Les matériaux céramiques et les verres

Les matériaux les plus anciens...

Verres, céramiques, bétons et pierres...

Principales céramiques et applications

Céramiques			*Exemples d'Applications*
Céramiques de grande diffusion	Céramiques hydratées	Ciment, Plâtre, Bétons,	Bâtiment
	Roches	Granites, marbre, Calcaires	Bâtiment
	Céramiques cuites	Brique, Poteries Porcelaines	Bâtiment, Isolation électrique, habitat
Céramiques dispersées	Fibres de renfort	Fibre de verre Fibre de carbone	Renfort dans les composites polymères
	Particules de renfort	Alumine, Carbure de Silicium, magnésie	Renfort dans les composites polymères et métalliques, ignifugeants
	Particules abrasives	Alumine, Carbure de Silicium, Sialons, carbure de tungstène, diamant…	Polissage, outils de coupe
Céramiques techniques massives		Alumine Nitrure de Silicium Carbure de Silicium Zircone	Pièces de fours à haute température Applications envisagées dans les moteurs
Verres		Verre de silice Verre de Silice	Fenêtres Equipement de la cuisine

Les verres :

Très grosse production (50 millions de tonnes) **CA : 50 milliards de $**

transparent, dur, isolant sonore, thermique et électrique, résistant (corrosion, acide..) imputrescible, ininflammable, non poreux, élastique (si peu épais), résistant en traction et fait appel à de la matière première « nationale » et abondante (le sable)

connu depuis plusieurs milliers d'années…
maîtrisé par les Egyptiens et les Phéniciens
vers la fin du Ier siècle av JC on invente le soufflage (verre creux)
introduit en Gaule au IIème ap JC par les Romains, la technique est oubliée jusqu'au XI siècle…

L'industrie du verre renaît en Bohême et à Venise (Murano) où elle devient un monopole durant plusieurs siècles.
Le verre reste cher et de qualité médiocre (Cf épaisseur des vitraux et légende du « fluage »)

Au XVII siècle, elle est réintroduite en France par Colbert (le secret est volé aux Vénitiens)

L'invention de la coulée sur table au XVII siècle permet la réalisation de glaces de grandes dimensions et plus homogènes…

Développement au XIX siècle de grandes industries verrières (St Gobain, créée en 1665)

En 1964, on invente le « float » (coulage du verre sur bain d'étain)

Matière de base : la silice SiO2

Verre sodo-calcique

70 à 73%SiO_2 – 8 à 13%CaO
13 à 16%Na_2O

(0,2 à 2% Al2O3 – 0,02 à 2,5 Fe2O3
0 à 4% MgO)

Vitres, bouteilles etc…
élaboration et mise en forme facile

Verre borosilicaté

80SiO_2 -15B_2O_3 -5Na_2O

Pyrex, usage alimentaire et chimique
bonne résistance à la température
faible coefficient de dilatation
bonne tenue au choc thermique
plus difficile à travailler

-Cristal au plomb :

55 à 60% SiO2
10 à 12% Na2O ou K2O
24 à 30% PbO

Découvert au XVII siècle en Angleterre

« cristal au plomb » : 24% PbO
« cristal supérieur » : 30% PbO

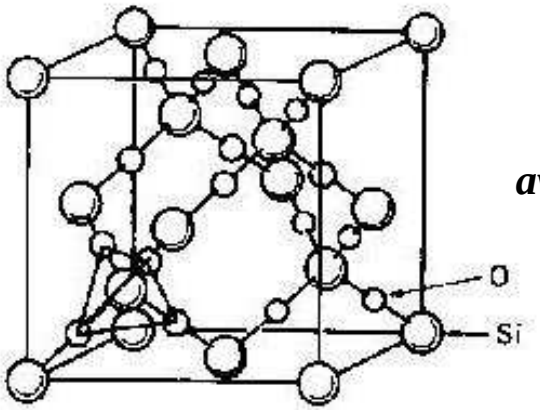
l'oxyde de plomb procure limpidité, sonorité, densité et éclat…

Baccarat (1764)
Cristallerie d'Arques
St Louis (1586)

-Verre d'optique :

40 à 70% SiO2
0 à 2% Al2O3
8 à 15% Na2O
3 à 12% CaO
0 à 2% MgO
10 à 70% PbO
5 à 15% B2O3

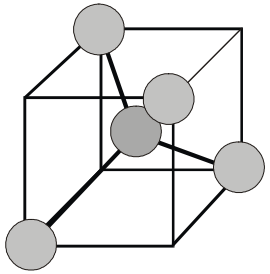
Structure des verres



Structure de la silice :
structure cubique type diamant
avec un tétraèdre SiO4 sur chaque site

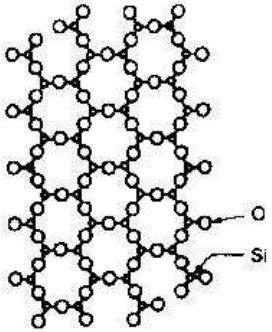
Structure diamant
Fd3m

réseau cfc

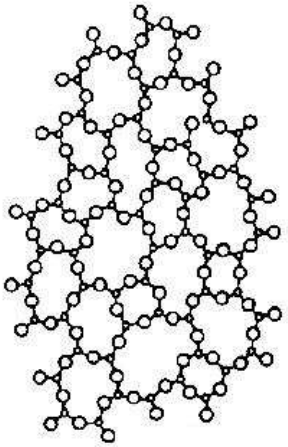


motif : 2 atomes (0,0,0) et 1/4,1/4,1/4)

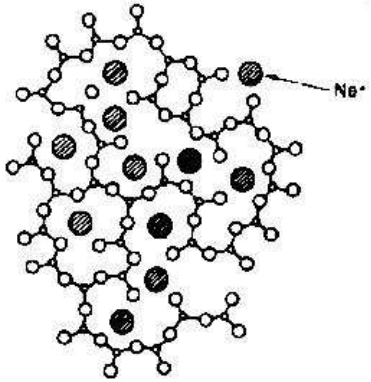
Formation d'un verre :



(a)



(b)



(c)

Réseau régulier de silice

Structure cristalline

Réseau aléatoire de silice

Structure amorphe

Incorporation d 'agent modificateurs (Na2O) qui brise la continuité du réseau

vitrification →

vitrifiant (72% SiO_2)
fondant (14% Na_2CO_3-Na_2SO_4)
stabilisant (14% $CaCO_3$, Al_2O_3, MgO)
additifs divers (colorants, décolorants…)
déchets de verre (calcin ou groisil)(facilite la fusion)

→ ***1500°C : fusion et vitrification***
maintien à 1500°C pour dégazage

↓

refroidissement pour atteindre
le degré de viscosité nécessaire

verre plat

bâtiment, automobile…

- *glace : « floatglass » sur bain d'étain (épaisseur 6mm, ajustable)*
- *verre à vitre : étirage d'une feuille de verre (2 à 6 mm)*
- *verre coulé : laminage*

verre creux

verre d'emballage, gobeleterie

à chaud (900°C) dans des moules : on introduit la « p araison »
(quantité nécessaire à la bonne viscosité) et on met en forme (poinçon ou soufflage)

verre technique
(labo, optique, ampoules, TV, quartz..)

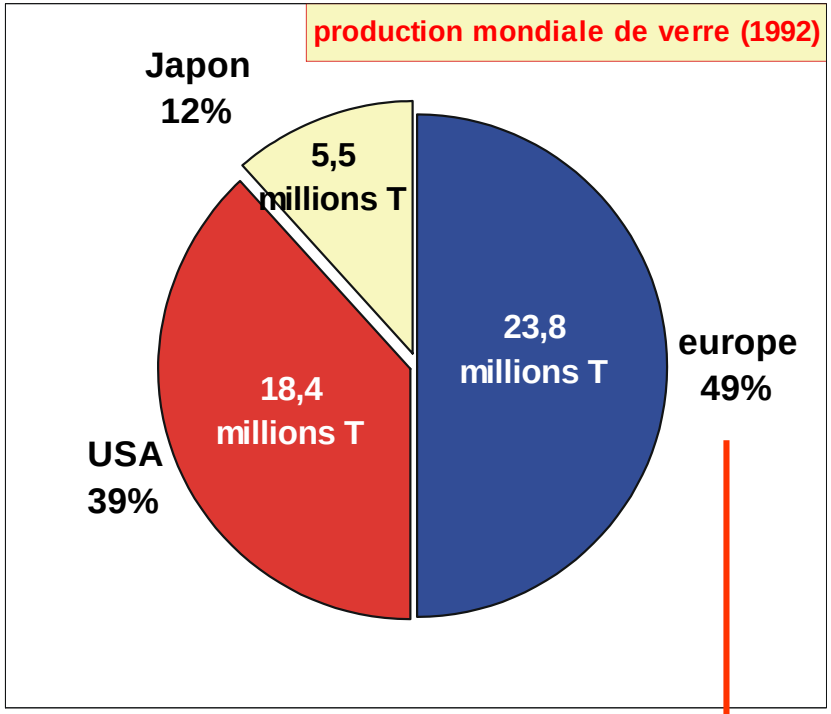
verre à la main
(cristal d'art)

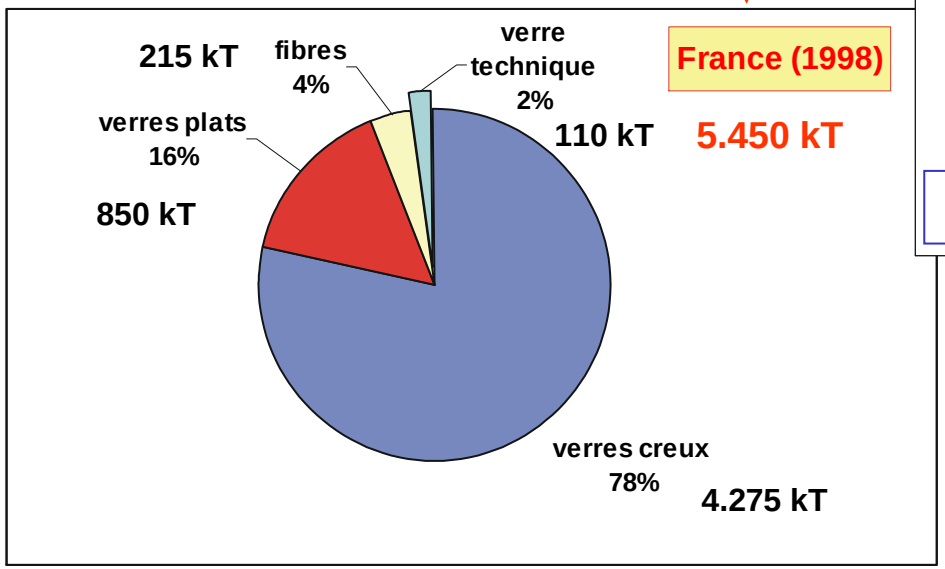
fibres de verre

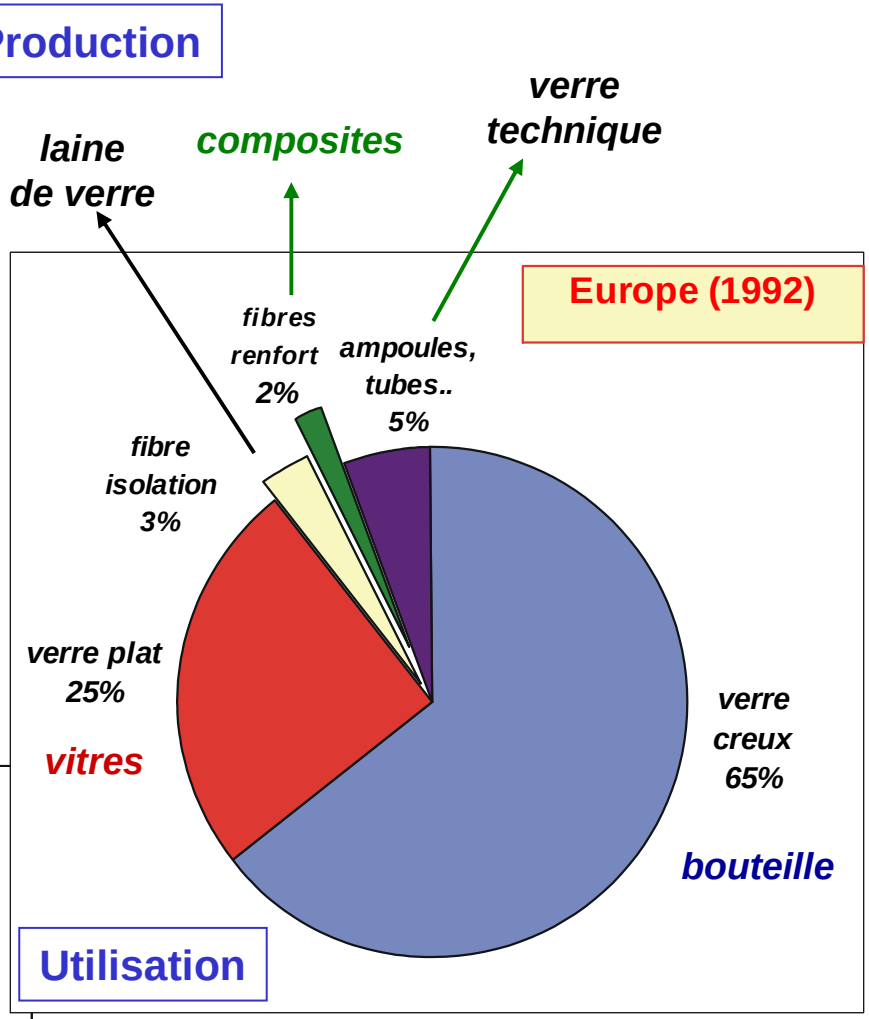
obtenues par centrifugation puis étirage par le bas par jets de gaz chauds

- **fibres textiles**
- **isolation thermique**
- **fibres optiques**

recuisson à 500°C pour éliminer les contraintes inte rnes (fragilité) puis soit :
- ***refroidissement lent***
- ***trempe (verre très résistant se brisant en petits éclats non coupants : verre de sécurité)***







1er producteur mondial : St Gobain
(120.000 personnes, CA 117 milliards de Frs)

Les céramiques

- les céramiques vitrifiées
- les céramiques techniques
- les céramiques naturelles

B, C, N, O, Si, Al...

- les céramiques vitrifiées

Silicates enrobées dans une phase vitreuse

Poterie, faïence, briques...

- vaisselle
- sanitaires
- tuiles
- briques...

Constituées d'argiles

Alumino-silicate hydraté $(Al_2(Si_2O_5)\ (OH)_4$

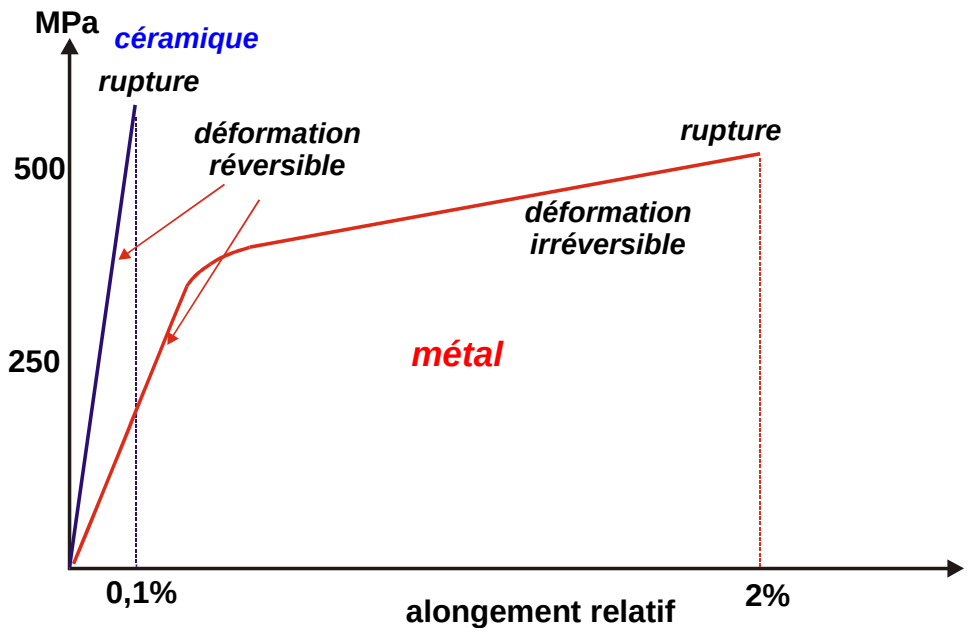
- l'argile est mélangée à de l'eau pour la rendre plastique
(l'eau s'infiltre entre les feuillets d'argile et la rend malléable)
- puis séchée pour la rendre plus dure et manipulable
- cuisson au four (1000 à 2000°C) :
formation d'une phase vitreuse (mullite SiO2+Al2O3)
qui lie les grains d'argiles

présence de micro fissures : on peut déposer en surface de la poudre de verre que l 'on fond vers 800°C : émaillage

les céramiques techniques

Très fort développement depuis un vingtaine d'années…

- **liaison covalente très forte**
- **très haute résistance mécanique élastiques**
  (mais faible ténacité et fragiles)
- **haute résistance à la température**
- **peu chères (sauf haut de gamme)**
- **abondantes...**



Applications :

- **matériaux durs (outils de coupe)**
- **bâtiment : sanitaires, carreaux**
- **réfractaires**
  - **moteur, turbines**
  - **revêtement d'engins spatiaux…**
- **inertie chimique (implants, porcelaine dentaire, alimentaire)**
- **stockage de déchets nucléaires :**
  - **$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ avec substitution de Th par U et Pu**
  - **ZrSiO4, monazite, apatite…**

très bonne résistance à la lixiviation

les différentes céramiques techniques

Oxydes

réfractaires et abrasifs : Al_2O_3, ZrO_2, MgO
céramique pour l'électronique : ferrite (MFe_2O_4)
céramiques pour le nucléaire : UO_2, PuO_2, ThO_2
céramiques pour l'optique : verres non silicatés, $LiNbO_3$, PbZT
membranes : zéolithes
biocéramiques : Al_2O_3

Nitures et oxynitrures

céramiques réfractaires : N_4Si_3 et les SIALON

Carbures

abrasifs : SiC, TiC, B_4C

Borures

réfractaires : TiB_2, ZrB_2

Composites céramiques :
matrice céramique avec fibres ou dispersion de céramiques, métaux ou polymères

vitrocéramiques :
dévitrification contrôlée de matériaux vitreux (LiO_2, SiO_2…)

Les céramiques thermomécaniques

réfractarité élevée (1400℃)
faible coefficient de dilatation thermique
très forte ténacité

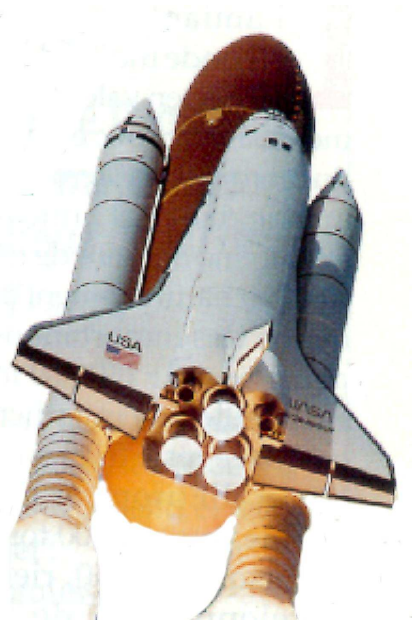
→ ***application dans les machines thermiques***

mais :
- ***fragile***
- ***faible déformation à rupture***
- ***faible résilience***

Points de fusion :
- **Al_2O_3 : 2050℃**
- **ZrO_2 : 2700℃**
- **MgO : 2800℃**
- **80%TaC-20%HfC : 4050℃**

La navette spatiale est recouverte de 33.000 tuiles de protection en fibre de silice recouverte de borosilicate ou de SiC

Les parois métalliques sont à 180℃ au lieu de 1200° C



fragilité des tuiles en céramique ➔ accident de la navette Columbia en 2003

Céramiques non-oxydes :

SiC et N4Si3 :
- **bonne tenue à 1400℃**
- **très faible coefficient de dilatation**
- ***se frittent mal***

SIALON (Al2O3- N4Si3) – SIMON (métal) :
- **température d'utilisation 1200℃**
- **charge à rupture 600MPa**
- **se frittent bien**

Céramiques oxydes :

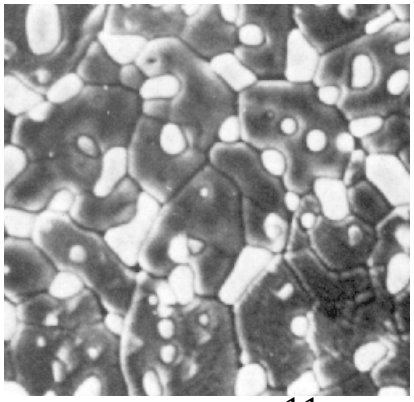
ZrO2 (zircone)
- **point de fusion 2680℃**
- **coefficient de dilatation comparable à celui des aciers**
- **faible conductivité thermique**

mais transformation allotropique tétragonale ⟶ monoclinique

⟶ **stabilisation par l'ajout d'éléments (Y, Ca, Mg…)(zircone SZ)**
plus de transformation mais perte de ténacité et faible limite à la rupture…

⟶ **stabilisation partielle (PSZ)**
excellente ténacité, charge à rupture 2000 MPa (mais T<1100℃)

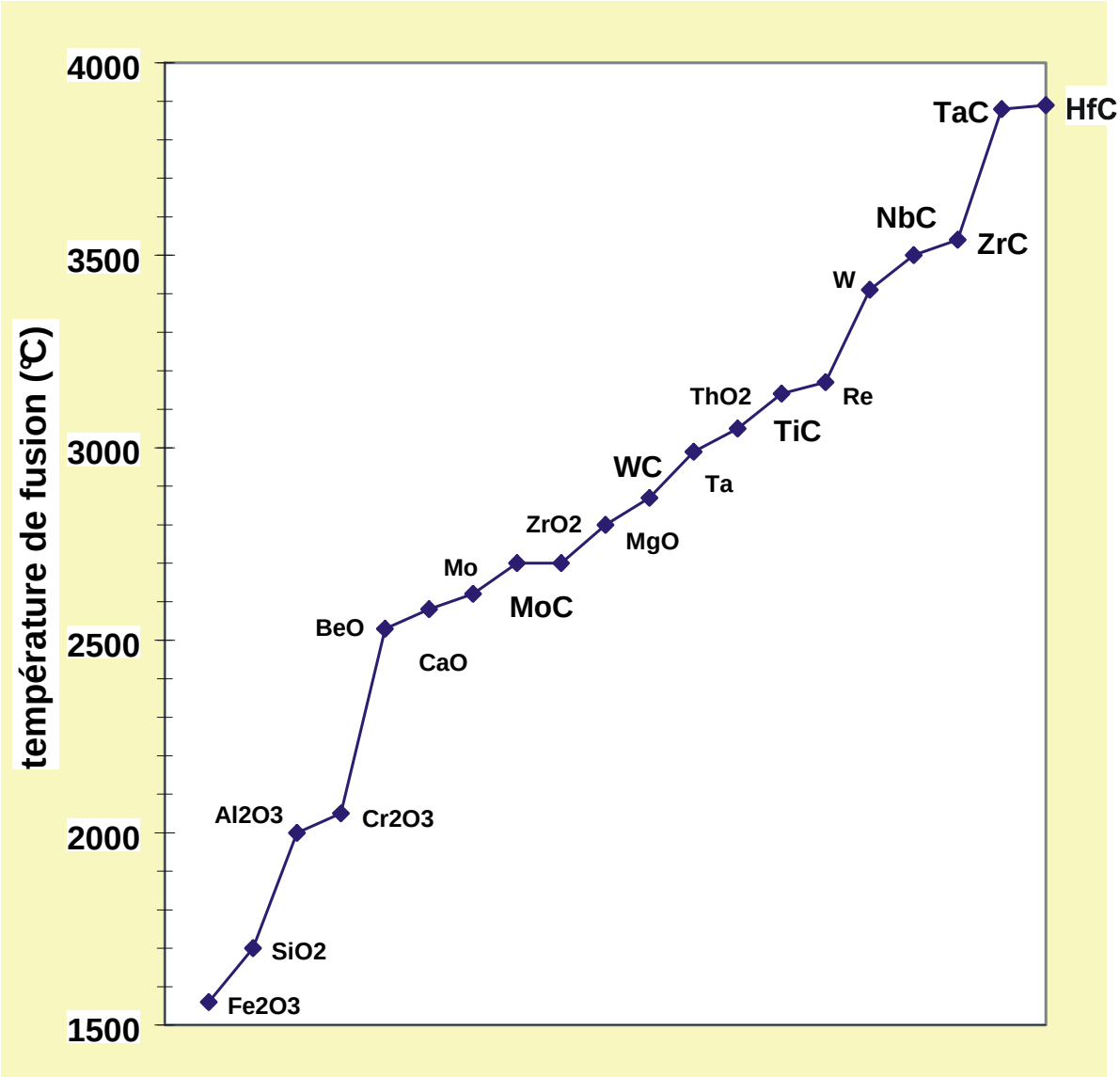
Composite matrice céramique + dispersoïdes ZrO2 (10%)



mullite (3Al2O3-2SiO2) renforcée par des inclusions de zircone

Température de fusion de quelques céramiques (oxydes et carbures)

comparaison avec celles de quelques métaux réfractaires



Les céramiques pour l'électronique

Composants passifs

-Thermistances CTN *(coefficient de température négatif)*

-la résistance électrique décroît avec la température

oxydes de métaux de transition (Mn, Co, Ni, Cu, Fe…)

applications :

- mesure et régulation de température
- compensation de dérives en température
- protection contre les surtensions…

-Thermistances CTP *(coefficient de température positif)*

-la résistance électrique croît avec la température

BaTiO3 dopé au Nb

mêmes applications mais dans des zones de températures plus réduites

-Varistances

- la résistance électrique décroît avec la tension

ZrO (Würtzite) dopé par Co, Mn, Bi, Sb, Ti, Cr, Ni… (<1%)

protection contre les surtensions

- Condensateurs céramiques

ferroélectrique BaTiO3

les céramiques naturelles

Roches, minéraux...

- calcaire ($CaCO_3$)
- grès (à base de SiO_2)
- granite (silicate d 'alumine)

Le plus ancien et le plus durable des matériaux de construction (pyramides, Parthénon…)

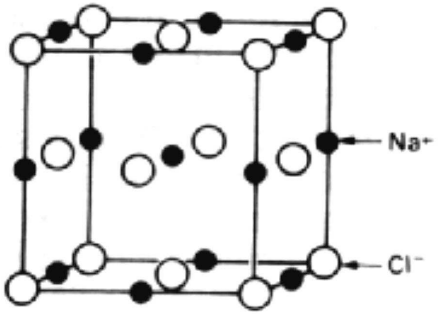
La glace ?

