



Détermination de la signature acoustique de la corrosion des composites SVR (stratifiés verre résine)

Anthony Foulon

► To cite this version:

Anthony Foulon. Détermination de la signature acoustique de la corrosion des composites SVR (stratifiés verre résine). Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2015. Français. NNT : 2015COMP2204 . tel-01333278

HAL Id: tel-01333278

<https://theses.hal.science/tel-01333278>

Submitted on 17 Jun 2016

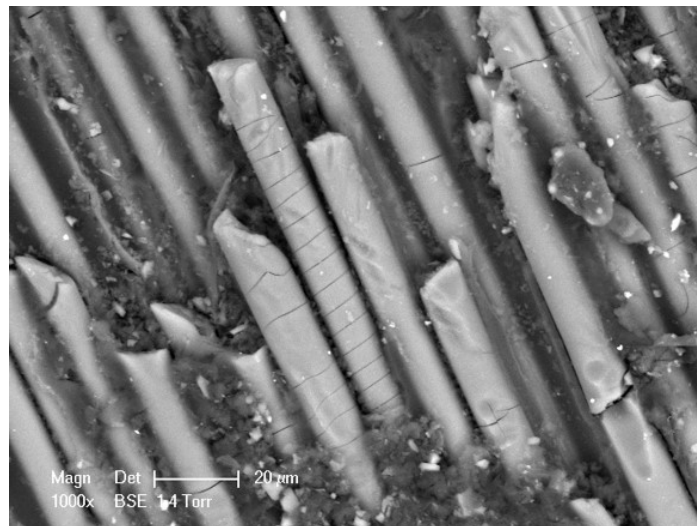
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Par **Anthony FOULON**

Détermination de la signature acoustique de la corrosion des composites SVR (stratifiés verre résine)

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 25 février 2015
Spécialité : Mécanique Avancée

D2204



Université de Technologie de Compiègne
Ecole Doctorale
Champs disciplinaire : Mécanique Avancée

Détermination de la signature acoustique de la corrosion des composites SVR (stratifiés verre résine)

Anthony Foulon

Soutenue le 25 février 2015

Jury

Abderrahim Elmahi	Professeur Université du Maine	Rapporteur
Nathalie Godin	Maitre de Conférences INSA Lyon	Rapporteur
Zoheir Aboura	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Examineur
Favergeon Jérôme	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Examineur
Marco Gigliotti	Professeur ENSMA Poitiers	Examineur
Said Hariri	Professeur Ecole des Mines de Douai	Examineur
Abdelouahed Laksimi	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Co-directeur
Christian Lemaitre	Professeur Université de Technologie de Compiègne	Co-directeur
Salim Benmedakhene	Directeur Technologies & Innovation Cybernetix a Technip Compagny	Invité
Denis Siguret	Ingénieur Matériaux-corrosion Arkema	Invité

Résumé :

Depuis les années 80, Les matériaux composites stratifié verre résine (SVR) ont été utilisés pour la construction des tuyaux et des réservoirs dans l'industrie chimique, y compris pour le stockage d'acides. Ce matériau composite présente une résistance supérieure à la corrosion. Cependant, des auteurs ont observé des ruptures accidentelles de réservoirs (horizontaux et verticaux) contenant des acides (chlorhydrique et sulfurique). Ces ruptures sont attribuées au mécanisme de corrosion sous contrainte (CSC). La corrosion des fibres de verre dans une solution acide est moins connue mais reste très importante. Ce mécanisme de corrosion, appelée désalcalinisation de la fibre peut provoquer la fissuration de la fibre de verre.

Des essais de corrosion avec de l'acide chlorhydrique (37%) ont été effectués sur éprouvette SVR. Ces essais de corrosion ont été suivis par émission acoustique.

Les observations au microscope électroniques à balayage (MEB) et les analyses physico-chimiques confirment la corrosion de fibres de verre dans une solution de HCl. L'utilisation de la micro-tomographie nous montre que cette technique permet d'avoir une information sur la profondeur d'attaque du matériau. Une approche statistique est utilisée pour caractériser les paramètres de la salve d'émission acoustique afin de les séparer. Le Clustering est fait en utilisant la méthode des k-moyennes. Trois classes d'émission acoustique distinctes ont ainsi été identifiées. L'analyse croisée de l'émission acoustique et des observations ont permis de relier les classes observées aux conséquences de la corrosion du SVR.

Mots-clefs : Composite, Corrosion, émission acoustique, classification

Abstract:

Since the 1980, Glass Reinforced Plastic (GRP) has been used for construction of pipes and tanks in the chemical industry, including the storage of mineral acids. This composite material offers superior and cost effective corrosion resistance. However, authors found accidental breakage of tanks (horizontal and vertical) containing mineral acids (hydrochloric and sulphuric). These failures are attributed to environmental stress-corrosion cracking (ESCC) mechanism. The corrosion of glass fibers in mineral acid solution is less known but very important. The mechanism of the corrosion, called leaching, is thought to induce tensile stresses in the surface of the glass. These stresses could be large enough to cause cracking of the fiber glass.

Corrosion tests have been performed on GRP specimen. Aggressive environments used are hydrochloric acid (37%) This environment is known to react with E-glass. Corrosion tests have been monitored by acoustic emission.

SEM observations and physicochemical analysis confirm the corrosion of glass fibers in HCl solution. The use of micro - tomography allows to have information on the depth of degradation of the material.

Statistical approaches are used to characterize hit's parameters. Clustering is made by using k-mean's method. Three distinct acoustic emission classes are identified. Thanks to SEM observations and acoustic emission results, clusters can be assigned to the appearance of minor defects in the material.

Key words: Composite, corrosion, acoustic emission, Statistical classification

Remerciements

Tout d'abord je remercie Nathalie Godin et Abderrahim el Mahi d'avoir été mes rapporteurs de thèse. Je remercie également tous les membres du jury.

Je tiens à remercier mes deux co-directeurs de thèse, Abdelouahed Laksimi, Professeur à l'Université de Compiègne, et Christian Lemaitre, Professeur à l'Université de Compiègne, pour m'avoir encadré ainsi que pour leur soutien tout au long de ces années.

Je veux également remercier Jérôme Favergeon, responsable du projet IREINE à l'UTC. C'est durant ses cours de MQ08 que nous avons commencé à discuter de mon projet de faire une thèse. Merci pour nos discussions, aussi bien scientifiques que personnelles. J'espère que nos routes se recroiseront.

Ma thèse s'inscrivant dans le cadre du projet IREINE, je tiens à remercier les différents partenaires : Salim Benmedakhene et Mathias Andre, respectivement Directeur Technologies & Innovation et Ingénieur Recherche à Cybernetix a Technip Compagny. Pierre Mékarbané, Ingénieur Corrosion et Traitement des Eaux et Denis Siguret, ingénieur corrosion à ARKEMA. Une note particulière à Denis avec qui j'ai eu beaucoup d'échanges, à la fois techniques ou non.

Ensuite je tiens à remercier tous les gens que j'ai côtoyés au laboratoire Roberval de Compiègne : Marion, Fahmi, Pierre, Francine, Zoheir, Valérie, Kamel, Salima, Delphine, Michelle, Malk, Pascal, Julie, Nathalie, Sabine, Lydie, Jean-Marc, Alain, Pierre, Isabelle, Gérard et JP (Et d'autres que j'oublie certainement, à cause de l'émotion). Vous avez tous contribué de manières différentes à cette thèse. Merci également à Frédérique Nadaud qui m'a permis d'avoir de si belles photos MEB.

Un merci également à Patrice Simard qui m'a orienté sur le traitement des signaux.

Je tiens à féliciter mes collègues de bureau Aurélie et Blanche pour m'avoir supporté durant tout ce temps.

Je ne peux oublier mes collègues doctorants sans qui le PIC auraient fait faillite, Anaïs, Benoit, David, Nico, Sitou, mais également ceux qui buvaient moins, Justine, Matthieu, Jérémie, Khalil, Céline, Stan, Pierre, Djihad, Amine, Charles, Ferdinand, Julie, Joseph, et j'en oublie.

Une pensée également pour Walid, post-doctorant avec qui j'ai passé une bonne conférence à Marrakech.

Je ne peux terminer ces remerciements sans un paragraphe pour mon collègue, colocataire et ami, Pierre Gelineau. Merci pour ces 3 ans (et un peu plus), je pense que cette thèse aurait été différente sans toi - mais j'ai quand même fini avant toi !

Un grand merci à ma correctrice particulière, sans qui, ce manuscrit serait rempli de faute d'orthographe. Pour finir je remercie ma famille, qui ne comprenait pas tout ce que je faisais mais qui me soutenait malgré tout.

Introduction générale.....	10
Chapitre 1 Synthèse bibliographique.....	14
I La corrosion des polymères.....	15
1. Le terme de « corrosion ».....	15
2. Le vieillissement chimique des polymères.....	15
1) L'hydrolyse	15
2) L'oxydation	17
3. La résistance chimiques des résines utilisées pour les composites.....	17
1) Les résines polyester [10].....	17
2) Les résines vinylester [13].....	18
3) Diffusion dans l'échantillon	20
II La corrosion des fibres de verre	22
1. Les fibres de verre	22
2. La corrosion des fibres de verre de type E en milieu acide	22
III Liaison renfort/matrice	29
1. L'ensimage	29
2. Phénomène de cloquage	30
IV Etat de l'art de la résistance chimique et à la corrosion des composites.....	30
V Les cas industriels	34
1. Rupture de citerne survenue dans les années 80 en Angleterre.....	34
2. Rupture de citernes survenue aux USA (Exponent).....	36
VI La corrosion sous contrainte.....	37
1. Les faciès de rupture.....	37
2. Le mécanisme de corrosion de contrainte contrôlée par la rupture de fibres	39
3. Mécanisme d'initiation de fissures et de sa propagation due à la corrosion acide sous contrainte.....	41

4.	La mécanique de la rupture dans le cas de la corrosion des composites	44
VII	L'émission acoustique appliquée à la corrosion sous contrainte.....	47
1.	Rappel sur l'émission acoustique	47
2.	Etudes de la corrosion sous contrainte par émission acoustique	52
	Chapitre 2 Mise en œuvre du suivi de la corrosion.....	59
I	Matériau et techniques expérimentales	60
1.	Techniques expérimentales	60
1)	Caractérisation physico chimique du matériau.....	60
	Microscope électronique à balayage.....	61
	Analyse dispersive en énergie (EDS-X).....	61
	Tomographie X.....	61
	Spectrométrie infrarouge	64
	Dureté Barcol	64
	Calcination.....	64
2)	Caractérisation mécanique du matériau.....	64
	Essais de traction	65
	Essais de fluage	65
3)	L'émission acoustique	68
2.	Matériau.....	68
1)	Composition du matériau	68
2)	Caractéristiques mécaniques du matériau.....	72
3)	Contraintes appliquées au matériau et comportement en fluage	73
3.	Essais réalisés	75
1)	Essais de corrosion	75
2)	Essais de corrosion sous contrainte	76
4.	Analyses après essais.....	79
II	Résultats	81

1.	Corrosion de la résine pure polyester isophtalique	82
2.	Essais de corrosion	85
1)	Observations et analyses physico chimiques.....	85
2)	Analyse de l'émission acoustique	91
3)	Les observations au tomographe	95
3.	Corrosion sous contrainte	104
1)	Comportement mécanique.....	104
2)	Emission acoustique	110
III	Conclusion.....	113
Chapitre 3 Etudes statistiques des signatures acoustiques		115
I	L'émission acoustique	116
1.	Définition des caractéristiques des salves	116
2.	Préparation des données	118
3.	Classification des données.....	120
1)	Classification non supervisée	120
2)	Classification supervisée	125
	Les K plus proches voisins ou K-Nearest Neighbors (Knn).....	125
	Random Forest	126
II	Identification de la signature acoustique	129
III	Labellisation des classes d'émission acoustique	135
1.	Protocole d'essais.....	135
2.	Résultats	137
1)	Après 72 heures	140
2)	Après 144 heures	143
3)	Après 213 heures	145
4)	Après 225 h	146
3.	Labellisation	147

IV	Bibliothèque	150
1.	Construction	150
2.	Validation de la bibliothèque.....	152
V	Etude de la propagation	155
1.	Protocoles d’essais.....	155
1)	Propagation sur éprouvette	155
2)	Propagation sur plaque	156
2.	Résultats	157
1)	Propagation sur éprouvette	157
2)	Essai de propagation sur plaque	162
	A une distance de 15 cm.....	164
	A une distance de 25 cm.....	168
VI	Corrosion sous contrainte	170
1.	Construction de la bibliothèque.....	171
2.	Application aux essais CSC.....	177
VII	Conclusion.....	179
Conclusions générales et perspectives		182
I	Conclusions	183
II	Perspectives	185
Bibliographie		189

Introduction générale

La corrosion des matériaux est un problème crucial dans le domaine industriel. Il a ainsi été estimé que la lutte contre la corrosion qui rassemble, les moyens mis en œuvre pour combattre la corrosion tels que, le remplacement des structures et les conséquences des accidents liés à ce problème, représente près de 2% du PIB mondial [1].

Dans l'industrie chimique, la corrosion est un problème majeur notamment en ce qui concerne la sécurité des personnes travaillant sur les sites, mais également celle de la population et des procédés. De plus, les conséquences de la corrosion peuvent avoir un impact non négligeable sur l'environnement et la compétitivité économique et technologique de la filière. Il est ainsi indispensable de développer de nouvelles actions préventives qui permettront de répondre à ces problématiques. La compréhension et la maîtrise des interactions complexes entre chimie et matériau des équipements industriels sont donc essentielles. Le suivi régulier des équipements est ainsi nécessaire afin de pouvoir appréhender au mieux le phénomène. On parle également de « monitoring de la corrosion ». C'est dans ce cadre que le projet IREINE (Innovation for the RELiability of INdustrial Equipments) a été développé. Les objectifs du projet IREINE sont donc de développer des solutions technologiques innovantes et de réussir à les intégrer afin de monitorer la corrosion des équipements. Le projet regroupe 10 partenaires différents qui sont des investisseurs industriels (Arkema, Solvay et IFP-Lyon), des PME innovantes (Cybernetix, Mistras et Origalys) et des laboratoires de recherche (Mateis de l'INSA Lyon, LEPMI de l'ESME, Laboratoire Roberval de l'UTC et ARMINES du Centre de Sciences des Processus Industriels et Naturels). Ces différents acteurs s'articulent autour de trois axes différents :

- L'axe 1 regroupe les entreprises Arkema et CYBERNETIX (groupe Technip) ainsi que le laboratoire Roberval de l'UTC. La dégradation des équipements de stockage en matériau SVR (Stratifiés Verre Résine) est un problème majeur pour la maintenance industrielle. L'observation visuelle est le seul moyen non destructif à l'heure actuelle qui permette une inspection de l'état de santé de ces structures. De plus ces observations ne permettent pas de caractériser la gravité des défauts identifiés. L'objectif de l'axe 1 est donc la mise en place de nouvelles prestations de monitoring de la corrosion des structures de stockage types SVR basée sur la méthode de l'émission acoustique.
- L'axe 2 regroupe les entreprises Arkema, Solvay et Origalys, ainsi que les laboratoires MATEIS et le LEPMI. Cet axe s'oriente principalement vers les phénomènes de corrosion électrochimique sur les matériaux métalliques (corrosion par piqûres, corrosion par crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion intergranulaire etc...). Le but principal de l'axe est de trouver des solutions innovantes pour le monitoring de la corrosion en se basant sur le couplage de techniques innovantes telles que le bruit électrochimique, la microbalance à quartz et

l'électrochimie in situ. L'enjeu est de pouvoir réaliser un monitoring « on line » des endommagements d'équipements existants et nouveaux.

- L'axe 3 qui regroupe les entreprises Arkema, Solvay, IFPE et Mistras, ainsi que les laboratoires MATEIS et ARMINES. Ces différents partenaires vont ainsi s'intéresser au phénomène de corrosion non adapté à un suivi par méthodes électrochimiques classiques telles que les processus de corrosion dans des gaz à haute température, de la corrosion par des huiles hydrocarbonées ou encore certains types de corrosion localisée en milieu aqueux. L'objectif principal du travail de cet axe est de développer la compréhension de ces différents phénomènes mais également de vérifier et de développer l'utilisation de l'émission acoustique pour le monitoring de la corrosion. L'aboutissement de cet axe est le développement de dispositifs adaptés utilisant la technique d'émission acoustique pour le monitoring de structure industrielle.

Les recherches effectuées dans le cadre du travail de thèse s'inscrivent donc dans l'axe 1. Le but est de mettre en œuvre la technique d'émission acoustique pour le monitoring de la dégradation des SVR (stratifié verre résine) soumis à des phénomènes de corrosion par l'acide utilisé dans l'industrie chimique.

L'usage des équipements Stratifiés Verre Résine (SVR) dans l'industrie chimique et pétrochimique a démarré depuis les années 80, notamment pour le stockage de produits chimiques. Outre le fait que le rapport résistance/ prix est meilleur pour ce type de matériau, il était mis en avant qu'il ne subissait pas de corrosion. Cependant des ruptures accidentelles ont pu être constatées sur des citernes (horizontales et verticales) contenant des produits acides (chlorhydrique et sulfurique) [2][3]. De plus, ces ruptures peuvent être relativement rapides. En effet la rupture d'une citerne contenant environ 120 000 litres d'acide chlorhydrique (17%) est survenue aux USA après seulement 1 an et demi d'exploitation [3]. Bien que possédant une barrière de protection thermoplastique, il arrive que l'acide arrive à migrer derrière celle-ci, à cause de la présence de défauts. Les retombées de ce type d'incident peuvent être importantes en premier lieu pour la sécurité des personnes travaillant à proximité, mais aussi en terme de pollution de l'environnement. Ces ruptures sont attribuées à l'endommagement des SVR au contact du milieu corrosif, phénomène qui peut être amplifié en présence de contraintes. Pour pouvoir prévoir et anticiper ces problèmes, il semble donc essentiel de les appréhender et de les suivre. Il est donc nécessaire de comprendre le phénomène de dégradation, de pouvoir les caractériser et d'identifier les signaux d'émission acoustique enregistré durant cette dégradation.

Le présent mémoire a pour but de répondre à cette problématique. Celui-ci se structure autour de trois chapitres. Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique du sujet présentant l'état de l'art dans ce domaine. Cette bibliographie s'axera principalement sur les phénomènes de corrosion des différents éléments du composites (résine, fibres de verre). Une fois les phénomènes présentés, le problème sera placé dans son contexte industriel, en présentant des cas de corrosion dans des usines

chimiques et la manière dont celles-ci sont gérées. Le phénomène de corrosion sous contrainte, tenu pour responsable de la rupture des différents équipements, sera introduit et présenté. Enfin la dernière partie s'attachera à présenter les premiers travaux d'utilisation de l'émission acoustique pour suivre la corrosion des composites et notamment la corrosion sous contrainte de ces matériaux.

Dans le second chapitre, le matériau d'étude sera introduit, sa composition ainsi que son comportement mécanique. Les premiers essais de corrosion et de corrosion sous contrainte suivis par émission acoustique seront présentés avec les résultats et analyses correspondants. L'aspect physico-chimique ainsi que les différentes techniques d'observations des endommagements permettant de caractériser la corrosion des composites seront également discutées. Enfin l'utilisation de micros-tomographes sera présentée afin de voir si l'utilisation de ce type de technologie est possible dans le but de détecter les conséquences de la corrosion.

Après une première approche de l'utilisation de l'émission acoustique dans le chapitre 2, une étude plus approfondie des signaux en vue d'identifier les signatures acoustiques de la corrosion sera présentée dans le dernier chapitre. Avec une méthodologie particulière, basée sur des essais interrompus, ces signatures acoustiques seront rapprochées aux phénomènes physiques liés à la corrosion des SVR. Afin de se rapprocher des mesures industrielles, des études de propagation de signaux seront également réalisées. Enfin les signaux des essais de corrosion sous contrainte seront traités avec l'utilisation du logiciel RF_CAM développé par le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon dans le cadre du projet IREINE (Axe 3).

Chapitre 1 Synthèse bibliographique

La corrosion des composites stratifiés verre résine (SVR) est peu connue mais peut être néfaste notamment dans l'industrie chimique. En effet, elle est tenue responsable de la rupture accidentelle de citernes de stockage contenant des produits acides. L'étude bibliographique se fera par progression. Tout d'abord sera décrite la corrosion des différents composants (résine, fibres de verre) puis une étude plus globale sur la corrosion des composites. Ensuite sera présenté le management de la corrosion. Des études de cas similaire aux avaries rencontrées seront ensuite présentées, introduisant la notion de corrosion sous contrainte dans les composites. L'étude se terminera par une description de la possibilité de l'utilisation de l'émission acoustique afin de suivre l'évolution de la corrosion sous contrainte.

I La corrosion des polymères

1. Le terme de « corrosion »

Le terme de corrosion est généralement employé pour les matériaux métalliques et pour les matériaux polymères on a tendance à parler de vieillissement. Cependant si on se réfère à la définition dans un dictionnaire, la corrosion c'est la « dégradation d'un matériau sous l'action du milieu ambiant et par un processus autre que mécanique ». La corrosion des métaux est souvent confondue à tort à la corrosion électrochimique. Il est donc évident qu'il n'y a pas de corrosion électrochimique des polymères.

D'ailleurs une des différences importantes entre les polymères et les métaux est qu'il n'y a pas souvent une altération apparente immédiate, ce qui favorise l'utilisation du mot vieillissement plutôt que corrosion [4]

2. Le vieillissement chimique des polymères

Le vieillissement chimique des matériaux polymères est un processus de corrosion/vieillissement qui entraîne des modifications de la structure chimique des macromolécules. Ces modifications sont dues à l'action de l'environnement extérieur et peuvent être classées : thermochimique, photochimique, radiochimique, biochimique, chimique [5].

Ce qui nous intéresse dans le cadre de cette étude est le vieillissement chimique des polymères et notamment des polymères tridimensionnels ou thermodurcissables. Les principaux mécanismes qui rentrent en jeu sont les réactions qui ont lieu avec des acides et des bases. Les deux mécanismes principaux sont l'hydrolyse et l'oxydation.

1) L'hydrolyse

Le mécanisme général de l'hydrolyse est présenté dans le schéma Figure 1-1 :



Figure 1-1 Mécanisme général de l'hydrolyse d'après [6]

Ce mécanisme peut avoir lieu sur les groupements ester contenus notamment dans les polyesters tridimensionnels et les vinylesters. Celui-ci peut être catalysé par les acides ou les bases.

P.E. Bourban a ainsi montré que l'hydrolyse des vinylesters est accélérée par la présence des ions OH^- ce qui montrerait que c'est un processus alcalin. En milieu acide ce mécanisme sera donc moins important [7].

La réaction d'hydrolyse va généralement entraîner une coupure statistique de chaînes (Figure 1-2).

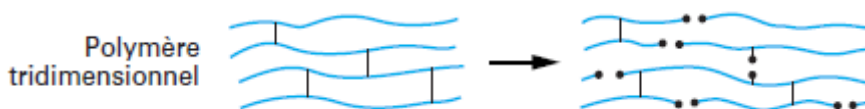


Figure 1-2 Coupures statistiques dans un polymère tridimensionnel [8]

Le terme de coupure statistique est utilisé pour décrire la répartition aléatoire des ruptures sur les chaînes macromoléculaires. J. Verdu [8], qui a beaucoup étudié ce domaine, explique que cette coupure statistique va provoquer une chute de la masse molaire moyenne en nombre et donc une diminution des propriétés mécaniques. Il dit cependant que le comportement élastique, (module d'élasticité, seuil d'écoulement...) est peu modifié par le vieillissement, mais qu'il influe essentiellement sur les propriétés à la rupture (diminution de la température de transition vitreuse, de la contrainte à la rupture, de la transition ductile/fragile et de la propagation de fissure). Selon lui lorsque les échantillons sont dégradés à l'état solide, seule la phase finale du comportement mécanique global du matériau est modifiée. En effet l'allongement et la contrainte à rupture diminue, parfois même augmente (pour la contrainte), en fonction du temps de vieillissement (Figure 1-3).

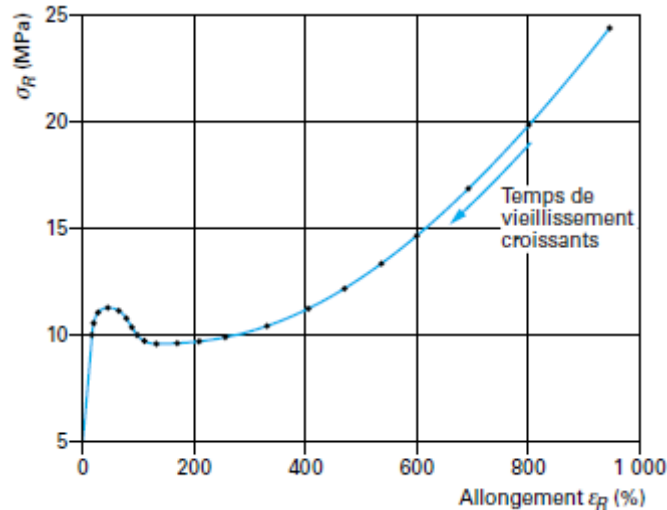


Figure 1-3 Trajectoire du point de rupture au cours du vieillissement [8]

J-M. Trémillon [4] explique que l'étude expérimentale de l'hydrolyse est relativement compliquée car le phénomène est souvent lié à d'autres phénomènes (plastification, gonflement, extraction). Afin de déterminer la vitesse d'hydrolyse expérimentalement, B. Mortaigne [9] propose de réaliser la mesure de la différence entre la prise de masse à l'état humide obtenue en pesant le matériau dès sa sortie de l'enceinte d'exposition et la perte de masse obtenue après reconditionnement de l'échantillon dans son état initial.

2) L'oxydation

Les processus d'oxydation sont décrits par J. Verdu [8] comme des processus radicalaires en chaîne, qui ont lieu en présence d'oxygène. Le mécanisme général est constitué de plusieurs phases : L'amorçage, la propagation et la terminaison. L'amorçage peut être réalisé par voie chimique avec la mise en contact d'un réactif oxydant du type acide nitrique fumant, permanganate de potassium, bichromate de potassium, etc. Par exemple, les ponts polystyrène sont facilement détruits par les oxydants et les solvants, le réseau tridimensionnel est alors dégradé.

Les conséquences mécaniques de l'oxydation, provoquant également des coupures de chaînes, sont pressenties comme étant les mêmes que celles de l'hydrolyse.

3. La résistance chimique des résines utilisées pour les composites

1) Les résines polyester [10]

Les résines polyester sont les résines les plus utilisées dans les composites. Les matières premières utilisées pour la réalisation d'une résine polyester sont nombreuses, avec les différents types de Polyols (propylèneglycol, oxyde de propylène, dipropylèneglycol, diéthylèneglycol,...) et les différents acides

utilisés lors de l'estérification (acide maléique, acide fumarique, acide citraconique, métaconique, itaconique,...). Toutes ces matières premières confèrent aux résines des propriétés particulières. Par exemple des propriétés anticorrosives sont obtenues avec le bisphénol A hydrogéné et le bisphénol A oxyalkylé. L'acide isophtalique est connu pour améliorer la résistance à l'eau et à certains agents chimiques [10]. Les résines utilisées dans le cadre de l'étude sont des résines polyester isophtalique. (Figure 1-4)

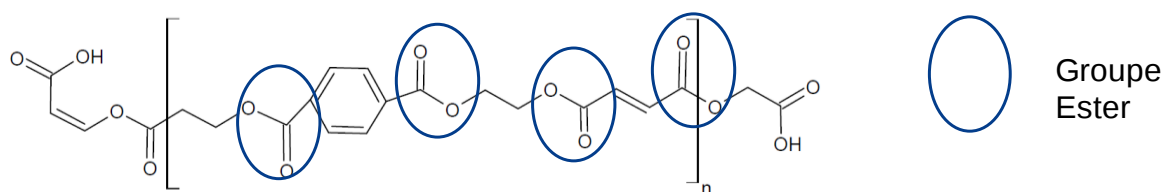


Figure 1-4 Exemple de résine polyester isophtalique

La tenue des polyesters insaturés aux divers agents chimiques est liée à leur structure qui présente deux points faibles :

- Les fonctions ester peuvent être hydrolysées en molécules de petites tailles et passent facilement en solution.
- Les ponts polystyrène sont facilement détruits par les oxydants et les solvants ; le réseau tridimensionnel est alors dégradé et, par suite, les propriétés mécaniques.

A noter que les fonctions esters sont situées dans la chaîne principale et le matériau est donc plus sensible à l'hydrolyse.

F. Belan et al [11-12] ont étudié l'hydrolyse des pré-polymères d'une résine polyester. Ils concluent sur le fait que l'étude de l'hydrolyse des pré-polymères par des méthodes physico-chimiques (spectrométrie IR, titrage acide-base,...) permet d'avoir une estimation de la résistance globale à l'hydrolyse de la résine, tout en la surévaluant.

2) Les résines vinylester [13]

Les résines vinylesters sont obtenues par addition d'un acide carboxylique sur une résine époxyde (Bisphénol A, Novolaque) (Figure 1-5).

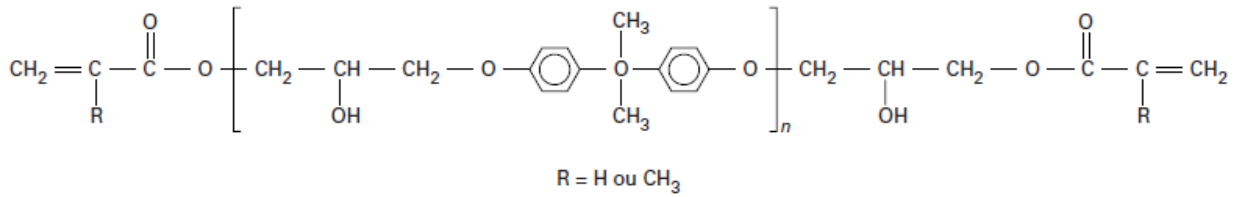


Figure 1-5 Résine vinylester de type bisphénol A [13]

Pour ce qui est de la résistance chimique, la résine vinylester est plus résistante que la résine polyester. G. Schneider [13] explique ainsi que les caractéristiques de la résine sont dues à sa composition chimique, notamment :

- Insaturations en bout de chaîne particulièrement réactives ;
- Groupements méthyles qui jouent un rôle d'encombrement stérique ;
- Groupements esters qui sont présents dans des proportions moindres ;
- Groupements hydroxyles qui améliorent l'interface entre la fibre et la résine ;
- Grande stabilité chimique des cycles aromatiques du noyau bisphénolique ;
- Le nombre réduit et l'arrangement des groupes polaires des résines vinylesters qui les rendent moins polaires que les résines polyesters.

Cependant, pour les conditions d'utilisation des citernes (température ambiante), les résines semblent résister relativement bien. Afin d'évaluer la sévérité des milieux en fonction des résine Kumosa et al [14] ont estimé l'aire de fibres exposées en surface (par analyse d'images) en fonction du temps d'exposition à l'acide nitrique pour différents échantillons. (Figure 1-6)

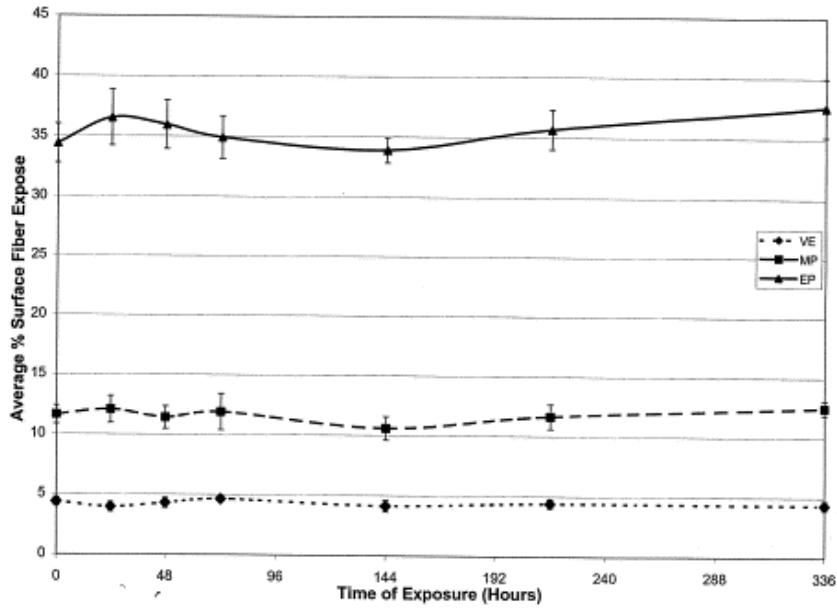


Figure 1-6 la surface moyenne de fibre exposée pour chaque matériau en fonction du temps d'exposition dans une solution d'acide nitrique [14]

Les auteurs n'ont trouvé aucune preuve de décomposition ou d'altération de la résine par l'acide nitrique. En effet l'aire de fibres exposées en surface ne varie quasiment pas en fonction du temps d'exposition. Ces observations corroborent le fait que les réactions d'hydrolyse sont généralement catalysées par les bases. P-E. Bourban [7] a étudié l'effet de vieillissement de résines vinylester après 16 mois d'exposition à l'HCl et H₂SO₄ à 80°C par spectrométrie IR. Il remarque ainsi que la bande d'absorption à 1296 cm⁻¹ (vibration du groupement C-O de l'ester) a légèrement diminué et que la température de transition vitreuse (Tg) du matériau n'a pas changé.

3) Diffusion dans l'échantillon

Tout processus d'absorption de solvant résulte d'une séquence de deux étapes : la dissolution du solvant dans la zone superficielle puis sa diffusion vers le cœur de l'échantillon [15].

Ces deux étapes seront plus ou moins rapides suivant que la pénétration du solvant entraîne ou non un changement d'état du polymère, mais également selon l'épaisseur du polymère. Le pénétrant peut aussi s'infiltrer par porosité ou par les fissures. La pénétration dépendra alors de la viscosité du liquide.

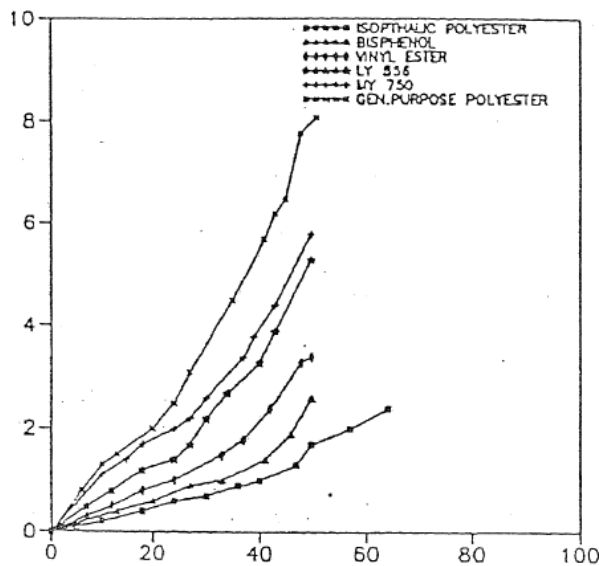
Dans le cas des composites, la diffusion dépendra de deux types de mécanisme.

En premier lieu le mécanisme de Langmuir, lorsque les molécules de solvant sont retenues par des interactions fortes avec des sites particuliers. Par exemple l'eau peut réagir de façon réversible avec certains groupements par hydrolyse.

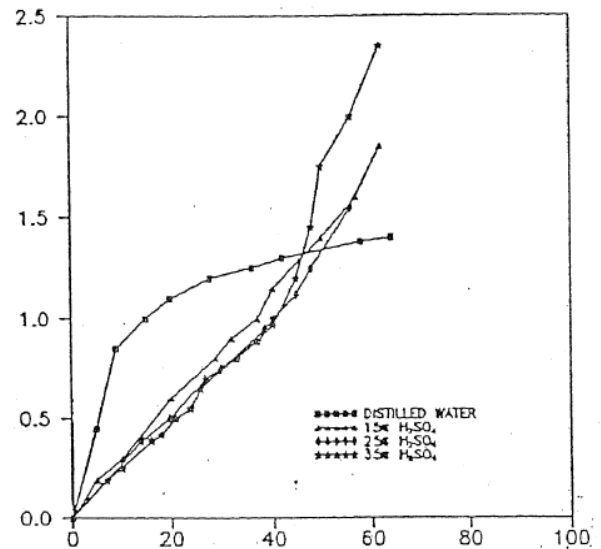
En second lieu la diffusion est liée au fait que les composites sont des matériaux hétérogènes et donc la diffusion est anisotrope avec trois coefficients de diffusion distincts :

- D00 dans la direction parallèle à la fibre,
- D10 dans la direction parallèle aux plis et perpendiculaire à la fibre
- D11 dans la direction perpendiculaire aux plis et à la fibre

De plus, la diffusion dans un composite va dépendre du type de résine, de la concentration de l'espèce et de la stratification [16]. Par exemple la diffusion d'acide sulfurique est moins importante dans un composite avec une résine isophthalique (Figure 1-7 (A)). L'augmentation de la concentration de l'acide aura pour conséquence un ralentissement de la diffusion (Figure 1-7 (B)). Dans un tissu tressé comme un tissu taffetas, la diffusion sera plus lente que dans un tissu mat.



A. Graphique montrant l'importance du type de résine utilisée sur la prise de masse d'un échantillon en contact avec de l'acide sulfurique (35%)



B. Graphique montrant l'importance de la concentration de l'acide sur la prise de masse d'un échantillon

Figure 1-7 Prise de masse (%) en fonction de la racine carré du temps ($hr^{1/2}$) [16]

On peut voir que le processus de diffusion est un processus faisant intervenir un nombre important de paramètres. Il apparaît donc assez clairement que la diffusion d'une espèce sera très spécifique suivant le type de l'espèce, son interaction avec le composite, le type de composite,...

Comme le mécanisme de diffusion est un processus lent et qui dépend de la température, on peut accélérer le phénomène en chauffant. Cependant le faire est imprudent car en plus d'accélérer le phénomène on risque de modifier le mécanisme ou d'en activer d'autres [16].

II La corrosion des fibres de verre

1. Les fibres de verre

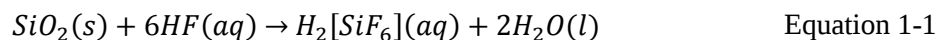
Les fibres de verre sont des matériaux largement utilisés pour le renforcement des composites, pour leurs qualités spécifiques, à savoir leur très bonne résistance mécanique à la traction, leur forte résistivité électrique, leur inertie thermique et leur bonne résistance chimique.

Il existe une variété de types de fibres de verre. E, E-CR, D, A, C, AR, ...Leurs désignations correspondent à différentes compositions chimiques.

2. La corrosion des fibres de verre de type E en milieu acide

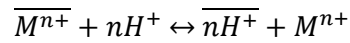
La tenue des fibres de verre aux différents environnements a été étudiée par plusieurs auteurs. Berthereau et al [17] disent que la résistance des fibres de verre de type E est « Faible » pour les acides et les bases. Cependant ce terme « faible » est subjectif et n'est pas concret. D'autres études permettent de connaître plus précisément la résistance de ces fibres dans des milieux acides.

L'acide fluorhydrique est l'un des seuls acides connus capables de dissoudre le verre. Le verre est constitué principalement de silice. La dissolution a lieu suivant l'équation suivante :



Bien qu'il n'existe pas de phénomène avéré de corrosion aqueuse sur les composites, d'autres processus se mettent en place. La corrosion des fibres de verre est un phénomène moins connu mais cependant très important car la résistance mécanique du SVR en dépend. En dehors de l'acide fluorhydrique capable de dissoudre le verre, d'autres acides (sulfurique et chlorhydrique) sont susceptibles d'attaquer la surface des fibres de verre. Le mécanisme, appelé désalcalinisation de la surface ou leaching, se traduit par un échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface de la fibre de verre [18-23].

