

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE-MECANIQUE



Thème

**Etude de la dégradation chimique dans l'eau
de mer d'un matériau élaboré à partir de
rebuts de composites organiques**

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention
du diplôme de **Master Académique en Génie Mécanique**

Option : **Sciences des Matériaux**

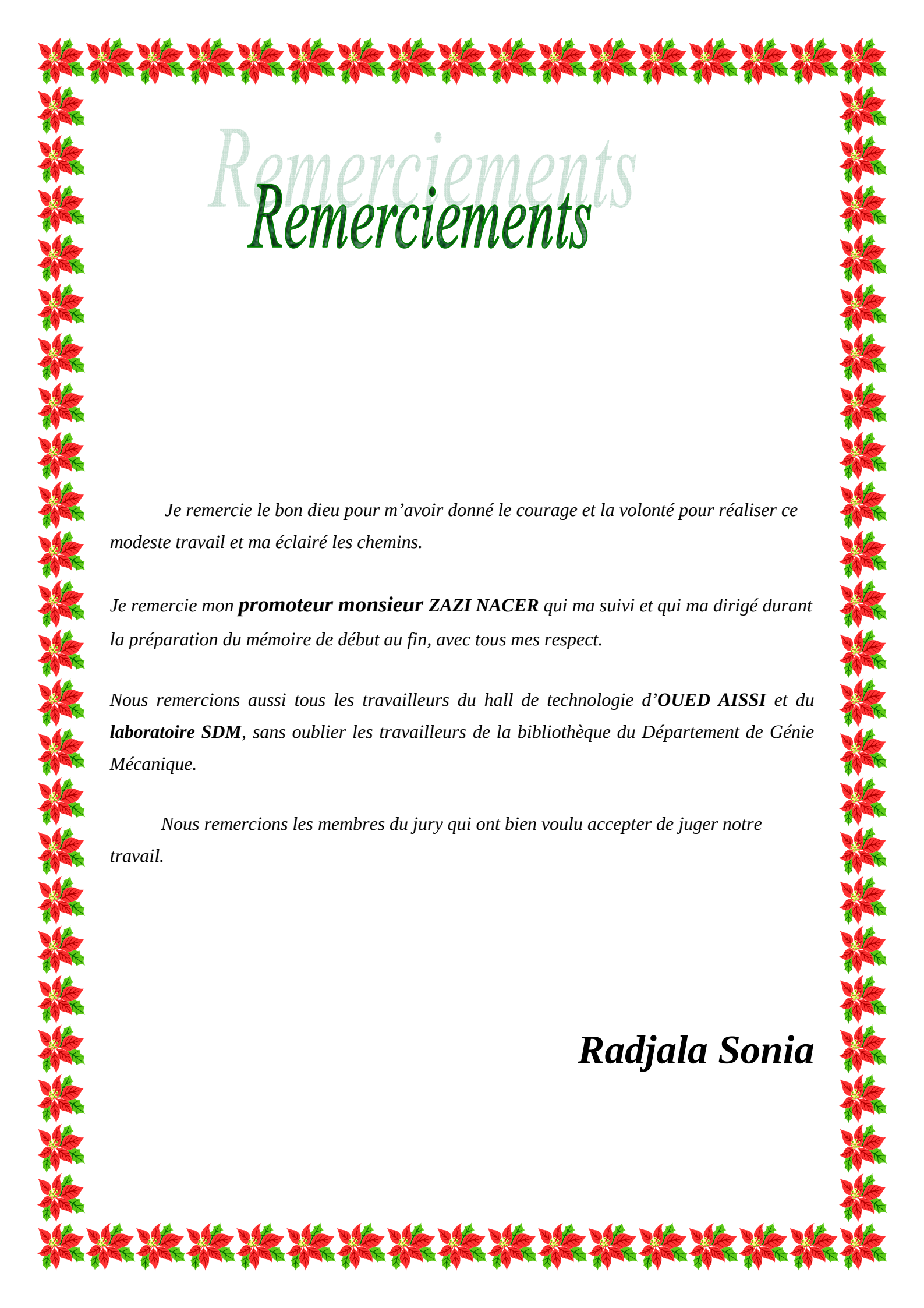
Proposé et dirigé par :

Mr ZAZI Nacer

Présentée Par :

M^{elle} RADJALA Sonia

Promotion : 2012-2013



Remerciements

Je remercie le bon dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail et m'a éclairé les chemins.

*Je remercie mon **promoteur monsieur ZAZI NACER** qui m'a suivi et qui m'a dirigé durant la préparation du mémoire de début au fin, avec tous mes respect.*

*Nous remercions aussi tous les travailleurs du hall de technologie d'**OUED AISSI** et du **laboratoire SDM**, sans oublier les travailleurs de la bibliothèque du Département de Génie Mécanique.*

Nous remercions les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail.

Radjala Sonia



Dédicaces *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

*Mes frères : **Mohamed, Malik et Hocine.***

*Mes sœurs : **Tassadit , Nadia, Safia et Siham .***

*Mes chers : **Ahmed, Silia et Hamid.***

Mes chers amis.

Radjala Sonia

SOMMAIRE

Introduction

CHAPITRE I : Matériaux composites	3
I-1 Introduction.....	3
I-2 les éléments constitutifs	3
I-2.1. Les Renforts	4
I-2.1.a Les Principaux Agents De Renforts Fibreux	5
I-2.1.b Caractéristiques Mécaniques Des Fibres	9
I-2.1.c Architecture Des Renforts	9
I-2.1.d Ensimage	10
I-2.2. Les charges et additifs	10
I-2.2.a Les charges	10
I-2.2.b Les additifs	11
I-2.3. Les matrices	11
I-3. Classification des matériaux Composites	13
I-4. Matériaux composites structuraux	13
I-4.1 Monocouche	13
I-4.2. Structures composites stratifiées	14
I-4.2.a. Pli Unidirectionnel	14
I-4.2.b. Structures composites tissées multidirectionnelles	15

I-4.3. Structure composites sandwiches	19
I-5. Méthodes de mises en œuvres les composites	20
I-5-1. Les procédés les plus importants	21
CHAPITRE II : Dégradation et vieillissement des matériaux composites	23
II.1 Différents types de vieillissements	23
II-1.1 Vieillissement naturel	23
II-1.2 Vieillissement artificiel	23
II.2 Effet des contraintes principales naturelles ou artificielles	24
II.2.1. Température	24
II.2.2. Humidité	25
II.2.3 Oxydation	25
II.2.3.a. Oxydation rapide	25
II.2.3.b. Oxydation lente	26
II.2.4. Agent tensio-actifs	26
II.2.5. Agent corrosifs	27
II.2.6 Radiations	27
II.3- Synergie dans l'association des contraintes association lumière-O ₂ et température ..	27
II.3.1 Rôles spécifique de l'Ultra Violet	28
II.4 Protection des composites à résine organique contre le vieillissement	28
II.4.1. Stabilisants	28
II.4.2. Antoxydants	29

II.4.3. anti- ultra-Violets (les anti-UV)	29
II.5. Appréciation de la dégradation par vieillissement	30
II.6 Période d'induction des réactions de dégradation	31
CHAPITRE III : PROCEDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
III.1 Matériaux composites étudiés	33
III.2 Travail effectué	34
III.2.1 Préparation pour l'observation au microscope	34
III.2.1.a Prélèvement des échantillons	34
III.2.1.b Observation au microscope optique	34
III.2.1.c L'enrobage	34
III.3 Microscope optique	34
III.4 Mesure de microdureté Vickers	35
III.5 Préparation des échantillons pour les essais de dégradation chimique dans l'eau de mer (préparation des électrodes de travail)	36
III.6 Préparation du bain de dégradation chimique	36
III.7 Préparation de l'électrode de référence	36
III.8 Montage pour l'essai de corrosion	37
III.9 Les composés des différents composites	39
III.9.1 Le recyclé	39
III.9.2 couche de renfort (verre) à orientation aléatoire (le Mat).....	39
III.9.3 Taffetas	40
III.9.4 GELCOATS	41

III.9.5 Exemple de stratifié échantillon noté 24.....	42
CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATION	43
IV.1 Analyse macrographiques et micrographiques du composite avant dégradation	43
IV.1.2 Analyse macrographiques	43
IV.1.2 Analyse micrographiques	45
IV.1.2.a Analyse micrographiques des fibres du composite	45
IV.1.2.b Analyse micrographiques des matériaux composites étudiés avant immersion dans l'eau de mer	47
IV.1.2.C Analyse micrographiques des matériaux composites étudiés après immersion dans l'eau de mer	54
IV.2 Dureté des composites sur les plans de coulée et perpendiculaire à la coulée	58
IV.2.1 Plan parallèle au Plan de coulée	58
IV.2.2 Plan perpendiculaire au plan de coulée	59
IV.3 Cinétique de dégradation des composites	59
IV.3.1 Potentiel de corrosion libre dans l'eau de mer	59
IV.3.2 Potentiel de corrosion sous une tension de 1.5 V imposée dans l'eau de mer	61

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : MATERIAUX COMPOSITES	3
TABLEAU I.1 : AVANTAGE ET INCONVENIENTS DES FIBRES DE VERRES	6
TABLEAU I.2 : PROPRIETES MECANQUES DES FIBRES D'ARAMIDES	8
TABLEAU I.3 : AVANTAGE ET INCONVENIENTS DES FIBRES D'ARAMIDES.....	8
TABLEAU I.4 : CARACTERISTIQUES MECANQUES DES FIBRES.....	9
TABLEAU I.5: CARACTERISTIQUES MOYENNES DES MATRICES THERMOPLASTIQUES NON RENFORCEES D'APRES M.REYENE	12
TABLEAU I.6 : CARACTERISTIQUES DES MATRICES THERMODURCISSABLES NON RENFORCEES	13
TABLEAU I.7 : LES PRINCIPALES DIFFERENCES ENTRE THERMODURCISSABLES ET THERMOPLASTIQUES	13
TABLEAU I.8 : LES DIFFERENTS TYPES DES MATERIAUX COMPOSITES.....	13
CHAPITRE II : DEGRADATION ET VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES	23
TABLEAU II.1 : LES TEMPERATURE D'OXYDATION DES POLYMERES.....	25
CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATION	43
TABLEAU IV.1 : DURETE DES COMPOSITES DANS LE PLAN DE COULEE/VERRES	58
TABLEAU IV.2 : DURETE DES COMPOSITES DANS LA DIRECTION PERPENDICULAIRE A LA COULEE.....	59

Liste des figures

CHAPITRE I : MATERIAUX COMPOSITES	3
FIGURE I.1 : TYPES DE RENFORTS.....	4
FIGURE I.2 : STRATIFIE CONSTITUE DE COUCHES PARFAITEMENT LIEES.....	14
FIGURE I.3 : DIFFERENTES ARMURES UTILISEES POUR LES MATERIAUX	
COMPOSITES TISSES	15
FIGURE I.4 : QUELQUES TEXTILES DE DEUX DIMENSIONS TISSEES	17
FIGURE I.5 : QUELQUE TEXTILE DE TROIS DIMENSIONNELS.....	17
FIGURE I.6 : TISSUS SPECIAUX	18
FIGURE I.7 : UN PANNEAU SANDWICH	19
FIGURE I.8 : UNE AME NID D'ABEILLES.....	19
FIGURE I.9 : MISE EN ŒUVRE DES COMPOSITES PAR MOULAGE	20
CHAPITRE II : DEGRADATION ET VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX	
COMPOSITES	23
FIGURE II.1 : DIFFERENCE DE VOLATILE A DES TEMPERATURES ELEVEES DU	
POLYSTYRENE DANS L'AIR ET DANS N₂	26
CHAPITRE III : PROCEDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
FIGURE III.1 : MICROSCOPE OPTIQUE.....	35
FIGURE III.2 : MICRODUROMETRE	35
FIGURE III.3 : ELECTRODES DE TRAVAIL EN CORROSION DANS L'EAU DE MER	
.....	36
FIGURE III.4 : ELECTRODE AG/AGCL.....	37
FIGURE III.5 : ESSAI DE DEGRADATION CHIMIQUE LIBRE DE MATERIAU.....	38
FIGURE III.6 : ESSAI DE DEGRADATION CHIMIQUE DE MATERIAU COMPOSITE	
SOUS UN POTENTIEL IMPOSEE DE 1,5V	38
FIGURE III.7 : IMAGE DU RECYCLE	39
FIGURE III.8 : IMAGE DU MAT.....	40
FIGURE III.9 : IMAGE DU TAFFETAS.....	41
FIGURE III.10 : IMAGE REPRESENTANT UN ECHANTILLON CONTENANT UNE	
COUCHE DE GELCOATS.....	41

FIGURE III.11 : IMAGE REPRESENTANT UN EXEMPLE DU STRATIFIE	
ECHANTILLON NOTE 24	42
CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATION	43
FIGURE IV.1 : SURFACE REELLE DU COMPOSITE.	44
FIGURE IV.2 : IMAGE AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FIBRES DE VERRE SUR	
MICROSCOPE OPTIQUE.	45
FIGURE IV.3 : IMAGE AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FIBRES DE VERRE	
CONTAMINEES	46
FIGURE IV.4 : IMAGE AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FIBRES DE VERRE SOUS	
LA FORME DE MAT MICROGRAPHIE.	46
FIGURE IV.5 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 21 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 40.	47
FIGURE IV.6 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 21 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 100.	48
FIGURE IV.7 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 21 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 200.	48
FIGURE IV.8 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 22 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 40.	49
FIGURE IV.9 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 22 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 100.	49
FIGURE IV.10 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 23 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 40.	50
FIGURE IV.11: ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 23 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 100.	50
FIGURE IV.12 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 23 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 100 ET 200.	51
FIGURE IV.13 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 24 SOUS UN	
GROSSISSEMENT DE 40.	51

FIGURE IV.14: ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 24 SOUS UN GROSSISSEMENT DE 100.....	52
FIGURE IV.15: ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU COMPOSITE 24 SOUS UN GROSSISSEMENT DE 200.....	52
FIGURE IV.16 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE DU GELCOAT SOUS UN GROSSISSEMENT DE 40.....	53
FIGURE IV.17 : ANALYSE MICROGRAPHIQUE GELCOAT SOUS UN GROSSISSEMENT DE 100.....	53
FIGURE IV.18 : 48 HEURES DE DEGRADATION DES FIBRES DE VERRE DANS L'EAU DE MER.	54
FIGURE IV.19 : CINQ JOURS DE DEGRADATION DES FIBRES DE VERRE DANS L'EAU DE MER.....	54
FIGURE IV.20: HUIT JOURS DE DEGRADATION DES FIBRES DE VERRE DANS L'EAU DE MER.	55
FIGURE IV.21: DOUZE JOURS DE DEGRADATION DES FIBRES DE VERRE DANS L'EAU DE MER.....	55
FIGURE IV.22: 48 HEURES DE DEGRADATION DES FRAGMENTS DE COMPOSITE DANS L'EAU DE MER	56
FIGURE IV.23: CINQ JOURS DE DEGRADATION DES FRAGMENTS DE COMPOSITE DANS L'EAU DE MER.	56
FIGURE IV.24: HUIT JOURS DE DEGRADATION DES FRAGMENTS DE COMPOSITE DANS L'EAU DE MER.....	57
FIGURE IV.25: DOUZE JOURS DE DEGRADATION DES FRAGMENTS DE COMPOSITE DANS L'EAU DE MER.....	57
FIGURE IV.26: UNE SEMAINE DE DEGRADATION DES COMPOSITES DANS L'EAU DE MER.	58

FIGURE IV.27: CINETIQUE DE CORROSION LIBRE DU COMPOSITE 21 DANS L'EAU DE MER.....	60
FIGURE IV.28: CINETIQUE DE CORROSION LIBRE DU COMPOSITE 22 DANS L'EAU DE MER.....	60
FIGURE IV.29: CINETIQUE DE CORROSION LIBRE DU COMPOSITE 23 DANS L'EAU DE MER.....	60
FIGURE IV.30: CINETIQUE DE CORROSION LIBRE DU COMPOSITE 24 DANS L'EAU DE MER.	61
FIGURE IV.31: CINETIQUE DE CORROSION LIBRE DU GELCOAT DANS L'EAU DE MER.....	61
FIGURE IV.32 CINETIQUE DE CORROSION SOUS UNE TENSION DE 1.5 V DU COMPOSITE 21 DANS L'EAU DE MER..	62
FIGURE IV.33 CINETIQUE DE CORROSION SOUS UNE TENSION DE 1.5 V DU COMPOSITE 22 DANS L'EAU DE MER..	62
FIGURE IV.34 CINETIQUE DE CORROSION SOUS UNE TENSION DE 1.5 V DU COMPOSITE 23 DANS L'EAU DE MER..	62
FIGURE IV.35 CINETIQUE DE CORROSION SOUS UNE TENSION DE 1.5 V DU COMPOSITE 24 DANS L'EAU DE MER..	63

INTRODUCTION

Les matériaux composites à matrice organique résistent bien à la corrosion; on peut compter en général sur leur inertie chimique. Ceci est une des raisons pour lesquelles on utilise les matériaux composites dans l'industrie automobile et aéronautique ...etc.

Certains milieux tel que l'eau de mer sont très agressive dégradent la plus part des métaux et alliages, et peuvent dégrader les matériaux composites. La dégradation de ces matériaux dépend de plusieurs paramètres. Ceux-ci sont l'agressivité du milieu et la sensibilité de la surface du matériau.

La sensibilité du matériau est imposée par sa composition en matrice, en renfort et charge. Généralement à la surface on retrouve la matrice constituée de la résine qui est souvent un polymère. Mais on peut retrouver d'autre constituant dû à des défauts d'élaboration.

Le matériau étudié est un composite sous la forme d'un stratifié, chargé par des déchets de composites destinés pour la fabrication des bateaux de plaisances et de pêches, et des toboggans...etc. Le recyclage de ces déchets a été réalisé par le broyage de ces derniers sous forme d'une semi-poudre.

Ce composite n'est pas encore mis en service, par ce que ces propriétés mécaniques ne sont pas suffisantes, c'est pour cette raison que nous nous intéressons à ces propriétés chimiques, notre objectif est de l'analyser vis-à-vis la dégradation chimique dans l'eau de mer.

Nous devons signaler que les études de dégradation chimiques des matériaux composites sont inexistantes.

Notre mémoire est constitué de quatre chapitres et une conclusion :

Le premier chapitre traite des matériaux composites et leurs propriétés, le deuxième chapitre développe la dégradation des polymères constituant souvent la surface des composites, le troisième chapitre donne les techniques et procédés expérimentaux utilisés pour caractériser la dégradation des matériaux composites élaborés à partir des déchets de

composites organiques. Dans le dernier chapitre nous présentant les résultats expérimentaux obtenus et nous discutons ces résultats.

CHAPITRE I

Chapitre I : Matériaux composites

I-1 Introduction

Le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, ossature appelée renfort, présentant diverses architectures, assure la tenue mécanique, qui sont noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces. [1]

Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. [1]

Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.), explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Parmi les composites, on distingue trois types : les composites grandes diffusions (GD), les composites hautes performances (HP) et les papiers cartons. [1]

L'intérêt de développement des matériaux composites revient à l'économie de l'énergie et à la limitation d'émissions des gaz polluants par la protection des matériaux de faibles densités. Donc on peut dire que les composites sont des bons candidats à toutes exigences. [1]

I-2 Les éléments constitutifs

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées renforts et matrice. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues ou bien des charges renforçantes. Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La matrice assure quant à elle la cohésion entre les renforts de manière à répartir les sollicitations mécaniques. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de renforcer

les propriétés mécaniques de la structure. La nature de la résine ou du renfort est choisie en fonction de l'application finale visée.

Les propriétés mécaniques de l'interface entre fibres et matrice sont très importantes dans la réalisation d'une structure composite. En effet, il ne doit y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases de la structure pour obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques élastiques. [2]

I-2.1. Les renforts

Le renfort est une armature, squelette qui assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Se présente sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus). Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite, un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. [3]

Les renforts peuvent être classés selon :

- **Leur composition :**

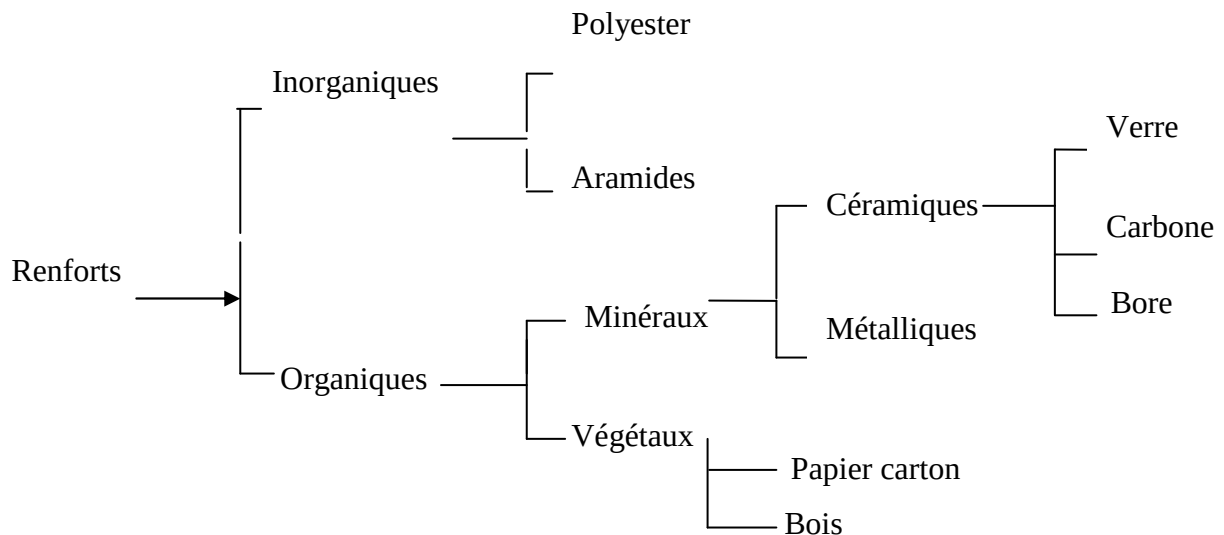


Figure I-1 : Types de renforts

- **Leur forme :**

1. Fibres : courtes (0,1- 1 mm), longues (1 - 50 mm) ou continues (> 50 mm). Les fibres continues peuvent être disposées :
 - parallèlement les unes par rapport aux autres : renforcement unidirectionnel
 - selon un angle prédéfini (45° par exemple les unes par rapport aux autres) : renforcement multidirectionnelles
 - d'une façon aléatoire.
2. charges renforcements : gravier (additionné au ciment pour fabriquer le béton), sable, billes de verre ...etc.