Peut être considérée comme une céramique naturelle… (brise-glace, igloo…)

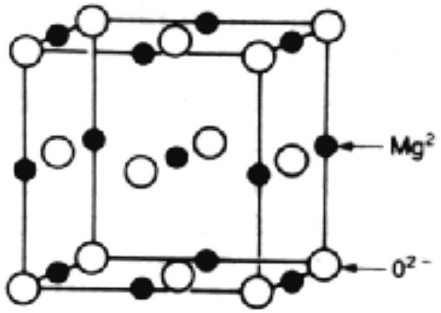
Structure des céramiques

- **Structure électronique : structure de bande d'isolants**
- **Structure cristallographique :**

- structures ioniques :

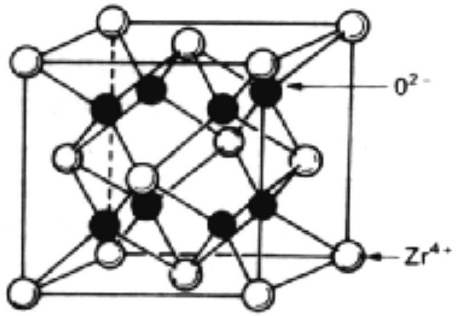


NaCl

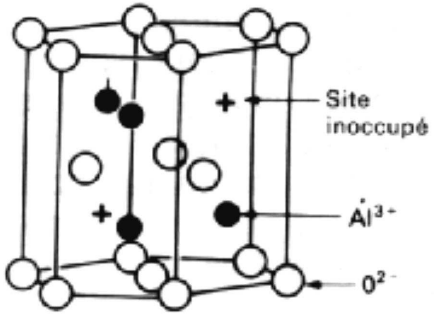


MgO

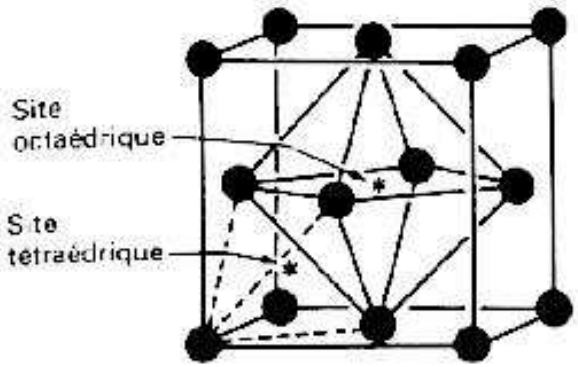
Empilements denses (HC ou CFC) d 'oxygène avec les ions métalliques dans les sites interstitiels (octa ou tétraédriques)



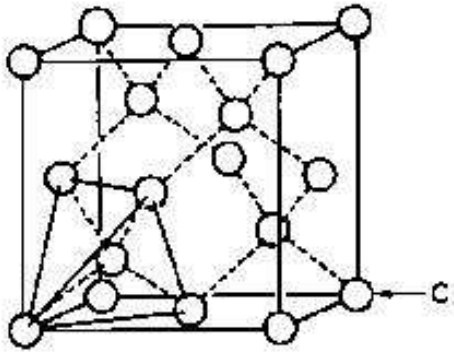
Zircone
ZrO2



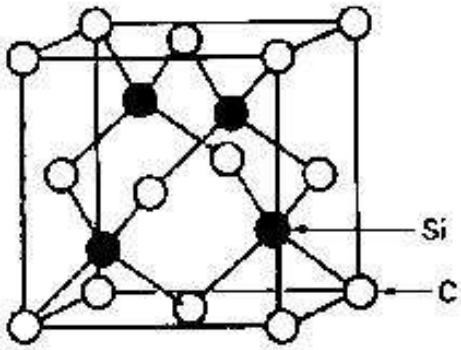
Al2O3



- structures covalentes :



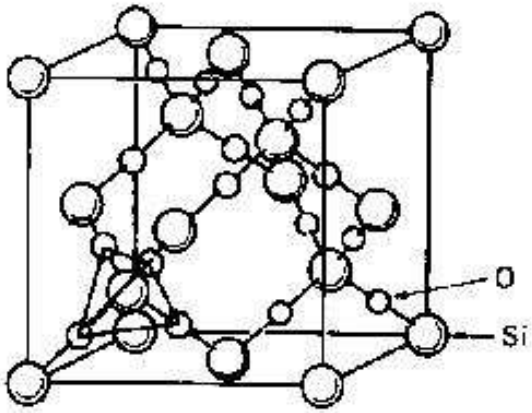
diamant

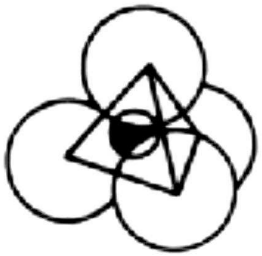


SiC

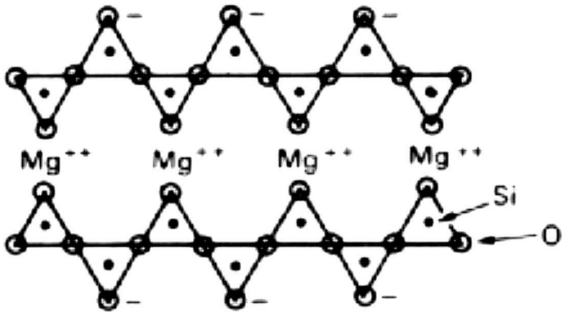
Structure extrêmement dure

SiO2





Monomère SiO_4



Silicates en chaînes (Enstatite, $MgSiO_3$)

structure cubique diamant avec un tétraèdre SiO4 sur chaque site du diamant

Elaboration des céramiques

1) <u>Obtention des poudres :</u>

obtenir des particules de 1µm de diamètre

- broyage
- précipitation à partir d'une solution
- évaporation
- évaporation sous vide

2) <u>Compactage et mise en forme (avec liant organique)</u>

3) <u>Chamottage</u> : élimination des liants (T>1000°C)

4) <u>Frittage</u> : cycle thermique pour densifier le matériau et réduire la porosité

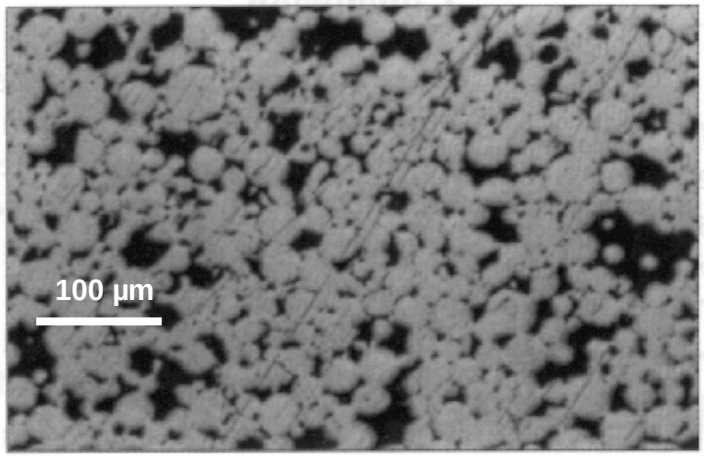
5) <u>Habillage, métallisation</u>…

Du fait de la structure en poudre fine (0,1 à 1 µm) ou ultra-fine (1 à 100 nm) chaque particule a peu d'atomes (1000 à 100.000) et les effets de surfaces auront une grande importance sur les propriétés mécaniques…
De même la porosité inévitable doit être réduite : au delà de 10% la céramique est inutilisable…

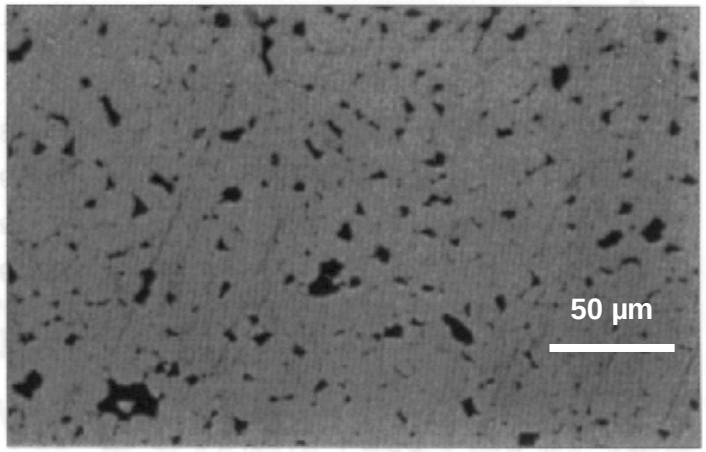
Porosité des céramiques

la densification est fonction de la pression, de la température et de la durée du palier

100 MPa
890℃
0,5 mn



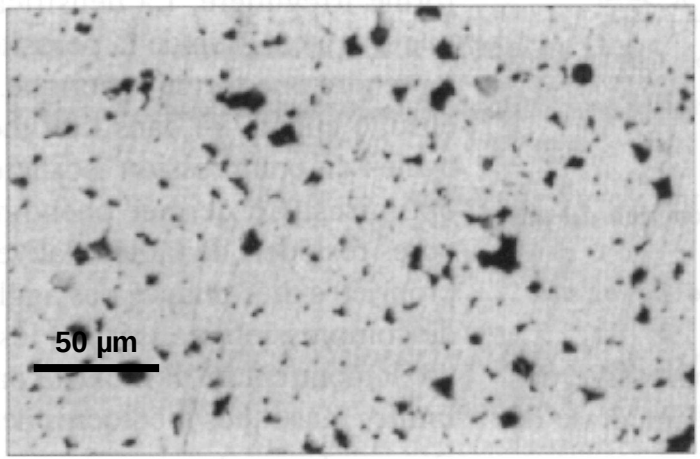
D = 0,87.



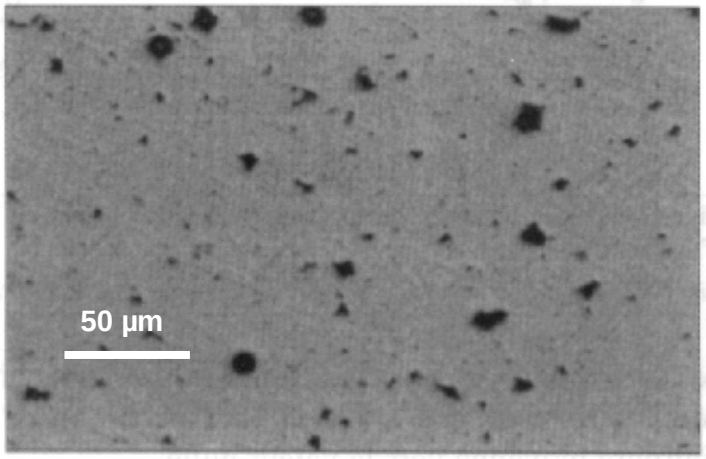
D = 0,92.

100 MPa
890℃
15 mn

100 MPa
890℃
30 mn



D = 0,95.



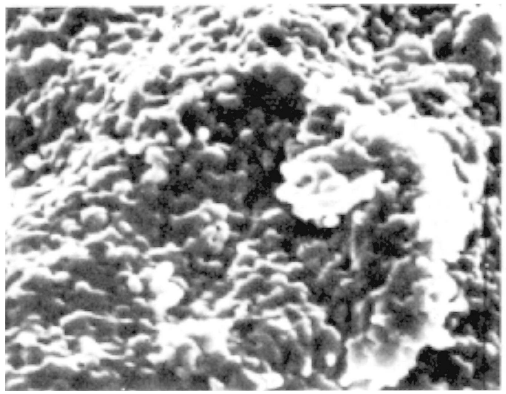
D = 0,97.

100 MPa
890℃
120 mn

150 MPa - 990℃ – 60mn ⟶ D=1

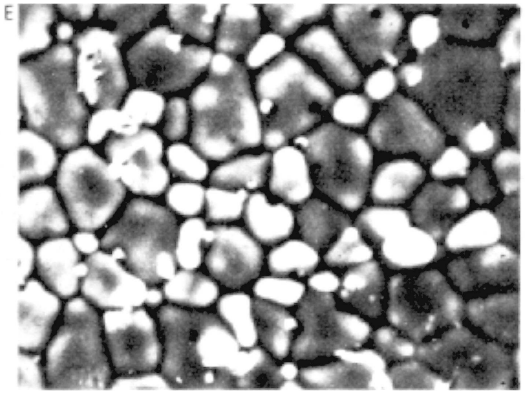
Frittage des céramiques :

frittage d'un oxyde de cérium (CeO2)



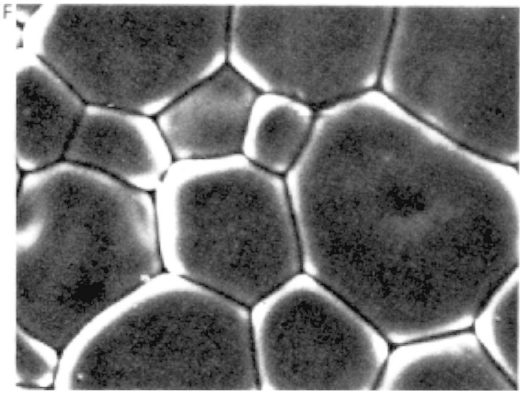
1 µm

poudre agglomérée, grains très fins



1 µm

bonne densification

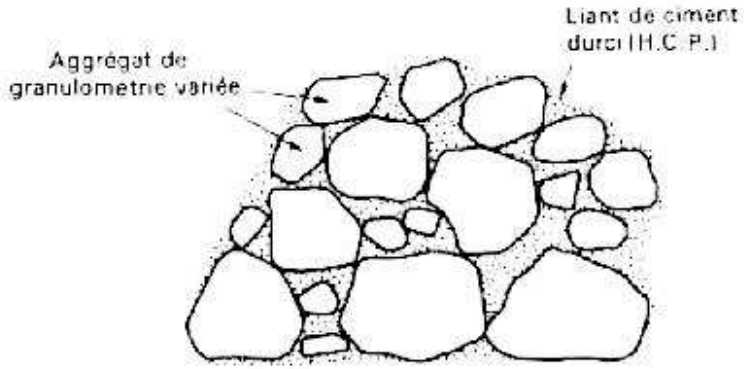


2,5 µm

densification terminée gros grains

temps

Les ciments et bétons



- **ciment : $CaO + SiO_2 + Al_2O_3$**
- **pâtes pures : ciment + eau**
- **mortiers : ciment + granulat fin (sable) + eau**
- **béton : ciment + granulat grossier (cailloux) + sable + eau(composite)**

connu dès l'antiquité : mortier de chaux mélangé à des cendres volcaniques (« pouzzolane)

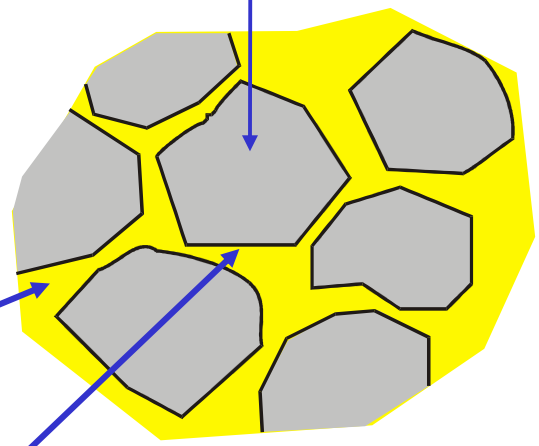
$$CaCO_3 \text{ (craie)} \xrightarrow{600°C} CaO \text{ (chaux)}$$

$$+ \text{ eau} + \text{cendres} \longrightarrow \text{mortier}$$

<u>nomenclature utilisée</u> :

- **C : CaO**
- **A : Al_2O_3**
- **S : SiO_2**
- **H : H_2O**

cendres : SiO_2 active en surface qui réagit avec la chaux pour former un gel (tobomorite) qui lie la chaux hydratée aux particules de pouzzolane



$$C + H \longrightarrow CH \text{ (chaux hydratée)}$$

$$3C + 2S + 3H \longrightarrow C_3S_2H_3$$

gel de tobomorite (en surface)

1824 : invention du Ciment Portland :

Mélange de $CaCO_3$ et d'argile $(SiO_2)_2$-Al_2O_3- H_2O chauffé à 1500℃ (Clinkérisation)

on obtient un mélange : $(CaO)_3Al_2O_3 + (CaO)_2SiO_2 + (CaO)_3SiO_2$

C3A + C2S + C3S

Mélangé à de l'eau il durcit par réaction chimique :

- prise hydraulique (4 h) :

$$(CaO)_3Al_2O_3 + 6H_2O \longrightarrow (CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6 + \text{chaleur}$$

C3A + 6H ⟶ C3AH6

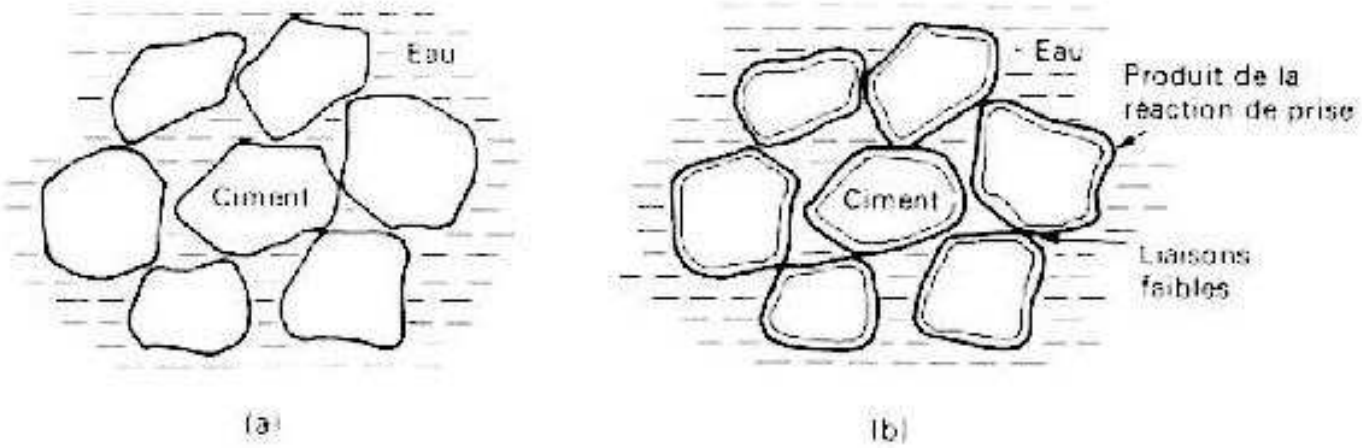
- durcissement hydraulique (10 à 100 jours)

$$2\,(CaO)_2SiO_2 + 4H_2O \longrightarrow (CaO)_3(SiO_2)_2(H_2O)_3 + CaOH_2O + \text{chaleur}$$

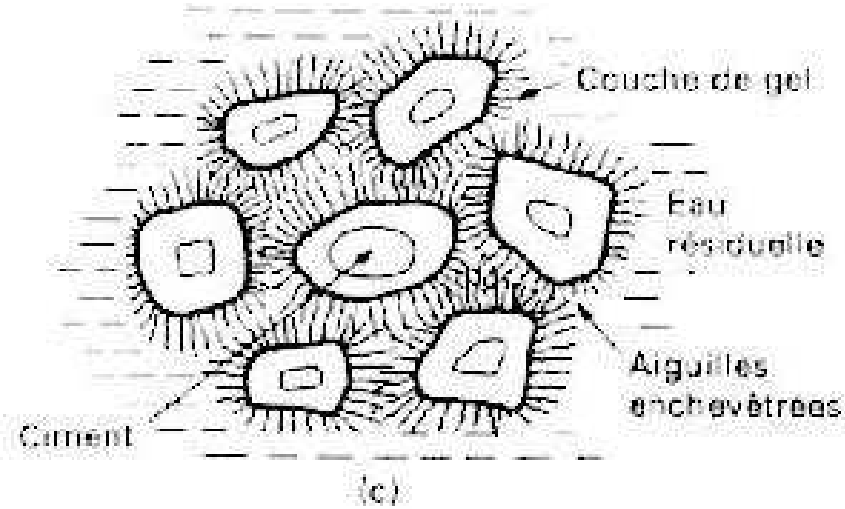
$$2\,(CaO)_3SiO_2 + 6H_2O \longrightarrow (CaO)_3(SiO_2)_2(H_2O)_3 + 3(CaOH_2O) + \text{chaleur}$$

(gel de tobomorite)

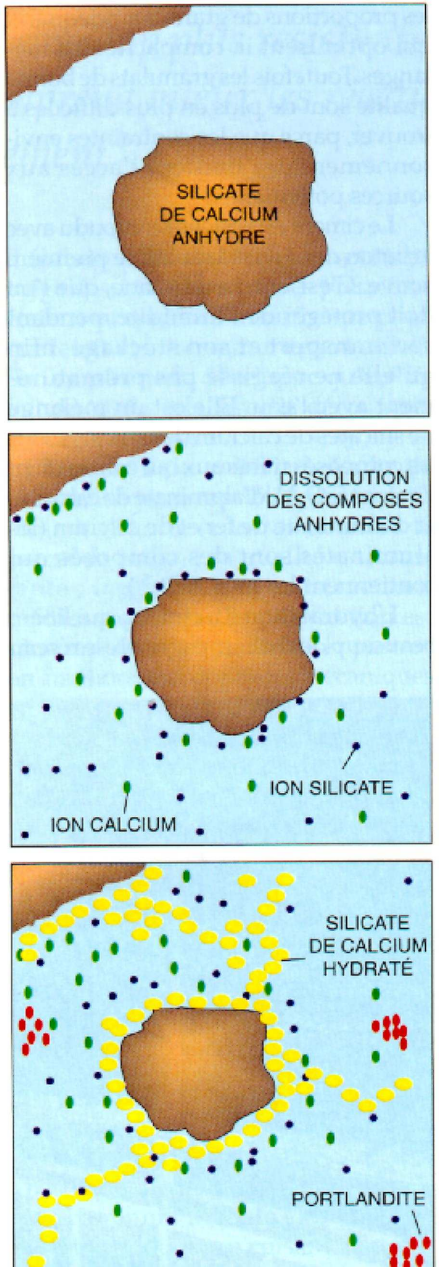
2 C2S + 4H ⟶ C3S2H3 + CH
2 C3S + 6H ⟶ C3S2H3 + 3CH