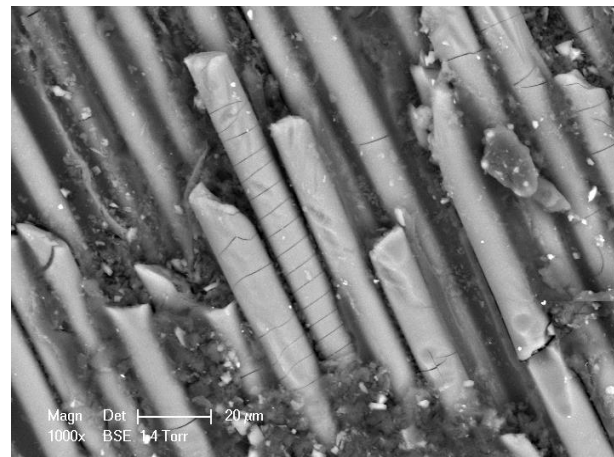
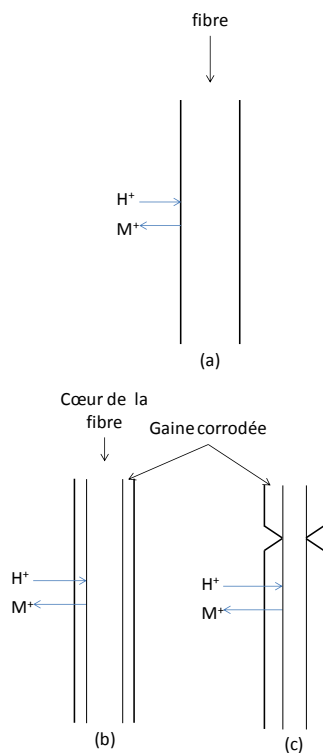
Par exemple dans le cas d'acide chlorhydrique ou sulfurique, les ions Ca^{2+} et Al^{3+} de la fibre de verre sont remplacés par des ions H^+ à la surface suivant l'équation suivante :



Equation 1-2

Les barres montrent l'association des ions à la fibre de verre.

La proportion d'ions extraits peut être mesurée dans la solution par la détermination de la concentration ou directement sur la fibre par des analyses dispersives en énergie [24]. L'appauvrissement de la gaine extérieure provoque un retrait de celle-ci qui est retenue par le cœur non corrodé. Une tension de surface est alors présente et s'ajoute à celle déjà appliquée (retrait de la résine, contrainte hydrostatique,...). Ceci provoque l'affaiblissement de la fibre. Eventuellement, la contrainte de surface sera suffisante pour provoquer une fissure sur la gaine (Figure 1-8 (A)). Le processus peut alors continuer et provoquer la rupture totale de la gaine. La fissuration peut être accélérée en présence de contrainte extérieure. La conséquence de la corrosion peut être observée au MEB (Figure 1-8 (B)).



B. Fissures résultantes observées au MEB

A. Mécanisme de dégradation des fibres de verre

Figure 1-8 Mécanisme de rupture provoqué par la corrosion de la fibre de verre E

Ce processus produit progressivement une gaine extérieure appauvrie en ions Ca^{2+} et Al^{3+} et un noyau non corrodé visible au MEB. (Figure 1-9). Les fissures en surface des fibres de verre E ont une forme hélicoïdale dont le pas dépend de la vitesse d'étirement de la fibre lors de la fabrication. En général, l'angle est de 8 à 15°[25].

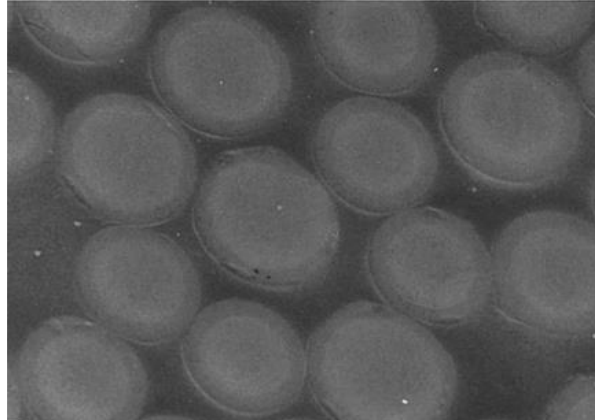


Figure 1-9 Image MEB de faisceaux de fibres de verre après 16h d'exposition à 1M d'HCL [24]

Ce phénomène est lié à un processus de diffusion [24]. Le diamètre des fibres ne change pas en fonction du temps d'exposition à un environnement acide. En revanche le front de réaction avance à l'intérieur de la fibre en fonction du temps. Cadocock et al [24] ont calculé des valeurs de coefficient de diffusion permettant de traduire ce phénomène d'échange d'ions. La progression de la partie attaquée de la fibre n'est pas un phénomène de diffusion "Fickienne" simple : C'est un processus plus complexe, caractérisé par un coefficient de diffusion variable, résultant soit d'un processus de diffusion dépendant de la concentration, soit de la variation structurelle de la fibre de verre.

Initialement, il a été présumé que l'effet corrosif était seulement relié à la force de l'acide résultant de sa concentration en ion hydrogène, mais des études récentes ont montré que l'anion associé peut aussi jouer un rôle important. En effet R.L. Jones et al [18-19] [21] ont montré que dans certains cas celui-ci peut former un ion complexe ou une espèce insoluble avec le cation provenant de la fibre de verre. Cette formation de complexe ou d'espèce peu soluble va consommer les ions M^{n+} présents en solution et ainsi déplacer l'équilibre (1) dans le sens de formation des ions M^{n+} et $\overline{\text{H}^+}$, ce qui se traduit par une amplification du phénomène de corrosion. De même, ce déplacement de l'équilibre (Equation 1-2) dans le sens de formation des ions M^{n+} et $\overline{\text{H}^+}$ peut être réalisé en augmentant la concentration en ions H^+ dans la solution, c'est-à-dire en diminuant la valeur du pH de cette solution.

Ainsi, l'effet de la concentration de l'acide est différent suivant la nature de cet acide. Qiu et al [23] montrent par exemple que pour un pH donné (concentration en H^+ fixée), la perte des éléments calcium et aluminium après 2 semaines d'exposition sera différente suivant l'acide utilisé (Figure 1-10). La Figure 1-10 montre également que pour un acide donné, la perte de calcium (Figure 1-10(B)) et d'aluminium (Figure 1-10 (A)) est plus importante lorsque le pH diminue.

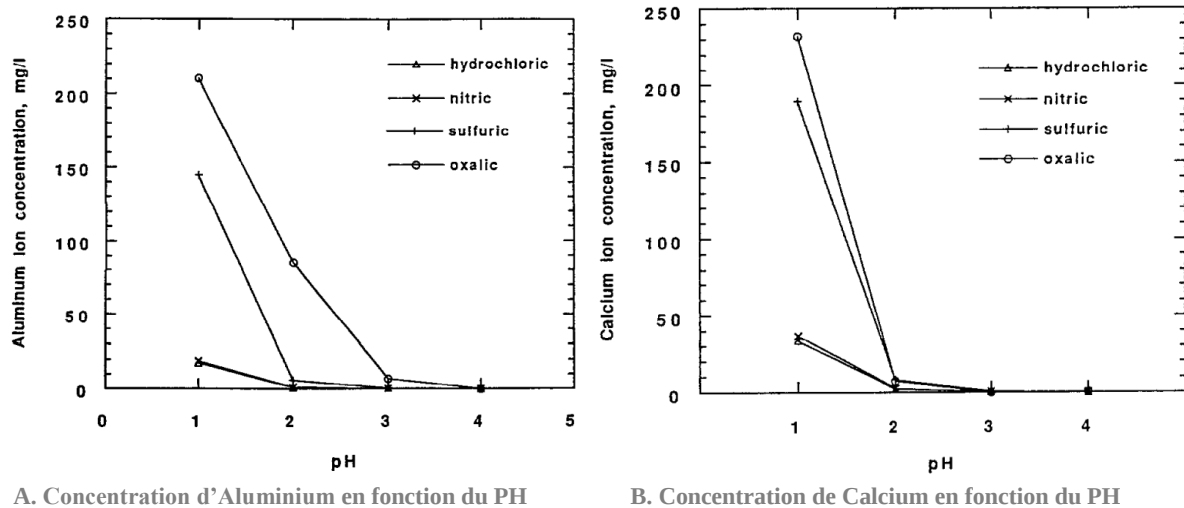


Figure 1-10 Concentration des différents éléments (Calcium et Aluminium) dans la solution acide après 2 semaines d'exposition à différents acides

Qiu et al [23] expliquent que la forte concentration en ions Calcium et Aluminium dans la solution acide dans le cas de l'acide sulfurique et oxalique est due à la formation de sel insoluble et d'ions complexes. Dans le cas de l'acide oxalique, l'anion associé est capable de former un sel insoluble (CaC_2O_4) et des ions complexes ($[Al(C_2O_4)]^+$ et $[Al(C_2O_4)_2]^-$) qui vont consommer les ions Ca^{2+} et Al^{3+} et donc amplifier le phénomène de désalcalinisation. Pour l'acide sulfurique, l'anion sulfate va pouvoir s'associer avec les ions calcium pour ainsi former un sel insoluble ($CaSO_4$).

Bien que l'acide chlorhydrique puisse également former un complexe par réaction des ions chlorures avec les cations Fe^{3+} (formation de $FeCl_3$), Qiu et al [23] avancent que celui-ci ne va pas influencer le processus global de la réaction car l'élément Fer est trop peu présent dans la fibre de verre. Ainsi, seule la concentration en ions H^+ jouerait un rôle sur le phénomène de désalcalinisation dans le cas de l'acide chlorhydrique. Cependant il semblerait que la concentration en ions chlorures puisse tout de même avoir une importance. Jones et al [19] montrent par exemple qu'une concentration de 3M sera beaucoup plus agressive qu'une solution plus ou moins concentrée. Cowking et al [26] trouvent que c'est une concentration de 2M qui présente la plus forte agressivité pour les fibres de verre. Il semble donc qu'il

existe une concentration optimale d'acide chlorhydrique qui maximise le phénomène de désalcalinisation. La dépendance à la concentration notamment dans le cas de l'acide chlorhydrique est expliquée par R.L Jones et al [18]. Ceci est attribué à la nature du complexe formé par l'anion associé à l'acide. A faible concentration nominale de l'acide, la concentration en ions H^+ est trop faible pour une lixiviation efficace du cation de la surface du verre. Le phénomène de désalcalinisation reste donc limité quelle que soit la nature de l'acide. En diminuant le pH, la désalcalinisation devient active comme l'a montré Qiu et al [23], avec un effet plus ou moins marqué selon la nature de l'acide. Cependant à des concentrations d'acides encore plus élevées, l'anion se lie à l'ion de la surface du verre et empêche la dissolution des cations dans le cas de HCl. C'est ce qui peut expliquer que la désalcalinisation redevient limitée au-delà d'une concentration donnée, que l'on peut qualifier de concentration optimale. R.L. Jones [21] montre par ailleurs que la température semble jouer un rôle sur cette concentration sans pour autant en expliquer la raison.

Il semble donc, compte-tenu de ces différentes études, que le pH et le contre-anion de l'acide jouent un rôle important dans le processus de corrosion de la fibre de verre.

D'autres études avec d'autres acides ont ainsi été menées et ont conforté ce processus d'échange d'ions et la formation de complexe (ou de composé peu soluble) pouvant jouer un rôle sur le processus de corrosion. [27-30].

Au-delà du processus d'attaque chimique des fibres de verre, il est également important de considérer l'impact de la résine sur le processus global de dégradation.

Kumosa et al [14] ont observé une différence entre le comportement en vieillissement dans un milieu acide des fibres seules et dans un composite. Par exemple, aucune fissure n'a été observée lorsque les fibres seules non contraintes sont plongées dans l'acide nitrique, alors que des fissures sont observées sur les fibres lorsque celles-ci sont dans une matrice. Ceci est expliqué par la présence de contraintes internes introduites lors de la fabrication du composite, comme par exemple un retrait de la résine (de 0.5 à 2%) après refroidissement du composite. Ces contraintes internes apportent la force motrice nécessaire à la fissuration ou la rupture. Kumosa et al [14] expliquent que ces contraintes relâchées sont suffisantes pour créer la fissure d'une fibre individuelle mais pas assez importantes pour la faire propager. M.A. Stone et al [31] ont ainsi déterminé de manière théorique les valeurs de contraintes résiduelles dues au retrait de la résine dans le cas de la construction de tubes en matériau composite SVR. Ils montrent ainsi que les valeurs de contrainte résiduelles de traction représentent une fraction importante des contraintes admissibles de conception et qu'il est nécessaire d'en tenir compte pour éviter des ruptures prématurées. A l'aide de jauges de déformation placées sur différents endroits d'une plaque en composite CSM/vinylester, J.F. Oosthuizen et al [32] ont ainsi pu mesurer les retraits subis par le

matériau lors de la post-cuisson. Ils montrent ainsi que des déformations négatives macroscopiques sont présentes après le processus.

RJ. Jones et al [19] ont mené des tests de traction à rupture sur différents échantillons en composite en contact avec de l'HCl à différents temps et température. Ils montrent ainsi que l'augmentation de la température mène à une augmentation de la vitesse de corrosion, qui est particulièrement sévère à 50°C et beaucoup moins à 10°C (Figure 1-11). Généralement la corrosion est particulièrement rapide dans les premiers instants et ralentit progressivement lorsque le temps d'exposition augmente, bien qu'à 50°C la totalité de la résistance soit perdue en seulement quelques heures.

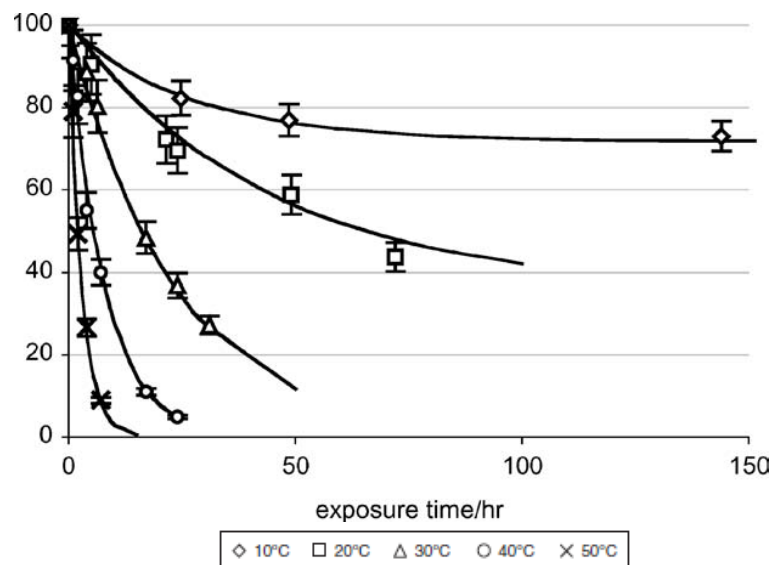


Figure 1-11 Perte de résistance en fonction du temps d'exposition à l'acide sulfurique à différentes températures [19]

Ils modélisent ainsi la vitesse de perte de résistance par une fonction exponentielle inverse avec un seuil car on voit que hormis à 50°C, la résistance tend à se stabiliser à une valeur différente de 0 du type :

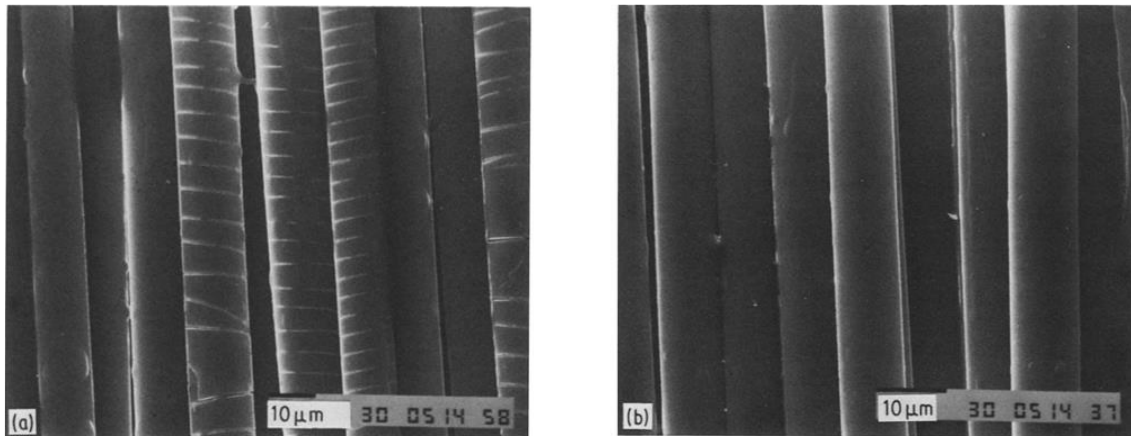
$$\text{Resistance restante} = SL + Soe^{-kt} \quad \text{Equation 1-3}$$

Ils interprètent la variation de comportement de cette loi avec la température par une dépendance de type Arrhenius où la constante k varie avec la température:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equation 1-4}$$

Où A est un facteur pré-exponentiel lié à la fréquence des collisions des espèces réactives, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, et E_a est l'énergie d'activation de la réaction. Ils déterminent ainsi une énergie d'activation qui est d'environ 95 kJ.mol⁻¹ dans le cas de l'acide sulfurique et de 90.8 kJ.mol⁻¹ pour l'acide chlorhydrique. Cette énergie représente selon les auteurs, l'énergie d'activation nécessaire pour qu'un cation soit remplacé dans le verre par un ion hydrogène.

Ernesto et al [33] ont par ailleurs montré que la composition de la fibre de verre joue un rôle non négligeable sur sa tenue à la corrosion. Les fibres de verre de type E présentent des fissures à leur surface après immersion dans de l'acide sulfurique à 5% pendant 336 heures (Figure 1-12 (A)) alors que les fibres de verre de type ECR restent intactes (Figure 1-12 (B)).



A. Fibre verre de type E

B. Fibre de verre de type EC

Figure 1-12 Images MEB de fibres de verre exposées à 5% d'acide sulfurique pendant 336h de type (A) E et (B) EC [33]

Comino et al [34-35] observent également que les fibres de verre de type E seules en contact avec HCL 5M ont une perte de masse plus importante que les autres types de fibres (AR, C et sans Bore) (Figure 1-13 (A)). Lorsque ces mêmes fibres sont dans un composite, les auteurs font le même constat. Par mesure de temps de rupture en corrosion sous contrainte, ils observent que les composites avec des fibres de verre de type E ont une durée de vie beaucoup plus faible (Figure 1-13 (B)).

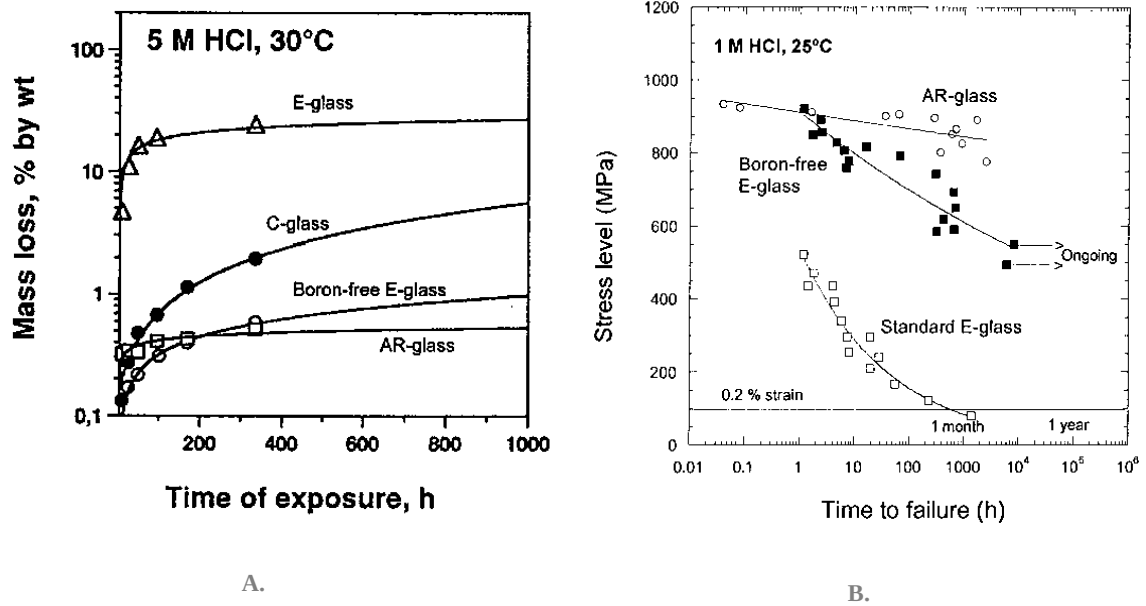


Figure 1-13 (A) Perte de masse pour différents types de fibres de verre exposées à 5M HCL à 30°C. (B) Comparaison des propriétés de corrosion sous contrainte d'un stratifié uniaxial pour 3 types de fibres de verres différents exposées à 1M d'HCL à 25°C [34]

Après l'introduction de la corrosion de la matrice et des fibres de verre, nous allons maintenant nous intéresser à l'interface fibre matrice.

III Liaison renfort/matrice

1. L'ensimage

A. Bergeret et al [36-37] définissent l'ensimage comme une modification superficielle appliquée aux renforts utilisés pour constituer les matériaux composites. Ceux-ci jouent un rôle essentiel dans la création de la liaison renfort/matrice (ou interface). Deux types d'agents principaux rentrent dans sa composition, les agents filmogènes et de couplage.

Bien que les agents filmogènes représentent environ 80% en masse de l'ensimage, les agents de couplage sont les plus importants car comme leur nom l'indique, ils permettent le couplage des fibres et de la matrice.

Cette interface possède deux rôles importants, la transmission des efforts mécaniques, et la protection vis-à-vis du vieillissement. A. Bergeret et al [37] expliquent ainsi que les modules et propriétés longitudinaux à la rupture en traction et en flexion, les modules de compression, de cisaillement plan et interlaminaire sont relativement peu influencés par les variations de la qualité de l'interface renfort/matrice et à son vieillissement. Cependant la rupture en traction et en flexion dans le sens

transversal, en compression, cisaillement plan et interlaminaire sont dépendantes du vieillissement de l'interface.

Il existe plusieurs moyens de caractériser l'interface [37]:

D'un point de vue physico-chimique par la spectrométrie infrarouge couplée à la microscopie et d'un point de vue mécanique avec les essais de résistance au cisaillement interlaminaire (RCIL) et les essais de micromécaniques (essais de traction ou de la compression sur un monofilament).[9]. Tous ces tests permettent de caractériser l'interface au cours de sa dégradation.

2. Phénomène de cloquage

Des phénomènes de cloquage appelés « osmose » sont souvent observés dans le milieu nautique. D'une façon générale, l'osmose se définit comme « l'égalisation de la concentration d'une solution par le passage d'un solvant au travers d'une membrane perméable ou semi-perméable ». (Figure 1-14)

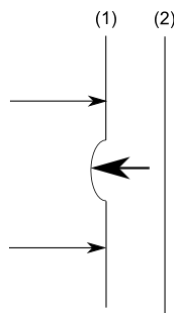


Figure 1-14 Formation de la cloque entre les fibres (1) et la matrice (2)

Ce phénomène peut avoir lieu à l'interface entre les fibres et la matrice. Les sels solubles de la fibre ou de la résine peuvent s'accumuler dans des poches d'eau à l'interface entre les fibres et la matrice. Des pressions osmotiques sont développées et ont pour conséquence de forcer le décollement le long des fibres.

Après l'analyse des différents travaux sur le vieillissement des résines, nous allons regarder la corrosion des fibres de verre.

IV Etat de l'art de la résistance chimique et à la corrosion des composites

La gestion de la résistance chimique et à la corrosion des composites est réalisée de différentes manières par les fabricants et les utilisateurs de composites.

Cognard [38-39] a rassemblé les caractéristiques de résistance chimique et à la corrosion des composites dans différents milieux dans des tables de corrosion. Ces tables disponibles dans la littérature donnent une réponse de la résistance chimique d'un composite à différents milieux agressifs.

Suivant le tableau, la résistance à la corrosion d'un matériau (classé par résine) est donnée soit par un critère qualitatif (Excellent, Bon, Moyen, Non valable) [38] soit par des températures maximales d'utilisation et des concentrations recommandées [39]. A noter que l'auteur précise bien que ces résultats sont à titre indicatif et qu'ils ne sont valables que dans le cadre des essais qui ont été menés. Il est à noter par exemple que ces températures maximales d'utilisation peuvent varier avec différents facteurs comme la durée d'exposition, l'épaisseur du stratifié, la conductivité thermique, les conditions de réticulation/durcissement du plastique renforcé, les fibres de renfort utilisées, etc. On peut également voir une incohérence entre les tableaux. Par exemple dans le cas de l'acide chlorhydrique concentré, les résines polyesters sont données excellentes dans le premier tableau, alors qu'elles sont non recommandées dans le second.

Ces résultats ont été obtenus par application des normes ASTM C581 [40] et NF M 88-550 [41].

Ces normes et notamment la norme ASTM C 581[40], expliquent la manière dont il faut procéder afin de tester la résistance chimique d'un composite. Une attention particulière est mise sur la géométrie et la composition des échantillons. Pour résumer, les échantillons sont immergés dans une solution et soumis à des tests à des temps définis : 30, 90, 180 jours et un an. D'autres temps peuvent être utilisés afin d'avoir une description plus précise de la vitesse de dégradation.

Les tests réalisés sont les suivants : un test de dureté Barcol (d'après la méthode de test ASTM D2583 [42]), un test de propriété en flexion (d'après la méthode de test D 790[43]), un test de mesure d'épaisseur, un test de mesure de masse et une inspection visuelle. Ces tests sont réalisés sur des échantillons vierges et sur les échantillons immergés afin de tracer une courbe d'évolution des propriétés en fonction du temps d'immersion.

Selon la Figure 1-15, issue des données d'un fournisseur de résine, la diminution des propriétés mécaniques en fonction de la durée d'immersion suit une loi log-log qui permet de prédire le comportement du matériau pour un temps d'immersion donnée. Cependant l'interprétation de ces résultats est assez subjective. Par exemple les limites "Good", "Acceptable" et "Unacceptable" ne sont pas définies de manière claire.

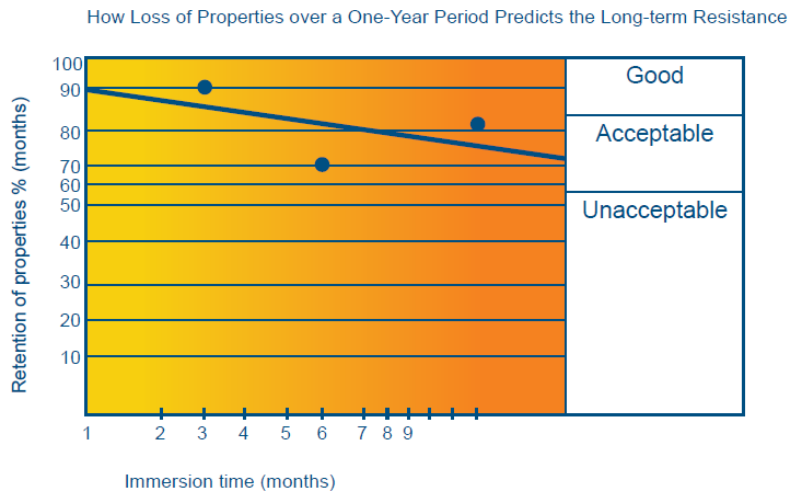


Figure 1-15 Evolution des propriétés en fonction du temps d'après la société Reichhold

De plus la norme ASTM C 581 [40] ne donne aucune indication quant à l'interprétation des résultats obtenus. La norme NF [41] quant à elle dit que si les propriétés ont baissé de 20% par rapport à l'origine le composite est dit mauvais. Il y a donc un certain flou autour de ces normes sur la façon dont on peut interpréter les résultats.

Pour pouvoir caractériser de manière plus précise les résultats des essais, ceux-ci doivent être confrontés avec des analyses physico-chimiques (évolution de masse, cinétique de coupure des fonctions chimiques) et les observations des faciès de rupture, les extrapolations ne pouvant être réalisées que si les mécanismes mis en jeu sont identiques [9].

En suivant ces normes, différentes études ont permis de tester différents composites dans différentes solutions. Par exemple Stamenovic et al [44] ont réalisé des compressions d'anneau après une immersion dans différentes solutions (NaOH , NH_4OH , H_2O , H_3PO_4 , HNO_3) afin d'obtenir une gamme complète de pH pendant différentes durées (10, 30, 60 jours). Les résultats de cette étude montrent que les milieux basiques provoquent une baisse des propriétés mécaniques alors que les milieux acides provoquent leur augmentation. Cependant, Banna et al [45] montrent que les propriétés semblent diminuer pour une immersion dans un milieu acide. Santrach et al [46] ont étudié différents facteurs : le type de fibres de verre (E, ECR), le type de résine (isophtalique et bisphénol A), la construction du stratifié (mat/mat/mat et mat/tafta/mat), le type de milieu (hydroxyde de sodium et acide sulfurique) et la concentration en acide ou base (1 N et 2 N). Ils concluent sur le fait que dans le cas d'un stratifié non soumis à une contrainte, la meilleure résistance dans un milieu acide au bout de 4 ans est obtenue avec une matrice à base de bisphénol A et des fibres de verre de type ECR.

Ces tests sont nombreux et variés. De plus il est à noter que c'est surtout une structure qui est testée et non une résine, même si l'une fait partie de l'autre. En effet la façon dont est fait le composite peut avoir une influence non négligeable sur la dégradation de celui-ci. Ainsi, la composition chimique de la matrice, le processus de durcissement employé, le degré de réticulation du réseau, l'initiateur utilisé dans la réaction de durcissement, le degré de retrait et le type de polymère utilisé (thermoplastique ou thermodurcissable) sont tous des facteurs qui peuvent avoir un effet sur le processus de corrosion sous contrainte des matériaux composites en fibre de verre.

Les différentes formes que prennent les fibres de verre posent également une question importante. Par exemple, les fibres broyées (1,00 mm de longueur), les fibres hachées (2 à 3 cm de longueur), les fibres continues (unidirectionnelle ou aléatoire), et d'autres formes telles que les tissus de verre, vont tous avoir des effets différents sur la corrosion du composite (diffusion, conséquences mécaniques...). Le diamètre de la fibre et la composition chimique du verre sont aussi des facteurs clés.

Grâce à la connaissance de ces dégradations des composites et avec l'expérience, des préconisations concernant la structure du composite ont été dictées par les constructeurs et même dans le cadre de normes notamment dans le domaine du génie chimique.

Par exemple la fabrication d'un tube de l'industrie chimique est réalisée par enroulement filamenteux en roving continu comprenant plusieurs couches [47] (Figure 1-16 (A)) :

- Une couche d'anticorrosion à haute teneur en résine (80/90% en masse)
- Une couche d'enroulement hélicoïdal en roving imprégné de résine (orientation allant de 45° à 90° par rapport à l'axe du mandrin), avec un taux de renfort de l'ordre de 60 à 70% en masse

La polymérisation est réalisée en étuve ou chauffée par des panneaux radiants. Les tests de contrôle sont réalisés selon les normes (dureté Barcol, etc.)

D'autres fabricants sont plus précis et décrivent avec précision chaque couche et ses caractéristiques [38] (Figure 1-16 (B)) :

- Une couche de gel coat spécial, avec un voile de surface de 0,3 à 0,6 mm, en fibres de verre C ou fibres synthétiques, imprégnées avec 90% en masse de résine résistant aux produits chimiques. Elle facilite le démoulage, constitue une barrière sur le stratifié, donne une surface lisse et de bel aspect.
- Une couche de protection chimique constituée : d'un voile de verre, de deux couches de mat 450g/m², un preimprégné à forte teneur en résine (30% de verre en masse) pour une épaisseur finale d'environ 2 à 3 mm.

- La dernière couche est le stratifié lui-même. Il est possible d'utiliser une résine qui possède une résistance chimique faible si la diffusion de l'environnement jusqu'à elle est quasi improbable.

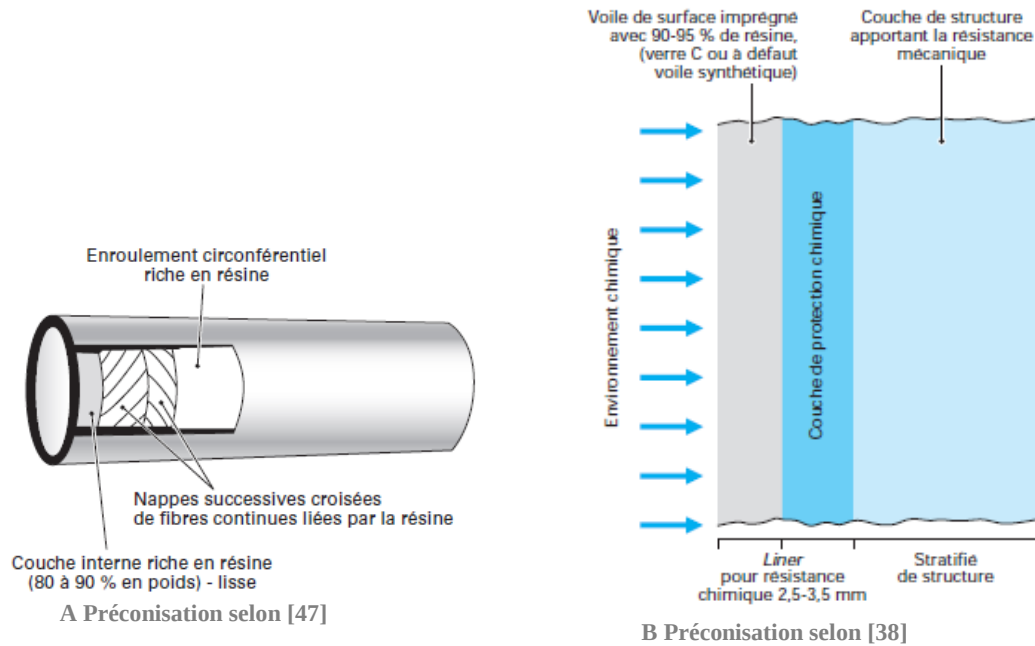


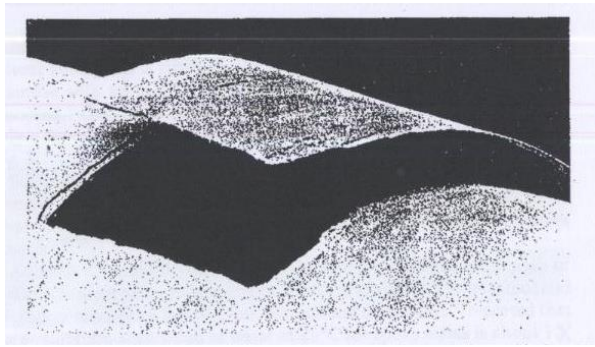
Figure 1-16 Constitution des parois de tubes résistant aux produits chimiques (A)[47] (B)[38]

V Les cas industriels

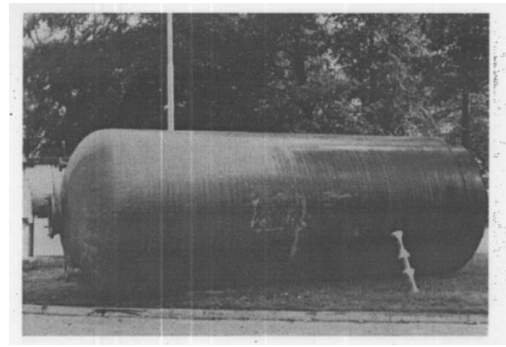
Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet qui vise à réaliser des suivis de la corrosion dans l'industrie chimique et notamment de la corrosion des différents équipements en composite SVR. ARKEMA possède plus de 700 équipements en SVR sous forme de réservoirs cylindriques horizontaux ou verticaux. Leur contenance est de quelques m³ jusqu'à plusieurs centaines de m³. Si une rupture de réservoir d'une contenance élevée survient, les retombées peuvent être importantes en premier lieu pour la sécurité des personnes mais aussi en terme de pollution de l'environnement [48].

1. Rupture de citerne survenue dans les années 80 en Angleterre.

Des ruptures de tuyaux contenant de l'acide chlorhydrique ont été observées déjà dans les années 80 en Angleterre (Figure 1-17 (A)). L.S. Norwood et al [2] ont travaillé sur une avarie survenue en Angleterre sur une citerne de 6 m de haut et de 2,5 m de diamètre. Celle-ci contenait de l'acide chlorhydrique à 35% à température ambiante. La citerne s'est fracturée après seulement 3 ans d'utilisation avec des fissures circonférentielles observées à l'intérieur et à l'extérieur de la citerne (Figure 1-17 (B)).



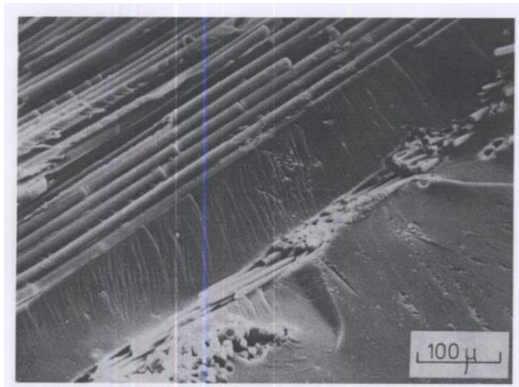
A. Rupture de tuyau



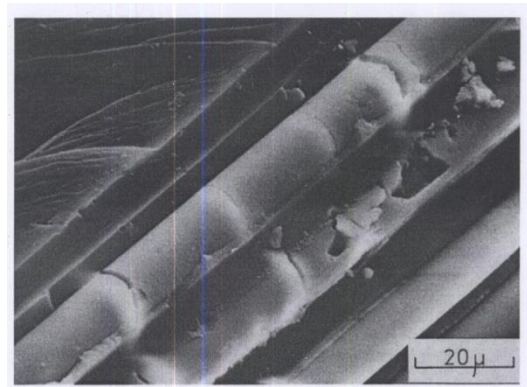
B. Fissures sur une citerne

Figure 1-17 Rupture de tuyau transportant de l'acide chlorhydrique (A) et fissures circonférentielles d'une citerne (B) [2]

Les auteurs observent des zones de couleur bleue turquoise à proximité des cloques. Ce changement de couleur est attribué à la réaction de l'acide chlorhydrique sur le cobalt contenu dans la résine. Lors de la découpe des échantillons, une courbure est apparue, montrant une certaine tension sur la face extérieure exercée par la structure, le liner était en compression suite à un probable retrait de la résine. En conclusion, les auteurs montrent que ce ne sont pas que les contraintes hydrostatiques ou les contraintes dues à la forme de la structure qui font casser la citerne. Le mécanisme de rupture peut être plus facilement compris à l'aide des faciès de rupture. En effet les observations réalisées sont caractéristiques de la corrosion des fibres de verre ayant provoqué des ruptures (Figure 1-18 (A)).



A. Faciès de rupture



B. Fissures des fibres de verre

Figure 1-18 (A) Faciès de rupture du composite relativement plat et (B) fissures sur les fibres de verre exposées à de l'acide [2]

La fissure semble venir depuis les fibres et se propager à travers la zone de mat. Les fibres montrent également des signes d'exposition aux acides (Figure 1-18 (B)). Les auteurs concluent que la rupture de la citerne est survenue à cause du phénomène de corrosion sous contrainte.

2. Rupture de citernes survenue aux USA (Exponent)

Un autre problème industriel rencontré dans l'industrie chimique est celui d'une citerne contenant de l'acide chlorhydrique qui a connu une rupture après réparation d'une fuite observée (Figure 1-19). Ce problème a été étudié par Myers et al [3]

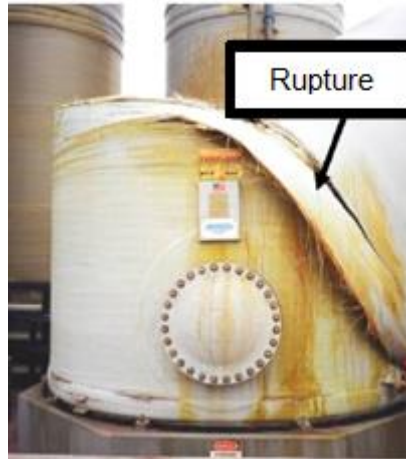


Figure 1-19 Rupture de la citerne contenant de l'acide chlorhydrique [3]

Les bacs contenaient de l'HCl de 5 à 17%. Cette rupture est apparue après l'observation d'une fuite, que l'on a tenté de réparer. Les fuites ont été observées après seulement un an et demi d'utilisation, sur le liner intérieur. Pour arrêter la fuite des patchs (résine et mat) ont été mis à l'extérieur et à l'intérieur de la citerne. Après la réparation la citerne a été remise en service. Il a alors été observé d'autres fuites lors du remplissage. Celle-ci a ensuite collapsé causant la fuite d'à peu près 120000 litres d'acide qui s'est écoulé dans le bac de rétention.