- **Leur disposition :** Mat ou tissé.

Le renfort peut être seul au sein d'une matrice (composite homogène) ou associé à un renfort de nature différente (composite hybride).

I-2.1.a Les principaux agents de renforts fibreux

Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une résistance faible à la compression. Parmi les fibres les plus employées on peut citer :

- **Les fibres de verre**

Plus abordables puisqu'ils ont un excellent rapport performance-prix qui les placent de loin au premier rang pour devenir les plus utilisées à l'heure actuelle dans la construction de la structures composites.

Elles constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elle est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore), ont un diamètre d'environ 10mm et sont des matériaux isotropes. Les fibres de verre sont utilisées dans le bâtiment, le nautisme et diverses applications non structurantes.

On distingue trois types de fibres :

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

Avantages	Inconvénients
- rapport performance mécanique/prix	- faible module (par rapport à carbone et aramide)
- bonne résistance spécifique	- vieillissement au contact de l'eau
- bonne adhérence avec toutes les résines	
- tenue à température élevée (50% de la résistance conservée à 350 0C)	
- incombustibilité	
- dilatation et conductivité thermiques faibles	
- bonnes propriétés diélectriques	

Tableau. I.1 : Avantage et inconvénients des fibres de verres. [1]

➤ **Fibre de carbone**

Les fibres de carbone présentent des propriétés mécaniques très élevées (haut module, haute résistance, faible dilatation thermique) et sont utilisées pour les applications industrielles hautes performances. Leur coût de fabrication est élevé. Ce type de matériau est produit essentiellement aux Etats-Unis et au Japon.

Le diamètre d'une fibre de carbone est de l'ordre de 5mm. Il s'agit par sa structure moléculaire d'un matériau anisotrope.

Les fibres de carbone sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. Actuellement, les fibres précurseur utilisées sont des fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN). La qualité des fibres de carbone finales dépend fortement des qualités du précurseur.

Le principe d'élaboration est de faire subir aux fibres acryliques une décomposition thermique sans fusion des fibres aboutissant à une graphitisation. Le brai qui est un résidu de raffinerie issu du pétrole ou de la houille est également utilisé pour produire des fibres de carbone.

Quelques exemples de fibres de carbone classiquement rencontrées : T300, T800, MR40, TR50, IM6, IM7, GY, M55J.

C'est la fibre la plus utilisée dans les applications hautes performances. Selon la température de combustion, on distingue deux types de fibres :

1. Fibres haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500 °C ;
2. Fibres haut module (HM) : pour une température de combustion de 1800 à 2000 °C.
3. Fibres de carbone utilisées pour des applications structurantes.

Le prix de ces fibres reste relativement élevé mais il n'a cessé de diminuer avec l'augmentation des volumes de production. On les retrouve dans de nombreuses applications dans l'aéronautique, le spatial ainsi que les sports et loisirs de compétitions (Formule 1, mâts de bateaux).

➤ **Fibre d'aramide**

Les fibres d'aramide qui est une dénomination commerciale souvent appelée KEVLAR, cette fibre est issue de la chimie des polyamides aromatiques. Il est possible de trouver deux types de fibres d'aramide de rigidités différentes :

- les fibres bas module : utilisées pour les câbles et les gilets pare-balles ;
- la fibre haute module : employée dans le renforcement pour les composites hautes performances.

Les fibres aramides ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbones mais leurs résistances à la compression sont faibles. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des ensimages des fibres peuvent être utilisés.

L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides. Des renforts hybrides de type verre-kevlar ou carbone-kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis). Quelques exemples de fibres aramides : KEVLAR (Dupont de Nemours, USA), TWARON (Akzo, Allemagne-Hollande), TECHNORA (Teijin, Japon).

Fibre	Module (GPa)	Utilisation
Bas Module (BM)	70	câbles, gilets pare-balles
Haut module (HM)	130	Composites HP

Tableau. I.2 : Propriétés mécaniques des fibres d'aramides. [1]

Avantages	Inconvénients
bonne résistance à la traction - dilatation thermique nulle - absorption des vibrations (amortissement) - excellentes résistances aux chocs et à la fatigue - bon comportement chimique vis-à-vis des carburants - très faible densité (1.45)	- prix élevé - faible tenue en compression - reprise d'humidité importante (4%) donc étuvage avant utilisation - faible adhérence avec les résines - sensibilité aux UV - usinabilité difficile - tenue au feu, décomposition à 400 C

Tableau. I.3 : Avantage et inconvénients des fibres d'aramides. [1]

➤ Fibre céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres sont rencontrées dans des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2 000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Quelques exemples de fibres céramiques :

- fibres de Carbure de Silicium
- fibres de Bore
- fibres de Bore carbure de silicium. [2]

I-2.1.b Caractéristiques Mécaniques Des Fibres

Il existe différents types de fibres. Elles peuvent être scindées en deux groupes, les fibres à haut module et les fibres à haute résistance. Les fibres à haut module ont une résistance faible et celles à forte résistance ont un module faible. [1]

Fibre	densité	Charge de rupture en traction MPa	Charge de rupture en compression MPa	Allong. à la rupture en %	Module d'élasticité long. MPa	Diamètre du filament élémentaire en μm
Verre E	2.54	3400	1200	4.8	73000	3 – 30
Verre R	2.48	4400	1300	5.4	86000	3 – 30
Aramide bas module	1.45	3100	500	2	70000	12
Aramide HM	1.45	3100	500	1	130000	12
Carbone HR	1.78	2800	1800	0.5	240000	8
Carbone HM	1.8	2200	1300		400000	8
Bore	2.63	3500	3500	0.8	400000	100 – 200
Acier XC10	7.85	1000			210000	
Aluminium	2.63	358			69800	

Tableau. I.4 : caractéristiques mécaniques des fibres. [1]

I-2.1.c Architecture des renforts

Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée. [4]

Il existe différentes géométries et textures de renforts :

- **Les unidirectionnels (UD) :** Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère. Taux de déséquilibre très grand. [4]
- **Les tissus :** Les tissus se composent de fils de chaîne et de trame perpendiculaires entres eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise. [4]

Il est également possible de réaliser des structures de renforts hybrides en tissant des fibres de natures différentes ou, en superposant des tissus ou nappes de renforts de fibres différentes. [4]

I-2.1.d Ensimage

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

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

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donné. [4]

I-2.2. Les charges et additifs

I-2.2.a Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. Les charges sont contrairement aux renforts ne sont pas filamenteuse, elles se présentent sous forme de particules, elles apportent des propriétés particulières ou complémentaires.

Les charges peuvent remplir différentes fonctions :

- *Charge renforçantes* : pour améliorer les caractéristiques mécaniques
- *Charge sphériques* : elle se présente sous forme de sphère de diamètre compris entre 10-15µm, appelées généralement microbilles ou microsphères. L'intérêt essentiel de ces charges réside dans leur forme sphérique qui évite la concentration qui permet la répartition des efforts dans la masse du composite.
- *Charge non sphérique* : elle se présente sous la forme d'écailles ou de paillettes.

- *Charge non renforçantes* : ces charges ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant ces performances, soit en améliorer certaines propriétés des résines.
- *Charge faible coût* : l'incorporation de ces charges conduit à l'augmentation de la masse volumique de la matrice, de la dureté, du module d'élasticité, et la diminution de la résistance à la traction et la flexion.
- *Charge conductrice* : les plus utilisés sont :
 - Les poudres de paillettes métalliques, cuivre, fer,...etc.
 - Les particules de carbone (noir de carbone). [3, 4]

I-2.2.b Les additifs

Désigne toute substance incorporée généralement en faible concentration à la résine (quelque %) de façon à modifier ces propriétés. Il intervient comme durcisseur, les accélérateurs, les lubrifiants, les stabilisants, les plastifiants, agent anti-retrait, agent de démoulage, et les colorants. [2, 1]

I-2.3 Les matrices

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, répartir les contraintes subies, apporter la tenue chimique de la structure et donner la forme désirée au produit. Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation. Dans les applications où une tenue de la structure aux très hautes températures est requise, des matériaux composites à matrice métallique, céramique ou carbone sont utilisés. Dans le cas des matériaux en carbone des températures de 2 200°C peuvent être atteintes.

La classification des types de matrice couramment rencontrées est comme suit :

- *Matrices organiques* : thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères.
- *Matrices minérales* : Céramiques (borures, carbures et nitrures) et Métalliques.

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

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

La structure des TP se présente sous forme des chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible.

Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles. Ces résines sont solides et nécessitent une transformation à très haute température. Les polychlorures de vinyle(PVC), les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate polyamide sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques. [1,2, 3, 4]

Polymère	Masse spécifique (kg/dm ³)	Résistance à la traction (MPa)	Module de flexion (MPa)	Tenue à la chaleur continue (c°)
Polypropylène	1.2	50-65	3	120
Polyamides	1.2	40-50	3	140
Polyamides- imides	1.2 -1.4	50-90	3	120-150
Polyéther- imide	1.1 -1.4	30-40	4	120-200
Polyther- sulfone	1.3 -1.4	60-80	5	250-300

Tableau. I.5 : Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques non renforcées
D'après M.Reyene [1].

La structure des TD a la forme d'un réseau tridimensionnel qui se pont (double liaison de polymérisation) pour durcir en forme de façon définitive, lors d'un échauffement. La transformation est donc irréversible. Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées. Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. Elles sont en solution sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines polyester insaturées, les résines décondensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques) et les résines époxy sont des résines thermodurcissables.

Polymère	Masse spécifique (kg/dm ³)	Résistance à la traction (Mpa)	Module de flexion (Mpa)	Tenue à la chaleur continue (c°)
Polypropylène	1.1-1.2	20-30	1-1.6	85-115
Polyamides	1.3-1.4	55-65	6-9	80-120
Polyamides-imides	1.3-1.4	60-90	4.9	275
Polyéther-imide	1.5	195	3	170
Polyther-sulfone	1.6	85	2.6	180

Tableau I.6 : caractéristiques des matrices thermodurcissables non renforcées [1].

Matrices	Thermoplastiques TP	Thermodurcissables TD
Etat de base	solide prêt à l'emploi	liquide visqueux à polymériser
Stockage	illimité	réduit
Mouillabilité renforts	difficile	aisée
Moulage	chauffage + refroidissement	chauffage continu
Cycle	court	long
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite	bonne
Chutes et déchets	recyclables	perdus ou recyclés en charges
Conditions de travail	propreté	émanation pour "méthode humide"

Tableau I.7 : les principales différences entre thermodurcissables et thermoplastiques [4].

I-3 Classification des matériaux composites

On distinguera :

- les matériaux composites dits de “*grande diffusion GD*” dont les propriétés mécaniques sont plutôt faibles mais d'un coût compatible avec une production en grande série.
- les matériaux composites dits “*hautes performances HP*”, présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce sont les plus employés en aéronautique et dans le spatial. [1, 5]

Résines		Fibres de renfort				
		Verre E	Verre D	Verre R	Carbone	Aramide
Thermodurcissables <u>TD</u>	Polyesters	GD	GD			
	Phénoliques	GD				
	Polyuréthannes	GD				
	Epoxy		HP	HP	HP	HP
Thermoplastiques <u>TP</u>	Polypropylènes	GD				
	PA 6 et 6-6	GD		HP		
	PA 12, PEEK			HP	HP	HP

Tableau I.8 : les différents types des matériaux composites. [1]

I-4. Matériaux composites structuraux

I-4.1 Monocouche

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes. [2]

I-4.2 Structures composites stratifiées

Les structures composites stratifiées sont constituées de couches successives de renforts imprégnés de résines. Les couches sont également nommées plis. Les structures stratifiées réalisées à partir de matériaux composites sont constituées d'empilements de nappes unidirectionnelles ou bidirectionnelles. Ces nappes sont formées de renforts en fibres longues liées par de la résine. Les pièces structurales sont réalisées par empilement de nappes en optimisant les directions des renforts en fonction des charges qu'elles doivent subir. [2]

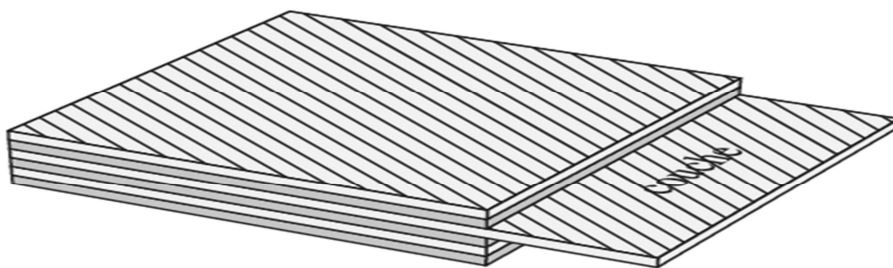


Figure I.2 : Stratifié constitué de couches parfaitement liées. [2]

I-4.2.a Pli Unidirectionnel

Les stratifiés d'unidirectionnels (UD) sont les matériaux composites retenus pour la fabrication de structures hautes performances en zone « froide » (température inférieure à

180°C) et sont donc particulièrement utilisés dans le domaine aéronautique. On peut décomposer leur fabrication en deux grandes étapes :

Le demi-produit, aussi appelé pré-imprégné et la deuxième étape, effectuée chez l'industriel, consiste à fabriquer des pièces structurales rigides à partir des couches de pré-imprégnés. Cette étape se décompose en deux phases : (i) la phase de drapage et (ii) La deuxième phase consiste à transformer l'ensemble de plis unidirectionnels souples en une structure rigide. Consistant à assembler des couches de pré-imprégnés (également appelé pli unidirectionnel) avec différentes orientations de fibres afin d'obtenir les propriétés mécaniques élevées dans les directions de chargements. Cette étape peut être réalisée manuellement ou avec une machine de drapages automatiques. Les stratifiés de plis unidirectionnels présentent des rigidités et des résistances dans le plan très élevées. Toutefois, le décollement de deux plis, nommé de laminage, constitue le point faible majeur de ce type de matériaux et explique leur faible tenue à l'impact (généralement aux sollicitations hors-plan directes ou induites).

De ce fait, des matériaux hybrides, association de plis unidirectionnels et de couches métalliques permettant d'augmenter la tenue à l'impact, sont utilisés pour les structures les plus exposées. [5]

I-4.2.b Structures composites tissées multidirectionnelles

Il est possible de créer des pièces en matériaux composites de type tridimensionnelles massives ou des formes de révolution. Des tissages volumiques de type 2D (deux directions de renfort), 3D-Evolutif (deux directions de renfort et un piquage dans la troisième direction), 3D (trois directions de renfort), 4D (quatre directions de renfort), ou plus sont élaborés dans l'industrie aérospatiale. Il est également possible de tisser des cylindres ou des cônes afin de réaliser des réservoirs ou des tuyères. Dans ces derniers cas, les fils de renforts s'entrecroisent en hélice. Quelques exemples de matériaux composites multidirectionnels sont maintenant présentés :

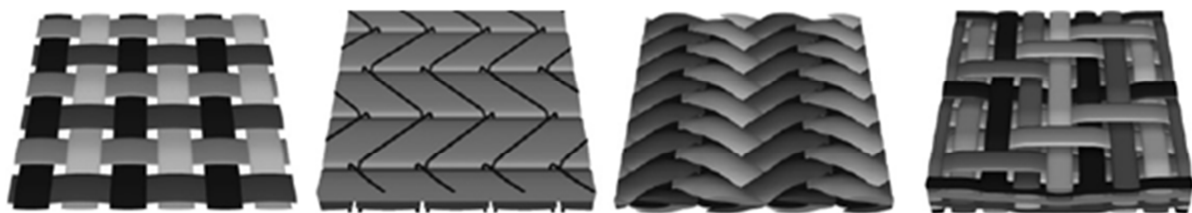
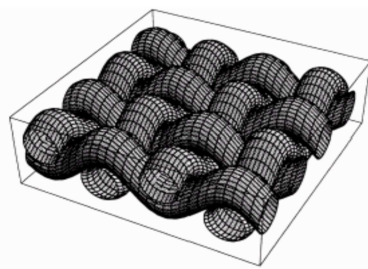


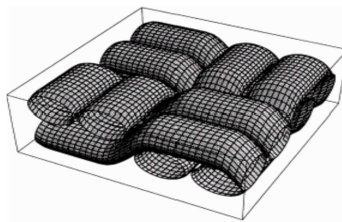
Figure I.3 : Différentes armures utilisées pour les matériaux composites tissés. [5]

Les composites stratifiés tissés 2D (taffetas, serge, satin ...) sont utilisés pour la fabrication de structures de faible épaisseur ayant toutefois plusieurs orientations de fibres (afin de reprendre l'ensemble des efforts appliqués pour les différents cas de charges dimensionnant) et présentent une plus faible sensibilité au délaminage que les stratifiés d'unidirectionnels. Ces matériaux sont très utilisés dans la fabrication de pièces structurales pour hélicoptères. [5]

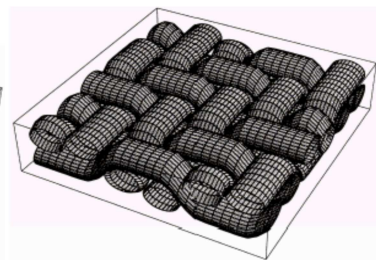
Toutefois, les propriétés dans le plan des tisses 2D sont moindres que celles des stratifiés d'UD, en particulier pour la tenue en compression, en raison de l'ondulation des fibres due au tissage. Pour palier ce problème, les matériaux « Non Crimp Fabrics » (NCF) ont été développés. Différentes couches de fibres sont empilées et liées dans la direction hors-plan par une couture. Les fibres n'étant pas ondulées, les propriétés dans le plan de ces matériaux sont proches (mais toujours inférieures) à celles de stratifiés d'UD, mais les propriétés hors-plan sont nettement supérieures en raison du renfort. [5]



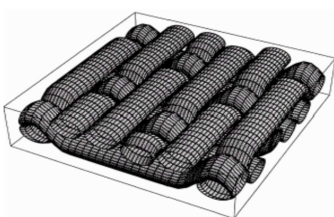
L'armure de toile



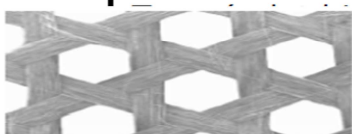
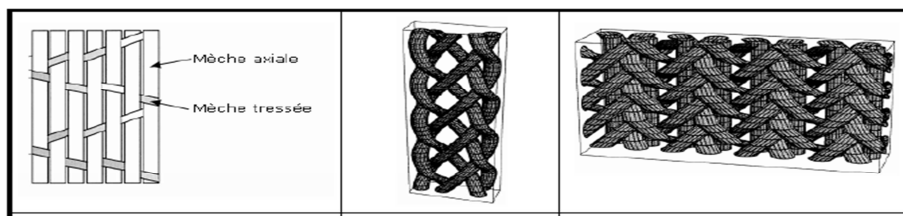
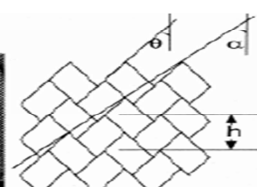
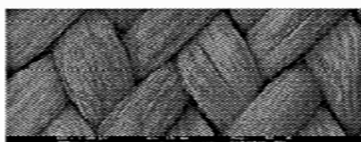
L'armure de panier