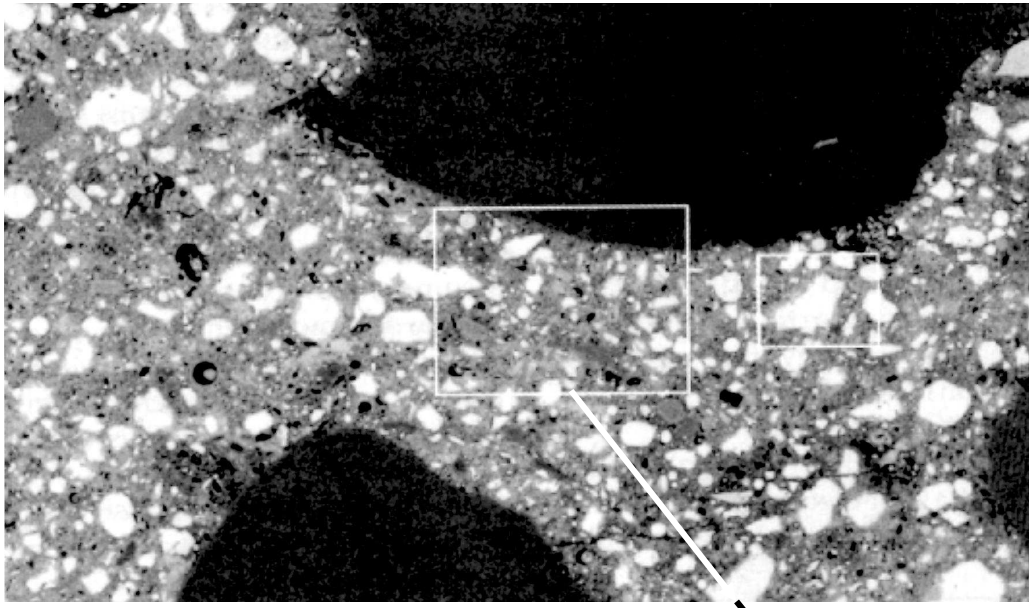
Prise hydraulique

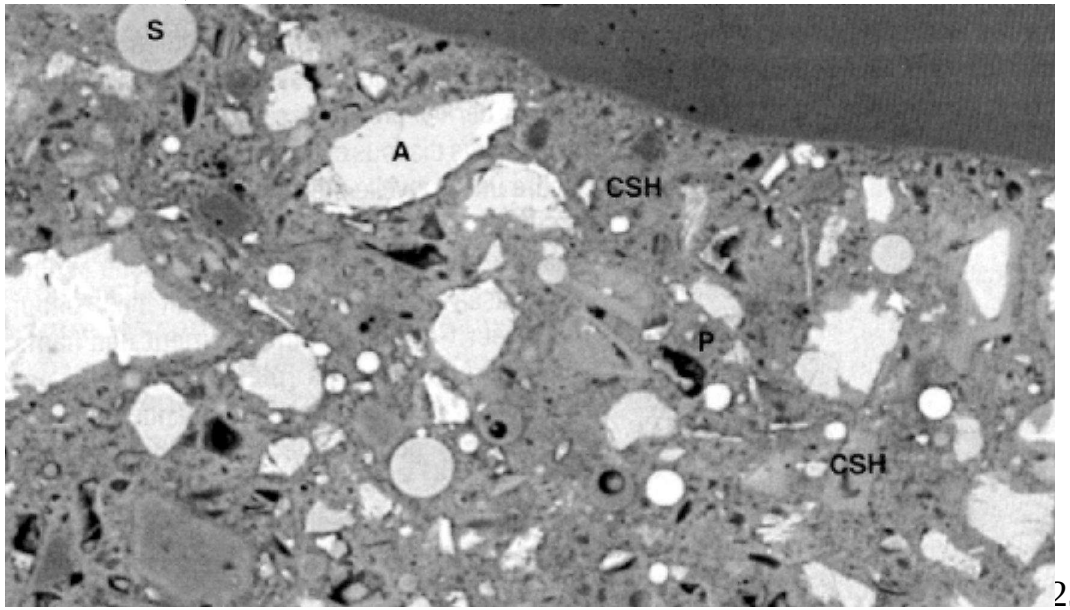


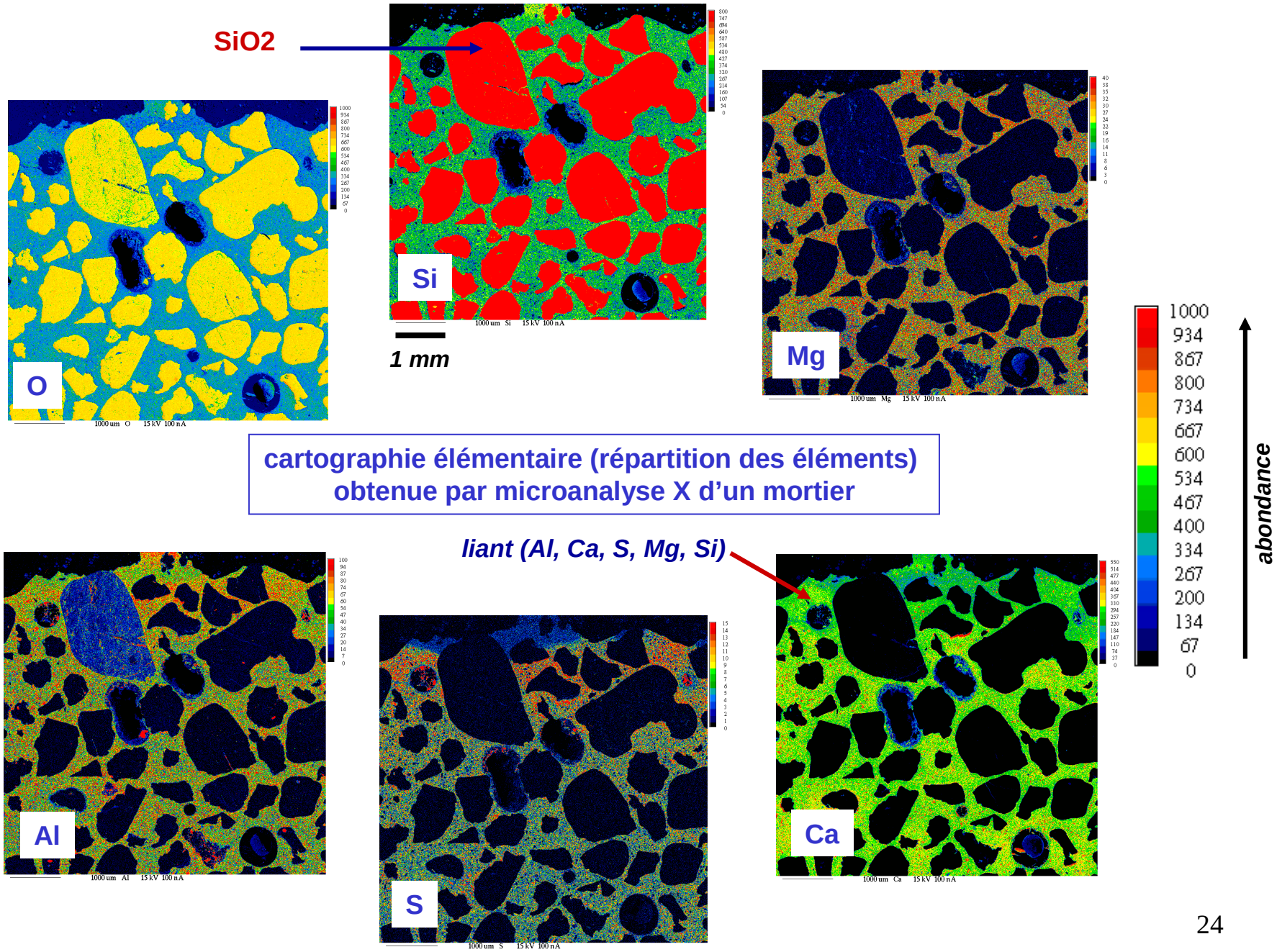
Durcissement hydraulique



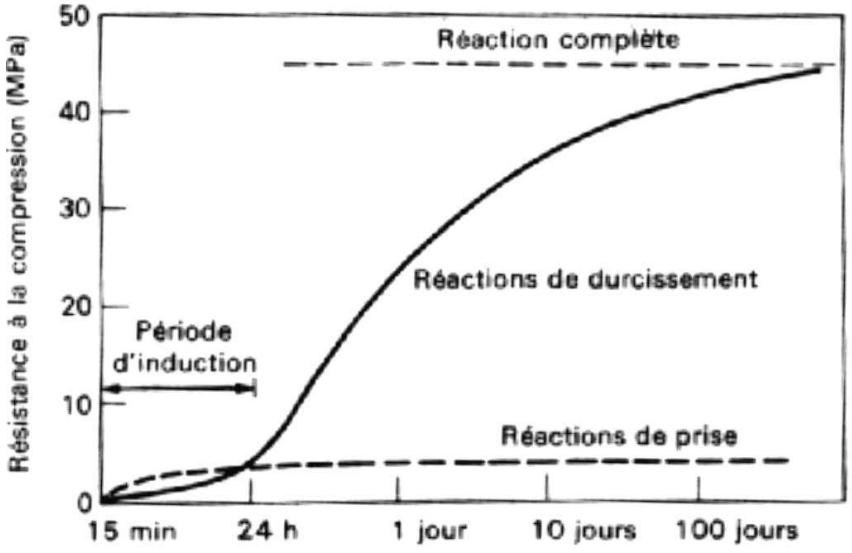
Le gel se forme dans la masse et non en surface des grains, d'où une plus grande résistance du Portland par rapport au ciment de pouzzolane



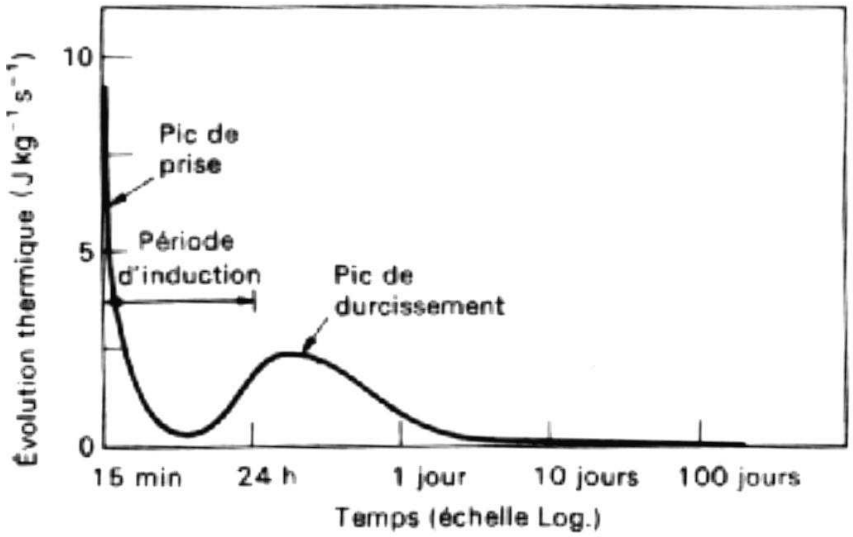

S
A
CSH
P
CSH



cartographie élémentaire (répartition des éléments) obtenue par microanalyse X d'un mortier



évolution lente des caractéristique du béton (>100 jours)



très fort dégagement de calorie
(réactions chimiques exothermiques)

Dans le cas de gros ouvrages (barrages) nécessite un refroidissement interne

Une fibre céramique à la une des médias… l'amiante*

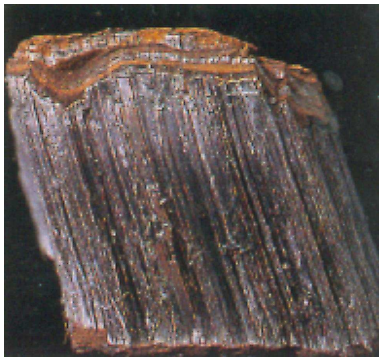
** du grec « amiantos » incorruptible*

L'amiante est une fibre de silicate

Il existe 6 variétés d'amiante :

- Chrysoline (serpentine)(silicate de magnésium hydraté)

98% de la production mondiale, sa structure cristalline a la forme du serpent d'où son nom fibre assez souple, elle est assez facilement détruite par l'organisme et offre moins de danger que les autres fibres.



Crocidolite (amphibole)(silicate de fer et de sodium)

amiante « bleu »

fibres solides et raides

Amosite (amphibole)(silicate de fer et de magnésium)

amiante « brun »

Il existe trois autres variétés d'amphiboles, mais sans applications pratiques :

anthophyllite, trémolite, actinolite

L'amiante (asbestos en anglais) est connue et utilisée depuis la plus haute antiquité

300 av JC : Théophraste mentionne l'amiante comme une substance incombustible…
1er siècle : utilisation de l'amiante pour des mouchoirs réutilisables (nettoyés par le feu) (appelée asbestinon par Pline l'ancien)

utilisée pour des mèches de lampe à huile, et des textiles (nappes, serviettes, linceuls facilement nettoyables par le feu)

19ème siècle : utilisation industrielle :
1820 : vêtement ignifugés pour les pompiers
1860 : introduction dans le bâtiment

20ème siècle : apogée de l'amiante, reconnue « bienfaitrice de l'humanité »

fibrociment, tuiles, canalisations etc…
durant la seconde guère mondiale utilisation pour pansements…

1931 : 1ère législation de réglementation (GB)
1960 : l'amiante est reconnue comme potentiellement dangereuse et l'usage des amphyboles est limité… jusqu'en 1991
1997 : interdiction totale de l'amiante en France…

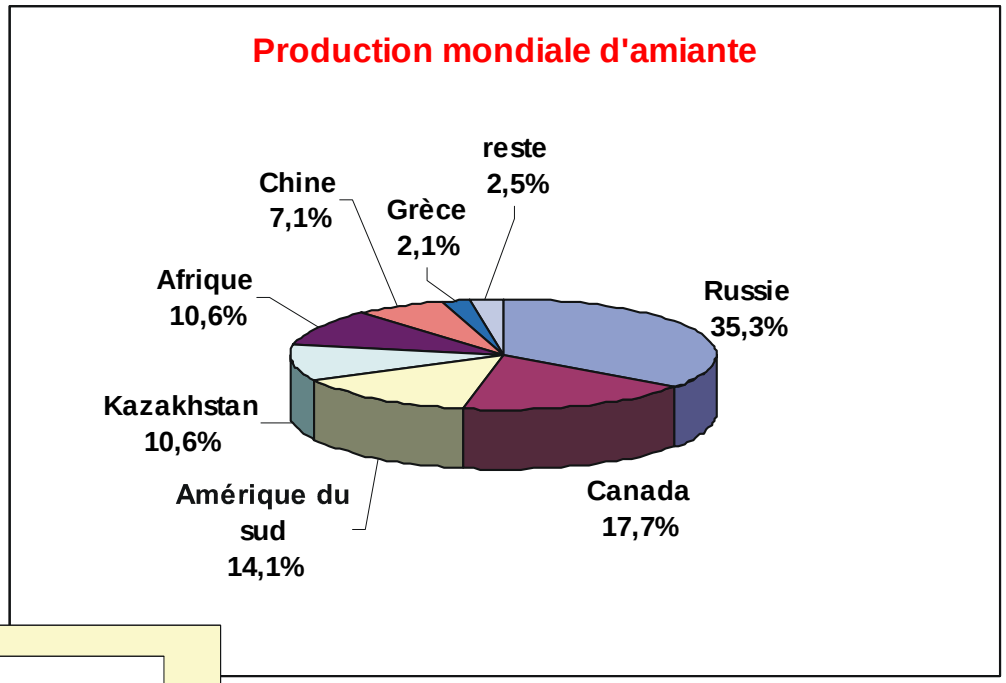
Dangers ou pas?
-95% des bâtiments publics en France ont une teneur très faible (<2 fibres/litre)
- 3% seulement dépassent les 25 fibres/litre (taux limite officiel : 600 fibres/litre)

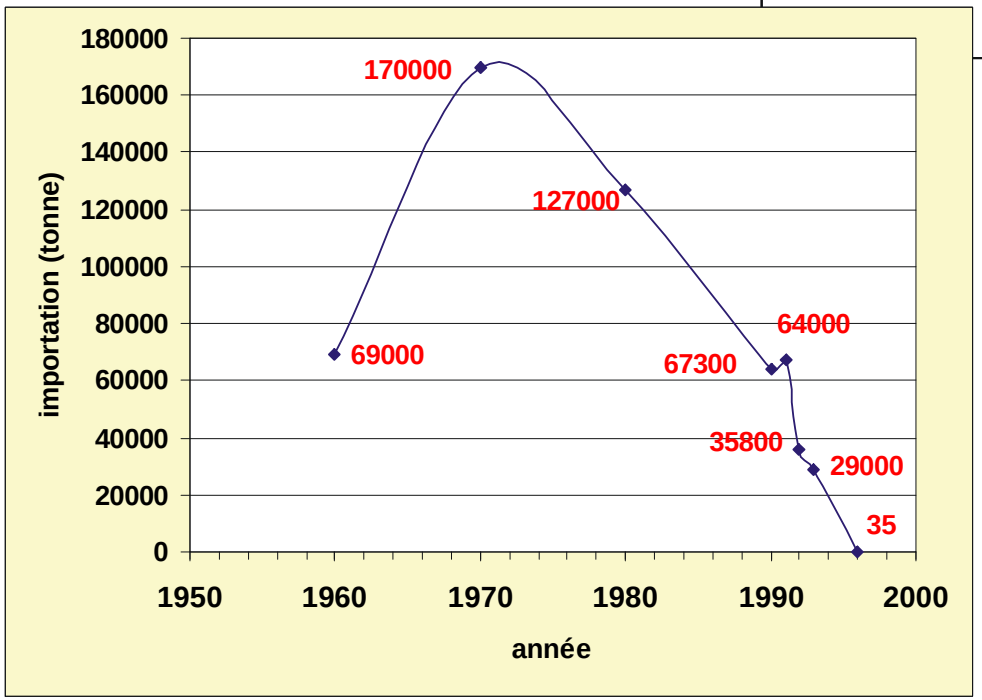
Excepté pour les travailleurs de l'amiante, le risque est infiniment plus faible que les risques dû au tabac, alcool…

Production mondiale :

2,83 millions de tonnes (1993)

- ***Russie : 1***
- ***Canada : 0,5***
- ***Kazakhstan : 0,3***
- ***Chine : 0,2***
- ***Amérique du sud : 0,4***
- ***Afrique : 0,3***
- ***Grèce : 0,06***

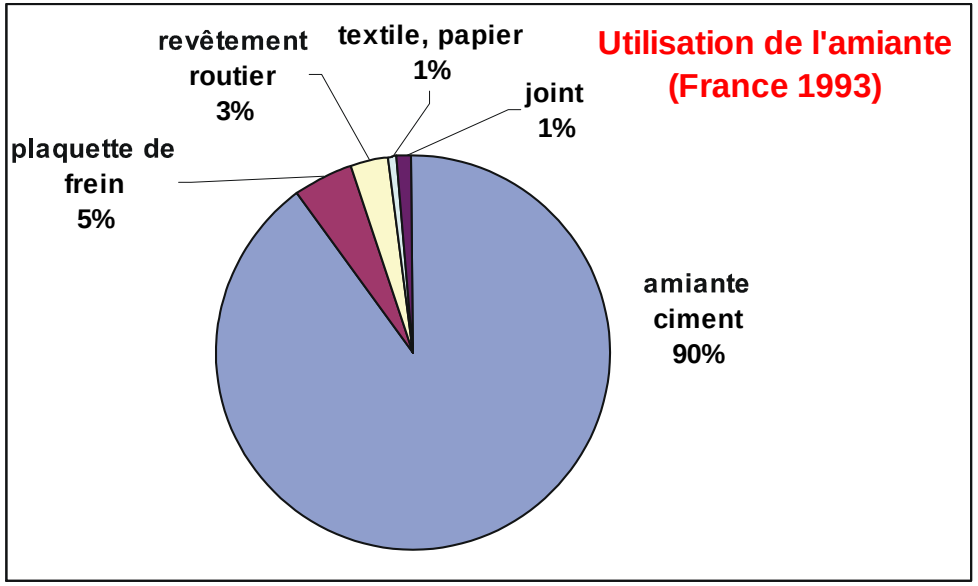




Importation d'amiante en France

Pourquoi l'amiante ?

matière minérale isolante (électricité et thermique)
imputrescible
très grande résistance mécanique et chimique
incombustible…



<u>Utilisation :</u>
- ***amiante-ciment (fibrociment)***
- ***textiles, papiers, cartons et feutres d'amiante***
- ***feuille et élastomères pour joints***
- ***garniture de frein (plaquettes)***

Mais :
fibres de très petites taille rigides pouvant entraîner des maladies pulmonaires graves :
asbestose (fibrose pulmonaire) pouvant conduire au cancer du poumon et de la plèvre (mésothéliome)

Norme actuelle d'empoussièrement *: 0,6 fibres/cm³ (France et Europe) 0,1 (USA)*
(fibres de moins de 3 µm de diamètre et de 5 µm de longueur)

En France l'usage des amphyboles est interdit depuis 1994 et sauf dérogations exceptionnelles depuis 1997 pour l'ensemble des fibres amiantées

Remplacer l'amiante ?

imputrescible, résistance au feu, bon isolant thermique et électrique, bonnes propriétés mécaniques (usure, traction, élasticité), passivité chimique, tissable…

difficile de trouver un matériau réunissant toutes ces propriétés simultanément…

solutions possibles

technologies alternatives

- **canalisation en fonte, PVC**
- **tôles ondulées galvanisées**
- **plaques Al…**

matériaux de substitution

non fibreux

- **vermiculite**
- **argiles**
- **mica**
- **mousses de silicate**
- **…**

fibreux

naturelles

- **minérales**
- **végétales (*coton*)**

artificielle

- **métalliques (*laine d'acier*)**
- **minérales (*fibres de verre, laine de roche, fibres de C*)**
- **organiques (*polymères*)**

TABLEAU 2 – FAMILLES D'UTILISATION DES MATÉRIAUX AMIANTÉS ET TECHNIQUES DE SUBSTITUTION

CLASSIFICATION DE L'AMIANTE	FAMILLES D'UTILISATION	TECHNIQUES / MATÉRIAUX DE SUBSTITUTION
I Amiante brut en vrac	bourres, flocages, isolants, protections thermiques et acoustiques	- laines minérales (verre, roche, laitier) et fibres céramiques (jamais dans les flocages) - enduits, coquilles en plâtre chargé de vermiculite, mica... - panneaux, coquilles de silicates divers - cellulose
II Amiante dans des poudres, des produits minéraux (sauf amiante-ciment)	enduits, enduits de façade, enduits-plâtre de protection incendie, mortiers colle, mortiers de protection incendie, mortiers réfractaires, poudres à mouler	divers produits minéraux non fibreux : carbonates, silicates, perlite, vermiculite, mica...
III Amiante dans des liquides ou des pâtes	colles, enduits, mastics, mousses, pâte à joint, peintures	- charges silico-calcaires, argiles - cellulose - mica
IV Amiante en feuilles ou en plaques	- cloisons, faux-plafonds, feuilles, feutres, filtres, papiers - cartons, coquilles, panneaux, plaques	- FMA (panneaux, matelas) - Mousses d'argiles et de silicates, vermiculite agglomérée - Matériaux cités ci-dessus et FCR
V Amiante tissé ou tressé	bandes, bourrelets, cordons, couvertures, matelas, presse-étoupes, rideaux, rubans, tissus, tresses, vêtements anti-feu	- PE, PP, PA, PTFE (pour les basses températures) - fibres de carbone, d'aramides et d'acier - fibres de verre - fibres de roche - FCR
VI Amiante dans une résine ou une matière plastique	- embrayages, freins, isolateurs électriques, joints - matières plastiques - revêtements muraux, revêtements de sols en dalles ou en rouleaux	- FMA, aramides, fibres de carbone, PTFE, acier, cuivre, matériaux non fibreux - idem II ou III - technologies alternatives
VII Amiante-ciment	bacs, bardages, canalisations, cloisons , éléments de toiture, gaines, plaques, plaques de toitures, tablettes, tuyaux, vêtures	- fibres de cellulose, PP, polyvinylalcool - aramides - fibres de verre rarement - parfois coton, sisal, jute dans certains pays
VIII Amiante dans des produits noirs	bardeaux bitumeux, bitumes, colles bitumeuses, enduits de protection anticorrosion, enduits de protection d'étanchéité, étanchéités de toiture, mastics , revêtements routiers	- charges silico-calcaires - fibres et laines de verre et roche sauf dans les revêtements routiers

FMA : fibres minérales artificielles ; PE : fibres de polyéthylène ; PP : fibres de polypropylène ; PA : fibres de polyamide ; PTFE : fibres de polytétrafluoroéthylène ; FCR : fibres céramiques réfractaires.

Certains de ces produits de substitution ne sont exempts de danger et sont concernés également par des normes strictes …

Produit de substitution	Valeurs moyennes d'exposition sur 8 heures (VME)	Etiquetage/Classification
Fibres ou laines de verre, de roche et de laitier	1 fibre/cm³	Cancérogène catégorie 3 (UE), R40- R38
Fibres de verre	1 fibre/cm³	
Fibres céramiques réfractaires	0,6 fibre/cm³	Cancérogène catégorie 2 (UE), R49 – R38
Fibres d'aramides	1 fibre/cm³	
Fibres végétales	0,5 fibre/cm³ (fraction thoracique)	
Fibres de cellulose et Poussières	10 mg/ m³ (fraction inhalable) 5 mg/ m³ (fraction alvéolaire)	

Mais l'amiante (sous sa forme la moins dangereuse la chrysolite) reste un matériau essentiel qui n'a pas d'équivalent ni de produits de remplacement pour certaines applications :

- **les réservoirs de la navette spatiale contiennent des caoutchouc imprégnés d'amiante**
- **les cellules d'électrolyse qui fournissent l'oxygène des sous-marins par dissociation de l'eau de mer utilisent des tissus d'amiante**
- **la fabrication de l'eau de Javel, de détergents etc..utilisent l'amiante**
- **la purification de l'eau …**

Aucune solution satisfaisant n'a été trouvée à ce jour pour remplacer totalement l'amiante !

Les matériaux polymères

http://www.psrc.usm.edu/french/index.htm

Longues chaînes de carbone et d 'hydrogène (liaison covalente)(plus quelques autres éléments) reliées par des liaisons Van der Waals, hydrogène ou des ponts covalents

Très grande variété de polymères présentant une diversité dans les propriétés mécaniques, électriques, thermiques….

polymères synthétiques

thermoplastiques

ramollissent
au chauffage

thermodurcissables

ne se ramollissent pas
ne fondent pas
se décomposent à la chaleur

élastomères

entre les deux…

polymères naturels

la cellulose, la lignine, les protéines
(le bois, les os, les cartilages,
le cuir, les feuilles etc…)

polymères semi-synthétiques

à partir d'une substance naturelle
traitée chimiquement avec ou sans
plastifiant

La plupart sont fabriqués à partir du pétrole

- généralement de bons isolants électriques
- faibles module élastique et limite d'élasticité (diminuant avec la température)
- bonne résilience
- bonne résistance à l'usure
- bonne tenue à la corrosion
- légers et facile à mettre en œuvre
- mauvaise tenue en température

quelques dates...

1869 Celluloïd

1884 fibre nitrocellulose

1900 galalithe

1909 Bakelite

1915 Cellophane

1927 Plexiglass (PMMA)

1930 Polystyrène

1931 Polyvinyle

1941 Nylon, Silicone

1943 Teflon

1946 Rilsan

1947 Araldite

1955 Polyéthylène

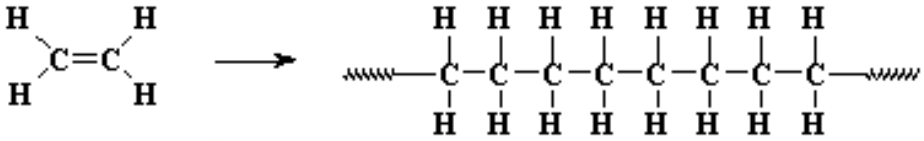
1957 Polypropylène, polycarbonate

1970 Polyimide

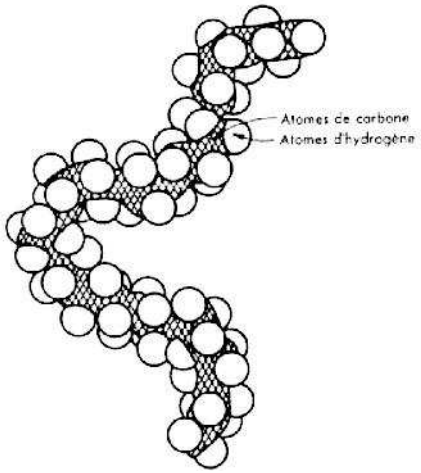
Structure des polymères

macromolécule constituée par un enchaînement de motifs (100 à 1000) (monomère) ayant la même structure (« polymérisation »)

éthylène → **polyéthylène**



polymérisation



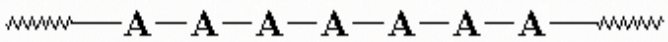
Molécule de polyéthylène

soudure de monomères sans perte de matière par ouverture d'une double liaison

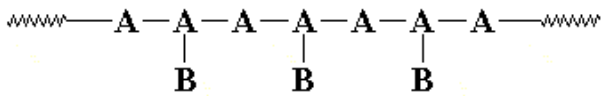
$$CH_2 == CH_2 \longrightarrow -- CH_2 - CH_2 --$$

3 phases :

- **phase d'activation (lente) : ouverture des liaisons et formation de radicaux libres**
  elle peut être activée par la température et un catalyseur
- **phase de propagation, extrêmement rapide (de 0,001 à 0,01 seconde)**
- **phase d'interruption qui arrête la réaction**



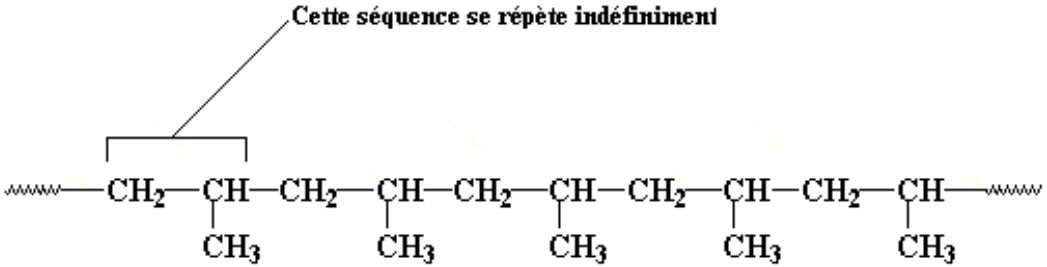
polymère linéaire fait d'atomes de"A"



La chaîne principale est faite d'atomes de "A"

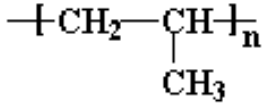
(de quelques centaines à quelques milliers d'atomes)

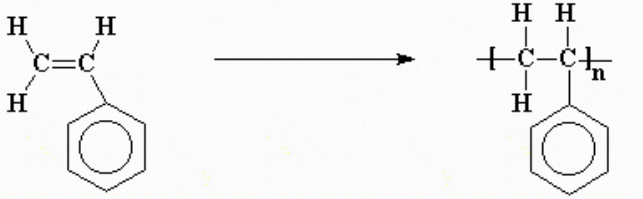
Les atomes de "B" sont des groupes secondaires ***(quelques atomes)***



Polypropylène

écriture simplifiée :