Les auteurs observent grâce au microscope électronique à balayage (MEB) que les faciès de rupture sont relativement plans et que les fibres de verre semblent avoir été exposées à de l'acide pendant une longue durée. (Figure 1-20)

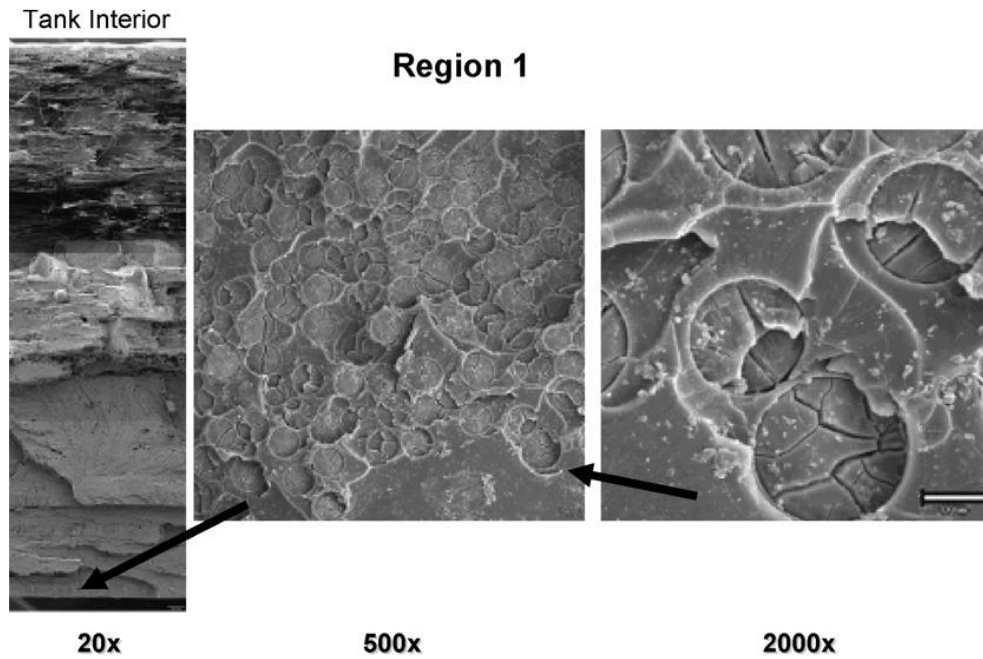


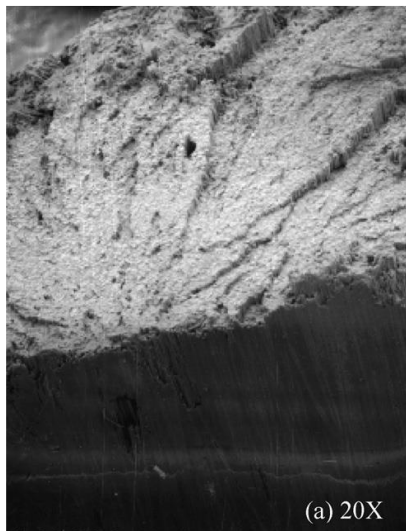
Figure 1-20 Faciès de rupture de la citerne à proximité de la réparation de la fuite observée. Les flèches montrent les parties grossies avec l'indication de l'échelle [3]

La présence de fissures dans la citerne, montre que l'acide a pénétré la barrière de protection et a été capable d'attaquer les fibres dans la structure. Les auteurs concluent également que la rupture de la citerne est due au phénomène de corrosion sous contrainte.

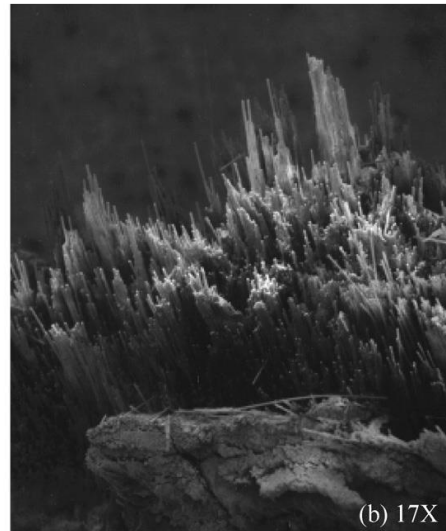
VI La corrosion sous contrainte

1. Les faciès de rupture

L'étude des deux cas précédents a montré des faciès de rupture relativement caractéristiques d'un phénomène de corrosion sous contrainte. T.J. Myers et al [3] expliquent ainsi que les faciès de rupture ont des caractéristiques à l'échelle micro et macro. A l'échelle macro, le faciès de rupture est beaucoup plus plat comparé au même composite (Figure 1-21 (A)), qui aurait été sollicité jusqu'à rupture (nécessitant de plus une charge largement supérieure) (Figure 1-21 (B)).



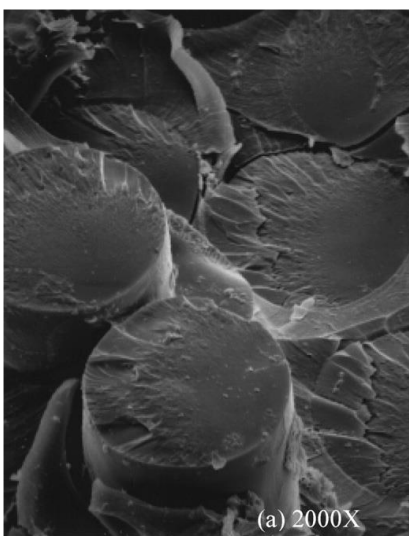
A. Corrosion sous contrainte



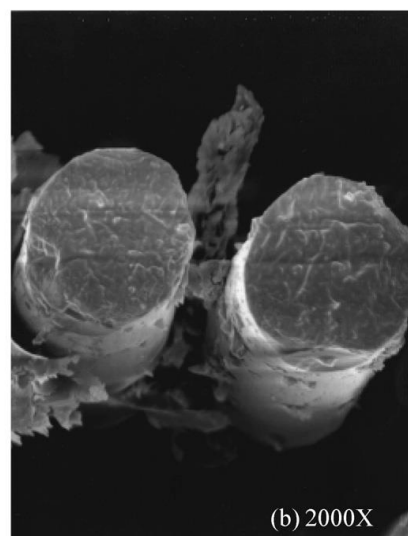
B. Surcharge mécanique

Figure 1-21 Images MEB d'un faciès de rupture (A) lors de corrosion sous contrainte et (B) dans le cas d'une surcharge mécanique [3]

D'un point de vue microscopique, la surface de rupture des fibres est également relative à une corrosion sous contrainte. La surface est constituée de deux régions. Une région dite « miroir », qui résulte d'une progression lente de la fissure et une région plus rugueuse, qui est causée par la progression brutale de la fissure lors de la rupture complète de la fibre. Les motifs de rivières semblent se poursuivre dans la matrice montrant une certaine continuité (Figure 1-22 (A)). Au contraire, dans le cas d'une rupture de fibres occasionnée par une surcharge, la surface de rupture est totalement rugueuse et aucune zone miroir n'est observée. (Figure 1-22 (B)).



A. Corrosion sous contrainte



B. Surcharge mécanique

Figure 1-22 Faciès de rupture de fibres dans le cas (A) de corrosion sous contrainte et de (B) surcharge mécanique [3]

La taille des zones miroir et la planéité générale du faciès de rupture dépend de la charge appliquée.

2. Le mécanisme de corrosion de contrainte contrôlée par la rupture de fibres

Carswell et Roberts [49] ont étudié l'agressivité de milieux acides sur des composites contraints lors de tests de fatigue sous corrosion afin d'examiner leurs effets sur la rupture des composites. Il a été remarqué que des solutions acides provoquent une large réduction du temps à rupture en fatigue comparé aux autres milieux (Figure 1-23), alors que, sans charge la différence de comportement entre l'acide et l'eau est très faible.

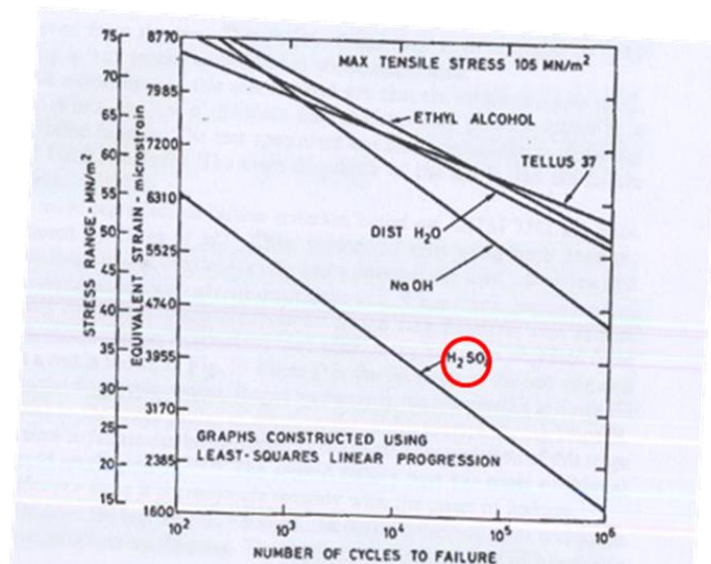


Figure 1-23 Effet de l'environnement sur un test de fatigue de composite [49]

Des méthodes de compression d'anneaux ont été mises au point afin que les essais se rapproche le plus des problèmes industriels (ASTM D3262-73 [50], ASTM D3681 [51], EN 1120[52] et EN 705[53]). Le principe est de venir appliquer une contrainte ou une déformation constante sur un anneau en composite qui est en contact avec un milieu sur sa partie intérieure (Figure 1-24). L'anneau est considéré comme défaillant lorsque qu'il y a une fuite ou si des micros fissures sont observées à l'intérieur du tube.

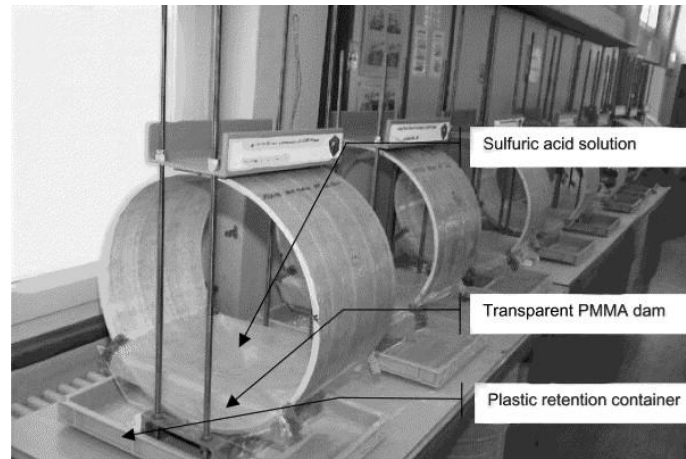


Figure 1-24 Schéma d'essai de compression d'anneaux [54]

Lors de ces tests de fluage à contrainte ou déplacement constant, la relaxation ou le déplacement est mesuré. Hogg et al [55] montrent ainsi que le comportement en milieu acide est très différent du comportement dans l'eau et dans l'air (Figure 1-25). Quand la nucléation de fissure apparaît et que celle-ci se propage, la complaisance de fluage de l'anneau augmente dans le cas d'un environnement acide. Dans la courbe de représentation de ce test (Figure 1-25), on peut voir dans le stade III, une augmentation importante de la complaisance due à la propagation des fissures initiées lors du stade II. Le temps de défaillance (t_1) peut être identifié comme l'apparition ou l'achèvement de cette phase de croissance rapide. Le temps de seconde défaillance (t_3) coïncide avec l'apparition de fuites.

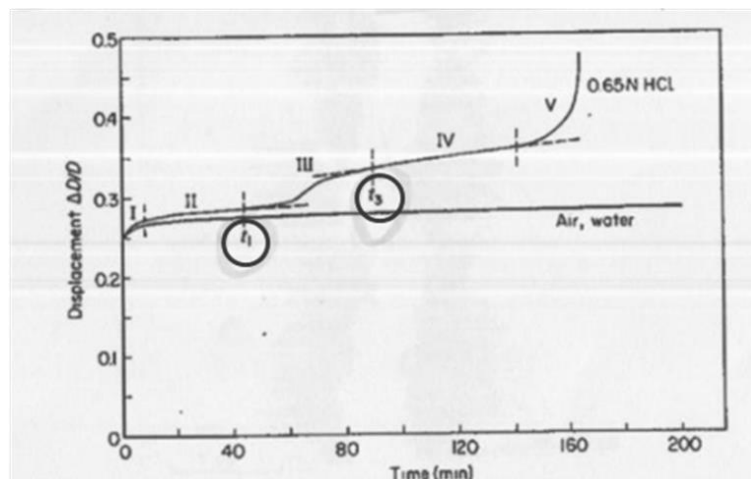


Figure 1-25 Courbe de mesure de complaisance en fonction du temps dans le cas de l'air, l'eau et l'acide chlorhydrique d'un anneau en verre E polyester[55]

Les auteurs constatent également que le temps de défaillance dépend de la résine utilisée, de la stratification, du type d'essai (charge constante ou déplacement constant), ou l'épaisseur du SVR. Selon P.J. Hogg [56] la différence due à la stratification est attribuée aux dommages non environnementaux causés aux stratifiés par le chargement initial. Les dégâts provoqués par ce chargement sont sous la forme de fissures transversales qui permettent l'accès des fibres à l'acide. Dai et al [57] ont par ailleurs montré que la présence et les caractéristiques géométriques d'une pré-fissure (profondeur, angle) pouvaient jouer un rôle sur la tenue du composite en corrosions sous contrainte.

Farshad et al [58][54] ont réalisé des essais basés sur les normes PN-EN 1120 (Plastics piping systems- Glass-reinforced thermosetting plastics (GRP) pipes and fittings-Determination of the resistance to chemical attack from the inside of section in a deflected condition) et l'EN705 (Plastics piping systems- Glass-reinforced thermosetting plastics (GRP) pipes and fittings-Methods for regression analysis and their use). Ce type de test permet de déterminer et d'extrapoler la tenue de composites dans différents milieux. Les auteurs montrent qu'une déflexion critique diamétrale d'environ 1,7% peut être appliquée à un composite en contact avec de l'acide chlorhydrique pendant 50 ans.

3. Mécanisme d'initiation de fissures et de sa propagation due à la corrosion acide sous contrainte

Après ces différentes analyses, un mécanisme simple a été décrit par P.J. Hogg [56]. Il est supposé que la fissure est formée par une rupture de fibre due à la diffusion de l'acide depuis la surface, aidée ou non par des imperfections de la matrice (microfissuration). La contrainte locale est bien en deçà de la contrainte nécessaire pour la rupture de fibres en absence d'un environnement, et insuffisante pour qu'il y ait un décollement fibres/matrice. (Figure 1-26 (A)). La fissure se propage alors dans la matrice permettant de mettre l'acide au contact de nouvelles fibres. Puisque l'acide est localisé par la fissure, la rupture de la fibre, affaiblie par l'acide, aura lieu dans cette région. Le mécanisme de l'affaiblissement des fibres est probablement dû à l'échange d'ions décrits plus haut. La rupture de ces fibres et de la résine adjacente autorise la fissure à se propager jusqu'à la fibre suivante où le processus est répété. Ainsi la fissure se propage de manière rectiligne. (Figure 1-26 (B))

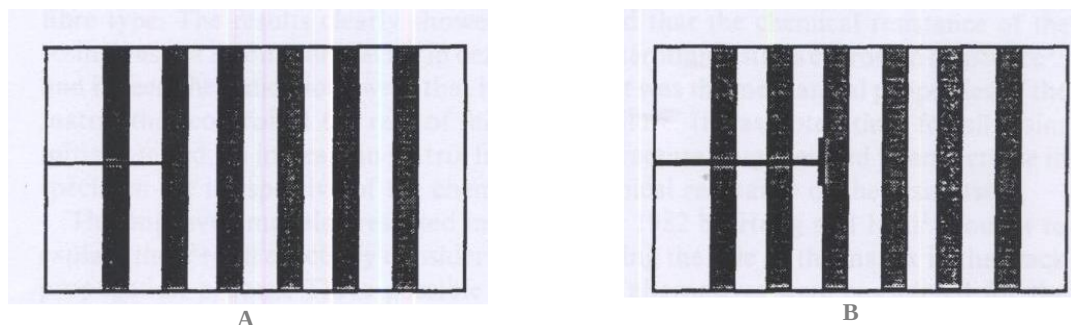


Figure 1-26 (A) Initiation et (B) propagation de la fissure [56]

Comme la fissure s'étend, la concentration de contrainte au fond de fissure augmente jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour produire un décollement limité, jusqu'à rupture complète du composite. (Figure 1-27).

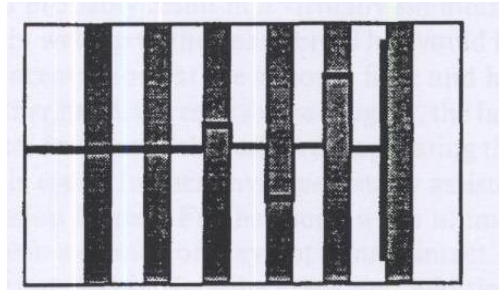


Figure 1-27 Rupture du composite [56]

La propagation de fissure est différente selon la résine. Ce n'est pas la résistance chimique qui importe sur la durabilité de résistance à la corrosion sous contrainte, mais les propriétés mécaniques de la matrice qui jouent sur l'avancée de la fissure. Une meilleure ténacité de la matrice peut entraîner une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte du composite. Différentes alternatives existent alors:

- La matrice est fragile et la rupture de la fibre entraîne sa fissuration, exposant ainsi la fibre voisine à l'acide. (Figure 1-28 (A))
- La résine est résistante, la rupture de fibre n'entraîne pas de rupture de la matrice de manière importante. (Figure 1-28 ((B))

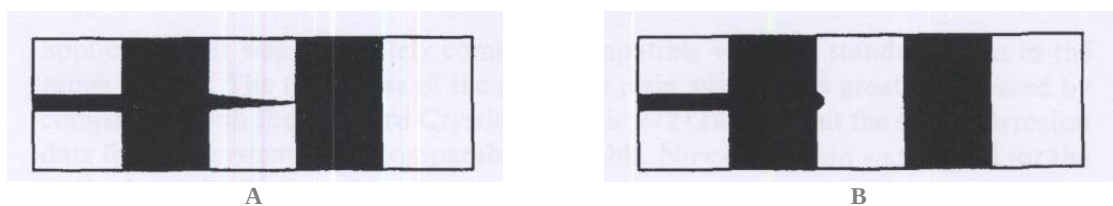


Figure 1-28 Matrice fragile provoquant l'exposition de l'autre fibre à l'acide[56].

Suite à ce deuxième cas :

- Soit la rupture de la fibre voisine peut compléter le manque de fissure de la résine (Figure 1-29 (A)).
- Soit la fissure de la fibre voisine ne suffit pas et il faudra un effort supplémentaire pour joindre les deux fissures (Figure 1-29 (B)).

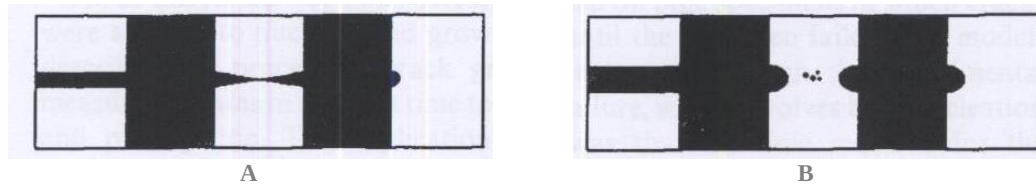


Figure 1-29 Deuxièmes fissures de fibre permettant de rejoindre les deux fissures de matrice créées [56]

A partir de là on peut voir que l'influence de la résine intervient à la fois sur l'initiation des fissures par le biais de la diffusion et sur leur propagation par sa résistance mécanique.

Une première idée a été que la ténacité de la matrice soit la clef de la propagation de fissure. Or des tests ont montré que des matrices avec une ténacité élevée se comportaient certaines fois moins bien que des matrices avec des ténacités plus faibles. Ce serait donc plus la capacité de la matrice à répartir les contraintes en fond de fissures sur les fibres qui joueraient un rôle. McClintock a développé des expressions permettant de calculer la répartition de ces contraintes en fond de fissure dans le cas où la matrice peut plastifier ou non [56].

Il montre ainsi que la vitesse de propagation de fissure est fonction de la contrainte appliquée sur les fibres en fond de fissure. C'est donc bien la résine qui contrôle la vitesse de propagation de la fissure pendant la corrosion sous contrainte. Un nouveau paramètre est introduit, le paramètre z , défini comme le rapport de la contrainte de cisaillement au seuil de plasticité par la racine carré du module de cisaillement

$$z = \frac{\tau}{\sqrt{Gm}} \quad \text{Equation 1-5}$$

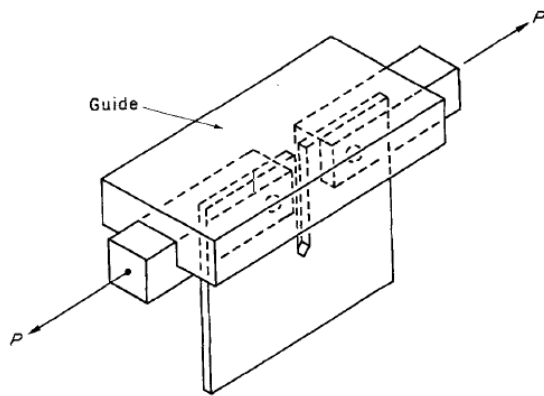
Une résine résistera plus à la propagation de fissure lorsque ce paramètre z sera minimal.

L'auteur termine son analyse en disant que le simple mécanisme de corrosion pour de très longues durées ne peut être assuré puisque d'autres mécanismes peuvent apparaître comme une plastification de la matrice, un délaminage ou du cloquage.

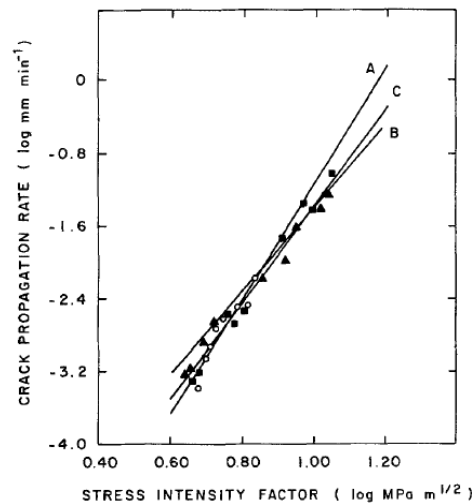
4. La mécanique de la rupture dans le cas de la corrosion des composites

Les ruptures relativement planes observées dans le cas de la corrosion sous contrainte des composites ont donné l'idée d'utiliser les outils de la mécanique de la rupture généralement utilisés pour les matériaux métalliques. L'intérêt de l'utilisation de la mécanique de la rupture est de pouvoir ainsi prévoir les ruptures de ce type de matériau.

Hsu et al ont travaillé avec des éprouvettes CT de composite à fibres de verre courtes alignées (Figure 1-30 (A)). Dans le cas des essais dans l'acide sulfurique, la propagation de fissure varie de façon linéaire en fonction du facteur d'intensité de contrainte sur une échelle logarithmique (Figure 1-30 (B)). Cette relation est considérée par l'auteur comme preuve que le composite, dans ces conditions, obéit à la mécanique linéaire élastique de la rupture (MLER) [59].



A. Schéma de montage



B. Avancé de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte

Figure 1-30 (A) Schéma de montage d'un essai de ténacité et (B) mesure de l'avancé de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte sur une échelle log/log pour des valeurs d'intensité de contrainte initiaux différents [59]

La mécanique de la rupture étant applicable, Hsu et al et Aveston et al ont essayé respectivement de prédire les temps à rupture pour des essais sur éprouvettes CT et de traction [59-60]. La relation entre la vitesse d'avancée de fissure (da/dt) et le facteur d'intensité de contrainte (KI) s'écrit :

$$\frac{da}{dt} = A(K_I)^n \quad \text{Equation 1-6}$$

Connaissant l'expression du facteur d'intensité de contrainte pour le cas de l'éprouvette CT et de l'éprouvette de traction, des modèles de temps à rupture sont déterminés. On voit que les modèles calculés donnent une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales (Figure 1-31).

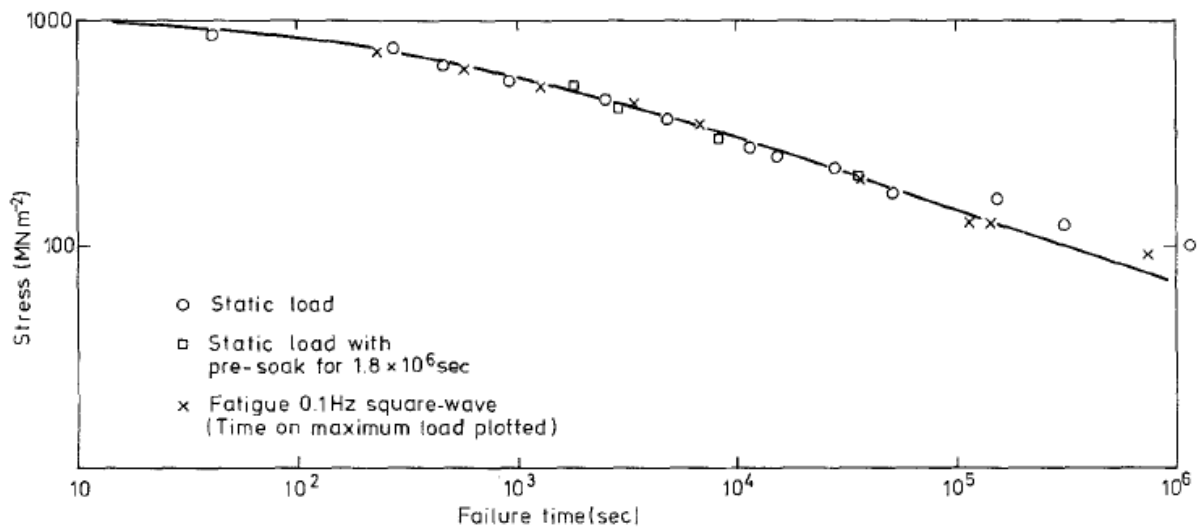


Figure 1-31 Contrainte appliquée en fonction du temps à rupture dans le cas d'éprouvette de traction fissurée [59].

Pour finir sur cet aspect, les auteurs ont examiné si certains paramètres (pré-immersion, sollicitation en fatigue) pouvaient jouer un rôle sur la durée de vie du composite. Les résultats montrent que ces paramètres n'influencent pas sur la durée de vie du composite (Figure 1-31).

On a vu que ce sont les fibres de verre le maillon faible du composite lorsque celui-ci est mis en contact avec un produit acide. En effet ce sont les ions Al^{2+} et Ca^{2+} qui rentrent en jeu dans la réaction. Kawada et al [61] ont voulu regarder l'impact de l'utilisation de fibre de verre de type C (dont la proportion en Al et Ca est plus faible) sur la valeur du K_{IC} . Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes CT en composite (résine vinylester, fibre de verre E ou C). Les résultats montrent que l'utilisation de fibre de verre C augmente la valeur du K_{IC} du composite (Figure 1-32). Les auteurs concluent que l'utilisation de ce type de fibre de verre est conseillée pour l'utilisation de composite en milieu acide.

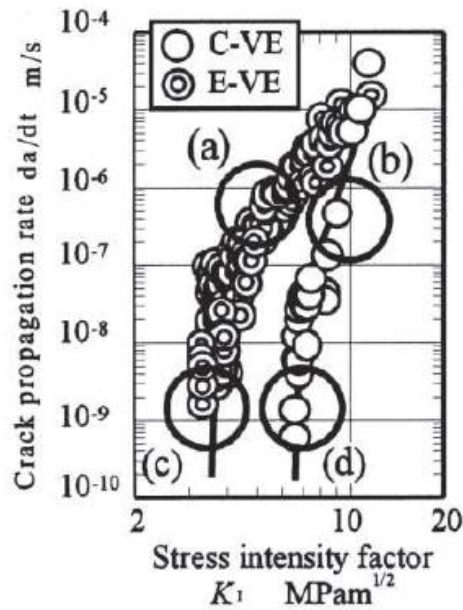


Figure 1-32 Vitesse d'avancé de fissure en fonction du facteur d'intensité de contrainte dans le cas d'un composite avec des fibres de verre de type C et E [61]

Akdemir et al [62] ont travaillé sur la propagation de fissures sur éprouvette de traction dans un environnement corrosif (HCl). Des expressions du facteur d'intensité de contrainte pour un composite verre polyester avec une fissure en surface ont été déterminées par éléments finis par Newman-Raju et Nishiok.

$$K_I = \sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} F(a/c, a/t, c/b, \phi) \quad \text{Equation 1-7}$$

Avec :

- σ la contrainte nominale
- a la profondeur de la fissure à la surface
- Q le facteur de forme
- F le facteur correcteur qui dépend des facteurs géométriques de l'échantillon

On a ainsi pu voir durant cette partie la possibilité de l'application de la mécanique de la rupture dans le cas particulier de la corrosion sous contrainte des composites. La possibilité de corréler l'émission acoustique à cela pourrait être intéressante.

VII L'émission acoustique appliquée à la corrosion sous contrainte

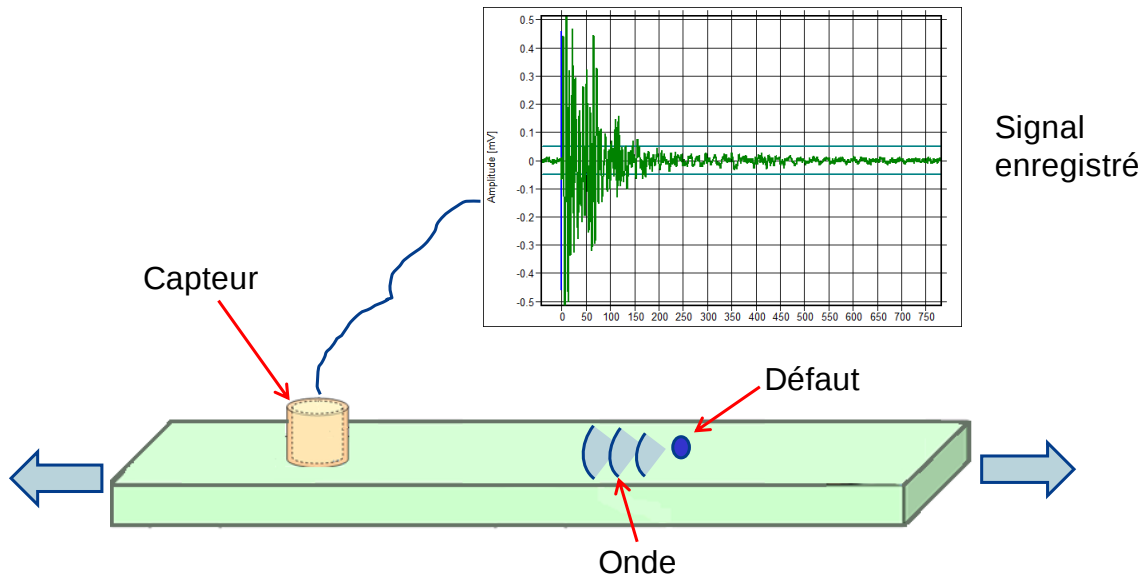
1. Rappel sur l'émission acoustique

La norme AFNOR NFA 09350 [63] appelle Emission Acoustique (EA), le phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires résultant des micro déplacements locaux internes au sein d'un matériau soumis à sollicitation. On peut la rapprocher au phénomène d'activité sismique. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine d'émission, tels que :

- la relaxation de contraintes
- la propagation de fissures
- la corrosion
- les frottements
- les fuites (de liquides ou de gaz).

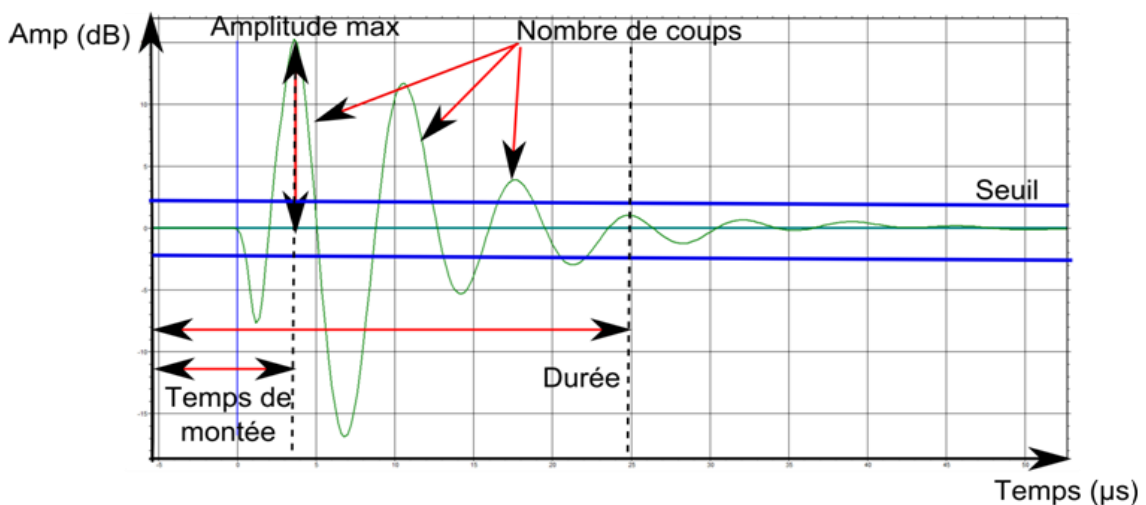
C'est l'analyse de ces ondes qui permet le diagnostic de l'intégrité de l'équipement, avec la localisation des sources actives sur les différents équipements et leur criticité.

La détection est généralement réalisée par des capteurs de type piézo-électrique placés au contact de la structure. Les capteurs sont liés par l'intermédiaire de préamplificateurs à un système d'acquisition et de traitement des données d'émission acoustique (Figure 1-33). Le choix de l'instrumentation est dicté principalement par les événements sources recherchés et les lois de propagation des ondes (modes, vitesses et atténuations) observées [64].



Les ondes sont modifiées lors de leur transition par des fonctions de transfert de tous les éléments qu'elles rencontrent (essentiellement le matériau et le capteur). Il en résulte un signal final modifié, appelé « salve » ou « hit » en anglais, différent de l'onde acoustique initiale. Les salves peuvent être caractérisées par des paramètres de forme, des paramètres énergétiques ou des paramètres liés à leurs spectres de fréquences [64].

Un signal d'émission acoustique ou salve, peut être caractérisé par un certain nombre de paramètres. Les paramètres classiques : l'amplitude maximale, l'énergie, la durée du signal, le temps de montée, le nombre de coups, sont présentés dans la Figure 1-34 :



D'autres paramètres peuvent également caractériser le signal, notamment des paramètres fréquentiels (fréquence max, barycentre fréquentiel).

Les matériaux composites sont très émetteurs. J.Roget [65] liste les mécanismes source particuliers pour ces matériaux :

- Les ruptures de fibres
- Les décohésions fibre-matrice
- Les fissurations de la matrice
- Des phénomènes plus macroscopiques (propagation de fissure)

L'émission acoustique permet avec l'aide de plusieurs capteurs de localiser la source d'émission. Cette localisation peut alors être linéaire, bidimensionnelle voire tridimensionnelle. La méthode la plus simple consiste à mesurer les temps d'arrivée (Δt) sur les différents capteurs. Une fois les Δt connus, la source peut être déterminée par :

$$V \Delta t = Cst$$

Equation 1-8

Avec V la vitesse de propagation

Un exemple de localisation est présenté dans la Figure 1-35. Les capteurs sont nommés C_1 , C_2 , C_3 , la source S , la distance aux différents capteurs d_1 , d_2 , d_3 et Δt_{yx} la différence de temps d'arrivée d'une même source aux capteurs C_x , C_y . Pour que le principe de localisation soit applicable, il faut que la vitesse de propagation V soit constante.

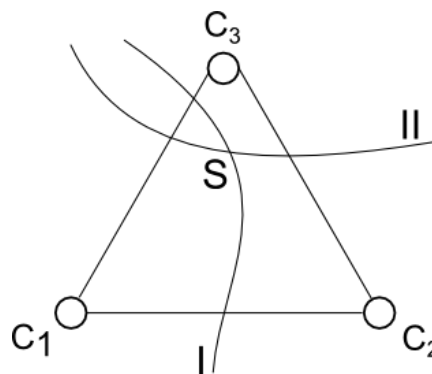


Figure 1-35 Principe de localisation

La localisation de la source revient à déterminer l'intersection de l'hyperbole I et II. Suivant la précision et l'utilisation, différentes configurations existent : les mailles triangulaires, carré, losange, équilatéral centré, quinconce à 4 capteurs,...

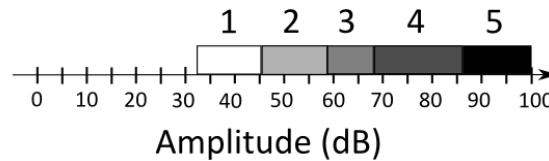
L'émission acoustique est une méthode utilisée dans de nombreux domaines comme la caractérisation de matériaux (déformation plastique, mécanique de la rupture, fatigue, corrosion,...), la surveillance des fabrications (suivi de soudage, rupture d'outils en usinage,...), l'examen non destructif (contrôle des capacités sous pression (métallique), qualifications des récipients en composites, ...), la surveillance en service (détection de fuite, diagnostic de machine,...) et pour d'autres applications diverses (Surveillance médicale, géosismique,...).

En particulier, l'émission acoustique est utilisée dans l'industrie afin de tester l'intégrité mécanique de certains composants comme les citernes et les tuyaux en composite. Cela donne même sujet à des normes afin de pouvoir généraliser, homogénéiser et comparer les résultats entre eux. Le code CARP (Committee on Acoustic Emission from Reinforced Plastics) et les normes ASTM E1118 [66] et E1067 [67] traitent de ce procédé de tests. Celles-ci précisent le principe de placement des capteurs, la description du matériel, la mesure de la caractérisation et de l'atténuation des signaux, les performances requises pour l'instrumentation, la calibration, etc. Les critères du code CARP sont empiriques et reposent sur des calculs statistiques à partir de milliers d'expériences. Les chargements à réaliser tiennent compte des différents effets (Kaiser et Felicity) et sont normalisés suivant les caractéristiques de la citerne (caractéristiques de chargement, présence de vide, ..).

L'hypothèse qu'un phénomène mécanique précis va créer un signal particulier est la base de l'étude de l'émission acoustique. A partir de ce postulat, l'identification par émission acoustique des différents dommages mécaniques subis par le composite (fissuration de la résine, rupture de l'interface, rupture de fibres,...) a été réalisé. Une des premières approches était de se concentrer sur la distribution en amplitude des signaux. Dans la thèse de Xio-Lu Gong, il a été tenté de relier un type d'endommagement et son évolution au sein du matériau avec un modèle phénoménologique de la distribution d'amplitude [68]. Ainsi par le biais de différents essais (traction transversale, éprouvette Double Cantilever Beam (DCB) pour essai en mode I et traction longitudinale), différents mécanismes d'endommagement seront provoqués (microfissuration de la résine, coalescence des microfissures, rupture de l'interface, ruptures des fibres). Les essais sont suivis en continu en parallèle par de l'émission acoustique permettant de mettre en lumière une corrélation entre le mode d'endommagement et la distribution en amplitude. Par exemple pour le cas de la microfissuration de la résine, celle-ci est favorisée lors de l'essai de traction

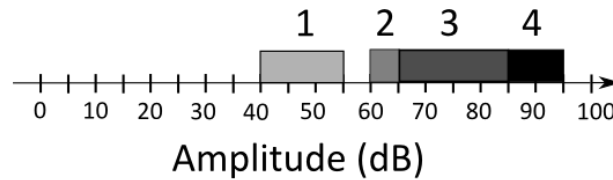
transversale et de d'essai en mode I DCB. L'endommagement est confirmé par des observations au MEB.

Un modèle phénoménologique basé sur la distribution des amplitudes d'EA correspondant à chaque type de mécanisme d'endommagement a été proposé (Figure 1-36).