L'armure de sergé



L'armure de satin

**Tressé triaxial à espace hexagonale****Tressé triaxial à trois orientations**

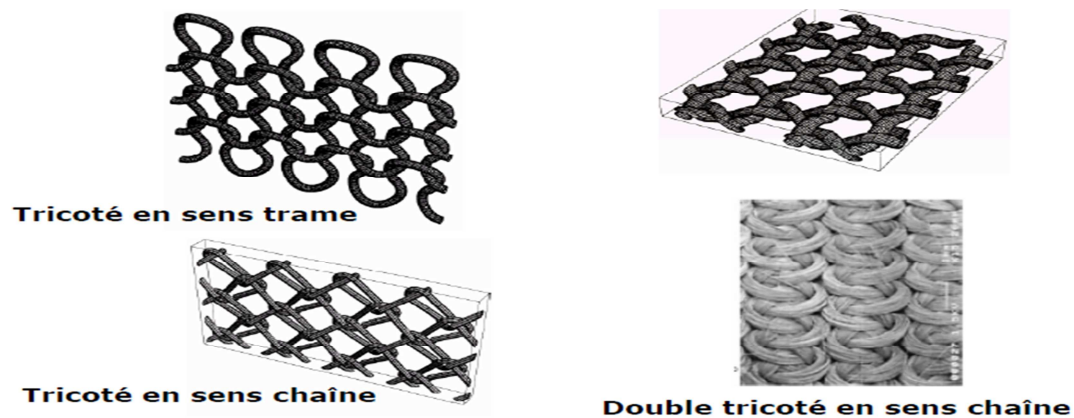
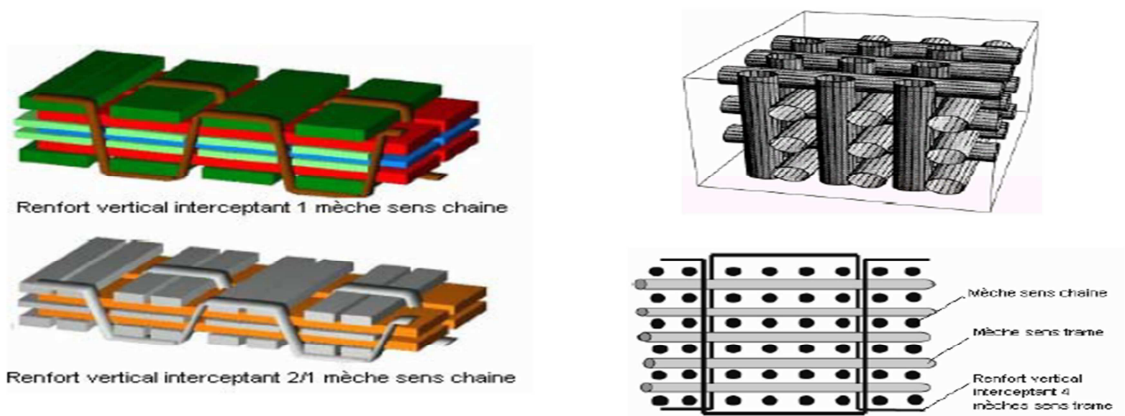


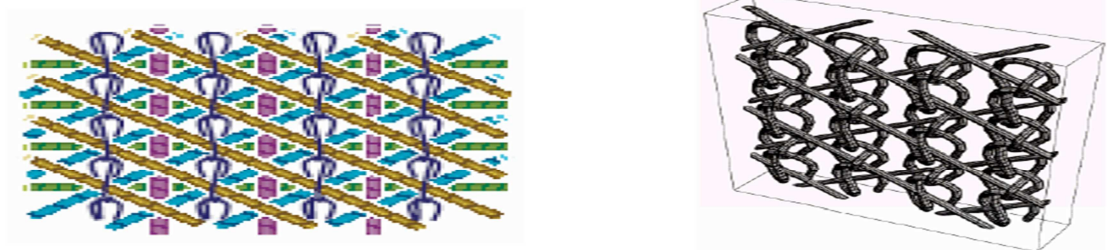
Figure I.4 : Quelques textiles de deux dimensions tissés. [1]

Enfin, les matériaux tressés 3D ou tissés 3D ont des propriétés hors-plan très élevées et présentent une excellente tenue à l'impact. Les propriétés dans le plan sont moindres que pour les stratifiés d'UD. Les matériaux tressés 3D sont utilisés notamment dans le domaine automobile (sportif) pour la fabrication d'absorbeurs d'énergie pour le crash. [5]

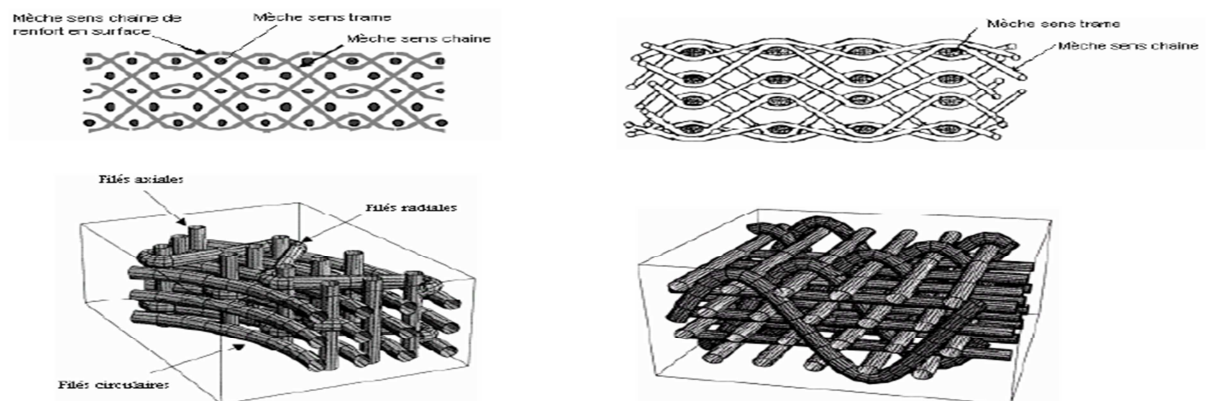
Orthogonal



Trico



Interlock



Figures I.5 : Quelques textile de trois dimensionnels. [1]

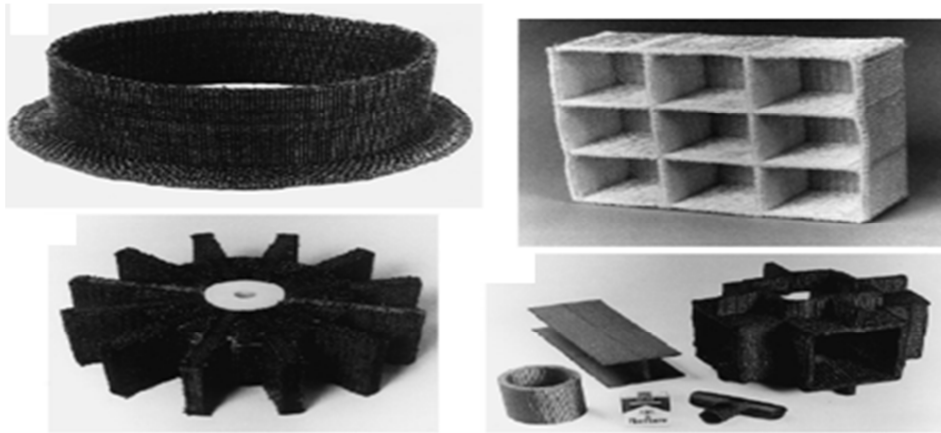


Figure I.6 : Tissus spéciaux. [1]

Un tissu comporte des fils de chaîne et des fils de trame. Il est caractérisé par les cinq éléments suivants:

- *L'armure* : mode d'entrecroisement des fils entre eux,
- *Le compte* : nombre de fils au cm en chaîne et en trame,
- *La nature des fils* : Carbone - Kevlar - Verre - ...etc
- *Le poids/m²*: Densité des fils avant/pendant tissage.[1]

I-4.3. structure composites sandwichs

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. . L'assemblage est réalisé par collage à l'aide d'une résine compatible avec les matériaux en présence. Les structures composites subissant des sollicitations de type flexion ou torsion sont généralement construites en matériaux sandwichs. Les âmes les plus utilisées sont de type nid d'abeilles, âme ondulée ou mousse. Les peaux sont généralement constituées de structures stratifiées. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique. Ces structures ont une grande rigidité en flexion et torsion. L'âme de la structure sandwich résiste principalement aux contraintes de cisaillement et de compression hors plan, les peaux inférieures et supérieures supportent quant à elles les efforts dans leur plan. [2]

$$10 \leq e_c / e_p \leq 100$$

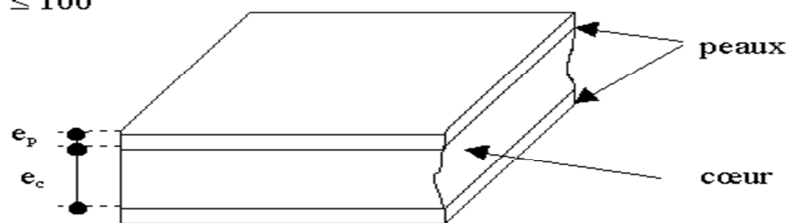


Figure I.7 : un panneau sandwich

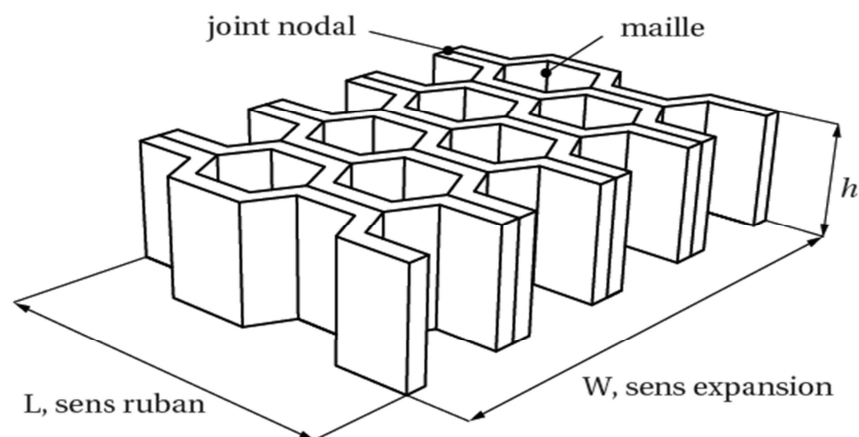


Figure I.8 : Une âme nid d'abeilles. [2]

I-5. Méthodes de mises en œuvres les composites

Trois opérations sont indispensables :

1. Imprégnation du renfort par le système résineux.
2. Mise en forme à la géométrie de la pièce.
3. Durcissement du système
 - soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables,
 - soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques.

Il existe différentes techniques mais la plus utilisée est par moulage.

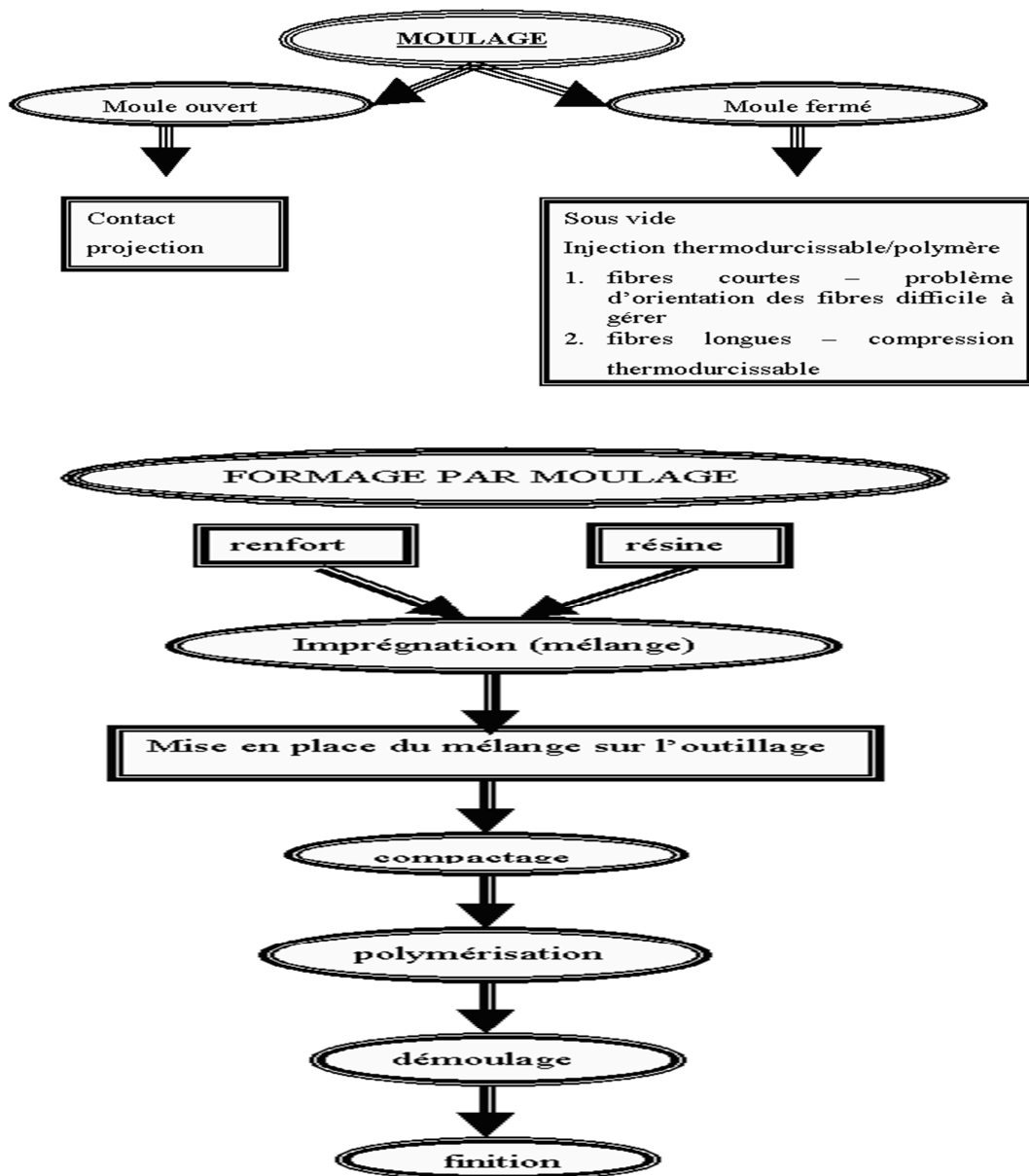


Figure I.9 : Mise en œuvre des composites par moulage. [4]

I-5-1. Les procédés les plus importants sont**1. Moulage au contact**

Technologie de réalisation de pièces prototypes ou de simulation. Le principe consiste à imprégner manuellement les renforts disposés dans un moule. C'est peu onéreux et des pièces de formes quelconques peuvent être réalisées mais cadence très faible. [4]

2. Moulage par projection simultanée

Technologie similaire mais les fibres coupées sont projetées au pistolet. [4]

3. Injection thermodurcissable BMC (Bulk Molding Compound ou pré-imprègné en vrac)

Procédé discontinu haute pression (100 bars). Alimentation et dosage du Compound, Injection-pression, maintien et polymérisation, puis éjection. Les avantages sont : réalisation de grande série, faible coût matière, peu de finition, temps de cycle. Les limites sont : le taux et la longueur des renforts et les propriétés mécaniques du composite obtenu. [4]

4. Compression thermodurcissable SMC : (Sheet Molding Compound ou pré imprégnés en feuilles)

Le principe consiste à déposer des feuilles de pré imprègnes dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, polymérisation puis éjection de la pièce. Avantages : coût matière, propriétés mécaniques et thermiques. Les limites sont l'aspect, le dimensionnement des presses et la finition. [4]

5. Pultrusion

Utilisation pour les composites hautes performances industrielles. Le principe est : tirage, mise en forme et polymérisation de fibres continues imprégnées. Les avantages sont la production en continue, possibilité de réaliser des sections très complexes, et d'avoir un taux de renfort élevé. Les limites sont la lenteur du procédé, uniquement des profilés droits à section constante. [4]

6. Enroulement filamentaire (ou bobinage)

Technologie pour les HP. Le principe consiste en un enroulement sous tension sur un mandrin tournant autour de son axe de fibres continues préalablement imprégnées d'un liant. Les avantages sont la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques, possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses. Les limites sont que formes uniquement convexes et investissements importants.

Il existe d'autres procédés : drapage en autoclave, centrifugation, stratification en continu, thermoformage sous vide, estampage...etc. [4]

CHAPITRE II

CHAPITRE II : Dégradation et vieillissement des matériaux composites

Les matériaux composites connaissent depuis quelques décennies un essor considérable dans toutes les industries. Le principal avantage des composites est de présenter des propriétés mécaniques spécifiques élevées. En outre, ces matériaux présentent également de bonnes propriétés vis à vis de la fatigue, de la corrosion et de l'attaques chimiques de l'environnement 'standard'. Ces matériaux «jeunes» souffrent d'une certaine méconnaissance de leur comportement, de leur sensibilité vis à vis de l'impact, de la présence des défauts et/ou d'endommagements pouvant conduire à une diminution des propriétés mécaniques. Donc leurs performances se dégradent en présence d'environnements agressifs, suite à l'apparition de phénomènes de vieillissement. [2]

Le vieillissement des composites à matrice organique(CMO) résulte de l'action combinée de la température, de l'humidité, et de la pression de l'environnement mais aussi des conditions de leur mise en œuvre (type de procédé, cycle de cuisson induisant des contraintes résiduelles) et de la structure du matériau.il correspond à une évolution souvent irréversible des propriétés du matériau et son étude nécessite des approches complexes, multi - physiques et multi – échelles. [6]

II.1 Différents types de vieillissements

II-1.1 Vieillessement naturel

Comme la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps.

Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, d'ailleurs quelques fois imputable aux colorants dont les supports, par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques. On peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PVC qui stockés dans l'obscurité se colorent et dégagent des odeurs désagréables. Ce phénomène, après une période d'induction lente, s'accélérerait par l'apparition de peroxydes. [7]

II.1.2 Vieillessement artificiel

Les causes principales de l'apparition rapide de ce vieillissement accéléré sont les tensions internes et souvent l'oxydation pendant la mise en œuvre, l'action ultérieure

éventuelle de l'eau de l'oxygène atmosphérique, l'effet des contraintes naturelles ou de service de différentes natures : radiant, thermique, mécanique, électrique et dans beaucoup de cas, d'une synergie dans leurs association diverse.

On est arrivé à ces explications, grâce à des études effectuées dans des conditions assez bien définies sur des plastiques dont on a fait varier la composition , en ce qui concerne la résine et les autres constituant. Ces derniers comprennent surtout le lubrifiant, généralement indispensable et, éventuellement, le plastifiant, la charge et le colorant. La présence des adjuvants peut avoir un effet favorable (lubrifiant vis-à-vis des moisissures, verre alcalin dans les polyesters, colorants ioniques dans la fissuration du polyéthylène ou défavorable au vieillissement-plastifiants dans le PCV).

Dans ces études sur le vieillissement artificiel, en vue de comprendre le mécanisme de vieillissement naturel et de trouver ses antidotes, on a eu souvent recours à des essais accélérés, grâce à une intensification cependant modérée, des contraintes précédemment énumérées. Aussi le temps nécessaire à l'apparition du vieillissement a-t-il été considérablement réduit. Les résultats ainsi acquis ont été évidemment utilisés, en vue de prévisions relatives au vieillissement naturel, mais étant donné la complexité de l'effet des contraintes associées naturellement ou artificiellement, une corrélation entre les vieillissements naturel et artificiel semble, a priori, des plus difficile, principalement en raison des phénomènes de synergie. [7]

II.2 Effet des contraintes principales naturelles ou artificielles

II.2.1 Température

Faut-il rappeler que suivant la relation d'Arrhenius, la vitesse d'une réaction physico-chimique double ou triple pour chaque décade d'élévation de la température. Il s'ensuit qu'un phénomène négligeable à 30°C, peut devenir important à 40°C et d'un effet extraordinaire à 50°C. [7]

D'autre part, une pointe thermique vers 200°, peut couper certaines chaînes, comme le ferait une radiation U.V. et a fortiori une radiation de longueur d'onde plus courte. [7]

Enfin, les chocs thermiques engendrent des tensions mécaniques qui peuvent, comme les tensions internes préexistantes, amener la fissuration des résines, surtout si, comme le polystyrène, elles ont dans l'état rigide habituel, un faible allongement à la rupture. [7]

II.2.2 Humidité

Parallèlement à l'effet thermique, il découle de ce qui précède, que certaines résines (polyétnesters et à moindre degré polyamides), ont une tendance à une décomposition par l'hydrolyse, quand elles se trouvent en atmosphère humide et chaude. [7]

II.2.3 Oxydation

L'oxygène de l'air ouvert d'ailleurs en association avec des 'crasses' atmosphériques est probablement le facteur le plus important, on pourrait dire le plus insidieux du vieillissement d'un plastique, surtout en qui concerne la résine et le plastifiant. Cette oxydation se manifeste évidemment avec des intensités fortes différentes, suivant la température et l'ambiance artificielle et naturelle. [7]

Dans des conditions comparables, sous une pression de 200 mm d'Hg en O₂, en a trouvé par référence à la stabilité des polyépoxydes, les températures d'oxydation ci-après :

polymères	Température °c
Polypropulène(pp)	100
Poyformaldéhyde	135
Polyamides aliphatiques	130-140
Polyépoxydes - durcisseur éthylène diamine - durccisseuranh.maléique - polycarbonate	150 200 250

Tableau II.1. Les température d'oxydation des polymères. [7]

II.2.3.a Oxydation rapide

Les courbes de la décomposition thermique du polystyrène, par exemple, FigureII. 1, en présence d'une part de N₂, d'autre part de O₂ obtenues à l'aide d'une thermo balance, montrent l'importance de l'oxydation. [8]

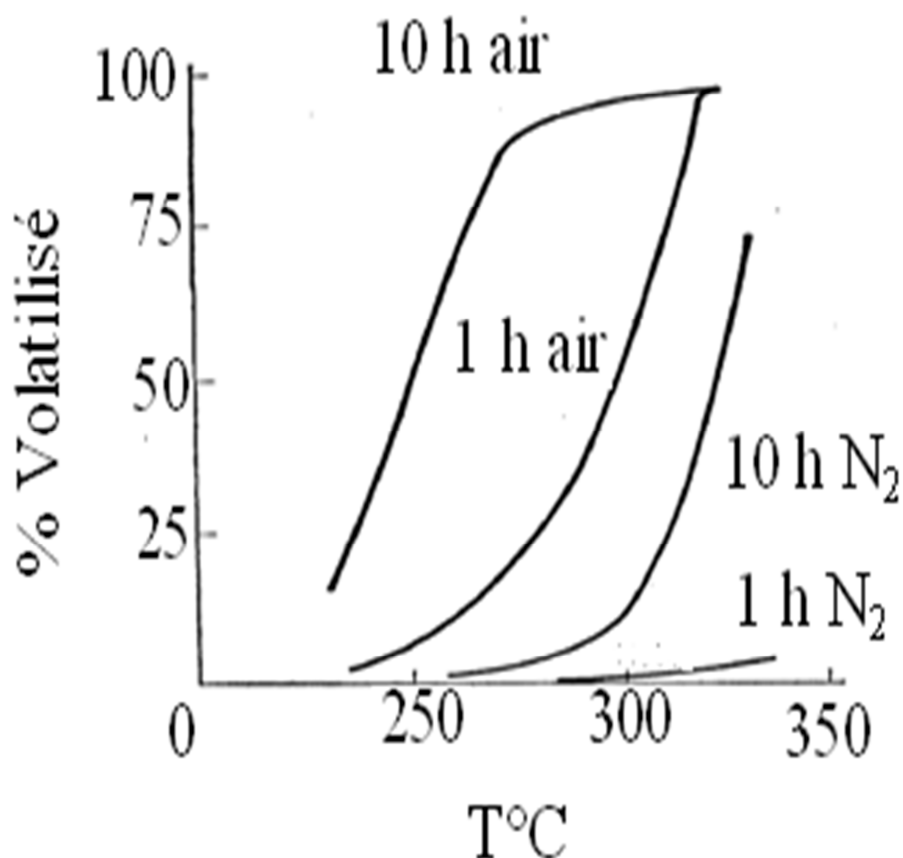


Figure. II.1 : Différence de volatile à des températures élevées du polystyrène dans l'air et dans N₂. [8]

II.2.3.b oxydation lente

Il a fallu, certes, des expériences plus complexes, pour démontrer que les chaînes carbonées sont susceptibles de se dégrader, même en présence de faibles quantités d'oxygène, par la formation de peroxyde [7].

