultant du processus d'impression (Figure IV.13b). Cependant, cela n'entraîne pas nécessairement une réduction de la résistance,

car les filaments déposés continuent de soutenir la structure. En fait, cela peut contribuer à la ductilité du matériau.

En somme, l'observation microscopique du faciès de rupture confirme que, malgré la présence de vides dus au processus d'impression, la continuité des dépôts et leur capacité à absorber l'énergie de déformation contribuent à la ductilité du matériau.

IV.3.2. Comportement du PLA vierge (0°/90°)

La chronologie de la rupture de l'éprouvette en PLA vierge, imprimée avec un angle de remplissage de 0°/90° degrés, est présentée dans la Figure IV.14. En termes d'évaluation de la charge en fonction du déplacement.

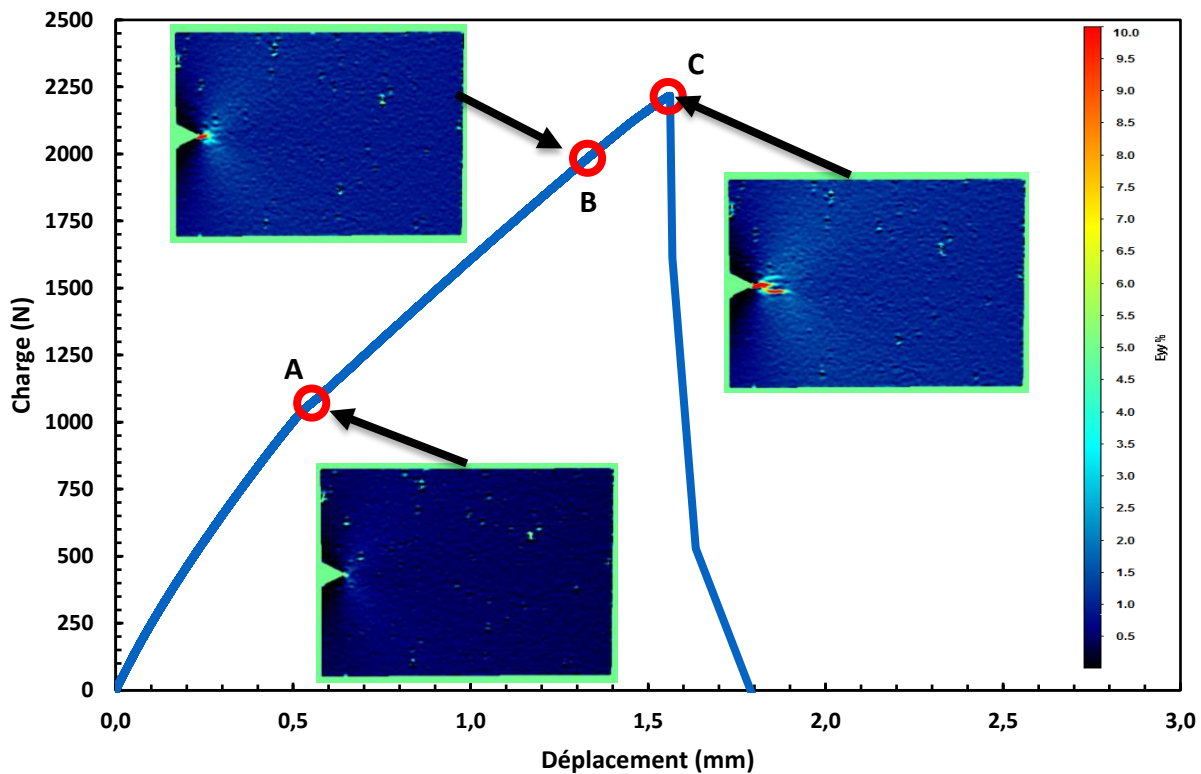


Figure IV.14. Chronologie de la rupture du PLA vierge avec un angle de remplissage 0°/90°.

Le point A sur la courbe se situe la partie élastique du matériau. À ce stade, aucune fissuration n'est apparente, et le matériau présente un comportement réversible sous charge. Cependant, comme l'angle de remplissage est de 0°/90°, ce type d'orientation peut conduire à une répartition de contraintes moins favorable et à une moindre capacité d'absorption d'énergie avant rupture.

Le point B, Correspond à l'initiation de la fissure, à une charge $P_i = 1983,94$ N.

Le point C, en atteint la charge maximale $P_{\max} = 2216,44 \text{ N}$, qui correspond au début de la phase de la rupture finale de l'éprouvette.

La phase de propagation stable entre le point B et le point C est très limitée ($P_{\max}/P_i = 1,1$) ce qui correspond bien à une rupture de type fragile, Il est à noter que la zone plastique au voisinage du fond de la fissure est confinée, ce qui confirme l'impact fragile de la rupture.

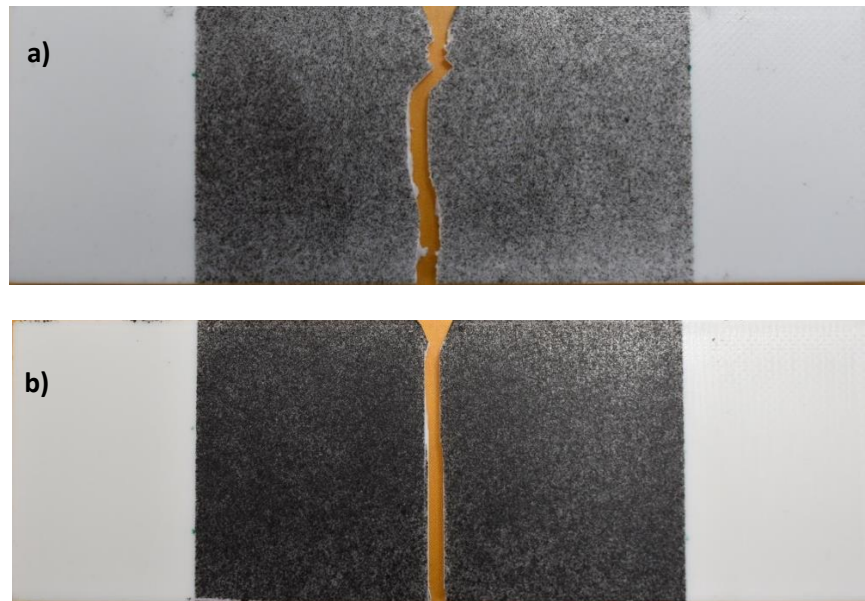


Figure IV.15. Chemins de fissure pour les échantillons en PLA vierge a) $+45^\circ/-45^\circ$ b) $0^\circ/90^\circ$.

L'échantillon orienté à $+45^\circ/-45^\circ$ présente une rupture avec une trajectoire de fissure discontinue, le lieu de trajectoire suivant un chemin en zigzag en réponse aux conditions locales de contrainte de mode d'ouverture (Figure IV.15a). En revanche, l'échantillon orienté à $0^\circ/90^\circ$ démontre une rupture fragile avec un trajet de propagation de fissure droit (Figure IV.15b).

IV.3.3. Rupture ductile du PLA vierge ($+45^\circ/-45^\circ$)

Le caractère ductile du PLA vierge imprimée en $+45^\circ/-45^\circ$ nous incite à déterminer les paramètres décrivant le phénomène de la déchirure ductile, à savoir : le paramètre énergétique J et l'angle au fond de la fissure COA (crack opening angle).

IV.3.3.1. Paramètre énergétique J

Dans un cadre général, Rice [82] a défini l'intégrale de contour J qui permet de caractériser le taux de restitution d'énergie d'une structure contenant une fissure à mesure de la progression de celle-ci. Dans le contexte d'un problème plan, comme

illustré dans la Figure IV.16, l'intégrale J est définie pour un contour Γ orienté de la lèvre inférieure à la lèvre supérieure de la fissure, qui est décrite par la relation suivante [82]:

$$J = \int_{\Gamma} \left[W \cdot dx_2 - T_i \frac{dU_i}{dx_i} \cdot ds \right] \quad (1)$$

Où : ds est l'élément curviligne en un point M du contour,

$W = \int_0^{\epsilon} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$ est la densité d'énergie déformation,

\vec{t} est le vecteur force agissant sur ds en M,

\vec{n} est le vecteur unitaire normal au contour Γ dirigé vers l'extérieur en M,

\vec{u} est le vecteur déplacement du point d'application de \vec{t} en M.

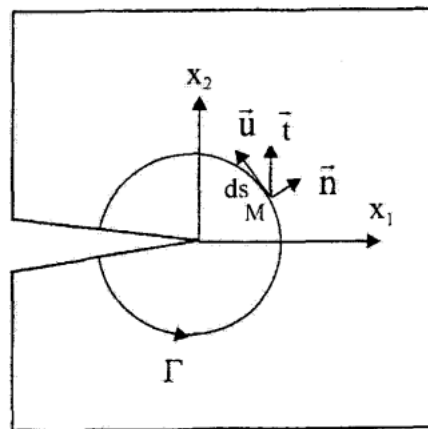


Figure IV.16. Définition de l'intégrale de contour J.

Dans le cas de la déchirure ductile, la courbe de résistance, connue sous le nom de courbe J_R , représente l'évolution de J en fonction de l'avancement Δa de la fissure. Cette courbe permet de comprendre comment l'énergie totale libérée lors de la propagation de la fissure varie à mesure que la fissure s'allonge (Figure IV.17).

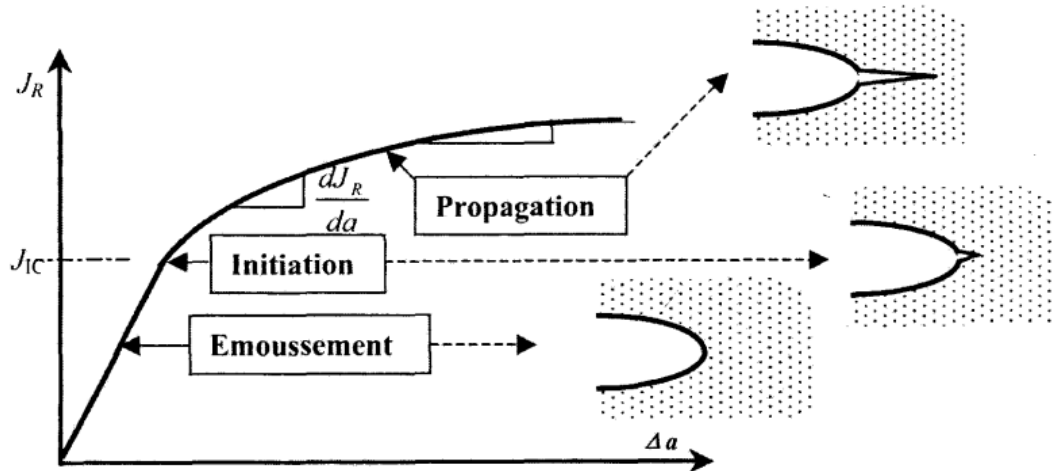


Figure IV.17. Courbe de résistance à la fissuration dans un matériau ductile.

Dans le cas du polymère PLA vierge imprimé avec un angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$, les essais de rupture ont révélé un comportement ductile, ce qui signifie que le matériau présente une déformation plastique significative avant de se rompre.

La détermination de la courbe de résistance à la rupture J_R pour les matériaux plastiques se fait selon les recommandations de la norme ASTM D6068-96.

Cette norme fournit le cadre méthodologique pour caractériser la ténacité des matériaux ductiles en se basant sur le paramètre énergétique J .

À chaque instant t_i , le déplacement δ_i est considéré, correspondant à une énergie U_i nécessaire pour faire avancer la fissure d'une longueur $\Delta a_i (= a_i - a_0)$. Le paramètre J est calculé, à différents stades, selon la formule :

$$J_i = \eta \frac{U_i}{B(W-a_i)} \quad (2)$$

Où $U_i = \int_0^{\delta_i} P(\delta) d\delta$ et η est un facteur de proportionnalité dépendant du type d'éprouvette :

$$\eta = \sqrt{1 + \left(\frac{a}{w-a}\right)^2} - \frac{a}{w-a} \quad (3)$$

Cette relation indique que le paramètre J est obtenu en intégrant l'énergie nécessaire à la progression de la fissure depuis le déplacement initial (δ_0) jusqu'à la position actuelle (δ_i) à chaque instant t_i (Figure IV.18).

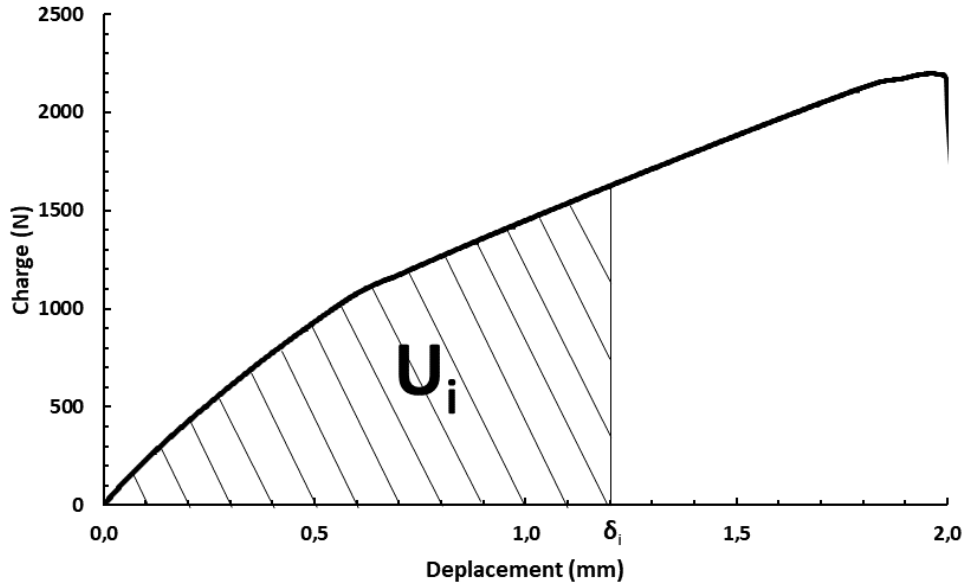


Figure IV.18. Courbe charge-déplacement du PLA vierge.

Dans le cas d'une éprouvette SENT, a et w sont respectivement la longueur de la fissure et la largeur de l'éprouvette. L'avancée de la fissure Δa est mesurée à partir des images numérisées prises à l'aide du système de corrélation d'images numérique (CIN).

L'analyse de la rupture de l'éprouvette SENT pour le PLA vierge (imprimé avec angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$) a été menée afin de déterminer la courbe de résistance qui présente l'évolution du paramètre énergétique J en fonction de l'avancée de la fissure Δa (mm) comme illustrée par la figure IV.19.

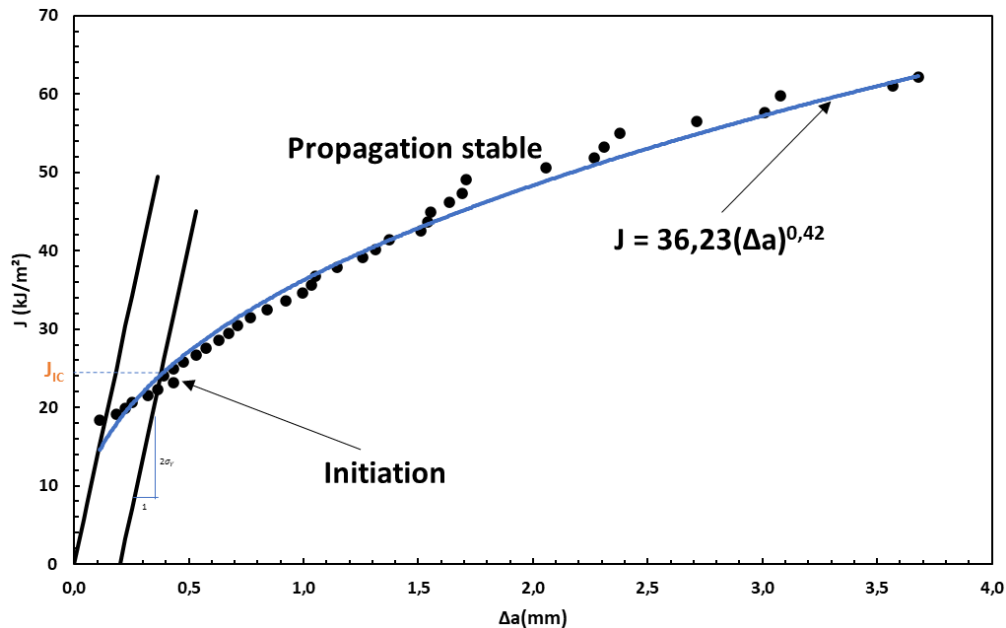


Figure IV.19. Courbe J - Δa du PLA vierge.

La courbe $J-\Delta a$ permet de quantifier la résistance d'un matériau à la déchirure ductile.

En examinant cette courbe, Deux points importants peuvent être identifiés, notamment:

- Amorçage de la fissure : au début de la courbe, on peut identifier le point où la fissure commence à se propager, marqué par une valeur critique de J_c représentant la ténacité du matériau.
- Propagation stable : la section ascendante de la courbe représente la propagation stable de la fissure. Elle montre comment l'énergie J augmente à mesure que la fissure progresse. Cette phase de déchirure ductile peut être décrite selon une fonction puissance, qui peut être formulée de la manière suivante:

$$J = 36.23(\Delta a)^{0,42}$$

L'intersection de la droite d'érouissage (pente de courbe 2σ) avec la courbe J donne la valeur critique de J qui est égale à : $J_{IC} = 24,16 \text{ kJ/m}^2$.

Concentrons notre analyse sur la déformation longitudinale dans le sens de l'effort de traction appliqué sur l'éprouvette. Au moment de l'amorçage de la fissure (point A dans la figure IV.9), le niveau de déformation est d'environ 8 % à 1 mm en arrière de la pointe de la fissure, et il n'est que de 2 % lorsque la distance par rapport à la pointe de la fissure dépasse 4mm. Les deux images suivantes (Figure IV.20) illustrent l'évolution de la distribution de la déformation longitudinale ϵ_{yy} et de la taille de la zone plastique devant la pointe de la fissure pendant la phase de chargement. De plus, elles montrent que le champ de déformation peut être considéré comme homogène loin de la pointe de la fissure.

Cette observation est importante car elle indique que la déformation du matériau est significativement concentrée dans la zone immédiate de la fissure. A mesure que l'on s'éloigne de la fissure, la déformation décroît de manière significative, ce qui indique que la zone affectée par la déformation est relativement limitée.

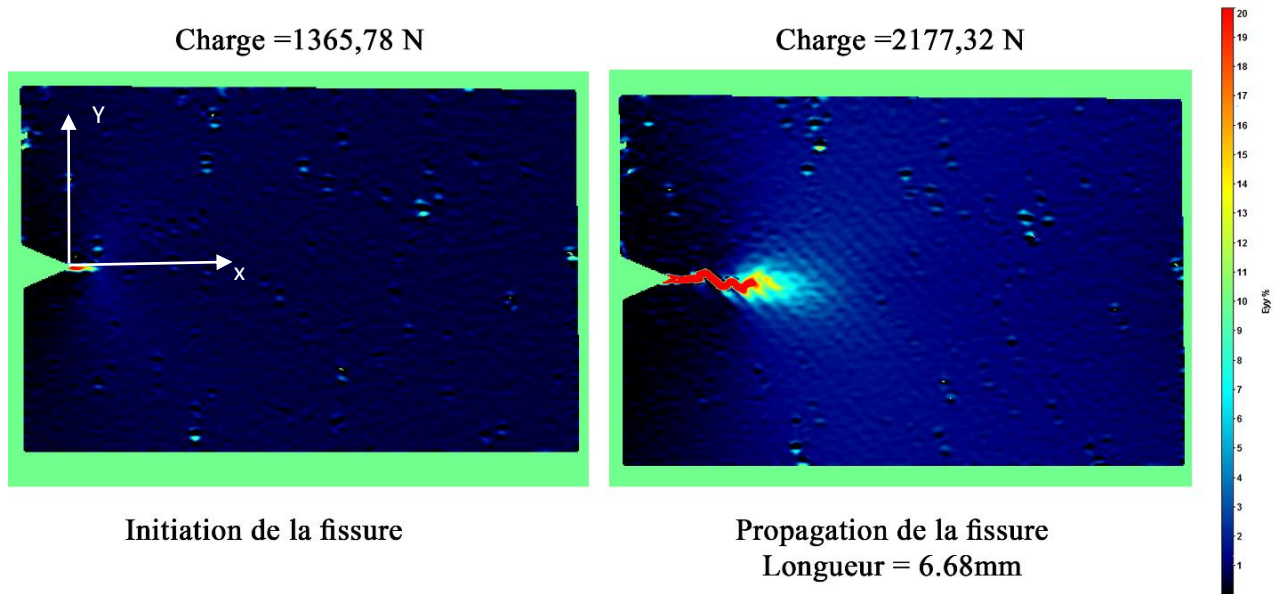


Figure IV.20. Distribution des déformations longitudinales du PLA vierge avec un angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$.

IV.3.3.2. Angle au fond de fissure COA

Le COA (Crack Opening Angle), ou angle d'ouverture de fissure, désigne l'angle formé par les faces de la fissure au niveau de son ouverture, c'est-à-dire la séparation des bords de la fissure due à la contrainte appliquée. Ce paramètre est essentiel pour la compréhension de la déchirure ductile d'un matériau. Le COA varie en fonction des conditions de chargement et des propriétés du matériau, et il peut être mesuré expérimentalement à l'aide de diverses techniques de surveillance de fissures. Le traitement des images a permis de mesurer l'angle d'ouverture de l'entaille (COA) en fonction du temps (ou du déplacement de la traverse mobile de la machine de traction) et de la charge appliquée.

La Figure IV.21 présente de manière explicite l'évolution de l'ouverture de l'entaille au fur et à mesure de l'application de la charge. Cette représentation graphique permet d'observer localement comment l'entaille s'ouvre sous l'influence de la contrainte appliquée.

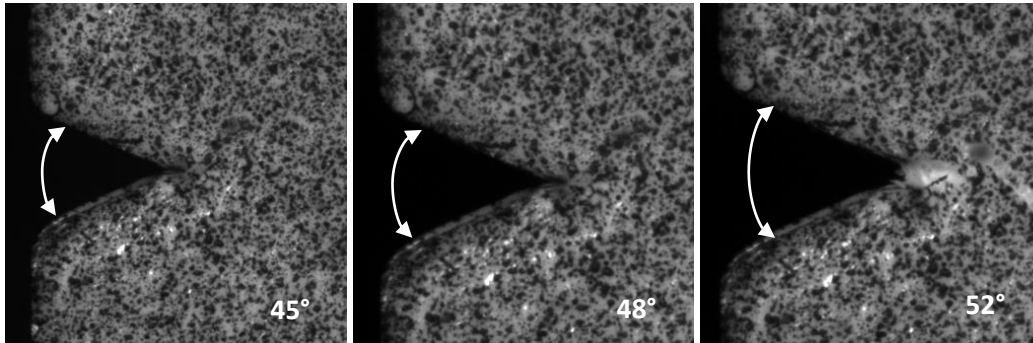


Figure IV.21. Évolution du COA.

Une représentation de l'évolution du COA en fonction de la charge appliquée est donnée dans la Figure IV.22 :

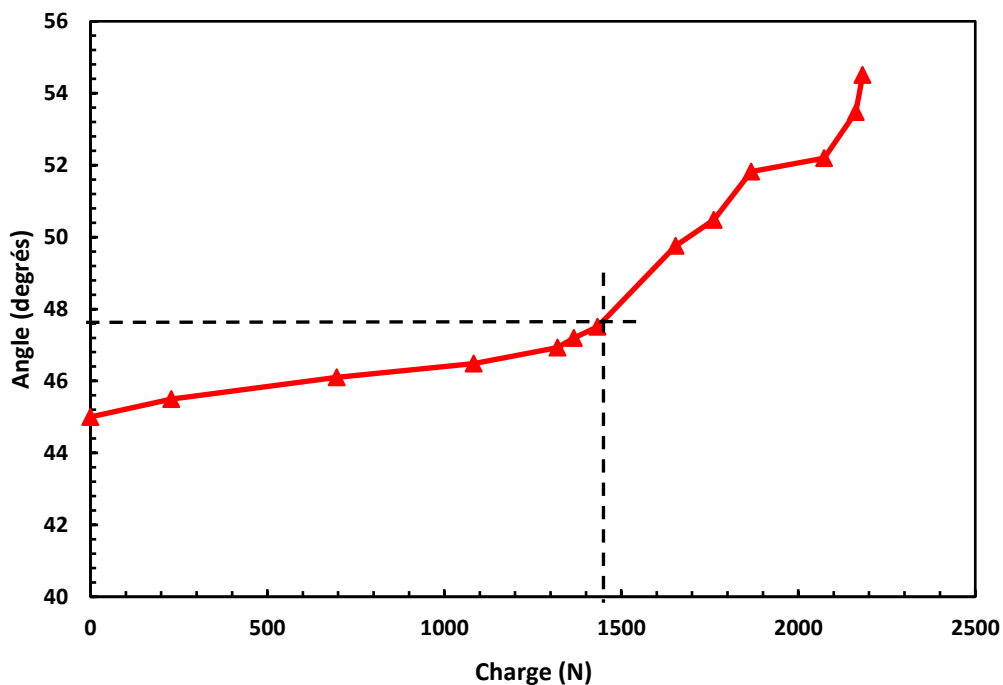


Figure IV.22. Évolution de l'angle d'ouverture en fonction de la charge.

Au début du chargement, nous observons une légère augmentation du COA, ce qui signifie que l'angle d'ouverture de la fissure augmente de manière modérée à mesure que la charge augmente. Cependant, un point critique est atteint lorsque la charge atteint une valeur de $P_c=1480$ N. À partir de ce point, le COA connaît un gradient significatif. Cette augmentation rapide du COA indique un changement majeur dans le comportement du matériau.

L'existence d'une valeur critique du COA peut être déduite, que l'on notera θ_c . Cette valeur marque la fin de la phase d'éroulement de la fissure. Lorsque le COA atteint θ_c

proche de 48° , la fissure est sur le point de s'initier, et cette initiation sera suivie par une propagation stable de la fissure.

A. Nabavi-Kivi et al. [83] ont mené une étude similaire sur le matériau ABS afin de déterminer comment l'angle de remplissage affecte la résistance à la rupture du matériau. Les tests de rupture ont montré que la résistance à la rupture du matériau, mesurée par la valeur du J-intégral, varie en fonction de l'angle de remplissage. Plus précisément, les valeurs du JEMC (J-Intégral Energy for Mode I Crack Growth) ont été calculées comme suit pour différentes configurations de couches FDM-ABS : $3392,92 \text{ J/m}^2$ pour une orientation à $0^\circ/90^\circ$, $3898,71 \text{ J/m}^2$ pour $+15^\circ/-75^\circ$, $5410,57 \text{ J/m}^2$ pour $+30^\circ/-60^\circ$ et $5064,75 \text{ J/m}^2$ pour $+45^\circ/-45^\circ$. Ces résultats confirment que l'angle de remplissage à $+45^\circ/-45^\circ$ offre les meilleures performances en termes de résistance à la rupture et de ténacité du matériau ABS, comparé aux autres configurations testées.

Ces études confirment les résultats que nous avons obtenus dans notre étude sur la résistance à la rupture du PLA vierge en utilisant les deux angles de remplissage, c'est-à-dire $0^\circ/90^\circ$ et $+45^\circ/-45^\circ$.

IV.3.4. Comportement à la rupture du PLA/Moule et du PLA/Huître

L'introduction des particules de coquillage de mer tend à accroître la rigidité du matériau, comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent. Cependant, contrairement à cette augmentation de rigidité, nous avons remarqué que l'allongement à la rupture ainsi que la contrainte maximale diminuent lorsque des coquilles d'Huîtres sont ajoutées au PLA. Les résultats des essais de traction menés sur les éprouvettes SENT confirment ces constatations. Ces résultats sont cohérents tant au niveau du comportement global du matériau qu'en ce qui concerne les effets de l'orientation et de l'angle de remplissage.

Plus précisément, les essais de traction ont révélé que l'introduction de particules de coquillages de mer modifie sensiblement les propriétés mécaniques du PLA. La rigidité accrue est le résultat d'une interaction entre la matrice de PLA et les coquilles, qui renforcent la structure du matériau. Cependant, cette rigidification s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture. En d'autres termes, le matériau devient plus rigide mais aussi plus fragile, ce qui se traduit par une moindre capacité d'absorption d'énergie avant rupture.