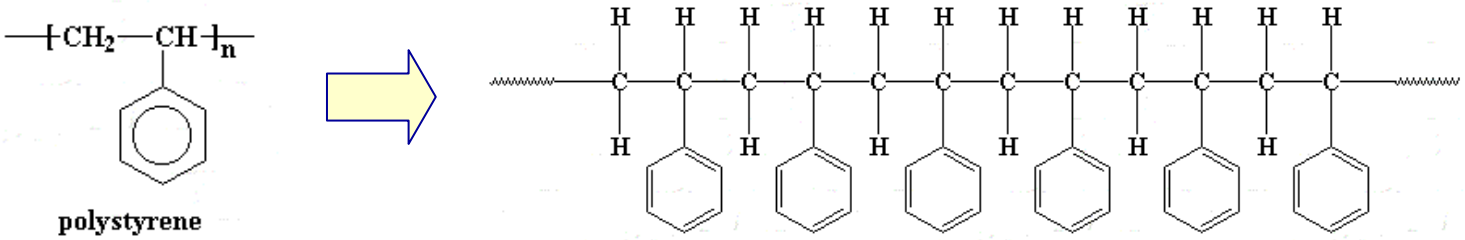
monomère styrène

Polystyrène

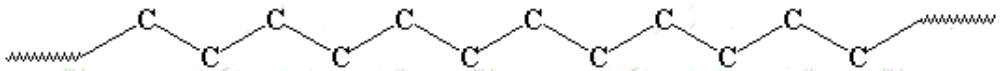
chlorure de vinyle

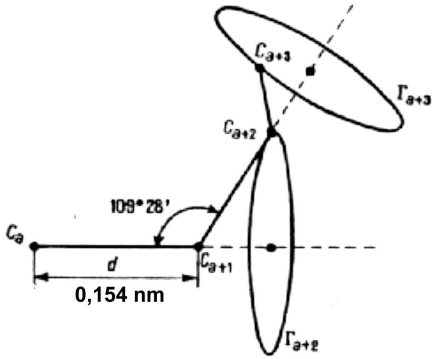
polychlorure de vinyle

structure spatiale des polymères (« tacticité »)

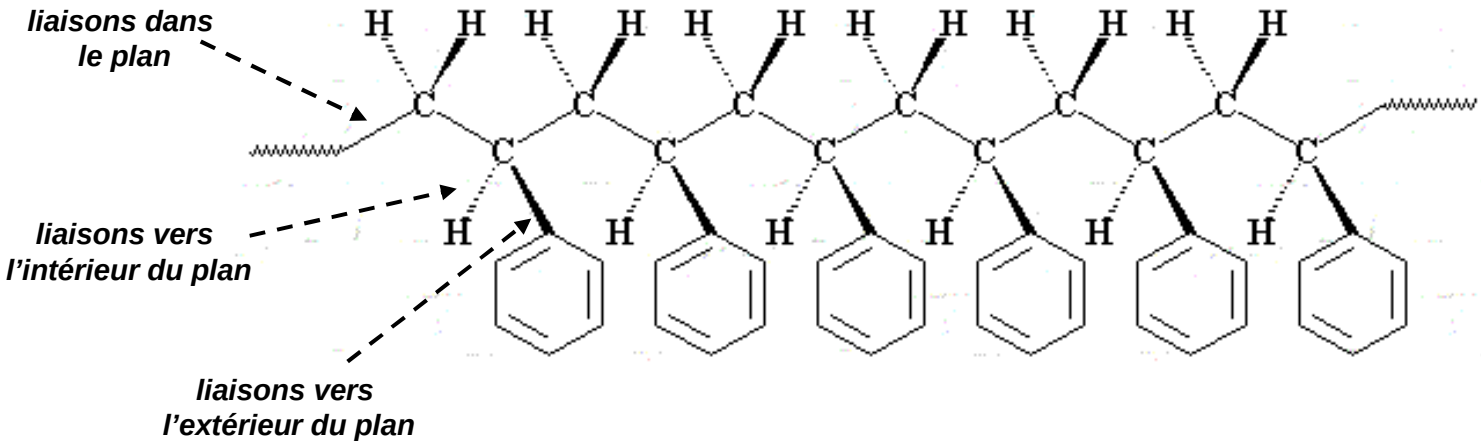


en réalité les atomes de carbone ne forment pas une ligne droit

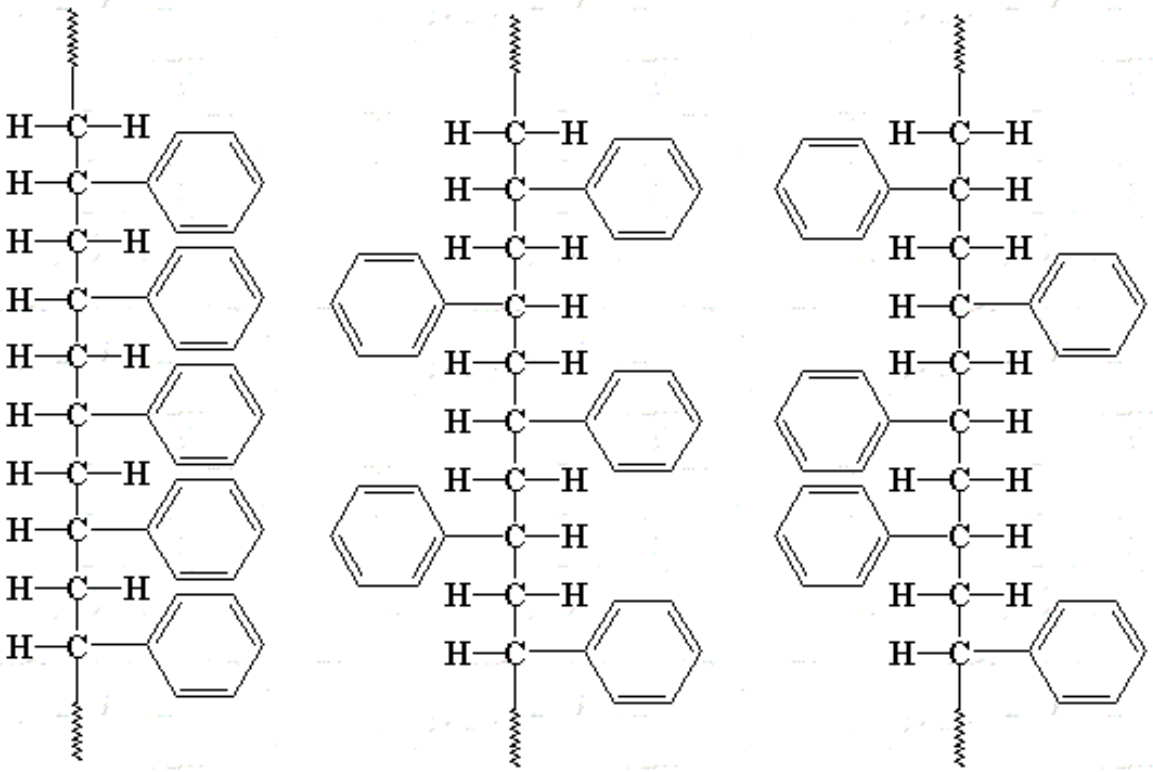




et les groupes secondaires se répartissent dans l'espace…



les groupes phényls ne sont pas forcément du même côté de la molécule (« isotactique »); ils peuvent se répartir symétriquement de part et d'autre (« syndiotactique ») ou de façon aléatoire (« atactique »).
cette disposition peut influencer fortement le comportement du polymère



isotactique syndiotactique atactique

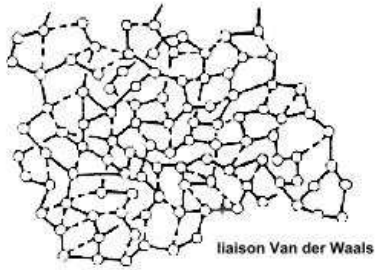
pas de compactage possible

formation de fibres ou de cristaux

polypropylène atactique : mou, collant, inutilisable
polypropylène isotactique : cristalisable (fibres pour moquette)

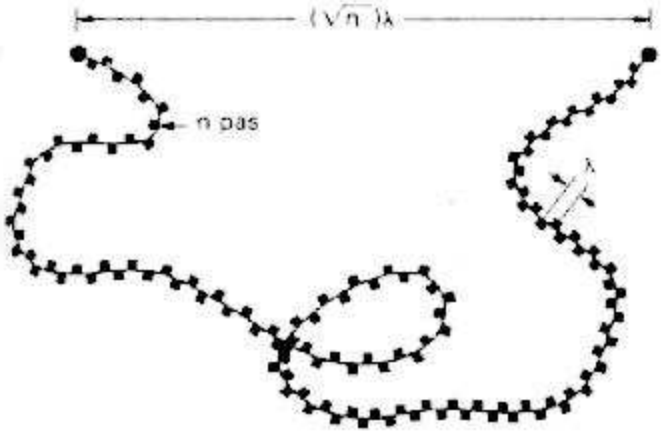
Les atomes d'une chaîne sont reliées par des liaisons covalentes
Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons faibles (van der Waals, hydrogène)

De plus les chaînes sont enchevêtrées, ce qui leur donne une grande cohésion



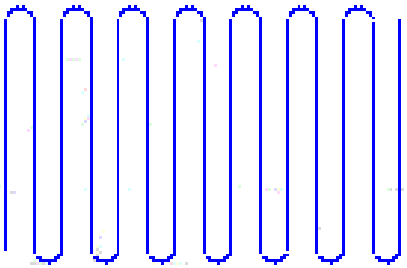
La chaîne s'enroule sur elle-même la distance moyenne entre les extrémités de la chaîne est de l 'ordre de :

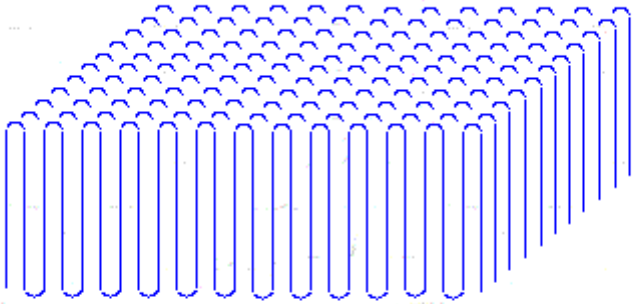
$$\sqrt{n}\ \lambda$$



1) polymères amorphes et cristallisés

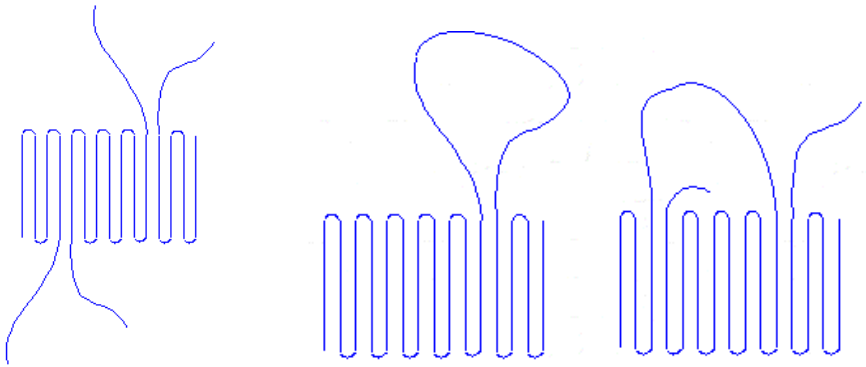
La plupart des polymères ne s'allongent pas complètement comme ceci. →
Ils se replient sur eux-même après s'être allongés sur une courte distance, comme ceci.

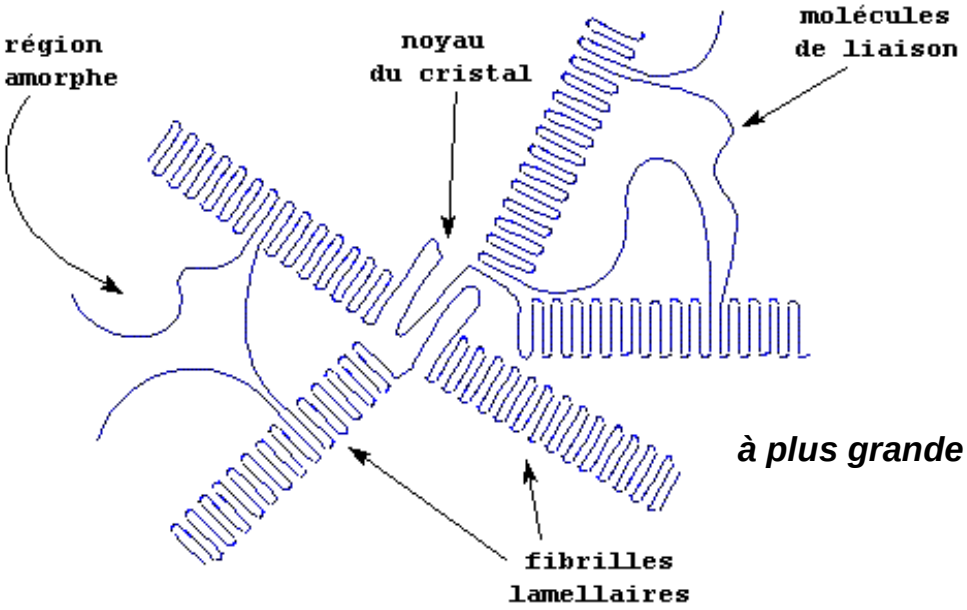




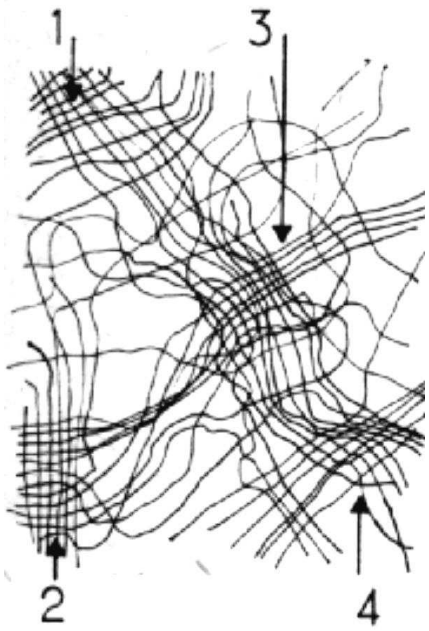
Les chaînes peuvent se replier et elles peuvent s'empiler. Une pile de chaînes repliées sur elles-mêmes s'appelle une *lamelle*.

Parfois une chaîne de polymère est indécise, une partie dans la lamelle cristalline, et l'autre partie hors de la lamelle dans la région amorphe





à plus grande échelle…

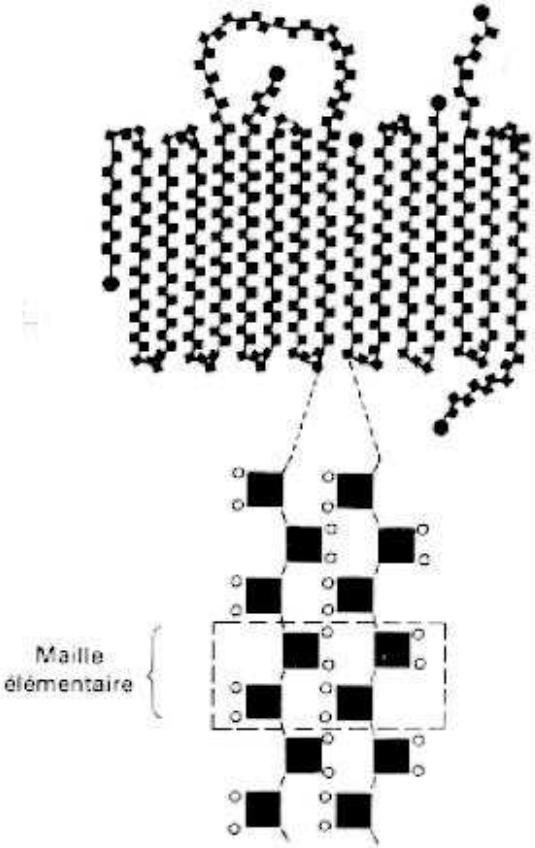


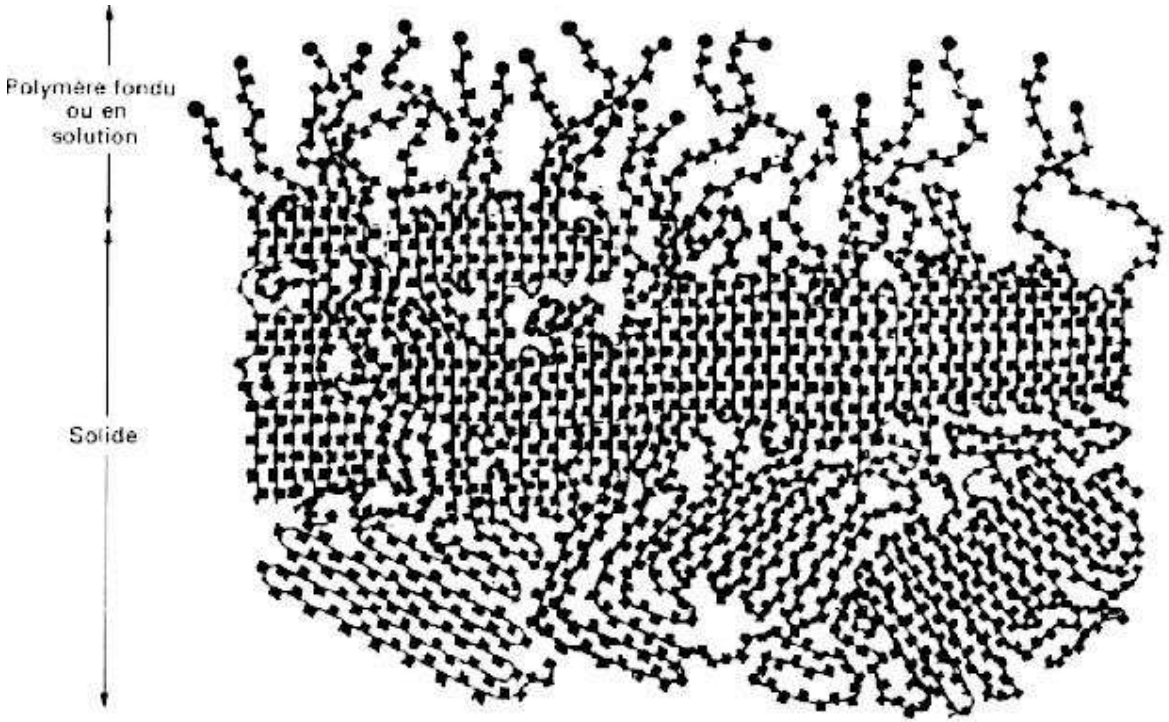
1-2-3-4 : zone cristallisées

mélange de zones amorphes et de régions cristallisées

cristallisation : plus résistant mais aussi plus fragile
zone amorphe : meilleure ténacité

Polymère cristallisé ⇨ **« structure cristalline » (pouvant donner un diagramme de diffraction)**



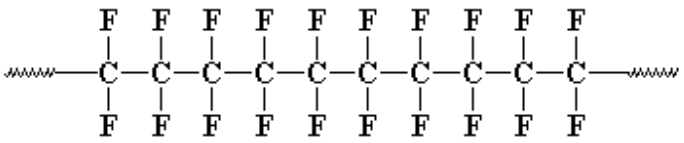


La structure est similaire à celle d 'un tissu (mal tissé)

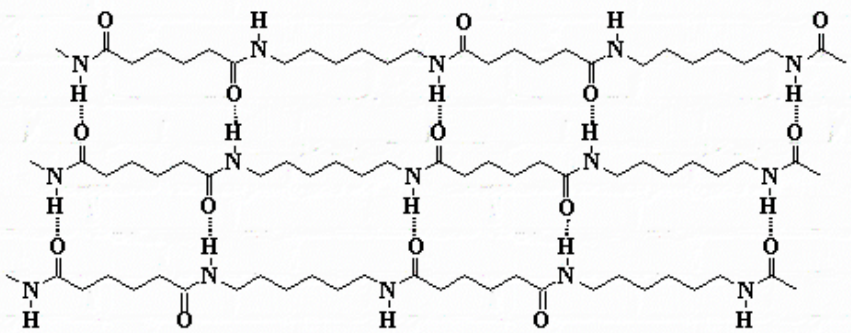
Structure d 'un polymère hautement cristallisé (polyéthylène de haute densité)
En haut le polymère a fondu et ses chaînes se sont déployées

polymères très cristallins

- polypropylène
- polystyrène syndiotactique
- nylon
- kevlar et nomex
- polycétones
- polytétrafluoroéthylène (Teflon)



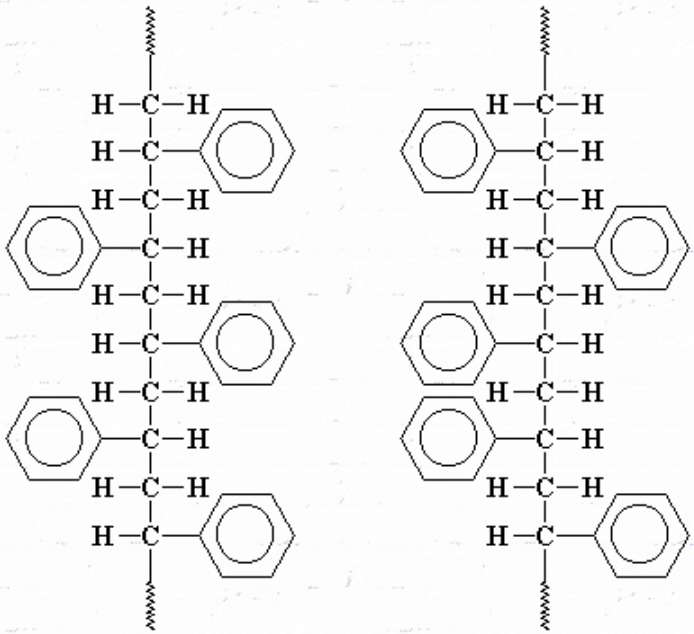
Si le polymère présente une structure ordonnée, il cristallisera s'il est désordonné, il restera amorphe…



Dans le nylon 6,6, les oxygènes carbonyles et les hydrogènes des amides forment des liaisons hydrogène. Cela permet aux chaînes de s'aligner de façon régulière, et par conséquent de former des fibres.

polymères amorphes

- polyméthacrylate de méthyle
- polychlorure de vinyl
- polystyrène atactique
- polycarbonate
- polyisoprène
- polybutadiène

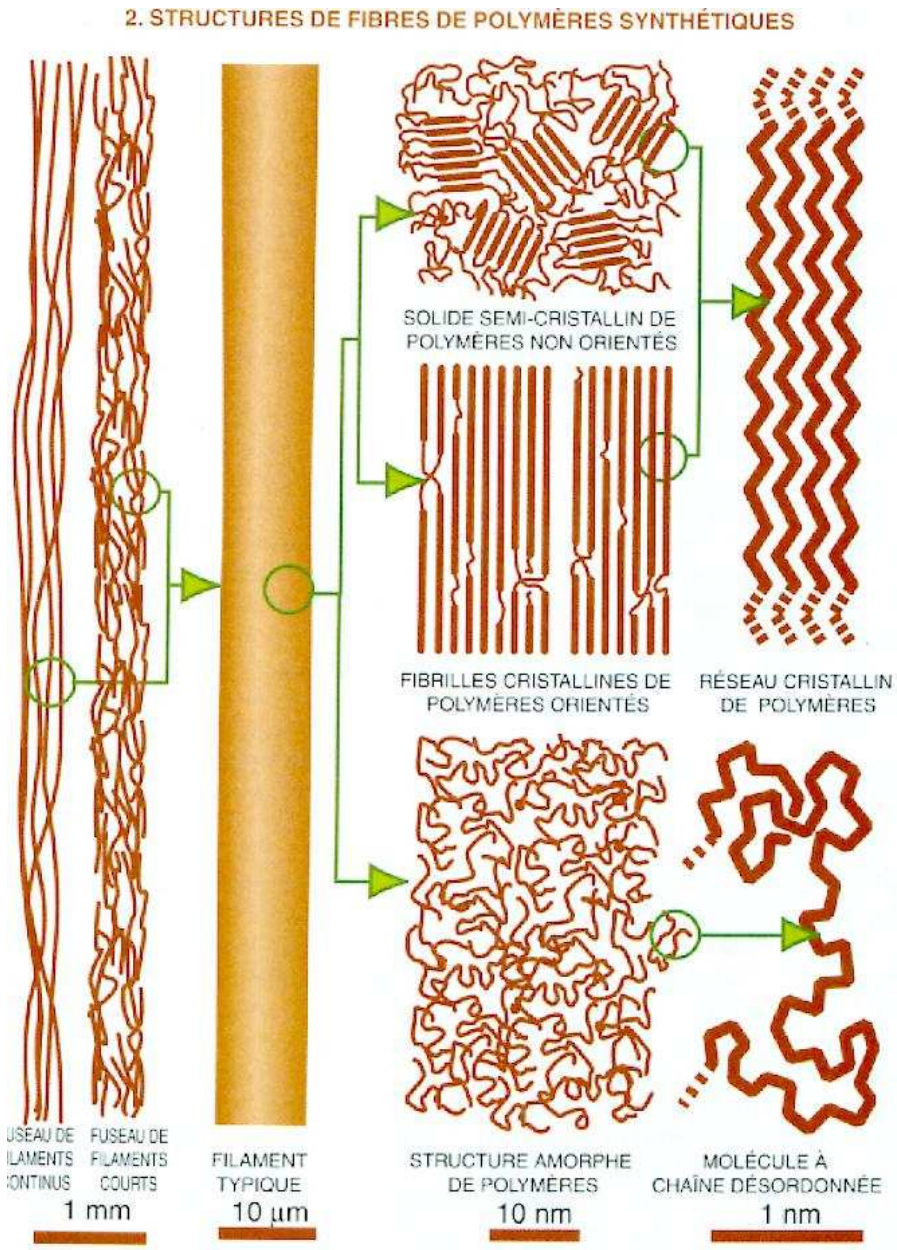


polystyrène syndiotactique

polystyrène atcatique

Le polystyrène syndiotactique a une structure régulière, donc il peut se mettre sous forme cristalline. Le polystyrène atactique, irrégulier, ne peut pas.

Structure d'un matériau polymère à différentes échelles



2) température de transition vitreuse

- liaison forte covalente entre les atomes de la molécule
- liaison faible (Van der Waals) entre les molécules

3 températures de transition :

température de transition vitreuse
(rupture des liaisons faibles)

température de dégradation
(rupture des liaisons fortes)

polymères amorphes

destruction

T_g — T_F — **température**

polymères cristallisés
(30 à 60%amorphe)

température de fusion
(disparition de l'état cristallin)

bonne rigidité mais dur et fragile

mou, plastique et malléable…

polystyrène
polyméthacrylate de méthyle..