Il peut aussi se former une cétone et du monomère. C'est d'ailleurs l'oxydation lente qui expliquerait le coude que l'on observe dans la baisse de la pression, en fonction du temps, des tubes en polyéthylène, puisqu'en l'absence d'O₂, ce coude se produit au bout d'un temps beaucoup plus long [7].

II.2.4. Agent tensio-actifs

En modifiant la tension superficielle entre phases : solide-liquide-gaz, les agents tensio-actifs ont un rôle utile dans la polymérisation en émulsion et la réalisation des émulsions de résines, telles que les plastisols. Par contre, ces agents, sels et éthers de corps gras ont, comme les solvants et les électrolytes, un rôle néfaste à propos de la fissuration ;

surtout quand les plastiques présente des tensions internes ; c'est ainsi que la fissuration peut être déclenchée par les huiles de graissage des engrenages sur les verres de montre. [9]

II.2.5. Agent corrosifs

Ce sont ceux qui, par des phénomènes souvent associés de tension-activité, de dissolution physique ou chimique, provoquent une dégradation de la structure, avec une libération des petites molécules : CO_2 , H_2O , solution de NaCl ...etc. [10]

On pourrait admettre, suivant un projet de détermination conventionnelle de la résistance à la corrosion, qu'une matière non corrodable par un agent chimique est telle que sa variation de masse est dans des conditions normalisées : de température, d'une action de longue durée de ce réactif, d'une concentration fixée inférieure à, par exemple, deux pour cent. [11]

II.2.6 Radiations

La photodégradation est proportionnelle à la quantité d'énergie lumineuse absorbée. La photodégradation dépend donc de l'énergie, de la quantité de différentes photos absorbées et de la photosensibilité de la matière à ces différentes photos. [12]

Une réaction purement photo-chimique ne peut donc théoriquement se produire, en ce qui concerne l'énergie de rupture d'une liaison, qu'entre deux valeurs limite, dues à la vibration des atomes, pour une longueur d'onde déterminée. [12]

Le rendement quantique entre le nombre de molécules dégradées et les quantas absorbés est faible, car l'énergie est transformée en chaleur et lumière. Cependant, l'affaiblissement des liaisons est suffisant pour initier certaines réactions chimiques, si un réactif tel que O_2 se trouve à proximité, car les réactions en chaîne, d'ordre thermique, dues aux radicaux libres, ont un rendement quantique élevé. C'est pourquoi les rayonnements sont des catalyseurs initiant les réactions qui dégradant les matériaux plutôt que des dégradeurs directs de ces derniers. [7]

II.3 Synergie dans l'association des contraintes association lumière- O_2 et température

Cette synergie se présente dans l'effet associé de la lumière, de l'oxygène et de la température, la dégradation de certains polymères par la lumière étant plus prononcées quand O_2 est présent, sans doute parce qu'il aide à la scission des chaîne et à la formation des radicaux. [7]

Les produits d'oxydation réduisent dans le cas du PCV le noircissement, qui n'est pas, comme il a été déjà dit, un signe certain d'affaiblissement notable (quelque pour cent) de la solidité, les double-liaisons assurant la flexibilité. Dans d'autres cas, ces produits d'oxydation, tel que le carbonyle, peuvent catalyser la dégradation en absorbant l'ultra-violet ou d'autres rayonnements. [7]

II.3.1 Rôles spécifique de l'Ultra Violet

Le rôle de l'U.V. est si important que si l'on place le plastique derrière un écran qui arrête ce rayonnement, on constate un ralentissement considérable de l'oxydation. En outre, grâce à des filtres différents, arrêtant dans certains intervalles de longueur d'onde les radiations, on peut repérer celles qui activent la dégradation. [13]

Comme on l'a déjà vu, les ruptures ou les affaiblissements des liaisons chimiques correspondent à des longueurs d'onde spécifique d'un matériau donné, soit en Å. [14]

Dans la pratique, on est donc conduit à incorporer dans chaque plastique un anti-U.V. approprié à la protection dont il a besoin. Naturellement, dans tous les cas, la dégradation croît avec la température. D'ailleurs l'initiation peut découler de la rupture d'une liaison plus faible. [7]

II.4 Protection des composites à résine organique contre le vieillissement

D'après ce qui précède, il semble qu'une protection des chaînes acycliques carbonées est nécessaire mais elle appelle des points de vue particuliers, suivant la structure de la mer. Les liaisons de type H favorisent, par exemple, le départ de Cl H dès que la réaction est amorcée. Il faut donc bloquer les points faibles de la chaîne par un stabilisant. De plus, un anti-oxygène est un autre stabilisant, presque toujours outille, de même qu'un anti-U.V. surtout si le polymère doit être exposé à une lumière naturelle, concernant une quantité non négligeable de ce rayonnement. Ces radiations U.V. sont évidemment plus redoutables pour les revêtements extérieurs des maisons que pour les peintures murales intérieures, puisque les vitres des fenêtres les arrêtent presque complètement.[7]

II.4.1. Stabilisants

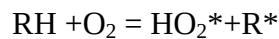
Un stabilisant est un composé qui bloque les points faibles de la chaîne. La stabilisation découlerait du fait que l'élimination du groupe ester fixé sur la chaîne demanderait plus d'énergie photochimique ou autre que celle d'un Cl en vue de l'initiation de la dégradation, les points faibles ayant été bloqués. [7]

Ce point de vue est celui d'autres auteurs qui pensent qu'un stabilisant agit par l'addition de radicaux sur les doubles-liaisons. [15,16]

II.4.2 Antioxydants

Ces stabilisants sont des corps à H mobile, qui semble inhiber la formation des peroxydes et par conséquent des radicaux qui en dérivent. Peut-être aussi orientent-ils l'oxydation vers la formation de pont d'oxygène intermoléculaire.

Le mécanisme de l'action des antioxydants RH est en fait très complexe, puisque certains d'entre eux semblent participer, en se détruisant, à l'initiation, comme à la terminaison de chaînes, par la production de radicaux. [7]



Ce dernier radical étant en général peu actif. Il s'agit donc d'allonger le plus possible le temps d'induction de l'oxydation éventuelle. [7]

Il existe d'ailleurs des concentrations critiques et des effets de synergie, comme d'antagonisme, dans les mélanges d'antioxydants. [7]

II.4.3 Anti- ultra-Violets (les anti-UV)

Naturellement, l'idée la plus simple de protection, quand la transparence n'est pas recherchée, le noir de carbone, à la dose d'environ 2 pour cent, s'acquitte fort bien de cette tâche, en s'échauffant superficiellement et en renvoyant le rayonnement sous une longueur d'onde plus grande, puisqu'il paraît blanc en lumière ultra-violette.

Si la transparence est nécessaire, il faut arrêter la transmission de l'U.V., en incorporant dans le plastique un composé chimique, non susceptible de se dégrader ou de provoquer par sa présence, la dégradation de ce plastique. Dû fait que l'anti-U.V. absorbe ce rayonnement, en le transformant en partie en chaleur, mais aussi en un autre rayonnement (fluorescence éventuelle), cet anti-U.V. subit une dégradation qui doit être aussi lente que possible.

Toutefois, on peut aussi imaginer que l'U.V. absorbé servira à transformer l'anti-U.V. en un autre ou plusieurs composés chimiques et que, dans ce cas, il sera un doseur de ce rayonnement, comme dans le cas de l'actinométrie. [7]

II.5 Appréciation de la dégradation par vieillissement

Comme il a été proposé, l'appréciation du vieillissement semble nécessiter au moins un essai de chacune des catégories suivantes :

➤ **Essai non destructifs** : ces essais paraissent rendre compte de l'évolution moyenne des propriétés.

- (a) *Spectrographie I.R. naturellement*: elle détecte l'apparition de nouvelle fonction telle que carboxylique.
- (b) *Variation de la perméabilité gazeuse par le vieillissement* : en fonction des modifications de la structure et aussi de la composition par la volatisation, la dissolution, imputables au vieillissement, il est à prévoir des variations de la perméabilité gazeuse assez sensibles, à condition de disposer d'un perméamétrie approprié.
- (c) *Paramètre (modèle CEMP)* : cet appareil, dont il existe un prototype, est inspiré d'un modèle utilisé en papeterie. Il comprend une alternance d'une dizaine de cellules, séparées par des disques de diamètre 15cm, découpés dans le film de plastique. Au cours du vieillissement progressif, des mesures de la perméabilité permettent de suivre l'évolution du phénomène. On dose par exemple l'O₂, qui a diffusé à travers le film dans N₂ par la chromatographie en phase gazeuse.
- (d) *Caractéristique électriques* : le vieillissement des mêmes échantillons de films que ceux précédemment utilisés, peut être apprécié par l'évolution de la résistivité volumique, de la permittivité et de la tangente de l'angle de perte, après un conditionnement défini. [7]
- (e) *Caractéristiques mécaniques* : l'évolution du vieillissement, d'après celle du module d'élasticité en traction, peut être suivie, dans le cas des films, à l'aide du dynamomètre-écartomètre (modèle CEMP), qui donne des diagrammes d'une fidélité et d'une sensibilité convenable. [17, 18]

➤ **Essai destructifs**

Ces essais paraissent particulièrement Révélateurs des points faibles, tels que les vides, les fissurations, qui peuvent apparaître au cours du vieillissement. Certes ils interviennent dans les essais non destructifs, mais sans doute plus intensément dans les phénomènes de rupture. Ils peuvent avoir un caractère statique ou dynamique. [7]

(a) *Domaine électrique* : Peut-être est-ce dans la détermination de la tension d'ionisation, poussée jusqu'au claquage, que l'on pourrait avoir, en sacrifiant des lots d'éprouvettes, des informations sur le vieillissement. [7]

(b) *Domaine mécanique* : Traction unidirectionnelle : il est plus habituel de s'adresser à ces essais, qu'à la rupture électrique. C'est ainsi que l'abaissement de l'allongement à la rupture, comme la dispersion des résultats consécutifs au vieillissement, sont le plus souvent considérés.

Peut-être faudrait-il porter plus d'attention à l'évolution de l'allongement, au seuil haut d'écoulement, qui, à notre point de vue, semble être une caractéristique intrinsèque des matériaux plasto-élastiques. [7]

Contraintes multidirectionnelles : leur application est beaucoup plus rationnelle pour une qualification générale d'un film ou d'une feuille que la contrainte unidirectionnelle, qui intervient dans l'essai de traction. C'est pourquoi le centre d'Etude s'est particulièrement intéressé à l'éclatométrie. [7]

(c) *dynamomètre-eclatomètre modèle CEM* : Cet appareil, signalé plus haut, permet d'exercer, par exemple, une pression, qui croît proportionnellement au temps, sur un film qui se déforme progressivement jusqu'à l'éclatement. [7]

(d) *Domaine électrochimique essais électrochimiques*

II.6 Période d'induction des réactions de dégradation

La connaissance de la cinétique des réactions de dégradation par la chaleur, l'oxydation, la photooxydation, l'hydrolyse, la mécanochimie, est essentielle pour trouver les antidotes à la dégradation. A ce propos, la résonance paramagnétique nucléaire (R.P.N) a permis la découverte des mécanismes de nombreuses réactions, par l'identification des radicaux, qui sont les agents intermédiaires de la transformation. Ces derniers ont d'ailleurs en général des durées de vie extrêmement courtes. Il s'agit donc de trouver des additifs, qui empêchent ou tout au moins qui freinent, les réactions en chaînes de destruction radicalaire ou ionique, en allongeant considérablement stables, ou en provoquant des réactions rapides de terminaison.

On utilise à cet effet des antioxydants, des anti-U.V. les essais accélérés permettent d'apprécier rapidement l'efficacité de ces antidotes du vieillissement et de déterminer la nature et la dose de l'additif le plus approprié à un certain temps de protection du plastique considéré. [7]

CHAPITRE III

CHAPITRE III : PROCÉDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans cette partie nous présentons toutes les opérations effectuées pour mener bien notre travail, avec la description des techniques et matériels utilisés pour cette étude.

III.1 Matériaux composites étudiés

La charge du matériau composite a été réalisée à partir de rebuts et des chutes d'un matériau composite organique, utilisée par l'Entreprise de bateaux de plaisance de Bejaia. L'utilisation des chutes rebutées appelées encore recyclé, est dans une optique de valoriser les déchets de composites organiques accumulés depuis quelques années.

Au début les déchets du matériau composite organique rebuté ont subi un broyage mécanique produisant ainsi une poudre organique que nous avons appelée dans ce qui suit le recyclé.

Les matériaux composites sont obtenus en assemblant différents constituants élémentaires ayant des comportements macroscopiques différents. Un choix judicieux de l'agencement de ces constituants permet une optimisation des performances mécaniques et chimiques de manière à répondre à un besoin spécifique.

Les matériaux composites étudiés sont des assemblages sous la forme de stratifiés constitués de gelcoat, mat, taffetas et recyclé, suivant l'ordre et la composition suivante :

- *Stratifié noté 21* : Gelcoat + recyclé + mat de 450g/m^2 + taffetas de 800g/m^2 + mat de 300g/m^2 .
- *Stratifié noté 22* : Gelcoat + mat de 300g/m^2 + taffetas de 800g/m^2 + mat de 450g/m^2 + recyclé (résine+broyé).
- *Stratifié noté 23* : Gelcoat + mat de 300g/m^2 + taffetas de 800g/m^2 + recyclé (résine+broyé) + mat de 450g/m^2 .
- *Stratifié noté 24* : gelcoat + mat de 300g/m^2 + recyclé (résine+broyé) + taffetas de 800g/m^2 + mat de 300g/m^2 .

Le comportement mécanique et physico-chimique du matériau composite (sous la forme de stratifié), c'est-à-dire son endommagement et sa dégradation dépendent étroitement de sa constitution et de son organisation ou bien l'ordre des couches qui le constituent.

Notre travail s'intéresse à l'étude de l'évolution du potentiel de la corrosion libre et de corrosion sous potentiel imposé en fonction du temps des différents stratifiés susciter au dessus, dans l'eau de mer. L'évolution de la morphologie de dégradation en fonction du temps, des différents stratifié et des différents constituants de ces stratifiés.

III.2 Travail effectué

III.2.1 Préparation pour l'observation au microscope

La microscopie optique des métaux nécessite une préparation de l'échantillon à observer. Cette préparation passe par plusieurs étapes à savoir le polissage la finition...etc, mais dans notre si nous effectuerons le polissage sur ces échantillons nous détruisons la surface réelle du composite et nous analyserons une autre surface au lieu d'analyse la vraie surface extérieure. De ce fait les étapes de préparations des échantillons se résument en :

III.2.1.a Prélèvement des échantillons

Pour les essais de dégradation nous avons découpé 6 échantillons de dimension 2cm×2.5cm, à l'aide d'une scie à métaux, de plusieurs endroits des stratifiés. Et nous avons prélevés des échantillons de chaque constituant.

III.2.1.b Observation au microscope optique

La connaissance de la structure de matériau composite, sous la forme de stratifié, est essentiel pour la compréhension des divers phénomènes intervenant dans le processus de dégradation.

III.2.1.c L'enrobage

Pour faciliter la manipulation de l'échantillon lors d'observation au microscope optique et de la mesure de micro dureté Knoop, on a effectué un enrobage à froid en utilisant la patte ABRO se solidifiant à la température ambiante.

III.3 .Microscope optique

Pour procéder à l'observation des différents échantillons. On a utilisé un microscope optique universel de type ZEISS, alimenté sous une tension de 220V avec une fréquence de 50 Hz et une puissance de 100W. Muni d'un appareil-photo automatique, ayant un pouvoir de résolution allant de 50 à 1000 fois (Figure III.1).



Figure III.1 : Microscope optique

III.4 Mesure de microdureté knoop

Nous avons utilisé un microduromètre de marque ZWICKROELZHV1M model tester (Figure III.2) et nous avons utilisé une charge de 25g, nous avons effectué 5 mesures par échantillon.

Le microduromètre est mené d'un pénétrateur en polymère (knoop), d'un sélectionneur de charge qui sélectionne une charge de 25 g pendant une durée de 20 s et une table sur laquelle on pose l'échantillon. L'empreinte affichée automatiquement est constitué d'un losange laissé par le pénétrateur.



Figure III.2 : Microduromètre

III.5 Préparation des échantillons pour les essais de dégradation chimique dans l'eau de mer (préparation des électrodes de travail)

L'analyse électrochimique, reste un paramètre important pour évaluer le comportement à la corrosion d'un matériau, cette technique consiste à établir un dispositif de mesure bien spécifique.

- **Opération1** : On a percés l'épaisseur de chaque échantillon au milieu avec une perceuse d'un foret de 1.4mm de diamètre.
- **Opération 2** : Nous avons pénétré un fil conducteur en cuivre de diamètre 1.5mm à travers le trou percé et assuré une bonne conduction électrique.
- **Opération 3** : Nous avons défini une surface de travail sur l'échantillon et nous avons caché le reste de la surface ainsi que la partie du conducteur au contact avec l'échantillon pour s'assuré que c'est uniquement l'échantillon qui conduira l'électricité.

Au cours des essais de corrosion l'électrode de travail prendra la position de l'anode et il se corrode.

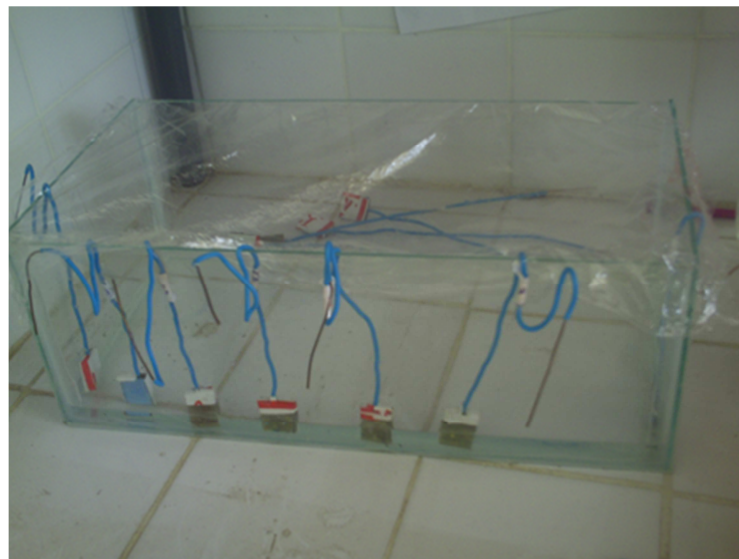


Figure III.3 : Electrodes de travail en corrosion dans l'eau de mer

III.6 Préparation du bain de dégradation chimique

Nous avons mis l'eau de mer dans un récipient en verre.

III.7 Préparation de l'électrode de référence

L'électrode de référence choisie est une l'électrode de Ag/AgCl de potentiel $E^{\circ}=197$

Pour la préparer on a immergé un fil d'argent (Figure III.3) pendant 30 secondes dans l'eau de javel comportant les molécules (ClO^-), sur la surface du fil d'argent une couche noire d'AgCl s'est formée. Pour éliminer les molécules de (ClO^-) accroché à la surface de l'électrode on a rincé l'électrode avec de l'eau déminéralisée.

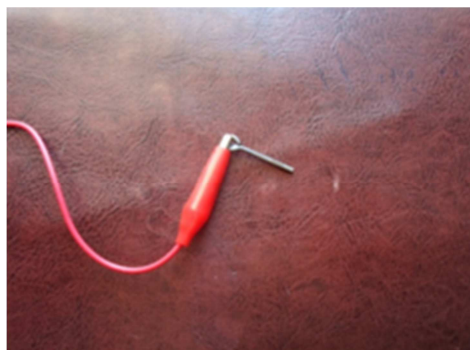


Figure III.4 : électrode Ag/AgCl

III.8 Montage pour l'essai de corrosion

Le montage utilisé est constitué d'un multimètre, qui permet la mesure de la différence de potentiel entre l'échantillon de travail et celui de référence, Les mesures ont été réalisées sur une durée de 76 heures pour chaque échantillon.