IV.3.4.a) Etude de la rupture du biocomposite PLA/Moule

Les Figures IV.23 et IV.24 illustrent les courbes charge-déplacement pour les éprouvettes SENT imprimées avec deux orientations, soit $+45^\circ/-45^\circ$ et $0^\circ/90^\circ$ pour le biocomposite PLA/Moule chargé à 5 %. Il en résulte que le biocomposite PLA/Moule, pour les deux orientations avec une fraction volumique de 5 %, présente une faible phase de propagation stable, située entre les points B et C. Ce comportement illustre clairement le cas d'une rupture fragile.

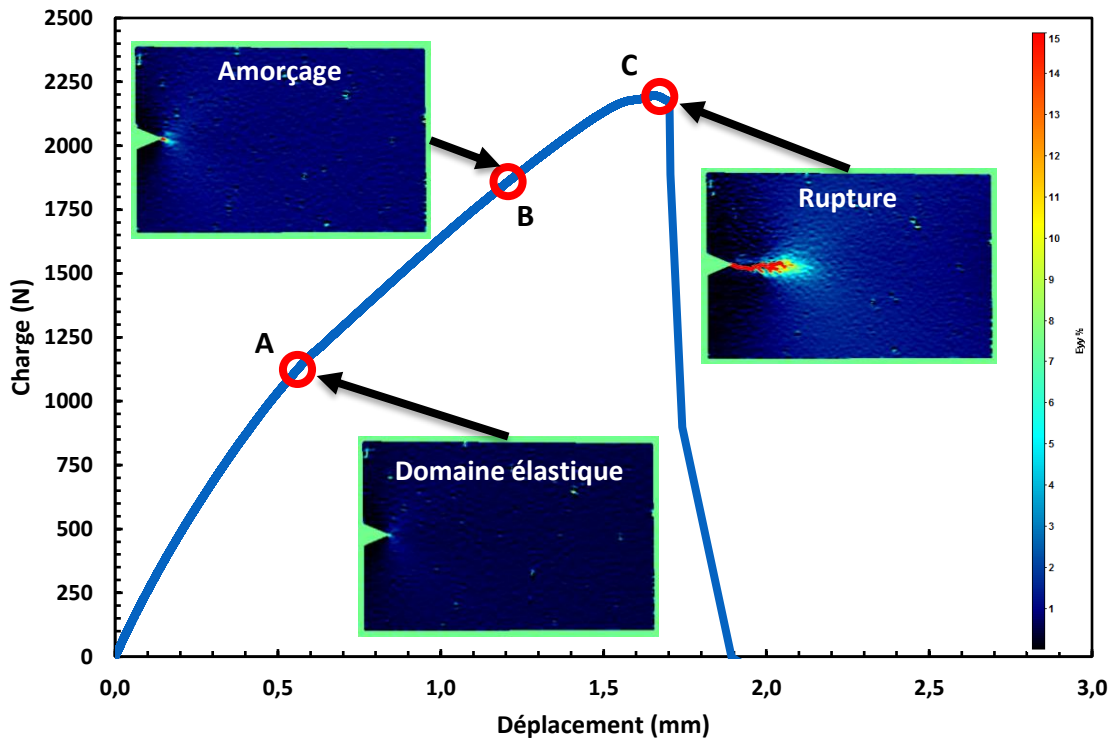


Figure IV.23. Chronologie de la rupture du PLA/Moule (5 %) avec un angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$.

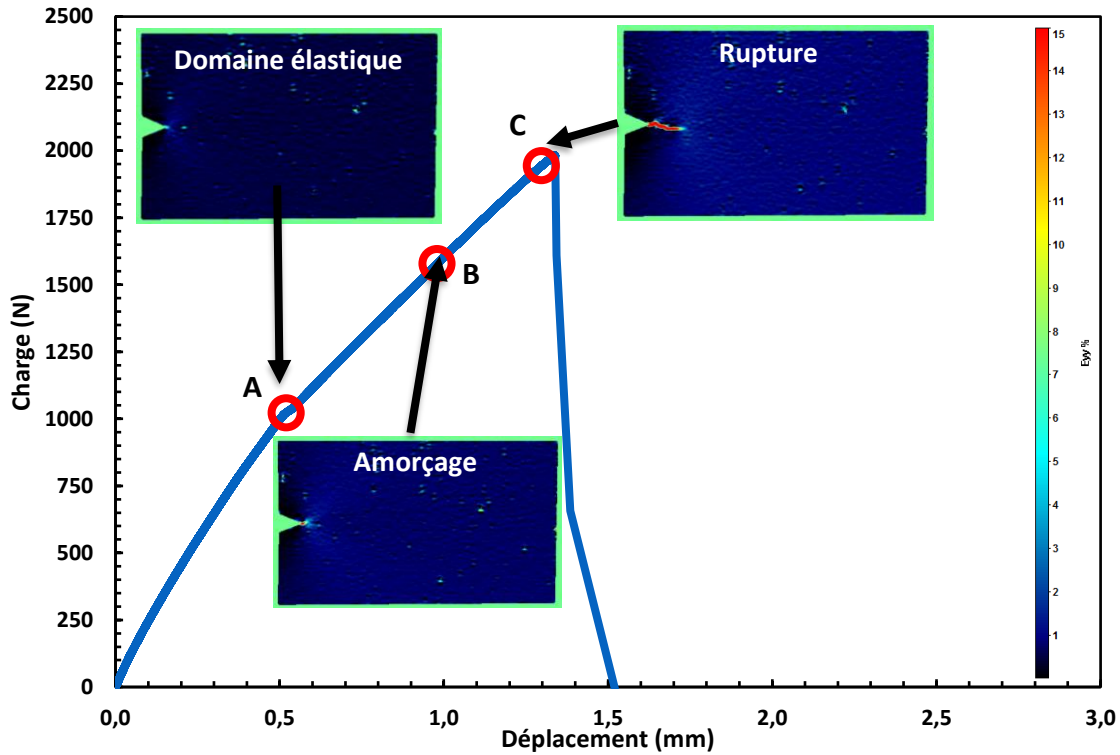


Figure IV.24. Chronologie de la rupture du PLA/Moule (5 %) avec un angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$.

Les observations microscopiques des faciès de rupture des éprouvettes en PLA chargées en coquillage de Moules (5 %) avec deux angles de remplissage différents, à savoir $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ et $0^{\circ}/90^{\circ}$, sont présentées dans les Figures IV.25 et IV.26.

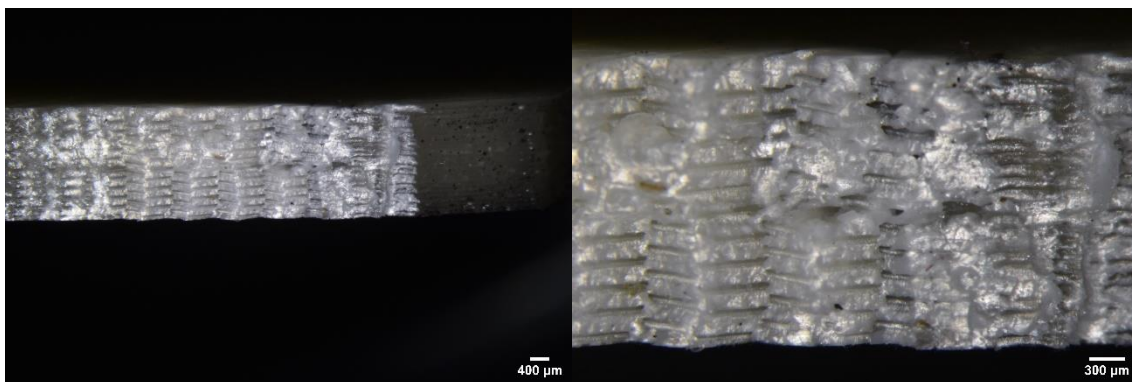


Figure IV.25. Observation microscopique du faciès de rupture d'éprouvette SENT PLA/Moule (5%) ($+45^{\circ}/-45^{\circ}$).

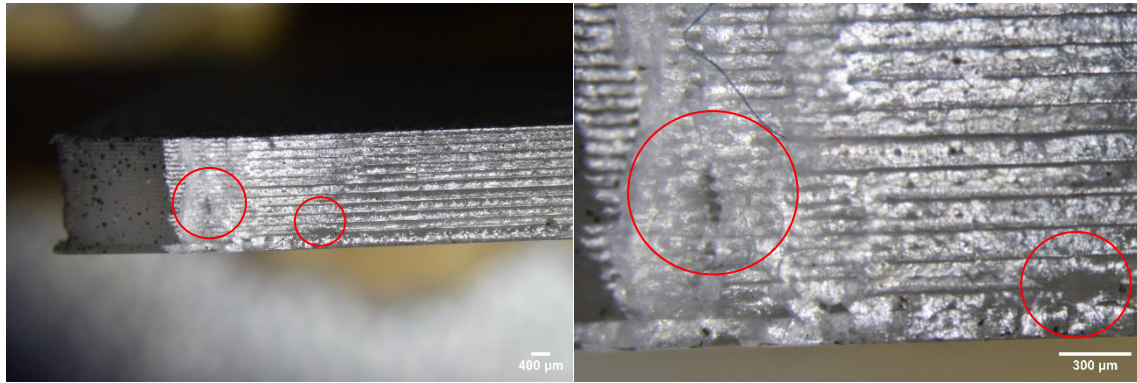


Figure IV.26. Observation microscopique du faciès de rupture d'éprouvette SENT PLA/Moule (5%) (0°/90°).

Dans le cas de l'angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$, les observations montrent l'absence de vides dans l'éprouvette. Cette absence de vides est due à la disposition des dépôts d'impression qui suivent l'angle de remplissage choisi de manière précise. L'orientation des dépôts en $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ est oblique par rapport à la direction de la charge, ce qui crée une fusion efficace entre les dépôts, éliminant l'apparition des zones de moindre résistance.

En revanche, pour l'angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$, les observations révèlent la présence de vides très proches de l'entaille de l'éprouvette. Cette disposition peut être due à la manière dont les filaments sont déposés lors de l'impression en $0^{\circ}/90^{\circ}$. La présence de ces vides a un impact sur la résistance globale de l'éprouvette.

IV.3.4.b) Etude de la rupture du biocomposite PLA/Huître

Dans cette partie, nous avons étudié la rupture d'un biocomposite PLA/Huître à des taux de charge de 5 %, 10 %, 15 % et 20 %, ainsi que pour les deux angles de remplissage. Cette observation est mise en évidence dans les Figures IV.27 à IV.34.

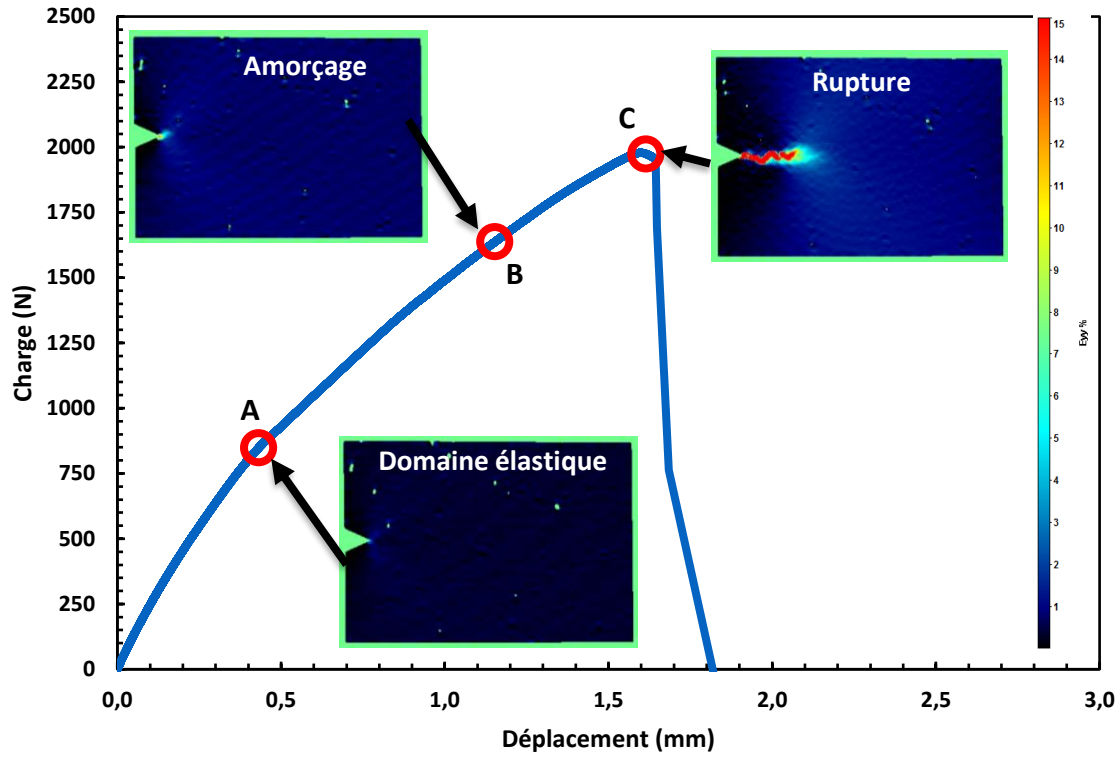


Figure IV.27. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (5%) avec un angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$.

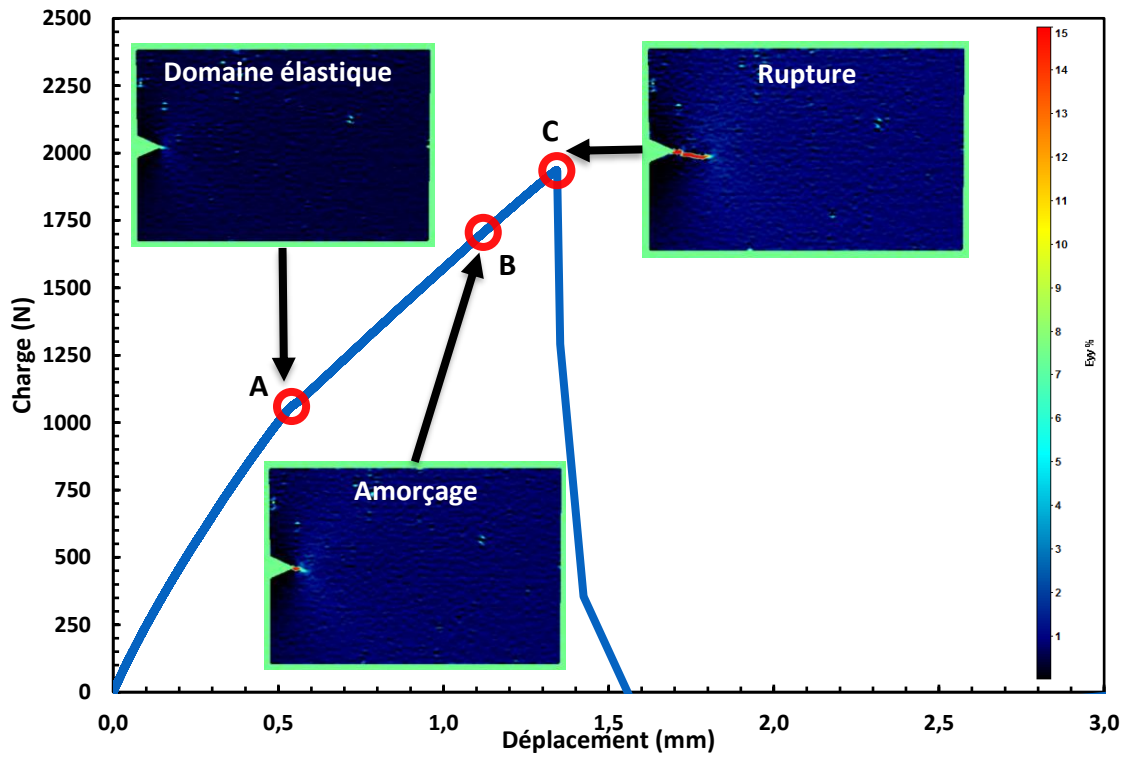


Figure IV.28. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (5%) avec un angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$.

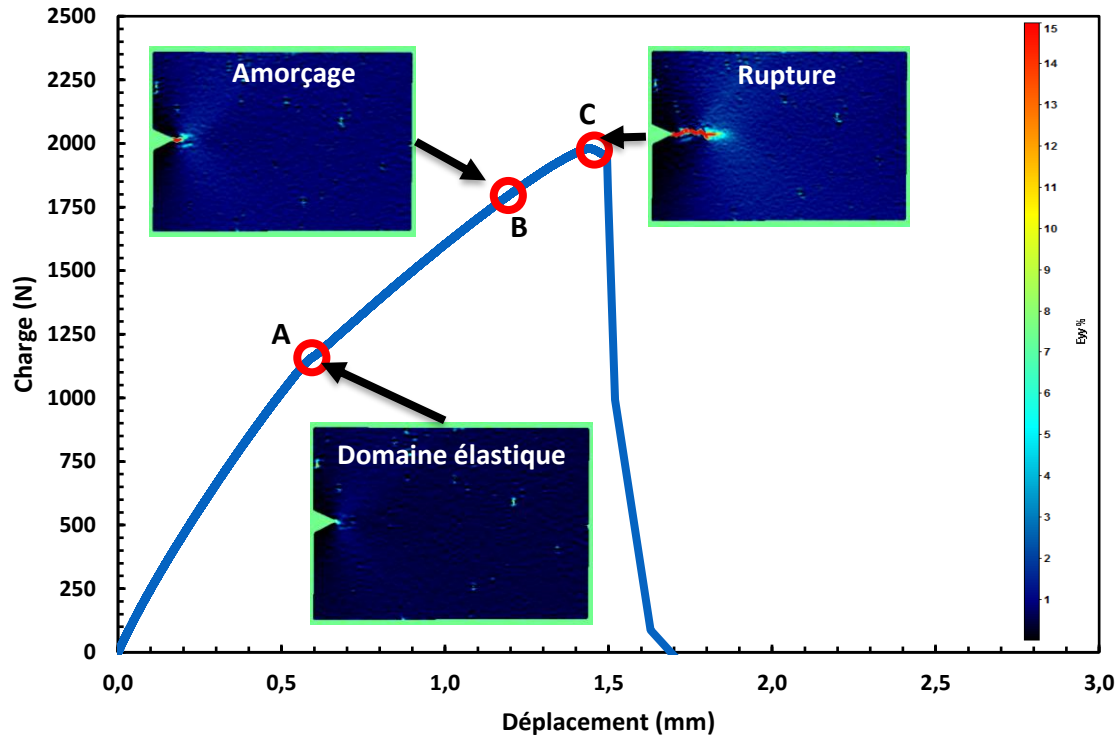


Figure IV.29. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (10%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.

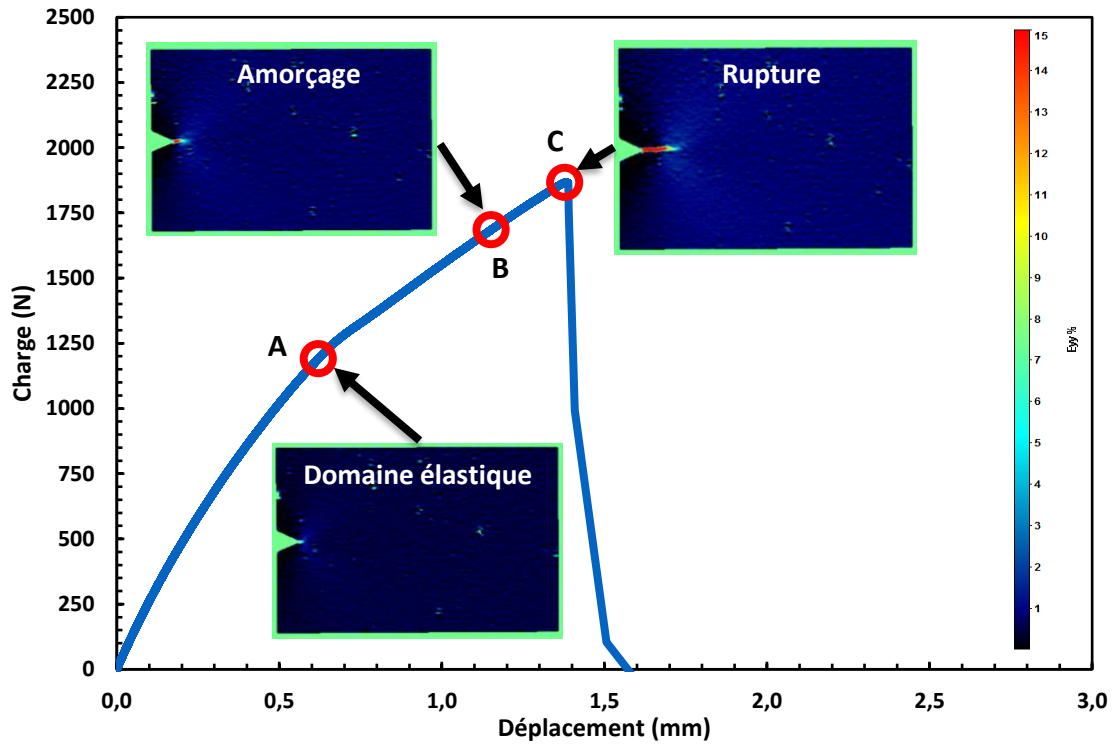


Figure IV.30. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (10%) avec un angle de remplissage 0°/90°.

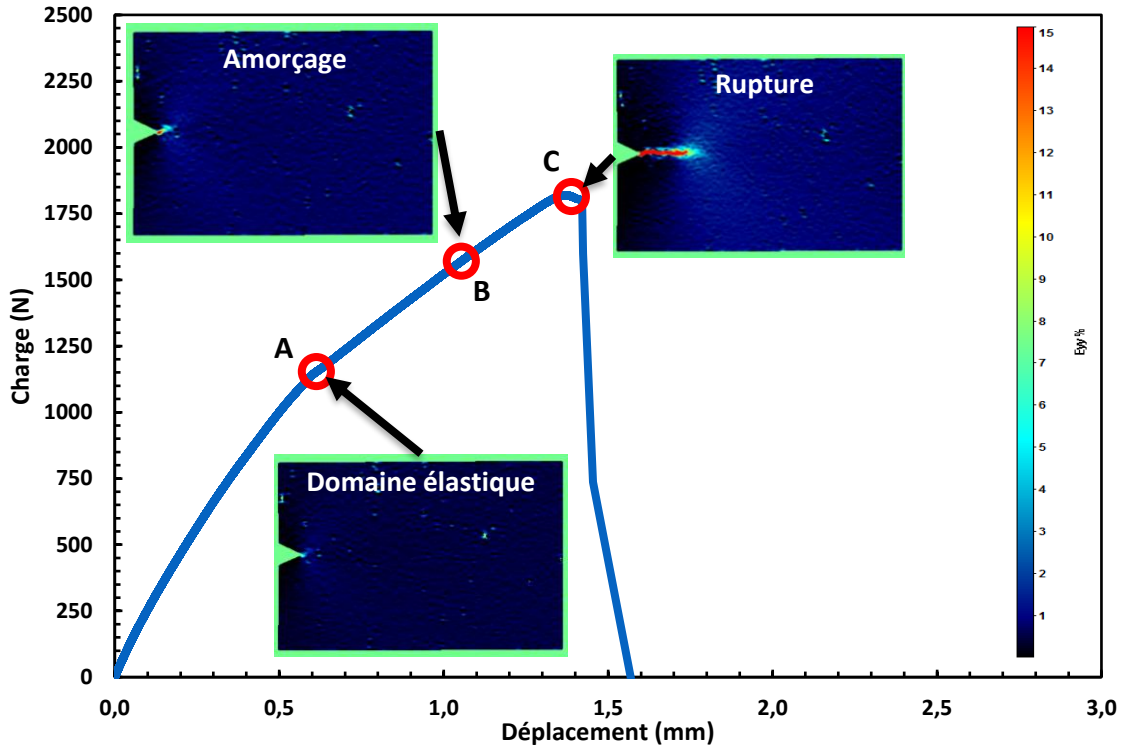


Figure IV.31. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (15%) avec un angle de remplissage +45°/-45°.

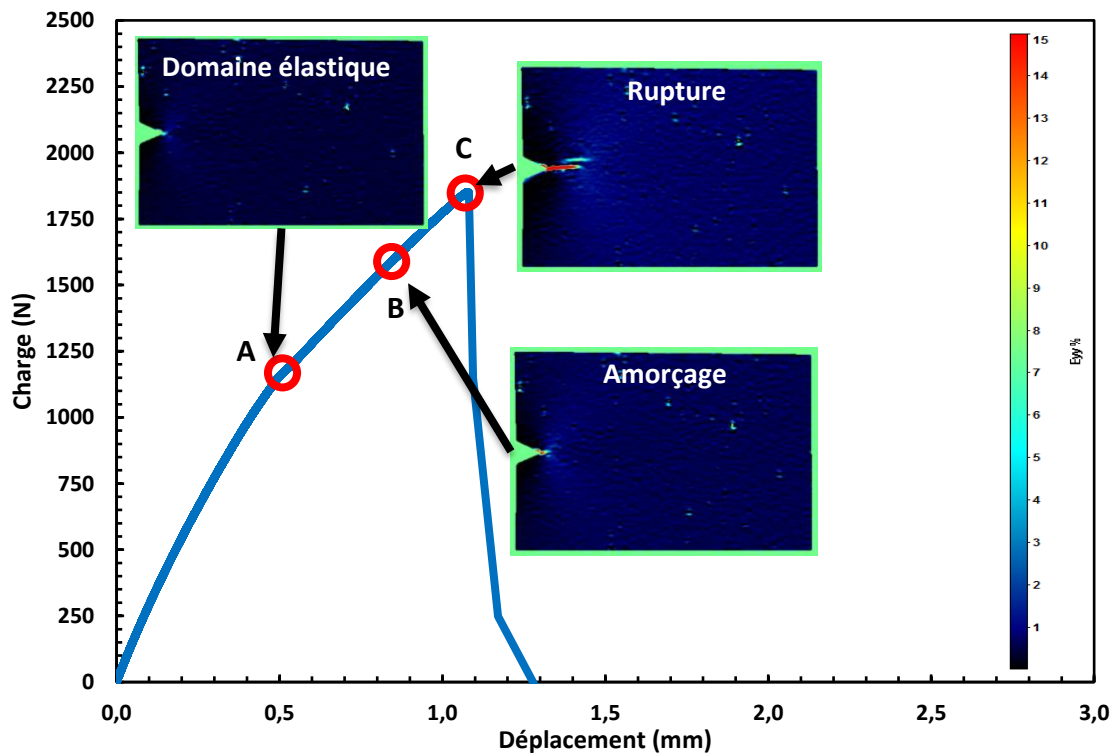


Figure IV.32. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (15%) avec un angle de remplissage 0°/90°.