1. 33-45 dB, Microfissuration de la résine
 2. 46-58 dB, Coalescence des microfissures provoquant le micro-délaminage dans la résine
 3. 59-68 dB, Rupture de l'interface
 4. 69-86 dB, Frottement fibre/matrice, déchaussement des fibres
 5. 87-100 dB, Rupture des fibres
Figure 1-36 Modèle de distribution en amplitude des différents mécanismes proposé par X-L. Gong [68]

Une autre distribution connue est celle réalisée par S. Barré & M.L. Benzeggagh [69]. Par l'étude d'endommagement et de mécanisme de rupture de thermoplastiques renforcés de fibres courtes en traction et en fatigue, ils ont pu ainsi déterminer un modèle en émission acoustique en distribution d'amplitudes. Par études croisées de matériaux divers, (longueur de fibre, diamètre de fibre, qualité d'adhésion,...) différents mécanismes d'endommagement sont activés suivant les essais (traction, fatigue) et observés par MEB. L'enregistrement de la distribution en amplitude durant les essais permet alors d'attribuer des plages d'amplitude à des mécanismes d'endommagement. Par exemple en comparant deux matériaux en traction (A avec une adhésion forte et B avec une adhésion faible), la plage d'amplitude 60-65 dB a pu être identifiée comme celle correspondant à la rupture d'interface. En effet le matériau B qui possède une faible adhésion présente un nombre d'événements acoustiques de cette plage beaucoup plus importante que le matériau A. Le modèle suivant a donc été proposé (Figure 1-37).



1. 40-55 dB, Fissuration de la résine
2. 60-65 dB, Rupture de l'interface
3. 65-85 dB, Pull-out
4. 85-95 dB, Rupture de fibres

Figure 1-37 Modèle de distribution en amplitude des différents mécanismes proposé par S. Barré et al [69]

L'utilisation de ce type de modèle a ainsi pu être effectuée par d'autres chercheurs afin d'identifier des mécanismes d'endommagement lors de différents essais. Ainsi M.L. Benzeggagh & S. Benmedakhene [70] ont utilisé le modèle développé par S. Barré et al [69] pour aider à identifier les mécanismes d'endommagement d'un matériau composite fibres de verre polypropylène après des essais de choc Charpy.

Aujourd'hui grâce à l'amélioration des techniques d'acquisition et d'analyse de traitement de signal, il est maintenant possible de conserver plus d'informations à partir des signaux enregistrés. Ainsi, il est possible de déterminer les signatures acoustiques spécifiques des phénomènes physiques observés. Différentes études récentes montrent l'utilisation de ce type de technique. Cette partie sera décrite de manière plus détaillée dans le chapitre 3.

On a pu voir la capacité de l'émission acoustique à la détection d'endommagement mécanique des composites. Il semble donc possible de détecter les conséquences de la corrosion des composites comme par exemple la corrosion de la résine thermodurcissable, des fibres de verre, des couches d'entoilage entre le liner anti-corrosion et le renfort en SVR.

2. Etudes de la corrosion sous contrainte par émission acoustique

Comme déjà noté, l'émission acoustique est utilisée dans l'industrie chimique (Code CARP) et l'idée de pouvoir détecter la corrosion des composites est aujourd'hui envisageable. Certains auteurs comme A. Cowking et al [26] utilisent l'émission acoustique pour suivre le nombre de ruptures dues à de la corrosion sous contrainte de fibres nues. D'autres auteurs ont mené des études sur le suivi par émission acoustique de la corrosion sous contrainte des composites sous différentes formes [71-75]. Différents types d'essais ont été réalisés, des éprouvettes de tests de K_{IC} dans un composite unidirectionnel (Ud) verre type E polyester (Figure 1-38 (A)) [72], des éprouvettes de traction en mat verre E / epoxy bisphenol polyester (Figure 1-38 (B)) [73], une barre isolante en composite Ud (Figure 1-38 (C)) [74] et des éprouvettes de flexion 4 points (Figure 1-38 (D)) [75].

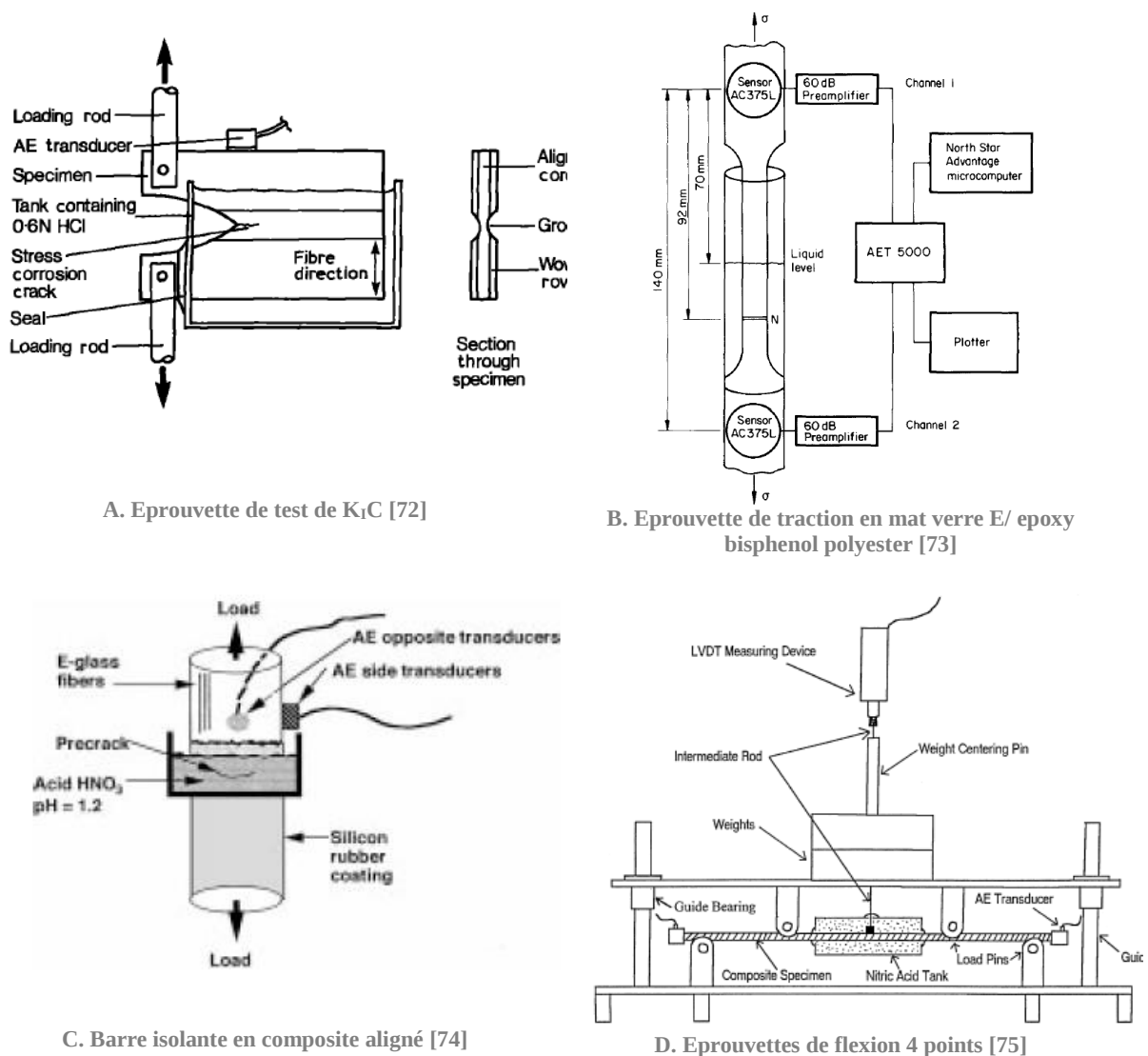
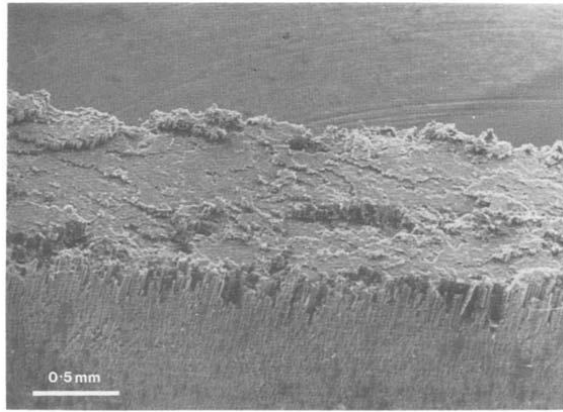
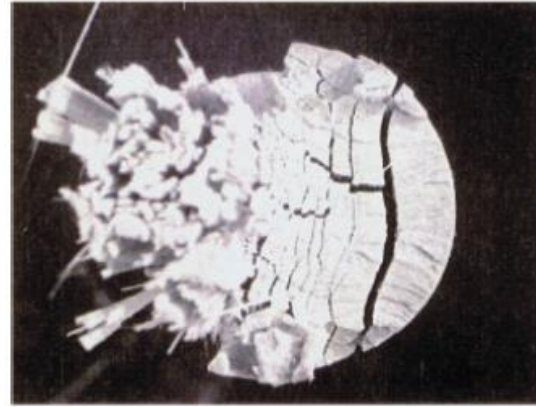


Figure 1-38 Schémas de différents tests réalisés (A)(B)(C)(D)

Les différents tests menés comportent à chaque fois une charge constante ou cyclique, en présence de différents environnements (eau, acétone, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide nitrique), le tout suivi par émission acoustique. L'attaque est parfois localisée par la présence de pré-entailles. Pour un des cas, un pré-chargement est réalisé afin que la mesure d'émission acoustique ne soit pas perturbée par la mise en charge [73]. Ces tests montrent les spécificités de la corrosion sous contrainte avec leur faciès de rupture anormalement plat. (Figure 1-39)



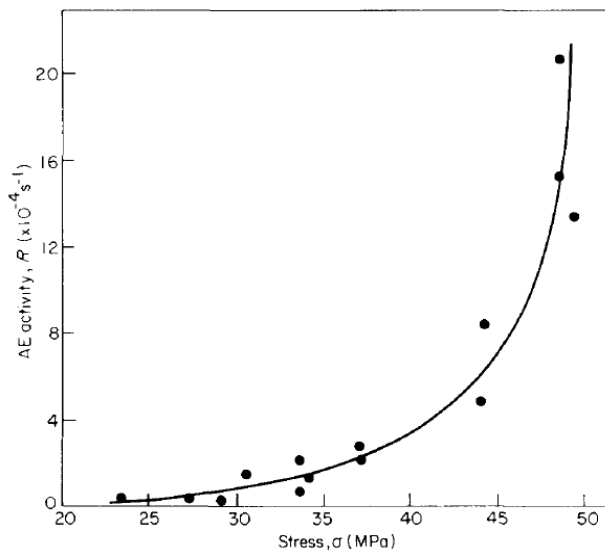
A. Epreuve K_{IC}



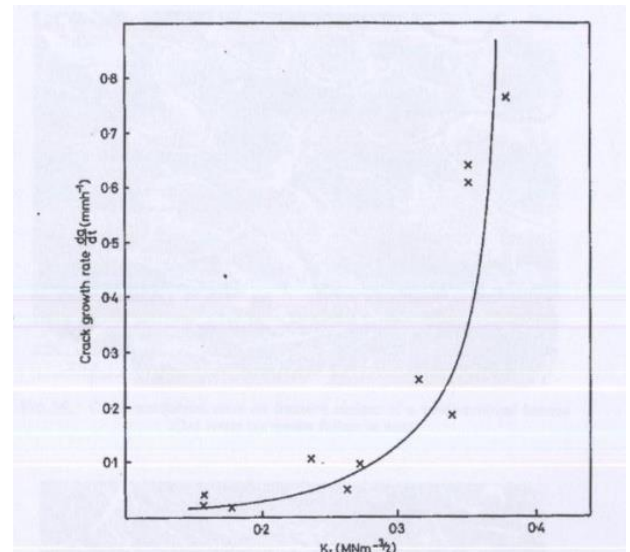
B. Barre isolante en composite aligné

Figure 1-39 Faciès de rupture [72][74]

Les différents résultats montrent la capacité de l'émission acoustique à détecter mais aussi à caractériser la corrosion des composites. Par exemple R. Hill et al [73] montrent que des relations de type logarithmique existent entre la charge appliquée et l'activité d'émission acoustique (Figure 1-40 (A)). Le même type de relation existe entre la vitesse de propagation de fissure et le K_I (Figure 1-40 (B)).



A. Activité acoustique en fonction de la contrainte appliquée

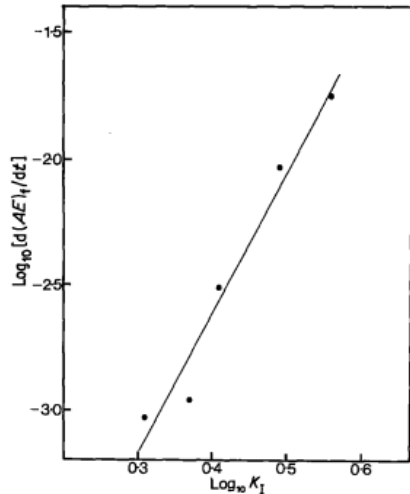


B. Vitesse de propagation de fissure en fonction du K_I

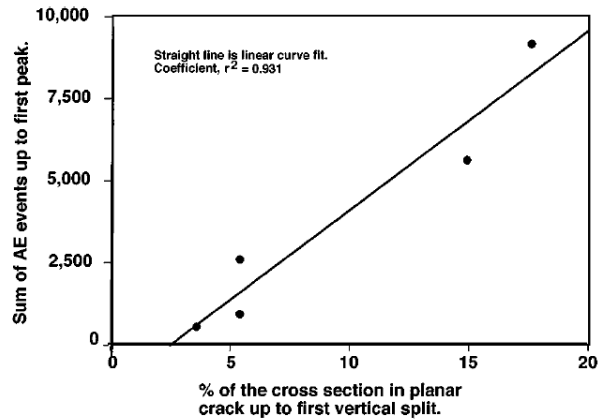
Figure 1-40 (A) Variation de l'activité d'émission acoustique en fonction de la contrainte appliquée [73]. (B) Vitesse de propagation de fissure en fonction du K_I [55]. Les deux graphiques sont dans le cas où les échantillons sont en contact avec de l'acide.

De la même manière, M. Kumosa et al [72] montrent ce comportement avec des essais de ténacité sur matériau composite où ils observent une relation linéaire en log-log entre le K_I appliqué et l'activité

acoustique (Figure 1-41 (A)). Carpenter et al [74] ont travaillé sur l'acide nitrique en parallèle de mesure d'émission acoustique car cet acide était soupçonné de fragiliser les gaines isolantes. Une relation linéaire est observée entre le pourcentage de surface plane de la fissure et la somme d'activité acoustique (Figure 1-41 (B)).



A. Activité acoustique en fonction du K_I appliqué en échelle log log



B Activité acoustique en fonction du pourcentage de surface plane de la fissure

Figure 1-41 Graphiques présentant des corrélations entre l'émission acoustique et différents paramètres [72][74]

De la même manière que X-L. Gong [68] et S. Barré et al [69], R. Hill et al [73] identifient une distribution en amplitude d'événements acoustiques attribués à différents mécanismes. Une première distribution liée à la corrosion sous contrainte (a) et une seconde liée à la propagation de fissure (b) a été réalisée par R. Hill et al [73] (Figure 1-42).

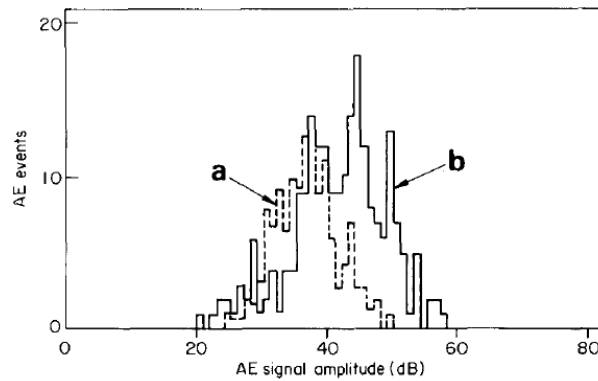


Figure 1-42 Distribution des pics d'amplitude dans l'acide sulfurique pour un même échantillon. (a) Les événements de corrosion sous contrainte sans présence de fissure. (b) Événement de la corrosion sous contrainte due à la propagation de fissure [73]

Des tests de flexion 4 points ont été menés par Megel et al [75] sur des éprouvettes en composites avec différentes résines en contact avec de l'acide nitrique. Ils ont ainsi mis en lumière l'existence d'une corrélation entre l'émission acoustique durant l'essai et le déplacement vertical du centre de l'éprouvette. Trois régions différentes ont été identifiées dans les courbes d'activité acoustique et reliées à des phénomènes identifiables : l'initiation (A), l'extension de fissures sub-critiques (B) et la propagation stable (C) (Figure 1-43).

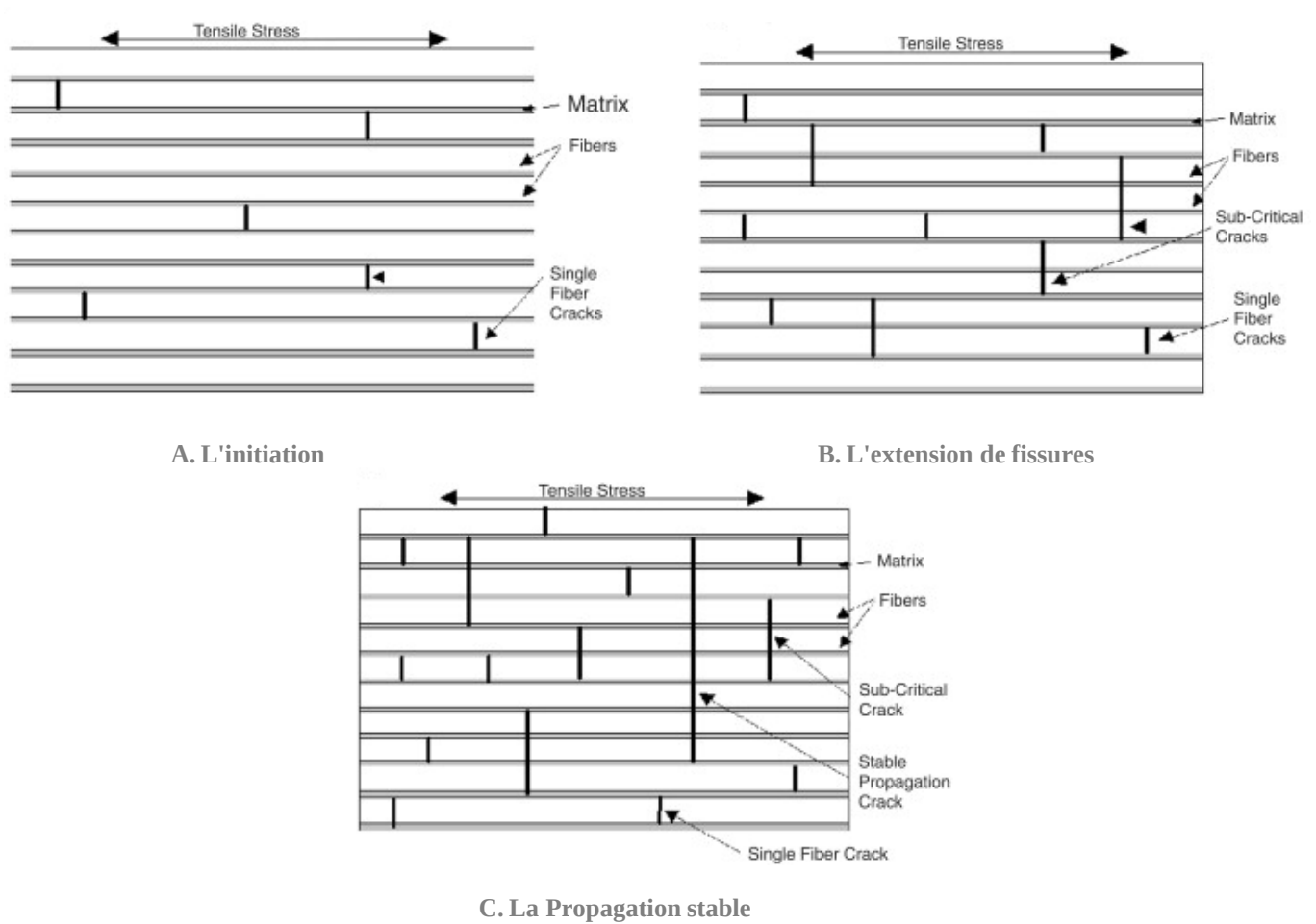


Figure 1-43 Différents mécanismes identifiés par Megel et al [75]

Ces auteurs observent également une différence de comportement entre les différentes résines des éprouvettes. La variation de comportement entre les différentes matrices s'explique par leurs compositions différentes. Comme déjà vu auparavant, des processus chimiques peuvent intervenir sur les polymères tels que l'hydrolyse. Les sites les plus vulnérables sont les liaisons ester. Une résine bisphénol A époxy vinylester a une proportion de groupe ester de 5-10%, alors que les polyesters isophthaliques ont eux une proportion de 20-30%. Le fait que les résines vinylester n'aient pas de groupe ester dans leurs chaînes carbonées principales implique que les résines de ces matériaux résistent mieux aux acides.

Kumosa et al [72] ont, dès 1989, tenté de relier une forme d'onde à un mécanisme d'endommagement. En effet, ils émettent l'hypothèse que les signaux de haute amplitude sont dus à la rupture de fibres (Figure 1-44 (A)). Partant de ce constat, ils calculent en fonction de l'avancée de fissure le nombre de rupture de fibres qui devraient intervenir et le comparent avec le nombre de signaux de haute amplitude. Ces premiers résultats sont très encourageants (Figure 1-44 (B)).

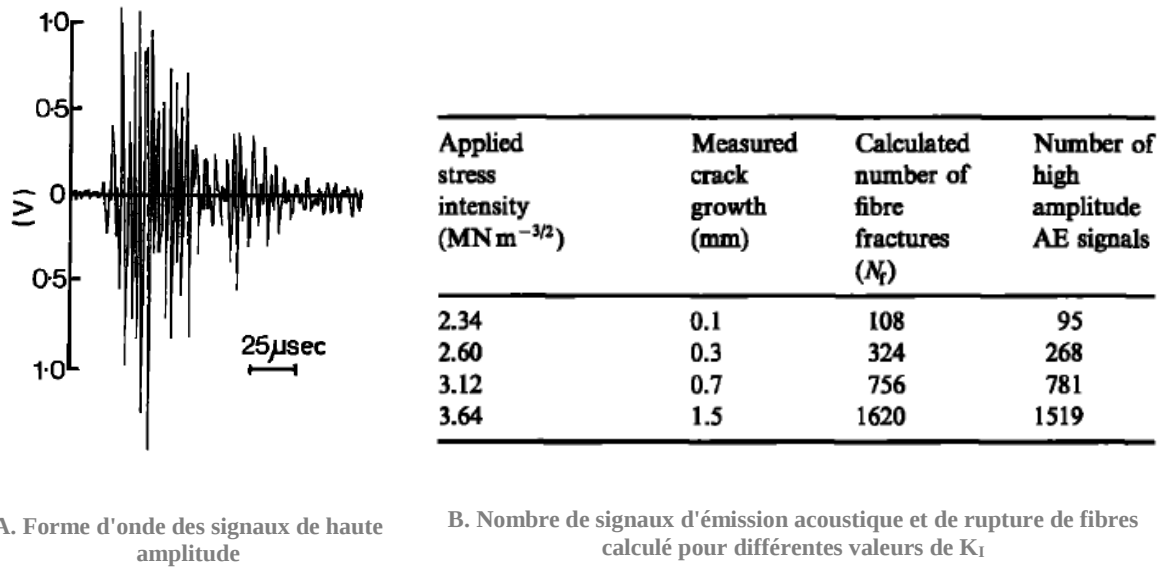


Figure 1-44 Relation entre signaux de haute amplitude et nombre de rupture de fibres pour différentes valeurs de K_I [72]

Il est à noter que toutes les applications étudiées sont toujours réalisées dans le cas de corrosion sous contrainte et non de corrosion seule.

Cette revue nous a permis de comprendre les mécanismes qui peuvent avoir lieu d'un point de vue chimique entre le composite et un milieu acide. On a ainsi pu voir que le mécanisme le plus important est celui de la désalcalinisation des fibres. Ce phénomène entraîne une rupture complète des fibres qui peut avoir un impact non négligeable sur le comportement mécanique du composite. Ce mécanisme qui peut être accéléré par la présence d'une contrainte extérieure est tenu responsable de la rupture d'équipements industriels contenant des produits acides. Le phénomène de corrosion sous contrainte a été étudié et suivi par émission acoustique. Jusqu'à aujourd'hui, les recherches menées sur l'émission acoustique ont montré quelques corrélations entre l'activité acoustique et d'autres paramètres comme la contrainte appliquée, le facteur d'intensité ou la surface de rupture plane. Malgré une première tentative d'identification de distribution en amplitude et de reconnaissance de forme d'onde, une classification des phénomènes n'a pas encore été réalisée. L'étude de la corrosion simple monitorée par émission acoustique n'a pas encore été réalisée. Dans le prochain chapitre, le matériau sera étudié d'un point de vue mécanique et physico chimique. Les essais de corrosion simples et de corrosion sous contrainte seront étudiés et suivis par émission acoustique. Une première approche de l'émission acoustique (analyse chronologique) sera présentée.

Chapitre 2 Mise en œuvre du suivi de la corrosion

L'étude bibliographique du chapitre 1 nous a permis d'avoir une vue globale du phénomène de corrosion des matériaux composites. Ce présent chapitre va permettre d'approfondir la compréhension et les connaissances sur le matériau utilisé aussi bien d'un point de vue physico-chimique que mécanique. L'utilisation de l'émission acoustique est mise en œuvre afin de voir la possibilité de suivre la corrosion de ce type de matériau avec cette méthode de contrôle non destructif. Les grandes dimensions des appareils de stockage vont induire des contraintes non négligeables sur le matériau SVR. La synergie de l'application d'une contrainte mécanique en parallèle de la corrosion va ainsi être étudiée par le biais d'essais de corrosion sous contrainte.

I Matériau et techniques expérimentales

Comme expliqué dans le chapitre 1, l'usage des équipements Stratifiés Verre Résine (SVR) dans l'industrie chimique et pétrochimique a démarré dans les années 80, notamment pour le stockage de produits chimiques. Outre le fait que le rapport résistance/ prix est meilleur pour ce type de matériau comparé aux matériaux traditionnels (alliages métalliques), il a été mis en avant qu'il ne subissait pas de corrosion. Au cours du chapitre 1, des défaillances de citernes, liées à la corrosion, ont été cependant mises en évidence. Suivant le type de produit, les choix de matières (résine, fibre de verre) doivent être fait en adéquation avec le contenant, afin de pouvoir résister au mieux de façon pérenne. Dans le chapitre 1, nous avons pu voir que la construction de ce type de matériau pouvait être diversifiée en terme de résine (polyester insaturé, vinyle ester,...), de fibre de verre (type E, C, ECR,...) et de mise en œuvre (taux de fibres, structure des tissus,...). Des notes de calculs internes de dimensionnement de ces structures nous permettent de connaître les résines généralement utilisées, le type de fibre de verre utilisé ainsi que la façon dont la citerne est construite.

Bien que connaissant ces données, il est nécessaire de caractériser le matériau aussi bien d'un point de vue physico-chimique que mécanique. Pour cela nous avons besoin d'utiliser plusieurs techniques expérimentales que nous allons décrire dans ce paragraphe. Le matériau sera ensuite présenté.

Une fois cette caractérisation réalisée, les essais de corrosion simple et sous contrainte suivis par émission acoustique seront présentés et les résultats analysés.

1. Techniques expérimentales

1) Caractérisation physico chimique du matériau

Dans les matériaux composites, la connaissance de leur structure est importante afin de comprendre comment ceux-ci vont se comporter. Ainsi, le taux de fibre (% massique), les tissus utilisés (mat, roving, taffetas...) et la résine sont des éléments à connaître. Afin de pouvoir prédire leur comportement, il est

également important de pouvoir mesurer l'évolution à la fois physico-chimique et mécanique de ces constituants.

Microscope électronique à balayage

Des observations du matériau avec une haute résolution tout en conservant une certaine profondeur de champ sont nécessaires afin de pouvoir visualiser les fibres de verre ($\varnothing \approx 14\mu\text{m}$). Le microscope électronique à balayage (MEB) est l'outil adéquat pour réaliser ce type d'observation. Son fonctionnement est basé sur l'interaction électron-matière.

Analyse dispersive en énergie (EDS-X)

La composition chimique du matériau et ses variations locales sont des renseignements intéressants. L'analyse dispersive en énergie nous permet d'obtenir ces informations. En effet la spectrométrie à sélection d'énergie permet d'analyser quantitativement la composition d'un petit volume du matériau. Plusieurs utilisations de ces techniques sont possibles sous forme d'analyse ponctuelle, de cartographies élémentaires ou de profils de concentration. Cette technique est généralement directement disponible au sein du microscope électronique à balayage, et utilise l'émission de photons X issus de l'interaction entre les électrons et la matière. Il est donc nécessaire d'avoir un détecteur de rayons X pour pouvoir utiliser cette méthode. Il est à noter que ce type d'analyse peut être quantitatif, notamment pour les éléments qui possèdent un numéro atomique supérieur à 10. Cadocock et al [24] ont ainsi montré que le suivi de l'évolution de la composition chimique des fibres de verre est possible avec ce type de technique.

Tomographie X

Une visualisation du matériau dans le volume est également une information appréciable, ce que permet la micro-tomographie à rayons X. L'utilisation de cette technique d'observation dans l'industrie est de plus en plus courante. Depuis les années 70, cette méthode est largement développée dans le domaine médical : on pense par exemple à l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou à la tomographie par émission de positron (TEP). L'amélioration de la résolution de cet outil, qui arrive aujourd'hui à être de l'ordre du micromètre, montre la pertinence de son utilisation dans l'étude des matériaux.

Le principe physique utilisé en tomographie repose sur l'interaction entre la matière et les rayons X. Lorsqu'un matériau est traversé par un faisceau de rayons X d'une intensité donnée, une relation peut être établie entre la densité de ce matériau et la perte d'intensité du faisceau traversant. Le ratio des intensités des faisceaux émis et transmis est rattaché au coefficient d'atténuation de la matière traversée, suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = \exp\left(-\int_{x_0}^{x_1} \mu(x) dx\right) \quad \text{Equation 2-1}$$

Avec :

- I_0 L'intensité du rayon émis
- I l'intensité du rayon transmis
- $\mu(x)$ le coefficient d'atténuation du matériau

A noter que le coefficient μ n'est pas constant sur l'épaisseur du matériau. C'est d'ailleurs cette différence de coefficient d'atténuation du matériau qui va être utile pour reconstruire l'image dans le volume du matériau.

La prise d'une radiographie ne suffit pas. L'obtention d'une image tomographique complète nécessite l'acquisition de plusieurs clichés suivant différentes directions. L'utilisation d'un algorithme permet la reconstruction volumique des informations issues de chaque cliché. Les niveaux de gris issus de cette reconstruction sont représentatifs des densités locales du matériau observé.

Les tomographes sont constitués de trois composants. La source de rayons X, l'échantillon et le détecteur de rayons X. L'échantillon est posé sur une platine tournante, ce qui permet de réaliser des clichés selon plusieurs directions (Figure 2-1).

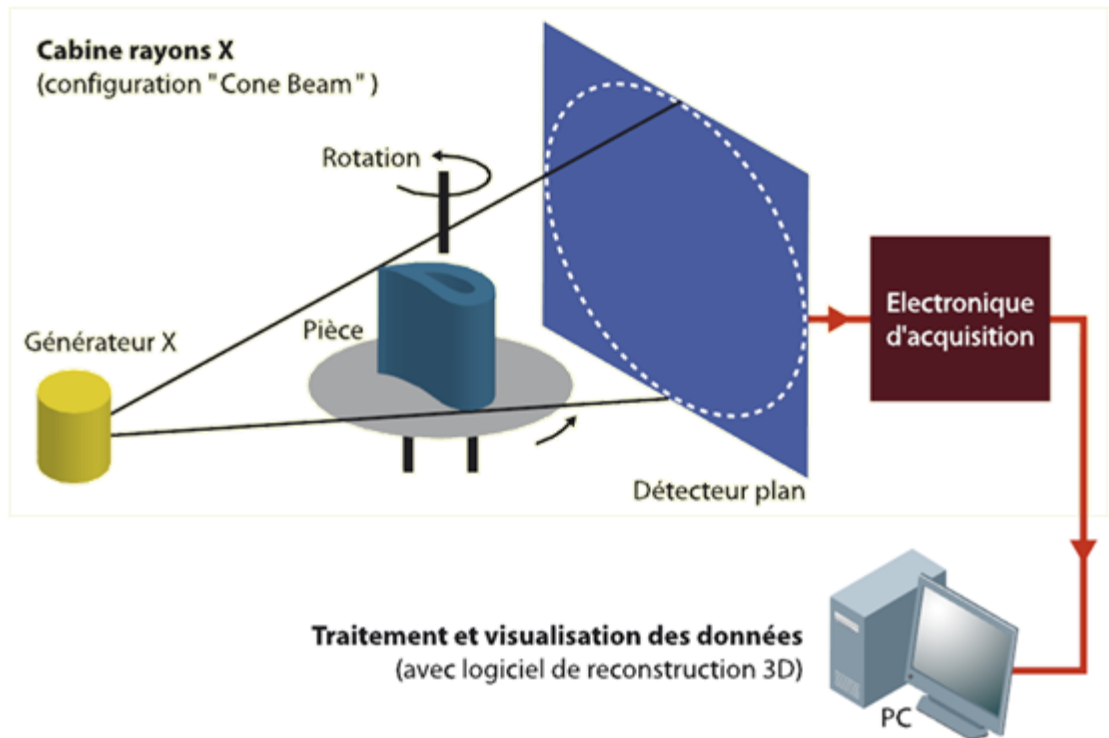


Figure 2-1 Schéma de principe d'un tomographe [76]

Pour ce travail, deux tomographes ont été utilisés au sein du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Il s'agit du modèle v|tome|x s de la société GE Sensing & Inspection Technologies Phoenix X|ray et le modèle EasyTom Nano de la société Rx Solutions.

Le système v|tome|x dispose d'un tube RX de 160 kV avec une taille de foyer pouvant descendre jusqu'à 1 μm . Le détecteur Varian Paxscan a une surface active de 250 x 200 mm² avec une matrice de 1920 x 1536 pixels (taille de pixel = 127 μm).

Le tomographe EasyTom Nano est équipé d'un tube « nanofoyer » Hamamatsu qui a la particularité de pouvoir fonctionner avec deux types de filaments :

- tungstène (résolution 0,75 μm , 160 kV)
- LaB6 (résolution 0,25 μm , 100 kV)

Il dispose de deux détecteurs (Hamamatsu), une caméra CCD très haute résolution adaptée aux faibles énergies (matrice de 4000 x 2624 pixels, taille des pixels 5,9 μm) et un capteur plan (2400 x 2400 pixels de 50 μm) permettant l'acquisition d'images haute résolution à plus forte énergie (jusqu'à 160 kV).

Spectrométrie infrarouge

L'évolution de la composition de la résine est une donnée appréciable. Ainsi, l'utilisation d'un spectromètre infrarouge permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein du matériau. Son principe est basé sur le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques avec lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers le matériau. L'analyse de la lumière transmise donne ainsi une indication sur la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, son changement d'état va alors provoquer une bande d'absorption sur le spectre.

L'évolution de la composition chimique d'un matériau peut ainsi être obtenue par mesure avant et après essai. On a pu voir lors du chapitre 1 que le phénomène d'hydrolyse a pour conséquence une diminution du nombre des fonctions esters. Si le nombre de liaisons correspondantes diminue de manière importante, alors la bande d'absorption à 1750 cm^{-1} , représentative de la vibration du groupement C-O de l'ester, devrait diminuer.

Dureté Barcol

Afin d'avoir une évaluation de la dégradation d'un matériau polymère, il existe également la possibilité d'utiliser la dureté Barcol. Le principe repose sur la pénétration d'une pointe, sur laquelle est exercée une force constante, dans l'échantillon. La dureté est alors fonction de cet enfoncement. L'appareil utilisé est le BARCOL GYZJ 934-1. Les essais sont réalisés en suivant les spécifications du constructeur LABOMAT, en ce qui concerne le nombre de mesures par exemple. Ce type d'essai est utilisé dans la norme ASTM C 581 [40] afin de caractériser la résistance chimique des matériaux plastiques. L'évolution de la dureté du matériau peut donner une indication rapide quant à sa dégradation.

Calcination

Comme déjà mentionné, le taux de fibres est une donnée notable et celle-ci peut être obtenue par calcination d'un morceau d'éprouvette. Le principe consiste à chauffer l'échantillon dans un four à 625°C . A cette température, la résine brûle, alors que les fibres de verre restent intactes. Ainsi la pesée de l'échantillon avant et après calcination, permet d'obtenir le taux de fibres massique du composite. Le test de calcination est fait suivant la norme ISO 1172 [77].

2) Caractérisation mécanique du matériau

La connaissance des caractéristiques mécaniques d'un matériau est essentielle afin de pouvoir prédire correctement son comportement à long terme. Ainsi il est nécessaire d'observer son comportement mécanique sous différentes sollicitations.

Essais de traction

Les essais de traction sont la base de la caractérisation mécanique des matériaux. Ils permettent d'obtenir des propriétés importantes du matériau :

- Le module de Young, ou module d'élasticité (E)
- La résistance maximale à la traction (R_m)
- La limite d'élasticité (R_e ou σ_e)
- L'allongement à la rupture
- Le coefficient de poisson

Les essais sont réalisés sur une machine Zwick à une vitesse de 2 mm.min^{-1} selon la norme ISO 527 [78].

Essais de fluage

Lors d'une sollicitation sous charge constante, le comportement du matériau devient différent comparé aux essais de traction classique. Son comportement dans la durée se décompose en plusieurs parties. Lors de la mise en charge, on provoque une réponse élastique immédiate du matériau. La charge restant constante, on observe ensuite une augmentation de la déformation en fonction du temps. Ce comportement appelé viscoélasticité peut se recouvrir progressivement pendant un temps généralement supérieur à l'essai de fluage. Le comportement classique des matériaux composites à matrice polymère est présenté en Figure 2-2.

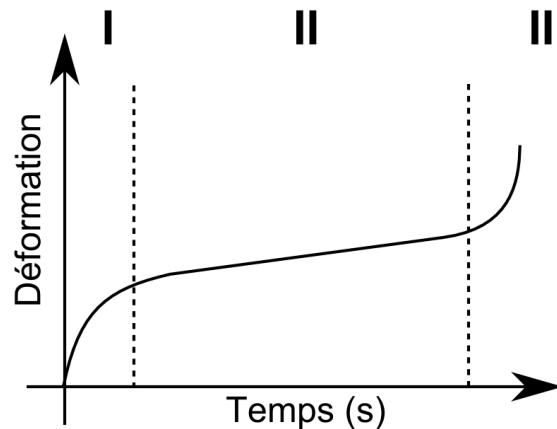


Figure 2-2 Courbe classique de fluage d'un matériau composite

Celui-ci est constitué de plusieurs stades :

- Stade I : Après la réponse instantanée du matériau composite (élastique), une déformation dépendant du temps apparaît. C'est le fluage primaire. Une réorganisation du matériau se fait durant cette phase (alignement des fibres de verre et des chaînes macromoléculaires)
- Stade II : Le fluage secondaire est la partie la plus importante d'un essai de fluage. Durant celui-ci, l'évolution de la déformation est linéaire en fonction du temps; la vitesse de déformation est alors constante dans le temps (comportement visqueux).
- Stade III : Ce troisième stade appelé fluage tertiaire est caractérisé par une accélération de la vitesse de déformation jusqu'à rupture du matériau

Le comportement en fluage de ces matériaux peut être décrit de différentes manières. Les modèles rhéologiques sont largement utilisés dans le cas des polymères et peuvent s'appliquer aux composites à matrice polymère. Les modèles se présentent sous la forme d'association de ressorts (rigidité E) et d'amortisseurs (viscosité η) (Figure 2-3).