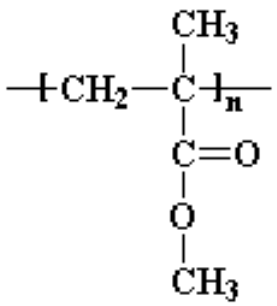
élastomères
polyéthylène
polypropylène…

quelques températures de transition vitreuse

chlorure de polyvinyle :	**85°C**
téflon :	**128°C**
nylon :	**47°C**
polyéthylène :	**38 à 110°C**
thermostables :	**200 à 300 °C**
élastomères :	**-100 à –20°C**

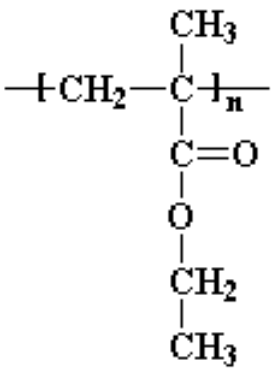
Ce qui fait qu'un polymère a une température de transition vitreuse faible ou élevée dépend de la facilité qu'ont les chaînes de se déplacer…

- **fortes liaisons polaires ou de Van der Waals**
- **grandes chaînes secondaires…**



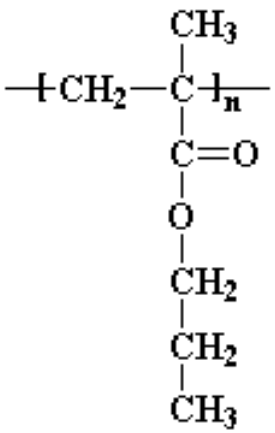
Polyméthacrylate de méthyle

T_g = 100-120 °C



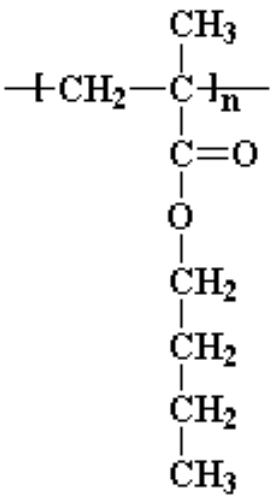
Polyméthacrylate d'éthyle

T_g = 65 °C



Polyméthacrylate depropyle

T_g = 35 °C



Polyméthacrylate de butyle

T_g = 20 °C

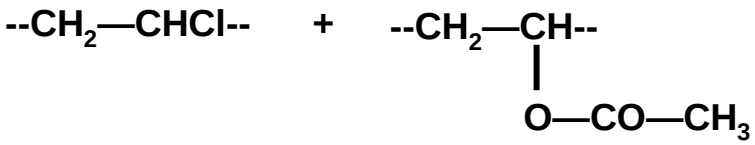
de plus grandes chaînes secondaires diminuent T_g

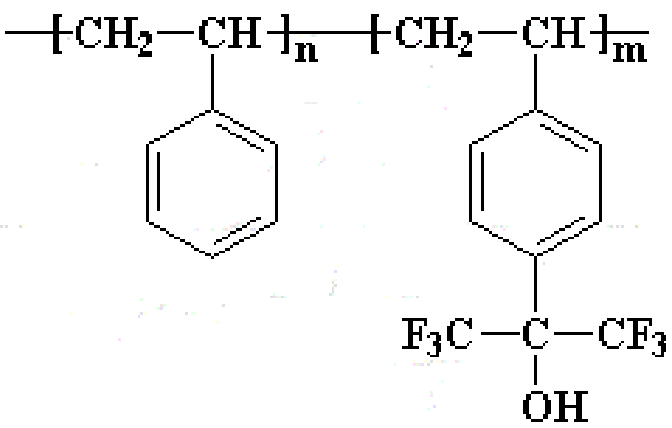
copolymérisation

deux monomères sont réunis dans une même macromolécule

les deux monomères se polymérisent simultanément et forme une seule macromolécule

chlorure de vinyle + acétate de vinyle ⟶ polyacétochlorure de vinyle





poly[styrene-*co*-(*p*-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl)styrene]

—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—

Copolymère alterné

—A—A—B—A—B—B—A—B—A—A—B—B—B—A—

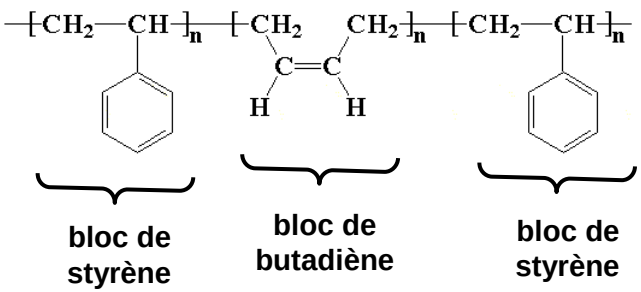
Copolymère statistique

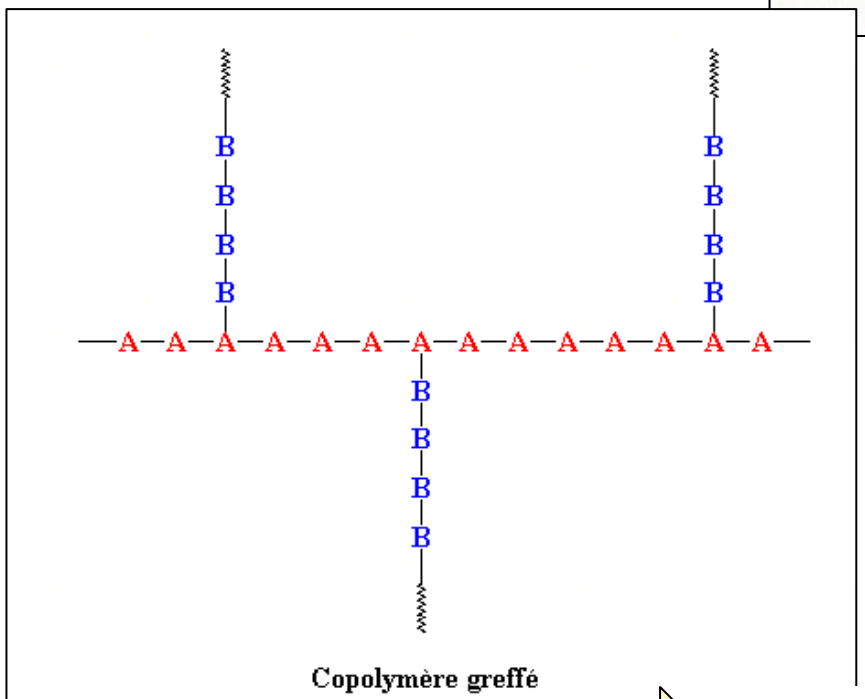
—A—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—B—

Copolymère bloc

SBS

poly(styrène-butadiène-styrène)





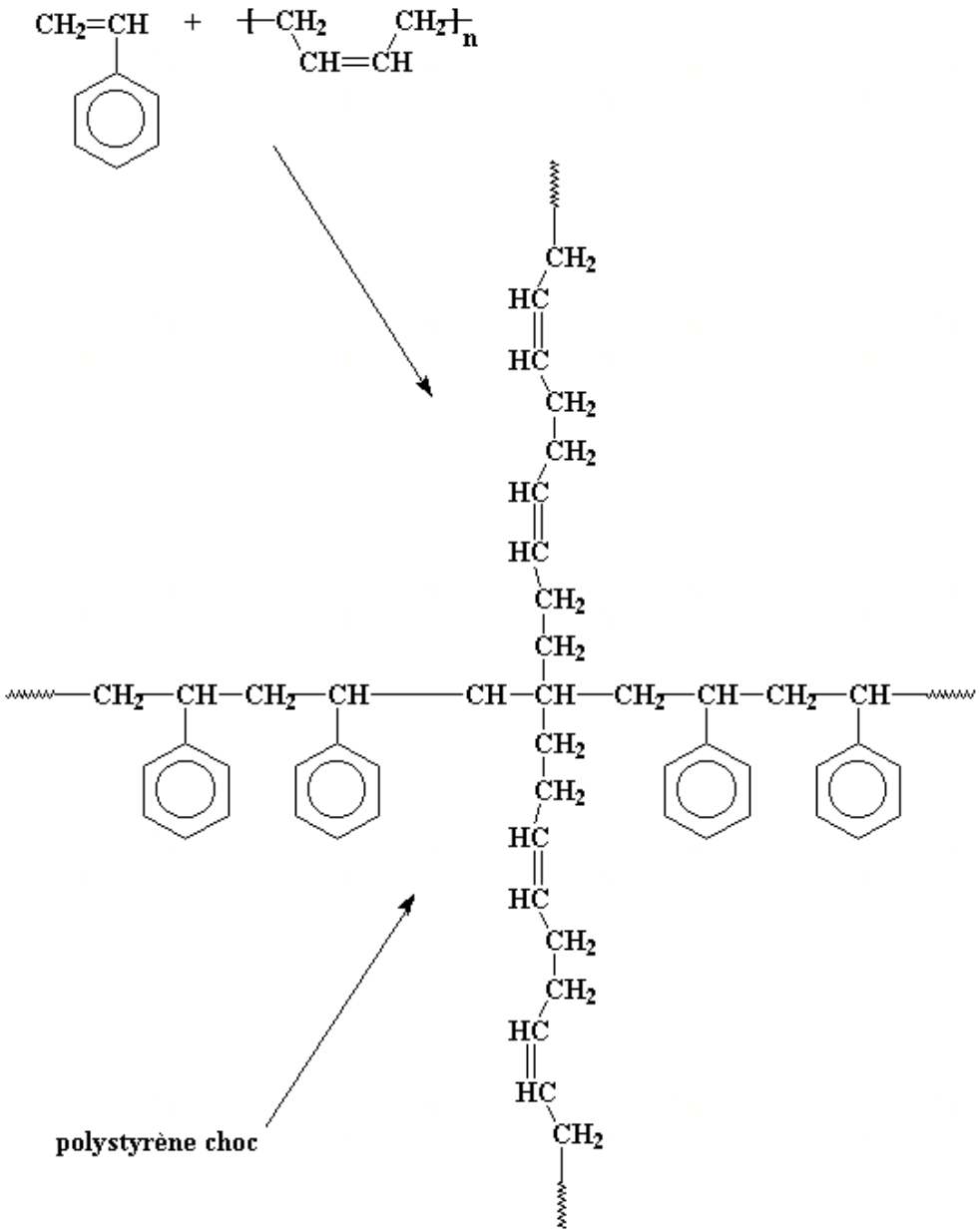
Copolymère greffé

polystyrène choc (HIPS)

semelle de chaussure, gomme des pneus…

Copolymère greffé :

polystyrène choc (HIPS) :
chaîne de polystyrène greffée avec des chaînes de polybutadiène



On peut compléter un polymère par des additifs, des charges ou des renforts

Additifs :

polymères, oligomères ou molécules

- **plastifiants (phtalate, huilesparafiniques…)** ***pour plus de souplesse***
- **antioxydant (diterbutylparacrésol)** ***pour éviter la dégradation par l'oxygène***
- **stabilisants thermiques pour le PVC** ***(pour éviter la décomposition en HCl)***
- **Stabilisants UV (phenylsalicilate)** ***pour éviter la rupture des chaînes sous UV***
- **autres** ***(pigments, agents démoulant, lubrifiants, ignifugeants…***

charges :

- **organiques :**
  carbone (sphères de ϕ 80µm) ***résistance aux UV, conductibilité électrique***
  charges cellulosiques (farine de bois) (PVC)

- **inorganiques :**
  billes de verre (ϕ 40µm)
  silicates (talc, caolin, micas..) ***renforts légers***

renforts :

- **fibres courtes et mi-longues (ϕ 50µm)(du mm au cm de long)**
- **fibres longues (même dimension que l'échantillon)**
- **tissus**

fibres de verres, de carbone, de polymères…

→ ***matériaux composites***

Les polymères thermoplastiques

Polymérisation : ajouter bout à bout des unités plus petites (monomères)

Polymères linéaires (peu de liaisons secondaires entre les chaînes) ramollissement au chauffage (fluage et écoulement visqueux) (réversible)

Structure amorphe (polystyrène) ou partiellement cristallisé (polyéthylène)

complètement fusibles, sont facilement recyclables

Également :
- polyacrylonitrile (PAN)
- polyéthylène téréphtalate (PETP, Dacron, Mylar)

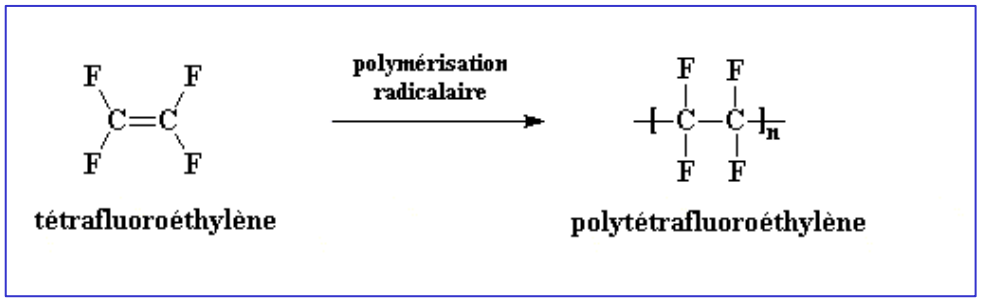
Thermoplastique	Composition	Usage
Polyéthylène (PE)	$\left(\begin{matrix} H \\ \vert \\ -C- \\ \vert \\ H \end{matrix}\right)_n$ Partiellement cristallisé	Tubes, films minces, bouteilles, tasses, isolation électrique, emballage.
Polypropylène (PP)	$\left(\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & CH_3 \end{matrix}\right)_n$ Partiellement cristallisé	Les mêmes applications que le PE, mais plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière.
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	$\left(\begin{matrix} F \\ \vert \\ -C- \\ \vert \\ F \end{matrix}\right)_n$ Partiellement cristallisé	Téflon. Bon polymère pour la tenue à haute température, avec un coefficient de frottement et une adhésion très faibles. Poêles qui n'attachent pas, paliers, joints.
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & C_6H_5 \end{matrix}\right)_n$ Amorphe	Objets moulés bon marché. Durci au butadiène pour faire du polystyrène choc. Expansé au CO_2 pour fabriquer les emballages courants.
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left(\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & Cl \end{matrix}\right)_n$ Amorphe	Emploi dans l'architecture (châssis de fenêtres..). Disques noirs. Rendu souple pour la fabrication du simili-cuir, de tuyaux, de vêtements.
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\left(\begin{matrix} H & CH_3 \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \\ H & COOCH_3 \end{matrix}\right)_n$ Amorphe	Perspex, lucite. Feuilles transparentes, moulages. Hublots d'avion, pare-brise feuilletés.
Nylon 66	$(-C_6H_{11}NO-)_n$ Partiellement cristallisé à l'état étiré	Textiles, cordages, moulages.

Les thermoplastiques types

Un polymère intéressant : le polytétrafluoroéthylène (ou Teflon)

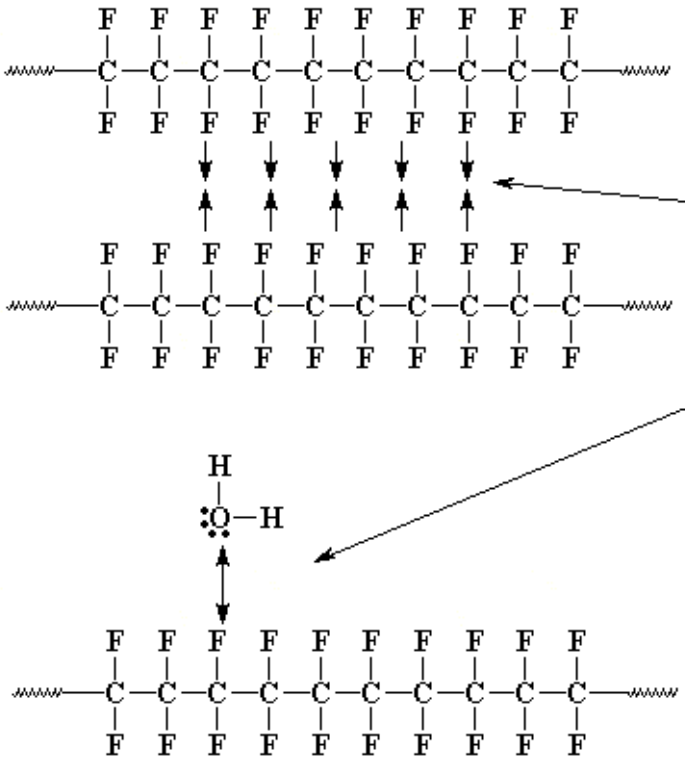
$$-\!\!\left[CF_2-CF_2\right]_n\!\!-$$

polymère vinylique



Le fluor inséré dans une molécule repousse toutes les autres molécules…

les revêtements réalisés en Teflon sont anti-adhésifs…



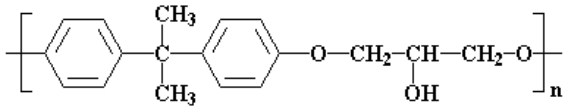
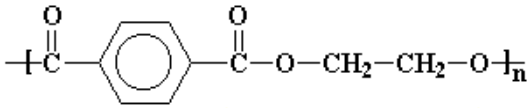
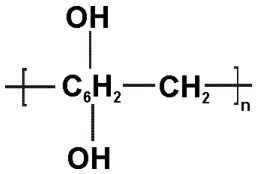
Les atomes de fluor du PTFE préférant leur propre espèce, se rapprochent les uns des autres, et repoussent toutes les autres sortes de molécules, comme cette molécule d'eau par exemple.

question : ***comment Dupont de Nemours fait pour déposer ce revêtement et le faire adhérer ? (secret technique bien gardé !)***

Les polymères et résines thermodurcissables

Obtenus en mélangeant une résine (monomères) et un durcissant (petites molécules de liaison) qui réagissent soit à chaud, soit à température ambiante en formant des liaisons transverses entre les chaînes : *polymères réticulés*

Toujours amorphe

Résines	Composition	Usage
polyépoxyde (EP)		composite à fibre de verre adhésifs
polyesters		composite à fibre de verre feuilletés, moins chers que les époxydes
phénol-formaldéhyde		bakélite, formica… plutôt cassants

Au chauffage, ne se ramollissent pas et se transforme en une sorte de caoutchouc inutilisable
la mise en forme doit être faite avant la polymérisation

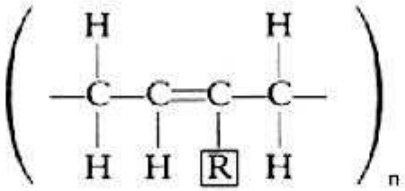
Les élastomères (ou caoutchoucs)

Polymères linéaires avec des ponts occasionnels

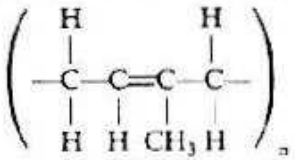
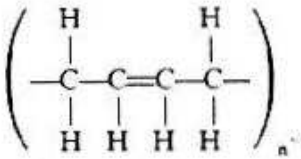
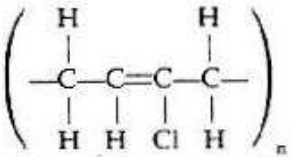
Structure :

moins rigides que les thermodurcissables (moins polymérisés) mais ne peuvent être fondus et ne sont pas recyclables directement

POLYMERS



R (radical) H, CH3 ou Cl

Elastomère	Composition	Usage
Polyisoprène	 Amorphe, sauf aux grandes déformations	Caoutchouc naturel
Polybutadiène	 Amorphe, sauf aux grandes déformations	Caoutchouc artificiel, pneumatiques
Polychloroprène	 Amorphe, sauf aux grandes déformations	Néoprène. Caoutchouc résistant au pétrole, utilisé pour des joints d'étanchéité.

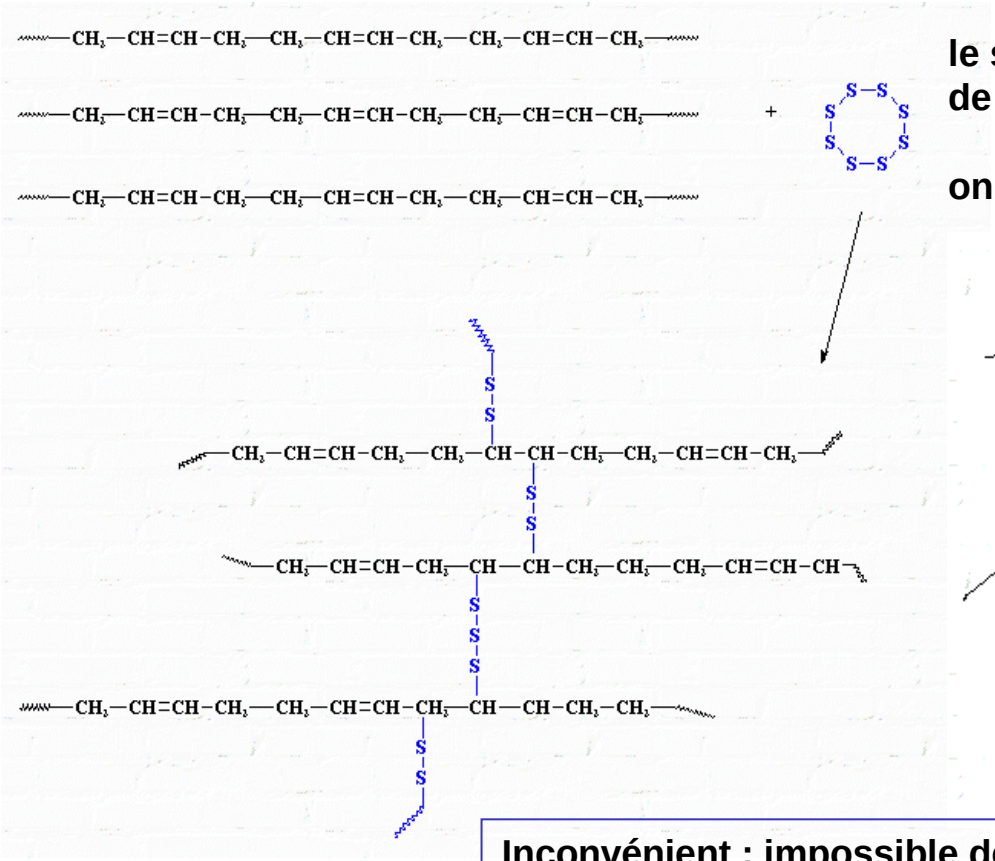
La réticulation des élastomères

découverte accidentellement en 1836 par Charles Goodyear

latex naturel (polyisoprène) : dur et fragile à froid, liquide et collant à chaud… sans intérêt !

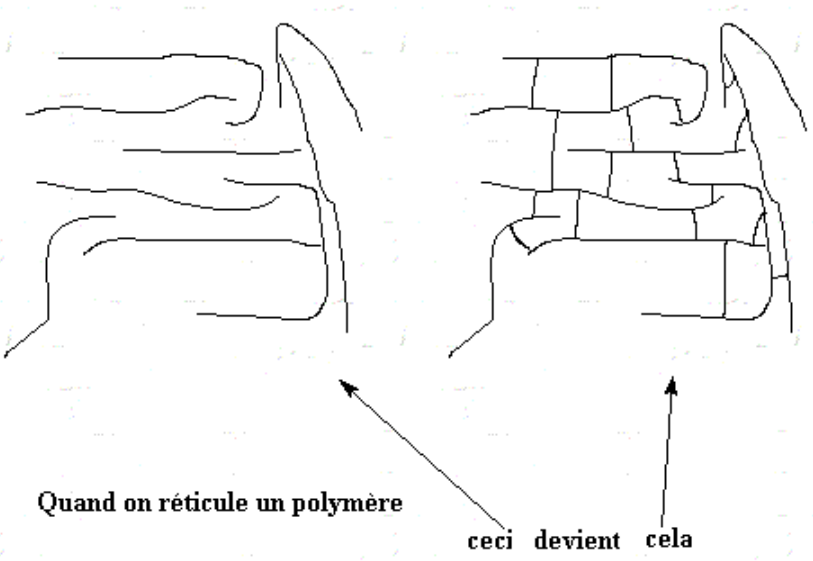
en faisant tomber accidentellement du soufre dans un pot de latex, il constata que le produit résultant était plus stable, ne fondait plus et résistait aux basses températures…

caoutchouc « vulcanisé »

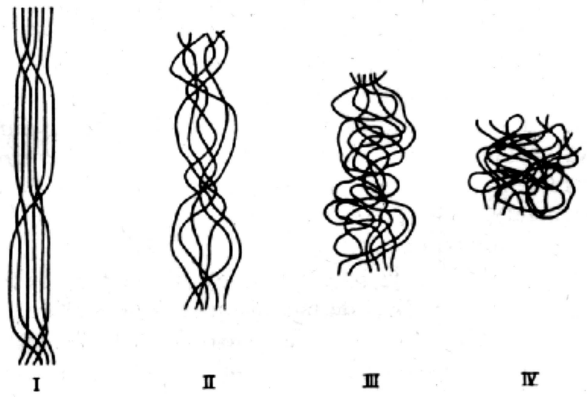


le soufre a crée des ponts entre les chaînes de molécules de polyisoprène (« réticulation »)

on obtient une super molécule géante !



Inconvénient : impossible de les recycler !