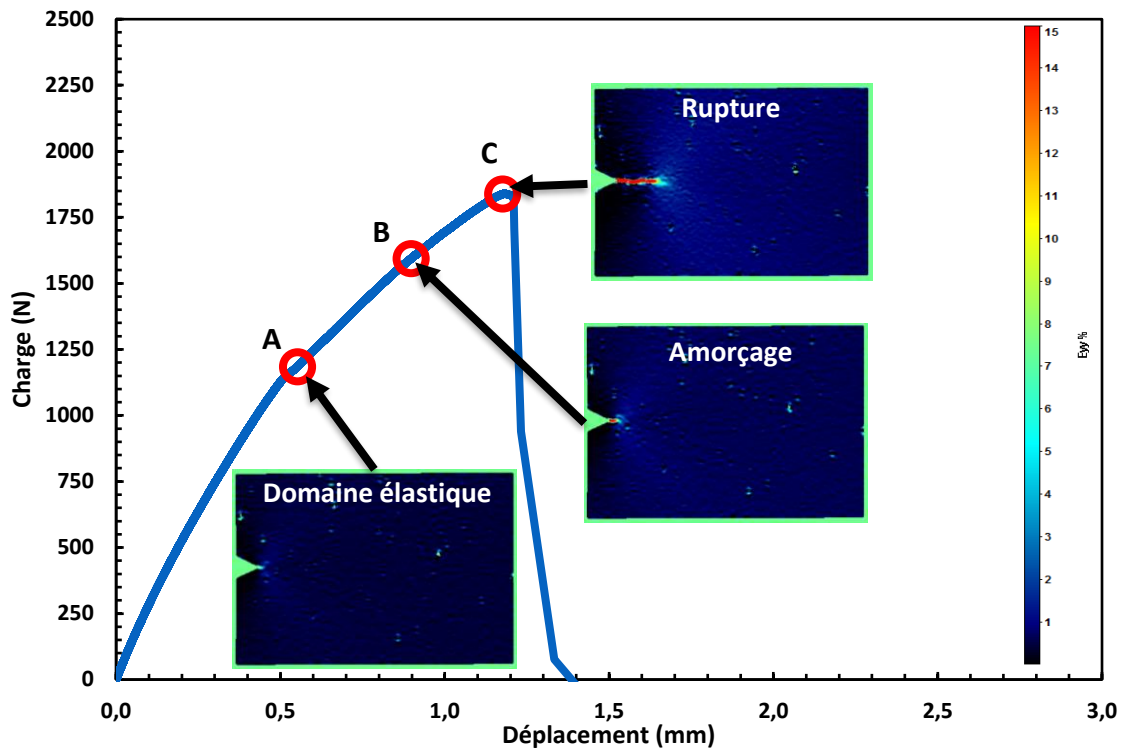


Figure IV.33. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (20%) avec un angle de remplissage $+45^{\circ}/-45^{\circ}$.

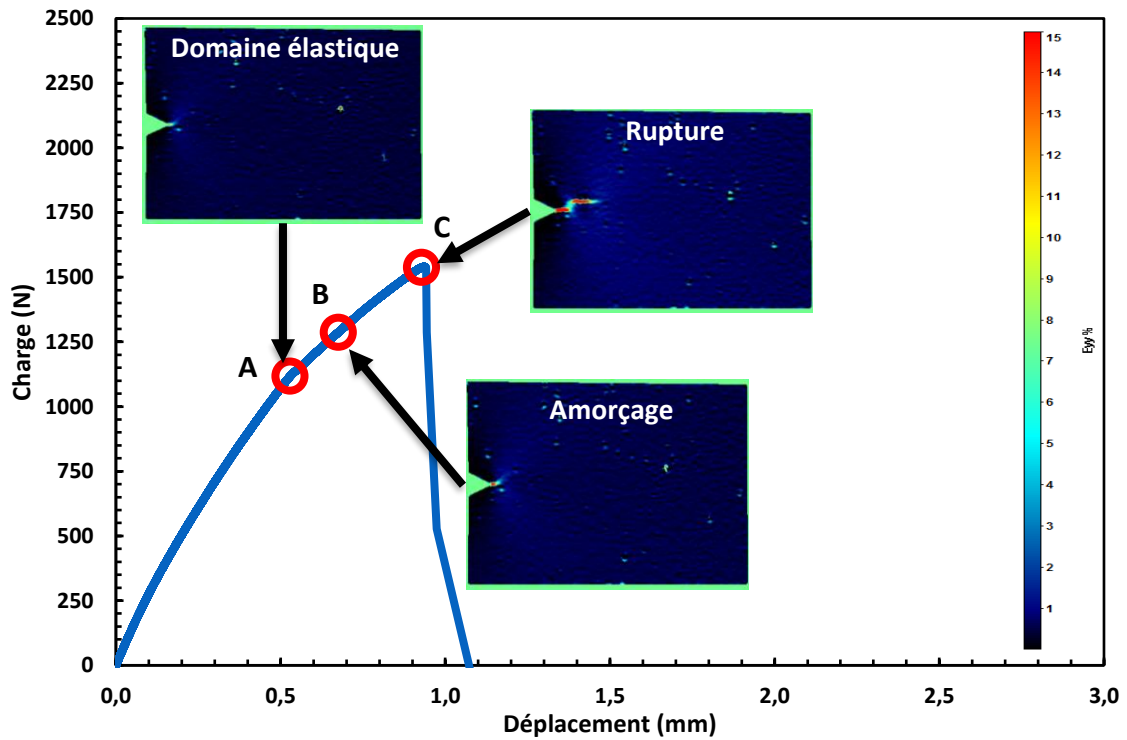


Figure IV.34. Chronologie de la rupture du PLA/Huître (20%) avec un angle de remplissage $0^{\circ}/90^{\circ}$.

L'utilisation de la technique de corrélation d'images numériques (CIN) a révélé la présence de trois phases majeures d'endommagement dans le cas du biocomposite PLA/Huître:

Phase1 : au début de la charge, le matériau présente une phase élastique linéaire où le fond de la fissure s'émousse légèrement par rapport à un PLA non chargé (Figure IV.9). Cette observation peut être expliquée par l'influence des particules de coquilles de mer qui ont un effet de rigidification sur la structure du matériau biocomposite. Au cours de cette phase, le point d'amorçage de la fissure se matérialise, marquant le début du processus de rupture.

Phase 2: suite à la phase élastique linéaire, la charge continue d'augmenter de manière non linéaire, formant une phase de propagation stable. Cette augmentation se poursuit jusqu'à atteindre la valeur maximale de charge, marquée par le pic de la courbe. Pendant cette phase, une zone plastique se développe, mais de manière plus limitée par rapport aux observations faites en l'absence de charge.

Un aspect intéressant à souligner est que l'ajout de coquillages de mer dans le matériau biocomposite semble jouer un rôle significatif à partir d'un taux de charge de 5 %. En effet, les coquillages de mer, en raison de leur caractère fragile, semblent agir comme des renforts qui contiennent la plastification du fond de la fissure. Cette observation peut expliquer pourquoi la zone plastique se développe de manière restreinte dans cette phase. Les coquillages de mer agissent ainsi comme des éléments de renforcement qui contribuent à contenir la déformation et à prévenir une propagation excessive de la fissure.

IV.3.5. Rupture fragile du PLA vierge (0°/90°) et des biocomposites PLA/Huître, PLA/Moule

Concernant les matériaux imprimés avec un angle de remplissage de 0°/90° ou ceux chargés en particules de coquillage de mer, ils démontrent un comportement fragile lorsqu'ils sont soumis à des essais de rupture. En conséquence, l'analyse de leur ténacité fait appel à la mécanique élastique linéaire de la rupture, un modèle adapté aux matériaux cassants.

Dans cette section d'étude, la ténacité du biocomposite PLA est analysée en examinant la variation de ce paramètre en fonction du binôme angle de remplissage et taux de

renfort. L'objectif est de montrer l'influence de ces deux facteurs sur la résistance du matériau aux fissures et la manière dont il réagit aux contraintes de rupture.

Dans le contexte d'une structure élastique soumise à un chargement et contenant une fissure de surface A, il est important de considérer le taux d'énergie disponible, également connu sous le nom de taux de restitution d'énergie G. il est défini par :

$$G = \frac{dP}{dA} \quad (4)$$

où P est l'énergie potentielle totale de la structure fissurée. Si G devient supérieur à une valeur critique G_c , la propagation de la fissure se produit.

Une autre méthode d'approche implique l'analyse de l'état des contraintes dans une région adjacente à l'extrémité de la fissure. Dans cette région, les contraintes évoluent selon une loi de puissance, c'est-à-dire proportionnellement à $r^{-\frac{1}{2}}$, où r représente la distance par rapport à l'extrémité de la fissure. Cette zone, où la variation en $r^{-\frac{1}{2}}$ prédomine, est communément appelée la zone de singularité élastique.

Dans cette zone, les contraintes peuvent être décrites par l'expression suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) + o(r) \quad (5)$$

où $f_{ij}(\theta)$ est une fonction de l'angle à l'extrémité de la fissure et K le facteur d'intensité des contraintes.

En mode d'ouverture, il existe une relation entre le taux de restitution d'énergie G et le facteur d'intensité des contraintes K, qui s'écrit :

$$K^2 = E' G_I \quad (6)$$

$$\text{Où } \begin{cases} E' = E & \text{en contraintes planes} \\ E' = \frac{E}{1-\nu^2} & \text{en déformations planes} \end{cases}$$

Dans de nombreux cas, les courbes charge-déplacement présentent une non linéarité due à la plasticité de la fissure. La Figure IV.35 montre différents types de courbes charge-déplacement.

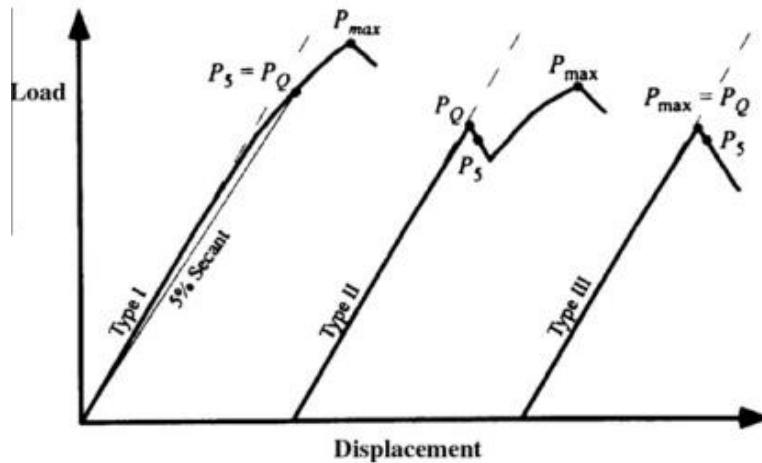


Figure IV.35. Les principaux types de courbes charge-déplacement.

Les trois types de courbes charge-déplacement sont présentés, avec une charge critique P_Q définie pour chaque type de courbe. Pour déterminer P_Q , une méthode de sécante à 5 % est proposée selon la norme ASTM D5045, suivie du calcul de la ténacité à la rupture K_{Ic} , avec l'intention de définir le K_{Ic} à partir d'une extension de fissure de 2 % ou moins. Cette méthode consiste à construire une ligne de sécante à 5 % ayant une pente égale à 95 % de la pente de chargement élastique initiale de la ligne tangente. Dans le cas de Type I, où la courbe charge-déplacement est régulière et présente une légère déviation par rapport à la linéarité avant d'atteindre la charge maximale (P_{max}), P_Q est égal à P_5 . La non-linéarité observée peut être due à la plasticité, à la croissance sous-critique de la fissure ou aux deux. Dans le cas de Type II, un petit saut de fissure instable se produit avant que la charge atteigne P_5 , et ce saut se poursuit au-delà de la ligne de sécante à 5 %. Dans ce cas, P_Q correspond à la charge au début du saut de fissure. Enfin, dans le cas de Type III, l'éprouvette se rompt complètement avant d'atteindre une non-linéarité de 5 %, et P_Q est égal à P_{max} . A partir de la valeur P_Q et de la longueur de fissure mesurée pour chaque test, La ténacité à la rupture conditionnelle K_{Ic} est calculée en utilisant une équation spécifique.

Selon la norme ASTM D 5045, le facteur d'intensité de contraintes critique K_{Ic} est déterminé à partir de la courbe charge-déplacement par :

$$K_{Ic} = \frac{P_Q}{B\sqrt{w}} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (7)$$

où a est la longueur initiale de la fissure, w est la largeur de l'éprouvette et

$$f(\alpha) = \frac{5\sqrt{\pi\alpha}}{\sqrt{20-13\alpha-7\alpha^2}} \quad \text{Dans le cas d'une éprouvette SENT}$$

Lorsqu'on examine les facteurs d'intensité de contrainte pour les éprouvettes SENT imprimées avec l'orientation $0^\circ/90^\circ$ et $+45^\circ/-45^\circ$ en fonction du taux de charge de particules de coquillage de mer, plusieurs observations peuvent être faites à partir de la Figure IV. 35 et du Tableau IV.2.

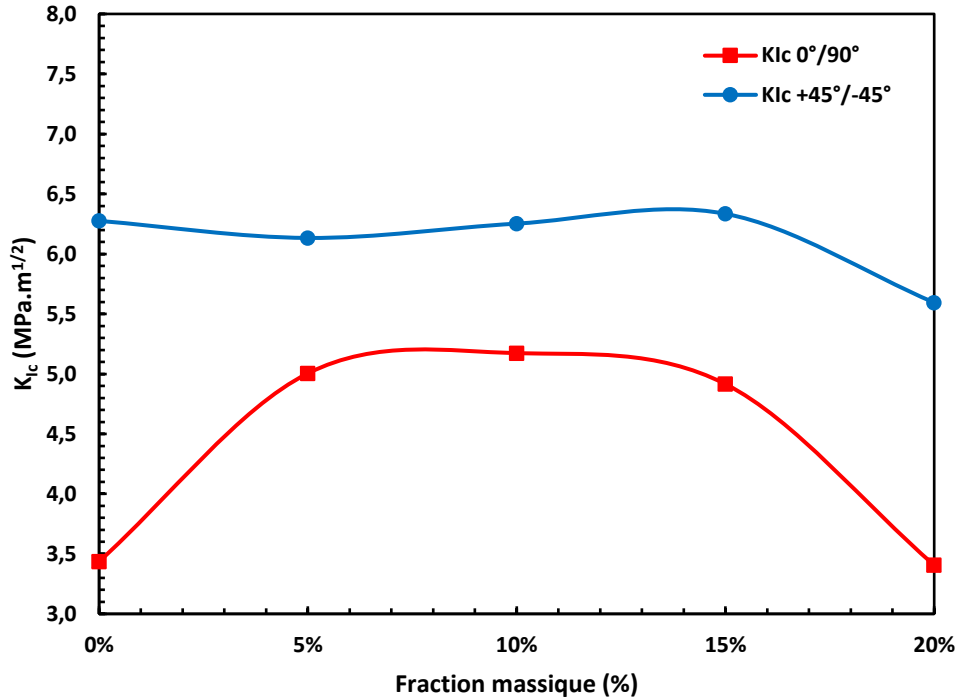


Figure IV.36. Evolution de la ténacité K_{IC} en fonction de la fraction massique pour les biocomposites imprimés avec l'angle de remplissage $0^\circ/90^\circ$ et $+45^\circ/-45^\circ$.

Tableau IV.2. Valeurs de K_{IC} les biocomposites imprimés avec les angles de remplissage $0^\circ/90^\circ$ et $+45^\circ/-45^\circ$.

	PLA	PLA/Moule (5 %)	PLA/Huître (5 %)	PLA/Huître (10 %)	PLA/Huître (15 %)	PLA/Huître (20 %)
K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) $0^\circ/90^\circ$	3,44	6,08	5,00	5,17	4,92	3,41
K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) $+45^\circ/-45^\circ$	6,28	7,72	6,13	6,25	6,33	5,59

Le facteur d'intensité de contrainte (K_{IC}) pour les matériaux imprimés avec l'angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$ est plus élevé par rapport aux matériaux imprimés avec l'angle $0^\circ/90^\circ$ confirme que le premier est plus résistant à la propagation de fissures et donc plus ténace que le second. Cela peut expliquer par l'orientation des couches d'impression qui favorise une meilleure ténacité dans le matériau $+45^\circ/-45^\circ$.

Pour le PLA $+45^\circ/-45^\circ$ chargés par les particules de coquillages d'huîtres (5 %, 10 %, 15 %), le K_{IC} reste similaire ou diminue légèrement. Cela peut s'expliquer par le fait que le

PLA +45°/-45° est déjà plus ténace (PLA +45°/-45° est ductile), et l'ajout de charge ne semble pas améliorer davantage sa résistance (Figure III.32 chapitre III). Cependant, pour le PLA +45°/-45° avec 20 % de charge de coquillages d'huîtres, le K_{Ic} diminue rapidement. Cela peut être dû à une surcharge de particules de coquillage, qui peut créer des zones de faiblesse dans le matériau, provoquant une réduction de la ténacité.

Concernant l'angle de remplissage 0°/90°, le facteur d'intensité de contrainte critique de PLA vierge est de 3,44 MPa.m^(1/2). Cela signifie que cette valeur de K_{Ic} est suffisante pour caractériser la ténacité du matériau dans des conditions de chargement spécifiques.

Ensuite, à mesure que la charge de particules de coquillage de mer est introduite à hauteur de 5 %, le facteur d'intensité de contrainte augmente significativement pour atteindre environ 5 MPa.m^(1/2). Cette augmentation peut s'expliquer par le renforcement mécanique apporté par les particules de coquillage de mer.

Lorsque la fraction massique des particules de coquillage de mer augmente à 10 %, le facteur d'intensité de contrainte continue d'augmenter pour atteindre environ 5,17 MPa.m^(1/2). Cependant, à ce stade, la croissance n'est pas aussi significative que lors du premier ajout de charge. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que l'ajout de plus de particules renforce d'avantage le matériau, mais les gains deviennent moins importants à mesure que la concentration de particule augmente.

Il est intéressant de noter qu'avec une fraction de particules de 15 %, le facteur d'intensité de contrainte diminue légèrement à environ 4,915 MPa.m^(1/2). Cette diminution peut être due à une éventuelle saturation de l'effet de renforcement.

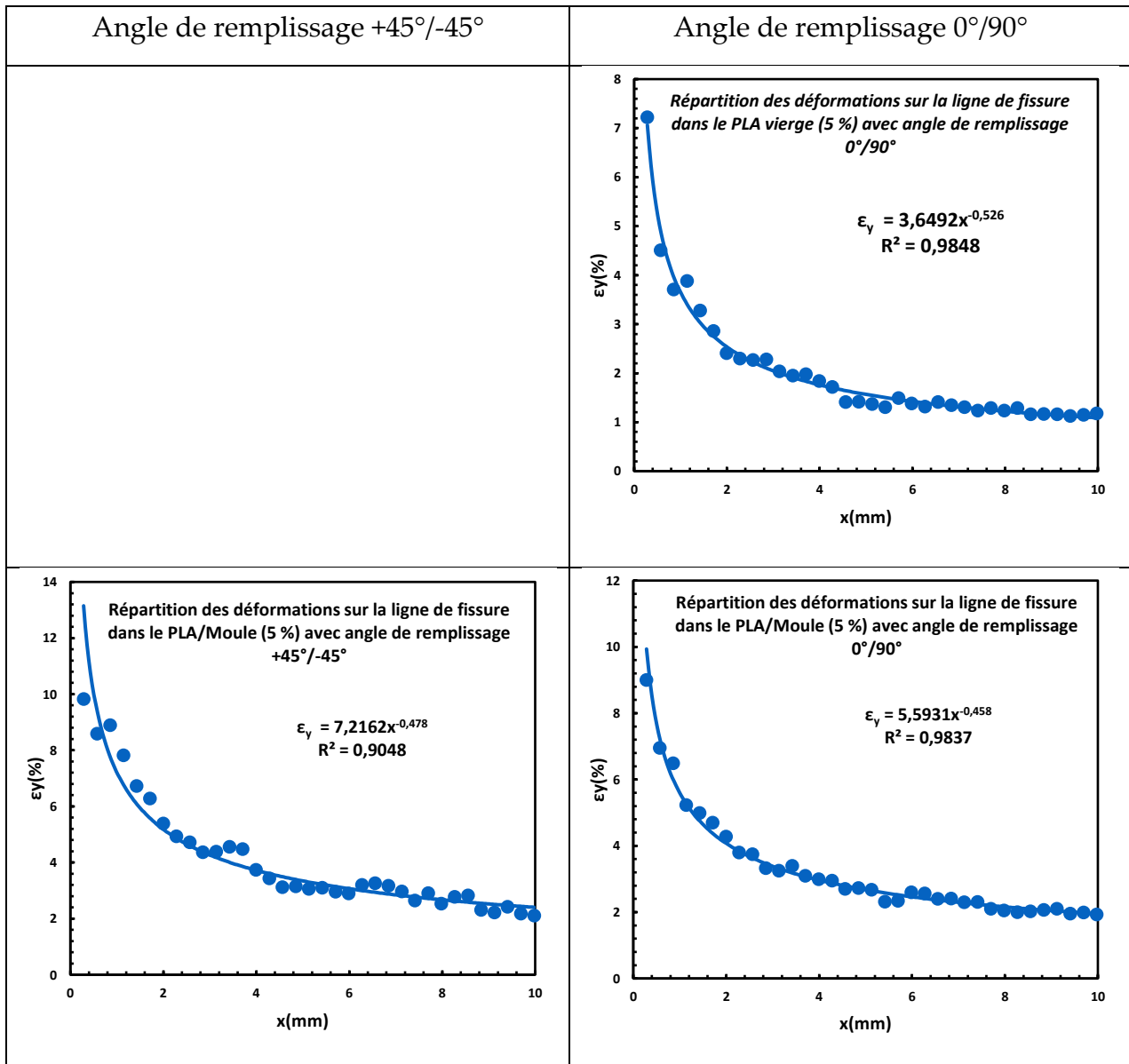
Avec un taux de particules de 20 %, une valeur du facteur d'intensité de contrainte inférieure est observée, même par rapport à celle du PLA vierge. Cela peut indiquer une éventuelle inhomogénéité ou agglomération de la charge à des concentrations élevées, ce qui peut affaiblir localement le matériau, réduisant ainsi sa ténacité.

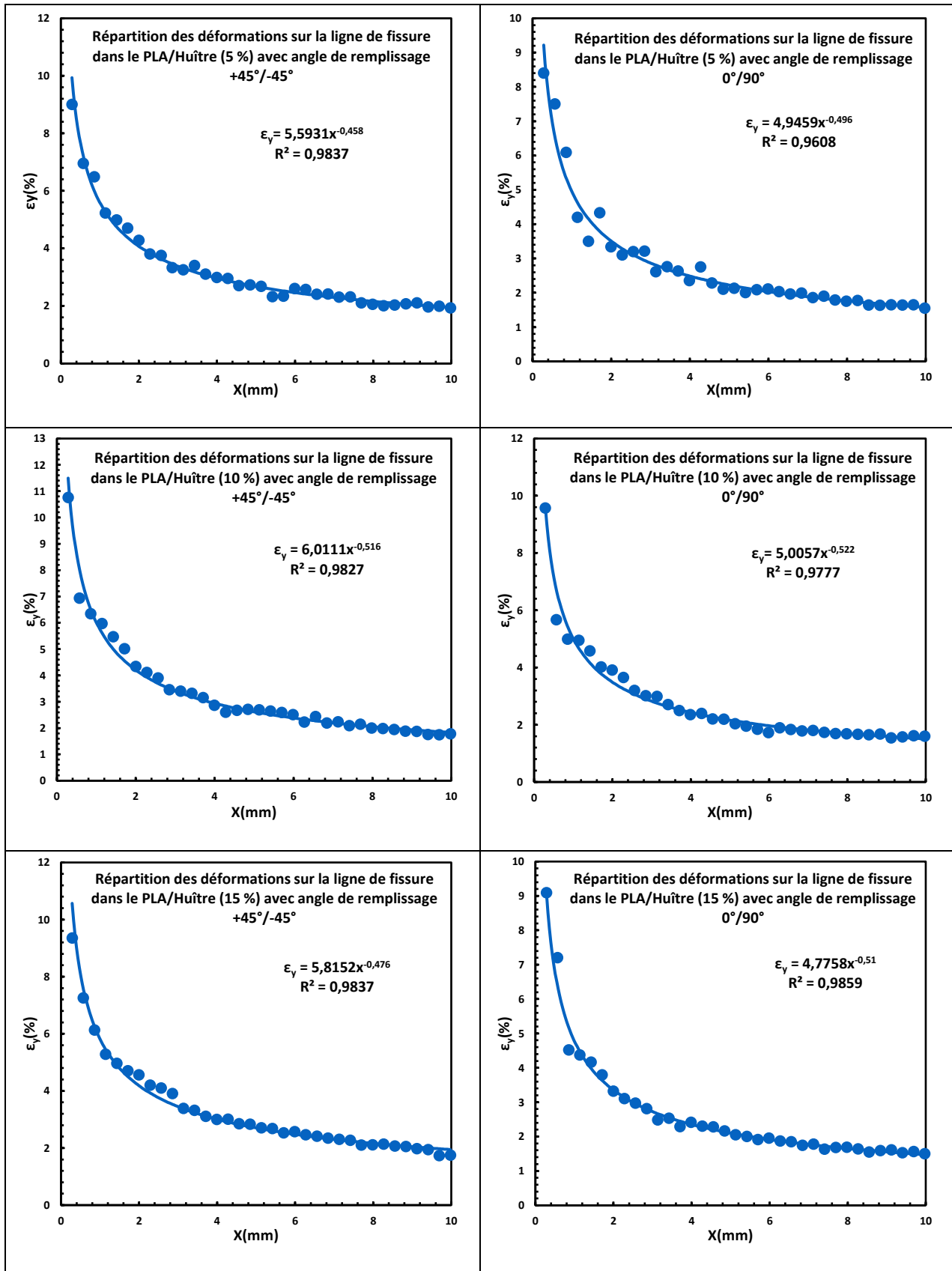
En résumé pour l'angle de remplissage 0°/90°, l'ajout de particules de coquillage de mer améliore la ténacité du PLA jusqu'à une certaine valeur, mais une fois que les concentrations sont atteintes, les gains deviennent moins significatifs, voire peuvent entraîner une diminution de la ténacité en raison de problèmes d'homogénéité ou d'agglomération de la charge.

La technique de corrélation d'images nous a permis de mesurer les déformations longitudinales (ϵ_y) dans le sens de la traction uniaxiale à intervalles de 0,258 mm le long

de la ligne de fissure. Cette technique nous a fourni des données précises et détaillées sur la distribution des déformations pour différents stades de chargement pour divers matériaux, en tenant compte de l'angle de remplissage et de la fraction massique de la charge.

Lorsque nous examinons la répartition des déformations longitudinales le long de la ligne de fissure au moment de l'amorçage de la fissure, nous pouvons observer des variations significatives en fonction des matériaux étudiés. Ces variations sont mises en évidence à travers la Figure IV.37.





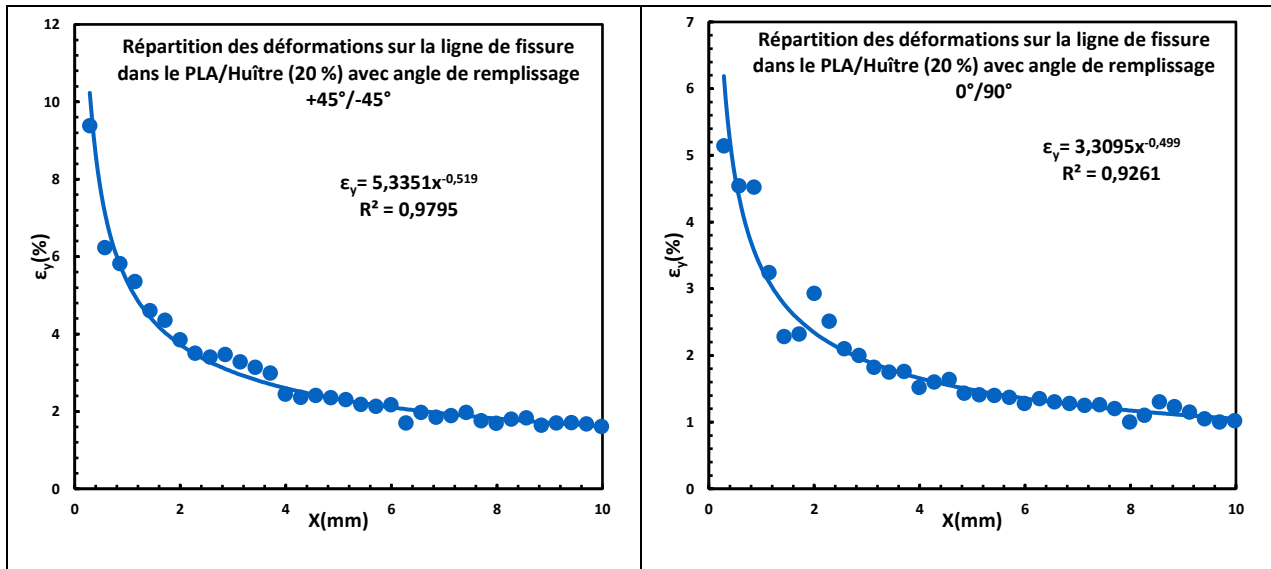


Figure IV. 37. Répartition des déformations sur la ligne de fissure dans les biocomposites avec angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$ et $0^\circ/90^\circ$.