Dans ce travail nous avons effectué deux types d'essais :

- Essai de dégradation chimique libre (Figure III.4). cet essai nous permettra de déterminer le potentiel de corrosion libre de cet matériau composite, peut nous renseigner sur la passivation de ce matériau composite et peut aussi nous renseigner sur la densité de courant de corrosion libre.
- Essai de dégradation chimique sous une tension continue imposée de potentiel de 1,5V (pour assurer cette tension nous avons utilisé une pile électrique de 1,5V). nous avons effectué cet essai pour montrer que la pièce mécanique réalisée avec ce matériau composite peut être sous tension imposée et cet essai nous renseigne sur la réponse en corrosion de ce matériau composite sous une tension imposée de 1,5V. au cours de l'essai nous avons vérifié la variation de tension de la pile.

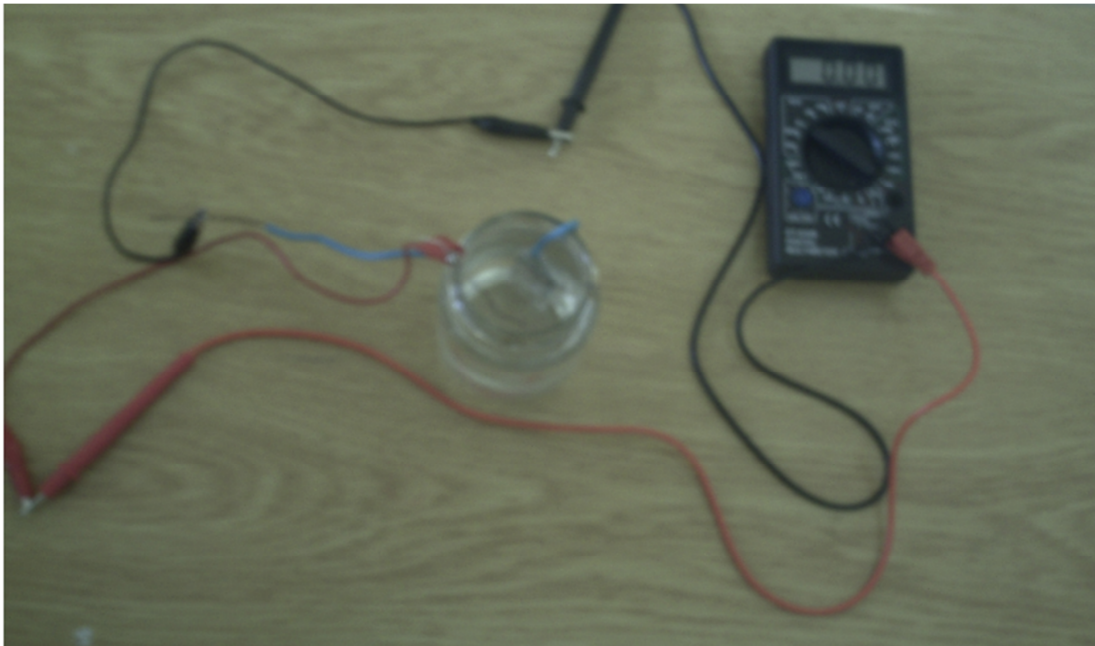


Figure III.5 : Essai de dégradation chimique libre de matériau



Figure III.6 : Essai de dégradation chimique de matériau composite sous un potentiel imposée de 1,5V

Pour éviter la dégradation de la solution (du bain) par une corrosion bactérienne nous avons isolé la cellule de corrosion avec du papier cellophane. Au début de l'essai nous avons enregistré l'évolution du courant et de la tension de corrosion après chaque seconde à la

première minute, puis nous avons pris des mesures chaque heure durant la première journée et puis trois mesures par jour les deux derniers jours.

III.9 Les composés des différents composites

III.9.1 Le recyclé

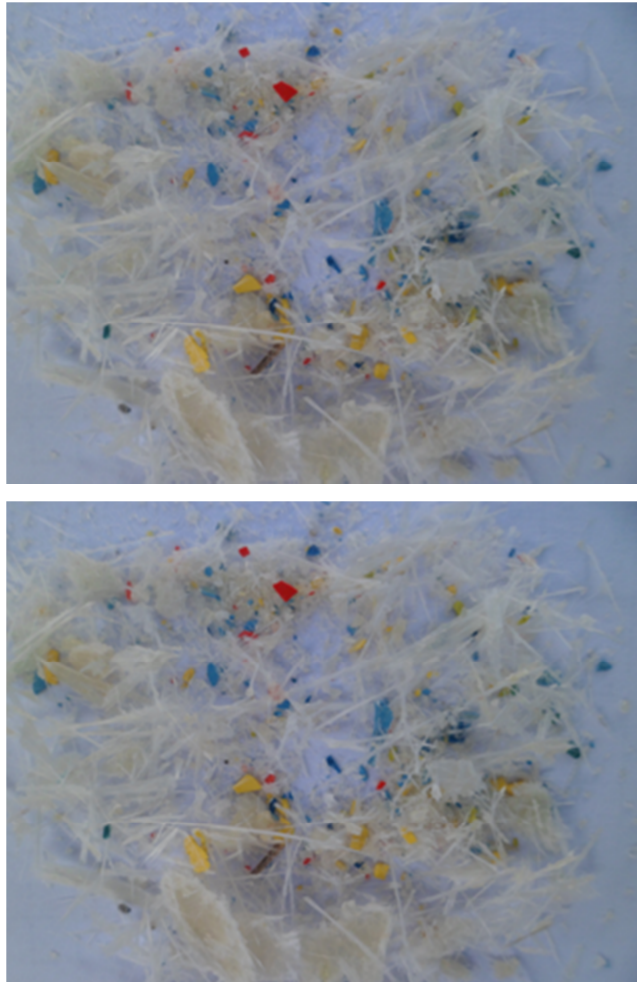


Figure III.7 : Image du recyclé

III.9.2 couche de renfort (verre) à orientation aléatoire (le Mat)

Les mats sont des nappes constituées de filaments ou de fils de base, continus ou coupés, généralement distribués de façon aléatoire dans le plan et maintenus ensemble par un système de liage approprié. Ils sont présentés en rouleaux sur tubes supports dans une très large gamme de masses surfaciques, de largeurs et de qualités fonction des différentes applications.

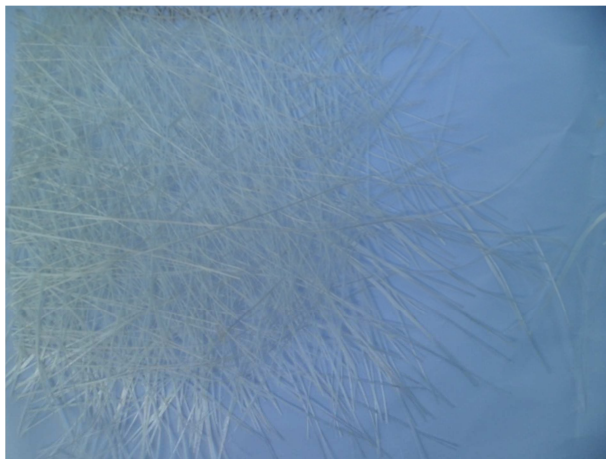
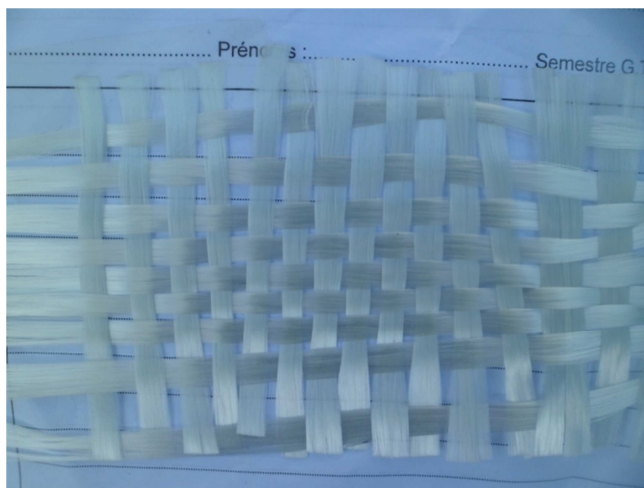


Figure III.8 : Image du mat

III.9.3 Taffetas



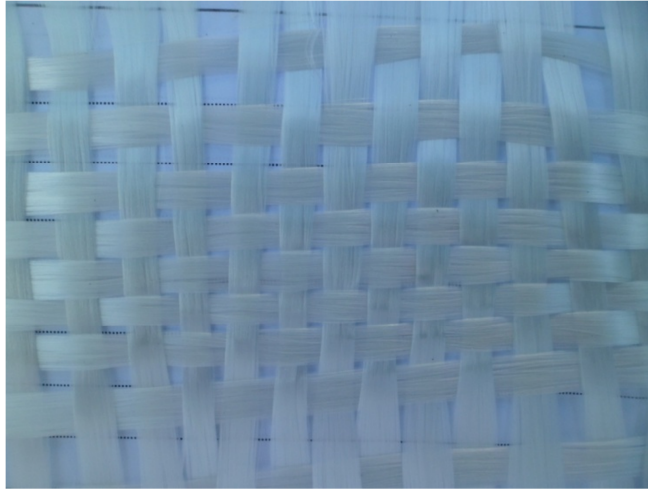


Figure III.9 : Image du Taffetas

III.9.4 Gelcoats

Un GELCOAT (de l'anglais GEL COAT, manteau de gel) est un matériau à base de résine thermodurcissable, utilisé pour fournir une haute finition de la surface visible d'un matériau composite souvent composé de fibres variées.

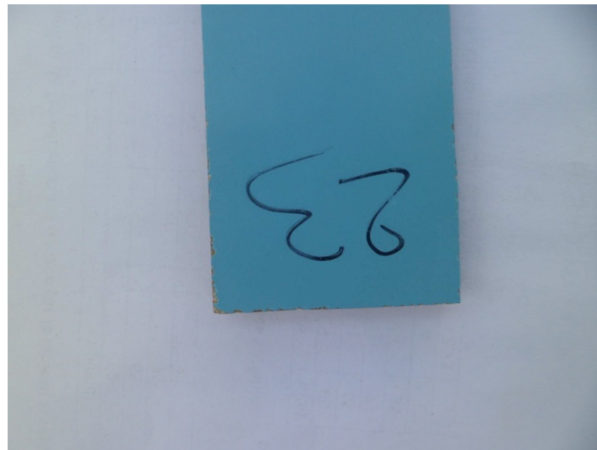


Figure III.10 : Image représentant un échantillon contenant une couche de GELCOATS

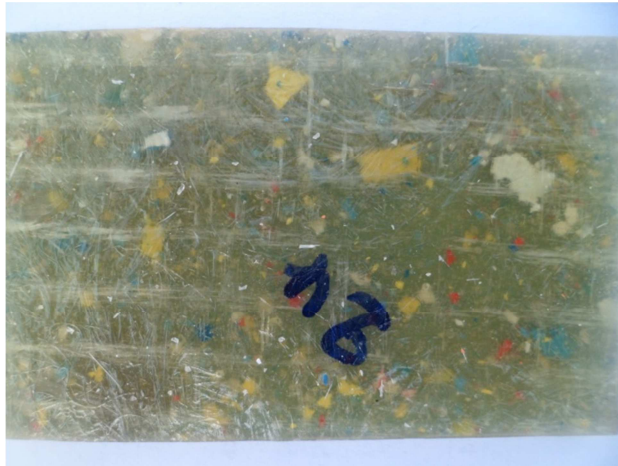
III.9.5 Exemple de stratifié échantillon noté 24

Figure III.11 : Image représentant un exemple du stratifié échantillon noté 24

CHAPITRE IV

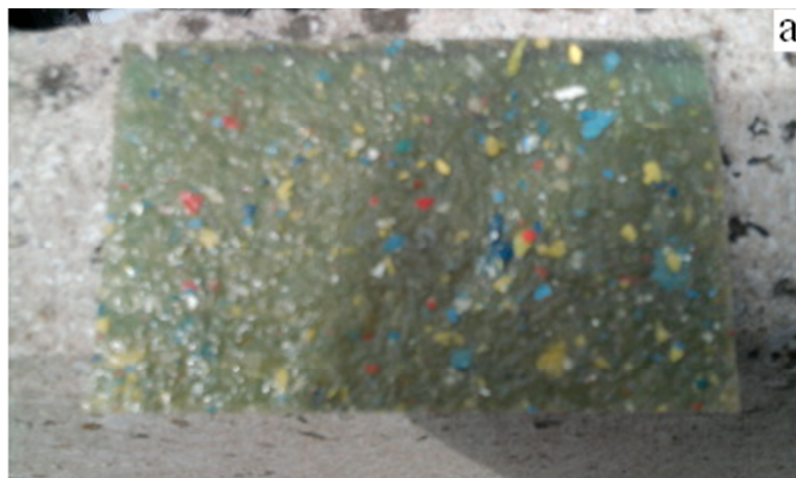
Chapitre IV : Résultats et interprétation

Les résultats de caractérisation et leurs interprétations des échantillons de matériaux composites sont présentés dans ce chapitre. Ces résultats ont été obtenus en utilisant plusieurs techniques de caractérisations: des essais électrochimiques (essai de corrosion libre, essai de corrosion sous une tension imposée), essais de MICRODURETE KNOOP et une caractérisation structurale de l'alliage par microscopie optique.

IV.1 Analyse macrographiques et micrographiques du composite avant dégradation

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. Afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie, il est nécessaire de leur donner un contraste, soit par un relief. Mais dans notre cas le polissage est interdit parce que le polissage supprimera la surface réelle du composite. De ce fait la composition de la surface sera modifiée. La phase en surface c'est uniquement le polymère (Figure VI.1 (a-c)), la surface n'est pas lisse (Figure VI.1 (a,c)), lorsque la surface n'est pas lisse les crevasses constituant la surface, stockent la solution corrosive et induit une dégradation par aération différentielle.

IV.1.1 Analyse macrographiques



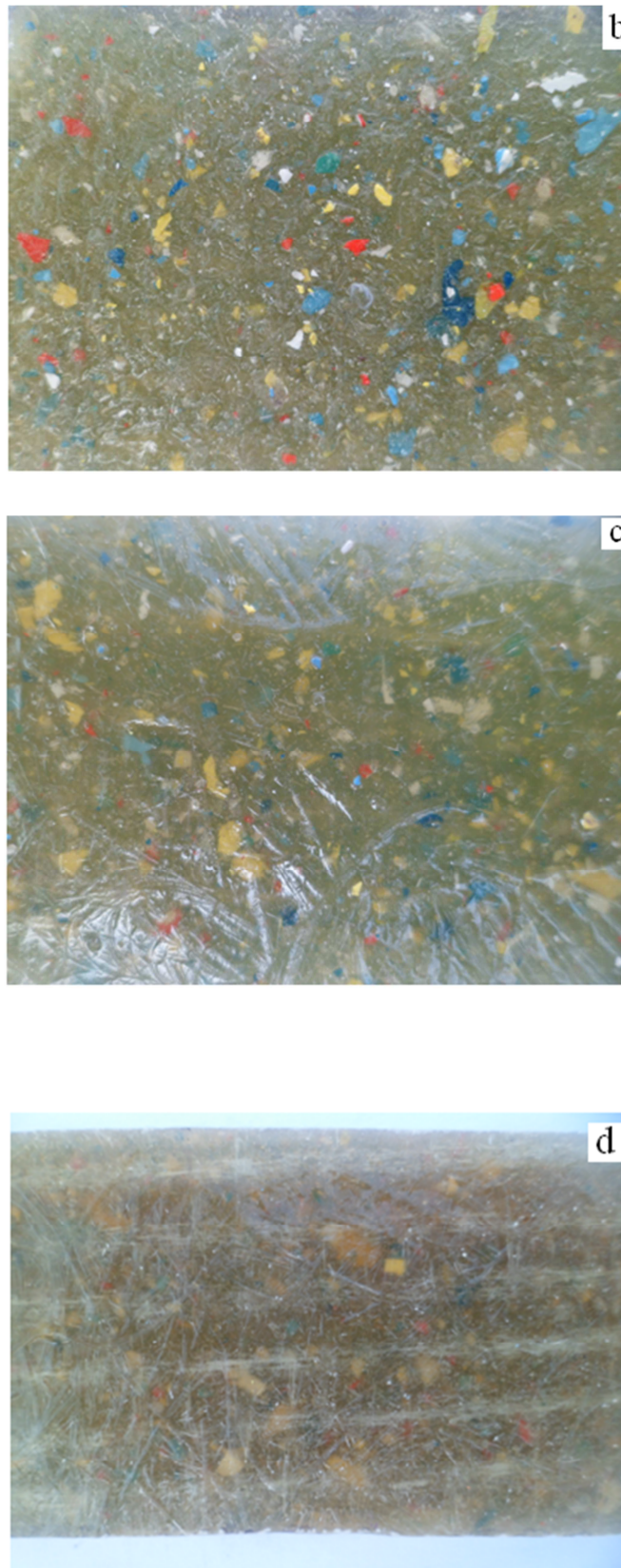


Figure IV.1 : Surface réelle du composite.

IV.1.2 Analyse micrographiques

IV.1.2.a Analyse micrographiques des fibres du composites

L'analyse au microscope optique des composants de la composite (Figure IV.2 (a, b, d)) montre que l'effet de la déformation sur les fibres de verres, ceci dit les fibres de verre sont anisotropes, donc les propriétés mécaniques, de la fibre de verre varie en fonction de la direction, d'où les contraintes résiduelles sont automatiquement variables en fonction de la direction. Sachant que les contraintes résiduelle représente une énergie stockée dans le matériau et le matériau a toujours tendance l'état d'énergie minimale pour ce stabilisé, et ceci ne peut arriver que par dégradation chimique du matériau. Les composants du matériau composite sont contaminés (Figure VI.2 c et Figure VI.3), si il y a une différence de potentiel entre la fibre et le contaminant, une micropiles galvanique est engendrer entre la fibre et le contaminant. Ceci dit le matériau est susceptible à une dégradation chimique.

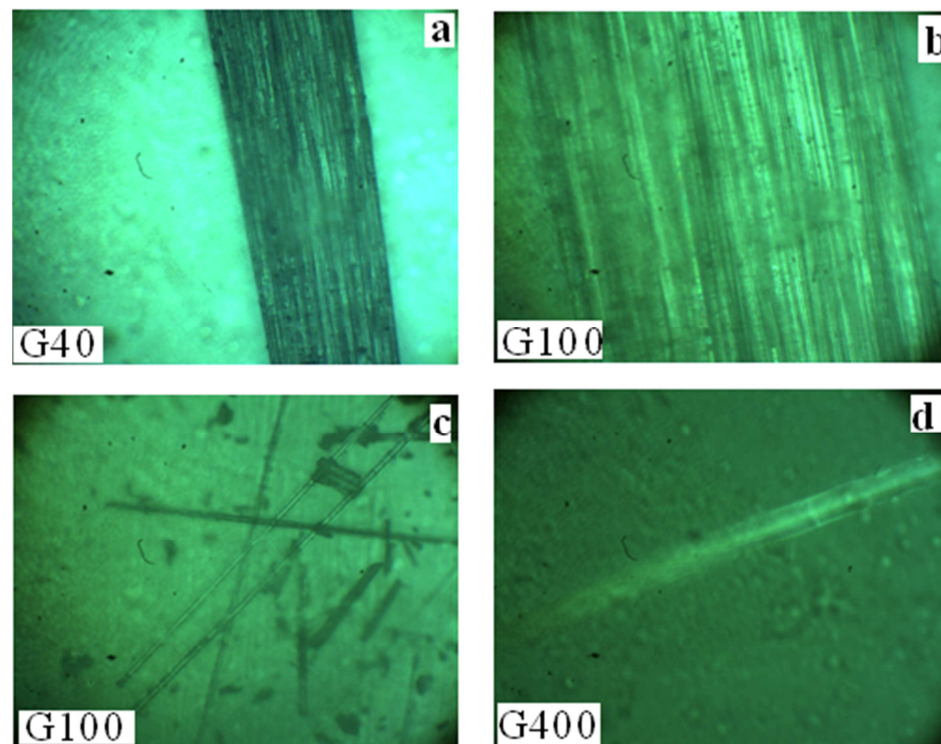


Figure IV.2 : Image au microscope optique des fibres de verre sur microscope optique.