I. Elastomère étiré ; II et III. Elastomère en cours de rétraction ; IV. Elastomère rétracté.

comportement de fibres d'élastomères

Les plastiques semi-synthétiques

produit naturel animal ou végétal + traitement chimique (+ plastifiant)

caséine du lait traitée au formol

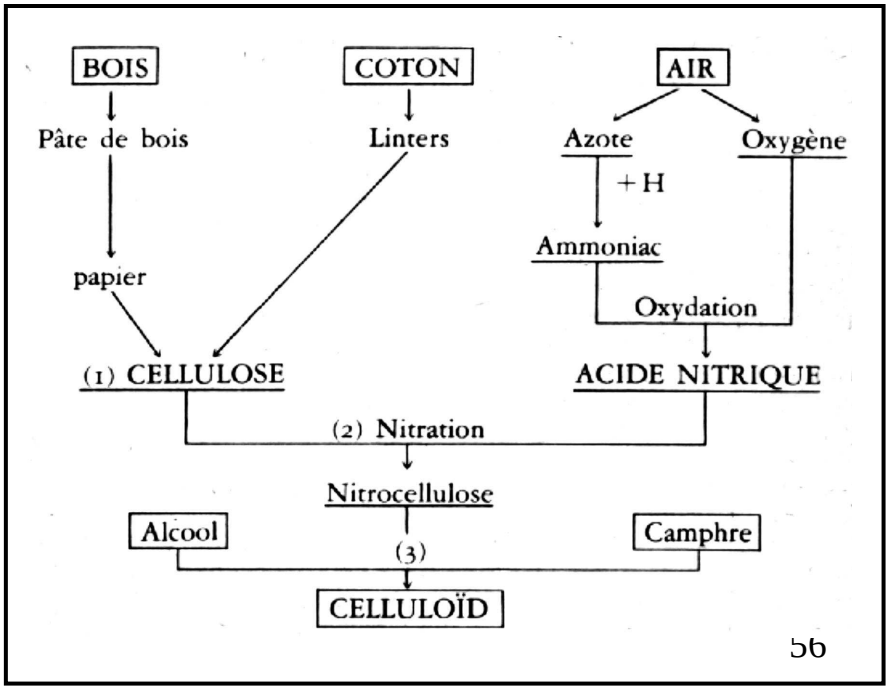
↓

polymérisation

↓

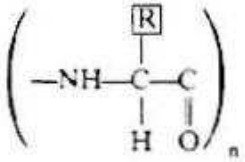
galalithe

fabrication de la celluloïd

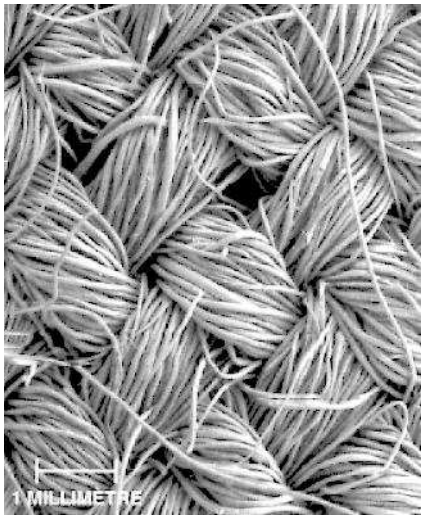


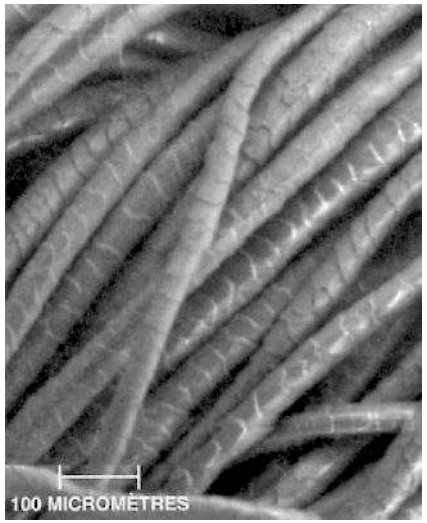
Les polymères naturels

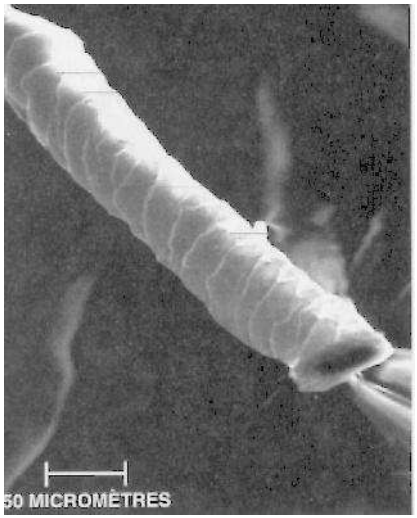
- végétale (coton, lin, chanvre, jute) : cellulose
- animale (soie, laine) : protéines

Polymère	Composition	Emploi
Cellulose	$(-C_6H_9O_6-)_n$ Cristallisé	Base de toute la vie végétale, en tant que constituant principal des parois cellulaires.
Lignine	Amorphe	L'autre grand constituant des parois cellulaires de tous les végétaux.
Protéines	 R est un radical partiellement cristallisé.	Gélatine, laine, soie.

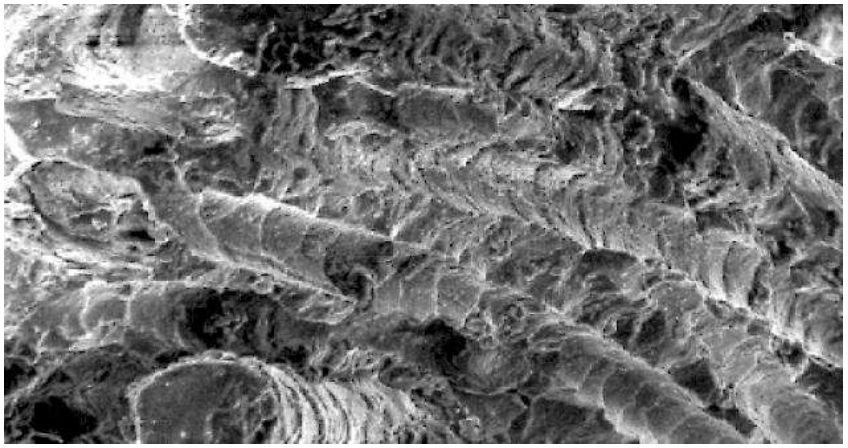
→ Celluloïd
cellophane



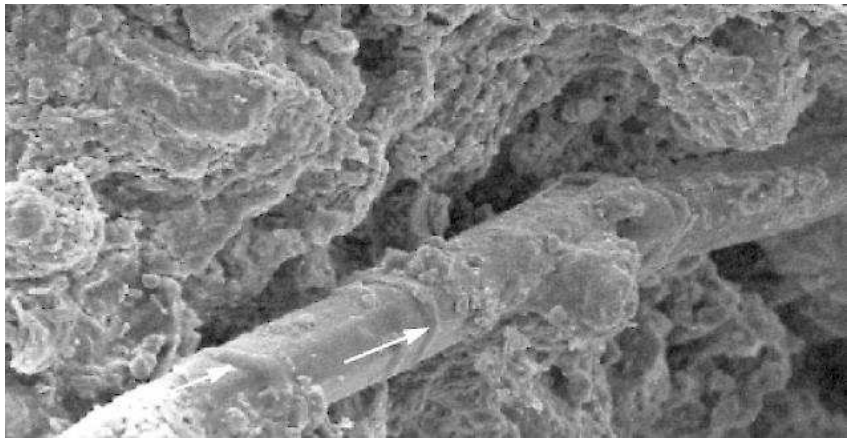




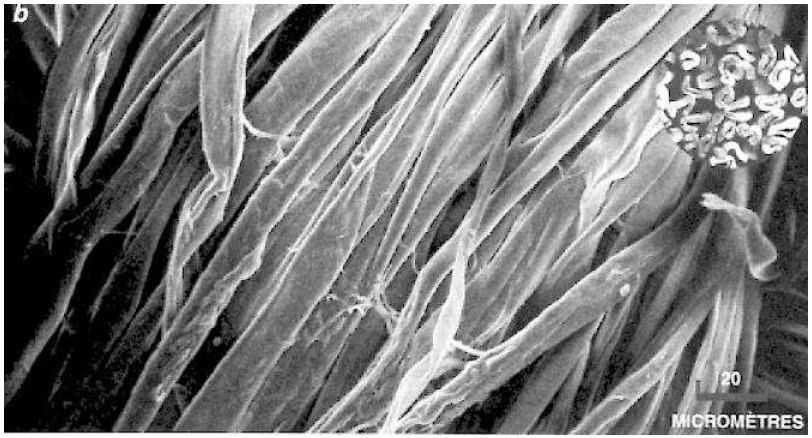
Fibre textiles (laine)



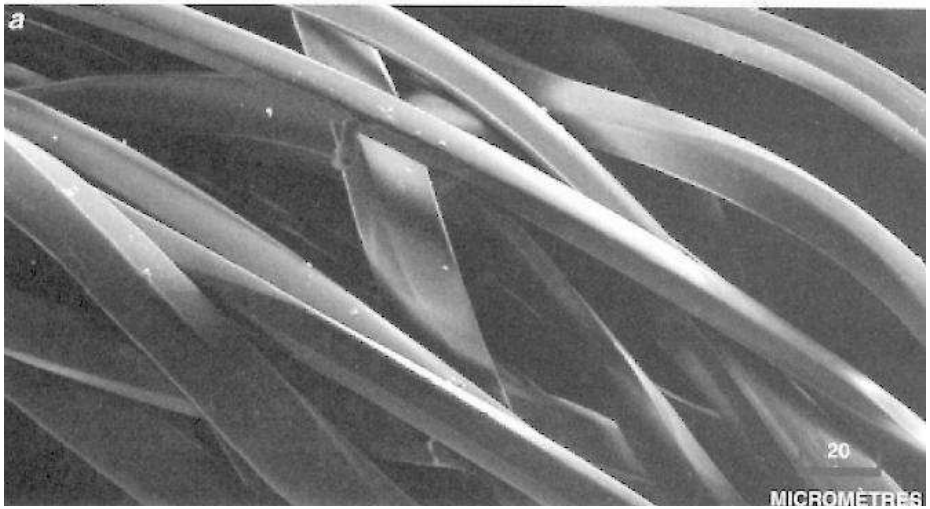
Fibre animale (laine) : présence d ’écailles



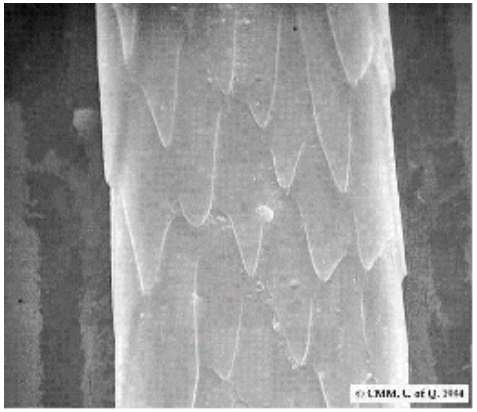
Fibre végétale (lin) : structure lisse
(section polygonale)



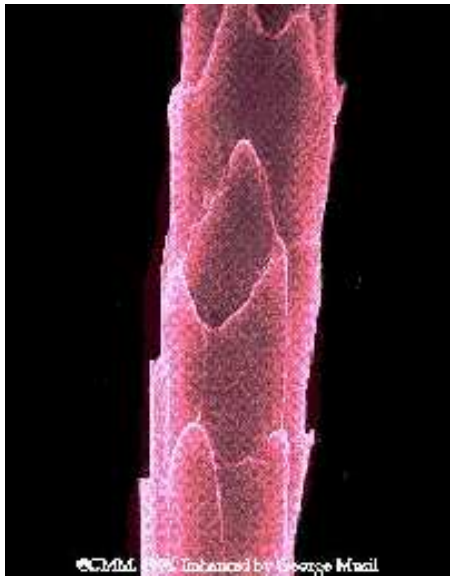
Fibres naturelles (coton) : fissurées, rugueuses et irrégulières



Fibres synthétiques (polyester) :
lisses et homogènes

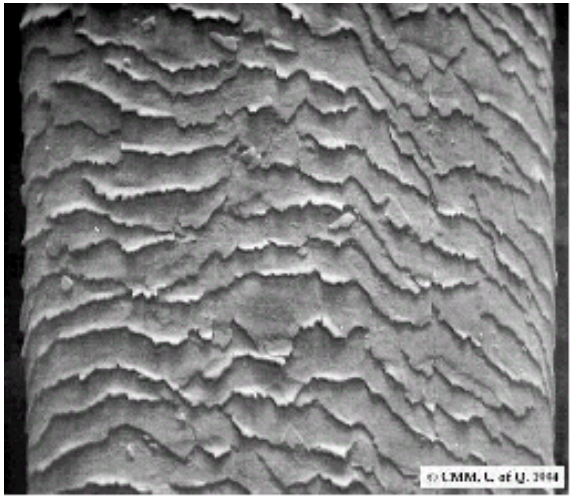


rat

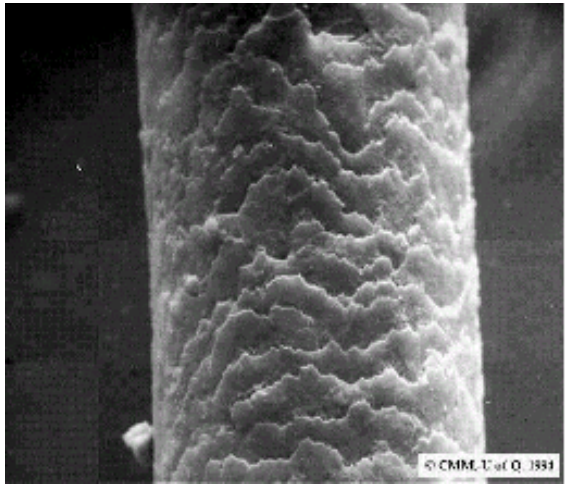


souris

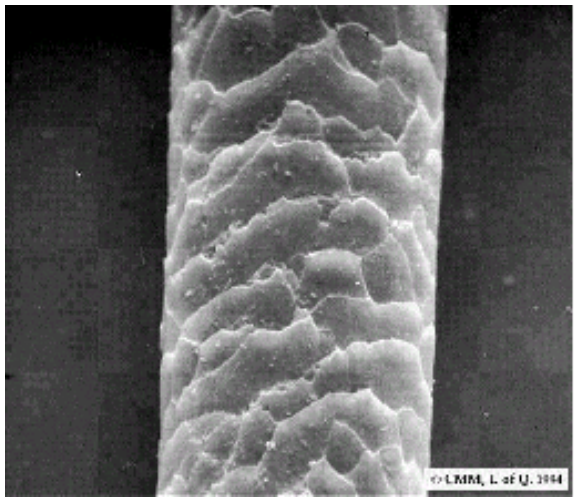
Poils



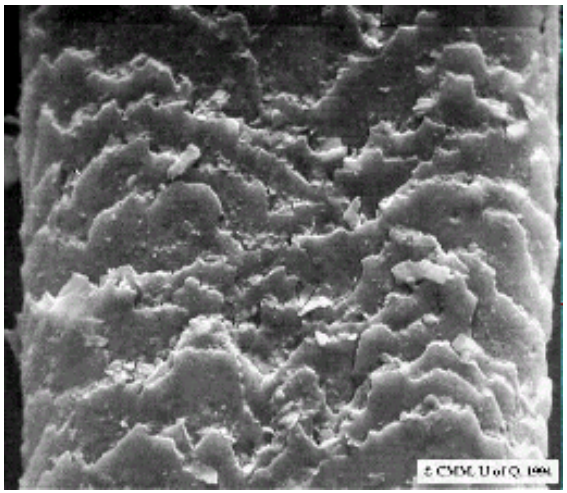
européen



africain



chinois

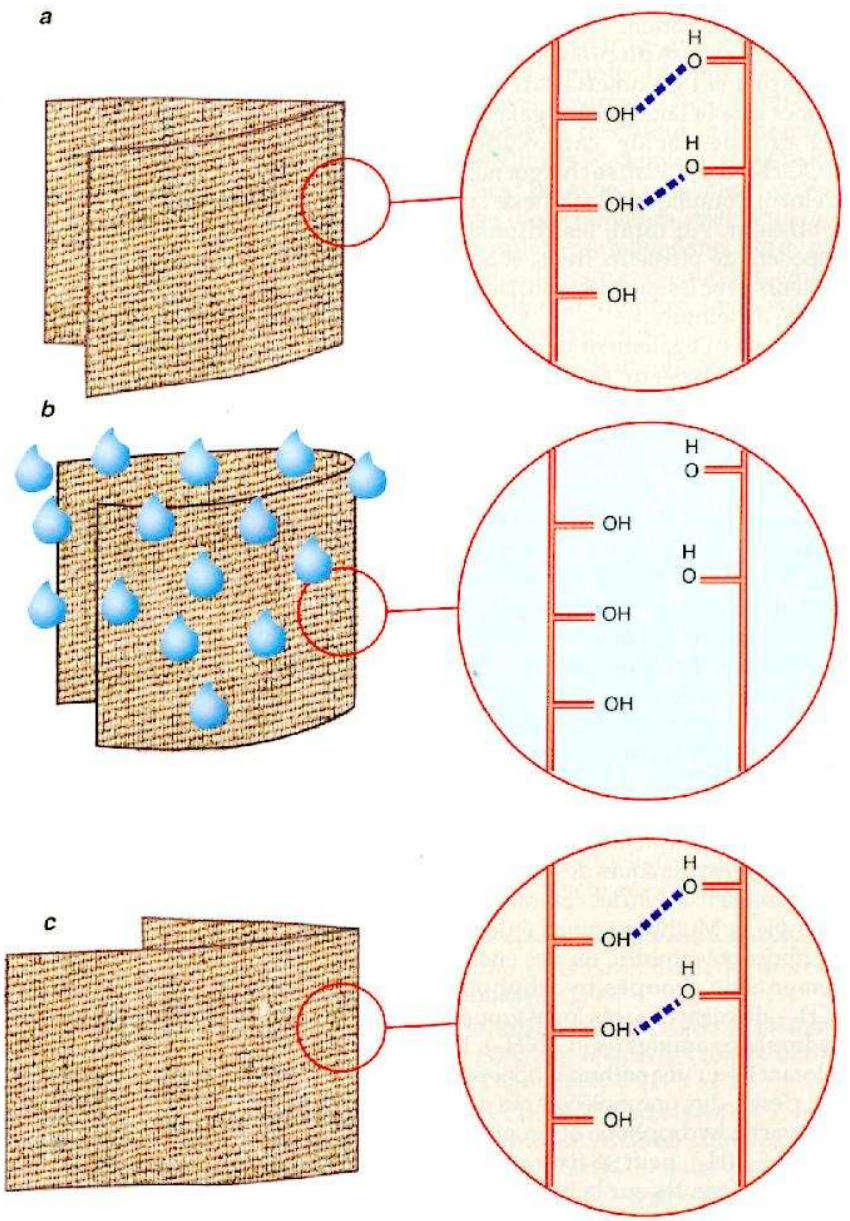


malais

Cheveux

Fibre animale (poils et cheveux) : présence d ’écailles

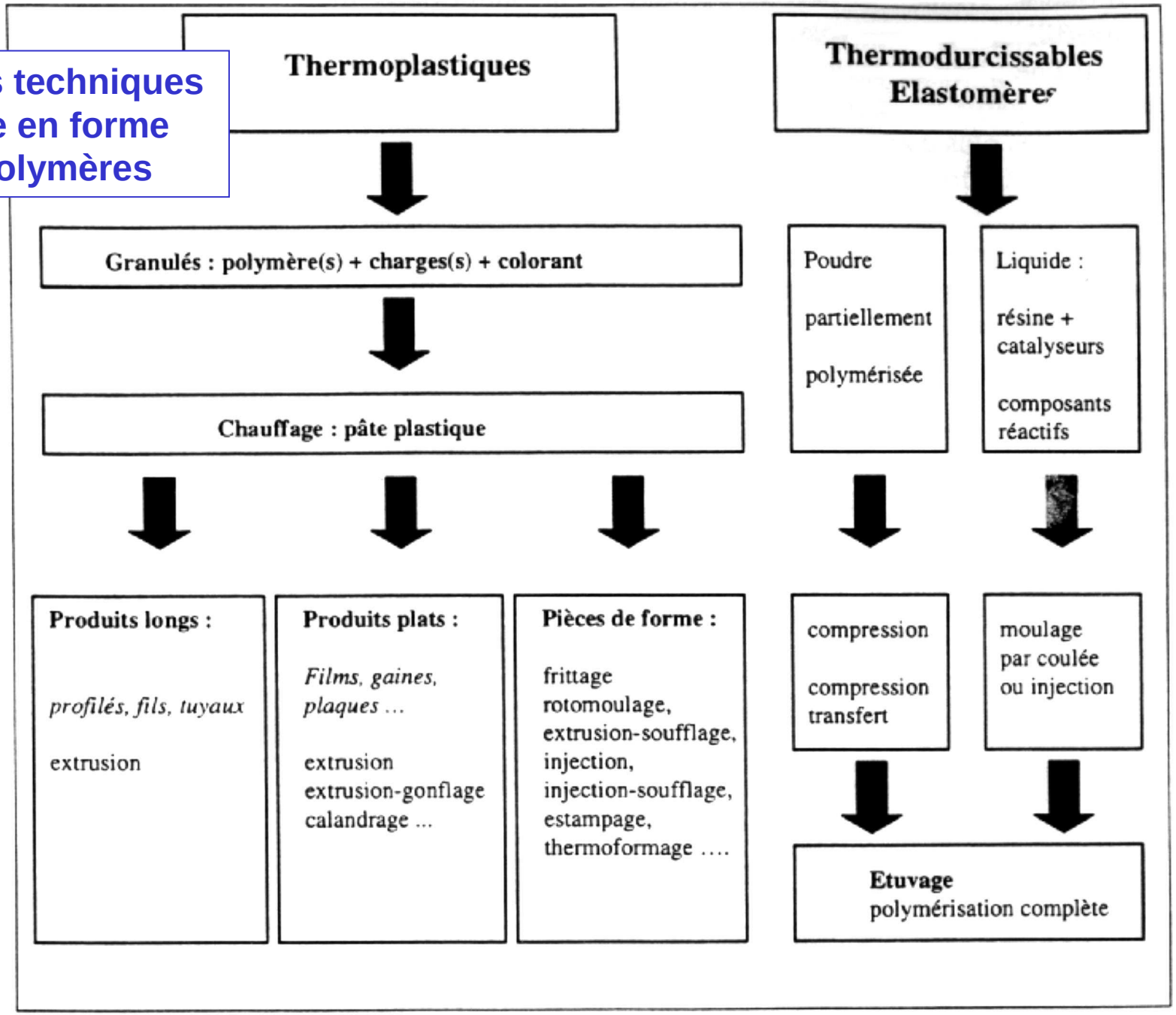
Apparition de plis dans un tissu par formation de liaisons hydrogènes



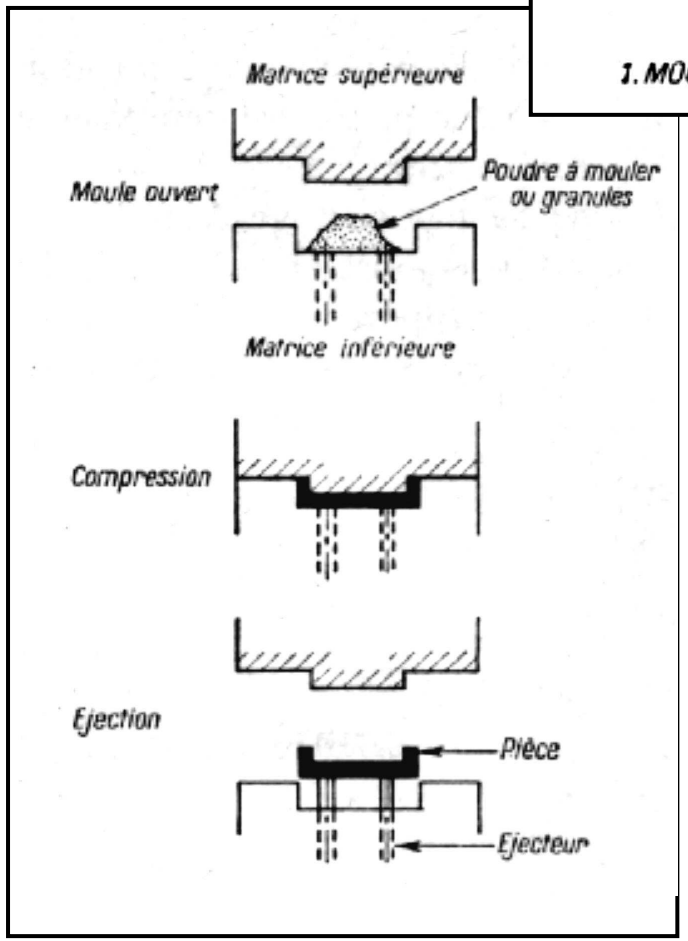
4. LES PLIS DES TISSUS sont dus à l'établissement de liaisons hydrogène entre macromolécules voisines *(a)*. Quand de tels tissus sont mouillés *(b)*, ces liaisons sont rompues, puis rétablies au séchage, en d'autres sites *(c)*. On évite ces modifications en saturant les groupes susceptibles d'établir des liaisons hydrogène.