Il est constaté que, quel que soit le biocomposite, les déformations longitudinales (ϵ_{yy}) sont systématiquement plus importantes lorsque les éprouvettes sont imprimées avec un angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ au lieu de $0^\circ/90^\circ$. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus dans la partie de l'étude paramétrique précédente, où l'angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ a montré des performances importantes par rapport à l'angle $0^\circ/90^\circ$.

Les déformations longitudinales (ϵ_{yy}) sont remarquées de commencer à augmenter légèrement jusqu'aux fractions massiques des particules de 10 % et 15 %, atteignant des valeurs de 10 % de déformation dans ces cas. Au-delà de la fraction massique des particules de 15 %, les déformations longitudinales commencent à diminuer pour atteindre une valeur de 5 % à une fraction massique des particules de 20 %. La variation de ϵ_{yy} en fonction de la fraction massique de des particules peut être attribuée aux interactions complexes entre la matrice PLA et les particules de coquillage de mer. Il semble qu'au-delà d'un certain seuil de fraction, les particules de coquillage de mer puissent avoir un effet de rigidification sur le matériau, limitant ainsi sa capacité à se déformer.

L'évolution de ces déformations en fonction de la distance à la pointe de la fissure se prêtent à une modélisation de type puissance et plus précisément de la forme :

$$\epsilon_{yy} = \frac{\alpha}{\sqrt{x}} \quad (8)$$

où α dépend de matériau.

Près de la pointe de la fissure, il est observé que les déformations longitudinales ε_{yy} atteignent des valeurs élevées par rapport aux zones éloignées de la pointe de la fissure (à une distance $x > 4$ mm), où ε_{yy} se stabilise autour de 2 % pour le cas de l'angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ et 1,2 % pour les cas de l'angle de remplissage de $0^\circ/90^\circ$. L'état des contraintes à l'emplacement de la fissure est déterminé par les forces appliquées sur les accroches de l'éprouvettes et par la forme de la structure fissurée. La distribution des contraintes peut être représentée sous la forme d'un modèle de contrainte en $\frac{1}{\sqrt{x}}$.

Irwin a établi la relation suivante :

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi x}} \quad (9)$$

Où σ_y est la contrainte globale et K, le facteur d'intensité de contrainte.

Notre méthode de modélisation de la distribution des déformations consiste à exprimer la relation d'Irwin en termes de déformations. Cette approche est justifiée par la pertinence de la relation linéaire entre les contraintes et les déformations dans le contexte de nos matériaux renforcés de particules. En effectuant une combinaison des équations (8) et (9), et en substituant respectivement σ_y par ε_{yy} et K par K_{Ic} , on peut obtenir des valeurs α qui correspondent de manière très étroite aux résultats expérimentaux. Cette concordance est clairement illustrée dans les Tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3. Valeurs théoriques et expérimentales de α pour l'angle de remplissage ($+45^\circ/-45^\circ$).

	PLA/Huître 5 %	PLA/Moule 5 %	PLA/Huître 10 %	PLA/Huître 15 %	PLA/Huître 20 %
Expérimentales ($+45^\circ/-45^\circ$)	$5,59 \times 10^{-2}$	$7,22 \times 10^{-2}$	$6,01 \times 10^{-2}$	$5,82 \times 10^{-2}$	$5,34 \times 10^{-2}$
Théoriques ($+45^\circ/-45^\circ$)	$6,22 \times 10^{-2}$	$7,85 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-2}$	$5,93 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-2}$

Tableau IV.4. Valeurs théoriques et expérimentales de α pour l'angle de remplissage ($0^\circ/90^\circ$).

	PLA ($0^\circ/90^\circ$)	PLA/Huître 5 %	PLA/Moule 5 %	PLA/Huître 10 %	PLA/Huître 15 %	PLA/Huître 20 %
Expérimentales ($0^\circ/90^\circ$)	$3,65 \times 10^{-2}$	$4,95 \times 10^{-2}$	$5,59 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	$4,78 \times 10^{-2}$	$3,31 \times 10^{-2}$
Théoriques ($0^\circ/90^\circ$)	$3,55 \times 10^{-2}$	$5,01 \times 10^{-2}$	$6,13 \times 10^{-2}$	$4,92 \times 10^{-2}$	$4,58 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$

IV.4. Synthèse

Dans ce chapitre, le comportement en rupture du PLA dans diverses configuration de matières et d'impression a été étudié. En utilisant la technique de corrélation d'images numériques (CIN), nous avons surveillé en temps réel et analysé différents paramètres tout au long des essais de rupture.

Nous avons observé que le PLA vierge imprimé avec un angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ présente un comportement ductile. Cela signifie qu'il subit une déformation plastique importante avant de finalement se rompre. Cette phase de déformation plastique significative a conduit à l'utilisation de la mécanique élastoplastique de la rupture pour caractériser sa ténacité. Nous avons établi une relation entre l'intégrale J et la propagation de fissure pour ce matériau.

En revanche, le PLA chargé en particules de coquillage de mer, que ce soit avec un pourcentage de particules de 5 % pour le PLA/Moule ou de 5 %, 10 %, 15 %, et 20 % pour le PLA/Huître, a présenté un comportement fragile en rupture. Dans ces cas, nous avons utilisé le facteur d'intensité de contrainte critique, K_{Ic} pour caractériser la ténacité de ces matériaux.

Grâce à la corrélation d'images numériques, nous avons pu accéder aux champs de déformation locaux, en particulier autour de la pointe de la fissure. Nous avons établi une évolution des déformations en fonction de la distance à la pointe de la fissure, offrant ainsi une meilleure compréhension de la distribution des déformations à proximité de la fissure.

En résumé, cette étude a permis de mieux comprendre le comportement en rupture du PLA imprimé avec deux angles d'impression, et mis en évidence des différences significatives entre le PLA vierge et le biocomposite chargé en particules de coquillage de mer.

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et de rupture d'un biocomposite 100% d'origine naturelle. Il s'agit d'un biopolymère thermoplastique PLA chargé de particules de coquillages de mer, de taille 160 microns, d'Huîtres et de Moules. Ce choix s'inscrit dans une démarche de valorisation de sous-produits ou de déchets coquilliers, qui représentent une quantité importante à l'échelle de la France.

Dans un premier temps, nous avons procédé au tamisage des coquillages de mer pour obtenir différentes granulométries. Ensuite, nous avons élaboré plusieurs configurations d'éco-matériaux en utilisant le processus d'extrusion suivi de la fabrication additive : PLA vierge, PLA/Huître et PLA/Moule.

Dans le cadre de cette démarche, nous avons extrudé des filaments à partir de PLA vierge et de PLA chargé avec différents pourcentages de particules de coquillages de mer (5 %, 10 %, 15 %, et 20 %). Pour mieux comprendre l'impact du processus de fabrication sur le biocomposite et afin d'optimiser ses performances, nous avons entrepris une caractérisation thermique et mécanique pour chaque configuration. Il est important de noter que les matières premières, coquillage, filaments et granulats de PLA ont été conservés dans des conditions optimales de température et d'hygrométrie.

Les analyses thermogravimétriques avant et après extrusion ont révélé que le processus favorise la dégradation des chaînes de polymère de PLA, ce qui rend les matériaux extrudés plus sensibles à la chaleur que les matériaux de base.

Concernant l'étude des propriétés mécaniques, nous avons effectué des essais de traction sur les filaments et sur des éprouvettes du type haltère réalisées par fabrication additive (impression 3D).

Les résultats relatifs aux filaments montrent que l'ajout de particules de coquillages de mer améliore la rigidité et la résistance mécanique tout en limitant sa déformation par rapport à la matrice de base PLA. Les observations réalisées par la technique de tomographie X ont permis d'étudier la dispersion volumique et la morphologie réelle des particules dans les biocomposites.

L'étude de l'influence de la température sur le comportement des filaments a révélé des tendances intéressantes, notamment une diminution de la rigidité avec l'augmentation de la température, une résistance à la traction accrue jusqu'à 120 °C, puis une

diminution à 140 °C. Des observations microscopiques des faciès de rupture ont été effectuées pour visualiser la microstructure interne des biocomposites.

Une étude paramétrique de la technique d'impression 3D a été menée pour étudier l'influence sur les propriétés mécaniques et la structure des biocomposites. Il s'agit des quatre principaux facteurs, à savoir : l'angle de remplissage θ (°), la vitesse d'impression V (mm/s), la température d'extrusion T (°C) et l'épaisseur de couche e_p (mm). Cette étude a été réalisée en utilisant du PLA vierge et du biocomposite PLA chargé à 5 % en particules de coquillages de Moules et d'Huîtres. Les résultats de cette analyse paramétrique d'impression ont clairement démontré que l'angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$ présentait les meilleures performances mécaniques, en particulier en ce qui concerne la déformation à la rupture. Un plan d'effet de facteur a été mis en place pour établir des modèles statistiques permettant d'identifier les paramètres d'impression ayant la plus grande influence sur le comportement mécanique. Un optimum a été relevé pour $T=205$ °C, $V=30$ mm/s et $e=0,1$ mm.

Une étude de la rupture d'éprouvettes SENT en biocomposites PLA/Huître et PLA/Moule avec quatre fractions massiques : 5 %, 10 %, 15 % et 20 % a été entreprise.

Les essais de rupture ont été couplés avec la technique de corrélation d'images numériques pour déterminer les champs de déplacements et de déformations en local, en particulier autour de la pointe de fissures.

Les observations ont montré que le PLA vierge imprimé avec un angle de remplissage de $+45^\circ/-45^\circ$ présente un comportement ductile, c'est-à-dire qu'il possède une certaine capacité à se déformer avant de se rompre. Le caractère ductile du PLA vierge imprimée en $+45^\circ/-45^\circ$ nous incite à déterminer les paramètres décrivant le phénomène de la déchirure ductile, à savoir : le paramètre énergétique J et l'angle au fond de la fissure COA (crack opening angle).

Cependant, le biocomposite PLA, qu'il soit chargé avec des particules de coquilles de Moules à un taux de 5 % ou avec des particules de coquilles d'huîtres à des taux de 5 %, 10 %, 15 % ou 20 %, affiche un comportement de rupture fragile imprimé avec les deux angles de remplissage, ce qui indique une absence de déformation significative préalable avant la rupture. Il est important de noter que le facteur d'intensité de contrainte (K_{Ic}) des matériaux imprimés avec l'angle de remplissage $+45^\circ/-45^\circ$ est plus élevé que celui des matériaux imprimés avec l'angle $0^\circ/+90^\circ$, ce qui confirme la plus

grande résistance à la propagation de fissures et la meilleure ténacité du premier groupe.

Pour le PLA chargé avec des particules de coquilles d'huîtres à des taux de 5 %, 10 %, et 15 % et imprimé avec l'angle $+45^{\circ}/-45^{\circ}$, le facteur d'intensité de contrainte (K_{IC}) reste généralement constant ou présente une légère diminution. Cette stabilité ou légère diminution suggère que le PLA $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ est intrinsèquement plus tenace (car il est ductile), et l'ajout de charge ne semble pas apporter d'améliorations significatives supplémentaires à sa résistance à la rupture.

En revanche, pour le PLA imprimé avec l'angle $0^{\circ}/90^{\circ}$ et chargé avec des particules de coquilles de mer, l'ajout de ces charges améliore la ténacité jusqu'à un certain point, mais au-delà de certaines concentrations, les avantages deviennent moins significatifs.

Perspectives

Ce travail a porté sur les propriétés mécaniques et de rupture des biocomposites de PLA chargé de particules de coquillages de mer (Huîtres et Moules). Il s'agit d'une approche expérimentale de couplage entre les propriétés mécaniques et le procédé d'élaboration par fabrication additive (impression 3D).

La suite de cette étude peut porter sur deux volets essentiels :

i) Sur le plan expérimental

Nous projetons de poursuivre la fabrication de filaments par extrusion en affinant davantage la granulométrie des coquillages de mer. Notre objectif est de créer des intervalles très proches en termes de taille de granules, tout en variant les taux de charges pour mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur les propriétés des biocomposites PLA/coquillages de mer.

Nous envisageons aussi de procéder à la fabrication d'éprouvettes imprimée à partir des granules récupérés de l'extrusion. Notre approche consistera à explorer deux méthodes de fabrication différentes : l'injection et l'impression 3D directement à partir de granules. L'objectif principal de cette démarche est de comparer les différentes propriétés mécaniques des échantillons obtenus par ces deux procédés de fabrication afin de connaître l'effet de chaque procédé sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux biocomposites PLA chargés de coquillages de mer (Huîtres et Moules) obtenus.

ii) Sur le plan numérique

On peut envisager d'étudier le comportement mécanique et de rupture des biocomposites à partir des images slicées 2D obtenus par tomographie (rayon X). Dans une première étape, un VER représentatif de la microstructure 3D doit être généré pour pouvoir étudier les propriétés effectives de la structure.

Une méthode de découpage sériel est utilisée pour acquérir des images 2D de la microstructure en vue de la reconstruction de la microstructure 3D du biocomposite. Une modélisation par la méthode des éléments finis (FEM) sera utilisée.

Le processus commence par l'acquisition d'une série d'images 2D de l'échantillon à l'aide des résultats de la tomographie suivant un axe privilégié de la structure.

Ces images sont soumises à un processus de segmentation, où les régions d'intérêt, telles que les phases du matériau, sont séparées des zones non pertinentes. Les microstructures ont été segmentées en images en noir et blanc à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image conventionnel (ImageJ) (figure 1).

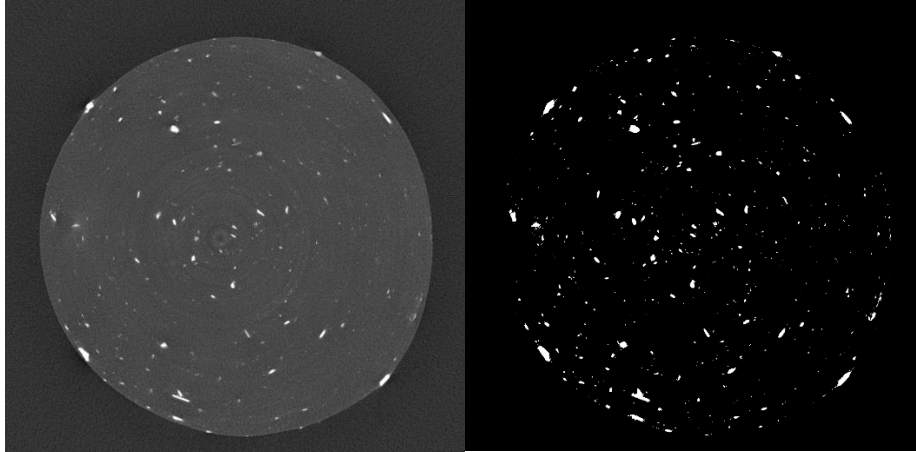


Figure 1. a) image avant segmentation b) image après segmentation

Les images segmentées obtenues permettent la reconstruction 3D de la structure. Cette étape consiste à empiler les images segmentées pour créer une représentation tridimensionnelle précise de la microstructure du matériau.

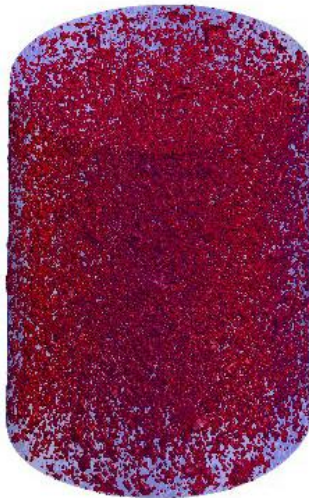


Figure 2. Reconstruction 3D du biocomposite PLA/Huître.

L'étape suivante consiste à créer un maillage pour étudier le comportement mécanique du biocomposite (figure 3). Le processus de maillage utilise des éléments de type C3D4 et le modèle final comprend un nombre non négligeable d'éléments, soit 11187796

éléments. Le choix d'un maillage très fin est motivé par la petite taille des particules par rapport au volume total de la structure.

La raison principale d'un maillage très fin réside dans la nécessité de prendre en compte avec précision la géométrie complexe de la microstructure du biocomposite. Les éléments C3D4 sont des éléments tétraédriques qui permettent de représenter de manière efficace des formes tridimensionnelles complexes ce qui est le cas pour les particules de Moules et Huîtres.

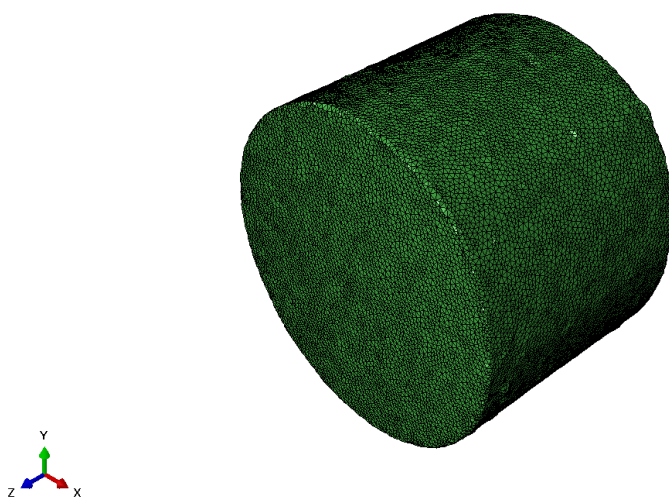


Figure 3. Maillage d'un biocomposite chargé de particules de coquillages de mer.

La méthode des éléments finis est enfin utilisée pour réaliser des simulations numériques avancées.

Annexe 1

Les familles de coquillages de mer

Il existe une grande variété de coquillages marins et ils réparti classés en sept classes. Gastéropodes (escargots, buccins, cauris, etc.), Bivalves (coques, palourdes, coquilles Saint-Jacques, etc.) Scaphopoda (coquilles de défenses), Aplacophora (mollusques ressemblant à des vers), Polyplacophora (chitons), Monoplacophora (coquilles ressemblant à des chapeaux portant une plaque) et Cephalopoda (nautilus, pieuvres, calmars, etc.). Chacune de ces classes est subdivisée en espèces. La plupart des coquillages appartiennent à la catégorie des gastéropodes et des bivalves. Ils appartiennent tous au phylum [84].

A. Les bivalves

Comme son nom l'indique, les bivalves sont des mollusques et leurs coquilles possèdent deux valves. Ils sont généralement similaires (coques équivalentes), mais ils peuvent aussi être de taille et de forme différentes (coques inégales). Chaque valve peut être symétrique (valve d'équilibre, qui croît symétriquement de part et d'autre du crochet) ou asymétrique (valve inégale) autour d'un axe passant par le milieu des bords supérieurs et opposés de la valve. De même, les bivalves peuvent vivre en eau douce ou en eau salée. Parmi les bivalves on trouve :

- a) *Anodonta cygnea* : la coquille présente une longueur de 95 à 200 mm et une hauteur de 60 à 120 mm. Son épaisseur est comprise entre 30 et 60 mm, avec des valves à parois fines. Un des côtés est pointu (Figure 2.a).
- b) *Artica islandica* : la coquille est solide, lourde, ovale à presque circulaire, aux valves égales mais inéquilatérales (quand les parties avant et arrière de chaque valve sont inégales), les sommets (ou crochets ou umbos) sont dirigés vers l'avant (en avant de la ligne médiane), Sa longueur peut atteindre 13cm. Elle est blanche à jaune pâle ou brune (Figure 2.b).
- c) *Chama lazarus* : le *Chama lazarus* a une coquille qui atteint généralement environ 75 mm, avec une longueur maximale de 140 mm. La surface extérieure de la coquille est rougeâtre ou brune pâle, et présente de longues épines ramifiées, semblables à des feuilles (Figure 2.c).

- d) *Crassostrea gigas* (Huître creuse) : c'est une coquille solide, inéquivalve, extrêmement rugueuse, très cannelée, et laminée, sa valve (inférieure) gauche profondément creuse, ses côtés parfois presque verticaux, et sa valve (supérieure) droite plate ou légèrement convexe se reposant à l'intérieur de la gauche, La forme de la coquille change avec l'environnement et la couleur souvent blanchâtre avec plusieurs raies et taches pourpres rayonnant loin de l'umbo. Sa taille est de 10-15 cm et peut attendre jusqu'à 25 cm (Figure 2.d).
- e) *Mercenaria mercenaria* : le coquille possède deux valves épaisses et de taille égale, de forme elliptique et marquées d'anneaux concentriques. Un ligament externe brun foncé, situé sous l'umbo incliné vers l'avant, relie les valves dorsalement. Une lunule distincte en forme de cœur se trouve à l'opposé de la charnière et les couleurs externes vont du blanc cassé au bronzage. Cette coquille mesure en général entre 7 et 11 cm de longueur mais qui peut atteindre 15 cm (Figure 2.e).
- f) *Modiolus modiolus* : il s'agit d'une grande Moule atteignant 22 cm de long. La coquille est solide, gonflée, de forme approximativement oblongue ou irrégulièrement triangulaire, elle présente des lignes de croissance claires et une sculpture de fines lignes et crêtes concentriques (Figure 2.f).
- g) *Ostrea edulis* (Huître plate) : la coquille d'une Huître plate est ronde (6 à 8 cm, parfois même 10 cm ou plus), bien qu'elle soit irrégulière, épaisse, mais avec une valve de fond creuse (car elle contient des animaux) et plate. La valve supérieure à une structure calcaire en forme de feuille. Les coupes concentriques se chevauchent, marquées par des nervures transversales (Figure 2.g).
- h) *Saxidomus purpuratus* : il s'agit d'un bivalve à la surface intérieure violet foncé, désigné sous le nom d'Huître géante. La coquille mesure 8,5 cm de long, 6,5 cm de haut, 4 cm en saillie, épaisse et ronde, et l'extrémité postérieure s'ouvre légèrement entre les deux coquilles. En surface, la crête de croissance est dure et blanc jaunâtre. On trouve ce bivalve au Nord-Ouest de l'océan Pacifique, près de la Chine et du Japon, dans une profondeur de 0 à 20 mètres (Figure 2.h).

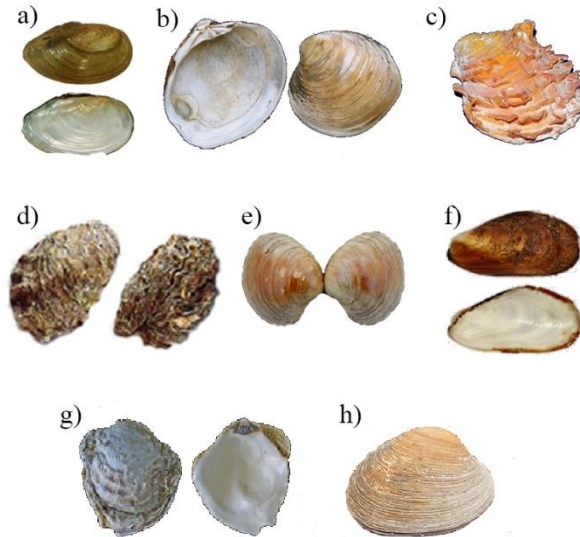


Figure 2. (a) *Anodonta cygnea*, (b) *Artica islandica*, (c) *Chama Lazarus*, (d) *Crassostrea gigas*, (e) *Mercenaria mercenaria*, (f) *Modiolus modiolus*, (g) *Ostrea edulis*, (h) *Saxidomus purpuratus*.

B. Les gastéropodes

Les gastéropodes (une des sept classes de mollusques) partagent des caractéristiques anatomiques distinctives. La torsion de leurs corps mous durant les premiers stades larvaires entraîne la croisée des connexions nerveuses, la flexion intestinale et la torsion de la cavité du mollusque, influençant des structures comme la coquille, l'anus et les ouvertures rénales. Parmi les gastéropodes les plus connus on trouve :

- a) *Strombus gigas* : la grande coquille du *Strombus gigas* se caractérise par 9 à 11 verticilles et une lèvre extérieure largement évasée et épaissie. Aussi le périostacum est épais et se détache des coquilles séchées. La grande coquille mesure plus de 20 cm de haut (et peut même atteindre 35 cm). Cependant, même si elle ne dépasse pas cette longueur maximale, l'épaisseur de la coquille augmente constamment. La coquille du *Strombus gigas* adulte est principalement de couleur rose pâle. Elle peut présenter une coloration crème, pêche ou jaune, mais elle peut aussi parfois être teintée d'un magenta profond, allant presque jusqu'au rouge (Figure 3.a).
- b) *Patella vulgata* : la *Patella vulgata* est également connue sous le nom de patelle commune, reconnue pour sa vaste aire de répartition dans l'Atlantique Nord-Est. *P. vulgata* est la plus grande patelle d'Europe. Elle peut atteindre 7 cm de diamètre et 3 cm de hauteur. Elle possède une coquille conique avec un apex central ou légèrement antérieur. La coquille présente des anneaux de croissance

clairs ainsi que des crêtes rayonnantes. Ses tentacules palliaux qui encerclent le bord de la coquille sont transparents. Les coquilles sont blanc grisâtre avec des marques rouges ou jaunes (Figure 3.b) [85].

- c) *Haliotis rufescens* : ce gastropode se distingue facilement par sa grande taille et les trois ou quatre ouvertures ouvertes et surélevées de sa coquille. Il peut parfois y avoir plus ou moins d'ouvertures et les ouvertures plus anciennes peuvent être obturées. La forme de la coquille est dans l'ensemble un peu aplatie et en forme de béret. La couleur est rouge brique avec parfois des bandes de vert ou de blanc et la surface intérieure est bleu, vert et rose iridescent. La coquille est rugueuse, avec de larges crêtes ondulées et de fins fils en spirale, et elle est souvent recouverte par des forêts d'hydroïdes, de bryozoaires et de plantes. Elle peut également être piquée par des éponges perforantes (*Cliona celata*) et des palourdes perforantes (telles que *Penitella conradi*). La taille de coquille peut atteindre 30 cm de long, 24 cm de large et 76mm de haut (Figure 3.c).



Figure 3. (a) *Strombus gigas*, (b) *Patella vulgata*, (c) *Haliotis rufescens*.

Les propriétés physiques, mécaniques et chimiques de diverses coquilles, ont été étudiées (coques, palourdes (*Anadara granosus*, bigorneaux, Moules, pétoncles, crépidules et de conques, ont été étudiées afin de valoriser l'importance des coquillages.

Annexe 2

Les coquilles peuvent être formées de divers types de structures qui diffèrent en fonction des mollusques. Plusieurs études détaillant les caractéristiques structurelles de différents types de coquilles. La Figure 1 présente quelques exemples de microstructures observées [86] :

- La structure prismatique se compose de cristaux cylindriques (prismes individuels) arrangés perpendiculairement à la surface de la coquille, séparés par des parois relativement épaisses de matrice organique. Cette structure peut être composée de calcite ou d'aragonite.
- La structure nacrée est constituée de couches polygonales à arrondies disposées en lamelles largement continues, régulières et parallèles. Cette structure est toujours constituée d'aragonite.
- La structure homogène se présente sous une forme irrégulière, avec des dimensions plus ou moins équidimensionnelles, sans arrangement structural distinct.
- La structure lamellaire croisée est formée de lamelles principales composées de fines lamelles ou tiges mutuellement parallèles. Elle présente également des lamelles de second ordre, liées à deux directions autres qu'horizontales. Cette structure est la plus fréquente dans les coquilles de mollusques (90 % des gastéropodes et 60 % des bivalves).
- La structure foliée se caractérise par de longs cristaux de calcite disposés comme des lattes en contact côte à côte, créant des feuilles qui se superposent, semblables aux tuiles sur un toit.
- La structure lamellaire croisée complexe est une variante de la structure lamellaire croisée, comprenant des lamelles allongées avec trois directions de liaison ou plus. Cette structure se différencie de la structure lamellaire croisée par la nature moins régulière et plus variable de ses lamelles du premier ordre.)
- La structure homogène est constituée de l'agrégation de granules de différentes tailles, cette structure est dépourvue d'une hiérarchie claire ou d'une orientation prédominante des composants. Contrairement aux autres structures

mentionnées, la structure homogène ne montre pas de motif ou de régularité évidente dans la manière dont les éléments se disposent les uns par rapport aux autres.