Figure 2-3 Eléments de bases pour les modèles rhéologiques

L'association de ces éléments en parallèle ou en série permet de construire des modèles décrivant au mieux le comportement du matériau. On peut ainsi obtenir le comportement en fluage du matériau grâce à la résolution de l'équation différentielle qui décrit le modèle. Les modèles les plus connus sont ceux de Maxwell et de Kelvin-Voigt (Figure 2-4).

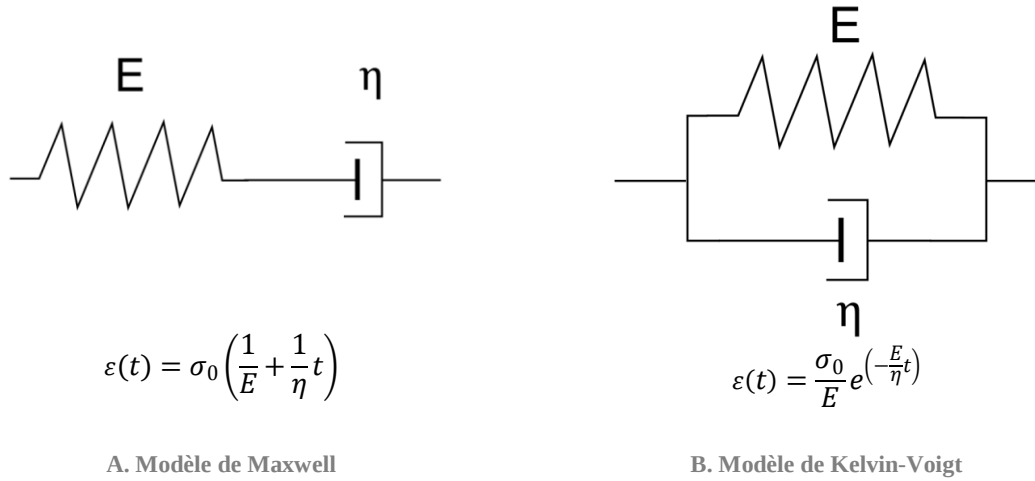


Figure 2-4 Modèles classiques de rhéologie

Ces modèles sont plus adaptés respectivement à la relaxation et au fluage. Des modèles plus complexes existent, permettant de décrire de manière plus précise le comportement. Le modèle de Burger est un modèle plus complet qui décrit de manière satisfaisante un composite soumis à un chargement. Il est constitué des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt en série (Figure 2-5 (A)). A chaque portion de la courbe peut être associée une partie du modèle rhéologique (Figure 2-5 (B)).

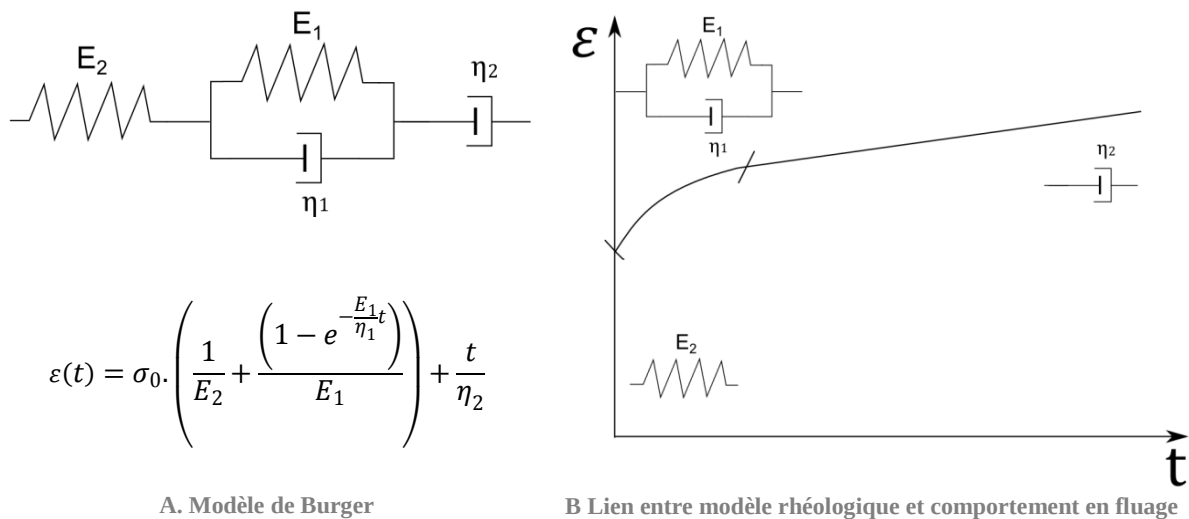


Figure 2-5 Schéma du modèle de Burger et équation associée

En dehors des modèles rhéologiques, des modèles empiriques sont également développés afin d'avoir une écriture analytique de la déformation. Dans le cas du fluage, le modèle de Findley est le plus utilisé. Il est donné par :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + m \cdot t^n \quad \text{Equation 2-2}$$

Avec m et n des constantes.

Les essais sont réalisés sur des bancs de fluage. La charge est appliquée par une masse inerte. Dus à la présence d'un bras de levier, les coefficients amplificateurs doivent être pris en compte dans le calcul de la charge. Ceux-ci sont connus et notés sur les machines. Le déplacement de l'éprouvette est mesuré à l'aide d'un capteur électrique passif de déplacements linéaires (LVDT) ou d'une jauge de déformation (KYOWA KFG 20 mm).

3) L'émission acoustique

L'émission acoustique est un phénomène utilisé comme technique de contrôle non destructif. C'est une libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires, résultant des micro déplacements locaux internes au sein d'un matériau soumis à différents types de sollicitation (mécanique, thermique etc...). Les différentes conséquences dues à l'attaque chimique des fibres de verre par l'acide chlorhydrique telles que les fissures et ruptures de fibres sont susceptibles de provoquer une activité acoustique. Comme indiqué dans le chapitre 1 (Figure 1-34), un signal d'émission acoustique ou salve, peut être caractérisé par un certain nombre de paramètres, mais nous nous bornerons dans cette première approche à considérer la chronologie des événements enregistrés. Ceci consiste à tracer toutes les caractéristiques des salves en fonction du temps et de regarder leurs évolutions. Cela permet par exemple d'avoir une information sur la cinétique en émission acoustique, ou la répartition en amplitude des signaux. L'activité acoustique, c'est-à-dire le nombre de signaux (hits) cumulés en fonction du temps, sera également étudiée. L'étude des autres paramètres fera l'objet du prochain chapitre.

L'utilisation de toutes ces techniques nous permet ainsi d'étudier les caractéristiques et les évolutions du matériau.

2. Matériau

1) Composition du matériau

Le matériau utilisé est fourni par l'entreprise CITP, entreprise spécialisée dans la réalisation de cuves de stockage en composite pour l'industrie chimique. Le matériau est fourni sous forme de plaque de dimensions 1m x 1m. La réalisation de la plaque se fait par moulage au contact.

La résine utilisée est une résine Synolite 1717 (polyester isophtalique) dont la formule chimique classique est représentée sur la Figure 1-4.

Contrairement à une résine vinylester, celle-ci contient des fonctions ester dans sa chaîne principale qui sont susceptibles d'être hydrolysées. La réactivité de la résine pure sera donc étudiée.

Les fibres de verre utilisées sont de type E dont la composition chimique classique est reportée sur le Tableau 2-1.

Composant	Composition massique
Oxyde d'alcalins	0 à 2
Oxyde de bore	0 à 10
Oxyde de fer	0,05 à 0,8
Oxyde de titane	0 à 1,5
Oxyde de silice	52 à 62
Alumine	12 à 16
Chaux	16 à 25
Magnésie	0 à 5
Fluor	0 à 1

Tableau 2-1 Composition massique de la fibre de Verre de type E

C'est la présence d'alumine, de chaux et d'oxyde de fer qui fait entrer en jeu les ions Fe^{2+} , Al^{3+} et Ca^{2+} dans la réaction de désalcalinisation de la fibre de verre, présentée lors du chapitre 1.

Une calcination d'un échantillon a permis de déterminer la structure du matériau. Un taux de 54 % massique de fibres de verre du matériau a été déterminé. Il est constitué de 11 couches de fibres de verre non-tissées (mat) alternées avec 9 couches de fibres de verre tissées avec un angle de 90° (roving) (Figure 2-6).

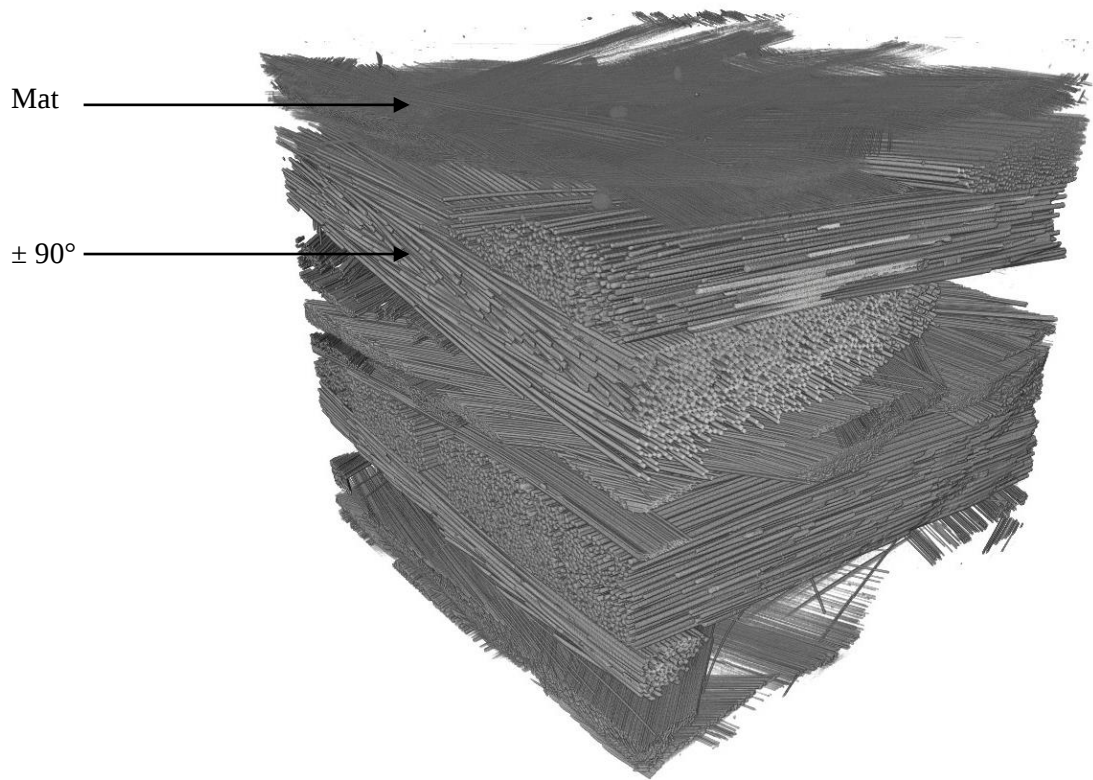


Figure 2-6 Image tomographique de la structure du matériau

Les observations au microscope électronique à balayage ont permis de constater une certaine hétérogénéité de la surface d'une éprouvette à une autre (Figure 2-7). On observe dans certains cas des fibres en très proche surface (Figure 2-7 (A)). Dans le cas de l'éprouvette 3, on observe une épaisseur de résine pure (200 μm) formant une couche qui « protège » les fibres de l'acide (Figure 2-7 (B)).

De plus, on a observé que la taille des fibres était différente suivant les couches. Ainsi, les fibres de la couche de mat possèdent un diamètre moyen de 14 μm alors que les fibres de la couche de roving ont un diamètre moyen de 26 μm . Ceci est observable sur la Figure 2-7.

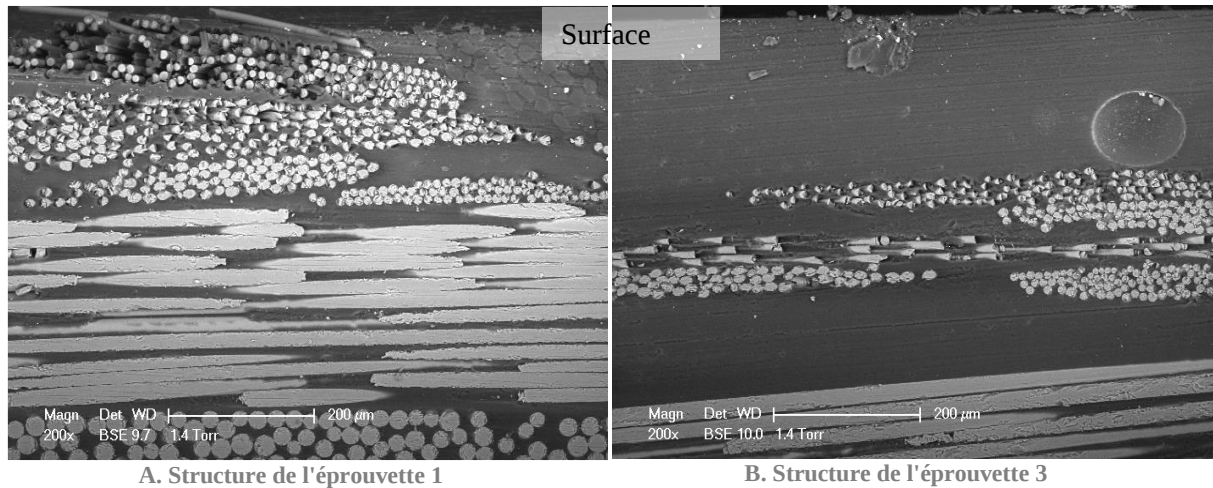


Figure 2-7 Vues en coupe du matériau sur les éprouvettes 1 et 3

Les observations au tomographe nous ont également permis d'observer un nombre important de porosités à l'intérieur du matériau (Figure 2-8) et leurs tailles peuvent être très importantes. On peut par exemple observer une porosité sur la Figure 2-8 avec un diamètre de 500 μm . Ces porosités proviennent très certainement de la méthode de fabrication de la plaque. En effet, lors du procédé de moulage au contact, l'air situé dans les renforts est chassé par l'application d'un rouleau cannelé débulleur. Cependant, cette manipulation va dépendre fortement de l'opérateur qui la réalise. Des procédés plus élaborés comme le moulage sous vide ou le moulage par injection de résine (RTM) rencontrent moins ce type de problème. La présence de porosité peut avoir des conséquences non négligeables sur la migration du produit en contact avec le SVR (chemin préférentiel ou zone d'accumulation) et sur le comportement mécanique du matériau (zone de concentration de contrainte).

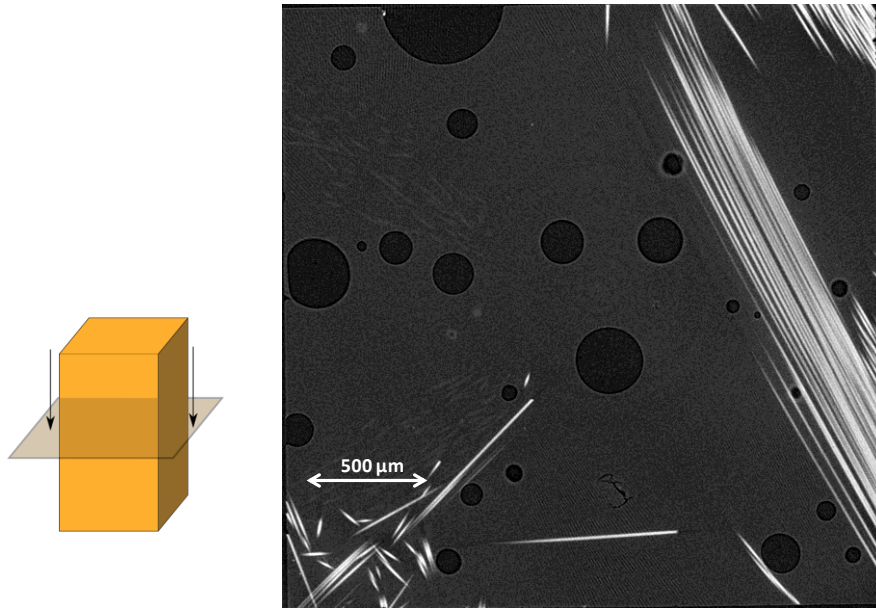


Figure 2-8 Coupe tomographique montrant la présence de porosité à 1,5 mm de profondeur

Maintenant que la structure du matériau est connue, les caractéristiques mécaniques du matériau vont être étudiées.

2) Caractéristiques mécaniques du matériau

Des essais de traction réalisés sur des éprouvettes rectangulaires ($300 \times 25 \times 11$ mm) avec talon selon la norme ISO 527 [78] ont permis d'avoir une estimation des caractéristiques mécaniques (module de Young et résistance maximale) du matériau (Figure 2-9). Du fait de l'hétérogénéité du matériau observée sur les différentes éprouvettes, l'écart type (6%) calculé sur l'ensemble des résultats n'est pas surprenant.

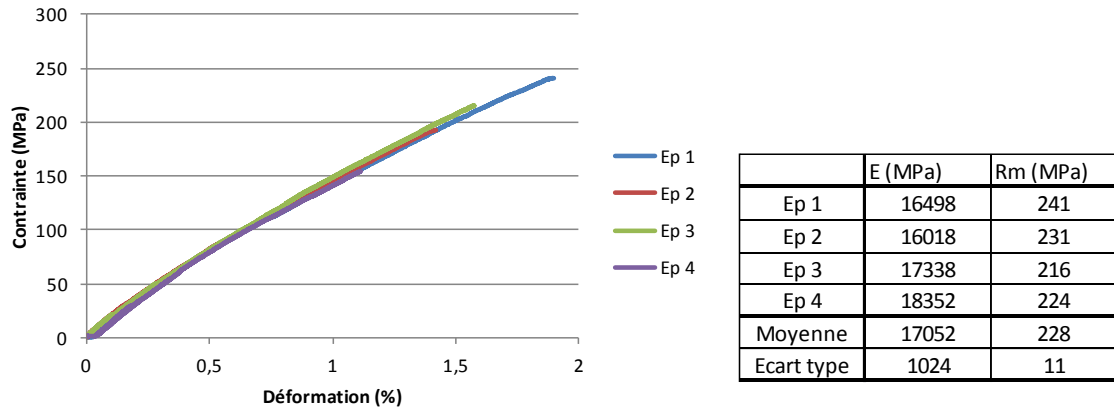


Figure 2-9 Caractéristiques mécaniques du SVR

Les principales caractéristiques mécaniques de traction étant maintenant connues, nous allons évaluer les contraintes subies par le matériau en conditions réelles d'utilisation.

3) Contraintes appliquées au matériau et comportement en fluage

Le poids propre de l'acide chlorhydrique 37% (densité de 1,17) provoque une contrainte hydrostatique sur les parois des citernes. Afin d'avoir une estimation de cette contrainte sur un équipement industriel, nous avons considéré les dimensions d'une des plus grandes citernes utilisée dans l'industrie chimique (type ARKEMA) afin d'être le plus discriminant possible ($\varnothing = 4,5\text{m}$, $H = 12,5\text{m}$, $V = 200 \text{ m}^3$) (Figure 2-10). Avec ces dimensions, il est possible de déterminer la contrainte relative à la hauteur du fluide qui s'exerce sur les parois de celle-ci. On prendra comme épaisseur celle du composite fourni qui est de 10,2 mm en moyenne.

La contrainte circonférentielle appliquée s'écrit :

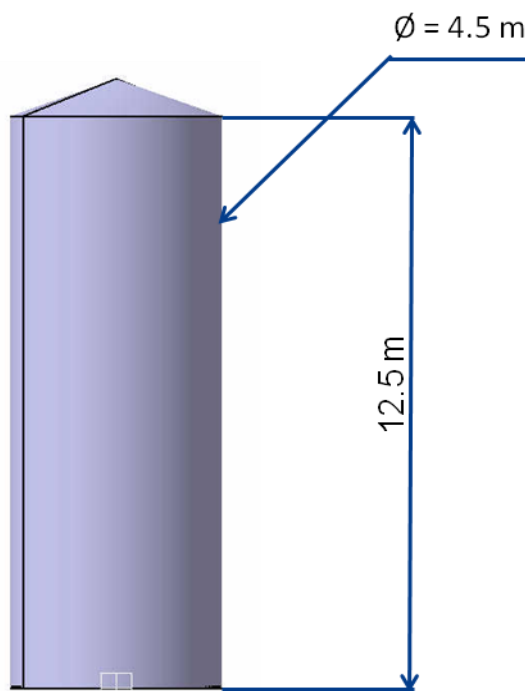
$$\sigma = \frac{P \times r}{e} \quad \text{Equation 2-3}$$

Avec

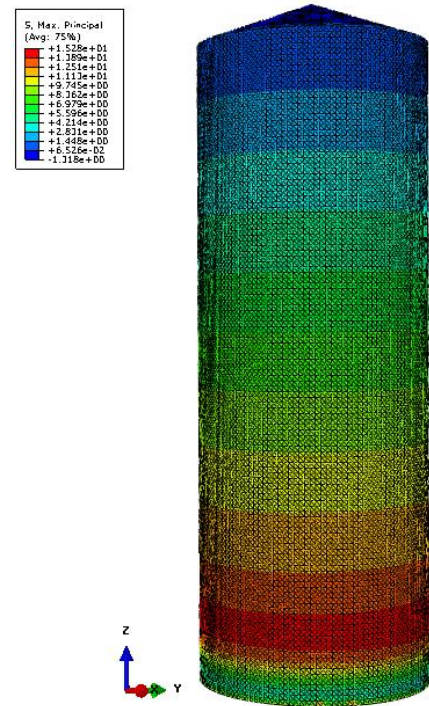
- P = pression hydrostatique. $P = \rho \times G \times h$
- ρ = densité du fluide (1,17)
- G = gravité (9,81)

- h = hauteur
- r = rayon de la citerne (2250 mm)
- e = épaisseur de la citerne (10,2 mm)

Si l'épaisseur de paroi est de 10,2 mm, la contrainte maximale sera circonférentielle et égale à 32 MPa. Les contraintes les plus importantes seront les contraintes circonférentielles situées en bas de la citerne (Figure 2-10 (B)).



A. Dimension d'une citerne



B. Exemple de résultats sur Abaqus des contraintes appliquées

Figure 2-10 Dimension et contrainte appliquée d'une citerne de stockage contenant de l'HCL 37%

Afin de se rapprocher des conditions de chargement mécanique d'une citerne, des essais de fluage seront réalisés.

Maintenant que le matériau a été présenté, nous allons aborder son comportement vis-à-vis de la corrosion et de la corrosion sous contrainte.

3. Essais réalisés

1) Essais de corrosion

Afin d'étudier le comportement en corrosion des composites SVR, des essais de corrosion simple sont menés avec un suivi par émission acoustique. Le but est de vérifier si cette technique de contrôle non destructif pour détecter ce type de dégradation du SVR. Les études menées jusqu'ici ont été conduites sur des essais de corrosion en parallèle avec l'application d'une contrainte mécanique au matériau. Or il a été montré que même sans application de contrainte externe, des ruptures et des fissurations de fibres sont présentes au sein du matériau. Ces conséquences mécaniques de la corrosion seule devraient générer des signaux d'émission acoustique significatifs.

Afin de mettre en contact le milieu corrosif à un endroit précis de l'éprouvette de façon reproductible, une cellule cylindrique en téflon a été développée. L'étanchéité entre la cellule et le matériau testé est assurée par des joints Viton. Pour les mesures d'émission acoustique, le système d'acquisition employé est un système VALLEN AMSY-6 avec 4 voies. Le Rearm time est de 0,4 ms et le Duration DiscriminationTime (DDT) de 200 μ s. Le préamplificateur est un AEP3N avec un gain de 34 dB et une bande passante de 20 kHz / 1000 kHz. Un capteur VS150-L est placé à la surface du matériau juste en dessous de la cellule afin de détecter les signaux dus à la corrosion (Figure 2-11). Ce capteur a une fréquence de résonance de 150 kHz. Le seuil d'acquisition est fixé à 34 dB_{EA} avec une fenêtre d'enregistrement en fréquence de 25 kHz-850 kHz. Ces paramètres se rapprochent de ceux utilisés pour les essais EA de type CARP sur réservoir SVR. Le seuil d'acquisition est un peu plus élevé (40 dB_{EA}) du fait de l'environnement industriel et la fenêtre d'enregistrement en fréquence est plus resserrée (95 kHz – 300 kHz).

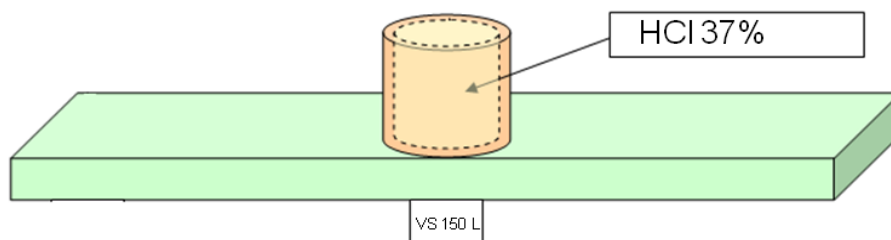


Figure 2-11 Schéma de montage de l'essai de corrosion

Le produit utilisé est de l'acide chlorhydrique d'une concentration massique à 37% connu pour réagir avec les fibres de verre. Le temps d'exposition au milieu varie pour les différents essais, de 7 jours (170 h) à 40 jours (1000 h). L'éprouvette est ensuite rincée à l'eau distillée et séchée avant caractérisation.

Un essai de longue durée (15 mois), sans suivi acoustique, a également été mené pour permettre d'avoir une information sur la profondeur d'attaque du SVR par HCl.

En vue de caractériser les conséquences mécaniques de l'attaque chimique de l'acide chlorhydrique 37% sur la résine, des essais de corrosion ont également été effectués sur des résines pures. Le même type d'essai que les essais de corrosion simple sur composite est réalisé, également suivi par émission acoustique. Le but est de voir s'il existe une activité acoustique due à la corrosion de la résine. Des essais d'immersion de différentes durées (15 et 45 jours) à une température de 40°C ont aussi été effectués sur des résines pures. La résine utilisée est une résine polyester isophtalique insaturé de Cray Valley (NORSODYNE S 70361 TA). Des essais de traction ont permis de caractériser les évolutions de la résine d'un point de vue mécanique, en fonction des conditions de vieillissement. Les caractéristiques mécaniques ont été déterminées sur une moyenne de 5 éprouvettes par durée d'exposition. Une série d'éprouvettes non exposées à l'acide sera prise comme référence. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine de traction Zwick avec une cellule de force Instron de 5 kN. La vitesse de déplacement appliquée est de 2 mm/min. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un extensomètre.

2) Essais de corrosion sous contrainte

Comme déjà présenté dans le § I.2.3) plus haut, les grandes dimensions des citernes de stockage ont pour conséquence la présence de contraintes mécaniques dans le matériau. Il est alors intéressant d'étudier la possible synergie entre l'application d'une contrainte mécanique et la corrosion du composite. Afin de simuler la charge appliquée sur les parois de la citerne, des essais de corrosion sous contrainte seront réalisés sur une machine de fluage (contrainte imposée).

Afin de s'affranchir des bruits situés en dehors de la zone d'intérêt, des capteurs d'émission acoustique sont positionnés à proximité des mors et une localisation des sources émissives est réalisée à partir des vitesses de propagation mesurées dans le matériau. Les capteurs, les préamplificateurs, la chaîne d'acquisition, ainsi que les paramètres d'enregistrement sont les mêmes que pour les essais sans contrainte (Figure 2-12).

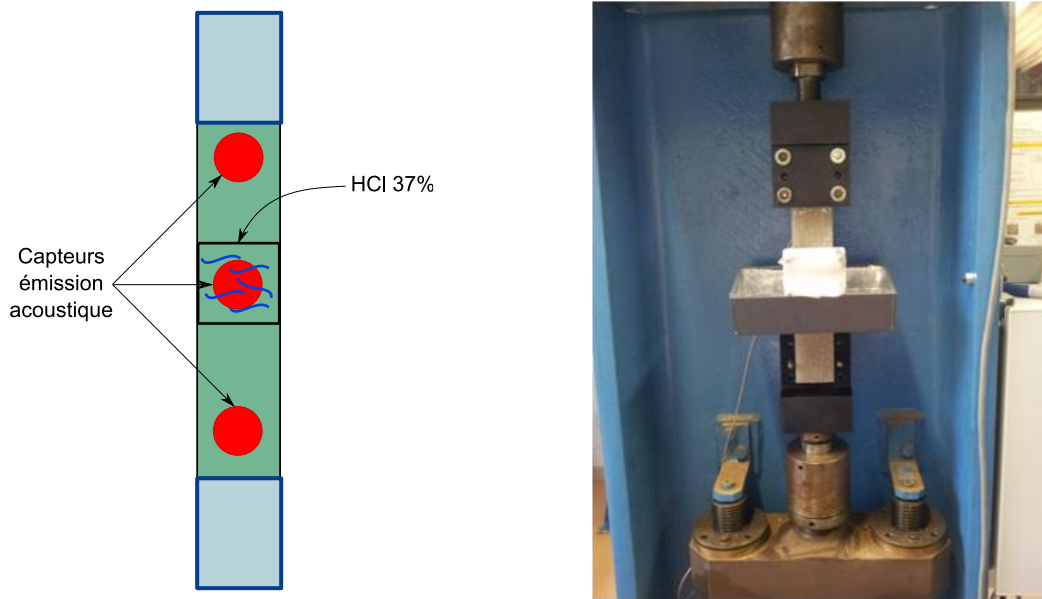
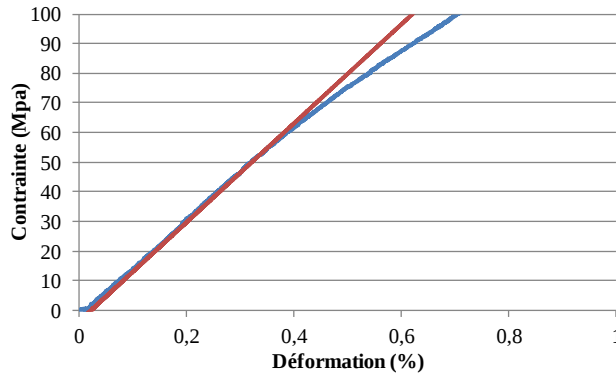


Figure 2-12 Schéma de montage des essais en corrosion sous contrainte

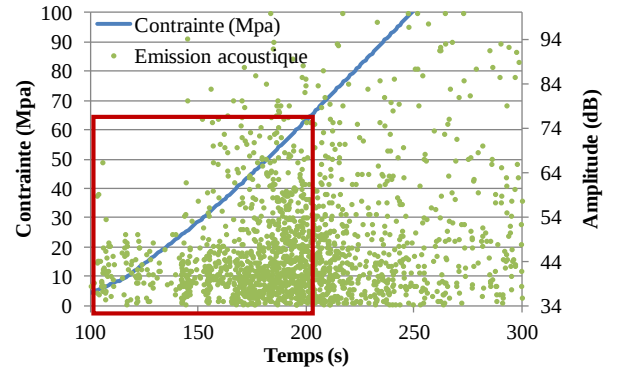
Une cellule verticale en téflon a été conçue afin de localiser l'attaque. Un bac de rétention est placé sur l'éprouvette afin de préserver la machine en cas de fuite ou de rupture de l'éprouvette.

Le déplacement de l'éprouvette est mesuré à l'aide d'un capteur électrique passif de déplacements linéaires (LVDT) ou d'une jauge de déformation (KYOWA KFG 20 mm). La course maximale du LVDT est de 10 mm avec une tension de sortie ± 10 V. La fréquence d'enregistrement est fixée à 1 Hz.

Les essais sont réalisés avec une contrainte appliquée de 32 MPa. Normalement cette contrainte est inférieure à la limite d'endommagement du matériau et aucune activité acoustique ne devrait être présente. En effet, les essais de traction réalisés ont montré que la perte de linéarité du matériau (début de l'endommagement) apparaît aux alentours de 60 MPa (Figure 2-13(A)). Cependant, une activité acoustique a été détectée lors des essais de traction avant la perte de linéarité (Figure 2-13(B)).



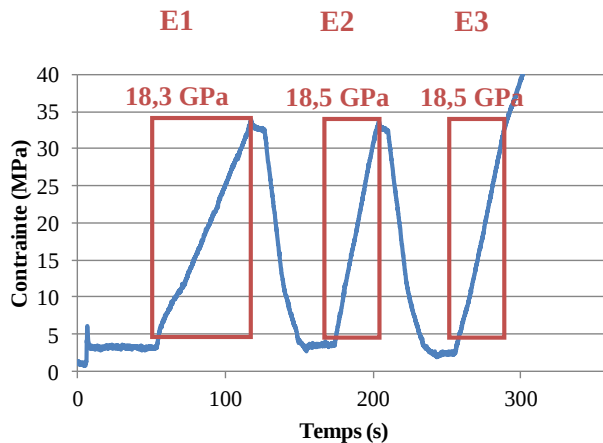
A. Courbe de contrainte-déformation



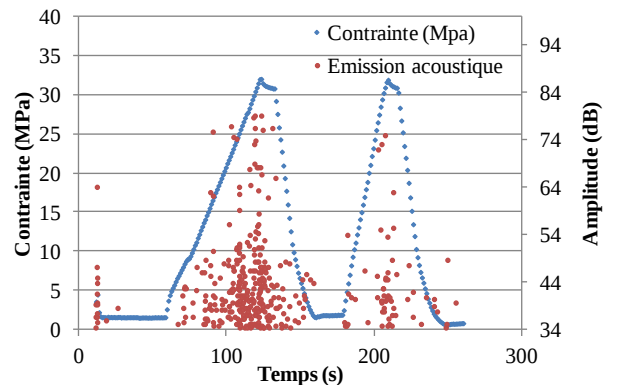
B. Graphique présentant l'évolution de la contrainte et de l'amplitude des signaux d'émission acoustique en fonction du temps de l'essai de traction

Figure 2-13 Graphiques présentant les résultats d'essais de traction et l'émission acoustique associée

En réalisant plusieurs cycles de chargement à 32 MPa, on a pu vérifier que malgré une activité acoustique décroissante à chaque cycle, aucune perte de linéarité n'est mesurée (Figure 2-14 (A)). Il semble donc que cette activité acoustique ne soit pas liée à un endommagement macroscopique du matériau entraînant une modification de ses caractéristiques. Cette activité acoustique, qui diminue avec l'augmentation du nombre de cycles (Figure 2-14 (B)), pourrait s'expliquer par le positionnement de l'éprouvette dans les mors et une réorganisation des fibres de mat (alignement suivant la direction de sollicitation).



A. Contrainte appliquée en fonction du temps



B. Contrainte appliquée en fonction du temps et émission acoustique associée

Figure 2-14 Graphique présentant la contrainte appliquée en fonction du temps et l'émission acoustique associée

Cette activité acoustique qui est présente au début de l'essai, mais qui n'est pas significative d'un endommagement, doit être prise en compte dans le protocole d'essai. En premier lieu, l'éprouvette est chargée mécaniquement sans produit acide. L'ajout d'HCl se fait après que l'émission acoustique due au premier chargement mécanique ait cessé (Figure 2-15).

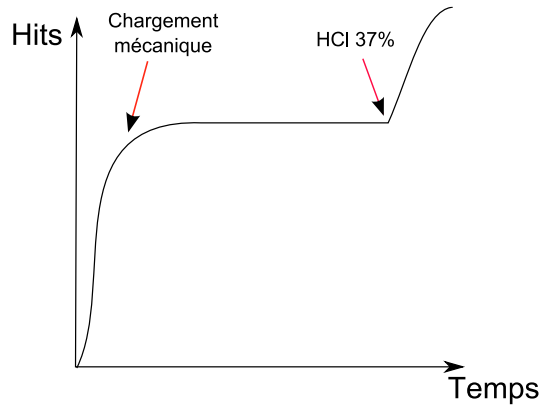


Figure 2-15 Nombres de hits cumulés en fonction du temps de l'essai

Les durées des essais vont de 160 à 450 h. Des essais de fluage pur (sans corrosion), sont également menés afin d'obtenir une référence. Les courbes de fluage des différents essais sont ajustées par les lois présentées précédemment.

4. Analyses après essais

Les analyses de la dégradation chimique de la résine pure, ont été pratiquées par spectrométrie infrarouge et par mesures de dureté Barcol. L'émission acoustique a également été suivie.

Après exposition, les éprouvettes de corrosion simple et de corrosion sous contrainte sont observées d'abord visuellement, puis au microscope électronique à balayage (MEB), FEI XL30. Les observations se font en surface (Figure 2-16 (A)) et sur une section après découpe de l'éprouvette (Figure 2-16 (B)).

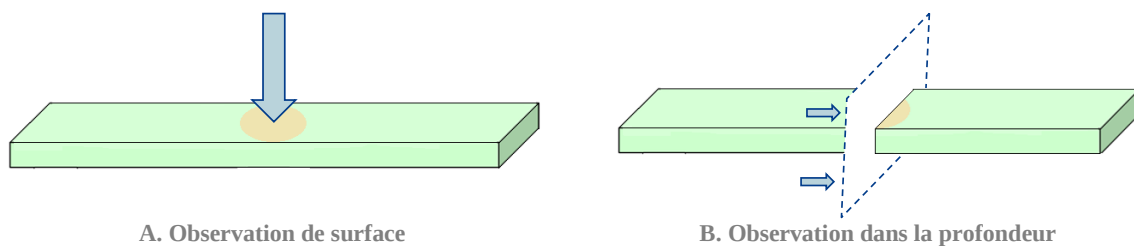


Figure 2-16 Différents types d'observation

Une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDX Bruker Spirit) permet d'obtenir également des cartographies X sous le MEB. Cette méthode nous permet d'avoir des résultats qualitatifs sur l'évolution de la concentration des éléments contenus dans les fibres de verre.

L'essai de très longue durée (15 mois) a été observé au micro-tomographe, afin d'obtenir une information sur la profondeur d'attaque. Pour avoir une résolution adéquate à l'observation des fibres (de l'ordre du micromètre), il est nécessaire de découper des échantillons de petites tailles. Ainsi des éprouvettes de 3 mm x 3 mm x 11 mm ont été prélevées afin d'obtenir une résolution de 2,5 μm avec le tomographe de v|tome|x. Des éprouvettes de 1 mm x 1 mm ont également été découpées et utilisées dans le tomographe EasyTom Nano pour descendre à une résolution de 0,7 μm (Figure 2-17). Plusieurs éprouvettes ont été prélevées dans le but d'accroître la représentativité des analyses. Afin de voir les limites de la méthode, un échantillon de plus grande taille (résolution plus basse) est également réalisé.

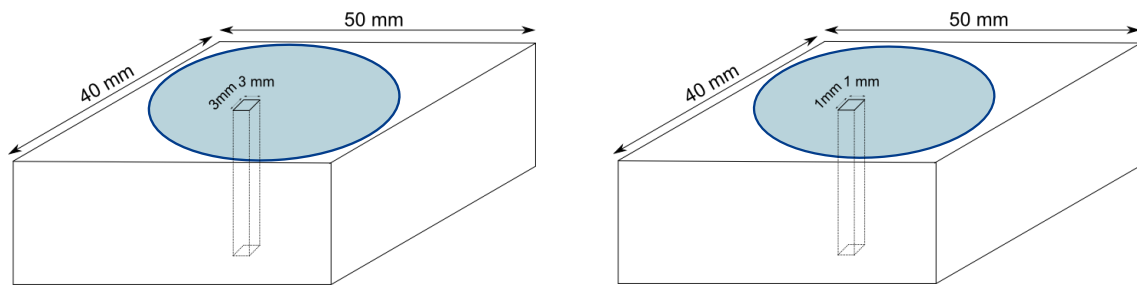


Figure 2-17 Prélèvements d'éprouvettes pour les observations au tomographe

Trois types de vue ont été utilisés, une vue parallèle à la surface (Figure 2-18(A)) et deux orthogonales à la surface (Figure 2-18(B) et (C)).