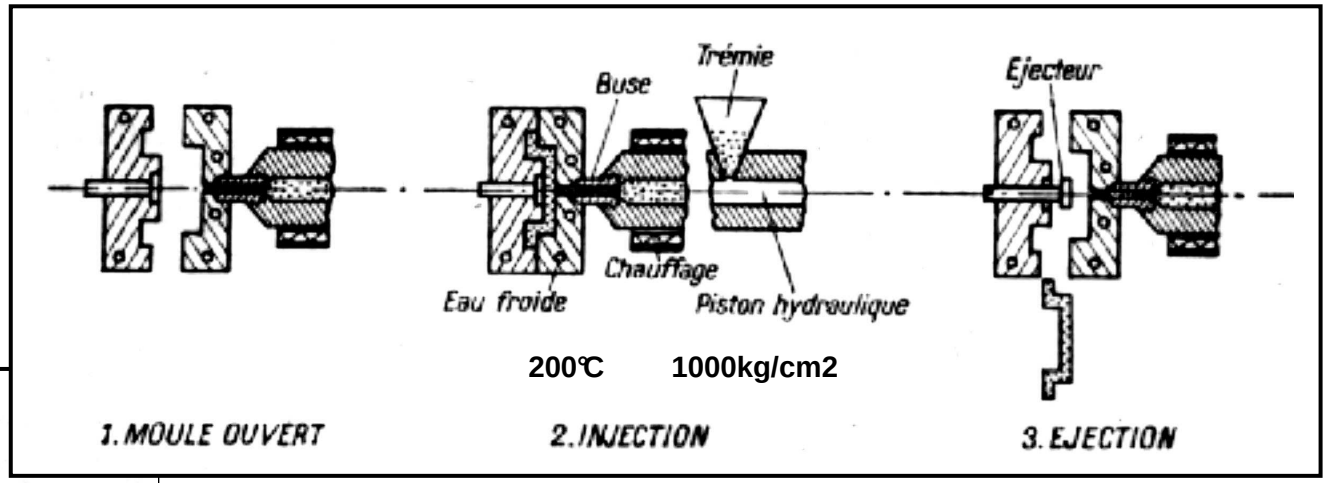
)

Quelques techniques de mise en forme des polymères

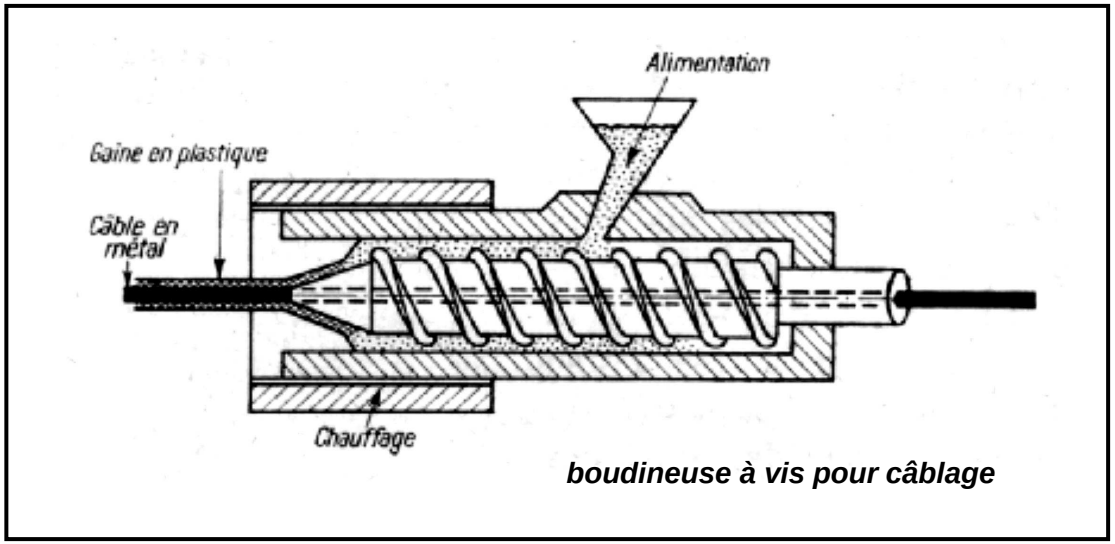


moulage par compression (thermoplastiques)





moulage par injection (thermoplastiques)
(petites pièces)



boudineuse à vis pour câblage

moulage par extrusion

Autres procédés

feuilles :

- **extrusion-soufflage : un tube obtenu par extrusion est agrandi par soufflage (gaine) puis fendu**
- **coulée en solution : évaporation d'une solution de plastique déposée sur une surface polie**
- **calandage : par laminage (polychlorure de vinyle et caoutchouc)**

fils :

- **filière (nylon, acétate de cellulose..)**

formage :

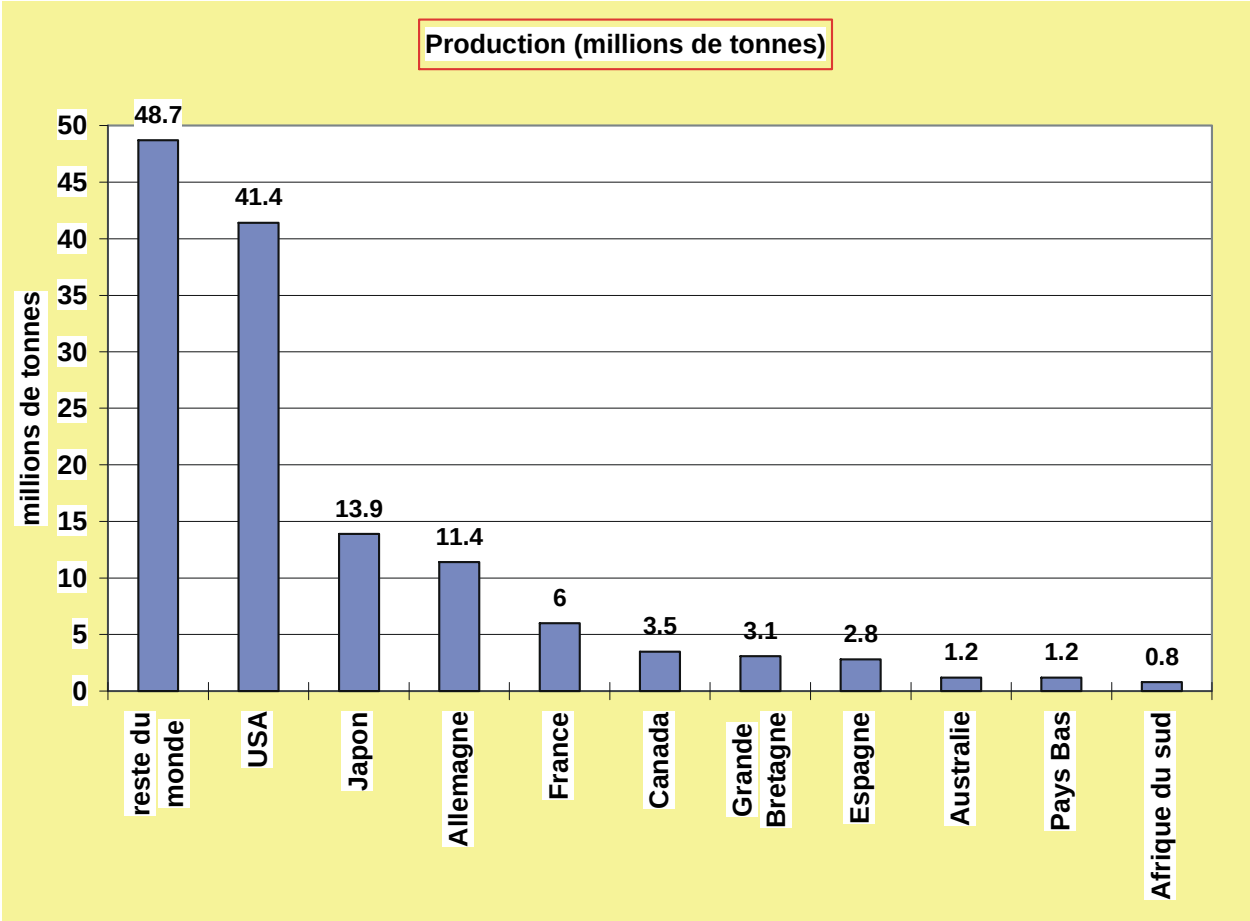
pliage, emboutissage, soufflage, aspiration

stratification

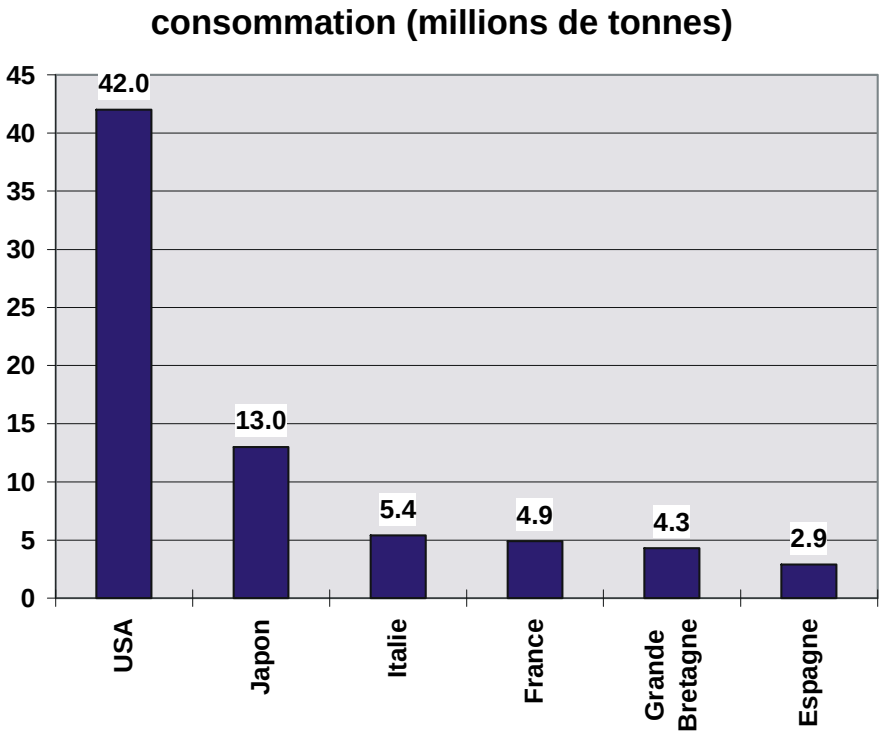
les fibres sont imprégnées d'une résine thermodurcissable

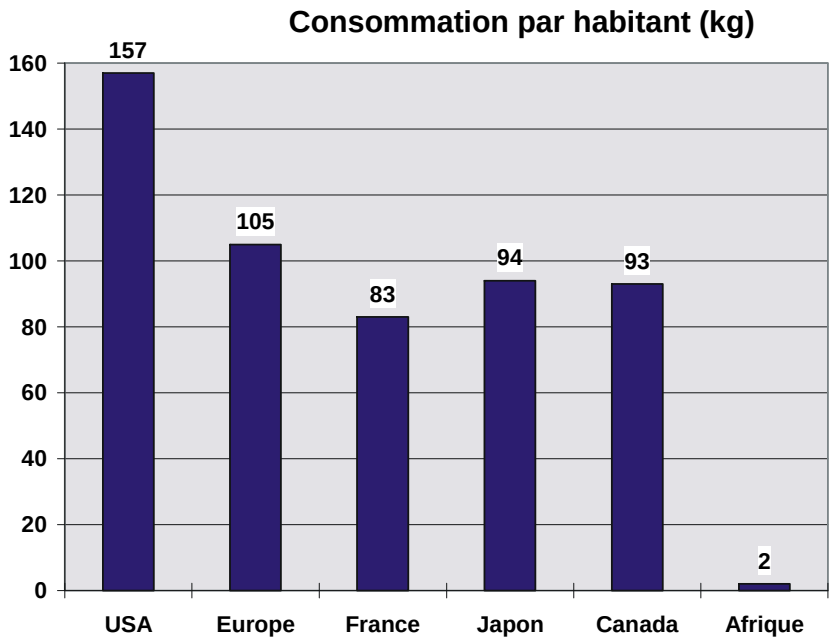
Production mondiale de polymères (1998)

total : 134 millions de tonnes



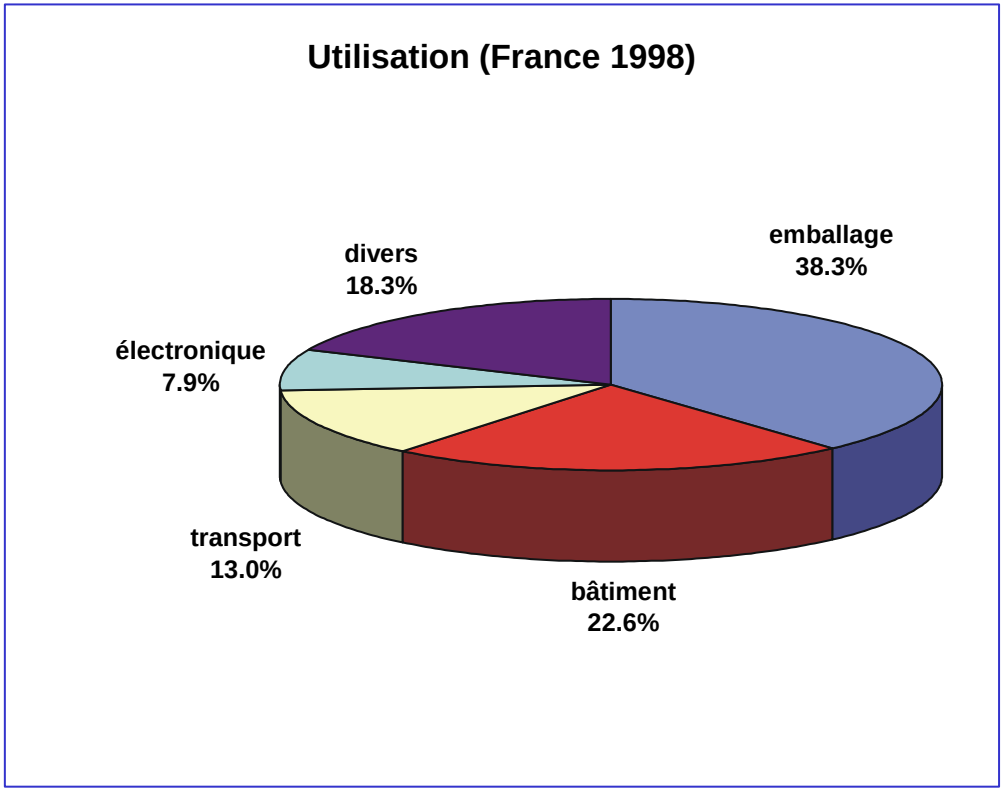
Consommation mondiale de polymères





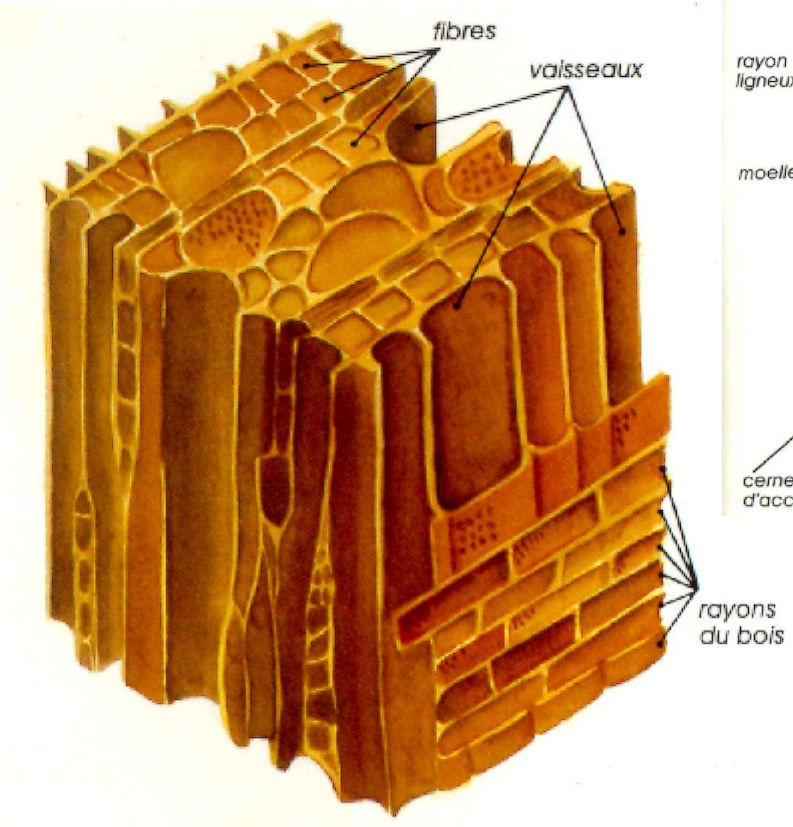
France : production par catégorie (total 6 millions de tonnes)

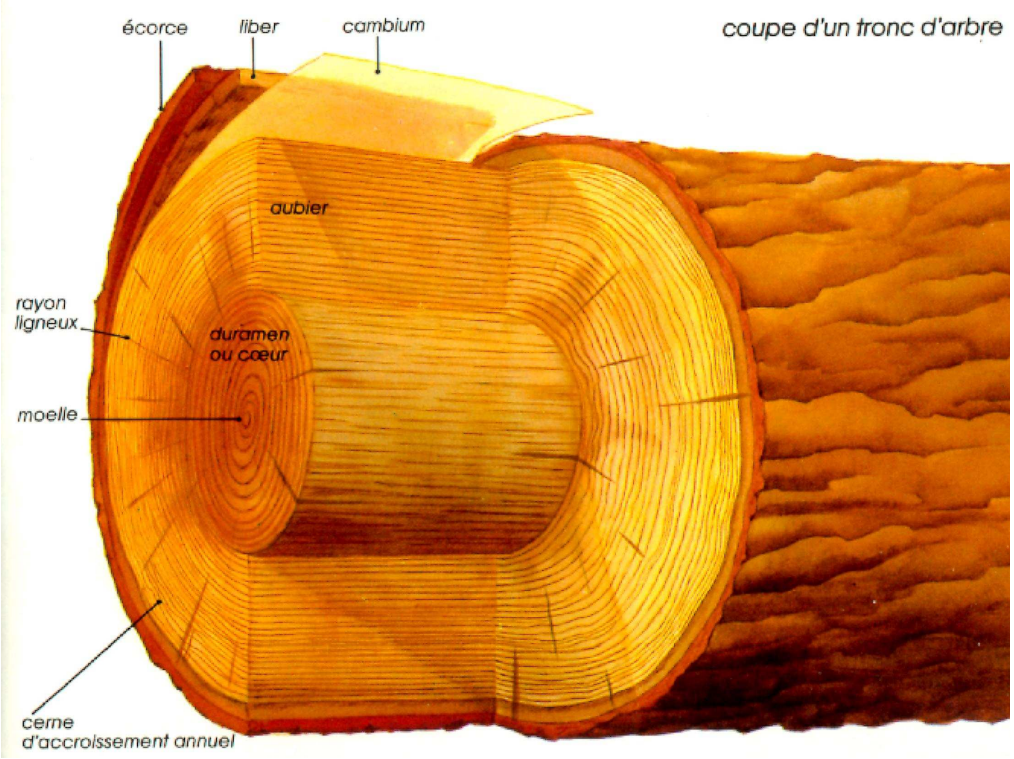
thermoplastique : 78%
thermodurcissable : 7%
autres : 15%



le bois : polymère ou composite ?

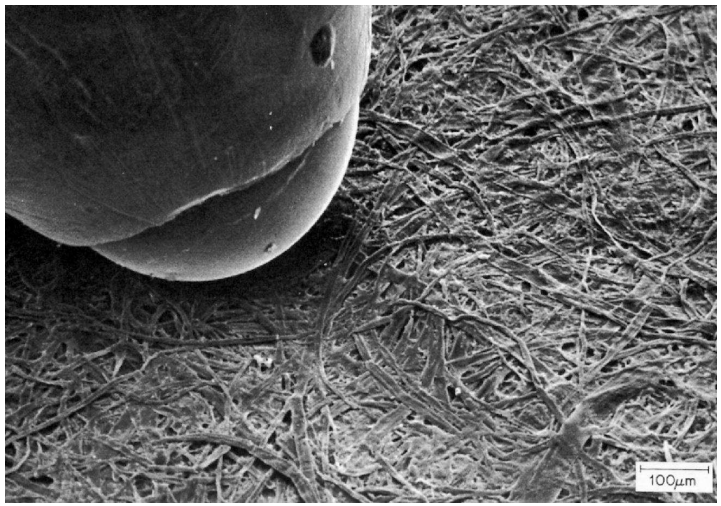
40 à 50% cellulose
25 à 30% lignite
20% hydrate de carbone





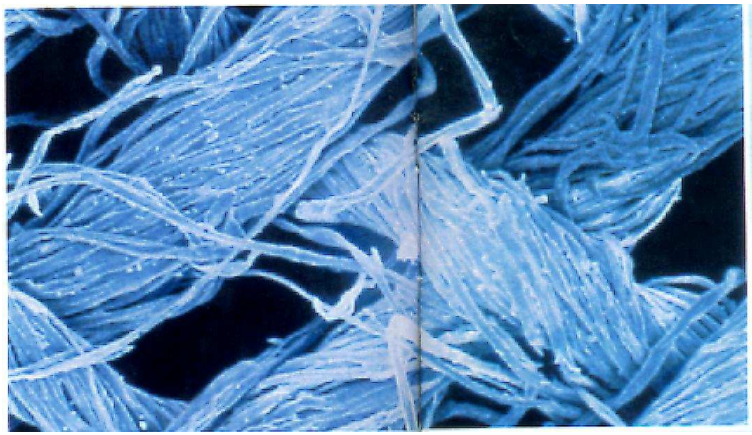
production française : 30 millions de m3
(superficie : 12 millions d'ha (20% du territoire)

- **construction**
- **décoration**
- **pâte à papier**



fibre de papier et pointe de stylo

Fibres, vêtements et protection contre le froid



Fibres naturelles

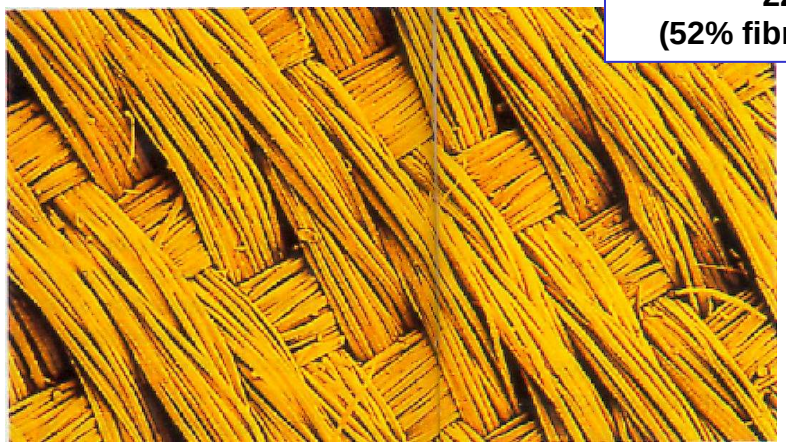
le coton tissé possède une faible résistance thermique (14 à 22 m.kW) en raison de l'épaisseur des fibres qui ne permet pas un tissage fin

L'isolation thermique est due uniquement à la couche d'air emprisonnée dans le vêtement.
***Un air sec est 2,7 fois plus efficace que l'air humide*.**
Les fibres naturelles piègent la transpiration, contrairement aux fibres artificielles.

La laine est chaude (24 à 28 mkW)

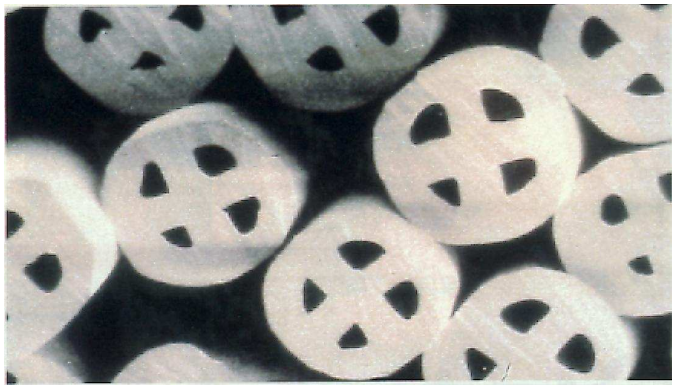
Production mondiale de fibres textiles : 22 millions de tonnes (52% fibres synthétiques, 2% laine)

la soie n'est pas très chaude (15 à 16 mkW)

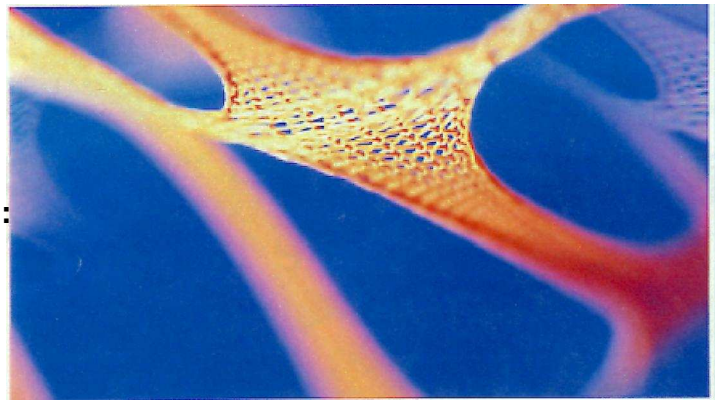


résistance thermique *:*
rapportée à l'épaisseur du tissu (en mètre.kW)

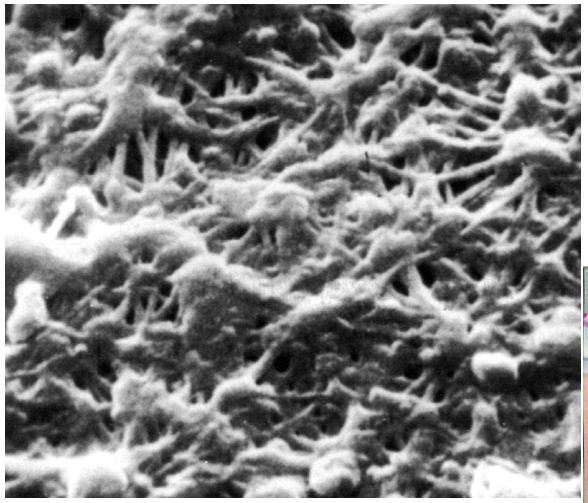
Fibres synthétiques



polyester « Hollofil II »
comme les poils du caribou, creusée de 4 canaux
bonne résistance (25 mkW)
vêtement, couette, sac de couchage

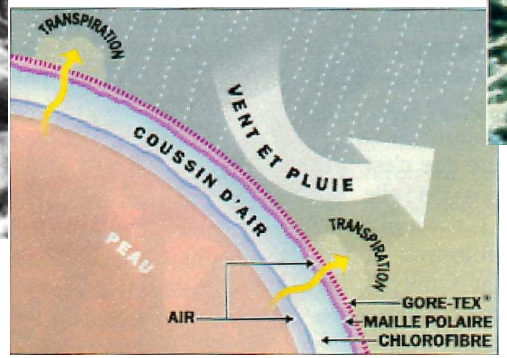


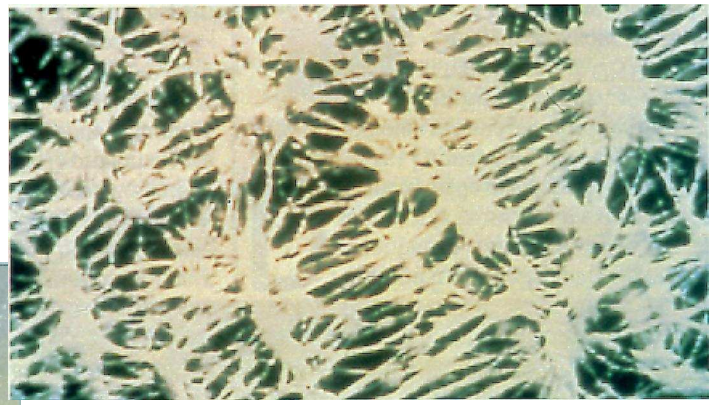
polyesters, chlorofibre (Damart), polypropylène :
certains peuvent atteindre 30 mkW
fibres fines emprisonnant l'air et rejetant
la transpiration vers l'extérieur



Gore-Tex
(1968 Gore USA)

polytétrafluoro-éthylène
dérivé du téflon





film continu et non tissé
sert de protection contre les intempéries
en laissant passer la transpiration

Les matériaux composites

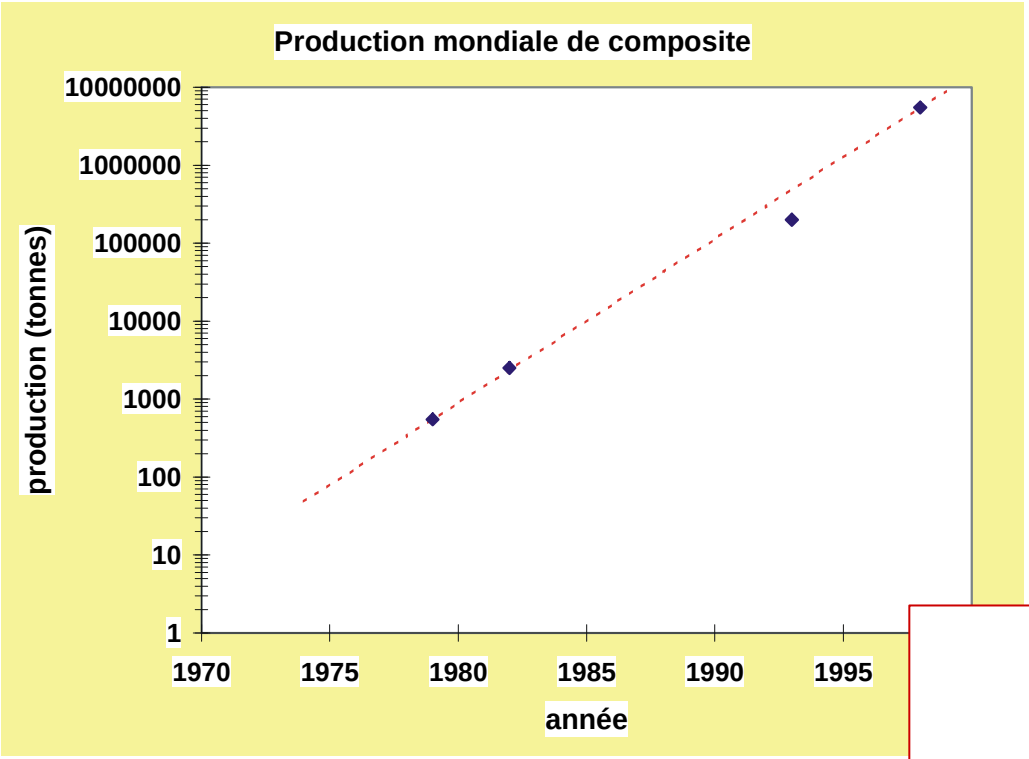
Améliorer le comportement mécanique d 'un matériau ductile et tenace (polymère, métal...)
par un matériau plus dur (céramique)

Très ancien...