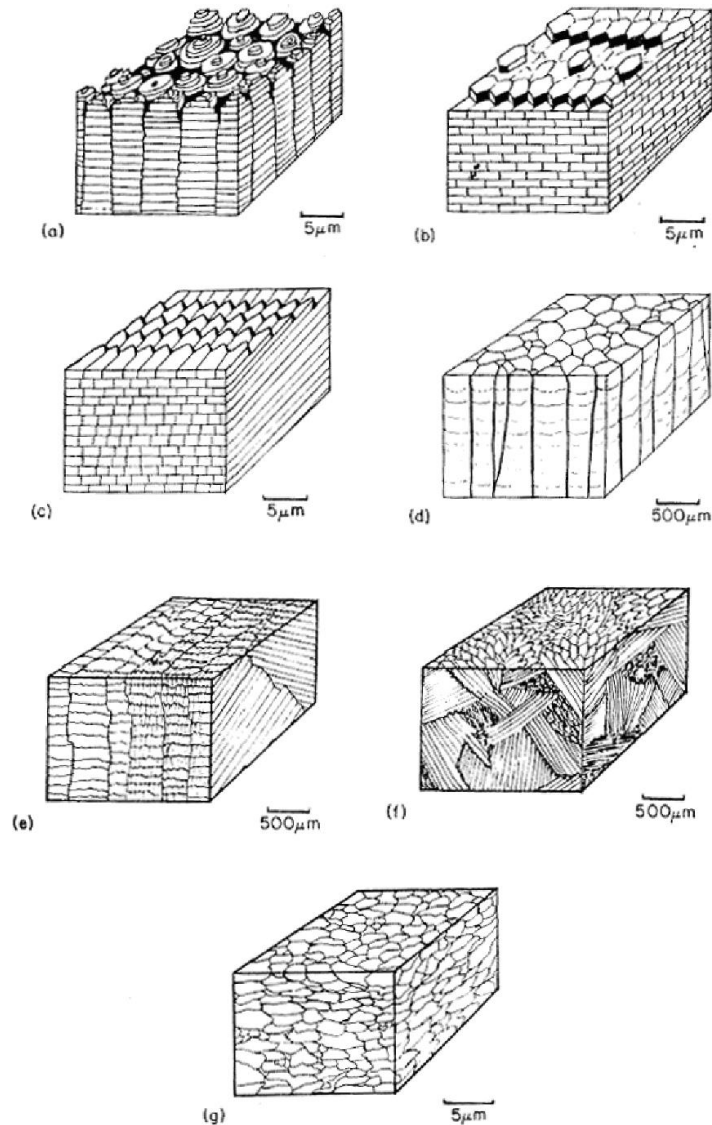
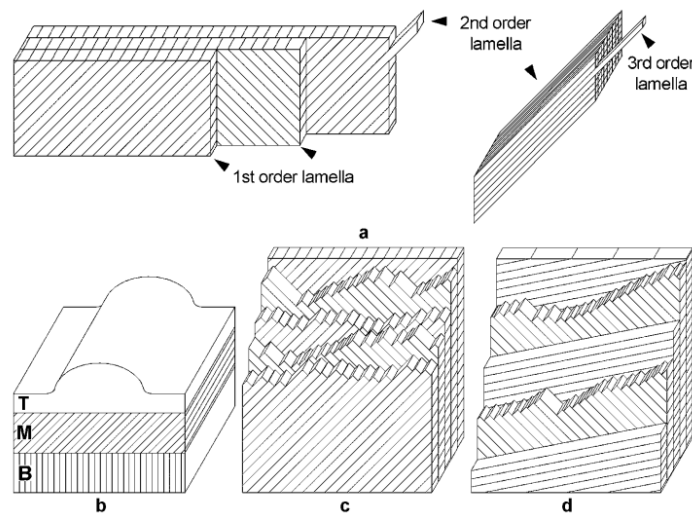


Figure 1. Exemple de structure de mollusques a) nacré b) homogène c) foliée d) prismatique e) lamellaire croisée f) lamellaire croisée complexe g) homogène [86].

Des études ont été menées à l'échelle micro à l'échelle nano pour permettre de développer des applications à l'échelle nanométrique.

Une caractérisation micro/nanomécanique d'une coquille Saint-Jacques, membre de la famille des Pectinidae, a été réalisée par Xiaodong Li et al. [87].

En effet La structure de la coquille des Pectinidae est divisée en trois couches distinctes, qui sont elles-mêmes subdivisées en une hiérarchie lamellaire croisée à trois niveaux, comme illustré dans la Figure 2. L'unité de base est la lamelle de troisième ordre, une tige d'aragonite d'environ 200 nm sur 200 nm en section transversale et d'une longueur variable allant de 1 à 5 μm . Les lamelles sont entièrement entourées et liées à une matrice polymère organique. Des faisceaux de tiges fortement alignées se combinent pour former le stade suivant, la lamelle de deuxième ordre, qui est une mince plaque plate de 10 à 20 μm de large et environ 2 μm d'épaisseur. Enfin, des empilements de ces plaques se combinent pour former les lamelles de premier ordre, qui mesurent de 10 à 20 μm de large et s'étendent en hauteur jusqu'à 0,5 mm. Chaque élément de cet agencement structural complexe joue un rôle dans la maximisation de la résistance, de la ténacité et de la durabilité de la coquille.

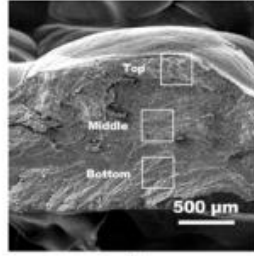


La Figure 2. Microarchitecture lamellaire des coquillages de mer. (a) Une représentation montrant les trois ordres de lamelles. Les couches supérieures (T), médianes (M) et inférieures (B) de la section transversale du coquillage sont représentées collectivement dans (b). (c) et (d) Différents motifs de rupture basés sur les variations des orientations des lamelles de premier et de deuxième ordre par rapport au plan de rupture.

La détermination de la microstructure de la coquille a été réalisée à partir d'observations de spécimens de coquille à la fois fracturés et polis. La Figure 3 montre des images SEM (scanning electron microscopy) de la section transversale d'un fragment de coquille qui s'est cassé lors de la flexion. Un agrandissement progressif de l'échantillon révèle clairement l'organisation lamellaire. Il est important de noter que la surface fracturée montre une tendance à la fracture se produisant proprement aux interfaces lamellaires du premier ordre. De plus, les bords des lamelles du premier

ordre ont une propension à se rompre le long des interfaces du second ordre, comme en témoignent les bords longs, nets et linéaires observés dans les Figures 3(c) et (d). Ces tendances sont dues à la couche de polymère relativement épaisse qui sépare les plaques, par rapport à la couche ultra-mince entre les lamelles du troisième ordre, et elles jouent un rôle important dans la mécanique de la rupture de la coquille.

Les trois couches individuelles à travers l'épaisseur de la coquille sont caractérisées par la présence et l'orientation des lamelles du premier ordre. Ces lamelles sont clairement visibles dans les images du microscope optique de l'échantillon de coquille polie présentées dans la Figure 3, sous la forme de bandes alternées sombres et claires. La teinte apparente est causée par l'orientation relative des lamelles du second ordre par rapport à la surface polie : les plaques sont approximativement perpendiculaires à la surface dans les bandes plus claires et parallèles à la surface dans les bandes plus foncées. L'alternance de la teinte est due à la rotation de l'orientation des lamelles du second ordre de 60 à 90 degrés entre les lamelles du premier ordre alternantes. La couche inférieure se distingue par ses bandes qui s'étendent approximativement perpendiculairement à la surface interne de la coquille, tandis que les bandes forment un angle de 45 degrés avec la surface interne dans la couche intermédiaire (Figure 2). On pense que l'orientation relative entre ces deux couches améliore la résistance à la rupture en obligeant une réorientation des fissures interfaciales lors de leur passage entre les couches. La couche supérieure se distingue du reste de la coquille car elle ne semble pas avoir de lamelles du premier ordre.



a

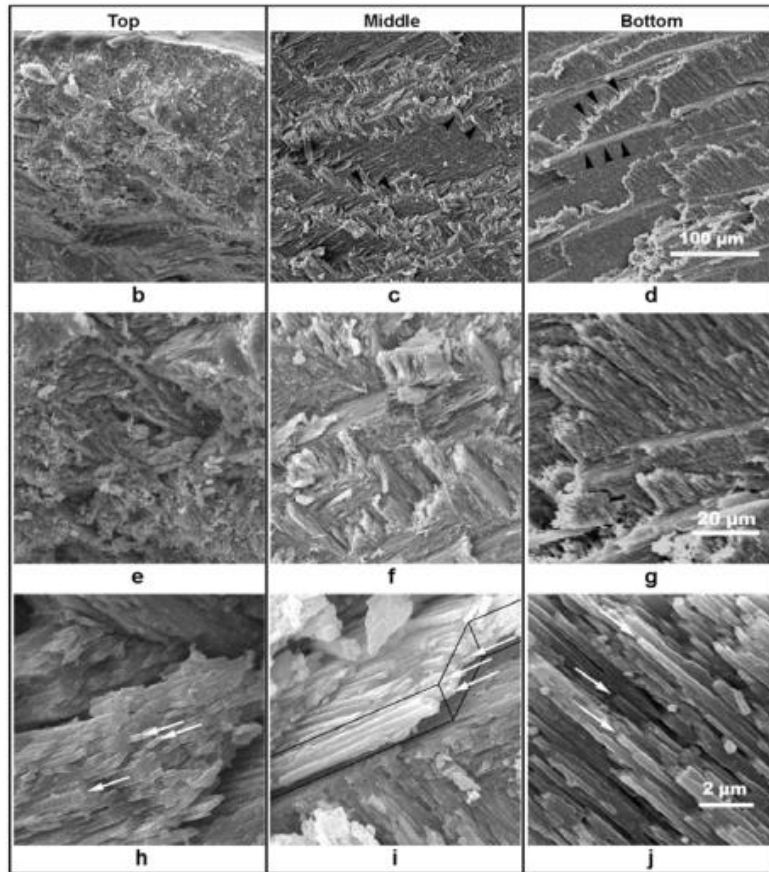


Figure 3. Images MEB de la surface fracturée de la coquille. Les Figures (c) et (d) montrent les bords des lamelles de premier ordre fracturées le long des interfaces des lamelles de deuxième ordre (flèches noires pointant vers le haut) ou perpendiculairement à celles-ci (flèches noires pointant vers le bas), L'organisation des lamelles de premier ordre n'existe pas dans la couche supérieure, comme en témoigne l'apparence amorphe de la Figure (b). Un contour noir dans la Figure (i) montre la limite d'une lamelle de deuxième ordre. Les lamelles de troisième ordre sont clairement visibles dans toutes les couches à fort grossissement. Des exemples sélectionnés sont indiqués par des flèches blanches dans les Figures (h), (i) et (j).

L'analyse de la microstructure de *Saxidomus purpuratus* offre une compréhension de sa composition et de son agencement à une échelle microscopique. Cette microstructure présente des caractéristiques distinctes qui jouent un rôle dans ses propriétés mécaniques et sa résistance. Cette étude microstructurale permet d'obtenir des

informations sur la formation de sa coquille et sur sa relation avec l'environnement marin dans lequel elle évolue.

Dans cette étude[88], la structure de la coquille est étudiée de manière systématique à plusieurs échelles de longueur. Les imperfections hiérarchiques sont révélées comme étant intrinsèquement impliquées dans la structure lamellaire croisée de la coquille, malgré la disposition périodique de ses plaquettes. La Figure 4.a) montre l'apparence d'une coquille de *S. purpuratus*. La surface extérieure présente une couleur fauve et présente une série d'anneaux concentriques appelés lignes de croissance. En comparaison, la surface intérieure est assez lisse et caractérisée par un mélange de régions violettes et blanches. Ces deux couleurs sont disposées de manière régulière et parallèle le long du côté latéral, près du muscle adducteur. Comme le montre la Figure 4.b), la section globale peut être principalement divisée en trois couches à l'échelle sub-millimétrique à travers toute son épaisseur. La couche interne violette est recouverte de la couche médiane blanche qui est ensuite enveloppée par une couche presque transparente à la surface la plus externe. La couche interne peut s'étendre de manière continue sur toute l'épaisseur dans certaines régions. Les constituants de phase des trois couches peuvent être déterminés selon leurs motifs de diffraction des rayons X (XRD) affichés dans la Figure 4.c).

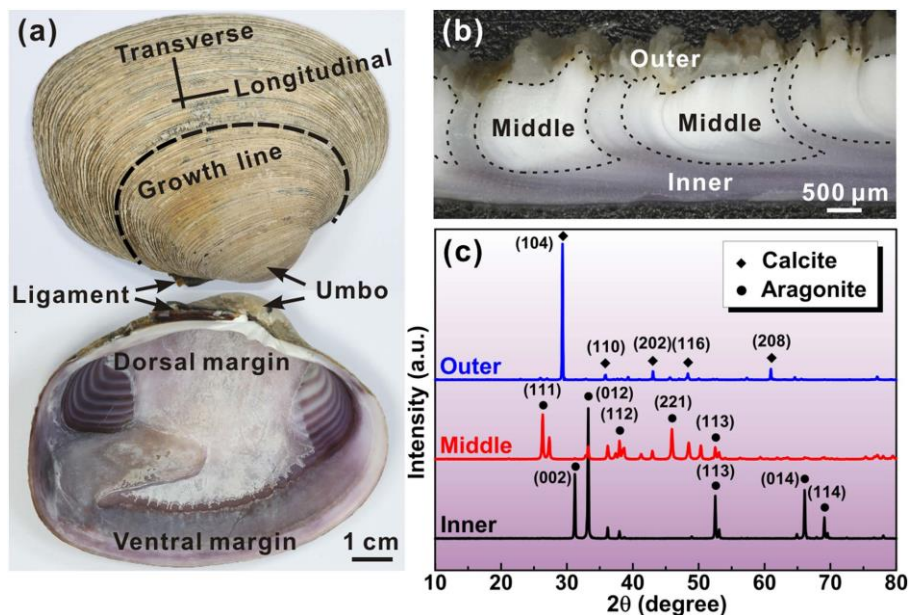


Figure 4. Apparences macroscopiques et constituants de la coquille de *S. purpuratus*. (a) Apparences des surfaces extérieure et intérieure de la coquille de *S. purpuratus*. (b) Image optique de la section transversale. (c) Motifs de diffraction des rayons X (XRD) des couches externe, intermédiaire et interne de la coquille.

Les trois couches sont principalement composées de minéraux de CaCO_3 , mais leur structure cristalline diffère considérablement. La couche externe est constituée de cristaux de calcite, tandis que les constituants des couches interne et médiane présentent une structure d'aragonite. De plus, les orientations préférentielles des cristaux d'aragonite diffèrent nettement entre les couches interne et médiane, comme en témoignent les intensités relatives des pics de diffraction. Il est important de noter que la présence de la couche externe de calcite a été vérifiée comme étant une structure intrinsèque de la coquille de *S. purpuratus* en examinant plus de dix coquilles. En effet, il semble assez courant que les coquillages possèdent une couche externe composée de cristaux de calcite, bien que la majorité de leur intérieur soit toujours en aragonite.

La Figure 5 montre les micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) de la couche interne le long des sections longitudinales et transversales. Une série de lamelles est disposée de manière alternée de manière presque parallèle à la surface intérieure. Ces lamelles, qui servent d'unités structurelles de premier ordre, sont composées de plaquettes d'aragonite étroitement emballées d'une épaisseur typiquement inférieure à $\sim 1\mu\text{m}$. Dans ce scénario, l'architecture peut être classée comme une structure lamellaire croisée, qui est couramment observée dans les coquilles de bivalves. Cependant, à la fois la géométrie et les dimensions des lamelles sont extrêmement irrégulières, en particulier dans la section longitudinale. Les limites entre les lamelles adjacentes sont également très tortueuses, comme indiqué par les courbes en pointillés. Les lamelles avec des orientations de plaquettes différentes sont censées être interconnectées dans l'espace tridimensionnel, comme le montrent les Figures 5.d et 6.a. De plus, la largeur des lamelles varie également considérablement en fonction de la position à travers l'épaisseur. Dans le cas présent, la couche interne peut être grossièrement divisée en cinq sous-couches depuis la surface intérieure vers le bas, avec une diminution progressive de la largeur lamellaire moyenne, comme illustré dans la Figure 6. La distribution des tailles des lamelles est assez hétérogène, même au sein des mêmes sous-couches, et tend à être plus uniforme avec l'augmentation de la profondeur.

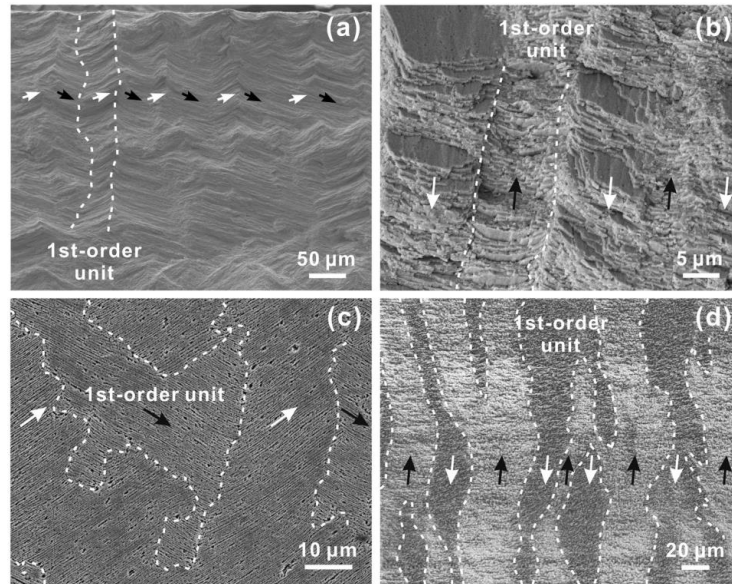


Figure 5. Micrographies au MEB des lamelles de premier ordre. (a,c) et (b,d) correspondent respectivement aux sections longitudinales de spécimens fracturés et de spécimens gravés transversales. Les limites lamellaires sont indiquées par des courbes en pointillés. Les flèches noires et blanches indiquent les différentes orientations des plaquettes d'aragonite dans les lamelles.

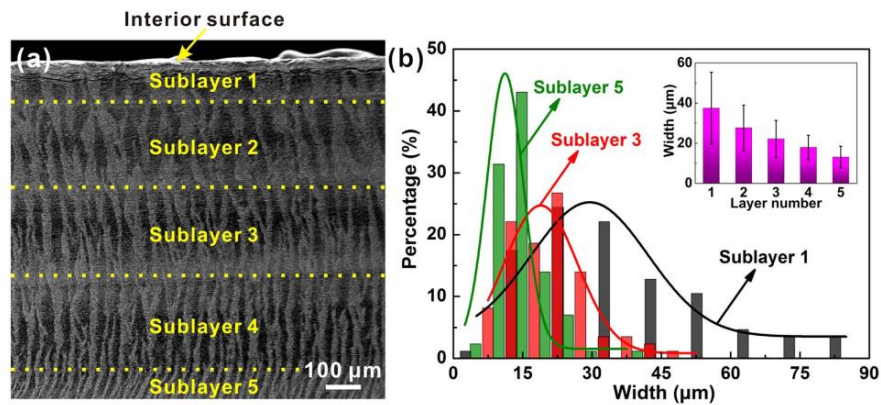


Figure 6. Dimensions des lamelles de premier ordre. (a) Image au MEB des lamelles de premier ordre dans la section transversale de l'échantillon gravé et (b) distributions représentatives de la largeur lamellaire dans certaines sous-couches sélectionnées.

Les plaquettes d'aragonite qui constituent les lamelles de premier ordre peuvent être considérées comme les unités structurales de deuxième ordre. Comme le montre la Figure 7a), les plaquettes dans les lamelles adjacentes sont inclinées à des angles opposés par rapport à la surface intérieure. Elles sont intersectées le long de limites courbes entre les lamelles de premier ordre avec des misorientations d'environ $\sim 90\text{-}150^\circ$. Un examen attentif révèle qu'un grand nombre de plaquettes incomplètes, représentant

environ ~12-13 % du total, sont réparties de manière aléatoire à l'intérieur des lamelles, comme l'indiquent les pointes de flèche. Cela est censé contribuer à un remplissage complet de l'espace et à un emballage dense pour assurer l'intégrité structurale. Parallèlement, les plaquettes elles-mêmes sont toujours déviées à des degrés variables, même à l'intérieur des mêmes lamelles, comme le montre la Figure 7b). Dans certains cas, les plaquettes dans les lamelles voisines peuvent être fortement courbées pour former une connexion continue et une transition en douceur à leurs limites (Figure 7.c). De plus, l'épaisseur des plaquettes présente une large distribution, la majorité se situant dans la plage d'environ ~300-600 nm, comme le montre la Figure 7d). L'épaisseur de chaque plaquette peut également être très variable à différentes positions le long de sa longueur.

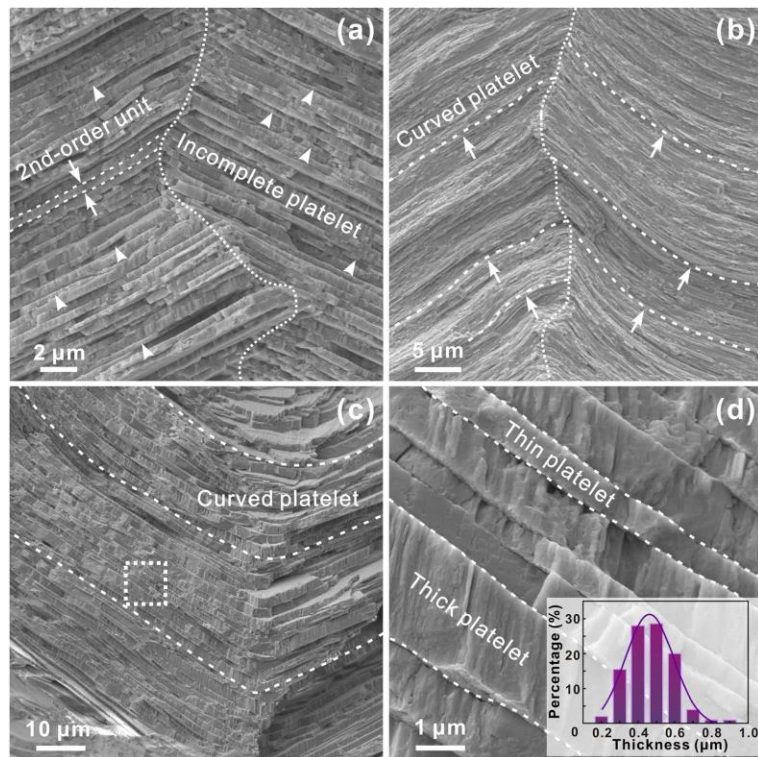


Figure 7. Les plaquettes de deuxième ordre dans la couche interne de la coquille de *S. purpuratus*. (a) des plaquettes d'aragonite incomplètes. Les plaquettes courbées à des degrés variables sont montrées dans (b) et (c). (d) affiche la vue agrandie de la région encadrée dans (c). Les limites entre les lamelles de premier ordre et les plaquettes de deuxième ordre sont indiquées respectivement par des courbes en pointillés et en tirets.

À l'échelle nanométrique et sub-nanométrique et imperfections, la Figure 8 montre une structure fine à l'intérieur des unités structurales de deuxième ordre. On peut observer que les plaquettes d'aragonite sont principalement composées de tiges colonnaires d'un

diamètre d'environ 70 à 90 nm qui sont étroitement empilées de manière parallèle. Ces tiges peuvent être considérées comme les unités structurales de troisième ordre pour la couche interne de la coquille de *S. purpuratus*. La structure d'aragonite peut être confirmée par les diagrammes de diffraction d'électrons en zone sélectionnée (SAED), comme illustré dans la Figure 8c). Alors que les tiges à l'intérieur des mêmes plaquettes sont bien alignées et possèdent des orientations cristallographiques identiques, il existe des faibles misorientations d'angle typiquement inférieures à $\sim 20^\circ$ entre les plaquettes adjacentes, comme indiqué dans les Figures 8b-d). Les limites des plaquettes sont également assez courbées, même à l'échelle nanométrique. De plus, des morphologies représentatives de nanotwins peuvent être observées à l'intérieur des plaquettes d'aragonite, comme l'indiquent les flèches dans la Figure 8d). Cela suggère que les tiges adjacentes peuvent présenter des relations de maillage cristallographique.

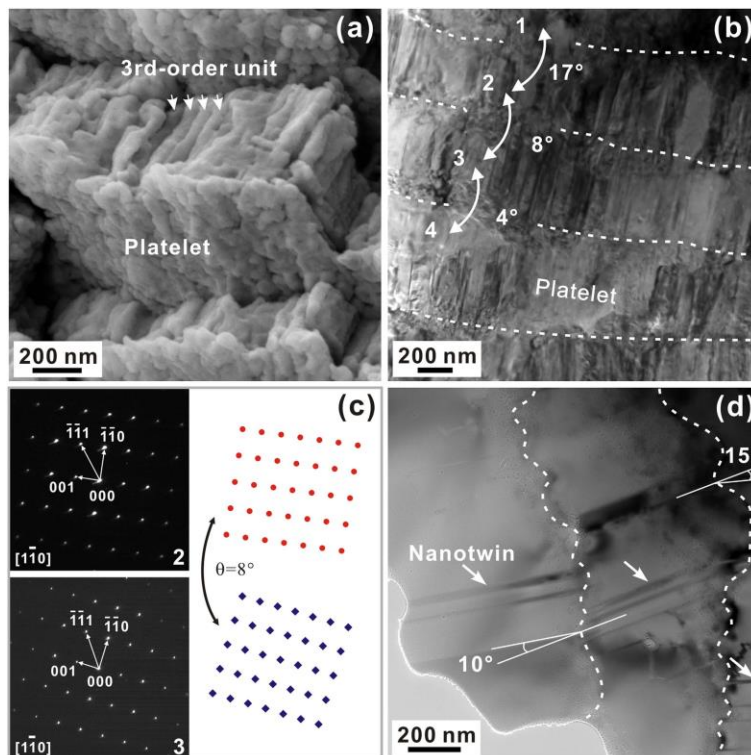


Figure 8. Les unités structurales de troisième ordre dans la couche interne. (a) Micrographie MEB et (b) micrographie TEM. (c) Diagrammes de diffraction électronique en zone sélectionnée (SAED) des plaquettes 2 et 3 marquées dans (b). (d) Vérification directe par microscopie TEM en champ clair de la misorientation. Les nanomaillages sont indiqués par des flèches blanches.

Passant par la structure de la coquille de *Saxidomus purpuratus*, qui présente une disposition lamellaire croisé avec trois couches interne médiane et externe, nous pouvons maintenant examiner la structure des coquilles de Moules et d'Huîtres, ces

dernières présentent une microstructure similaire dans plusieurs points parmi les microstructurales communes aux coquilles de Moules et d'Huîtres on trouve :

Structure prismatique : Les coquilles des Moules et des Huîtres ont une structure prismatique constituée de prismes allongés. Ces prismes sont des cristaux de calcite empilés et orientés perpendiculairement à la surface interne de la coquille. La structure prismatique confère une résistance mécanique à la coquille.

Structure nacrée : La couche interne de la Moule, appelée nacre, présente une structure nacrée chez les Moules et les Huîtres. Elle est constituée d'une alternance de feuilles d'aragonite et d'une matrice organique. La nacre donne aux coquillages leur aspect irisé et chatoyant.

Texture granuleuse : Une texture granuleuse est observée dans certaines zones de la coquille. Cette structure est constituée de petits grains ou granules de calcite emballés les uns dans les autres. La structure granuleuse se reflète dans les couches externes de la coquille.

Structure en couches : Les Moules et les Huîtres peuvent également présenter une structure en couches, où des couches minces et plates de cristaux de calcite sont empilées les unes sur les autres. Cette structure en couches contribue à la solidité et à la résistance globales de la coquille.

Il convient de noter que la microstructure des coquilles de Moules et d'Huîtres peut varier légèrement en fonction de facteurs tels que l'espèce, l'habitat et les conditions environnementales. Toutefois, les caractéristiques microstructurales générales décrites ci-dessus sont les plus observées dans les coquilles de Moules et d'Huîtres.

La structure la plus populaire dans la coquille d'Huître et de Moule est la structure nacrée. Plusieurs études sont réalisées sur cette structure pour comprendre les mécanismes de bio minéralisation et pour inspirer le développement de nouveaux matériaux à la fois résistants et légers.

Un analyse multi échelle a été réalisé par Francois Barthelat et al. [86] pour la structure nacré vu la richesse de cette structure et afin d'avoir une idée sur l'importance de l'hierarchique de structure sur le comportement mécanique de coquillage la Figure 9 montre les résultats de cette étude.