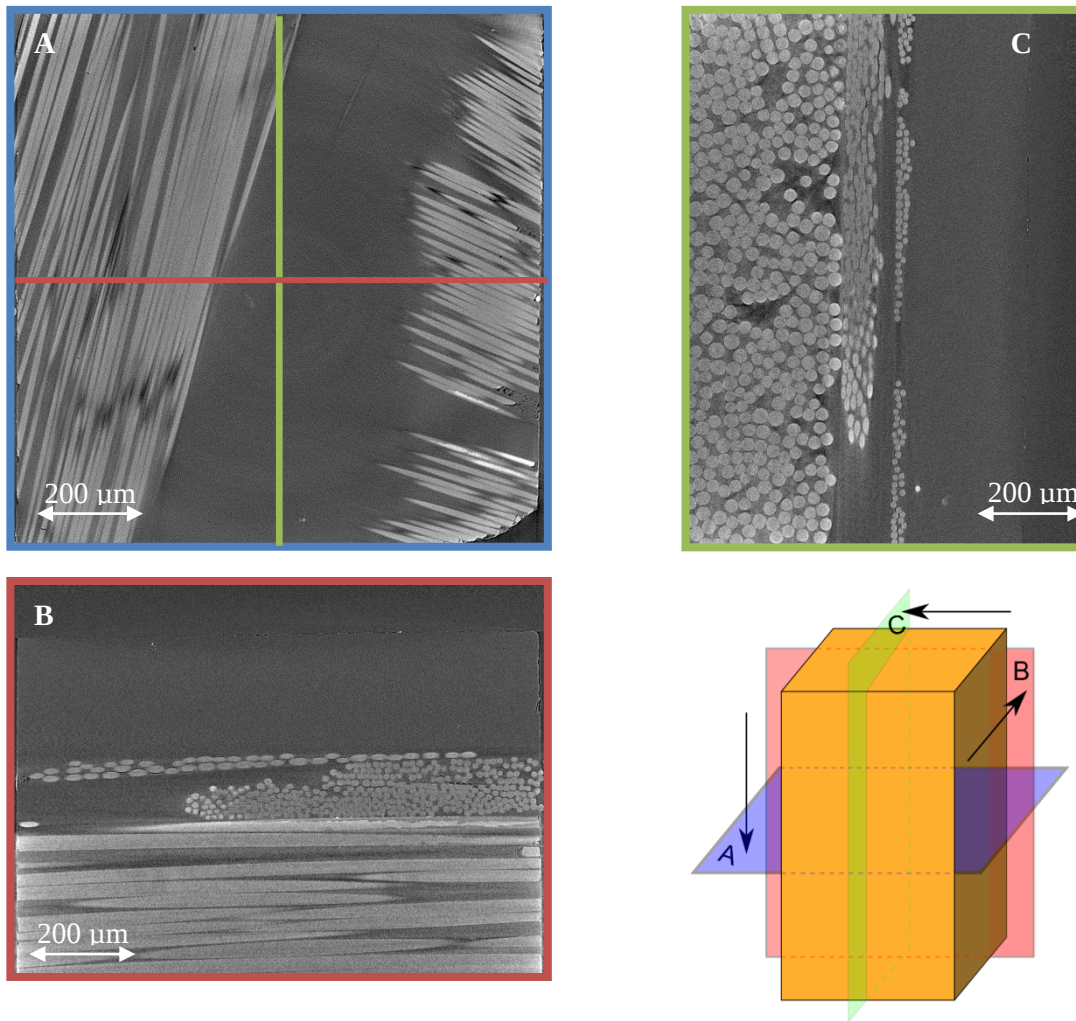


Figure 2-18 Différentes coupes en tomographie

Ces éprouvettes ont également été observées au MEB et une analyse des éléments a été réalisée. L'émission acoustique enregistrée pour les différents essais de corrosions simple et de corrosion sous contrainte a été analysée de manière chronologique. L'étude de l'évolution de l'activité acoustique sera étudiée en détail.

II Résultats

La présentation des essais étant faite, les résultats vont être analysés. Après avoir discuté des résultats et conclusions de la corrosion sur résine pure, les résultats des essais de corrosion seront discutés sur la base d'observations visuelles et au microscope électronique à balayage (MEB), des analyses physico chimiques et de l'analyse chronologique en émission acoustique. En dernier point sera étudiée l'analyse de la corrosion sous contrainte avec l'étude du comportement mécanique, l'analyse physico chimique et pour finir l'analyse de l'activité acoustique.

1. Corrosion de la résine pure polyester isophtalique

Le processus de dégradation des résines est considéré comme négligeable par P.J. Hogg [55] comparé à celui des fibres de verre. Il est cependant nécessaire de vérifier que dans les conditions de nos essais, ces résultats restent valables. La réactivité des résines est ainsi testée par immersion d'éprouvette de traction à 40°C pendant différents temps d'exposition dans de l'acide chlorhydrique 37%. Les caractéristiques mécaniques classiques ont ainsi été déterminées sur une moyenne de 5 éprouvettes par durée d'exposition. Une série d'éprouvettes non exposées à l'acide sera prise comme référence. Pour les essais de traction, la vitesse de déplacement appliquée est de 2 mm/min. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un extensomètre. Les évolutions des caractéristiques mécaniques (module de Young E et résistance maximale R_m) sont présentées sur la Figure 2-19.

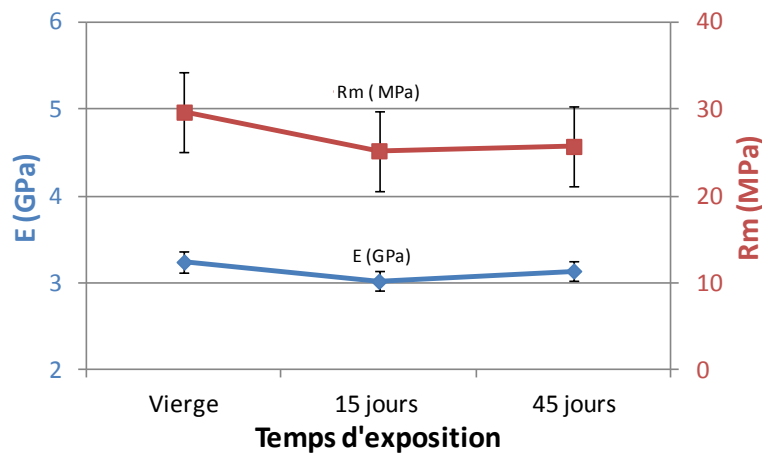


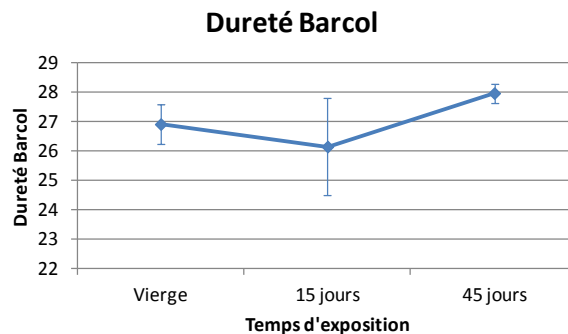
Figure 2-19 Evolution des caractéristiques mécaniques d'une résine pure vieillie pendant différents temps dans l'acide chlorhydrique 37%

Les résultats montrent une certaine stabilité du module d'élasticité et une légère chute de la résistance maximale de la résine. Cette chute de la contrainte à rupture peut s'expliquer par l'hydrolyse de la résine qui a pour conséquence des ruptures de chaînes et donc une dégradation du réseau. Cependant les variations sont trop faibles, comparées aux écarts-types, pour en tirer des conclusions claires. Le module d'élasticité reste cependant stable ce qui est une information importante pour les essais de fluage.

Malgré un changement de couleur visible des différentes éprouvettes (Figure 2-20 (A)), le test de dureté Barcol ne donne pas d'indication quant à un changement de dureté du matériau. En effet l'écart type de mesure est trop élevé pour définir une évolution notable (Figure 2-20 (B)).



A. Vierge 15 jours 45 jours



B. Evolution de la dureté en fonction du temps d'exposition

Figure 2-20 Coloration des éprouvettes et évolution de la dureté du matériau en fonction du temps d'exposition à l'acide chlorhydrique 37 %

La spectrométrie IR a également été utilisée. Deux exemples de spectres obtenus pour une éprouvette de traction vierge (Figure 2-21(A)) et après 45 jours d'exposition à l'HCl 37% à 40°C (Figure 2-21(B)) sont présentés sur la Figure 2-21. A noter que les différentes couleurs sur les graphes représentent différentes mesures sur une même éprouvette.

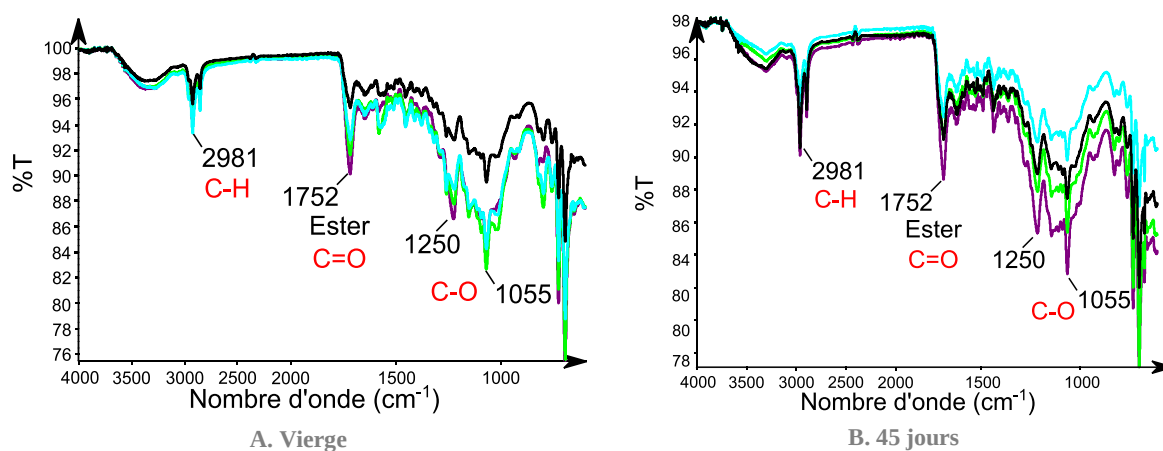


Figure 2-21 Spectres IR des éprouvettes de traction vierge et après 45 jours d'exposition

Le but de l'utilisation de ces spectres est d'évaluer l'évolution des fonctions ester de la résine avec le vieillissement dans l'acide. En effet comme expliqué dans le chapitre 1, l'hydrolyse des résines peut avoir comme conséquence une rupture de chaînes des macromolécules par attaque des liaisons ester. La bande d'absorption à 1700-1750 cm^{-1} représente la vibration du groupement C=O de l'ester. Afin de pouvoir observer sa variation, la valeur de transmittance (%) sera normée par la valeur d'autres pics du spectre, celui de la liaison C-H (2981 cm^{-1}) et les deux bandes de vibrations de la liaison C-O (1250 et

1055 cm^{-1}). Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption. Quatre mesures ont été réalisées par éprouvette de traction soit 20 valeurs par temps d'exposition. On peut voir dans la Figure 2-22 qu'il n'y a aucune évolution notable du pic relatif au groupement C=O.

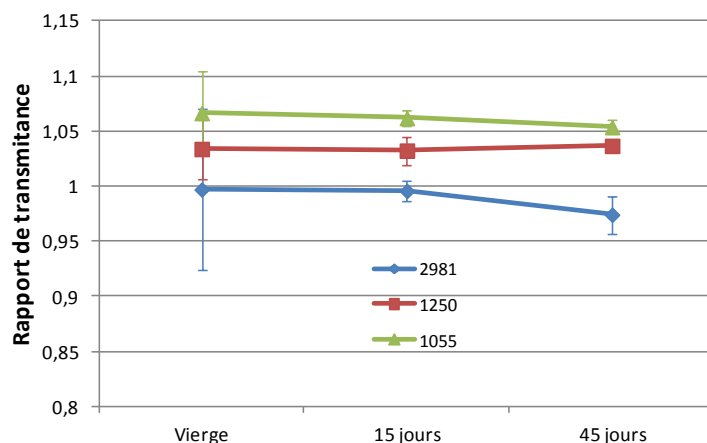
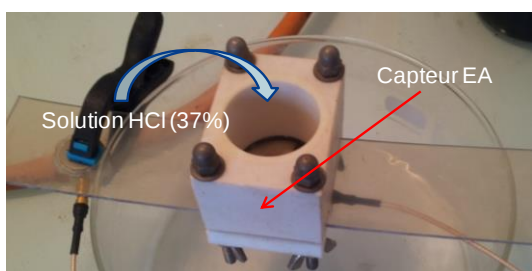
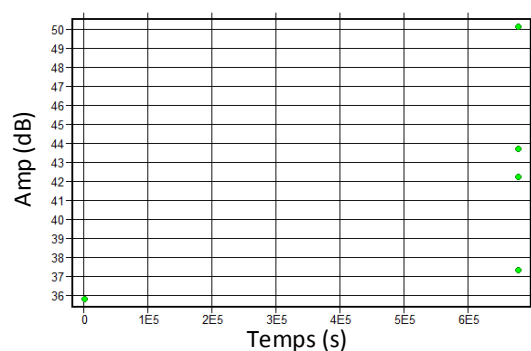


Figure 2-22 Evolution du rapport du pic du groupement C=O de l'ester en fonction des pics de transmittance C-H (2981 cm^{-1}) et C-O (1250 et 1055 cm^{-1})

Enfin, des essais de corrosion d'une résine polyester isophtalique Synolite 1717 ont été réalisés avec un suivi par émission acoustique pendant 8 jours (Figure 2-23(A)). On rappelle que la résine Synolite 1717 est la résine utilisée pour la fabrication des SVR étudiés lors de ce travail. Quasiment aucune activité acoustique n'est mesurée durant l'essai (Figure 2-23(B)). Ceci n'est pas étonnant, car aucune détérioration notable susceptible de provoquer de l'émission acoustique n'a été observée.



A. Essai de corrosion d'une résine pure suivi par émission acoustique



B. Amplitude en dB des signaux acoustiques en fonction du temps (s)

Figure 2-23 Essai de corrosion et suivi par émission acoustique d'une résine pure polyester isophtalique (Synolit 1717)

Compte-tenu des différents tests menés, il semble, comme l'a mentionné P.J. Hogg [55], que la corrosion de la résine polyester reste un phénomène mineur dans les conditions de fonctionnement de nos essais (température ambiante et exposition pouvant aller jusqu'à quelques mois). L'hypothèse avancée selon laquelle la corrosion des fibres de verre de type E dans le composite est le phénomène le plus discriminant, est donc justifiée. L'étude de la corrosion de la résine pure étant faite, nous allons maintenant étudier la corrosion des composites.

2. Essais de corrosion

Les essais de corrosion suivis par émission acoustique vont nous permettre de savoir si cette méthode non destructive est en mesure de détecter les conséquences du phénomène de désalcalinisation des fibres par l'acide chlorhydrique. Les outils présentés au début du chapitre seront utilisés afin de caractériser les éprouvettes soumises à la corrosion par HCl.

Plusieurs essais ont été réalisés. Ceux-ci sont répertoriés dans le Tableau 2-2.

Numéro essai	Milieu	Temps d'exposition (h)	Polissage préalable
1	HCl 37%	180	oui
2	HCl 37%	180	oui
3	HCl 37%	180	non
4	HCl 37%	450	oui
5	HCl 37%	350	oui
6	HCl 37%	350	non
7	HCl 37%	1000	non
8	HCl 37%	1000	oui

Tableau 2-2 Essais réalisés

Ces expositions ont été pratiquées avec des durées plus ou moins longues afin de voir l'effet de la migration du milieu au travers du matériau. Sur certains essais, un polissage de surface a été effectué afin d'éliminer la couche de résine pure présente à la surface des éprouvettes (mise à nu des fibres en surface avant essai de corrosion). Après essai, les éprouvettes sont nettoyées avec de l'eau distillée et découpées pour l'observation au MEB. Les solutions sont conservées pour d'éventuelles analyses.

1) Observations et analyses physico chimiques

L'observation visuelle après exposition à l'acide chlorhydrique (Figure 2-24) montre un jaunissement de la résine pour les éprouvettes non-polies (Figure 2-24 (A)) et un blanchissement des fibres dans le cas où l'éprouvette a été préalablement polie (Figure 2-24(B)).

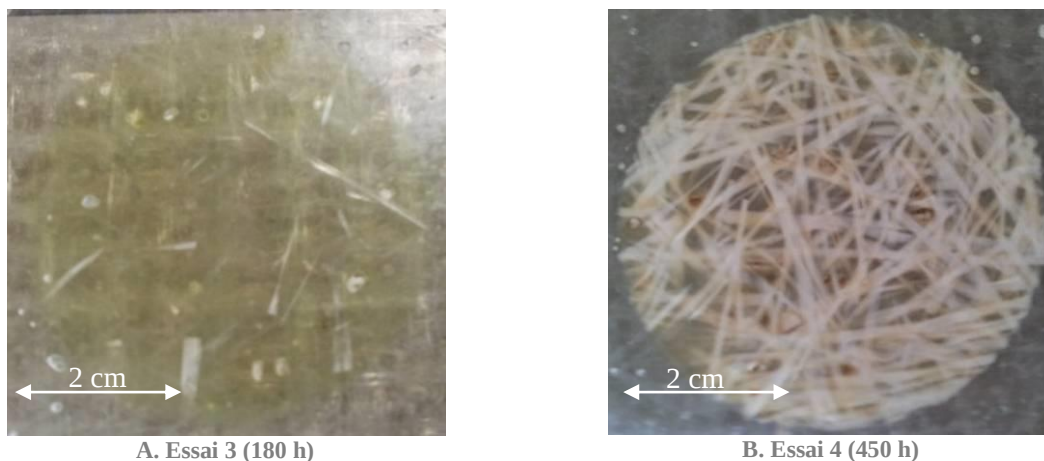
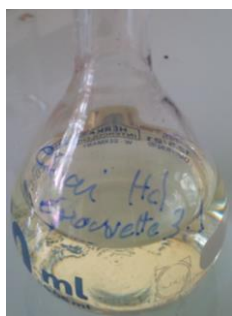


Figure 2-24 Observation après exposition à l'acide chlorhydrique 37% d'un composite

La solution des différents essais a également jauni (Figure 2-25). On remarque que le jaune de l'acide de l'essai 4 est plus prononcé (Figure 2-25 (B)) que celui de l'essai 3 (Figure 2-25 (A)). Ce jaunissement est assimilé par Jones et Chandler [21] à la formation du chlorure ferrique FeCl_3 observable par spectrométrie d'absorption UV et visible. En effet, on a pu voir lors du chapitre 1 que l'acide chlorhydrique pouvait également former un complexe par réaction des ions chlorures avec les cations Fe^{3+} . Le temps d'essai ayant été plus long pour l'essai 4 avec en plus une mise à nu des fibres, il n'est donc pas étonnant que la couleur jaune soit plus prononcée.



A. Solution d'HCl de l'essai 3



B. Solution d'HCl de l'essai 4

Figure 2-25 Coloration de la solution d'HCl 37% lors des essais de corrosion (A) 3 (éprouvette non polie en contact avec de l'HCl (36%) pendant 180) et (B) 4 (éprouvette polie en contact avec de l'HCl (36%) pendant 450h)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a révélé des fissurations dans les fibres et des ruptures de fibres. Ces observations confirment bien le phénomène déjà décrit par plusieurs auteurs

[18-23]. En effet, la photo de la Figure 2-26 montre bien des fissurations et des ruptures de fibres ainsi que des ruptures au niveau de l'interface fibres-matrice.

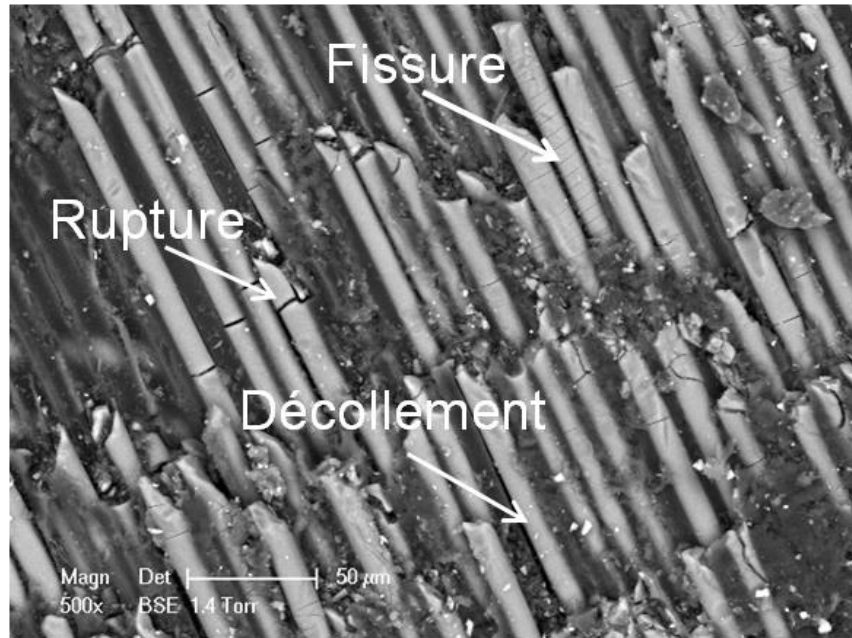


Figure 2-26 Défauts causés par la corrosion observés au MEB

La comparaison des résultats d'analyses EDS-X pratiquées sur les échantillons (Figure 2-27) montre bien après exposition, une diminution de la concentration des éléments calcium et aluminium contenus à l'origine dans les fibres situées en surface (Figure 2-27). La diminution de la concentration des éléments Al et Ca est aisément observable. Le pourcentage massique du calcium passe de 40% dans le cas d'une fibre saine, à 10% dans le cas d'une fibre attaquée. Ceci confirme le phénomène d'échange d'ions avancé par R.L Jones [19]: ce sont bien les éléments Al et Ca qui sont impactés par le phénomène de corrosion des fibres.

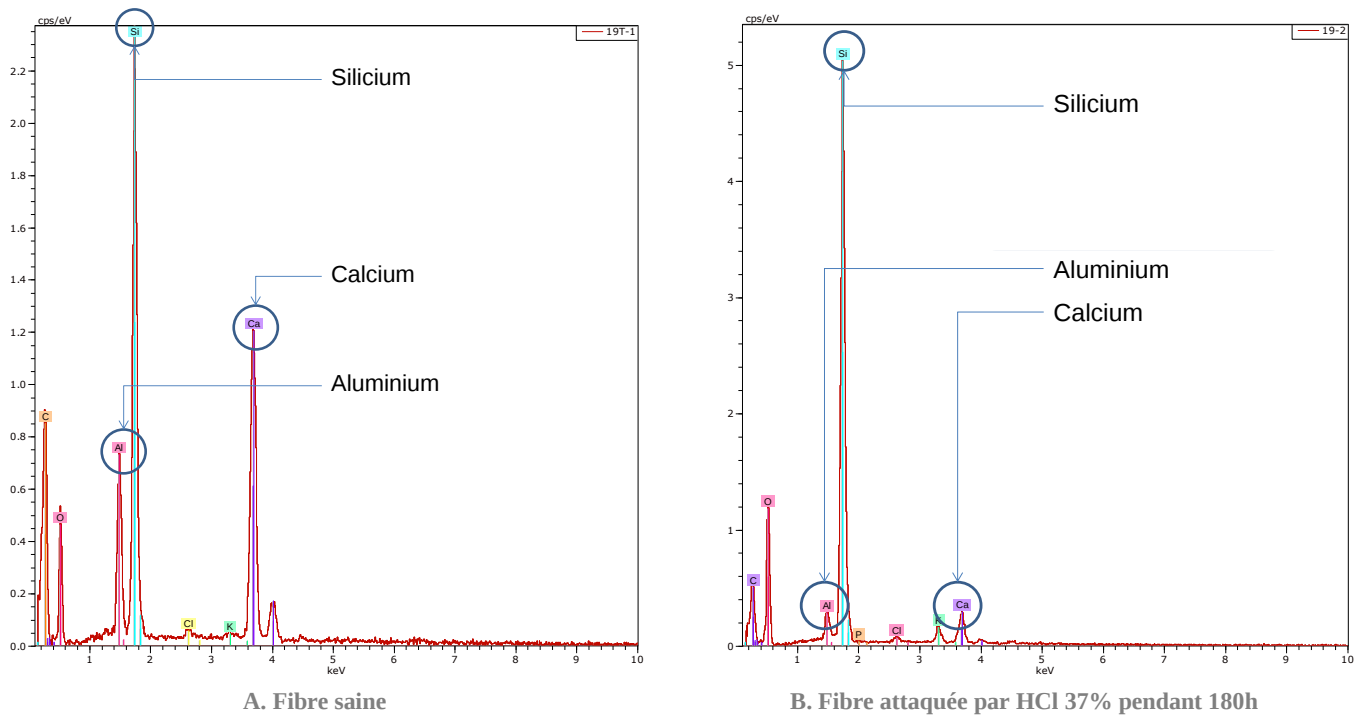


Figure 2-27 Analyses EDX réalisées sur une fibre saine et attaquée

Lors de l'observation sur la coupe de l'éprouvette 1, il est possible d'observer la corrosion progressive de la fibre de verre avec un cœur sain (gris clair) et une gaine attaquée (gris foncé) (Figure 2-28).

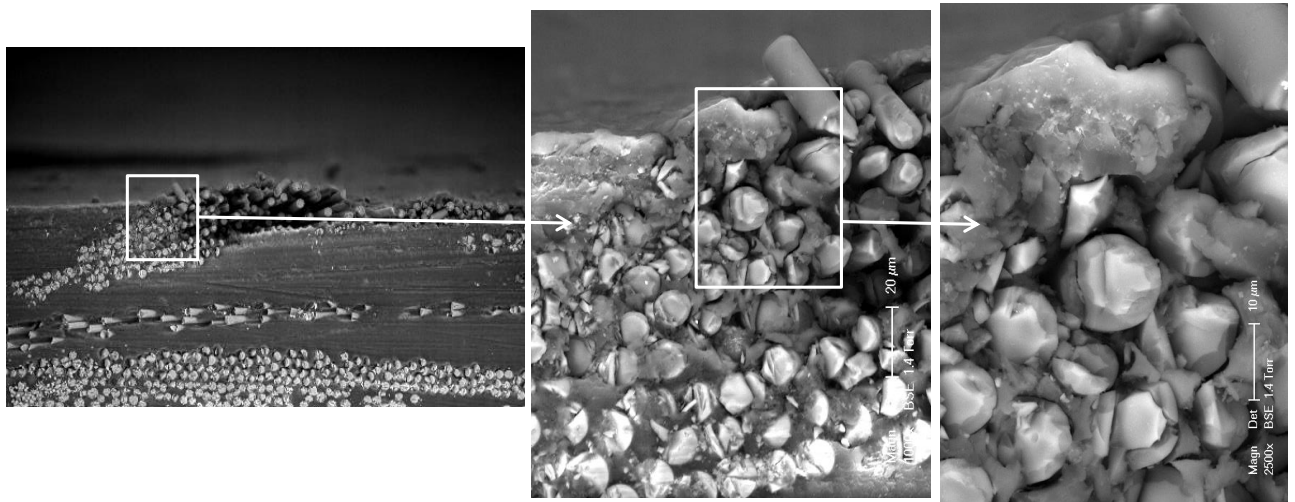


Figure 2-28 Observation au MEB de deux zones au niveau d'une fibre de verre mis en contact avec de l'HCl

Grâce à l'analyse EDS-X, on détecte une différence de composition entre le cœur de la fibre, qui a une composition normale, et la gaine de cette fibre qui est attaquée par l'acide (avec les éléments Ca et Al moins concentrés).

Une cartographie des éléments a été réalisée sur la coupe d'une éprouvette après exposition à l'acide (Figure 2-29). On observe que les éléments d'alliage de la fibre de verre, l'aluminium et le calcium, sont moins présents en proche surface qu'en profondeur (Figure 2-29 (C) et (D)). On note que la quantité de silicium reste constante quelle que soit la profondeur d'analyse (Figure 2-29 (B)). On voit ainsi qu'une faible épaisseur depuis la surface est attaquée durant les essais de corrosion.

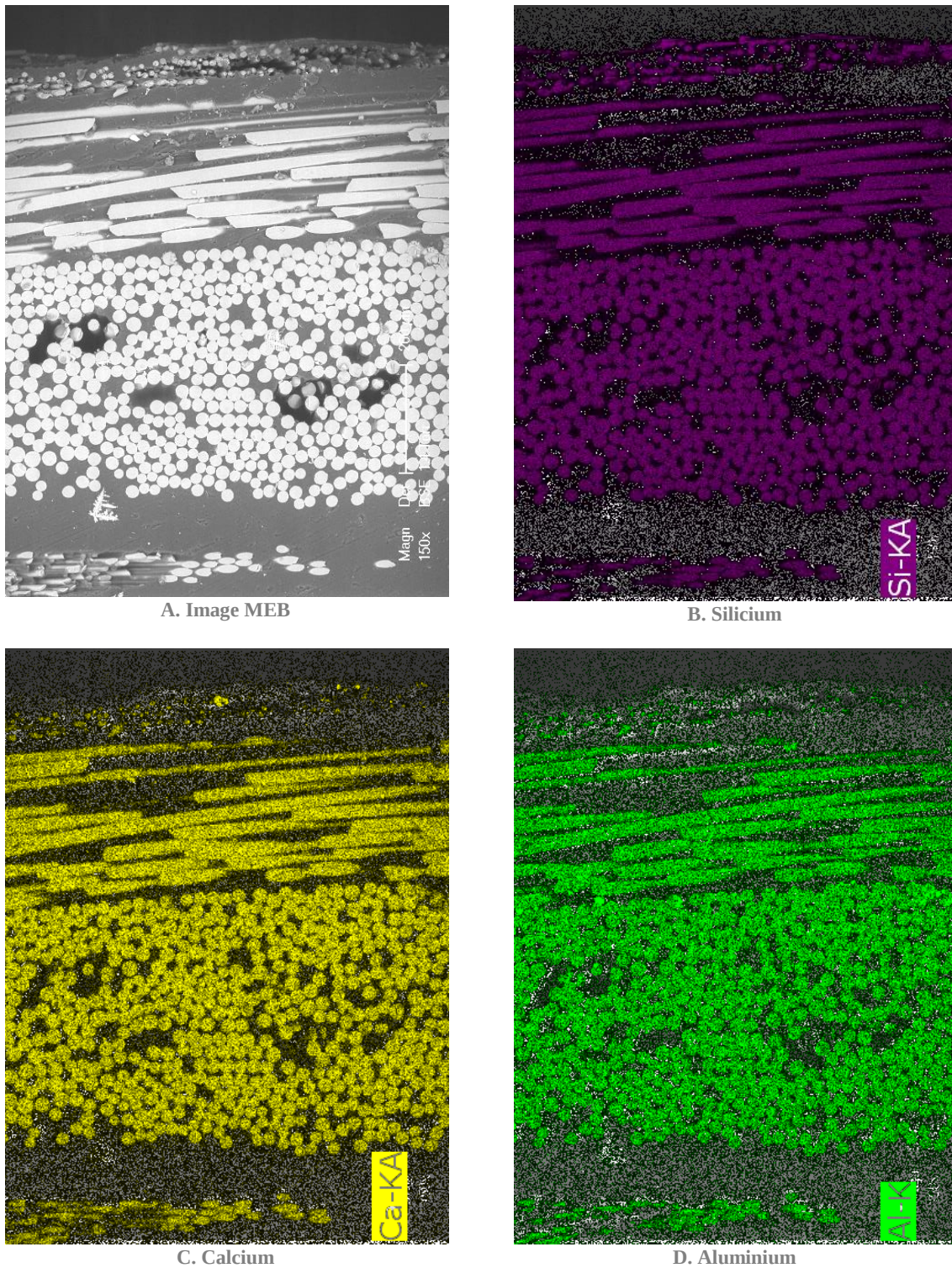


Figure 2-29 Cartographies X des éléments de la fibre de verre sur l'éprouvette 4: Silicium, calcium et aluminium

Les analyses par spectrométrie IR réalisées sur les composites sains et attaqués ne montrent aucune dégradation de la résine (pas de variation de la bande d'absorption relatif au groupement ester), ce qui confirme les observations faites sur résine pure (Figure 2-30).

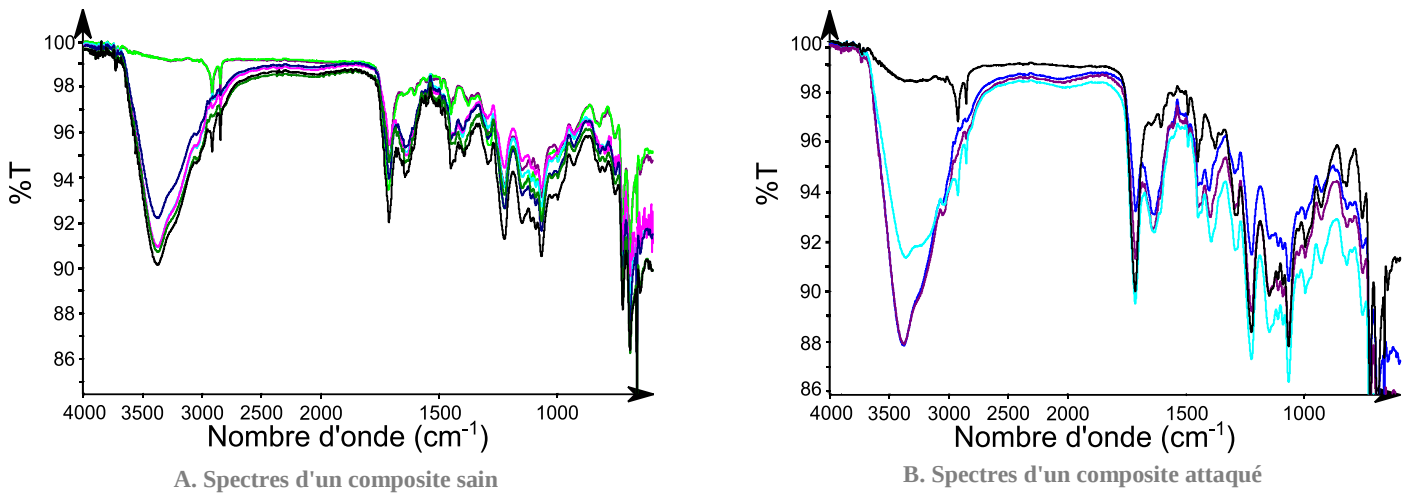


Figure 2-30 Spectres IR d'un composite sain et attaqué par de l'HCl 37%

On peut d'ores et déjà tirer une conclusion à partir de ces essais. Tout d'abord, il est important de noter que la résine est peu affectée par l'attaque acide et qu'aucune émission acoustique n'est enregistrée. On a également pu voir que la corrosion des matériaux composites engendre une perte d'ions Al et Ca au niveau des fibres qui ont été en contact avec l'acide. Ces modifications chimiques des fibres doivent diminuer leur résistance mécanique, ce qui entraîne des fissures et ruptures de fibres sous l'effet des contraintes emmagasinées dans le composite (lors de la mise en œuvre). L'émission acoustique va maintenant être observée afin de faire le lien entre celle-ci et les phénomènes physiques mis en évidence.

2) Analyse de l'émission acoustique

L'émission acoustique a été enregistrée durant les différents essais. Dans cette première approche, c'est le nombre de salves en fonction du temps (activité acoustique) qui est étudié. Les résultats des différents essais sont présentés sur la Figure 2-31. Les différents essais dans l'acide chlorhydrique semblent montrer une tendance similaire concernant l'évolution du nombre de salves en fonction du temps d'exposition à l'acide (Figure 2-31). La forte activité constatée au départ dure relativement peu de temps (1 h à 10 h). Elle est suivie par une période « stable » avec une activité acoustique assez faible. Pour certains essais, on constate une reprise d'activité plus importante autour de 150 heures à 200 heures (soit 6 jours environ).

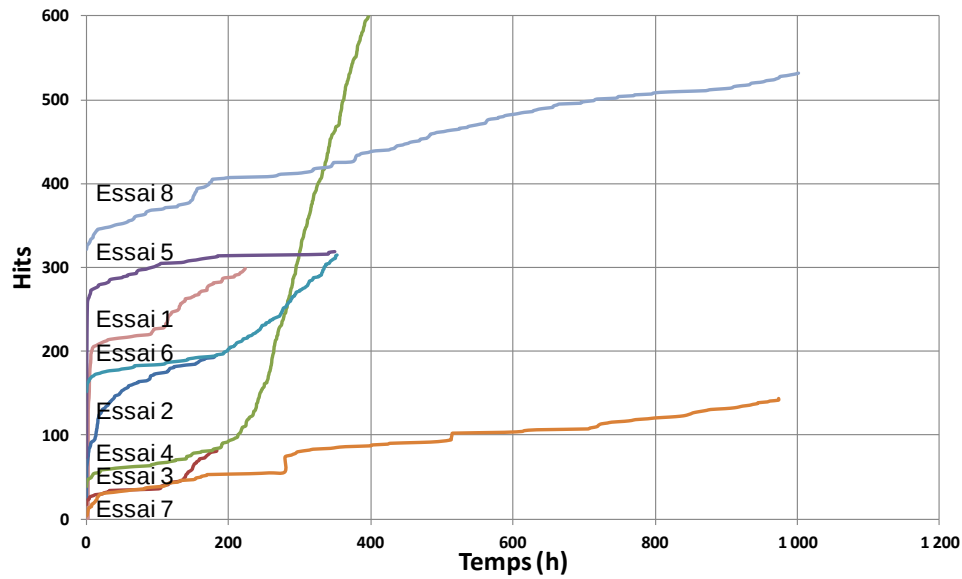


Figure 2-31 Courbes représentant les salves cumulées en fonction du temps d'exposition pour les différents essais

Les activités acoustiques durant la phase « stable » ont été déterminées afin de les comparer entre elles. Le Tableau 2-3 fournit l'ensemble des valeurs d'activité obtenues. Il apparaît une certaine similitude entre les différents essais quant à l'activité acoustique durant cette période « stable ».

Numéro essai	Milieu	Activité acoustique ($\times 10^{-1}$ hits/h)	Durée (h)
1	HCl 37%	1,44	75
2	HCl 37%	3,24	154
3	HCl 37%	1,08	108
4	HCl 37%	1,44	158
5	HCl 37%	1,08	344
6	HCl 37%	1,08	171
7	HCl 37%	1,08	953
8	HCl 37%	1,8	981

Tableau 2-3 Comparaison de l'activité acoustique des différents essais durant la partie stable

La différence de comportement des courbes cumulées en émission acoustique peut s'expliquer par la microstructure des éprouvettes. En effet, en examinant les différentes éprouvettes sur coupe, on peut observer une différence notable de la structure en proche surface (sur les premiers 500 μm) (Figure 2-32). La composition de la zone en proche surface (250 μm rectangle blanc sur la Figure 2-32), est analysée par traitement d'image à l'aide du logiciel de traitement d'image « ImageJ » afin de connaître

la proportion surfacique de fibres par rapport à la résine. Afin de déterminer la proportion des renforts, un seuillage est réalisé par analyse d'image. Les pixels « gardés » ont un niveau de gris supérieur à 148. Le nombre de pixels restant, considéré comme étant les fibres, est alors déterminé par le logiciel.

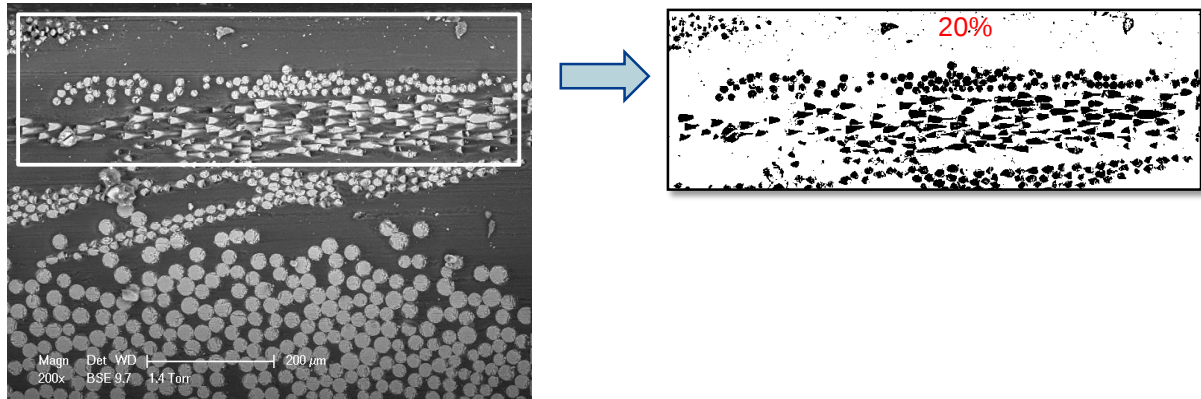


Figure 2-32 Détermination de la proportion des fibres en proche surface sur l'éprouvette 1

On observe par exemple que la proportion des fibres dans cette zone est plus importante dans le cas de l'éprouvette 1 (17%) que dans l'éprouvette 3 (13%). Sachant que les tests réalisés sur résine n'ont donné aucune émission acoustique, il est légitime de prétendre que l'émission enregistrée en début d'essai est essentiellement due aux fibres en proche surface. On peut donc considérer que la structure du composite joue un rôle sur le nombre d'évènements enregistrés. Par exemple l'éprouvette 1 contient 17% de fibres avec un nombre d'évènements compris en 200 et 220 au bout d'une centaine d'heures, alors que l'éprouvette 3 ne contient que 13% de fibres et possède un nombre d'évènements compris entre 20 et 40 sur la même durée.