- **A Babylone (-3000) on mélangeait bitume et paille tressée (route)**
- **les Égyptiens fabriquaient leur brique en mélangeant argile et paille**
- **les murs en torchis (argile + paille)...**

Bois, os, muscles, papier, béton… sont des matériaux composites

- Composites fibreux	***Polymères renforcés (fibres de verre ou de carbone)***
- Composites particulaires	***bétons***
- Composites lamellaires	***contreplaqué***

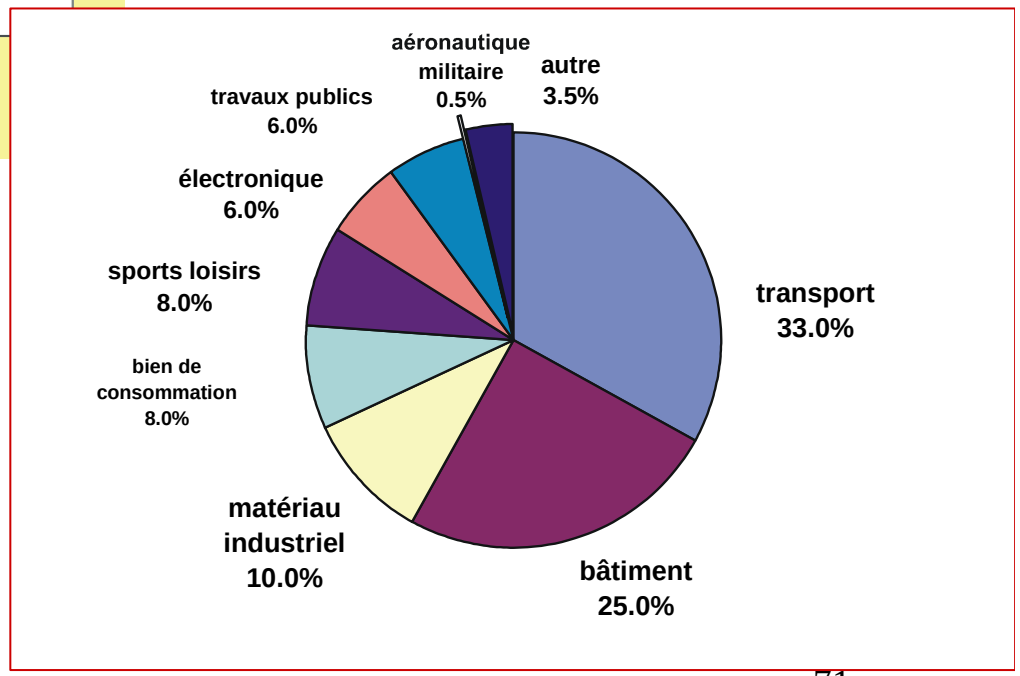


Production mondiale de matériaux composites

1979 : 550 tonnes
1998 : 5.500.000 tonnes

augmentation exponentielle !

Utilisation des matériaux composites Europe 1997



Composite céramique-céramique

-fibre de SiC dans une matrice SiC, B4C, TiC, N4Si3… (tenue mécanique haute température)
- fibres de C matrice C (freins)
- béton (cailloux + sable+ciment)

Composite polymère-céramique ou métal

- PRFV (polymères renforcé par des fibres de verre)
  carrosserie voiture, bateau…industrie spatiale
- PRFC (polymères renforcé par des fibres de carbone)
  raquette de tennis, ski...
- os : hydroxypatite (céramique) + collagène (polymère)
- torchis : argile (céramique) + paille (polymère)
- pneus : élastomère avec renfort métalliques

Composite métal-céramique (Metal Matrix Composites ou MMCs)

- cermets (outils de coupe, polissage) : inclusions de WC dans une matrice de Co, TiC dans Ni
- matrice d'Al avec fibres d 'Al2O3 (câbles électriques HT), SiC, N4Si3 (pièces en frottement, sport..)
- alliages métalliques à durcissement structural (AlCu) ou avec précipitation de carbures (stellite, colmonoy…)
- matrice Ti avec SiC (moteurs d'avion) TiB, TiB2, Al2O3, TiC (Ti MMCs)
- matrice Cu avec particule Al2O3 (conducteurs électriques)

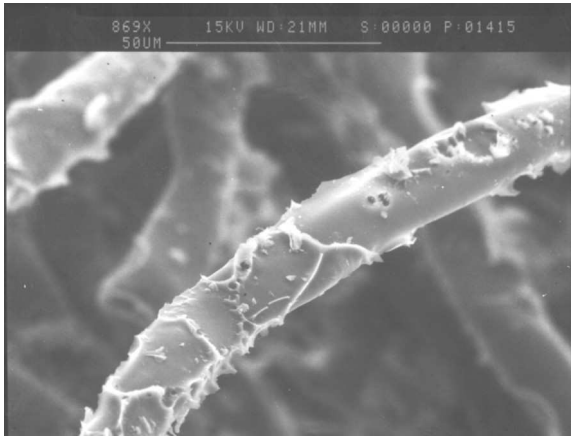
Composite polymère-polymère

- le contreplaqué (bois)

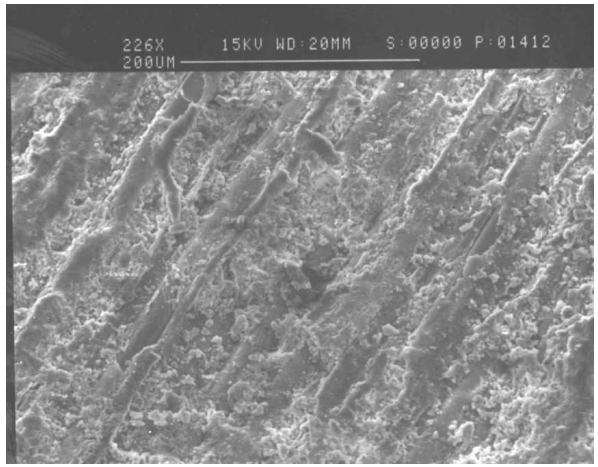
Composite polymère-air

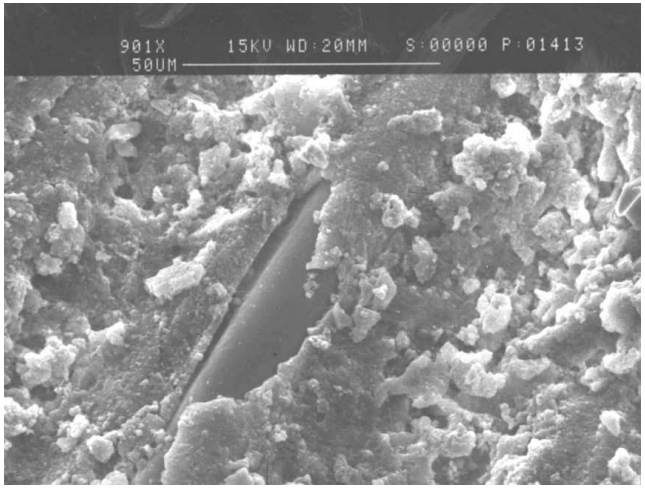
- les mousses
- le polystyrène expansé

Composite Fibre de verre - résine époxy

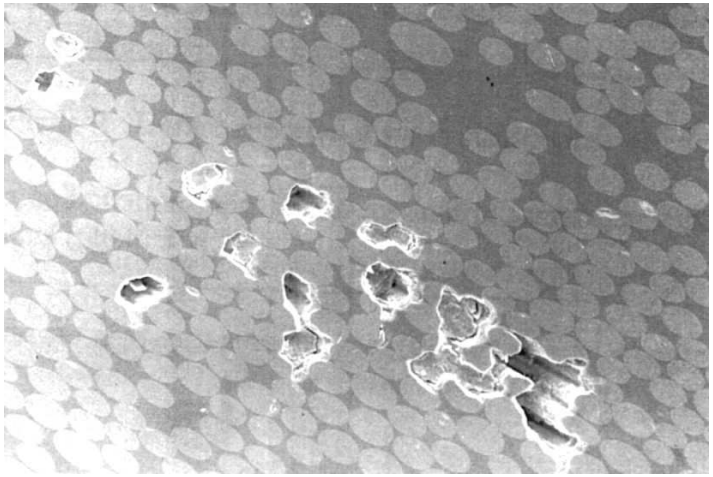


Fibre de verre (diamètre 200 µm)

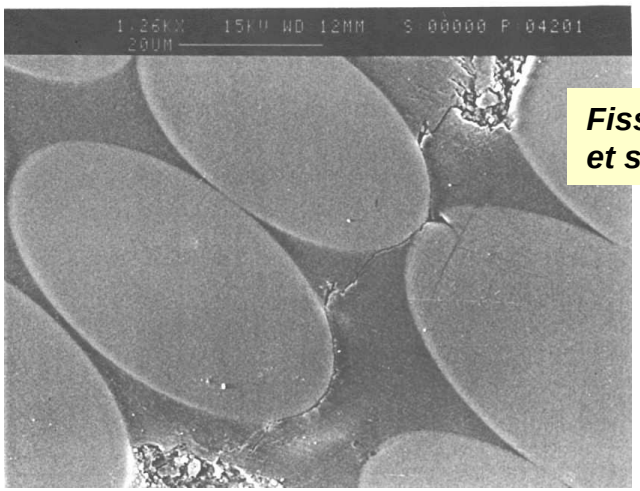




Sections parallèles aux fibres

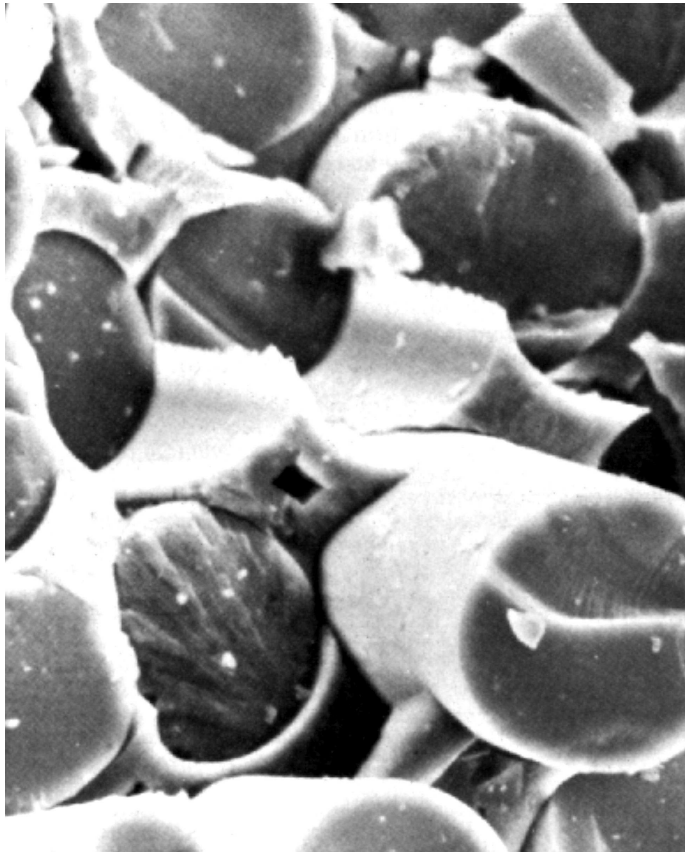


Porosités dues aux bulles d 'air emprisonnées lors de l 'élaboration

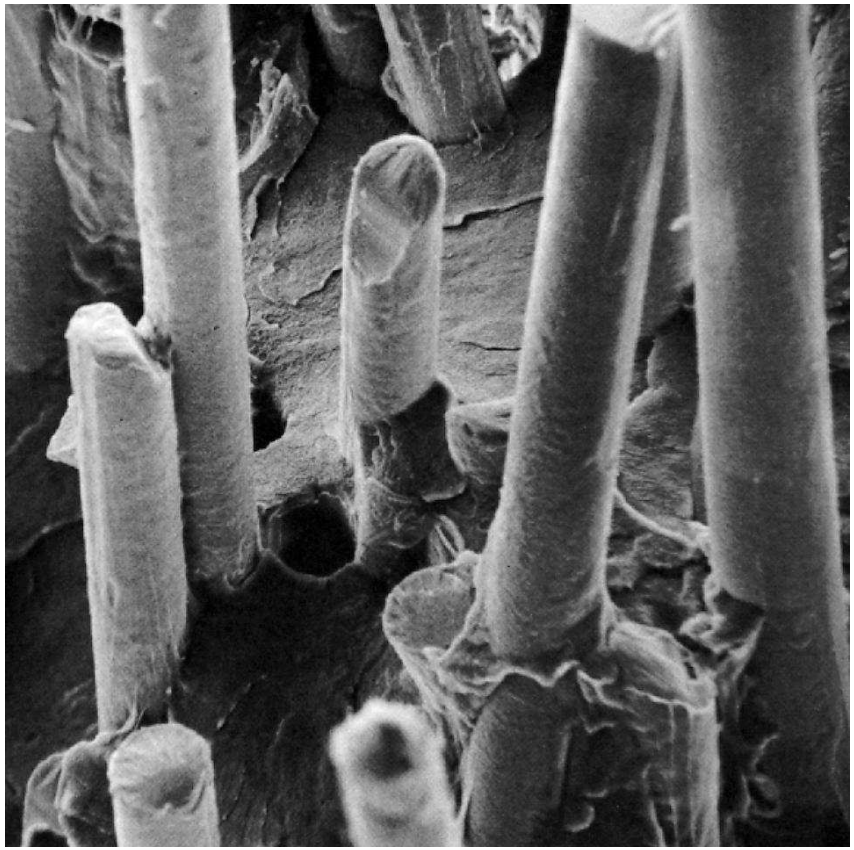


Fissures partant d 'une porosité et se propageant dans la matrice

Sections obliques aux fibres



rupture de composite « SiC-SiC »



polyester thermoplastique renforcé par de fibres de verre (diamètre des fibres : 5µm)

Comportement mécanique :

Très anisotrope...

Résistance à la traction :

- composites fibreux :

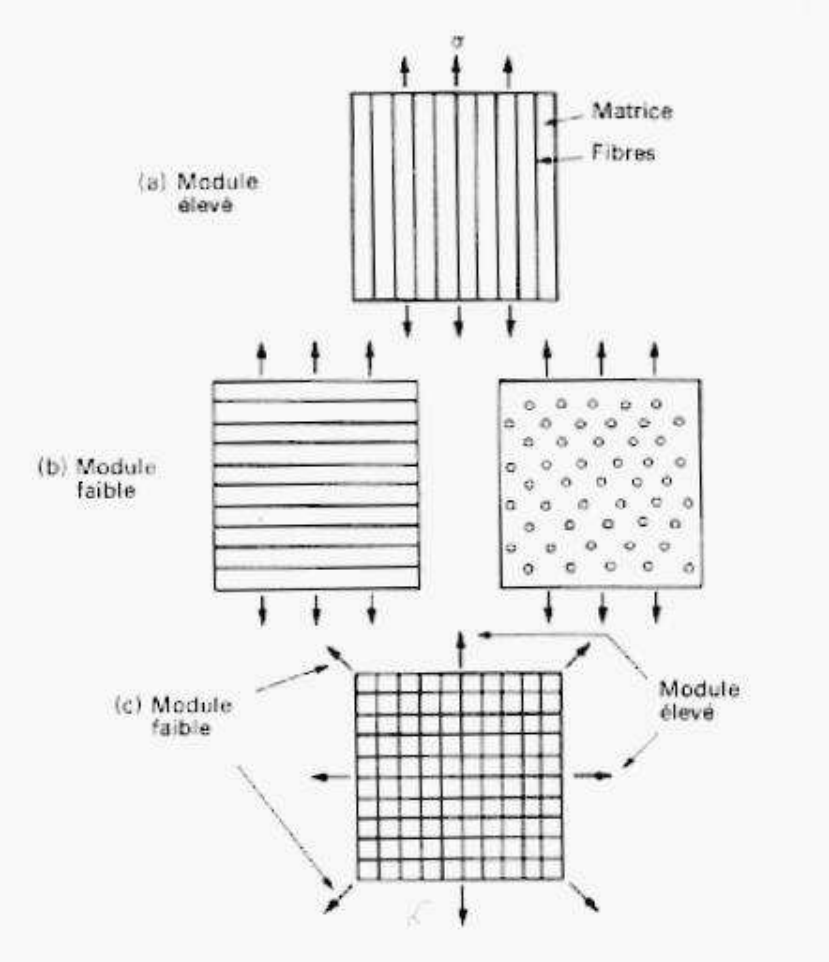
Bon dans la direction des fibres, faible perpendiculairement

- composites particulaires :

Faible dans toutes les directions

- composites lamellaires (stratifié):

Bon dans les directions à 90°, faible à 45°

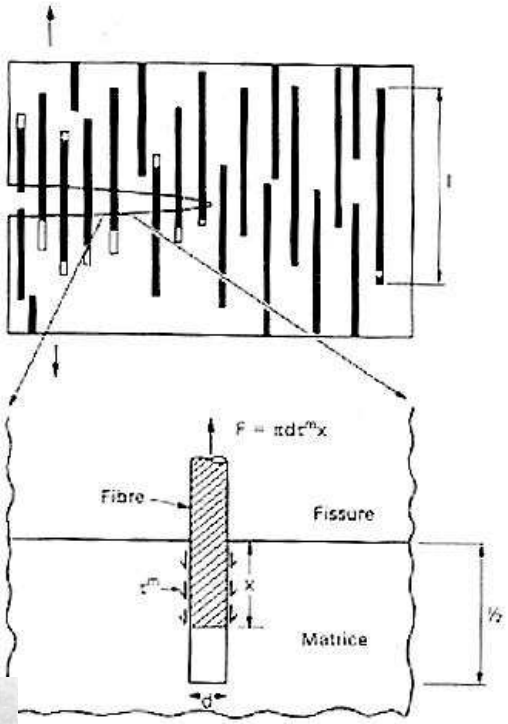


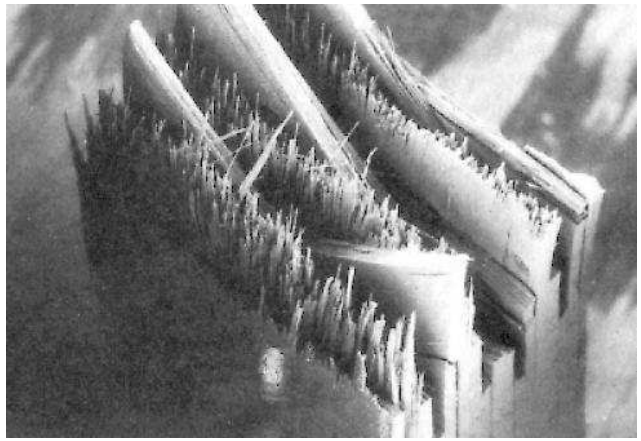
Résistance au déchirement (propagation de fissure)

On peut montrer qu 'il existe une longueur critique pour les fibres en dessous de laquelle elles ne cassent pas.

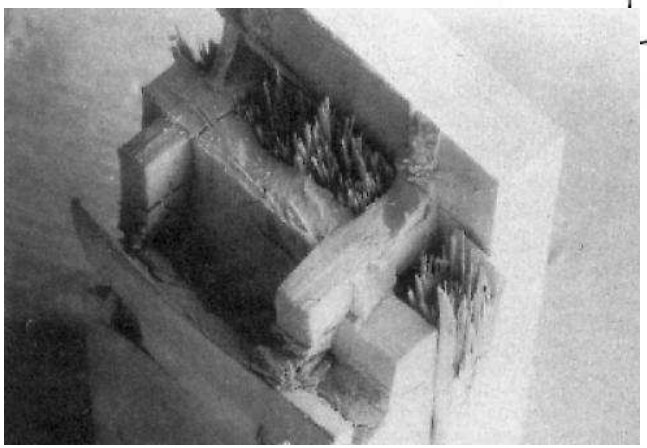
Pour se propager, une fissure a besoin d 'énergie

Si la fibre ne se casse pas, elle se déchausse de la surface de rupture, ce qui absorbe de l 'énergie et ralenti la propagation de la fissure.





lamellaire



Rupture d 'un composite

3D

(microscopie électronique à balayage)

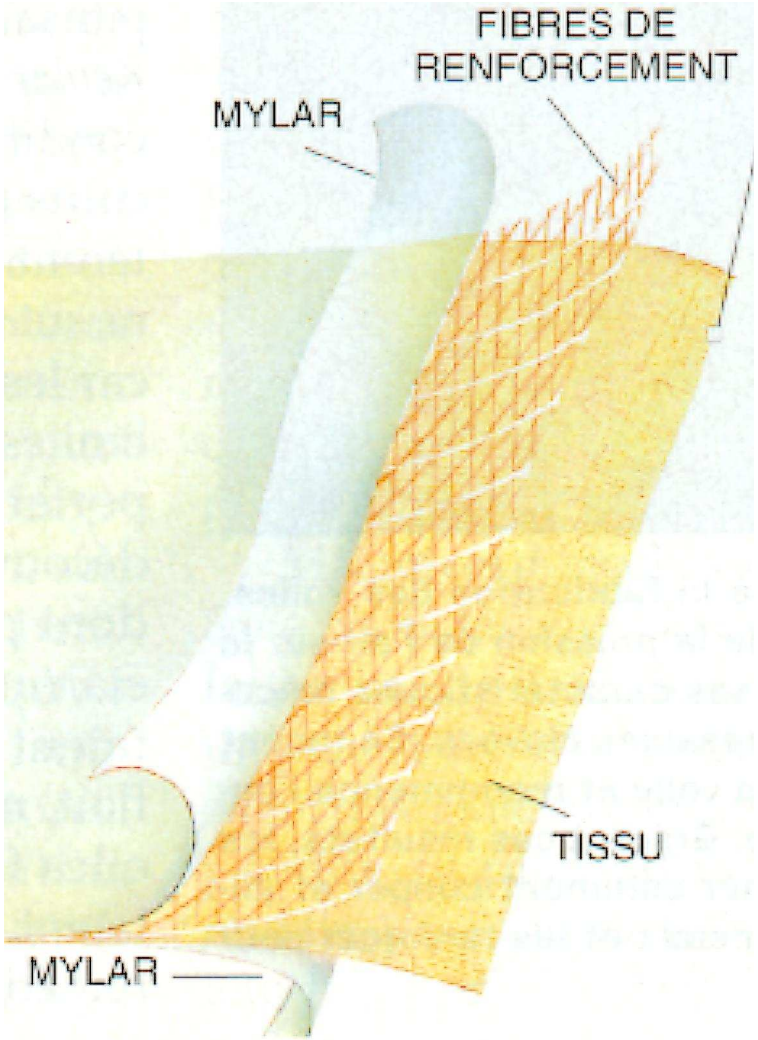
Une application dans le nucléaire

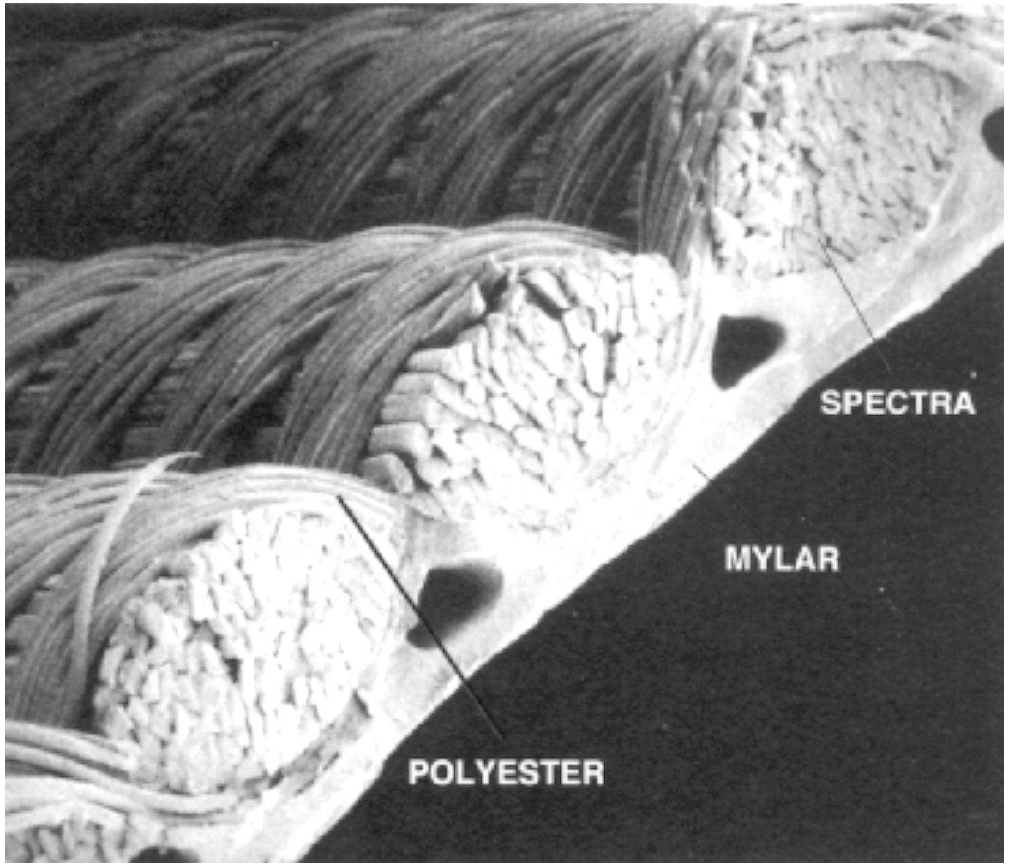
Les conduites d 'eau en métal rouillent !

Pour la centrale de Civeaux (Vienne), dernière centrale du palier N4 (1450 MW), on a choisi des canalisations en composite pour les canalisations d alimentation en eau

Matrice en résine époxyde thermodurcissable et fibres de verre

Coût : 1,5 à 2 fois celui d 'un acier courant
1,2 fois celui d 'un acier inox
mais durée de vie : plusieurs dizaines d'année





Structure composite d'une voile moderne