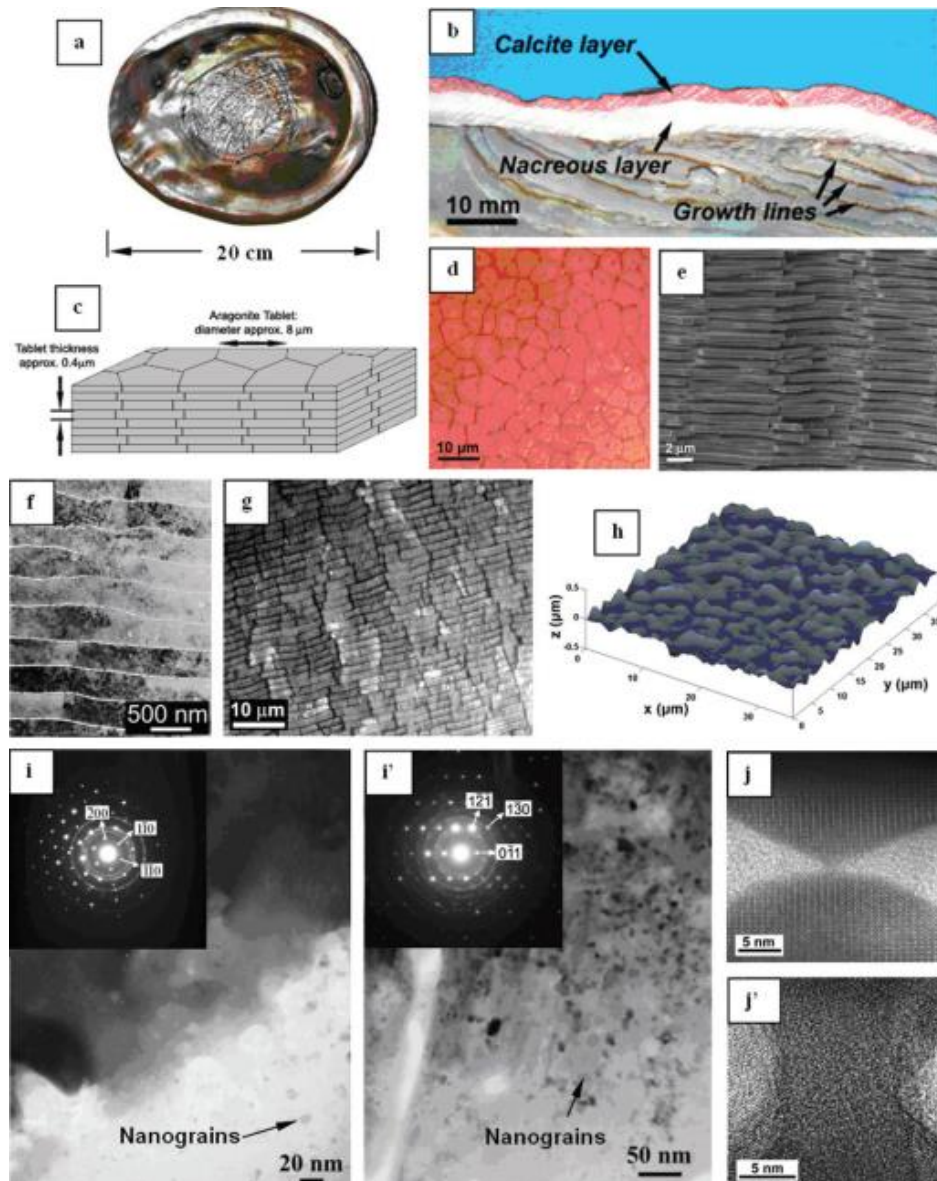


Figure 9. Structure multi-échelle de la nacre. (a) Vue intérieure de la coquille. (b) Coupe transversale d'une coquille d'ormeau rouge. (c) Schéma de la microstructure en forme de mur de briques. (d) Micrographie optique montrant le tuilage des tablettes. (e) MEB d'une surface de fracture. (f) TEM montrant l'ondulation des comprimés (ormeau rouge). (g) Micrographie optique de la nacre d'une Moule d'eau douce (*Lampsilis cardium*). (h) Topologie de la surface du comprimé obtenue par profilométrie laser. (i') Images TEM montrant un seul cristal d'aragonite avec quelques nanograins (anneaux sur le SAD). (j') HRTEM de l'aspérité et du pont d'aragonite.

La nacre possède une structure hiérarchique, présentant des caractéristiques structurales distinctes à différentes échelles de longueur. À l'échelle du millimètre, la coquille est constituée d'un système d'armure à deux couches. La couche externe est constituée de gros cristaux de calcite, ce qui lui confère sa dureté, tandis que la couche

interne est plus molle et plus ductile [nacre, Figure 9 (a), (b)]. La couche de calcite résiste à la pénétration mais est sujette à une rupture fragile. En revanche, la nacre est relativement ductile et peut maintenir l'intégrité de la coquille même si la couche externe est fissurée, ce qui est essentiel pour protéger les tissus mous de l'animal. Cette combinaison d'une couche de céramique dure et d'une plaque de support plus souple est considérée comme un système d'armure optimal. En outre, la couche nacrée comporte des sous-couches appelées lignes de croissance, qui peuvent jouer le rôle de défecteurs de fissures.

L'architecture à micro-échelle de la nacre ressemble à un mur tridimensionnel de briques et de mortier. Les briques représentent des couches denses de tablettes polygonales microscopiques d'aragonite (environ 5-8 μm de diamètre et 0,5 μm d'épaisseur), maintenues ensemble par des couches de matières organiques de 20-30 nm d'épaisseur (Figure 9.(c)-(e)). Dans la nacre de l'ormeau et d'autres gastéropodes, les tablettes sont disposées en colonnes (nacre colonnaire), tandis que chez les bivalves tels que les Moules ou les Huîtres, elles présentent une disposition plus aléatoire (nacre en feuille). Il est à noter que la taille et la disposition des pastilles dans la nacre sont très uniformes dans l'ensemble de la couche. La microscopie optique révèle des contours de type Voronoï sur une surface de nacre clivée (Figure 9.d)), sans orientation spécifique dans le plan de la couche. Bien que les comprimés soient généralement décrits et modélisés comme étant plats à l'échelle microscopique, ils présentent une ondulation importante. L'ondulation des comprimés a été observée chez diverses espèces à l'aide de la microscopie optique, de la microscopie à balayage, de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique à transmission. Cette caractéristique n'est pas exclusive à la nacre de l'ormeau rouge (Figure 9.f)), car elle a également été observée chez d'autres espèces de gastéropodes (coquille supérieure *Trochus niloticus*, Figure 9.h)) et chez un bivalve (Moule d'eau douce *Lampsilis Cardium*, Figure 9.g)). L'ondulation de la tablette a été signalée chez de nombreuses autres espèces dans la littérature existante [89]–[94]. Les mesures de profilomètre laser sur l'ormeau rouge indiquent une rugosité (RMS) de 85 nm, avec une distance moyenne de pic à pic de 3 μm [95]. La rugosité peut atteindre des amplitudes de 200 nm, ce qui représente une fraction importante de l'épaisseur du comprimé (450 nm, Figure 9(f)-(h)). L'ondulation des comprimés assure un ajustement parfait entre les couches adjacentes. La nacre présente des caractéristiques structurelles à l'échelle nanométrique. La microscopie électronique à transmission suggère que les comprimés sont composés de gros grains

d'aragonite avec quelques nanograins (Figure 9 (i), (i')). Cependant, des observations récentes par microscopie à balayage indiquent que les comprimés sont nanostructurés, avec des grains de l'ordre de 30 nm. Ces couches organiques contiennent des pores dont l'espacement est compris entre 20 et 100 nm, ce qui permet la formation de deux types de structures d'aragonite : nanoasper

L'étude approfondie de la microstructure des coquilles marines, notamment celles des Saint-Jacques, des coques, des Moules et des Huîtres, révèle une diversité fascinante de configurations architecturales. Chaque espèce présente une structure unique qui influence ses propriétés mécaniques et ses fonctionnalités spécifiques.

Annexe 3

Chao Wan et al. [52] ont examiné les caractéristiques mécaniques des Moules en réalisant des essais de flexion statique et dynamique sur les coquilles, en appliquant les charges à la fois de l'extérieur vers l'intérieur et de l'intérieur vers l'extérieur. Les résultats concernant la résistance mécanique de la coquille de *M. edulis* lorsqu'elle est soumise à des charges de flexion extérieure-intérieure et intérieure-extérieure sont illustrés dans la Figure 1. Sous l'effet d'une flexion statique extérieur-intérieur, la raideur et la résistance de la coquille de *M. edulis* étaient de $27,7 \pm 9,12$ GPa et $131 \pm 27,0$ MPa, significativement inférieures à celles observées sous une flexion statique intérieur-extérieur, c'est-à-dire $39,8 \pm 9,54$ GPa et $171 \pm 45,5$ MPa. En revanche, sous une flexion dynamique extérieur-intérieur, la raideur et la résistance de la coquille de *M. edulis* étaient de $2,7 \pm 0,77$ GPa et $11 \pm 2,9$ MPa, sans différence significative par rapport à celles observées sous une flexion dynamique intérieur-extérieur, c'est-à-dire $2,3 \pm 1,1$ GPa et $10 \pm 3,8$ MPa. La ténacité de la coquille de *M. edulis* était de $0,040 \pm 0,016$ et $0,049 \pm 0,013$ Jmm⁻² respectivement pour les flexions dynamiques extérieur-intérieur et intérieur-extérieur. Les modes de rupture des coquilles étaient similaires quelle que soit la vitesse et la direction de la charge. La surface de fracture globale de la couche prismatique était oblique et généralement parallèle à l'axe longitudinal du grain de calcite (Figure. 1F,G). Au niveau de la microstructure, certaines fissures se produisent dans la matrice organique entre les grains de calcite, tandis que d'autres apparaissent comme des fractures du calcite prismatique (Figure. 1H). En revanche, la surface de fracture globale de l'aragonite était généralement parallèle à la direction de chargement, mais son parcours à l'échelle microscopique était clairement très tortueux : des fissures se produisent entre les plaquettes d'aragonite, entraînant la séparation des plaquettes individuelles intactes (Figure. 1I).

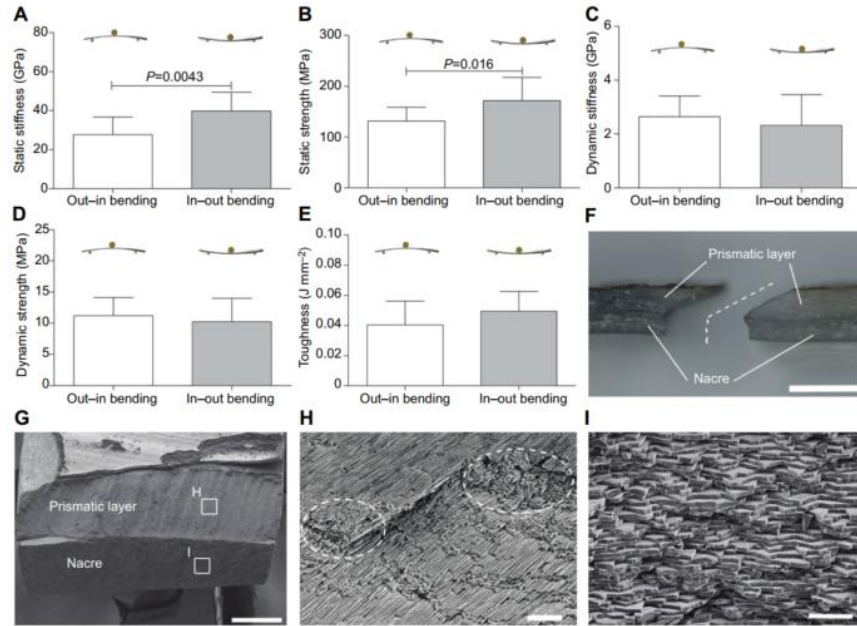


Figure 1. Propriétés mécaniques des échantillons (type poutre) de coquille soumis à des tests de flexion extérieur-intérieur et intérieur-extérieur. (A-E) Raideur statique (A) et résistance (B), raideur dynamique (C) et résistance (D), et ténacité (E). (F) Vue latérale de l'échantillon de poutre fracturé. (G) Image MEB de la surface de fracture de l'échantillon de poutre. (H,I) Vue détaillée des microstructures de la surface de fracture sur la couche prismatique (H) et la nacre (I). Barres d'échelle : F, 800 μm ; G, 500 μm ; H,I, 10 μm .

La résistance à la flexion en trois points a été étudié aussi dans la coquille de *Scapharca broughtonii* ainsi que le comportement à la rupture de la structure lamellaire croisée à orientation unique [96]. La coquille de *Scapharca broughtonii*, appartenant à la famille des Cardiidae de la classe des Bivalves, a été utilisée comme matériau d'étude. La coquille a été séchée à température ambiante pendant plusieurs jours. Des spécimens ont été prélevés dans la partie médiane de la coquille, présentant des côtes radiales évidentes sur sa surface externe. Des échantillons en coupe transversale, avec des surfaces de fracture perpendiculaires ou parallèles aux côtes radiales, ont été préparés pour des observations au microscope électronique à balayage (MEB). Des échantillons destinés aux tests de flexion à trois points ont été découpés et soigneusement polis. Les dimensions des échantillons ont été mesurées, avec une longueur de 25 mm, une largeur de 4,5 mm et une épaisseur de 1,5 mm (Figure 2). Les tests de flexion à trois points ont été réalisés à une vitesse de chargement constante sur une machine d'essai. La résistance à la flexion a été calculée en utilisant une équation classique de flexion

$$\sigma_{bb} = \frac{3PL}{2bh^2}$$

Où P est la charge maximale, L la portée de chargement, et b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur des échantillons.

Les résistances à la flexion obtenues ont été analysées à l'aide de l'équation de Weibull

$$F(V) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{bb}}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

Où F (V) est la probabilité de rupture, m le module de Weibull et σ_0 est la résistance caractéristique.

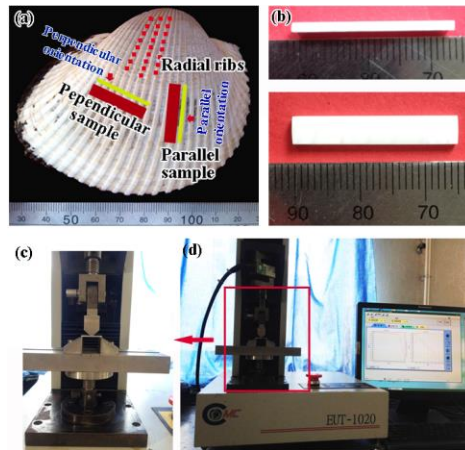


Figure 2. (a) Aperçu de la coquille de *Scapharca broughtonii* ; (b) dimensions de l'échantillon pour le test de flexion à trois points, et (c,d) l'équipement expérimental pour les tests de flexion à trois points.

La Figure 3 présente les courbes représentatives contrainte-déplacement et les fonctions de Weibull des tests de flexion perpendiculaires et parallèles aux côtes radiales, respectivement. On peut observer que les probabilités de fracture à 50 % ($F(V) = 50\%$) des tests de flexion sont respectivement de $68,5 \pm 41,5$ et $43,6 \pm 17,2$ MPa pour les échantillons perpendiculaires et parallèles. Ainsi, cette coquille est plus résistante aux tests de flexion avec une direction de chargement perpendiculaire aux côtes radiales, et la valeur moyenne de la contrainte de flexion est significativement plus élevée (~60 %) dans cette orientation que dans l'orientation parallèle, ce qui est attribué à la structure lamellaire croisée extrêmement anisotrope.

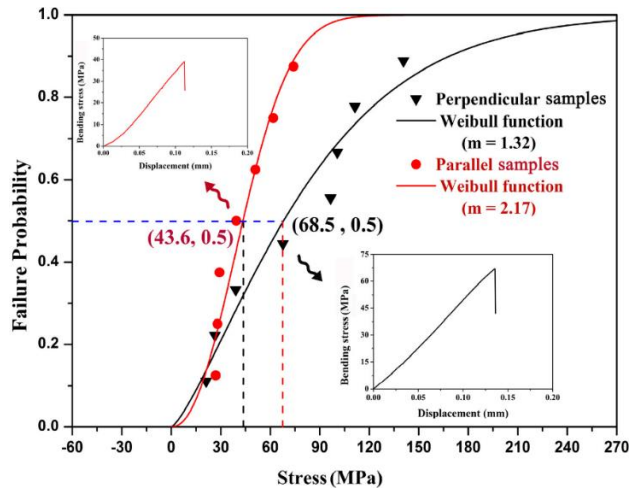


Figure 3. Courbes représentatives contrainte-déplacement et graphiques de Weibull de la résistance à la flexion des échantillons de coquille de *Scapharca broughtonii* avec deux orientations lors des tests de flexion à trois points.

La Figure 4 présente les morphologies de la surface de rupture observées le long de différentes directions des échantillons soumis à la flexion. Les caractéristiques de rupture en zigzag irrégulières sont clairement observées à la fois dans la direction de l'épaisseur et de la largeur sur les échantillons perpendiculaires (Figure 4a,c), par rapport à ceux des échantillons parallèles (Figure 4b,d). À partir de la Figure 4e,g, on peut observer que le motif de rupture est assez rugueux, et les chemins de rupture entre les lamelles de premier ordre présentent clairement des caractéristiques en escalier dans les échantillons perpendiculaires. En revanche, la surface de rupture est relativement lisse, et des lamelles de premier ordre partiellement disposées en tuiles, comprenant des lamelles de troisième ordre successives, sont clairement présentes dans les échantillons parallèles, comme indiqué dans la Figure 4f,h.

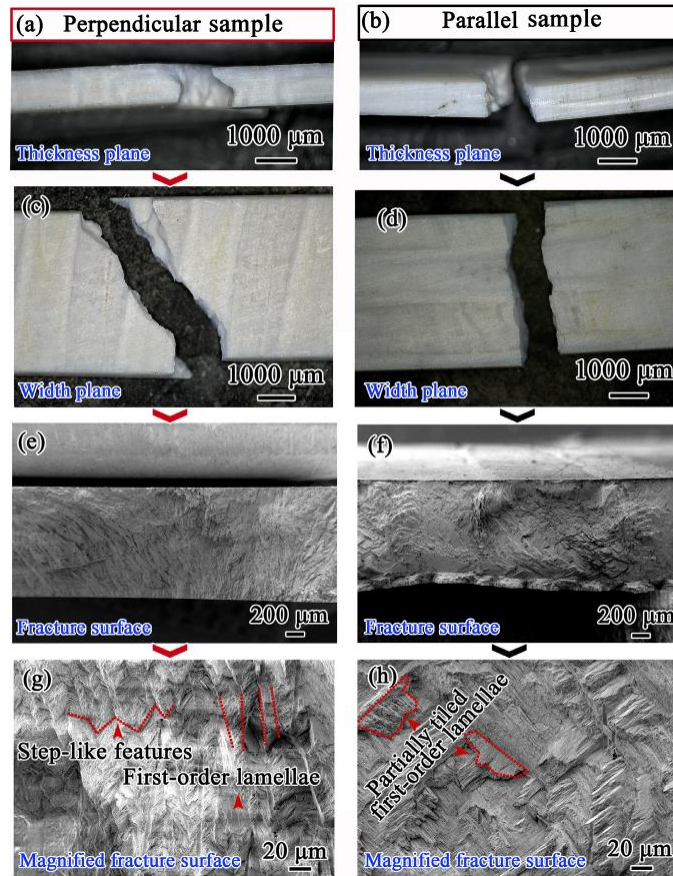


Figure 4. Images MEB des plans de fracture des échantillons perpendiculaires (a,c,e,g) et parallèles (b,d,f,h) de la coquille de *Scapharca broughtonii*.

Dans la coquille de *Scapharca broughtonii*, en considérant la direction potentielle de propagation des fissures lors des tests de flexion à trois points, ces échantillons perpendiculaires et parallèles peuvent être décrits plus précisément comme les échantillons "résistants" et "faibles", respectivement. De manière plus spécifique, dans l'échantillon "résistant", les fissures se propagent le long de la direction préférentielle, c'est-à-dire les interfaces entre les lamelles de deuxième ordre, comme le montre la Figure 5a. Cependant, dans les lamelles de premier ordre adjacentes, les lamelles de deuxième ordre sont disposées en fonction de l'orientation par rapport à la direction de chargement ; dans ce cas, les fissures se propagent d'abord le long de la direction préférentielle (interfaces entre les lamelles de deuxième ordre), mais elles sont ensuite arrêtées par les lamelles de deuxième ordre perpendiculaires à la propagation des fissures dans la lamelle de premier ordre adjacente (la section dessinée dans la Figure 5a). En revanche, une fissuration séquentielle le long de l'interface faible entre les lamelles de premier ordre se produit lors de la déformation par flexion dans

l'orientation "faible" (Figure 5b), ce qui fait que seule une énergie relativement faible peut complètement fracturer la coquille.

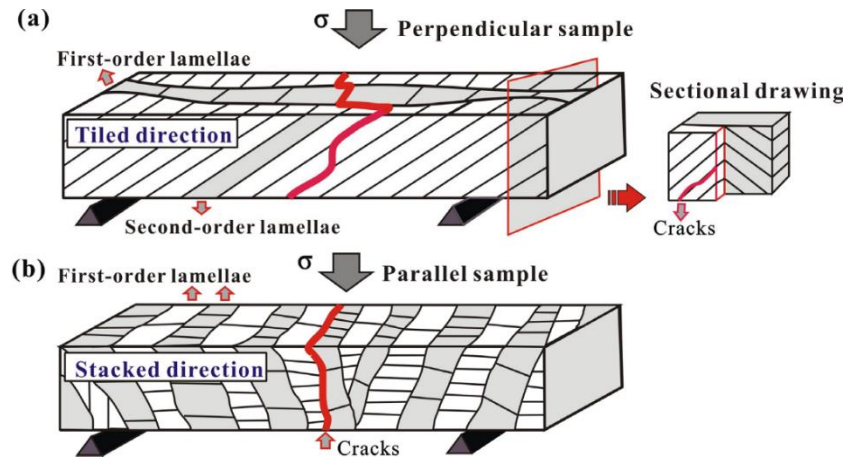


Figure 5. Schémas des mécanismes de rupture principaux dans les échantillons de coquille de *Scapharca broughtonii* préparés perpendiculairement (a) et parallèlement (b) aux côtes radiales.

Donc dans cette coquille étudiée ici, la structure lamellaire croisée est orientée dans une seule direction, ce qui empêche la formation de craquelures en canal dans l'orientation "faible" en raison de l'absence de confinement de la couche "résistante". Par conséquent, la résistance à la rupture primaire (ou le mécanisme) dans cette structure lamellaire croisée orientée unique est étroitement liée à l'agencement régulièrement décalé des lamelles de deuxième ordre parmi les lamelles de premier ordre adjacentes, ce qui permet d'entraver efficacement la propagation des fissures.

Passant à la structure et les propriétés mécaniques des coquilles d'ormeau (Figure 6) et de palourde des rivières qui sont présentés par P.-Y. Chena, A.Y.M. Lina, [97].

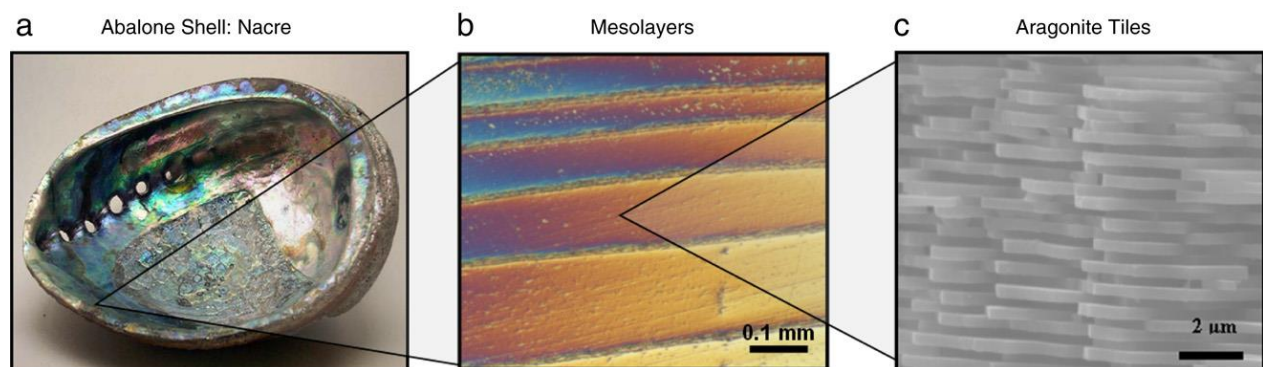


Figure 6. Structure hiérarchique de la coquille de l'ormeau. (a) Macro-, (b) méso- et (c) micro-échelle.

Cette étude de recherche propose une synthèse des propriétés de résistance de la nacre en fonction de différentes orientations de charge, comme illustré dans la Figure 7.

L'anisotropie de résistance perpendiculaire aux couches (5 MPa vs 540 MPa) est remarquable. Une caractéristique marquante est la plus grande résistance en compression lorsque la charge est appliquée perpendiculairement plutôt que parallèlement aux carreaux. Cela est dû aux phénomènes de fissuration axiale et de micro-bouclage (pliage) qui se produisent lorsque la charge est appliquée parallèlement aux carreaux. La différence relativement faible entre la résistance en tension et en compression (170 MPa vs 230 MPa) dans cette direction de chargement est directement liée à la haute ténacité, qui pourrait être attribuée à l'existence de ponts minéraux entre les carreaux, en combinaison avec la "colle" organique. Ces ponts minéraux se prolongent comme la continuité d'un seul cristal entre les couches consécutives de carreaux d'aragonite.

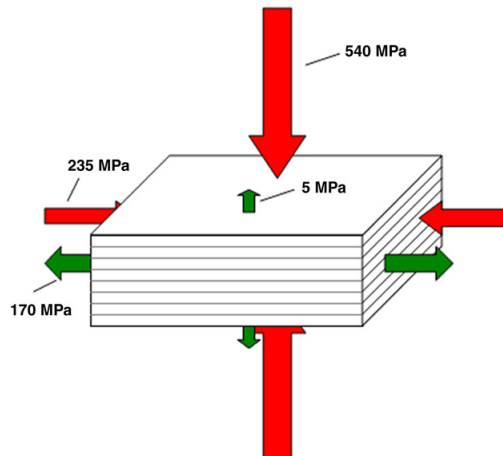


Figure 7. Résistances en compression et en tension ultime de la nacre selon différentes directions de chargement.

Les mécanismes de défaillance pour les différentes applications de charge et directions est présente dans la Figure 8. La compression perpendiculaire à la surface de la coquille donne la valeur la plus élevée, et la défaillance se produit selon un mode de fissuration axiale. En revanche, la compression parallèle à la surface de la coquille révèle un mode de rupture similaire à un micro bouclage plastique (pas toujours, mais dans une fraction significative des cas). La défaillance en tension lorsque la direction de chargement est parallèle à la surface de la coquille se produit par glissement des carreaux, ce qui conduit à une fracture relativement fragile. Ainsi, la résistance au cisaillement de la couche organique inter carreaux est d'environ la même valeur (ou supérieure) que la résistance en traction des carreaux, et la défaillance se produit par cisaillement inter carreaux. Pour la traction perpendiculaire à la surface de la coquille, les mécanismes

principaux semblent être la rupture des ponts inter carreaux et l'extension de la couche organique collant les couches adjacentes.

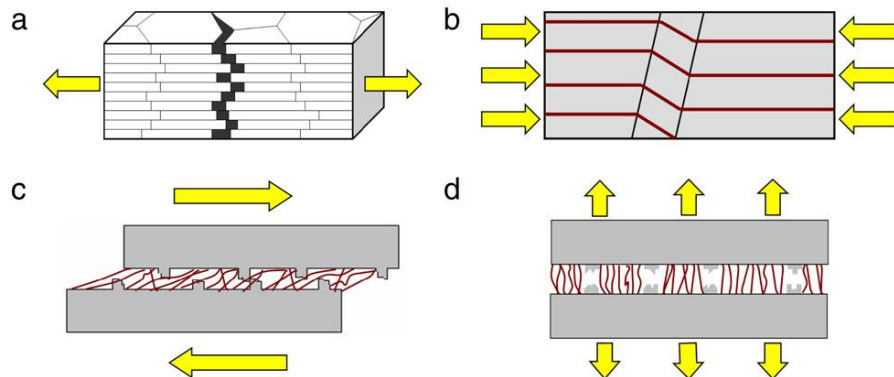


Figure 8. Mécanismes de défaillance des coquilles d'ormeaux dans différentes conditions de chargement : (a) Tension parallèle à la surface de la coquille (b) Compression parallèle à la surface de la coquille (c) Cisaillement parallèle à la surface de la coquille (d) Tension perpendiculaire à la surface de la coquille.