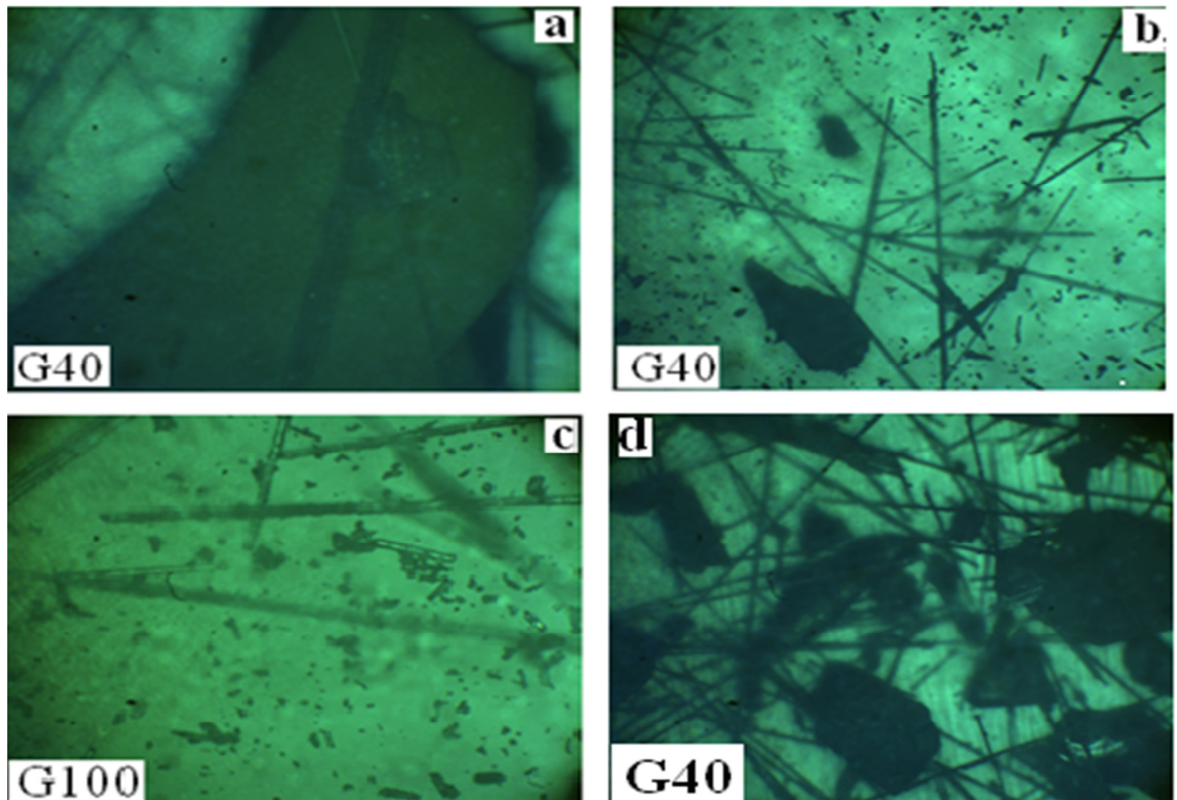


Figure IV.3 : Image au microscope optique des fibres de verre contaminées.

Au contact entre les fibres orientées dans deux directions différentes il ya un jeu ou vide celui-ci peut être considéré comme une microcrevasse, par exemple la zone de contact entre des fibres d'orientation différentes au voisinage du cercle (Figure IV.4).

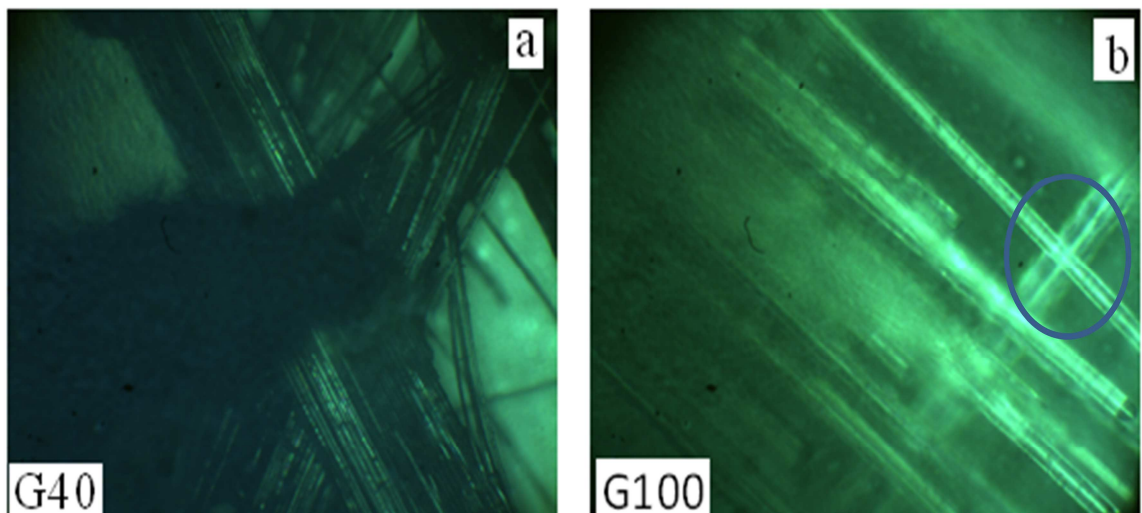


Figure IV.4 : Image au microscope optique des fibres de verre sous la forme de mat

Micrographie.

IV.1.2.b Analyse micrographiques des matériaux composites étudiés avant immersion dans l'eau de mer

Les Figures (IV.5-IV.17) montrent que les différents matériaux composites le Gelcoat sont hétérogènes. Et dans certains endroits il y a apparition de fragments de fibres et autres. Ceci est semblable aux intermétalliques dans les métaux. Donc si il y a une différence de potentiel entre les fragments et la matrice on peut avoir une corrosion localisée autour de fragments. Nous observons aussi une rugosité de la surface à l'échelle microscopique, celle-ci favorise la corrosion par crevasse.

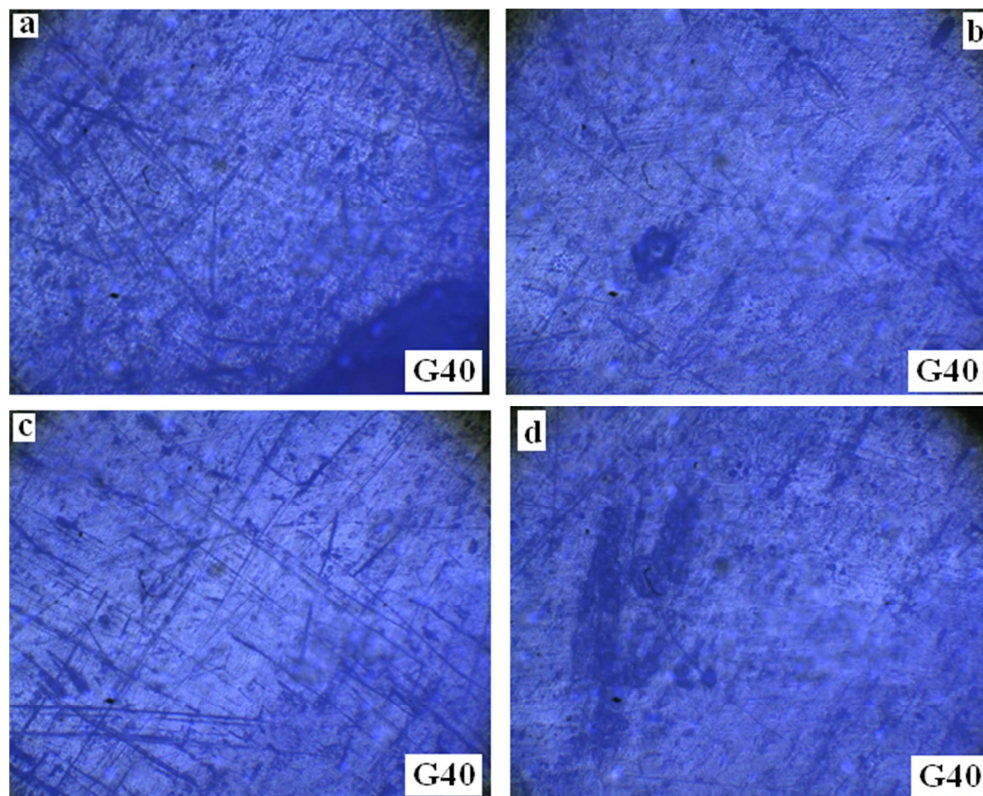
Composite 21

Figure IV.5 : Analyse micrographique du composite 21 sous un grossissement de 40.

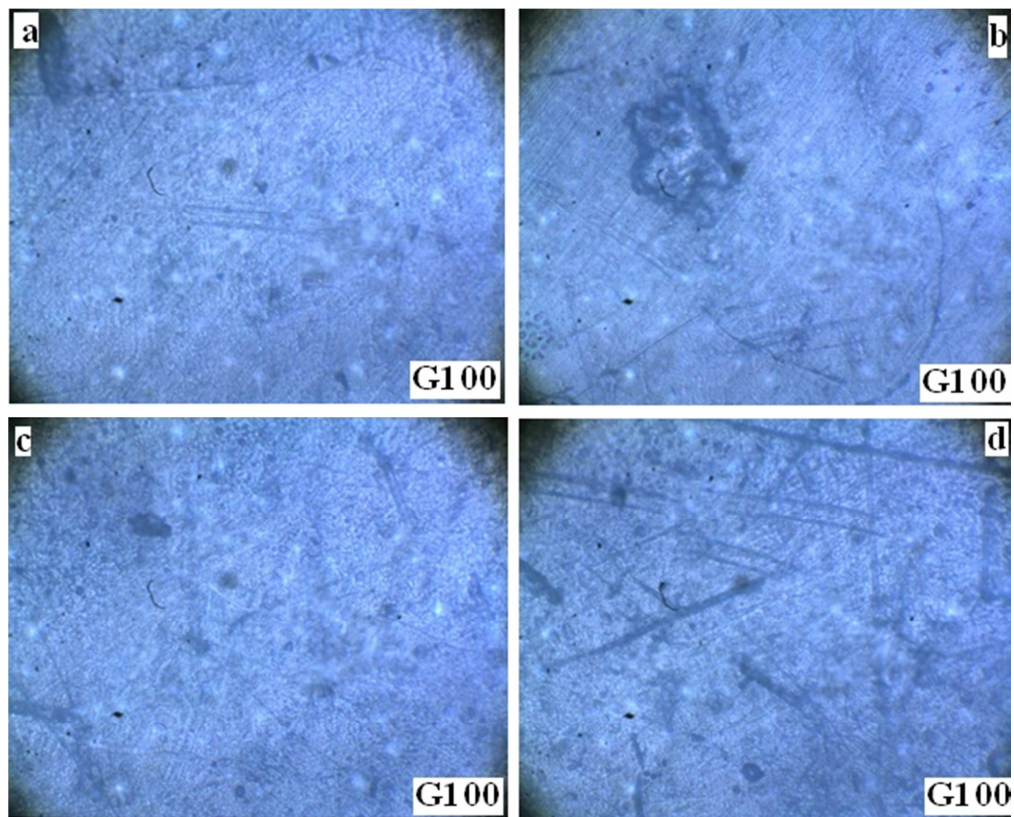


Figure IV.6 : Analyse micrographique du composite 21 sous un grossissement de 100.

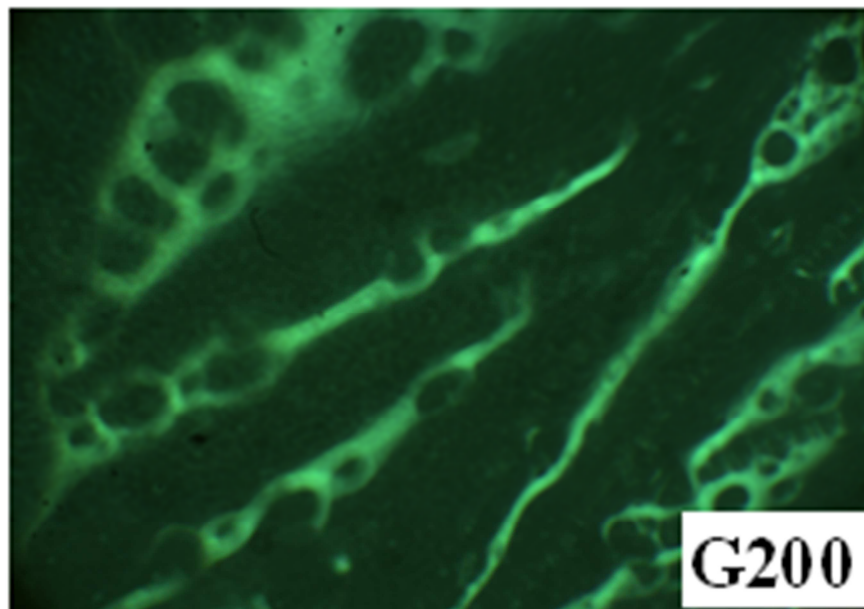


Figure IV.7 : Analyse micrographique du composite 21 sous un grossissement de 200.

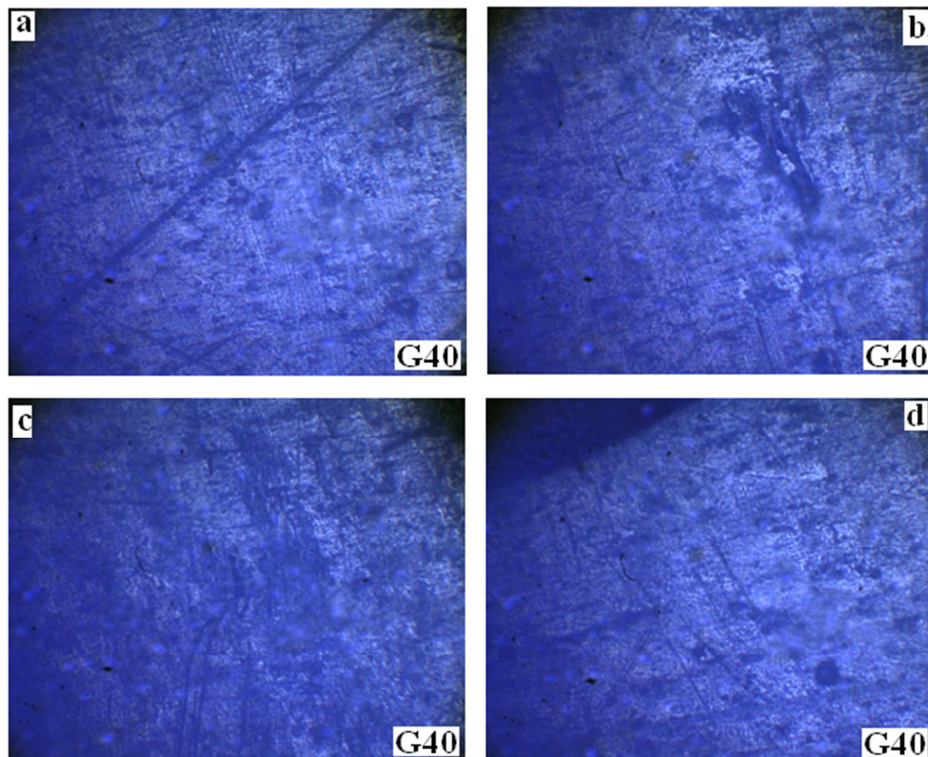
Composite 22

Figure IV.8 : Analyse micrographique du composite 22 sous un grossissement de 40.

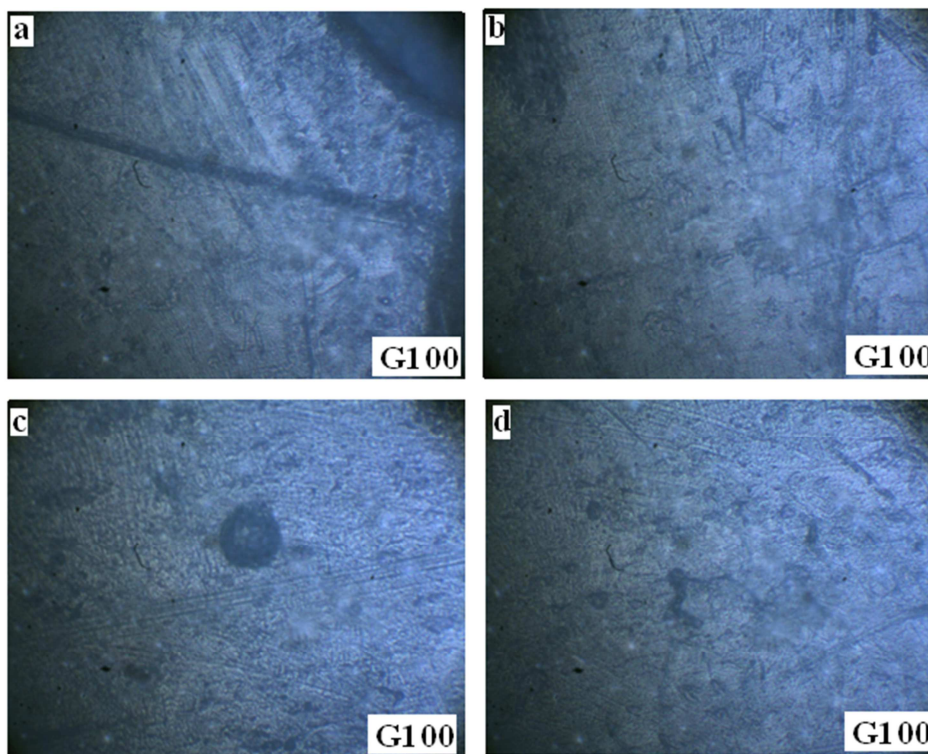


Figure IV.9 : Analyse micrographique du composite 22 sous un grossissement de 100.

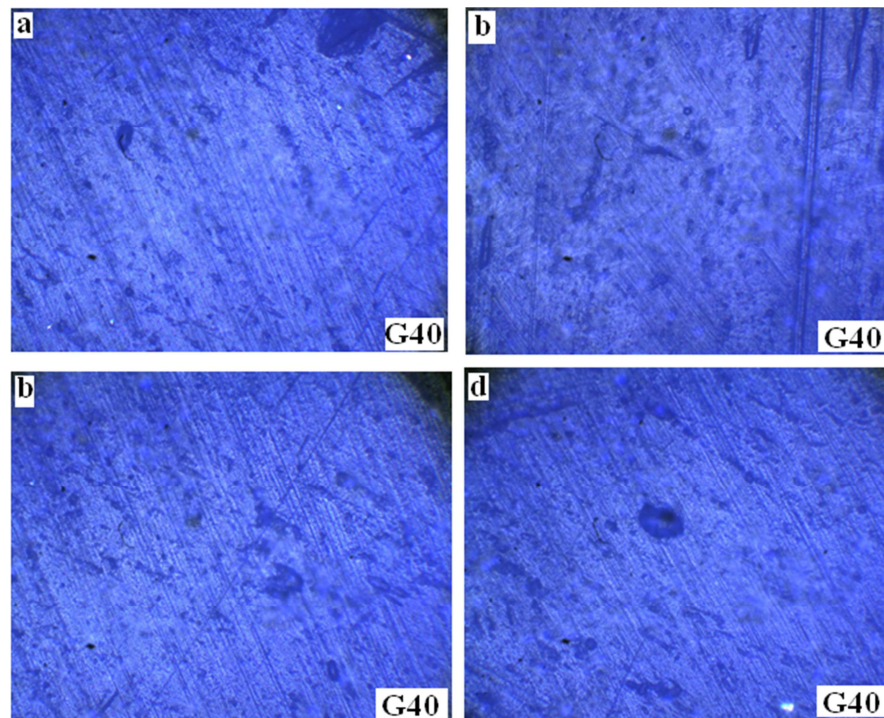
Composite 23

Figure IV.10 : Analyse micrographique du composite 23 sous un grossissement de 40.

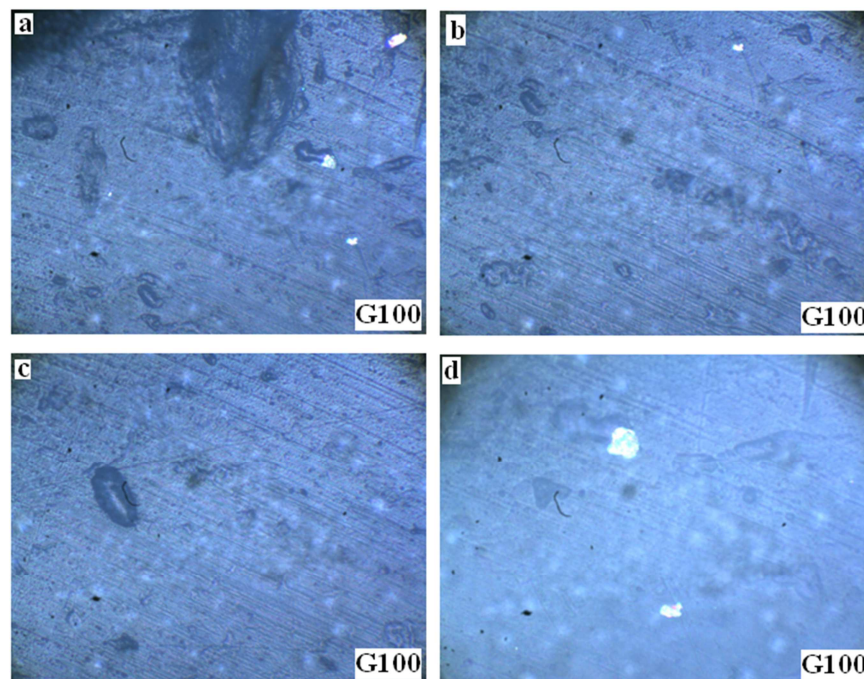


Figure IV.11: Analyse micrographique du composite 23 sous un grossissement de 100.