Il est important de noter que l'observation a été réalisée sur quelques éprouvettes, sur une zone réduite (1,65 cm sur 4 cm Figure 2-33) et au centre de la zone attaquée. Le matériau étant hétérogène, les observations ne peuvent être prises qu'à titre indicatif.

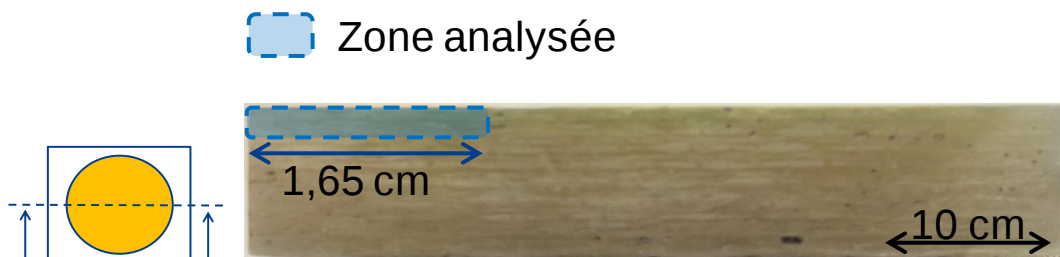


Figure 2-33 Zone analysée sur une éprouvette

Lorsque l'on s'intéresse à la proportion de fibres en proche surface pour chacune des éprouvettes, on constate bien (Figure 2-34) que plus il y a de fibres, plus l'émission acoustique initiale est importante.

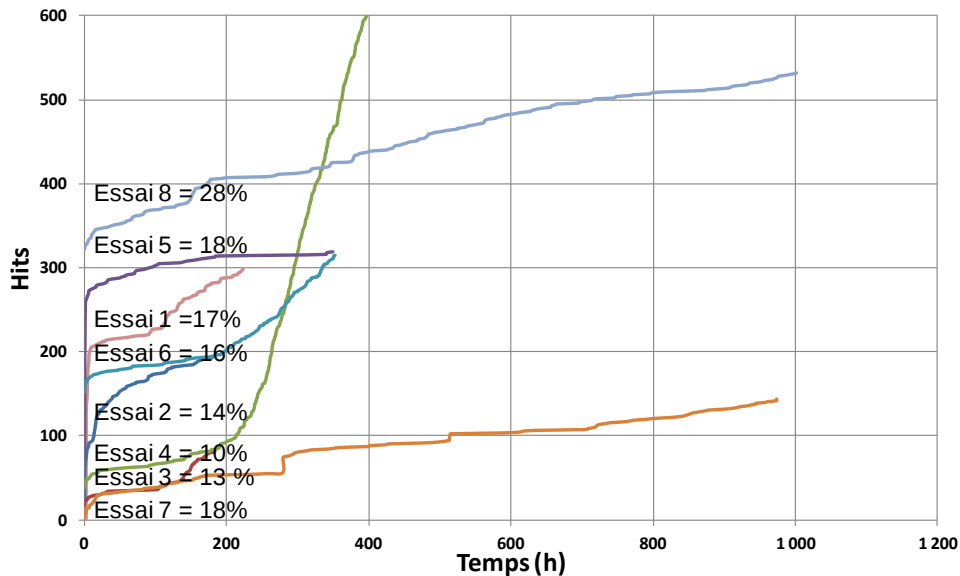


Figure 2-34 Pourcentage de fibre de verre en proche surface pour les différents essais.

De même, la profondeur de position du tissu ± 90 sous-jacent peut expliquer la reprise d'activité observée sur certaines éprouvettes (Essais 1, 2, 3, 4 et 8 Figure 2-34). On observe cependant que les valeurs des paramètres des différents signaux mesurés sont relativement faibles. Sur la Figure 2-35, la majorité des signaux a une amplitude basse (< 45 dB) et une énergie faible (< 20 eu).

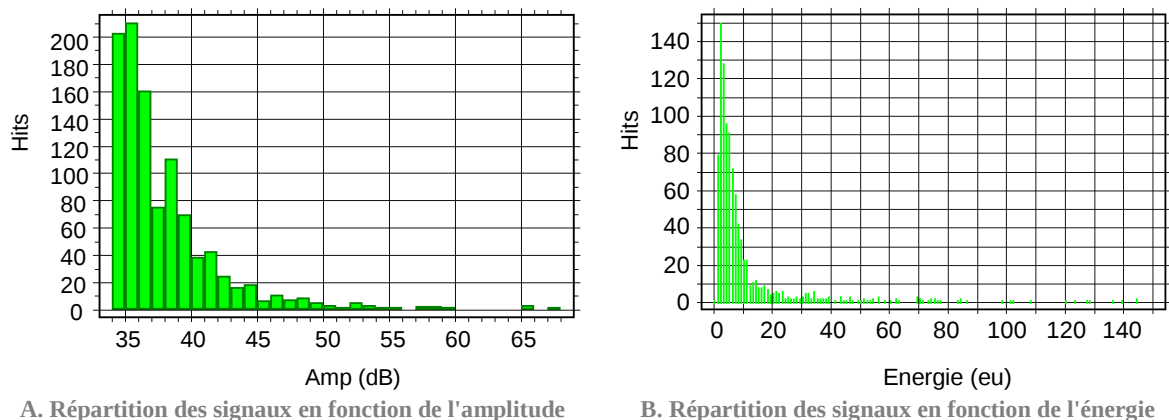


Figure 2-35 Répartition des signaux en fonction de l'amplitude et de l'énergie pour les essais de corrosion

Ces caractéristiques sont différentes des signaux enregistrés durant les essais de tractions réalisés. Par exemple, les amplitudes des signaux sont beaucoup plus importantes (Figure 2-36(B)). On suppose que ces différences sont notamment dues aux mécanismes d'endommagement du matériau. Pour les essais mécaniques, les ruptures sont nombreuses et énergétiques. Lorsque l'état de contrainte locale dépasse la limite de résistance de la fibre, la rupture se produit. Pour les essais de corrosion, les ruptures ont lieu dans des volumes plus réduits en fonction de la pénétration du produit. De plus, la rupture de la fibre, bien qu'étant une conséquence mécanique due à l'état de contrainte du matériau, sera moins énergétique. En effet, la rigidité de la fibre va être impactée par le phénomène de désalcalinisation et sa rupture aura lieu pour des contraintes moins élevées. De plus, dans certains cas, la rupture de la fibre peut être précédée par une fissuration partielle et entraîne ainsi une rupture sur une moindre surface. Sans présence de contrainte interne, la fissuration et la rupture des fibres n'auraient pas lieu.

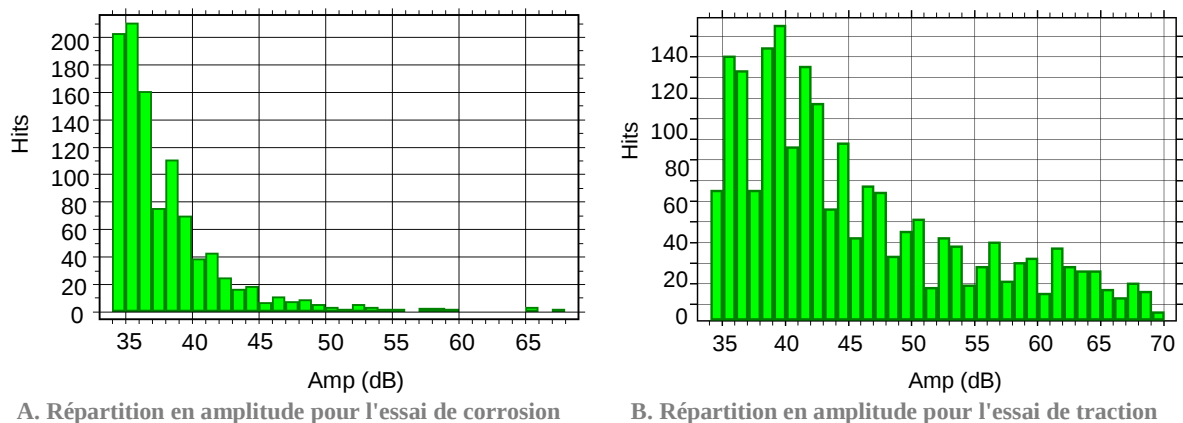


Figure 2-36 Comparaison de la répartition en amplitude des salves enregistrées lors d'un essai de corrosion et lors d'un essai de traction

L'utilisation de l'émission acoustique est prometteuse. Cette première approche nous a montré que cette émission acoustique, même faible, semble être liée à la microstructure du matériau. Une approche plus approfondie sur la signature acoustique sera présentée dans le prochain chapitre.

3) Les observations au tomographe

Les observations par le micro-tomographe nous apportent plus d'informations. Avec cet outil il est permis de visualiser l'intérieur du matériau. Ainsi, grâce aux deux tomographes et donc aux deux résolutions (2,5 μm et 0,7 μm), il est possible d'observer les conséquences de la corrosion des fibres de

verre au sein du matériau, sans risque d'altération de ce dernier par la préparation des éprouvettes (Figure 2-37).

Il est utile de rappeler que les observations en micro-tomographie n'ont été réalisées que sur un échantillon ayant subi un essai de corrosion de très longue durée (15 mois). Plusieurs prélèvements ont été réalisés sur cet échantillon afin de réaliser les observations en micro-tomographie :

- Prélèvements d'éprouvettes de 1 mm x 1 mm x 11 mm afin d'obtenir une résolution de 0,7 μm . Ces éprouvettes seront notées C1_x
- Prélèvements d'éprouvettes de 3 mm x 3 mm x 11 mm afin d'obtenir une résolution de 2,5 μm . Ces éprouvettes seront notées C3_x

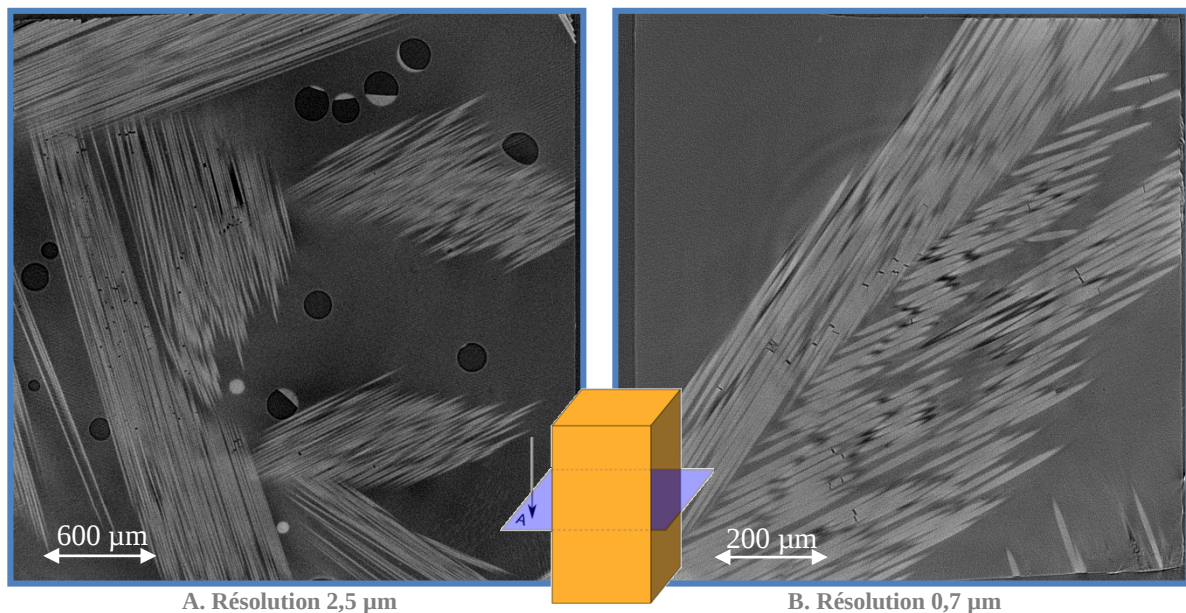


Figure 2-37 Coupes tomographiques réalisées avec les deux tomographes (A résolution 2,5 μm et B résolution 0,7 μm) montrant la capacité à l'observation des ruptures de fibre

En particulier, il est possible d'obtenir une information sur la profondeur d'attaque du matériau. Dans la (Figure 2-38 (A)), la dernière fissure (en rouge) de l'éprouvette C3_3 est observée en parcourant les différentes tranches. Sur la coupe orthogonale (Figure 2-38 (B)) on observe également qu'à cette profondeur, le contraste des fibres présente des différences. En effet, comme expliqué dans le chapitre 1, le processus de désalcalinisation des fibres a comme effet de modifier la composition de la fibre. Le calcium étant un élément lourd, une perte de celui-ci provoque un changement du coefficient d'atténuation de la fibre. Ainsi, ces résultats montrent que la sensibilité des images de tomographie permet de différencier les fibres saines, des fibres attaquées par l'acide. On peut alors positionner la

limite du front d'attaque des fibres par HCl. Connaissant la précision de l'appareil ($2,5\ \mu\text{m}$) et le numéro de la tranche (322) où se situe le front d'attaque des fibres par HCl, il est alors possible d'avoir une valeur de la profondeur affectée par la corrosion : pour l'éprouvette C3_3, cette profondeur est de $805\ \mu\text{m}$.

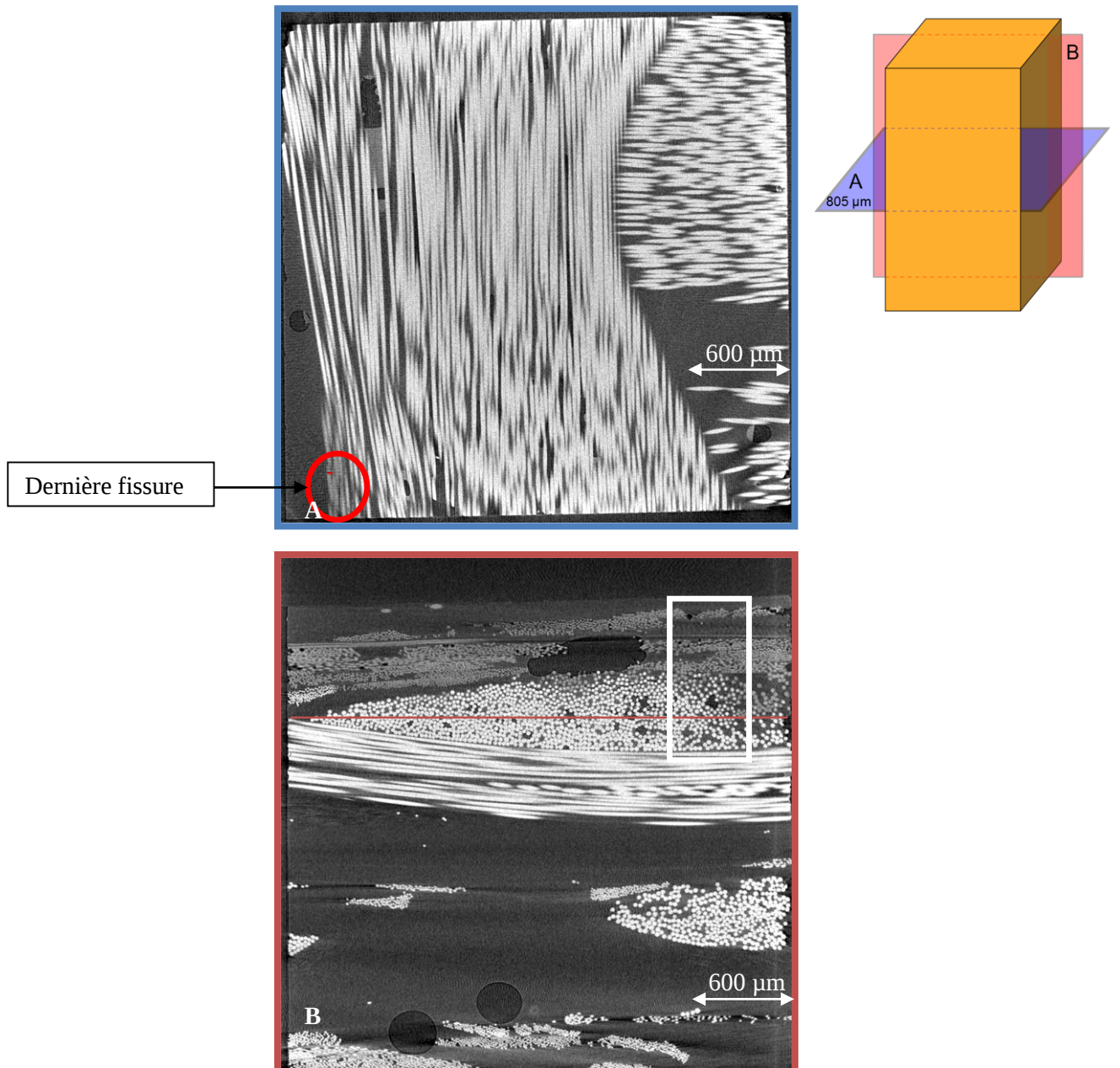
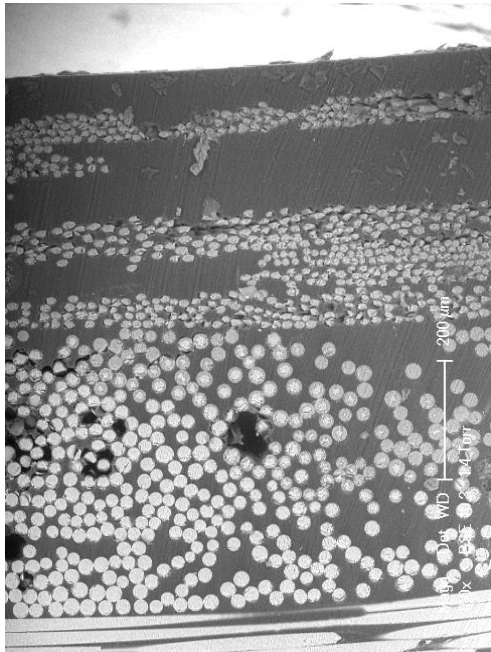
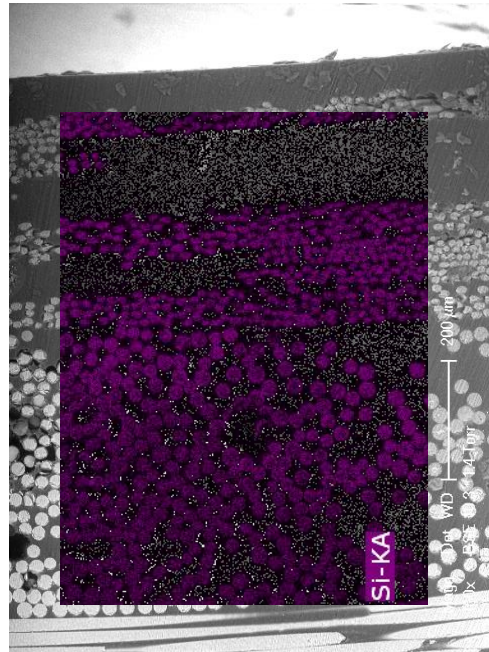


Figure 2-38 Coupes tomographiques montrant la profondeur d'attaque dans l'éprouvette C3_3

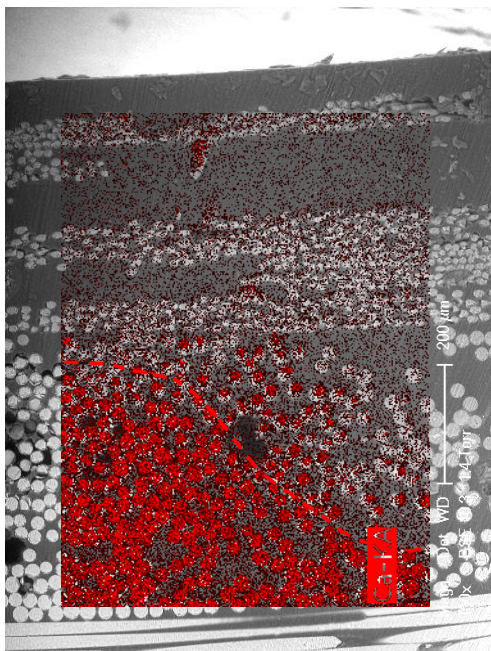
Afin de conforter nos observations, l'éprouvette C3_3 a été observée au MEB sur coupe (Figure 2-39). Une cartographie des différents éléments d'alliage a également été réalisée sur la zone représentée par le rectangle blanc de la Figure 2-38(B). Cette cartographie est présentée sur la Figure 2-39.



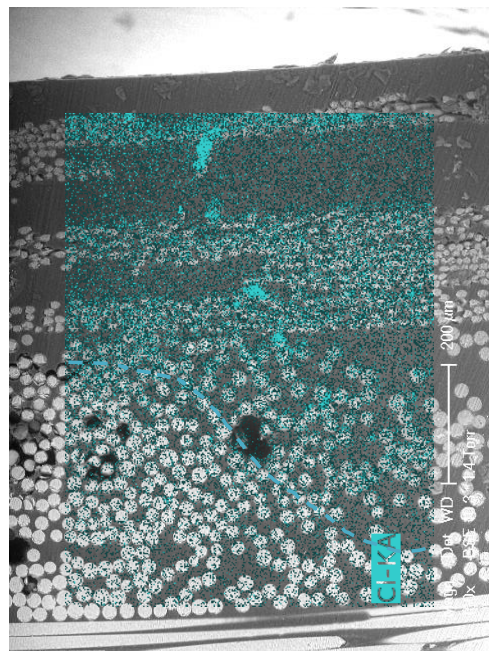
A. Image MEB



B. Cartographie du Silicium



C. Cartographie du Calcium



D. Cartographie du Chlore

Figure 2-39 Images MEB de l'éprouvette C3_3 et les cartographies de différents éléments superposées (Silicium, Calcium, Aluminium)

Les observations montrent une complémentarité entre les éléments chlore et calcium (Figure 2-39 (C) et (D)). En effet la limite d'apparition du calcium et celle de la disparition du chlore semblent coïncider (lignes pointillées Figure 2-39 (C) et (D)). En d'autres termes les zones où la quantité de chlore est la plus importante indiquent que le phénomène de désalcalinisation des fibres de verre a lieu de manière plus importante (diminution de la proportion des éléments calcium et aluminium). On remarque cependant que ce front ne semble pas parallèle à la surface externe de l'éprouvette. Ceci est probablement lié aux hétérogénéités du matériau qui conduisent à des vitesses inhomogènes de migration de l'acide. Parmi les hétérogénéités responsables de ces variations locales de vitesse de migration de l'acide, on peut citer : l'orientation locale des fibres de verre, la présence de porosités dans la matrice, les densités locales de fibres, ... On voit par exemple sur la Figure 2-40 que la position du toron de la seconde couche peut jouer un rôle sur la migration. L'architecture d'un tissu ± 90 implique une ondulation des torons. Cela a pour effet que le toron sera parfois en position « haute » en contact avec le tissu mat supérieur et d'autre fois en position « basse » séparé du tissu supérieur par une couche de résine. On voit ainsi dans le cadre 1 (Figure 2-40(A)) que le toron en position « basse » est protégé par la couche de résine qui le sépare du tissu de mat se situant au-dessus. Au contraire, on observe dans le cadre 2 (Figure 2-40 (B)) que le toron en position « haute » est attaqué car à proximité de la couche de mat. Cette attaque est visualisée par le contraste sombre des fibres supérieures du toron.

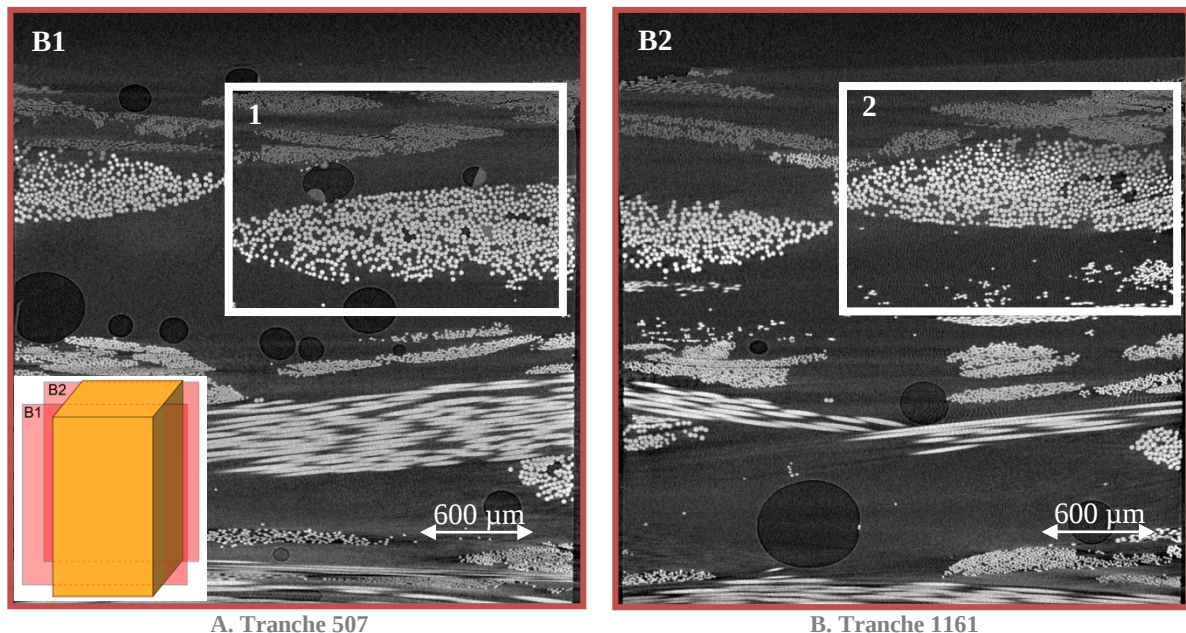
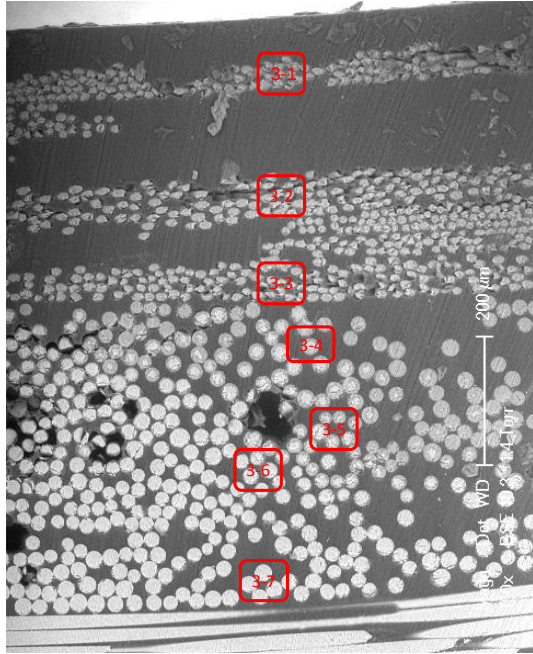
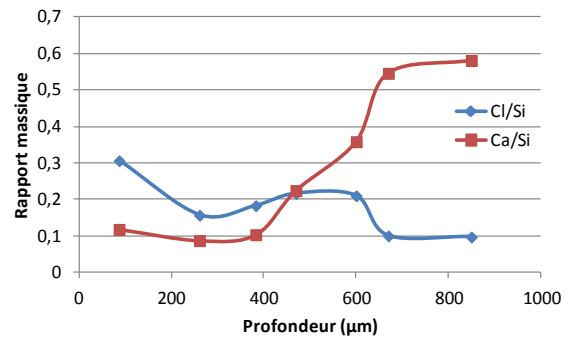


Figure 2-40 Coupes tomographiques de l'éprouvette C3_1 dans le sens orthogonal

Un profil des éléments chimiques a été réalisé par EDS-X sur différentes zones (Figure 2-41). Les zones mesurées sont hétérogènes (ensemble de fibres et de matrice) (Figure 2-41 (A)). Un profil a donc été tracé à partir de ces mesures (Figure 2-41 (B)).



A Observation MEB présentant les zones mesurées en EDS-X



B Rapport massique des éléments calcium et chlore par rapport au silicium en fonction de la profondeur

Figure 2-41 Profil des concentrations des éléments calcium et chlore en fonction de la profondeur

L'utilisation du tomographe nous permet d'estimer la profondeur d'attaque sur les différentes éprouvettes en cherchant la tranche où l'on observe la dernière rupture de fibre. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Eprouvette	Profondeur (µm)
C3_1	572,5
C3_2	807,5
C3_3	805
C3_4	755
C3_5	605
C3_6	560
C3_7	880
C3_8	597,5
C3_9	680
C3_10	737,5
C3_11	560
C1_1	544,6
C1_2	359,1
C1_4	402,5
C1_5	554,4
Moyenne	628,04
Ecart type	148,13

Tableau 2-4 Tableau rassemblant les mesures de profondeur d'attaque des différentes éprouvettes

On peut noter que dans certains cas la profondeur d'attaque parvient quasiment à 1 mm soit près de 10% de l'épaisseur totale de l'échantillon (10,2 mm). L'écart type des mesures est important. Il renseigne sur l'inhomogénéité de profondeur de migration de l'acide à travers le composite puisque toutes les éprouvettes sont issues d'un même échantillon.

Par ailleurs, le tomographe nous permet d'observer un nouveau type de défaut, qui n'était pas observable de manière surfacique, ce sont des fissures intralaminaires, c'est-à-dire dans le pli (rectangle blanc Figure 2-42).

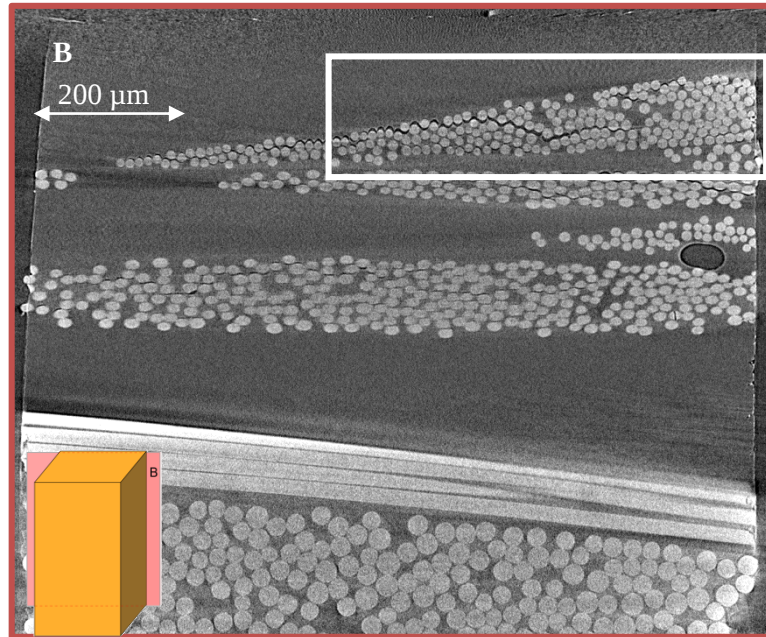


Figure 2-42 Coupe tomographique présentant le défaut de fissure intralaminare

La visualisation 3D de l'échantillon nous permet de mieux comprendre le phénomène responsable de ces fissures. En effet, on observe sur la Figure 2-43 que des ruptures de fibre sont présentes au même endroit où sont constatées les fissures intralaminaires. Il semble donc que la rupture des fibres entraîne une décohésion fibre/matrice qui peut, dans certains cas, provoquer une propagation de ce type de fissure. Cette propagation doit certainement être favorisée par la présence de nombreuses ruptures dans la même zone, par la faiblesse de l'interface fibre/matrice et par la localisation du produit de corrosion.

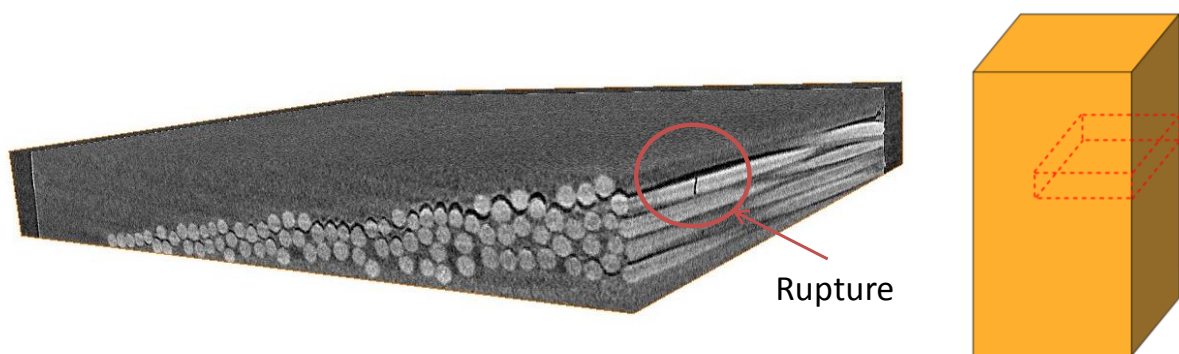


Figure 2-43 Lien entre rupture et fissure intralaminare

Une éprouvette de 7 mm x 7 mm x 11 mm a été prélevée sur l'échantillon ayant subi un essai de corrosion de très longue durée (15 mois). Les dimensions plus importantes de l'éprouvette imposent une résolution

de $7\mu\text{m}$. A cette résolution il est encore possible de différencier les fibres altérées par nuance de gris (Figure 2-44).

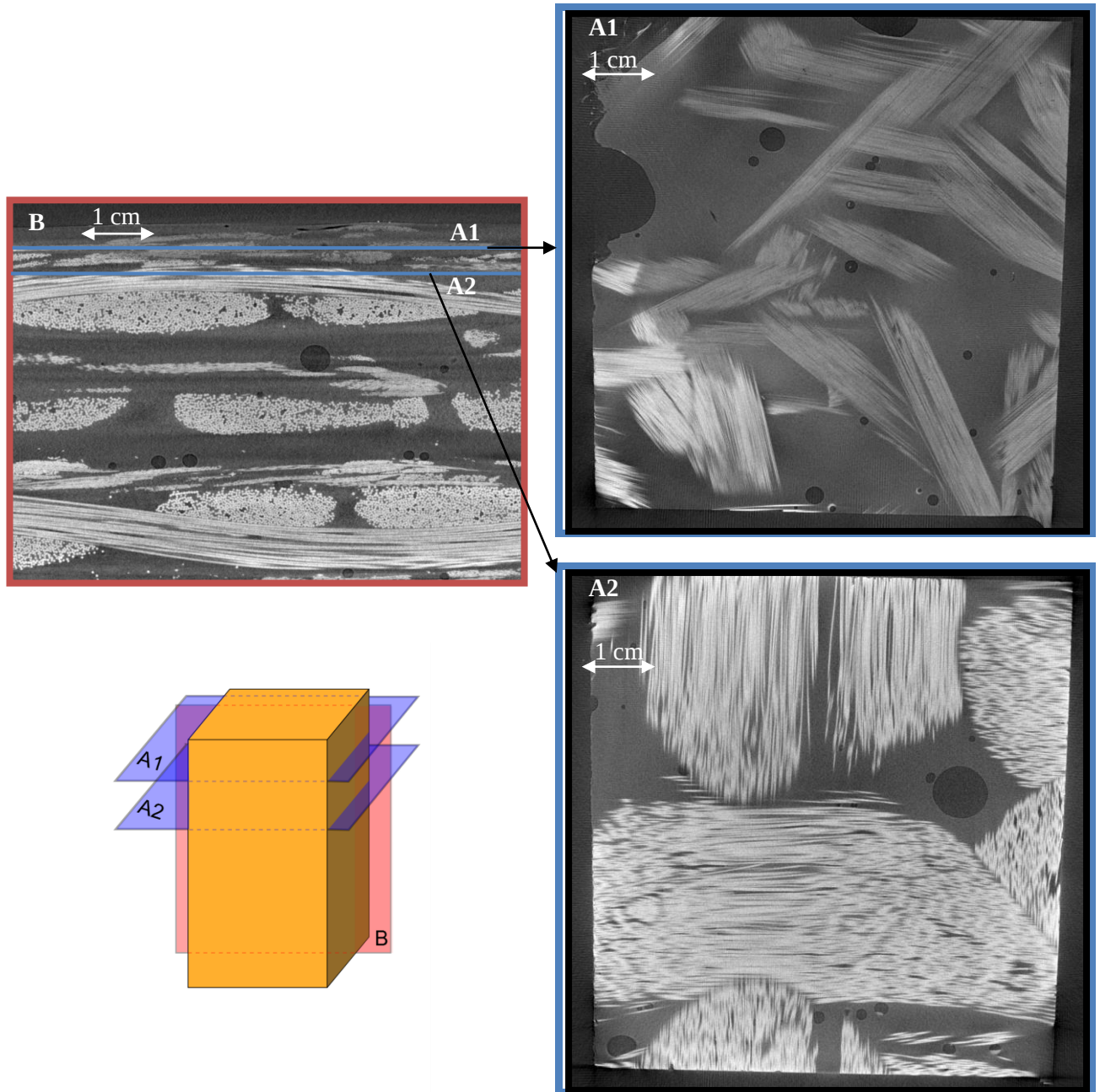


Figure 2-44 Coupes tomographiques montrant la profondeur d'attaque dans l'éprouvette C7

Une résolution encore plus faible serait alors envisageable pour détecter la corrosion des fibres. La résolution du tomographe peut être estimée en divisant la taille maximale de l'objet (diagonale dans le cas d'une section carrée) par 1800 (nombre de pixels utiles du détecteur). Ainsi pour avoir une résolution

de l'ordre de grandeur du diamètre d'une fibre (14 μm), « une taille d'échantillon carré » de 1,8 cm de côté est nécessaire

Ce qu'il faut retenir :

- La dégradation de la résine est un phénomène mineur dans nos conditions d'essai.
- Les analyses physico-chimiques (EDS-X) prouvent la modification de la composition des fibres de verre due au phénomène de désalcalinisation (diminution Al et Ca).
- Les observations MEB montrent les stigmates de la corrosion des fibres (fissuration et rupture).
- La tomographie et la cartographie X permettent d'obtenir une information sur la profondeur de migration du produit.
- Les conséquences de la corrosion des fibres de verre sont enregistrées par émission acoustique. L'utilisation de l'émission acoustique pour le suivi en corrosion a été justifiée.
- L'activité acoustique enregistrée durant l'essai est liée à des événements dans la microstructure de l'éprouvette.

3. Corrosion sous contrainte

La présence de contraintes mécaniques peut jouer un rôle sur le processus de corrosion. Le comportement mécanique en fluage pur et avec de la corrosion sera donc étudié. L'analyse chronologique de l'émission acoustique sera ensuite effectuée.

1) Comportement mécanique

Plusieurs essais sous contrainte imposée (fluage) ont été réalisés afin d'obtenir une représentativité du comportement du SVR. On se concentrera sur le fluage primaire et le fluage secondaire du composite. Les différents essais réalisés sont présentés dans le Tableau 2-5.