Concernant la palourde de la rivière Araguaia qui se trouve dans les eaux douces du bassin amazonien. Dans son environnement naturel, elle se trouve en position verticale, avec sa base plate enfoncée dans le fond sablonneux d'une rivière (Figure 9).

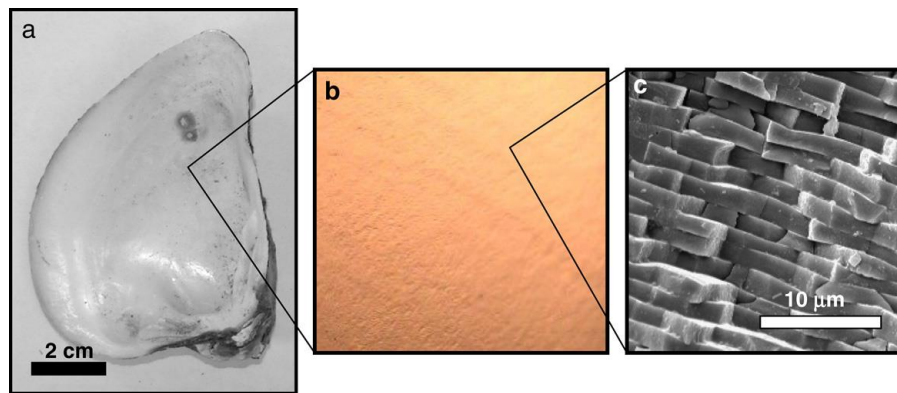


Figure 9. Hiérarchie structurelle de la palourde de rivière Araguaia. (a) Remarquez le fond plat qui assure que la Moule reste debout sur le fond sablonneux de la rivière. (b) Il y a peu ou pas de mésocouches observables à l'échelle mésoscopique. (c) Des carreaux épais et ondulés d'une épaisseur de 1,5 à 2 µm et d'une longueur de 10µm sont observables à l'échelle microscopique.

Afin d'avoir une idée sur les caractéristiques mécanique de la palourde de rivière Araguaia, des tests de flexion à trois points et de compression quasi-statique ont été réalisés dans différentes orientations de la microstructure de la coquille. Les échantillons de compression ont été découpés en cubes d'environ 5 mm. Les directions de charge perpendiculaire et parallèle aux couches de croissance sont représentées dans la Figure 10. Une analyse de Weibull a été appliquée et représentée dans la Figure 11. Le matériau

montre une forte dépendance de l'orientation dans la résistance à la rupture. La résistance à la compression lorsqu'elle est chargée perpendiculairement aux couches est de 40 % supérieure à celle lorsqu'elle est chargée parallèlement à elles. La probabilité de rupture de 50 % est trouvée à 567 MPa pour la direction perpendiculaire et à 347 MPa pour la direction parallèle (Figure. 11(a) et (b)). Cette résistance à la compression est environ 20 à 35 fois supérieure à la résistance à la flexion de 15 MPa observée dans les deux directions de charge (Figure. 11(c) et (d)). Ce rapport de résistance à la compression sur résistance à la flexion est bien plus élevé que ce qui est observé dans la nacre de l'ormeau, et représente une céramique fragile. Cela peut être attribué à l'absence de mésocouches laminées organiques à l'échelle macroscopique.

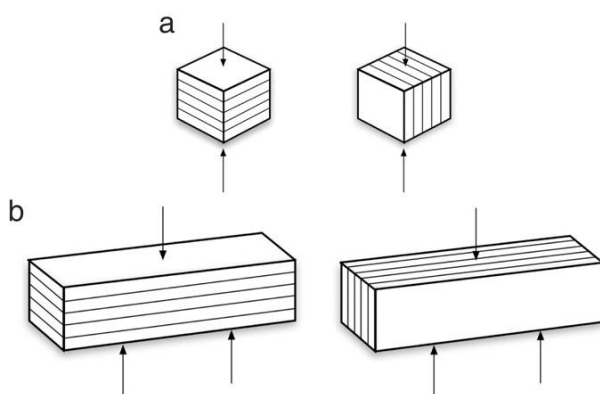


Figure 10. (a) Disposition des tests de compression quasi-statique. Direction de compression perpendiculaire aux couches à gauche, et parallèle à droite. (b) Disposition des tests de flexion trois points. Direction de charge perpendiculaire aux couches à gauche, et parallèle à droite.

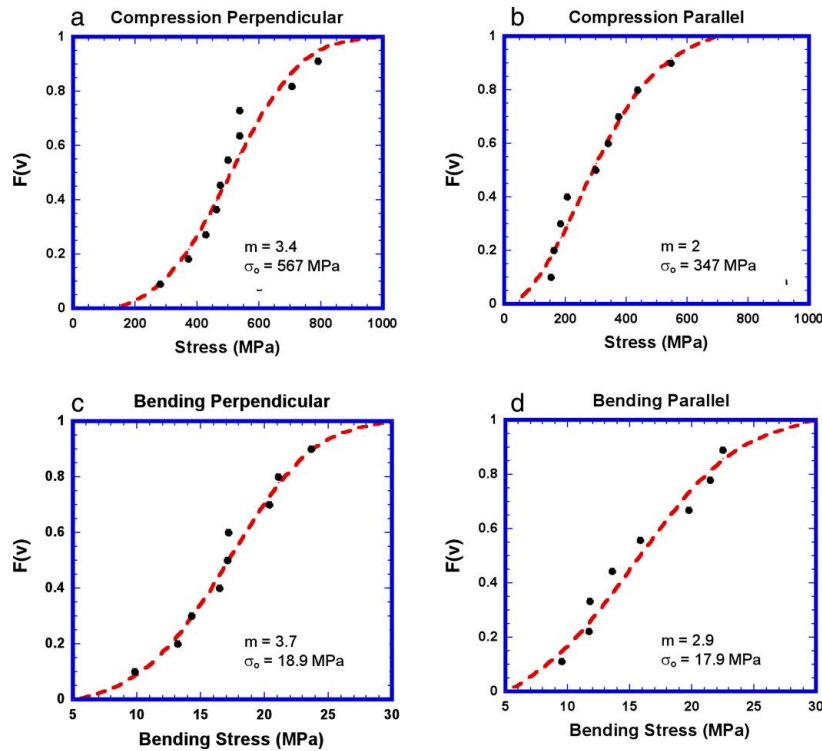


Figure 11. Distribution des résistances (Weibull) pour la coquille de la rivière Araguaia : (a) compression perpendiculaire à la structure en couches ; (b) compression parallèle à la structure en couches ; (c) flexion à trois points perpendiculaires à la structure en couches ; (d) flexion à trois points parallèles à la structure en couches. m = module de Weibull, σ_0 = résistance caractéristique.

D'autre étude est réalisée sur la structure nacrée qui se trouve dans pas mal de coquillage de mer, la structure et les mécanismes de ce matériau remarquable inspirent maintenant la conception de la prochaine génération de matériaux composites synthétiques[86].

La Figure 12(a) présente le comportement en traction de la nacre, montrant une certaine ductilité à l'échelle macroscopique [Figure. 13(a), (b)]. La courbe contrainte-déformation montre des déformations relativement importantes, accompagnées d'un durcissement jusqu'à la rupture à une déformation microscopique d'environ 1 %. La mesure complète du champ de déformation a révélé des valeurs de déformation locale de 2 %.

La transition du comportement élastique au comportement inélastique est progressive (arrondissement de la courbe), ce qui est probablement dû à la statistique de la microstructure. Les chemins de déchargement montrent une diminution du module, ce qui indique une accumulation progressive des dommages. Le comportement en traction

de l'aragonite est également présenté sur ce graphique : déformation élastique linéaire suivie d'une rupture soudaine et fragile à de faibles déformations. La nacre, bien qu'elle soit composée à 95 % de ce minéral, présente un comportement de type ductile avec une déformation relativement importante à la rupture.

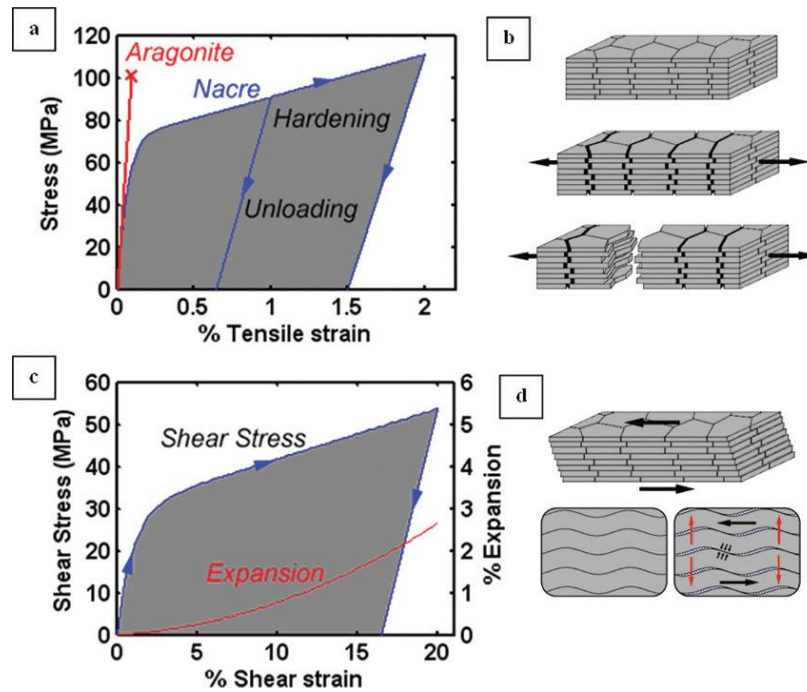


Figure 12. (a) Courbe expérimentale contrainte-déformation en traction pour la nacre et (b) modes de déformation associés. (c) Courbe expérimentale contrainte-déformation en cisaillement pour la nacre et (d) mécanisme de déformation. L'ondulation des tablettes génère une résistance au glissement, accompagnée d'une expansion latérale (flèches rouges).

La courbe contrainte-déformation en cisaillement révèle un durcissement très important et une défaillance qui se produit à des déformations de cisaillement supérieures à 15 % [Figure. 12(c)]. Le champ complet de déformation, mesuré par des techniques de corrélation d'images, a également révélé une expansion significative à travers les couches. Cette observation importante suggère que les tablettes doivent surmonter certains obstacles pour glisser les unes sur les autres. Que ce soit en tension ou en cisaillement, le durcissement par déformation est la clé d'une grande déformation et est essentiel aux performances mécaniques de la nacre.

De nombreux défauts sont présents dans la nacre, tels que la porosité, Figure 13(a), et la croissance défectueuse, Figure 13(b). Ces défauts sont des points de départ potentiels de fissures qui peuvent éventuellement conduire à une défaillance catastrophique sous une charge de traction.

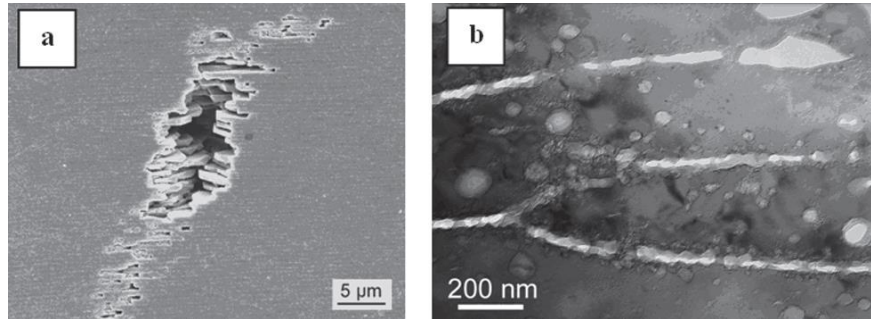


Figure 13. (a) Gros défaut à l'intérieur de la couche nacrée (MEB). (b) "Défaut d'empilement" dans les couches de tablettes (MET).

Sur la courbe de résistance à la fissuration, la ténacité augmente considérablement avec l'avancement de la fissure Δa (Figure 14). Cette courbe et la grande ténacité de la nacre pourraient être associées à la formation de la grande région blanchie de déformation inélastique autour de la fissure à l'aide de modèles de mécanique de la rupture.

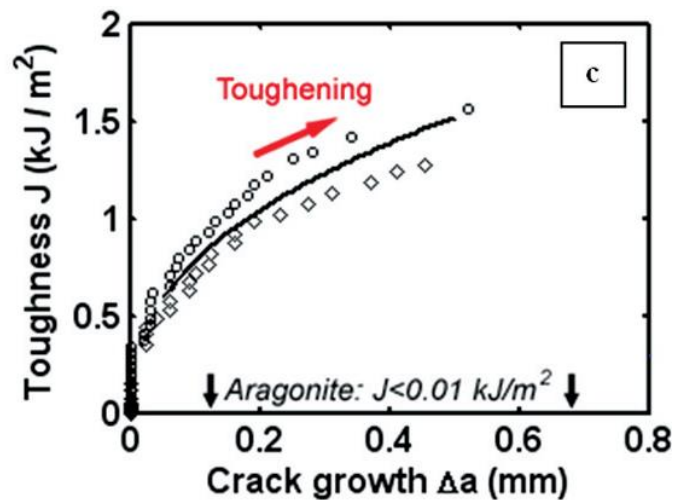


Figure 14. Courbes de résistance à la fissuration.

Plus les bivalves, les chercheurs ont réalisées des études sur les gastropodes aussi, Les coquilles de conque qui ont une structure lamellaire croisée construite avec de l'aragonite et du biopolymère, possèdent une combinaison exceptionnelle de résistance et de ténacité. Des études sont réalisé pour caractériser les propriétés structurales et mécaniques des coquilles de conque soumises à un traitement thermique [98].

Au cours du traitement thermique, les chercheurs ont observé des transformations de phase dans la coquille. L'aragonite de la coquille s'est transformée en calcite à une température de 407 °C, puis en chaux à 607 °C. De plus, le biopolymère de la coquille a été éliminé lors du traitement thermique à une température de 310 °C, entraînant une perte de masse de 1,7 %.

Ils ont constaté que la structure lamellaire croisée restait intacte après un traitement thermique à une température de 500 °C. Cependant, un traitement thermique à une température de 900 °C a complètement détruit l'architecture lamellaire croisée[98]. Les valeurs de dureté et de module d'élasticité des coquilles de conque fraîches et traitées thermiquement sont résumées dans la Figure 15. De manière évidente, le traitement thermique a diminué les performances mécaniques locales des coquilles de conque. La diminution des propriétés mécaniques de la coquille traitée thermiquement à 310 °C est due à l'élimination du biopolymère. L'élimination du biopolymère a entraîné la formation de pores entre les nanoparticules d'aragonite. La nano-indentation a permis d'étudier la microstructure et les propriétés locales, et en particulier, elle s'est révélée sensible aux pores présents dans les coquilles. Le nanoindenteur s'est enfoncé davantage lorsqu'il rencontrait les pores, ce qui a entraîné une diminution de la dureté et du module d'élasticité mesurés par nano-indentation.

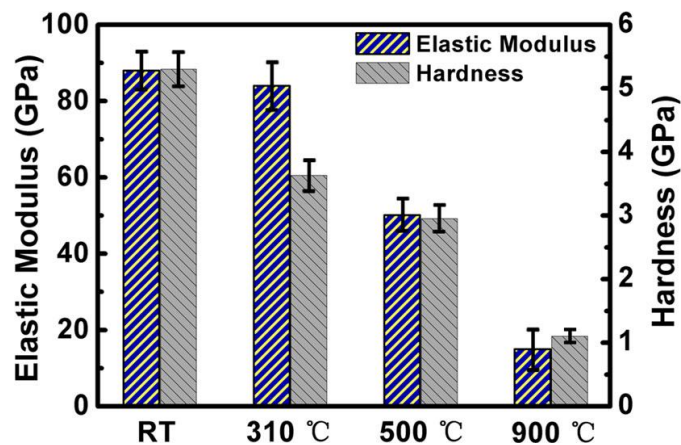


Figure 15. Dureté et modules d'élasticité des coquilles fraîches et traitées thermiquement.

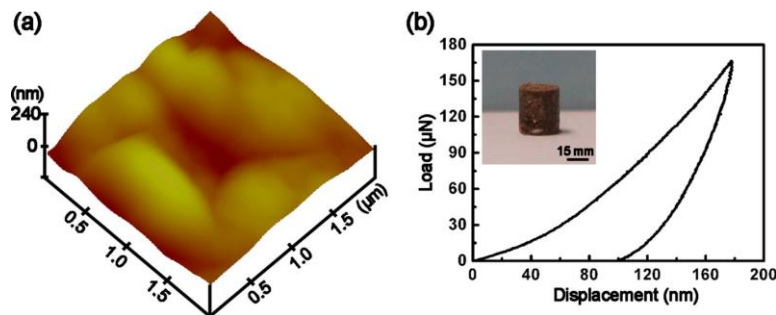


Figure 16. Caractérisation mécanique du biopolymère de la coquille de conque. (a) Empreinte de nano-indentation représentative du biopolymère et (b) courbe charge-déplacement correspondante.

Des tests de nano-indentation ont été réalisés sur le biopolymère isolé afin d'étudier ses propriétés mécaniques. La Figure 16 présente l'empreinte de nano-indentation et la

courbe charge-déplacement correspondante du biopolymère de la coquille de conque. Le biopolymère présente un module d'élasticité de 4,5 GPa et une dureté de 0,4 GPa. Comparé au biopolymère de la nacre, le module d'élasticité est plus bas. Il joue un rôle crucial dans la distribution de la charge et la dissipation d'énergie. En tant qu'agent de liaison, il améliore la résistance au glissement des lamelles adjacentes. De plus, il permet une répartition efficace du stress, prévenant ainsi les concentrations de contrainte et les fissures précoces. Pour valider cette hypothèse, des tests de compression quasi-statiques uniaxiaux ont été réalisés sur les coquilles fraîches et traitées thermiquement. Suite au traitement thermique à 310 °C, la coquille a montré une diminution de sa résistance et de sa ductilité, mais une augmentation de son module d'élasticité (Figure 17).

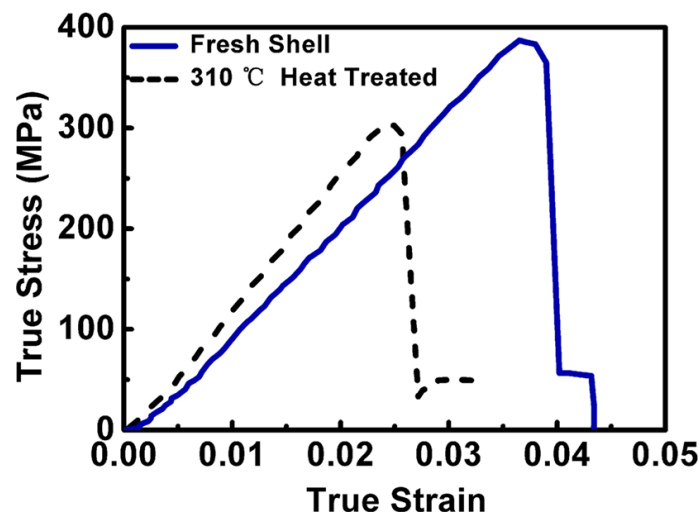


Figure 17. Courbes contrainte-déformation réelles en compression des coquilles de conque fraîches et traitées thermiquement à 310 °C.

Annexe 4

Une étude statistique de la variance a été réalisée pour évaluer de manière systématique l'impact des variations des paramètres d'impression sur les propriétés mécaniques des matériaux. Dans cette étude, un modèle statistique statique a été défini sous la forme de l'équation linéaire suivante pour chaque résultat, à savoir le module d'Young, la contrainte maximale à la traction et la déformation à la rupture :

$$Y = cst + a_{T_i} \times T_i + b_{V_j} \times V_j + C_{e_k} \times e_k$$

Dans cette équation, a_{T_i} représente le coefficient pour chaque température T_i (190, 195, 200, 205 et 210 °C), b_{V_j} désigne les coefficients pour la vitesse V_j (30, 60, et 100 mm/s), et C_{e_k} correspond aux coefficients associés à l'épaisseur e_k (0,1 et 0,2 mm).

Tableau des coefficients pour l'équation du module d'Young du PLA.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
Constante	1354,825	10,096	134,190	<0,0001	1333,886	1375,763	***
TEMPERATURE (°C) -190	-26,168	20,193	-1,296	0,208	-68,045	15,709	°
TEMPERATURE (°C) -195	-72,965	20,193	-3,613	0,002	-114,842	-31,088	**
TEMPERATURE (°C) -200	28,472	20,193	1,410	0,173	-13,405	70,349	°
TEMPERATURE (°C) -205	64,142	20,193	3,177	0,004	22,265	106,019	**
TEMPERATURE (°C) -210	6,519	20,193	0,323	0,750	-35,358	48,396	°
VITESSE (mm/s) -30	62,459	14,278	4,374	0,000	32,848	92,071	***
VITESSE (mm/s) -60	-3,028	14,278	-0,212	0,834	-32,639	26,584	°
VITESSE (mm/s) -100	-59,432	14,278	-4,162	0,000	-89,043	-29,820	***
EPAISSEUR (mm)-0,1	53,162	10,096	5,266	<0,0001	32,224	74,101	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	-53,162	10,096	-5,266	<0,0001	-74,101	-32,224	***
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau de coefficient pour l'équation de la contrainte à la traction du PLA.

Source	Valeur	Erreur standard	T	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-190	60,258	0,392	153,715	<0,0001	59,445	61,071	***
TEMPERATURE (°C)-195	-1,620	0,784	-2,066	0,051	-3,246	0,006	.
TEMPERATURE (°C)-200	-3,377	0,784	-4,307	0,000	-5,003	-1,751	***
TEMPERATURE (°C)-205	0,707	0,784	0,901	0,377	-0,919	2,333	°

TEMPERATURE (°C)-210	3,313	0,784	4,225	0,000	1,687	4,939	***
VITESSE(mm/s)-30	0,977	0,784	1,246	0,226	-0,649	2,603	°
VITESSE(mm/s)-60	2,809	0,554	5,066	<0,0001	1,659	3,958	***
VITESSE(mm/s)-100	-0,042	0,554	-0,076	0,940	-1,192	1,108	°
EPAISSEUR (mm)-0,1	-2,767	0,554	-4,990	<0,0001	-3,916	-1,617	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	3,363	0,392	8,580	<0,0001	2,550	4,176	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	-3,363	0,392	-8,580	<0,0001	-4,176	-2,550	***
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau des coefficients pour l'équation de la déformation à la rupture du PLA.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-195	9,073	0,148	61,387	<0,0001	8,767	9,380	***
TEMPERATURE (°C)-200	-0,185	0,296	-0,626	0,538	-0,798	0,428	°
TEMPERATURE (°C)-205	-0,437	0,296	-1,480	0,153	-1,051	0,176	°
TEMPERATURE (°C)-210	0,217	0,296	0,735	0,470	-0,396	0,830	°
VITESSE(mm/s)-30	0,315	0,296	1,066	0,298	-0,298	0,928	°
VITESSE(mm/s)-60	0,090	0,296	0,305	0,764	-0,523	0,703	°
VITESSE(mm/s)-100	0,550	0,209	2,632	0,015	0,117	0,984	*
EPAISSEUR (mm)-0,1	-0,135	0,209	-0,646	0,525	-0,569	0,298	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,415	0,209	-1,986	0,060	-0,849	0,018	.
EPAISSEUR (mm)-0,2	0,048	0,148	0,327	0,747	-0,258	0,355	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,048	0,148	-0,327	0,747	-0,355	0,258	°
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau des coefficients pour l'équation du module d'Young du PLA/Huître.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
Constante	1354,825	10,096	134,190	<0,0001	1333,886	1375,763	***
TEMPERATURE (°C)-190	-26,168	20,193	-1,296	0,208	-68,045	15,709	°
TEMPERATURE (°C)-195	-72,965	20,193	-3,613	0,002	-114,842	-31,088	**
TEMPERATURE (°C)-200	28,472	20,193	1,410	0,173	-13,405	70,349	°
TEMPERATURE (°C)-205	64,142	20,193	3,177	0,004	22,265	106,019	**
TEMPERATURE (°C)-210	6,519	20,193	0,323	0,750	-35,358	48,396	°
VITESSE(mm/s)-30	62,459	14,278	4,374	0,000	32,848	92,071	***
VITESSE (mm/s)-60	-3,028	14,278	-0,212	0,834	-32,639	26,584	°
VITESSE (mm/s)-100	-59,432	14,278	-4,162	0,000	-89,043	-29,820	***
EPAISSEUR (mm)-0,1	53,162	10,096	5,266	<0,0001	32,224	74,101	***

EPAISSEUR (mm)-0,2	-53,162	10,096	-5,266	<0,0001	-74,101	-32,224	***
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau des coefficients pour l'équation de la contrainte à la traction du PLA/Huître.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-190	60,258	0,392	153,715	<0,0001	59,445	61,071	***
TEMPERATURE (°C)-195	-1,620	0,784	-2,066	0,051	-3,246	0,006	.
TEMPERATURE (°C)-200	-3,377	0,784	-4,307	0,000	-5,003	-1,751	***
TEMPERATURE (°C)-205	0,707	0,784	0,901	0,377	-0,919	2,333	°
TEMPERATURE (°C)-210	3,313	0,784	4,225	0,000	1,687	4,939	***
VITESSE(mm/s)-30	0,977	0,784	1,246	0,226	-0,649	2,603	°
VITESSE(mm/s)-60	2,809	0,554	5,066	<0,0001	1,659	3,958	***
VITESSE(mm/s)-100	-0,042	0,554	-0,076	0,940	-1,192	1,108	°
EPAISSEUR (mm)-0,1	-2,767	0,554	-4,990	<0,0001	-3,916	-1,617	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	3,363	0,392	8,580	<0,0001	2,550	4,176	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	-3,363	0,392	-8,580	<0,0001	-4,176	-2,550	***
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau des coefficients pour l'équation de la déformation à la rupture du PLA/Huître.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-195	9,073	0,148	61,387	<0,0001	8,767	9,380	***
TEMPERATURE (°C)-200	-0,185	0,296	-0,626	0,538	-0,798	0,428	°
TEMPERATURE (°C)-205	-0,437	0,296	-1,480	0,153	-1,051	0,176	°
TEMPERATURE (°C)-210	0,217	0,296	0,735	0,470	-0,396	0,830	°
VITESSE(mm/s)-30	0,315	0,296	1,066	0,298	-0,298	0,928	°
VITESSE(mm/s)-60	0,090	0,296	0,305	0,764	-0,523	0,703	°
VITESSE(mm/s)-100	0,550	0,209	2,632	0,015	0,117	0,984	*
EPAISSEUR (mm)-0,1	-0,135	0,209	-0,646	0,525	-0,569	0,298	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,415	0,209	-1,986	0,060	-0,849	0,018	.
EPAISSEUR (mm)-0,2	0,048	0,148	0,327	0,747	-0,258	0,355	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,048	0,148	-0,327	0,747	-0,355	0,258	°
Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1							

Tableau des coefficients pour l'équation du module d'Young du PLA/Moule.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure	Borne supérieure	Codes de signification
--------	--------	-----------------	---	---------	------------------	------------------	------------------------

					(95%)	(95%)	des p-valeurs
Constante	1382,817	11,167	123,836	<0,0001	1359,659	1405,974	***
TEMPERATURE (°C)-190	-38,153	22,333	-1,708	0,102	-84,469	8,163	°
TEMPERATURE (°C)-195	-33,530	22,333	-1,501	0,147	-79,846	12,786	°
TEMPERATURE (°C)-200	-41,087	22,333	-1,840	0,079	-87,403	5,229	.
TEMPERATURE (°C)-205	59,358	22,333	2,658	0,014	13,042	105,674	*
TEMPERATURE (°C)-210	53,412	22,333	2,392	0,026	7,096	99,728	*
VITESSE(mm/s)-30	91,378	15,792	5,786	<0,0001	58,628	124,128	***
VITESSE(mm/s)-60	-0,991	15,792	-0,063	0,951	-33,742	31,759	°
VITESSE(mm/s)-100	-90,387	15,792	-5,724	<0,0001	-123,137	-57,636	***
EPAISSEUR (mm)-0,1	64,167	11,167	5,746	<0,0001	41,009	87,325	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	-64,167	11,167	-5,746	<0,0001	-87,325	-41,009	***
<i>Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1</i>							

Tableau des coefficients pour l'équation de la contrainte à la traction du PLA/Moule.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-190	58,247	0,530	109,958	<0,0001	57,148	59,345	***
TEMPERATURE (°C)-195	-2,541	1,059	-2,398	0,025	-4,738	-0,344	*
TEMPERATURE (°C)-200	-1,205	1,059	-1,137	0,268	-3,402	0,992	°
TEMPERATURE (°C)-205	-0,850	1,059	-0,803	0,431	-3,047	1,347	°
TEMPERATURE (°C)-210	3,123	1,059	2,948	0,007	0,926	5,320	**
VITESSE (mm/s)-30	1,473	1,059	1,390	0,178	-0,724	3,670	°
VITESSE (mm/s)-60	3,993	0,749	5,331	<0,0001	2,440	5,547	***
VITESSE (mm/s)-100	-0,330	0,749	-0,441	0,663	-1,884	1,223	°
EPAISSEUR (mm)-0,1	-3,663	0,749	-4,890	<0,0001	-5,217	-2,109	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	4,307	0,530	8,131	<0,0001	3,208	5,406	***
EPAISSEUR (mm)-0,2	-4,307	0,530	-8,131	<0,0001	-5,406	-3,208	***
<i>Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1</i>							

Tableau de coefficient pour l'équation de la déformation à la rupture du PLA/Moule.