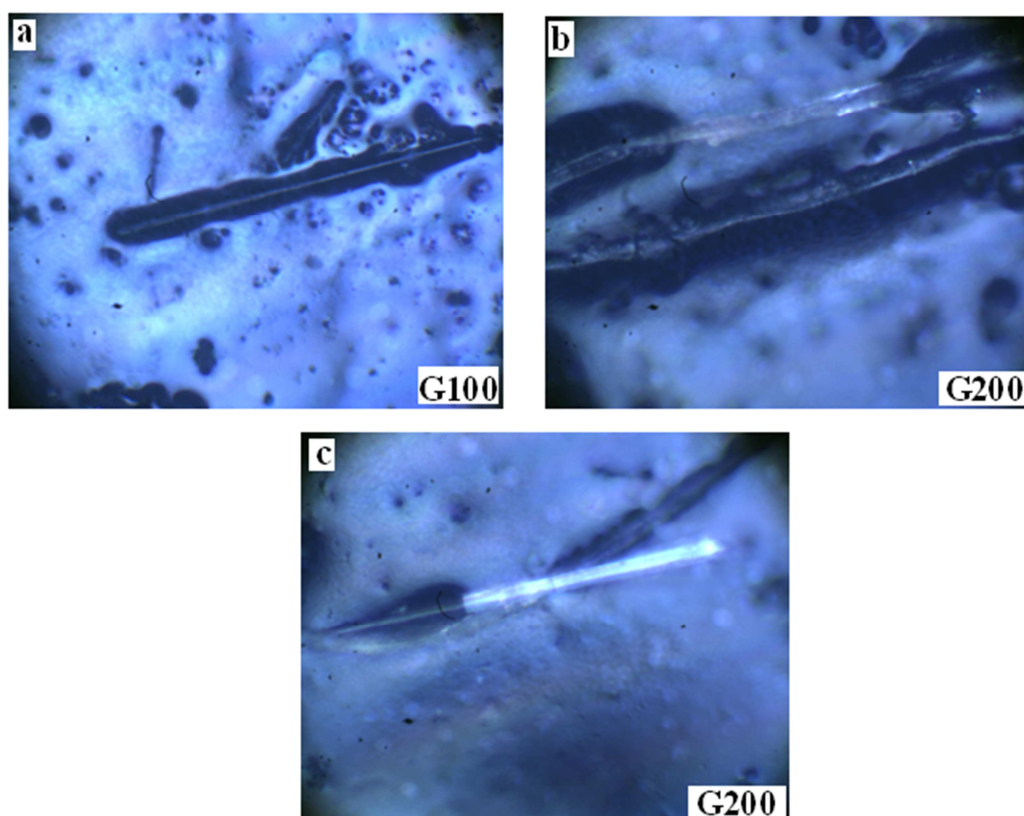


Figure IV.12 : Analyse micrographique du composite 23 sous un grossissement de 100 et 200.

Composite 24

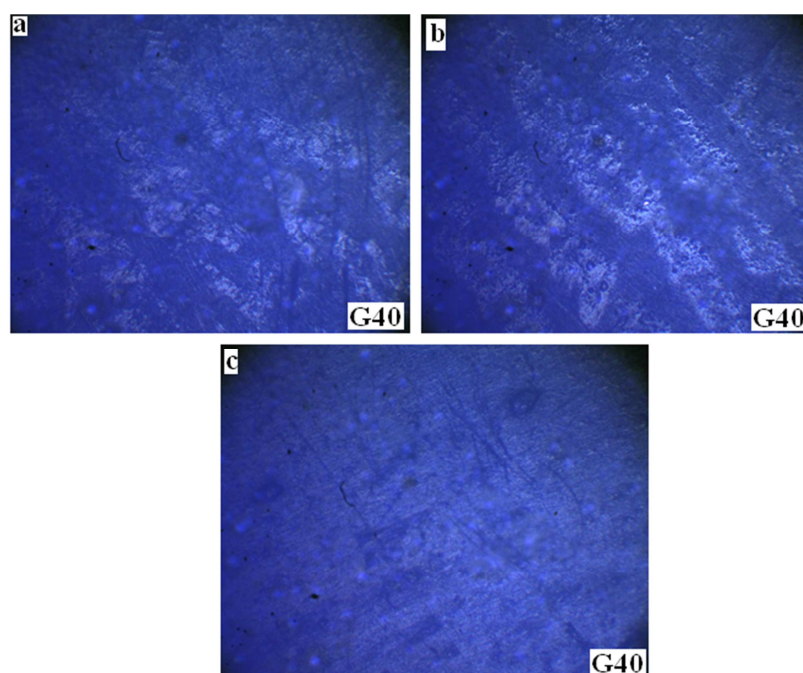


Figure IV.13 : Analyse micrographique du composite 24 sous un grossissement de 40.

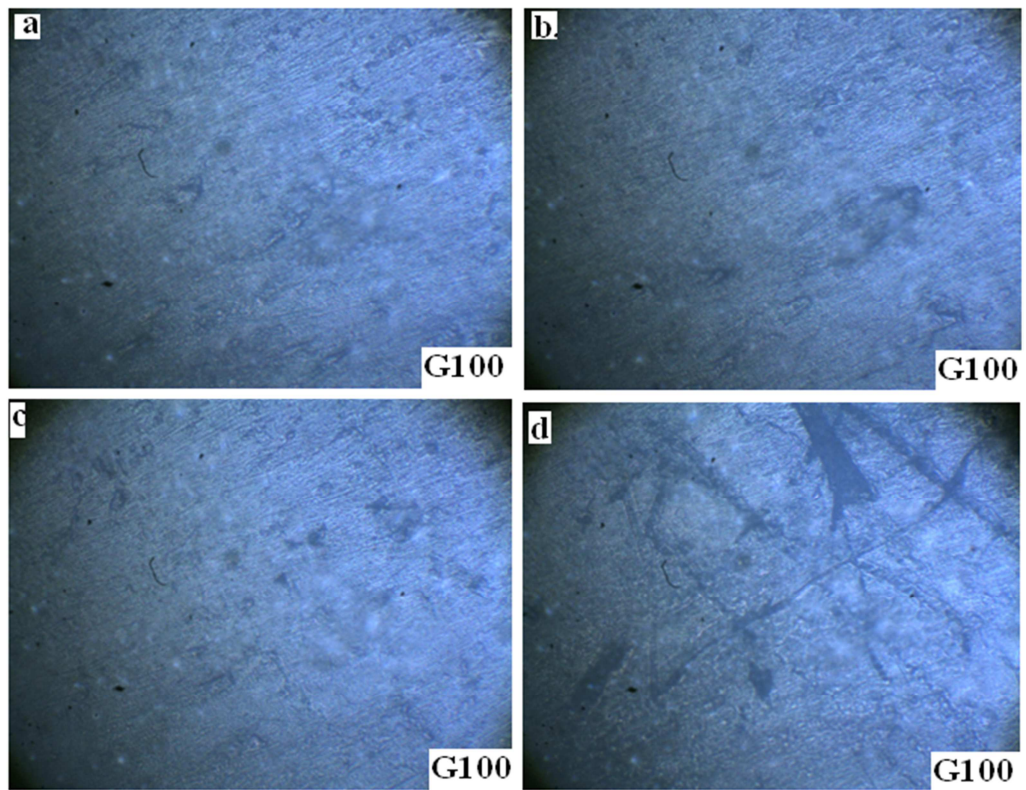


Figure IV.14: Analyse micrographique du composite 24 sous un grossissement de 100.

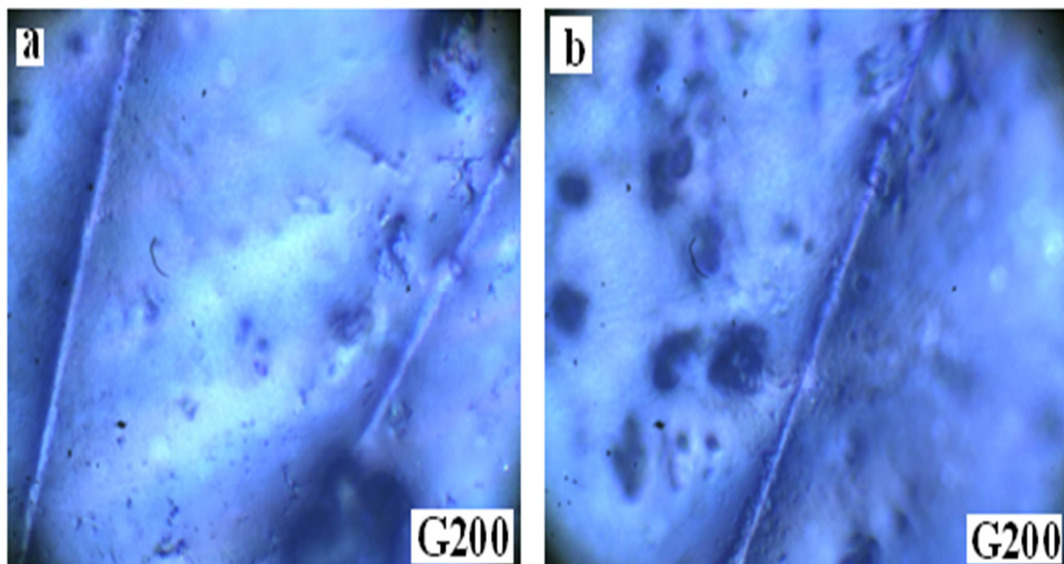


Figure IV.15: Analyse micrographique du composite 24 sous un grossissement de 200.

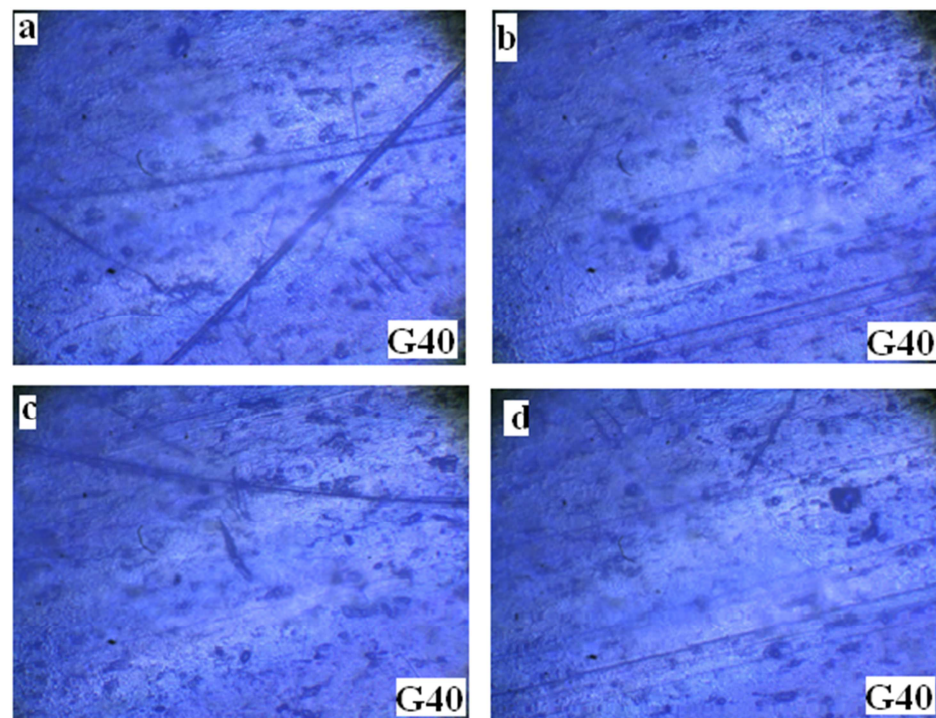
Gelcoat

Figure IV.16 : Analyse micrographique du Gelcoat sous un grossissement de 40.

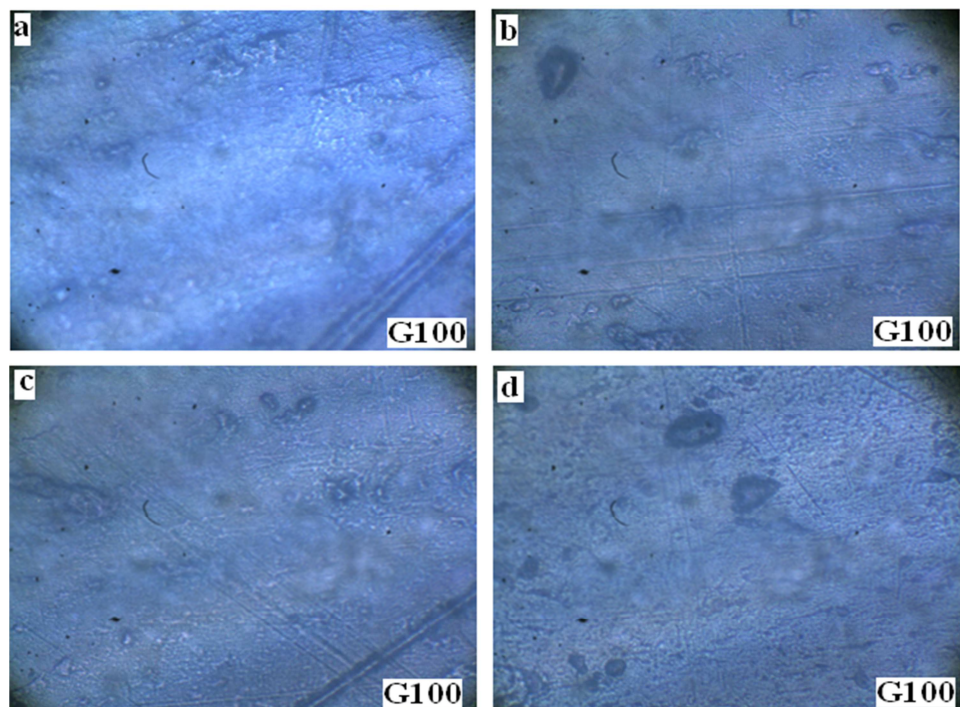


Figure IV.17 : Analyse micrographique Gelcoat sous un grossissement de 100.

IV.1.2.C Analyse micrographiques des matériaux composites étudiés après immersion dans l'eau de mer

(Les figures IV.18-25) montre que l'immersion des fibres de verres ou les fragments de poudres des composites recyclés dans l'eau de mer les dégradent. Cette dégradation apparait même après 48 heures d'immersion.

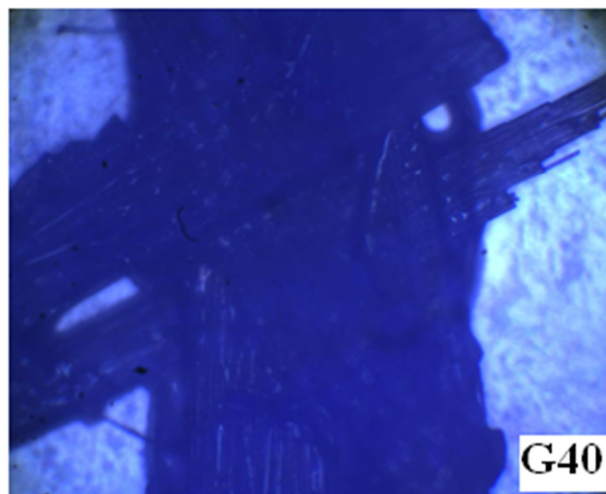
 Dégradation des fibres de composites**Après 48 heures jours d'immersion**

Figure IV.18 : 48 heures de dégradation des fibres de verre dans l'eau de mer.

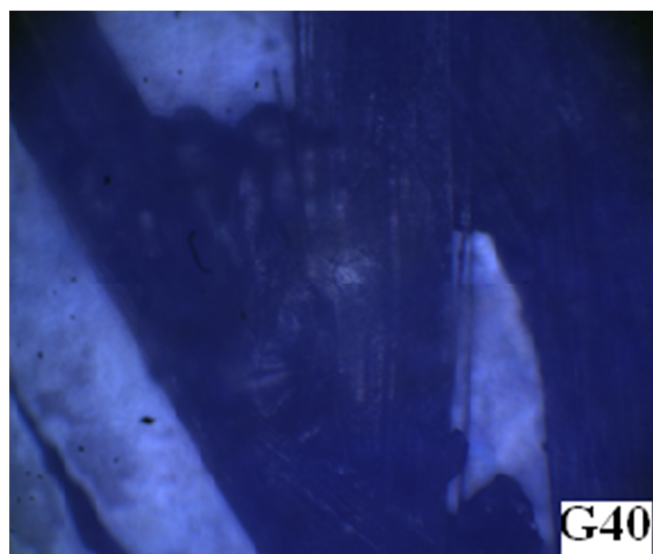
Après cinq jours d'immersion

Figure IV.19 : cinq jours de dégradation des fibres de verre dans l'eau de mer.

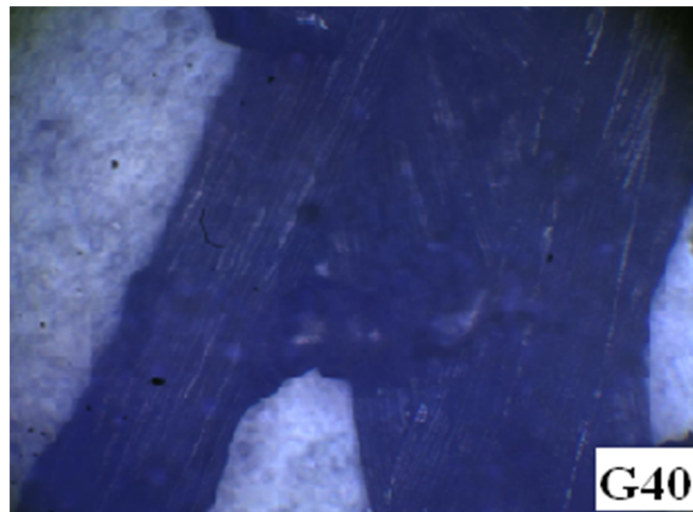
Après huit jours d'immersion

Figure IV.20: huit jours de dégradation des fibres de verre dans l'eau de mer.

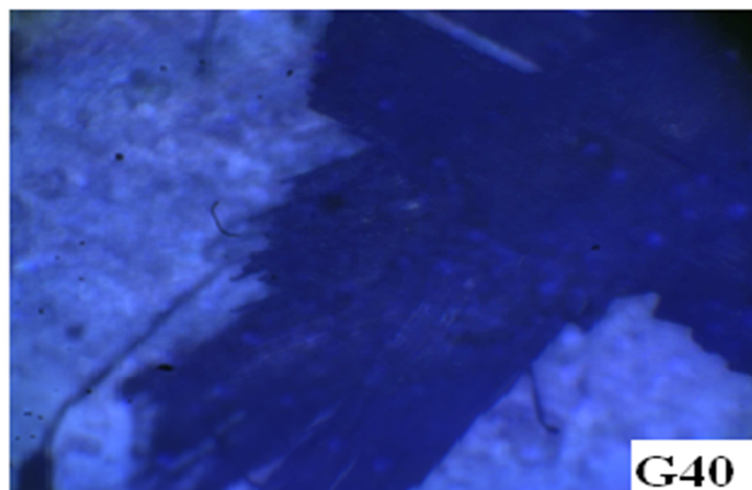
Après douze jours d'immersion

Figure IV.21: Douze jours de dégradation des fibres de verre dans l'eau de mer.

✚ Dégradation des fragments de composites

Après 48 heures d'immersion

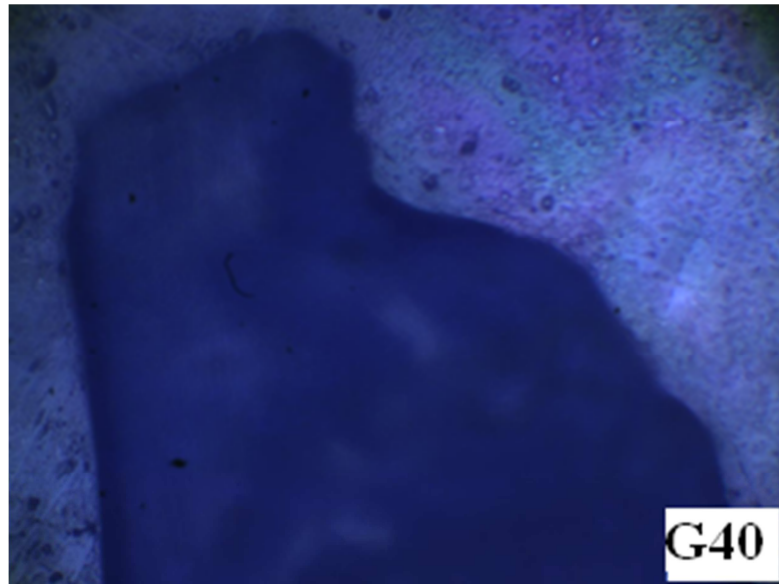


Figure IV.22: 48 heures de dégradation des fragments de composite dans l'eau de mer.

Après cinq jours d'immersion

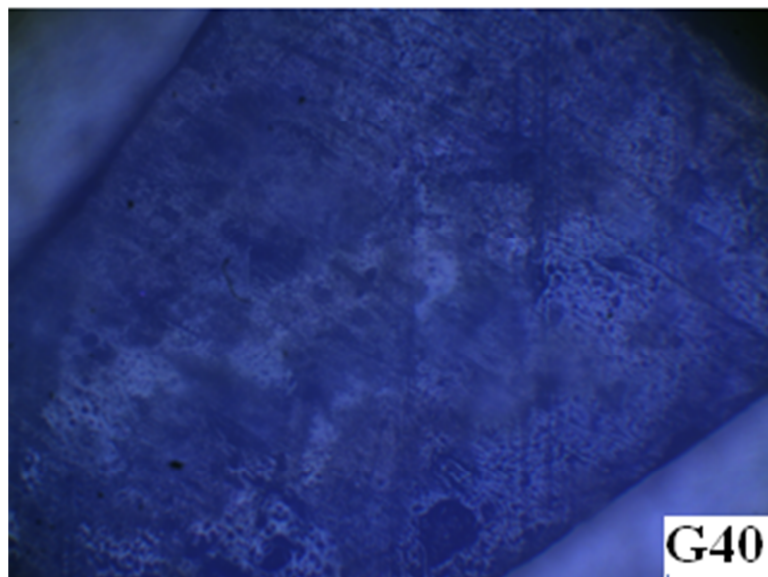


Figure IV.23: cinq jours de dégradation des fragments de composite dans l'eau de mer.

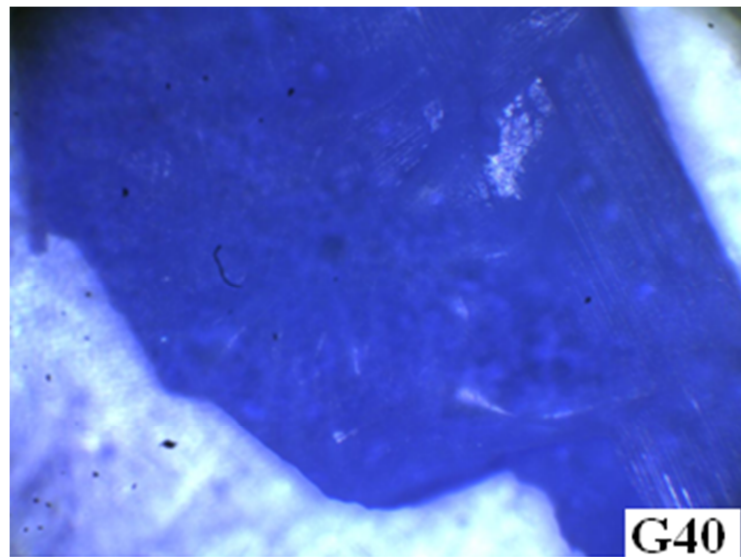
Après huit jours d'immersion

Figure IV.24: huit jours de dégradation des fragments de composite dans l'eau de mer.

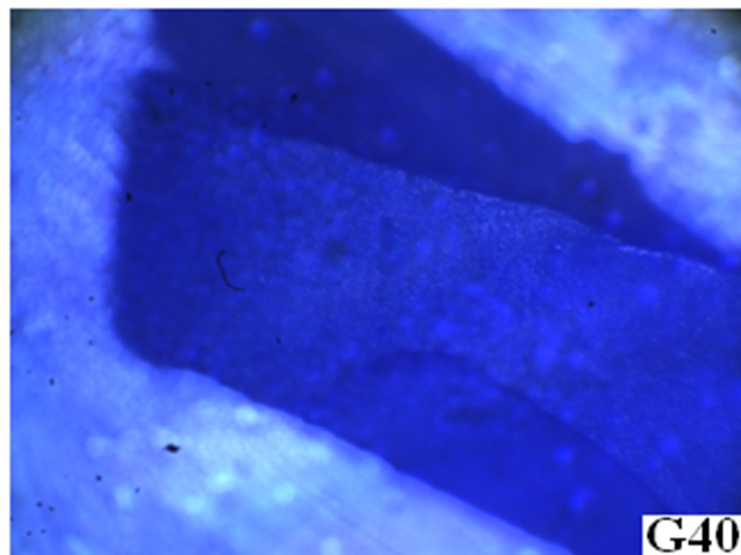
Après douze jours d'immersion

Figure IV.25: douze jours de dégradation des fragments de composite dans l'eau de mer.

✚ Dégradation des composites après une semaine d'immersion

L'immersion des 4 types de composites dans l'eau de mer montre que ces derniers se dégradent après une semaine de corrosion (Figure VI.26), mais la dégradation des différents composites est différente. Ceci est sûrement dû tout d'abord à l'hétérogénéité du matériau et de différence dans la composition de la surface.

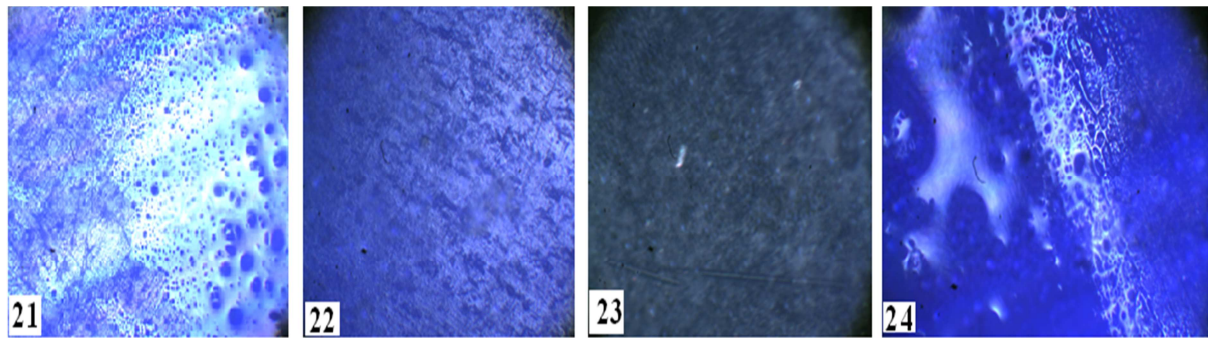


Figure IV.26: une semaine de dégradation des composites dans l'eau de mer.

IV.2 Dureté des composites sur les plans de coulée et perpendiculaire à la coulée

Le tableau VI.1 montre que la microdureté knoop des différents composites est différents et sensiblement variable d'une position à une autre. Ceci prouve vraiment que la composition de la surface est différente donc le comportement à la dégradation dans l'eau de mer est différent.

IV.2.1 Plan parallèle au Plan de coulée

Composite		Composite 21	Composite 22	Composite 23	Composite 24
Premier teste	Microdureté	16	11	10	13
Deuxième teste	Microdureté	16	14	11	12
Troisième teste	Microdureté	20	13	16	19
Quatrième teste	Microdureté	18	19	12	16
Cinquième teste	Microdureté	18	22	12	16
Sixième teste	Microdureté	17.6	15.8	12.2	15.5

Tableau VI.1 : Dureté des composites dans le plan de coulée

Le Tableau IV.1-2 représentant la microdureté knoop dans le plan de coulée et le plan perpendiculaire à la coulée, montrent que la composition de la surface de la coulée du matériau composite recyclé est différente de la surface du composite recyclé d'où les propriétés chimiques sont différentes.

VI.2.2 Plan perpendiculaire au plan de coulée

Composite		Composite 21	Composite 22	Composite 23	Composite 24
Premier teste	Microdureté	14	17	9	13
Deuxième teste	Microdureté	14	15	9	14
Troisième teste	Microdureté	13	14	9	13
Quatrième teste	Microdureté	15	18	9	12

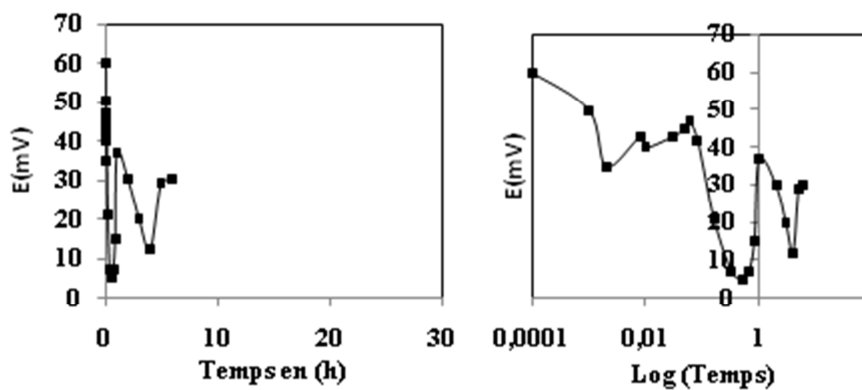
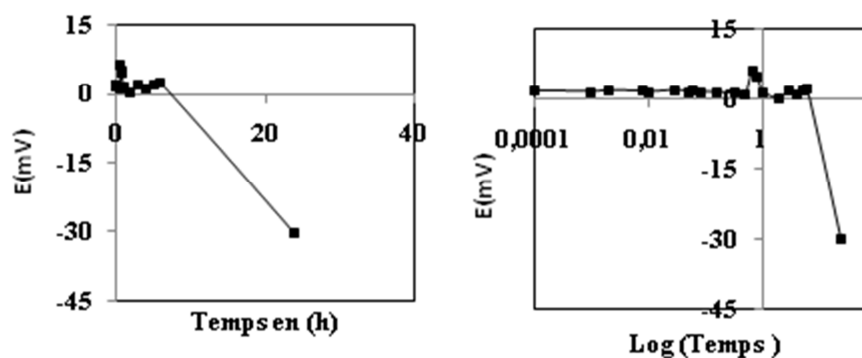
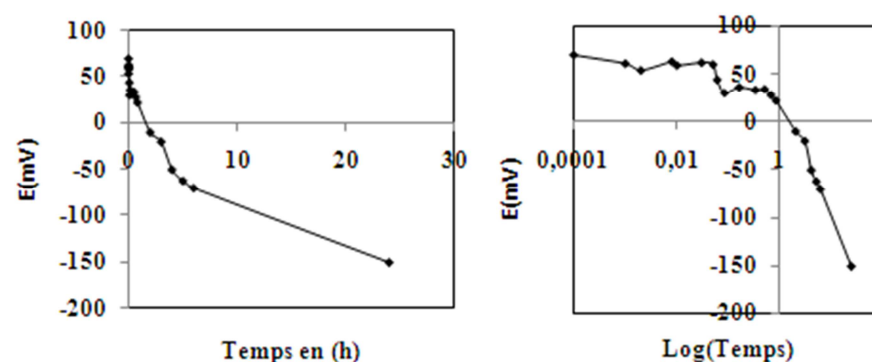
Tableau VI.2 : Dureté des composites dans la direction perpendiculaire à la coulée

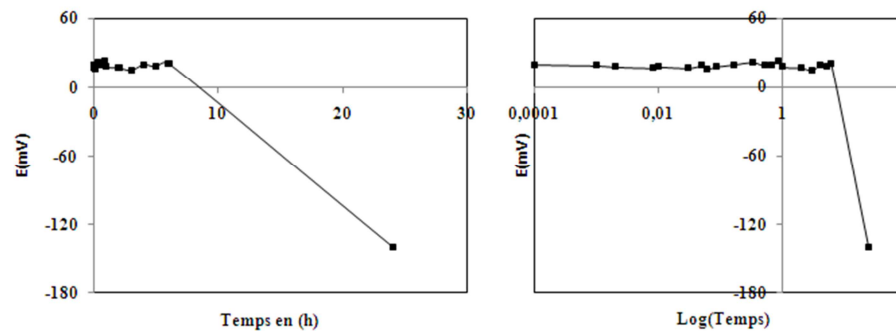
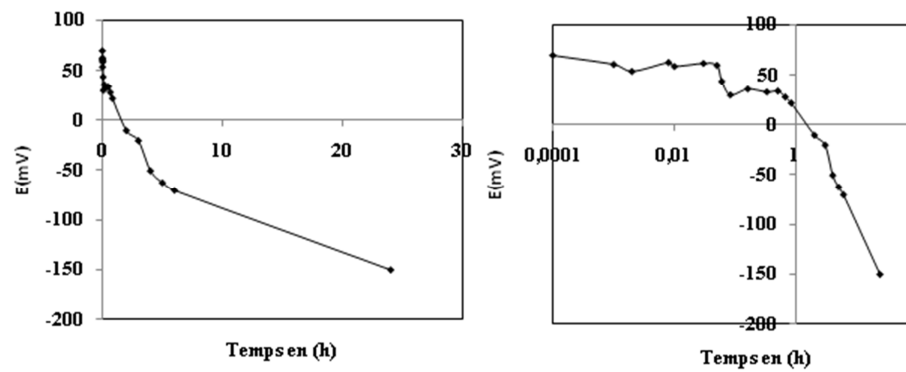
IV.3 Cinétique de dégradation des composites

Dans tous ce qui va suivre chaque figure est constituée de deux courbes l'une représente le potentiel en fonction du temps et l'autre du potentiel en fonction du Logarithme décimale du temps.

IV.3.1 Potentiel de corrosion libre dans l'eau de mer

Le potentiel de corrosion libre a tendance à diminuer durant les premières heures de dégradation pour les composites 21, 22, 23, et le Gelcoat mais ce n'est pas le cas du composite 24 qui dont le potentiel reste constant durant t les premières heures de dégradation mais après une durée d'environ 10 heures le potentiel de ce composite diminue aussi (Figure IV.27-31).

Composite 21**Figure IV.27:** Cinétique de corrosion libre du composite 21 dans l'eau de mer.**Composite 22****Figure IV.28:** Cinétique de corrosion libre du composite 22 dans l'eau de mer.**Composite 23****Figure IV.29:** Cinétique de corrosion libre du composite 23 dans l'eau de mer.

Composite 24**Figure IV.30:** Cinétique de corrosion libre du composite 24 dans l'eau de mer.**Gelcoat****Figure IV.31:** Cinétique de corrosion libre du Gelcoat dans l'eau de mer.**IV.3.2 Potentiel de corrosion sous une tension de 1.5 V imposée dans l'eau de mer**

L'imposition d'un potentiel de 1.5 Volt accélère fait diminuer le potentiel des différents composites. Donc la cinétique de la corrosion (dégradation) est accélérée au début à l'immersion.

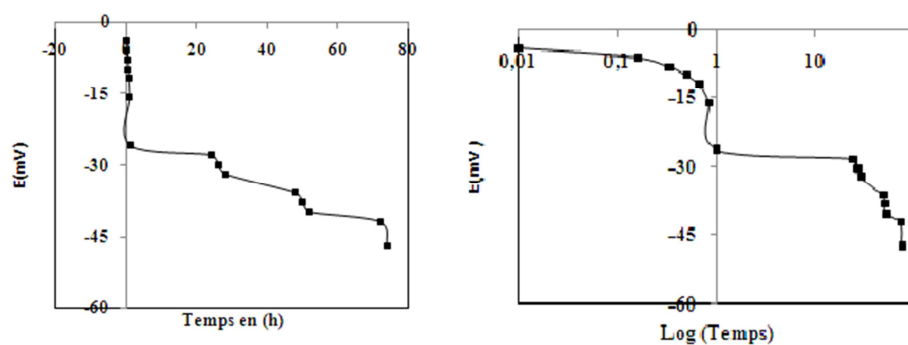
Composite 21

Figure IV.32 Cinétique de corrosion sous une tension de 1.5 V du composite 21 dans l'eau de mer.

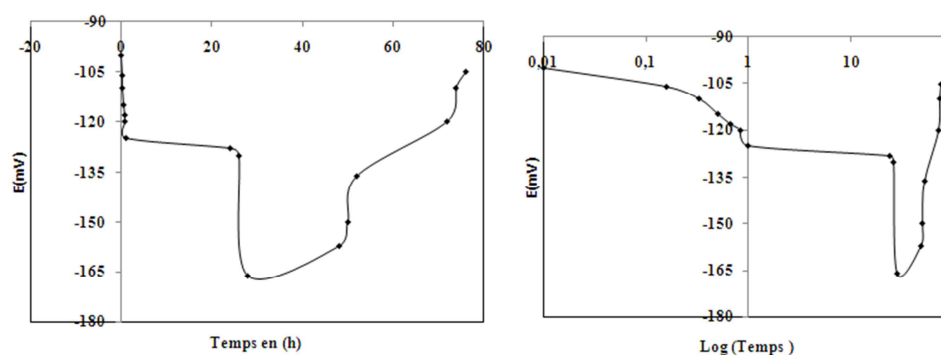
Composite 22

Figure IV.33 Cinétique de corrosion sous une tension de 1.5 V du composite 22 dans l'eau de mer.

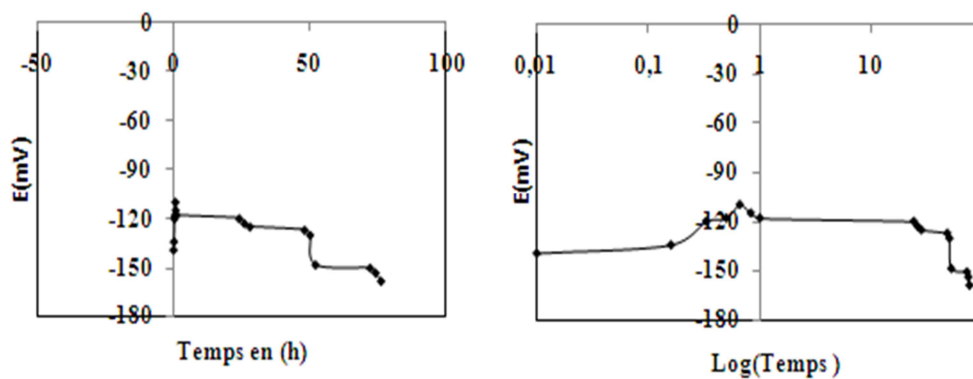
Composite 23

Figure IV.34 Cinétique de corrosion sous une tension de 1.5 V du composite 23 dans l'eau de mer.

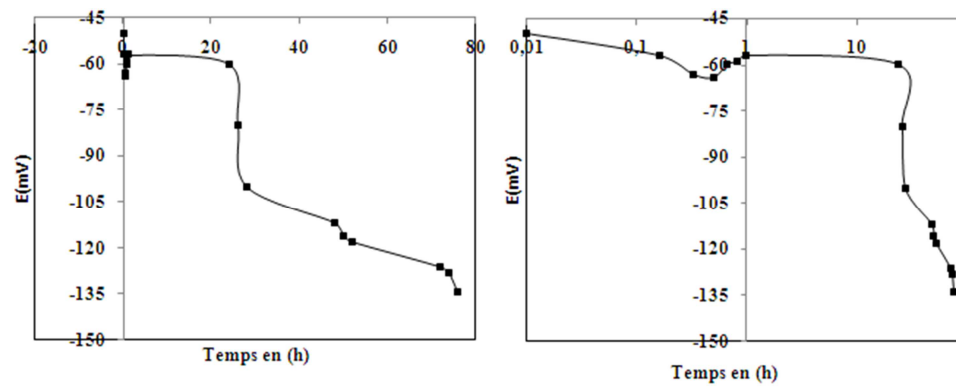
Composite 24

Figure IV.35 Cinétique de corrosion sous une tension de 1.5 V du composite 24 dans l'eau de mer.

CONCLUSION

Notre travail nous a permis de conclure ce qui suit :

- les crevasses constituant la surface, stockent la solution corrosive et induisent une dégradation par aération différentielle.
- Les composants du matériau composite sont contaminés et une micropile galvanique est engendrée entre la fibre et le contaminant.
- Au contact entre les fibres orientées dans deux directions différentes il y a un jeu ou vide celui-ci peut être considéré comme une microcrevasse.
- les différents matériaux composites le Gelcoat sont hétérogènes.

La rugosité de la surface à l'échelle microscopique, favorise la corrosion par crevasse.

- Après immersion des fibres de verres ou les fragments de poudres des composites recyclés dans l'eau de mer ceux-ci se dégradent.
- Les quatre types de composites se dégradent après une semaine d'immersion.
- La microdureté Knoop des différents composites est différente et sensiblement variable d'une position à une autre.
- La microdureté Knoop dans le plan de coulé et le plan perpendiculaire à la coulée est différente
- Le potentiel de corrosion libre a tendance à diminuer durant les premières heures de dégradation pour les composites 21, 22, 23, et le Gelcoat mais ce n'est pas le cas du composite 24 qui dont le potentiel reste constant durant les premières heures de dégradation mais après une durée d'environ 10 heures le potentiel de ce composite diminue aussi
- L'imposition d'un potentiel de 1.5 Volt accélère fait diminuer le potentiel des différents composites. Donc la cinétique de la corrosion (dégradation) est accélérée au début à l'immersion.

Références bibliographiques

- [1] : Rafic YOUNES, Matériaux Composites, Master Mécanique 3M, 2008.
- [2] : Laurent Gornet, Généralités sur les matériaux composites, ECN, version 1- 2010.
- [3] : Jimmy Wales, Matériaux composites, Wikipédia, 2012.
- [4] : Glossaire des matériaux composites, C.A.R.M.A, 2006.
- [5] : F. Laurin, Introduction générale sur les matériaux composites, ONERA, 2010.
- [6] : M. Gigliotti, ‘ Vieillissement, Durabilité, Dégradation de Matériau Composite Soumis à des Environnements Agressifs’, 2010.
- [7] : B. Bossu, P. Dubois et M. Lecordier, Evolution des études sur le vieillissement des plastiques, Centre d’Etudes des Matières Plastiques (Paris), 2008.
- [8] : M. Margin, Etude générale de la dégradation du polystyrène, Thèse, CNAM Paris, 1965.
- [9] : P. Dubois, Plasturgie, P. 507, Masson Edit. Paris (1963).
- [10] : P. Dubois. La corrosion lente des plastiques. Corrosion et anti corrosion 9, 145 (1961).
- [11]: P. Dubois. La corrosion lente des plastiques. Corrosion et anti corrosion 9, P.624. (1961).
- [12] : Coleman. Mod. Plastics 36, 117 (1959).
- [13]: G. Scott. Chem. And Ind. Plastics 40, 1963, 271.
- [14]: F. Strolbel et S.C.Catino. Ind. Eng. Chem. 1, 241 (1962).
- [15] :J. Stepk, Z. Vymazal, B. Dolezel. Mod. Plastics 40, 146 (1963).
- [16]: H. Stepek; I. Franta and B. Dolezel. Mod. Plastics 40, 146 (1963).
- [17]: A. Hamery. ‘Etude de l’altération des films plastiques’ èse, CNAM, Paris (1961).
- [18] : B. Bossu et E. Jakubowsk. ‘contribution à l’étude du vieillissement des plastiques et des plastiques renforcés en particulier’, Verre Textile, Plastiques renforcés n°9-10, (1963).