Source	Valeur	Erreur standard	t	Pr > t	Borne inférieure (95%)	Borne supérieure (95%)	Codes de signification des p-valeurs
TEMPERATURE (°C)-195	8,823	0,170	51,817	<0,0001	8,470	9,176	***
TEMPERATURE (°C)-200	0,332	0,341	0,975	0,340	-0,374	1,038	°
TEMPERATURE (°C)-205	-0,529	0,341	-1,555	0,134	-1,236	0,177	°
TEMPERATURE (°C)-210	-0,454	0,341	-1,332	0,196	-1,160	0,252	°
VITESSE (mm/s)-30	-0,224	0,341	-0,659	0,517	-0,931	0,482	°
VITESSE (mm/s)-60	0,876	0,341	2,572	0,017	0,169	1,582	*

VITESSE(mm/s)-100	0,286	0,241	1,187	0,248	-0,214	0,785	°
EPAISSEUR (mm)-0,1	0,314	0,241	1,306	0,205	-0,185	0,814	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,600	0,241	-2,493	0,021	-1,100	-0,101	*
EPAISSEUR (mm)-0,2	0,132	0,170	0,773	0,448	-0,221	0,485	°
EPAISSEUR (mm)-0,2	-0,132	0,170	-0,773	0,448	-0,485	0,221	°
<i>Codes de signification : 0 < *** < 0,001 < ** < 0,01 < * < 0,05 < . < 0,1 < ° < 1</i>							

Références

- [1] FranceAgirMer, « Le marché de la coque et des autres coquillages de la pêche professionnelle à pied ». octobre 2014. [En ligne]. Disponible sur: https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/35154/document/ETU-MER-2014-peche_a_pied.pdf?version=3
- [2] « Consommation crustacés et mollusques France 1999-2020 », Statista. Consulté le: 10 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.statista.com/statistiques/480812/consommation-coquillages-crustaces-cephalopodes-par-habitant-france/>
- [3] M. Olivia, A. A. Mifshella, et L. Darmayanti, « Mechanical properties of seashell concrete », *Procedia Eng.*, vol. 125, p. 760-764, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.11.127.
- [4] K. H. Mo, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, S. C. Lee, W. I. Goh, et C. W. Yuen, « Recycling of seashell waste in concrete: A review », *Constr. Build. Mater.*, vol. 162, p. 751-764, févr. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.009.
- [5] M. Hamester, P. Balzer, et D. Becker, « Characterization of Calcium Carbonate Obtained from Oyster and Mussel Shells and Incorporation in Polypropylene », *Mater. Res.*, vol. 15, p. 204-208, avr. 2012, doi: 10.1590/S1516-14392012005000014.
- [6] F. Soltanzadeh, M. Emam-Jomeh, A. Edalat-Behbahani, et Z. Soltan-Zadeh, « Development and characterization of blended cements containing seashell powder », *Constr. Build. Mater.*, vol. 161, p. 292-304, févr. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.111.
- [7] B. Safi, M. Saidi, A. Daoui, A. Bellal, A. Mechekak, et K. Toumi, « The use of seashells as a fine aggregate (by sand substitution) in self-compacting mortar (SCM) », *Constr. Build. Mater.*, vol. 78, p. 430-438, mars 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.009.
- [8] H. Moustafa, A. M. Youssef, S. Duquesne, et Nabila. A. Darwish, « Characterization of bio-filler derived from seashell wastes and its effect on the mechanical, thermal, and flame retardant properties of ABS composites », *Polym. Compos.*, vol. 38, n° 12, p. 2788-2797, 2017, doi: 10.1002/pc.23878.
- [9] K. Vignesh, K. Anbazhagan, E. Ashokkumar, R. Manikandan, et A. Jayanth, « Experimental Analysis of Mechanical Properties of Sea Shell Particles- Polymer Matrix Composite », vol. 3, n° 1, 2015.
- [10] T. Durbecq, A. Tagnit-Hamou, et G. Tita, *Gestion des matières résiduelles aux Îles-de-la-Madeleine: rapport synthèse final*. 2013. doi: 10.13140/2.1.5001.2964.
- [11] « Building materials from shells », Local Works Studio. Consulté le: 25 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://localworksstudio.com/projects/shellcrete-transforming-sea-shells-into-low-carbon-materials/>
- [12] « Computational biomechanical analyses demonstrate similar shell-crushing abilities in modern and ancient arthropods ». Consulté le: 29 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rspb.2018.1935>

- [13]G. O. Bamigboye, A. T. Nworgu, A. O. Odetoyan, M. Kareem, D. O. Enabulele, et D. E. Bassey, « Sustainable use of seashells as binder in concrete production: Prospect and challenges », *J. Build. Eng.*, vol. 34, p. 101864, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101864.
- [14]R. Karthick, P. Sirisha, et M. R. Sankar, « Mechanical and Tribological Properties of PMMA-Sea Shell based Biocomposite for Dental application », *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, p. 1989-2000, janv. 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.234.
- [15]Z. Yao, M. Xia, H. Li, T. Chen, Y. Ye, et H. Zheng, « Bivalve Shell: Not an Abundant Useless Waste but a Functional and Versatile Biomaterial », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 22, p. 2502-2530, nov. 2014, doi: 10.1080/10643389.2013.829763.
- [16]M. Olivia, R. Oktaviani, et Ismeddiyanto, « Properties of Concrete Containing Ground Waste Cockle and Clam Seashells », *Procedia Eng.*, vol. 171, p. 658-663, janv. 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.01.404.
- [17]« Molecular Mechanisms of Biomineralization in the Formation of Calcified Shells - Krampitz - 1988 - Angewandte Chemie International Edition in English - Wiley Online Library ». Consulté le: 11 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary-wiley-com.ressources-electroniques.univ-lille.fr/doi/abs/10.1002/anie.198811451>
- [18]« Mechanical properties of mother of pearl in tension ». Consulté le: 11 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://royalsocietypublishing-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/doi/epdf/10.1098/rspb.1977.0050>
- [19]H. Ez-zaki, A. Diouri, S. Kamali-Bernard, et O. Sassi, « Composite cement mortars based on marine sediments and oyster shell powder », *Mater. Constr.*, vol. 66, n° 321, Art. n° 321, mars 2016, doi: 10.3989/mc.2016.01915.
- [20]M. Davraz, M. Koru, et A. E. Akdağ, « The Effect of Physical Properties on Thermal Conductivity of Lightweight Aggregate », *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 15, p. 85-92, janv. 2015, doi: 10.1016/j.proeps.2015.08.022.
- [21]Obaje, « The Chemical Composition and Possible Industrial Uses of the Marble Body in Itobe Area, Central Nigeria ». Consulté le: 24 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Chemical-Composition-and-Possible-Industrial-of-Obaje/a40cfb51c13103e4dccb7333924ec7fa3509db9e>
- [22]« Uses of Seas Shells for Civil Construction Works in Coastal Bayelsa State, Nigeria: A Waste Management Perspective ». Consulté le: 22 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://medwelljournals.com/abstract/?doi=rjbsci.2009.1025.1031>
- [23]P. Lertwattanaruk, N. Makul, et C. Siripattaraprat, « Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering », *J. Environ. Manage.*, vol. 111, p. 133-141, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.06.032.
- [24]J. H. Jung, B. H. Shon, K. S. Yoo, et K. J. Oh, « Physicochemical characteristics of waste sea shells for acid gas cleaning absorbent », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17, n° 5, p. 585-592, sept. 2000, doi: 10.1007/BF02707171.
- [25]E.-I. Yang, S.-T. Yi, et Y.-M. Leem, « Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 11, p. 2175-2182, nov. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.016.
- [26]Z. Binyang, Z. Qiang, C. Changfeng, et Y. Yan, « Structure and Property Characterization of Oyster Shell Cementing Material », *Chin. J. Struct. Chem.*, vol. 31, n° 1, p. 85-92, 2012.

- [27]W.-T. Kuo, H.-Y. Wang, C.-Y. Shu, et D.-S. Su, « Engineering properties of controlled low-strength materials containing waste oyster shells », *Constr. Build. Mater.*, vol. 46, p. 128-133, sept. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.020.
- [28]B. Goulart de Oliveira Maia, S. Arcaro, M. Tramontin Souza, A. Oliveira, T. Oliveira, et J. Rodrigues Neto, « Characterisation of Sand Casting and Oyster Shells as Potential Sources of Raw Material for the Production of Soda- Lime Glasses », *Chem. Eng. Trans.*, vol. 43, janv. 2015, doi: 10.3303/CET1543300.
- [29]C. Varhen, S. Carrillo, et G. Ruiz, « Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 136, p. 533-540, avr. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.067.
- [30]G.-L. Yoon, B.-T. Kim, B.-O. Kim, et S.-H. Han, « Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell », *Waste Manag.*, vol. 23, n° 9, p. 825-834, janv. 2003, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00159-9.
- [31]U. G. Eziefula, J. C. Ezech, et B. I. Eziefula, « Properties of seashell aggregate concrete: A review », *Constr. Build. Mater.*, vol. 192, p. 287-300, déc. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.096.
- [32]« American Concrete Institute ». Consulté le: 7 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.concrete.org/>
- [33]M. Felipe-Sesé, D. Eliche-Quesada, et F. A. Corpas-Iglesias, « The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials », *Ceram. Int.*, vol. 37, n° 8, p. 3019, 2011.
- [34]J. D. Taylor, « The mechanical properties of bivalve (Mollusca) shell structures ».
- [35]J. D. Currey, « Three analogies to explain the mechanical properties of bone », *Biorheology*, vol. 2, n° 1, p. 1-10, janv. 1964, doi: 10.3233/BIR-1964-2101.
- [36]J. D. Currey, « Further studies on the mechanical properties of mollusc shell material », *J. Zool.*, vol. 180, n° 4, p. 445-453, 1976, doi: 10.1111/j.1469-7998.1976.tb04690.x.
- [37]B. A. Tayeh, M. W. Hasaniyah, A. M. Zeyad, et M. O. Yusuf, « Properties of concrete containing recycled seashells as cement partial replacement: A review », *J. Clean. Prod.*, vol. 237, p. 117723, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117723.
- [38]S. Owuamanam et D. Cree, « Progress of Bio-Calcium Carbonate Waste Eggshell and Seashell Fillers in Polymer Composites: A Review », *J. Compos. Sci.*, vol. 4, n° 2, Art. n° 2, juin 2020, doi: 10.3390/jcs4020070.
- [39]V. Fombuena, L. Bernardi, O. Fenollar, T. Boronat, et R. Balart, « Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes », *Mater. Des.*, vol. 57, p. 168-174, mai 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.032.
- [40]I. Žmak, D. Čorić, M. Surjak, et E. Žalac, « Properties of biocomposites from waste seashells and poly(methyl methacrylate) », *Mater. Werkst.*, vol. 48, n° 8, p. 779-784, 2017, doi: 10.1002/mawe.201700022.
- [41]« Effect of particles morphology on the effective elastic properties of bio–composites reinforced by seashells: Numerical investigations ». Consulté le: 25 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://journals-sagepub-com.ressources-electroniques.univ-lille.fr/doi/epub/10.1177/00219983221138951>

- [42]R. Malkapuram, V. Kumar, et Y. Negi, « Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites », *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, p. 1169-1189, mai 2009, doi: 10.1177/0731684407087759.
- [43]K. Hamad, M. Kaseem, H. W. Yang, F. Deri, et Y. G. Ko, « Properties and medical applications of polylactic acid: A review », *EXPRESS Polym. Lett.*, vol. 9, n° 5, p. 435-455, mai 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
- [44]J. Ahmed et SunilK. Varshney, « Polylactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review », *Int. J. Food Prop.*, vol. 14, n° 1, p. 37-58, févr. 2011, doi: 10.1080/10942910903125284.
- [45]N. Narayanan, P. K. Roychoudhury, et A. Srivastava, « L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization », *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 7, n° 2, p. 167-178, août 2004.
- [46]M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. López, et J. M. Kenny, « Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends », *Carbohydr. Polym.*, vol. 121, p. 265-275, mai 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.056.
- [47]D. Aydemir et D. J. Gardner, « Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils », *Carbohydr. Polym.*, vol. 250, p. 116867, déc. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116867.
- [48]M. A. Abdelwahab, A. Flynn, B.-S. Chiou, S. Imam, W. Orts, et E. Chiellini, « Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n° 9, p. 1822-1828, sept. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036.
- [49]I. Armentano *et al.*, « Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems », juill. 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.55.
- [50]V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, H. A. Hassan, et C. B. Woei, « A Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, n° 5, p. 5878-5898, mai 2012, doi: 10.3390/ijms13055878.
- [51]Y. Aoyagi, K. Yamashita, et Y. Doi, « Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide] », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 76, n° 1, p. 53-59, janv. 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00265-8.
- [52]M. Kervran, C. Vagner, M. Cochez, M. Ponçot, M. R. Saeb, et H. Vahabi, « Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 201, p. 109995, juill. 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995.
- [53]R. M. Rasal, A. V. Janorkar, et D. E. Hirt, « Poly(lactic acid) modifications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 3, p. 338-356, mars 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.
- [54]R. Auras, B. Harte, et S. Selke, « An overview of polylactides as packaging materials », *Macromol. Biosci.*, vol. 4, n° 9, p. 835-864, sept. 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [55]S. Farah, D. G. Anderson, et R. Langer, « Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, p. 367-392, déc. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.

- [56]R. B. Yusoff, H. Takagi, et A. N. Nakagaito, « Tensile and flexural properties of polylactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers », *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, p. 562-573, déc. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.09.017.
- [57]« Evaluation of Mussel Shells Powder as Reinforcement for PLA-Based Biocompos... ».
- [58]F. Ahmad, « processing and characterization of bio-composites », 2018.
- [59]E. García Plaza, P. J. Núñez López, M. Á. Caminero Torija, et J. M. Chacón Muñoz, « Analysis of PLA Geometric Properties Processed by FFF Additive Manufacturing: Effects of Process Parameters and Plate-Extruder Precision Motion », *Polymers*, vol. 11, n° 10, Art. n° 10, oct. 2019, doi: 10.3390/polym11101581.
- [60]K. V. Wong et A. Hernandez, « A Review of Additive Manufacturing », *ISRN Mech. Eng.*, vol. 2012, p. 1-10, août 2012, doi: 10.5402/2012/208760.
- [61]F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei, et S. Wang, « Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling », *Compos. Part B Eng.*, vol. 80, p. 369-378, oct. 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.06.013.
- [62]S. R. Rajpurohit et H. K. Dave, « Analysis of tensile strength of a fused filament fabricated PLA part using an open-source 3D printer », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 101, n° 5-8, p. 1525-1536, avr. 2019, doi: 10.1007/s00170-018-3047-x.
- [63]R. K. Sahu, S. S. Mahapatra, et A. K. Sood, « A Study on Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modeling (FDM) Processed Parts using Fuzzy Logic », *J. Manuf. Sci. Prod.*, vol. 13, n° 3, p. 183-197, oct. 2013, doi: 10.1515/jmsp-2013-0010.
- [64]J. M. Chacón, M. A. Caminero, E. García-Plaza, et P. J. Núñez, « Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection », *Mater. Des.*, vol. 124, p. 143-157, juin 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.03.065.
- [65]T. Nancharaiiah, D. Raju, et V. Raju, « An experimental investigation on surface quality and dimensional accuracy of FDM components », *Int J Emerg Technol*, vol. 1, janv. 2010.
- [66]A. Peng, X. Xiao, et R. Yue, « Process parameter optimization for fused deposition modeling using response surface methodology combined with fuzzy inference system », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 73, n° 1, p. 87-100, juill. 2014, doi: 10.1007/s00170-014-5796-5.
- [67]A. K. Sood, R. K. Ohdar, et S. S. Mahapatra, « Improving dimensional accuracy of Fused Deposition Modelling processed part using grey Taguchi method », *Mater. Des.*, vol. 30, n° 10, p. 4243-4252, déc. 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2009.04.030.
- [68]« Cost and weight efficient partitioning of composite automotive structures - Mårtensson - 2017 - Polymer Composites - Wiley Online Library ». Consulté le: 22 septembre 2023. [En ligne].
Disponible
sur:
<https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.23795>
- [69]A. R. Prajapati, H. K. Dave, et H. K. Raval, « An Experimental Study on Mechanical, Thermal and Flame-Retardant Properties of 3D-Printed Glass-Fiber-Reinforced Polymer Composites », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 30, n° 7, p. 5266-5277, juill. 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05731-2.
- [70]G. Dong, Y. Tang, D. Li, et Y. F. Zhao, « Mechanical Properties of Continuous Kevlar Fiber Reinforced Composites Fabricated by Fused Deposition Modeling Process », *Procedia Manuf.*, vol. 26, p. 774-781, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.07.090.

- [71] K. I. Ismail, T. C. Yap, et R. Ahmed, « 3D-Printed Fiber-Reinforced Polymer Composites by Fused Deposition Modelling (FDM): Fiber Length and Fiber Implementation Techniques », *Polymers*, vol. 14, n° 21, Art. n° 21, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14214659.
- [72] K. Bryll, E. Piesowicz, P. Szymański, W. Ślaczka, et M. Pijanowski, « Polymer Composite Manufacturing by FDM 3D Printing Technology », *MATEC Web Conf.*, vol. 237, p. 02006, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201823702006.
- [73] X. Tian, T. Liu, et Q. Wang, « MANUFACTURING AND RECYCLING OF 3D PRINTED CONTINUOUS CARBON FIBER REINFORCED PLA COMPOSITES », 2017.
- [74] S. Bhagia *et al.*, « Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, upcycling and opportunities for biorefineries », *Appl. Mater. Today*, vol. 24, p. 101078, sept. 2021, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101078.
- [75] « PLA, Natureworks Ingeo, Natureworks - Resinex ». Consulté le: 22 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.resinex.pl/produkty/natureworks-ingeo.html>
- [76] H. Miyajima, N. Momenzadeh, et L. Yang, « Effect of printing speed on quality of printed parts in Binder Jetting Process », *Addit. Manuf.*, vol. 20, p. 1-10, mars 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.12.008.
- [77] A. Goulas *et al.*, « The Impact of 3D Printing Process Parameters on the Dielectric Properties of High Permittivity Composites », *Designs*, vol. 3, n° 4, Art. n° 4, déc. 2019, doi: 10.3390/designs3040050.
- [78] « Controlling toughness and strength of FDM 3D-printed PLA components through the raster layup », *Compos. Part B Eng.*, vol. 180, p. 107562, janv. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107562.
- [79] M. Sutton, C. Mingqi, W. Peters, Y. Chao, et S. McNeill, « Application of an optimized digital correlation method to planar deformation analysis », *Image Vis. Comput.*, vol. 4, n° 3, p. 143-150, août 1986, doi: 10.1016/0262-8856(86)90057-0.
- [80] W. H. Peters, W. F. Ranson, M. A. Sutton, T. C. Chu, et J. Anderson, « Application Of Digital Correlation Methods To Rigid Body Mechanics », *Opt. Eng.*, vol. 22, n° 6, p. 738-742, déc. 1983, doi: 10.1117/12.7973231.
- [81] J. Abanto-Bueno et J. Lambros, « Investigation of crack growth in functionally graded materials using digital image correlation », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 69, n° 14-16, p. 1695-1711, sept. 2002, doi: 10.1016/S0013-7944(02)00058-9.
- [82] J. R. Rice, « MATHEMATICAL ANALYSIS IN THE MECHANICS OF FRACTURE ».
- [83] « Investigating the effect of raster orientation on fracture behavior of 3D-printed ABS specimens under tension-tear loading - ScienceDirect ». Consulté le: 14 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect-com.ressources-electroniques.univ-lille.fr/science/article/pii/S0997753823000360>
- [84] K. Simkiss et K. M. Wilbur, *Biomaterialization*. Elsevier, 2012.
- [85] O. Gros, L. Frenkiel, et D. Aldana Aranda, « Structural analysis of the digestive gland of the queen conch *Strombus gigas* Linnaeus, 1758 and its intracellular parasites », *J. Molluscan Stud.*, vol. 75, n° 1, p. 59-68, févr. 2009, doi: 10.1093/mollus/eyn041.
- [86] F. Barthelat, J. E. Rim, et H. D. Espinosa, « A Review on the Structure and Mechanical Properties of Mollusk Shells – Perspectives on Synthetic Biomimetic Materials », in *Applied*

Scanning Probe Methods XIII, B. Bhushan et H. Fuchs, Éd., in *NanoScience and Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 17-44. doi: 10.1007/978-3-540-85049-6_2.

- [87]X. Li et P. Nardi, « Micro/nanomechanical characterization of a natural nanocomposite material—the shell of Pectinidae », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 1, p. 211, nov. 2003, doi: 10.1088/0957-4484/15/1/038.
- [88]D. Jiao, Z. Liu, Z. Zhang, et Z. Zhang, « Intrinsic hierarchical structural imperfections in a natural ceramic of bivalve shell with distinctly graded properties », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, juill. 2015, doi: 10.1038/srep12418.
- [89]« Biomimetics. Design and Processing of Materials. » Consulté le: 11 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA309485>
- [90]S. Blank *et al.*, « The nacre protein perlucin nucleates growth of calcium carbonate crystals », *J. Microsc.*, vol. 212, n° 3, p. 280-291, 2003, doi: 10.1111/j.1365-2818.2003.01263.x.
- [91]Q. L. Feng, F. Z. Cui, G. Pu, R. Z. Wang, et H. D. Li, « Crystal orientation, toughening mechanisms and a mimic of nacre », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 11, n° 1, p. 19-25, juin 2000, doi: 10.1016/S0928-4931(00)00138-7.
- [92]S. Manne *et al.*, « Atomic force microscopy of the nacreous layer in mollusc shells », *Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, vol. 256, n° 1345, p. 17-23, janv. 1997, doi: 10.1098/rspb.1994.0043.
- [93]F. Song, X. Zhang, et Y. Bai, « Microstructure in a biointerface », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, p. 639-641, avr. 2002, doi: 10.1023/A:1015696223073.
- [94]B. J. F. Bruet *et al.*, « Nanoscale Morphology and Indentation of Individual Nacre Tablets from the Gastropod Mollusc *Trochus Niloticus* », *J. Mater. Res.*, vol. 20, n° 9, p. 2400-2419, sept. 2005, doi: 10.1557/jmr.2005.0273.
- [95]F. Barthelat, H. Tang, P. D. Zavattieri, C.-M. Li, et H. D. Espinosa, « On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure », *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, n° 2, p. 306-337, févr. 2007, doi: 10.1016/j.jmps.2006.07.007.
- [96]H.-M. Ji, W.-Q. Zhang, X. Wang, et X.-W. Li, « Three-Point Bending Fracture Behavior of Single Oriented Crossed-Lamellar Structure in *Scapharca broughtonii* Shell », *Materials*, vol. 8, n° 9, p. 6154-6162, sept. 2015, doi: 10.3390/ma8095298.
- [97]P. Chen *et al.*, « Structure and mechanical properties of selected biological materials », *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, n° 3, p. 208-226, juill. 2008, doi: 10.1016/j.jmbbm.2008.02.003.
- [98]H. Li, D. Jin, R. Li, et X. Li, « Structural and Mechanical Characterization of Thermally Treated Conch Shells », *JOM*, vol. 67, n° 4, p. 720-725, avr. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1330-y.

Résumé

Des filaments de biocomposites PLA chargés de particules de coquillages de mer (Huître et Moule) ont été réalisés par extrusion avec quatre taux de fraction massique de particules (5%, 10%, 15%, 20%) de granulométrie inférieure à 160 microns. Ces filaments ont été utilisés pour la fabrication additive (FA) en dépôt fondu (Fused Deposition Modeling FDM) d'éprouvettes. Des essais de caractérisation thermiques et mécaniques ont été réalisés pour comprendre le comportement de ces filaments avant leur utilisation en impression. Des observations tomographiques par rayon X mettent en évidence la distribution des particules de coquillages de mer dans la matrice PLA. Des observations de faciès de rupture par microscope sont présentées. Enfin, des analyses thermogravimétriques sont réalisées et analysées.

Une stratégie d'impression a été développée pour étudier l'effet des paramètres d'impression, tels que l'angle de remplissage, l'épaisseur de couche, la température d'impression et la vitesse d'impression, sur les propriétés mécaniques des biocomposites. L'objectif a permis d'identifier les paramètres optimaux permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques sur les éprouvettes haltères (norme ASTM D638) imprimées. Les résultats obtenus révèlent une dispersion significative, notamment en ce qui concerne la déformation à la rupture. Une étude de la rupture sur éprouvettes SENT (Single Edge Notched Tension) imprimées avec deux angles de remplissage différents (+45/-45°, 0°/90°) a été réalisée pour déterminer la ténacité des biocomposites fabriqués en couplant les essais de traction monotone avec la méthode de corrélation d'images numériques (CIN). Cette approche a permis d'obtenir une meilleure compréhension des comportements mécaniques des biocomposites et de caractériser leur résistance à la rupture.

Mots clés : Biocomposites - Coquillages de mer - PLA - Fabrication additive - Rupture – Plan d'expérience – Corrélation d'image numérique (CIN)

Abstract

Filaments of PLA biocomposites loaded with seashell particles (Oyster and Mussel) were produced by extrusion with four mass fraction rates of particles (5%, 10%, 15%, 20%) with particle sizes less than 160 microns. These filaments were used for additive manufacturing (AM) in Fused Deposition Modeling (FDM) of test specimens. Thermal and mechanical characterization tests were conducted to understand the behavior of the filaments before their use in printing. X-ray tomographic observations highlight the distribution of seashell particles in the PLA matrix. Microscope observations of fracture surfaces are presented. Finally, thermogravimetric analyses are performed and analyzed.

A printing strategy was developed to study the effect of printing parameters such as infill angle, layer thickness, printing temperature, and printing speed on the mechanical properties of the biocomposites. The objective was to identify the optimal parameters for obtaining the best mechanical properties on printed dumbbell-shaped specimens (ASTM D638 standard). The results obtained reveal significant dispersion, especially in terms of elongation at break. A fracture study on SENT (Single Edge Notched Tension) specimens printed with two different infill angles (+45/-45°, 0°/90°) was conducted to determine the toughness of the biocomposites by coupling monotonic tensile tests with Digital Image Correlation (DIC) method. This approach provided a better understanding of the mechanical behaviors of the biocomposites and characterized their fracture resistance.

Keywords: Biocomposites - Seashells - PLA - Additive Manufacturing - Fracture – Experimental Design – Digital Image Correlation (DIC)