Essai	Temps (h)	Observation
JV_1	450	
JV_2	160	
JV_3	160	
JV_4	450	
JC_1	450	
JC_2	250	2 Chgt de bain/jour
JC_3	260	
JC_4	230	
JC_5	450	
JC_6	400	

Tableau 2-5 Tableau présentant les différents essais sous contrainte réalisés (avec ou sans corrosion)

Les essais « JV_x » correspondent à des essais de fluage pur, c'est-à-dire que l'on n'applique qu'une contrainte mécanique de 32 MPa sur le matériau. Ceux-ci sont suivis par émission acoustique. Les essais « JC_x » sont les essais de corrosion sous contrainte (toujours pour une contrainte de 32 MPa). Comme expliqué dans le § I.2.3), l'éprouvette est chargée mécaniquement à la contrainte désirée puis l'environnement corrosif est ajouté lorsque l'activité acoustique du chargement mécanique s'est stabilisée (après environ 100 h). Dans le cas de l'essai JC_2, deux changements de bain ont été réalisés par jour. En effet, on a pu remarquer lors des essais de corrosion simple que le processus de corrosion semblait être « réactivé » lorsque l'on changeait la solution. L'émission acoustique était relancée et le nombre de défauts liés à la corrosion était plus important.

Afin de pouvoir comparer les essais entre eux, les données des déformations mesurées en fonction du temps sont ajustées par les lois de Findley et de Burger. Les paramètres m et n pour la loi de Burger et E_1 , E_2 , η_1 et η_2 pour la loi de Findley sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Le résultat d'un ajustement des deux lois est présenté dans la Figure 2-45 pour l'essai JC_3.

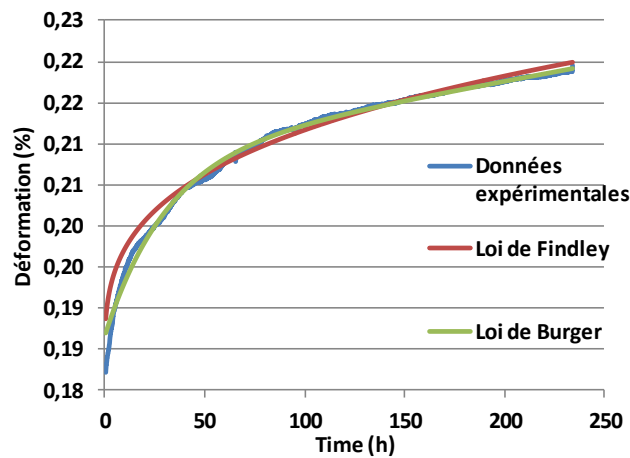


Figure 2-45 Ajustement des données expérimentales avec les lois de Findley et de Burger sur l'essai JC_3

On remarque que les deux lois s'ajustent de manière satisfaisante avec les données expérimentales. La loi de Findley sera la loi utilisée car elle est constituée de seulement deux paramètres qu'il est plus aisé de comparer entre les essais.

Pour des raisons pratiques (présence de la cellule de corrosion), la jauge de déformation est placée sur la tranche de l'éprouvette. On émet l'hypothèse que la déformation mesurée sur la tranche de l'éprouvette est la même que celle sur sa face. Afin de vérifier cette hypothèse, une jauge de déformation

a également été placée sur la surface de l'éprouvette sur l'essai JV_2 (Figure 2-46). A noter que la taille de la jauge est suffisamment large pour couvrir la quasi-totalité de l'épaisseur de l'éprouvette. On peut voir aisément sur la Figure 2-46 que le signal des deux jauges est identique, ce qui valide notre hypothèse.

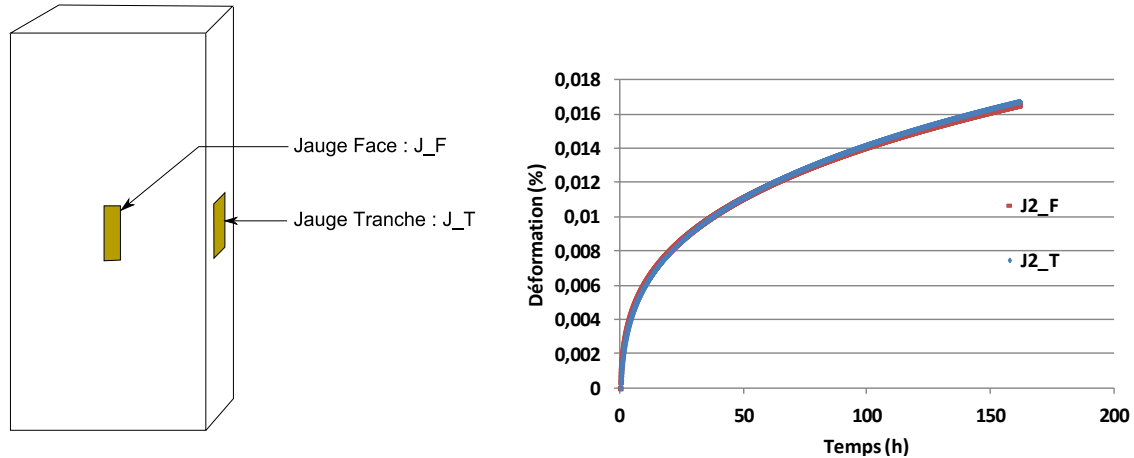


Figure 2-46 Comportement en fluage des jauges de déformation situées sur la tranche et sur la face de l'éprouvette JV_2

Généralement les essais de fluage sont suivis par LVDT. Cependant, l'utilisation d'une jauge s'est avérée plus simple dans notre cas. Nous avons donc voulu vérifier l'équivalence de la précision de ces deux moyens de mesure, en plaçant un LVDT sur la face de l'éprouvette et une jauge de déformation sur la tranche de celle-ci lors d'un essai de fluage sans corrosion. La Figure 2-47 fournit les signaux enregistrés par la jauge et le LVDT au cours de cet essai. La concordance des déformations enregistrées par les deux moyens de mesure, nous a conduit à valider l'utilisation des jauges pour l'ensemble des autres essais.

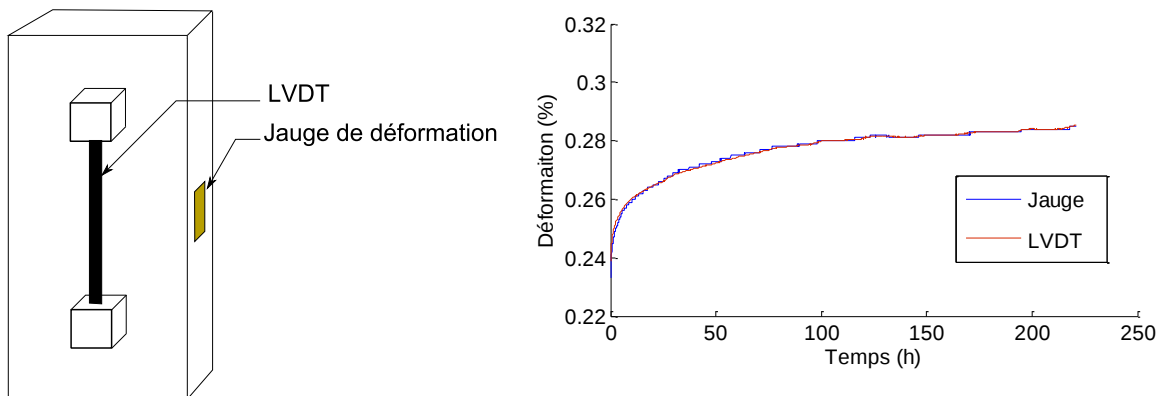


Figure 2-47 Comportement en fluage de la jauge de déformation et du LVDT

Le résultat de l'ajustement par la loi de Findley des différents essais est présenté sur la Figure 2-48. On observe notamment une disparité importante des résultats obtenus pour les différents essais. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité du matériau. En effet, la plaque étant faite au contact, la structure du composite est assez inconstante suivant les différentes éprouvettes prélevées. On a ainsi pu voir lors de simples essais de traction que le module de Young obtenu avait un écart type important. Il ne paraît donc pas surprenant de retrouver également des différences entre les résultats des différents essais de fluage. De plus il est à noter que tous les essais ne sont pas ajustés au même temps. Par exemple l'essai vierge 3 (JV_3) a duré 150 heures alors que l'essai Vierge 2 (JV_2) a été mené pendant 400 heures. Une faible erreur d'ajustement sur l'essai vierge 3 peut engendrer une différence importante si l'on extrapole la loi à des temps plus importants.

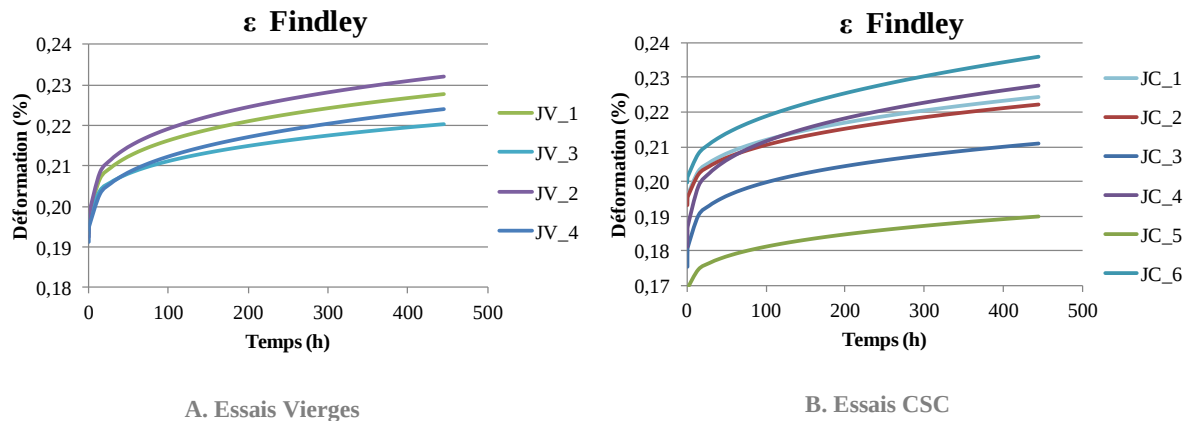


Figure 2-48 Graphiques présentant le comportement en fluage des différents essais

Pour comparer les différents essais entre eux, on peut également regarder les paramètres identifiés pour la loi de Findley. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 2-6. On peut observer une grande disparité des différents paramètres.

Essai	ε_0 (%)	m ($\times 10^{-6}$)	n
JC_1	0,194	2,283	0,343
JC_2	0,193	2,142	0,344
JC_3	0,175	9,607	0,253
JC_4	0,181	8,104	0,283
JC_5	0,167	2,358	0,320
JC_6	0,200	8,045	0,428
JV_1	0,193	7,142	0,271
JV_2	0,192	9,211	0,263
JV_3	0,194	4,182	0,289
JV_4	0,191	4,836	0,295

Tableau 2-6 Paramètres des lois Findley et Burger pour les différents essais

Des paramètres moyens ont ainsi pu être déterminés afin de construire une courbe « moyenne » de fluage pour les essais de fluage vierge et de corrosion sous contrainte (Figure 2-49). L'écart type important de ces différents essais ne permet pas de conclure quant à l'impact de la corrosion sur le comportement en fluage. On rappelle que le produit corrosif est introduit après une centaine d'heures de fluage.

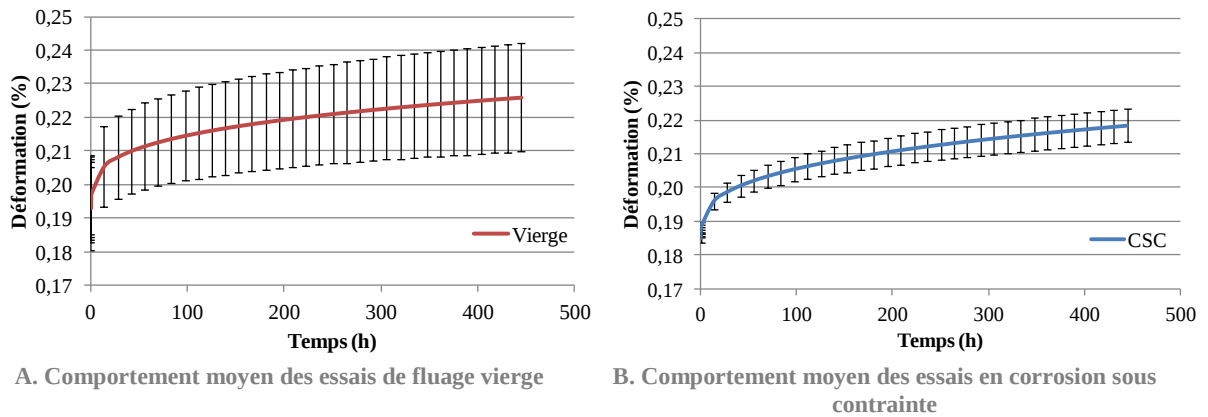


Figure 2-49 Graphiques présentant le comportement moyen en fluage des éprouvettes vierges et de corrosion sous contrainte par une loi de Findley

Le même constat est fait en observant la valeur des coefficients moyens identifiés (Tableau 2-7). Malgré une légère différence entre les essais vierges et de corrosion sous contrainte, les écarts types sont trop importants pour pouvoir conclure de manière nette sur l'effet de la corrosion au niveau du comportement en fluage.

Essai	ϵ_0 (%)	m ($\times 10^{-6}$)	n
CSC	$0,185 \pm 0,012$	$4,22 \pm 3,7$	$0,3285 \pm 0,061$
Vierge	$0,192 \pm 0,003$	$6,34 \pm 2,3$	$0,2797 \pm 0,015$

Tableau 2-7 Paramètres moyens identifiés

Les observations des éprouvettes post-mortem montrent bien les preuves de la corrosion du composite à la fois à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. D'un point de vue macroscopique, on retrouve non seulement le blanchiment des fibres en surface mais aussi le jaunissement de la résine (Figure 2-50 (A)). Avec les observations MEB, les conséquences de la corrosion, à savoir la présence de rupture et de fissuration des fibres sont observées (Figure 2-50 (B)). A noter que l'occurrence de ces endommagements de fibres semble moins importante que pour les essais de corrosion simple.

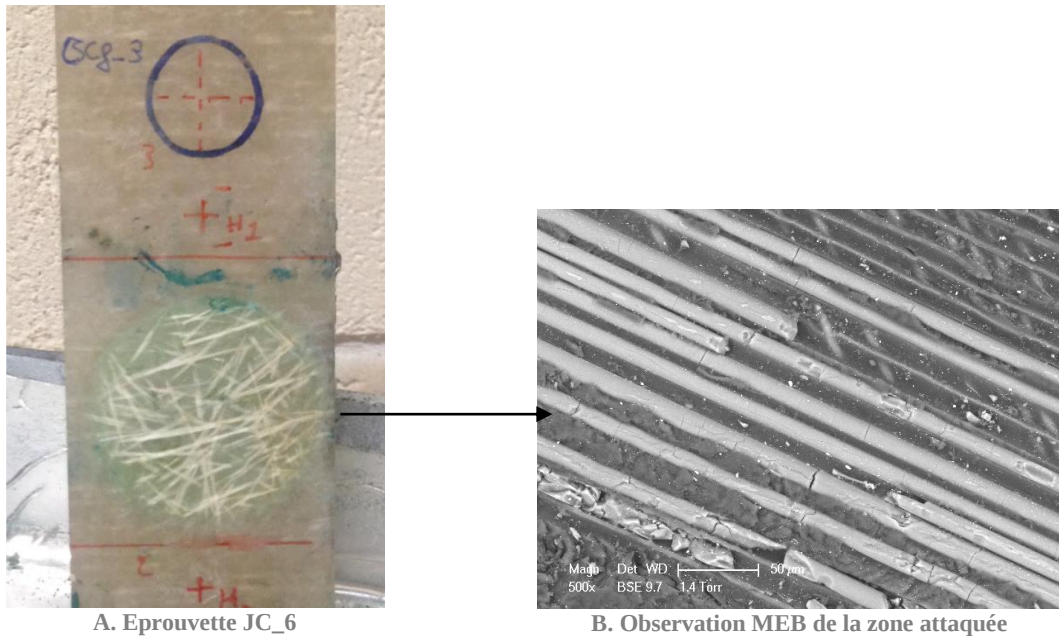


Figure 2-50 Observations de la zone attaquée sur l'éprouvette JC_6

Les analyses EDX réalisées sur les fibres montrent bien que les fibres en surface ont été attaquées par l'acide (Figure 2-51 (B)) et que les défauts sont très certainement dus à la corrosion (Figure 2-51 (A)).

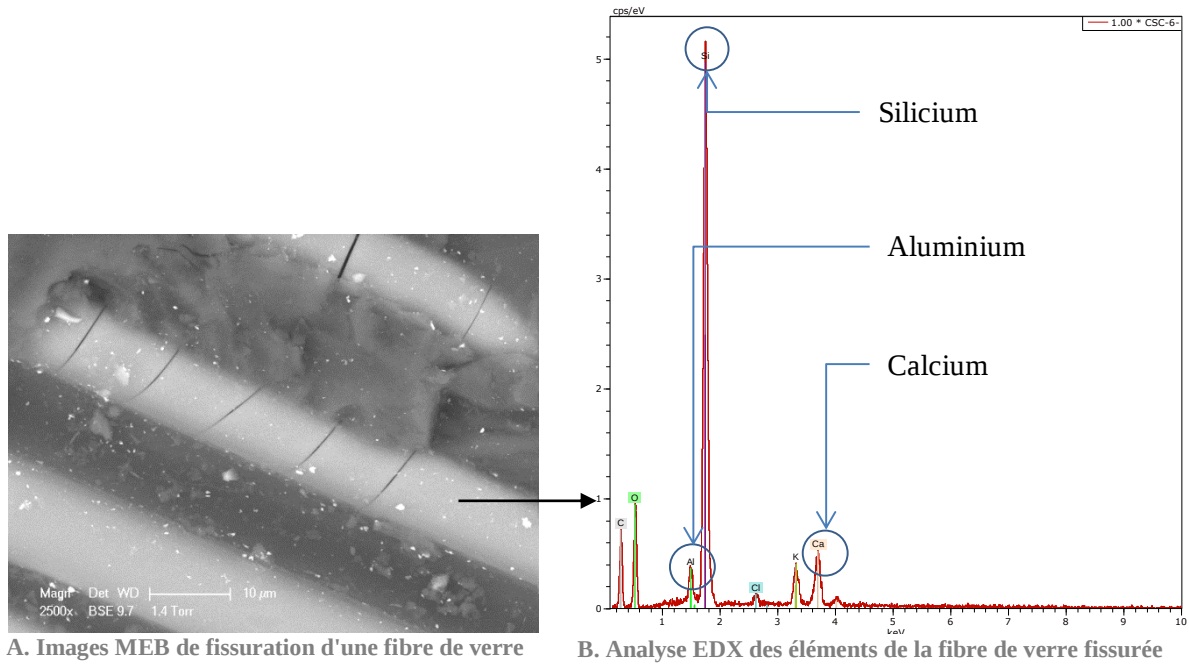


Figure 2-51 Observation des fissurations de fibres et son analyse en éléments par EDX sur l'éprouvette JC_6

Comme mentionné au § I2.1), les éprouvettes possèdent une couche de résine pure en surface qui conduit à différer le début de l'attaque des fibres par l'acide. Ainsi, pour certains essais, les éprouvettes ont été préalablement polies afin de supprimer cette couche (l'épaisseur retirée est d'environ 500 μm). Ce polissage préalable concerne les éprouvettes utilisées lors des essais JV_4, JC_4, JC_5 et JC_6. On remarque finalement que cela n'a pas eu d'impact sur le comportement du matériau, aussi bien d'un point de vue mécanique que sur la corrosion.

L'étude en corrosion sous contrainte de ces matériaux montre que la contrainte ne semble pas générer de synergie particulière dans le processus d'initiation de la corrosion du matériau. Le niveau de contrainte utilisé (32 MPa) n'apparaît pas comme accélérateur du processus de corrosion du composite. Il faut cependant noter que ces résultats et ces conclusions ne sont pas nécessairement extrapolables hors du cadre de notre étude. En effet, la zone attaquée lors de nos essais ne représente qu'une petite zone de l'éprouvette (15,9 cm² sur 75 cm²). Cette zone, même altérée par la corrosion, ne suffit peut être pas à modifier le comportement global du matériau, surtout que des observations nous ont montré que la profondeur d'attaque maximum n'était que de 800 μm, après plus de 15 mois de contact avec le produit.

2) Emission acoustique

L'émission acoustique a été enregistrée durant les essais présentés ci-dessus. Comme expliqué au § I.3.2), trois capteurs d'émission acoustique sont positionnés au niveau de l'éprouvette : un derrière la cellule (capteur 2) et deux aux extrémités de l'éprouvette (capteurs 1 et 3). Les capteurs 1 et 3 sont

utilisés afin de localiser les signaux d'émission acoustique. Les signaux provenant de l'extérieur de l'éprouvette (bruits environnants) ne sont pas enregistrés. L'activité et les signaux enregistrés sont ceux mesurés par le capteur 2. L'activité acoustique de chaque éprouvette est du même ordre de grandeur (Figure 2-52). Elle est importante au début des essais (chargement mécanique de l'éprouvette) et se stabilise ensuite. L'ajout du produit corrosif qui a lieu en moyenne après 50/100 h (rectangle rouge sur la Figure 2-52) de chargement mécanique ne semble pas altérer « l'allure » générale de l'activité acoustique. Par exemple l'activité de l'essai vierge JV_2 est plus importante que celle de l'essai de corrosion sous contrainte JC_2. L'émission acoustique n'a pas été enregistrée pour l'ensemble des essais vierges. Ceux-ci ont principalement été réalisés afin d'obtenir une référence de comportement sur le plan mécanique. L'analyse des signaux d'émission acoustique sera réalisée de manière plus détaillée dans le chapitre 3.

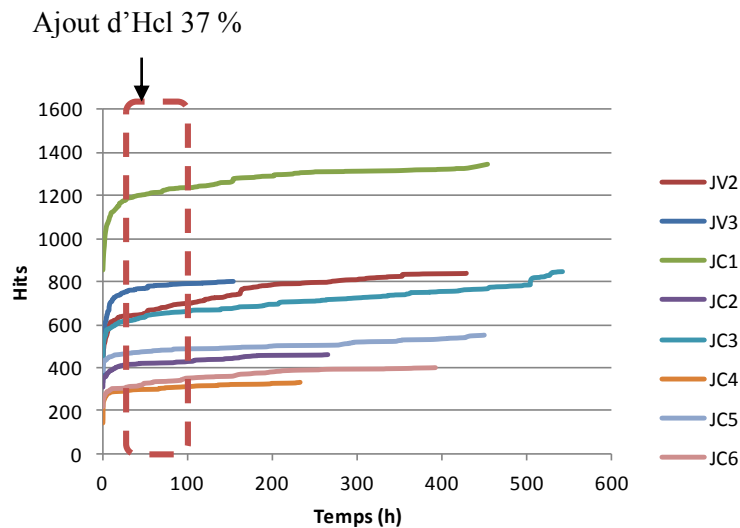


Figure 2-52 Activité acoustique en fonction du temps durant les essais de fluage

Il est à noter qu'il n'y a pas d'augmentation d'activité acoustique lors de la mise en contact du produit de corrosion avec le composite, contrairement à ce qui avait été constaté pour les essais de corrosion sans contrainte appliquée, et ce, que l'éprouvette de composite soit préalablement polie ou pas. Il semblerait donc que la présence d'une contrainte extérieure ait un impact sur l'activité acoustique au moment de la mise en contact de l'acide avec le composite. Des essais complémentaires ont été réalisés pour essayer de mieux comprendre l'origine de cette différence. Ainsi, deux éprouvettes ont été chargées mécaniquement pendant une semaine (Figure 2-53 (A)), puis le produit corrosif est mis en contact du composite pendant 24h (Figure 2-53 (B)). L'éprouvette est ensuite déchargée mécaniquement et le produit corrosif vidé. Une autre zone de l'éprouvette est ensuite mise en contact avec l'acide, cette fois sans chargement mécanique externe (Figure 2-53 (C)).

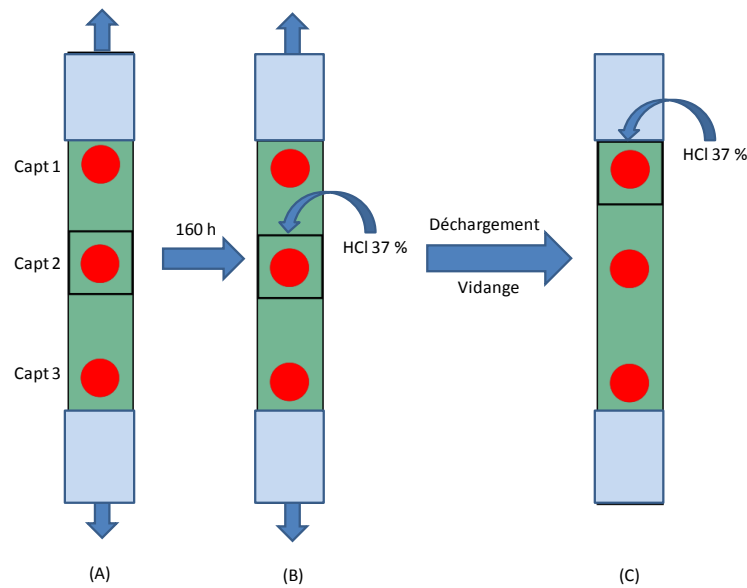


Figure 2-53 Protocole d'essai permettant d'étudier le phénomène d'émission acoustique lors de la mise en contact du produit

L'émission acoustique enregistrée sur les deux attaques montre clairement la différence de comportement. En effet, quasiment aucun signal n'est enregistré lors de la mise en contact du produit lorsque l'éprouvette est chargée mécaniquement (Figure 2-54 (A)). Au contraire, lorsque l'éprouvette est déchargée mécaniquement, l'activité acoustique est beaucoup plus importante lors de la mise en contact de l'acide (une centaine de signaux dans les premiers instants) (Figure 2-54 (B)). Compte-tenu de ces résultats, on émet l'hypothèse que les contraintes internes de compression provenant de la mise en œuvre du matériau, et que celles de traction apportées par le fluage s'annihilent ce qui conduit à un état de contraintes faible au sein du composite lors des essais sous chargement mécanique. Ainsi, lors de la mise en contact de l'acide, la désalcalinisation des fibres de verre a bien lieu, mais les contraintes mécaniques exercées sur les fibres restent faibles, limitant les phénomènes d'endommagement mécanique. Comme la contrainte appliquée dans les premières phases de l'essai reste faible et se situe en-dessous du seuil d'endommagement du composite, l'éprouvette retrouve son état de contrainte interne de compression lorsqu'elle est déchargée. De nouveau, la mise en contact de l'acide provoque l'attaque chimique des fibres de verre, mais cette fois l'état de contrainte interne du matériau conduit à de nombreux endommagements des fibres de verre, puisque ces dernières subissent un effort mécanique plus important que lorsque l'éprouvette est chargée mécaniquement en traction externe.

Ces éléments ne sont que des hypothèses, et de plus amples investigations sont nécessaires pour les vérifier.

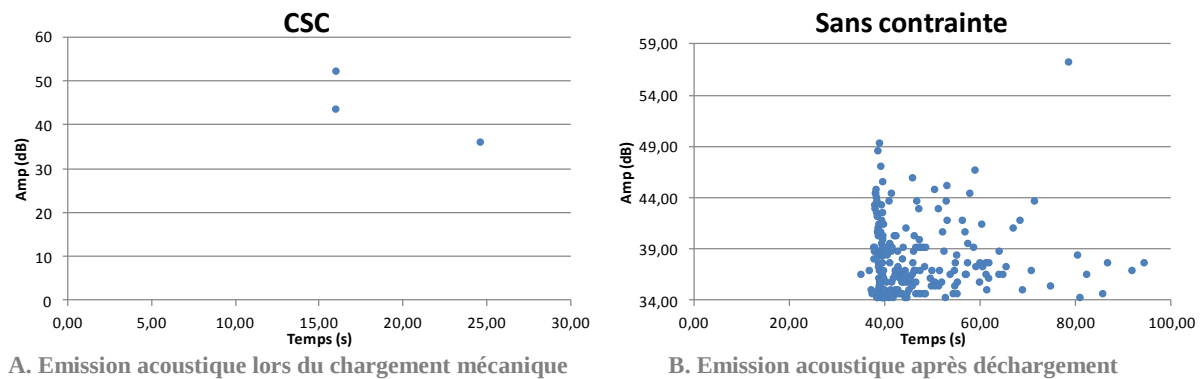


Figure 2-54 Emission acoustique après l'ajout du produit HCl (37 %) pendant le chargement mécanique et après le déchargement

Ce qu'il faut retenir :

- La présence d'une contrainte mécanique n'accélère pas le phénomène de corrosion du composite
- Les observations MEB et les analyses EDS-X montrent les conséquences de la dégradation des fibres d'un point de vue physico chimique (diminution de Ca et Al) et mécanique (fissuration et ruptures des fibres).
- La zone impactée par la corrosion est trop faible pour avoir un impact sur le comportement global de l'éprouvette
- La présence d'une contrainte mécanique extérieure semble avoir un impact sur l'activité acoustique lors de la mise en contact du produit

III Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier le phénomène de corrosion d'un matériau composite SVR dans l'acide chlorhydrique à 37%. Les résultats ont montré que la résine n'est pas altérée dans les conditions d'essais utilisées, contrairement aux fibres de verre. Ces dernières sont très clairement impactées par le produit corrosif avec une désalcanisation externe, qui entraîne un affaiblissement mécanique et l'apparition de ruptures et de fissures sous l'effet des contraintes internes du composite. Les observations MEB ainsi que l'analyse EDS-X sont des outils utiles pour caractériser au mieux l'attaque du matériau. L'utilisation du tomographe nous a permis de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement mais aussi d'avoir des informations volumiques quant à l'attaque du composite.

Les essais de corrosion sous contrainte ont montré qu'une contrainte mécanique externe exercée pendant la corrosion ne semblait pas accélérer le phénomène de détérioration du matériau. Il serait cependant

intéressant de faire des essais avec des temps plus longs (plusieurs mois) afin de voir, lorsque le produit diffuse dans des profondeurs plus importantes, si un impact mécanique est observé. En effet, il est probable que dans le cadre de cette étude, les épaisseurs de matériau impactées par la corrosion soient trop faibles pour pouvoir générer un affaiblissement mécanique global des éprouvettes.

Cette première étude de l'émission acoustique nous a permis de voir l'intérêt de l'utilisation de cette technique. En effet, un lien important entre la microstructure du matériau et l'activité acoustique a été mis en lumière lors des essais de corrosion. Les modes d'endommagement du matériau ayant été identifiés, la suite du mémoire (Chapitre 3) aura pour rôle de déterminer la signature acoustique des différents défauts observés mais également de les relier aux phénomènes physiques. L'émission acoustique de la corrosion sous contrainte sera également étudiée et notamment la façon dont on peut séparer les signaux de l'activité acoustique due au fluage du matériau (effet mécanique) et à la corrosion (effet chimique).

Chapitre 3 Etudes statistiques des signatures acoustiques

Les deux premiers chapitres ont permis de comprendre et d'analyser le phénomène de corrosion des composites SVR. Le phénomène de désalcalinisation des fibres de verre crée une fragilisation des fibres qui, avec l'aide des contraintes internes, entraîne parfois une fissuration partielle voire une rupture complète des fibres. Dans le chapitre 2, une première utilisation de l'émission acoustique s'est montrée très encourageante. Grâce au développement des outils d'acquisition du signal et de la technologie de traitement, il est maintenant possible de sauvegarder plus d'informations à partir des signaux enregistrés. Ainsi, il est possible de déterminer les signatures acoustiques spécifiques des phénomènes observés. Ce troisième et dernier chapitre s'attachera donc à présenter les résultats et analyses en émission acoustique des signaux enregistrés au cours de la dégradation des SVR par corrosion. Après avoir présenté les outils de classification utilisés, la détermination des signatures acoustiques des phénomènes résultants de la corrosion et leurs labellisations seront présentées. Une bibliothèque de signaux sera construite pour une utilisation des algorithmes de classification. Afin de se rapprocher des cas industriels, une étude de la propagation des signaux en fonction de la distance entre le capteur et la zone de corrosion sera traitée. Enfin l'analyse des signaux enregistrés durant les essais de corrosion sous contrainte sera étudiée.

I L'émission acoustique

Cette première partie consiste à définir les caractéristiques utilisées en émission acoustique, mais également de la manière dont sont traitées les données. Les différents algorithmes de classification supervisée et non supervisée sont présentés.

1. Définition des caractéristiques des salves

Comme déjà évoqué dans le chapitre 1, un signal d'émission acoustique ou salve, peut être caractérisé par plusieurs paramètres. Les paramètres classiques comme l'amplitude maximale, l'énergie (l'aire sous la courbe), la durée du signal, le temps de montée, le nombre de coups, sont représentés sur la Figure 1-34.

D'autres paramètres peuvent également caractériser le signal, notamment des paramètres fréquentiels. La transformée de Fourier d'un signal non-périodique est difficile à obtenir. C'est pourquoi il faut discrétiser et tronquer la fonction temporelle et discrétiser la fonction fréquentielle par le biais d'un fenêtrage. Le logiciel Vallen réalise une FFT (Fast Fourier Transform) sur le signal en utilisant une fenêtre de Hamming. Ce type de fenêtrage permet de supprimer les signaux parasites de hautes fréquences. Deux paramètres fréquentiels classiques sont généralement utilisés, la fréquence maximale ($F_{\max}$) qui représente la fréquence pour laquelle l'amplitude du spectre est maximum, et la fréquence de barycentre (F_{COG}).

Cependant, le logiciel d'acquisition enregistre la forme d'onde de chaque salve pour une durée fixe. La fréquence d'acquisition est de 5 MHz. Afin de pouvoir observer toutes les salves, on a choisi une durée

d'enregistrement élevée. Dans le cas de nos essais, nous avons choisi une durée de 819,2 μ s. En effet, nous avons pu observer que certains signaux possédaient des durées importantes. De même pour le calcul de la FFT, la taille de la fenêtre doit être fixée pour tous les signaux. Cependant pour les signaux de courte durée ($< 100\mu$ s), la fenêtre caractérise plus le bruit de fond que le signal. Ainsi, suivant la taille de la fenêtre utilisée (4096 ou 1024 points), la fréquence maximale du signal n'est pas la même. Par exemple sur la Figure 3-1, la fréquence maximale du signal est de 58 kHz lorsque la fenêtre est de 4096 points (Figure 3-1 (A)) et de 150 kHz pour une taille de fenêtrage de 1024 points (Figure 3-1 (B)).

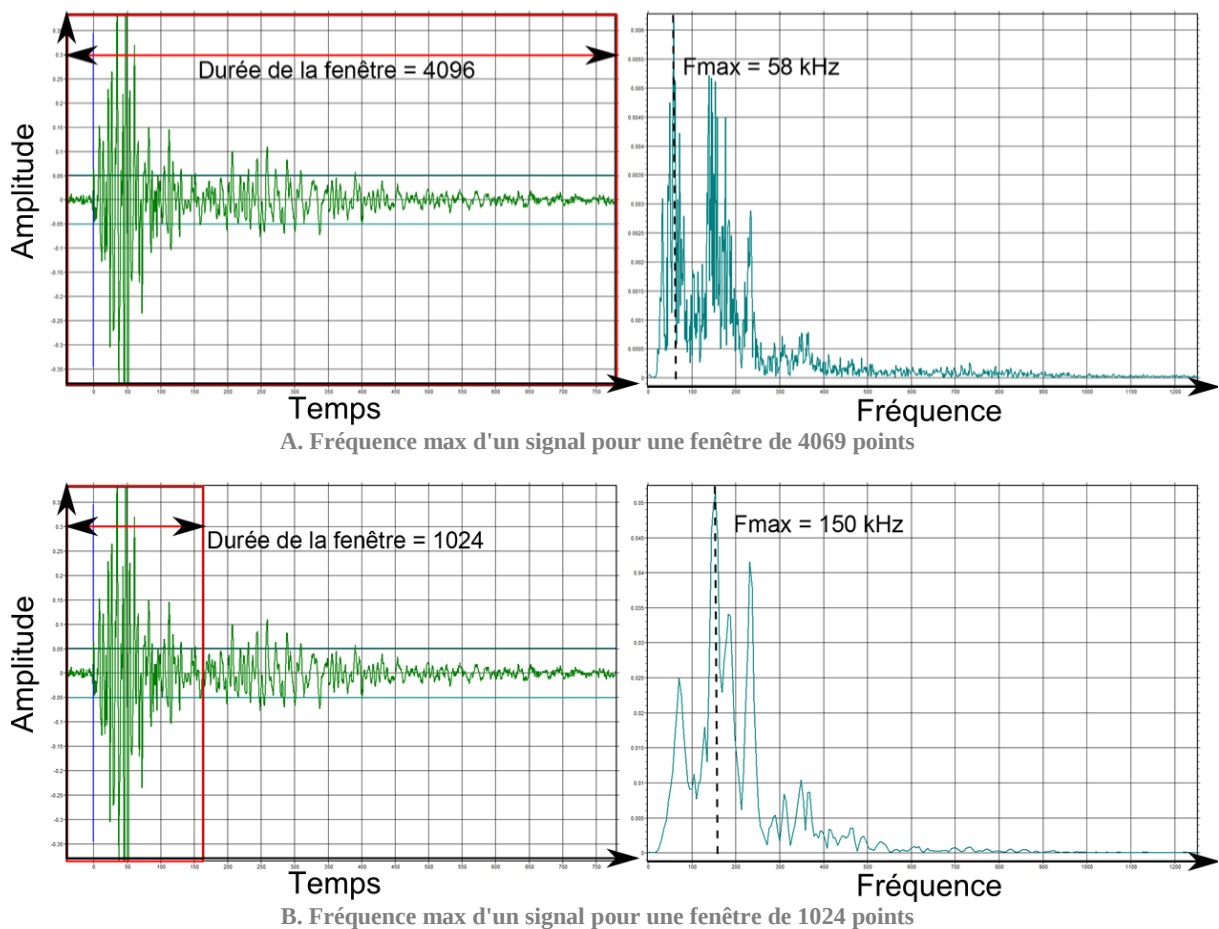


Figure 3-1 Graphique montrant l'impact de la taille de la fenêtre sur la détermination de la fréquence max

Afin de pouvoir tenir compte de cela, quatre nouveaux paramètres sont introduits. Ces nouveaux paramètres sont des valeurs de fréquence maximale du spectre fréquentiel du signal pour quatre tailles de fenêtre différentes (512, 1024, 1596, 2048 points). Ces fréquences seront appelées F1, F2, F3 et F4. Elles permettent ainsi de tenir compte de toutes les durées de signal.

Au final, chaque signal est ainsi caractérisé par 11 paramètres : l'amplitude, l'énergie, la durée, le temps de montée, le nombre de coups, $F_{\max}$, nombre de coups au pic, F1, F2, F3 et F4.

2. Préparation des données

Afin de déterminer la signature acoustique corrélée à la corrosion, une étude multiparamétrique est réalisée afin de vérifier si des classifications peuvent être établies. Pour pouvoir définir si des ressemblances ou des différences entre les signaux existent, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'analyse statistique.

En analyse statistique, un signal (ou salve) est considéré comme un individu X constitué de M paramètres ou composantes, qui représentent les caractéristiques de la salve. Le signal peut alors s'exprimer sous forme d'un vecteur X de M caractéristiques.

Les M caractéristiques des individus (salves) ne sont pas sur des échelles comparables. Par exemple l'amplitude d'un signal est comprise entre 34 et 100 dB, alors que l'énergie présente des valeurs de 1 à 10 000 eu, voire plus. Les outils d'analyses statistiques utilisés sont très généralement basés sur des calculs de distance (euclidienne ou autre) entre les vecteurs. La différence d'échelle sur les caractéristiques peut ainsi mener à ce qu'une caractéristique masque les autres du fait de ses valeurs importantes. Il est donc nécessaire de normaliser ces données. Différents types de normalisation existent : normalisation entre [0,1], entre [-1, +1], suivant le maximum, suivant la moyenne, ... La normalisation choisie dans le cadre de nos travaux, est la standardisation des données. Cette standardisation permet d'avoir la même moyenne et le même écart-type pour tous les paramètres (Figure 3-2). De plus la distribution des paramètres n'est pas impactée [79]. Par exemple sur la Figure 3-2, la répartition en amplitude d'un essai est standardisée. On passe alors d'une échelle de valeurs allant de 34 à 60 dB à une échelle comprise entre -1 et 6 pour l'amplitude des salves (Figure 3-2 (A) (B)). La même observation est faite sur la répartition en énergie qui passe de 0 à 800 eu à un intervalle 0 à 12 (Figure 3-2 (C) (D)).

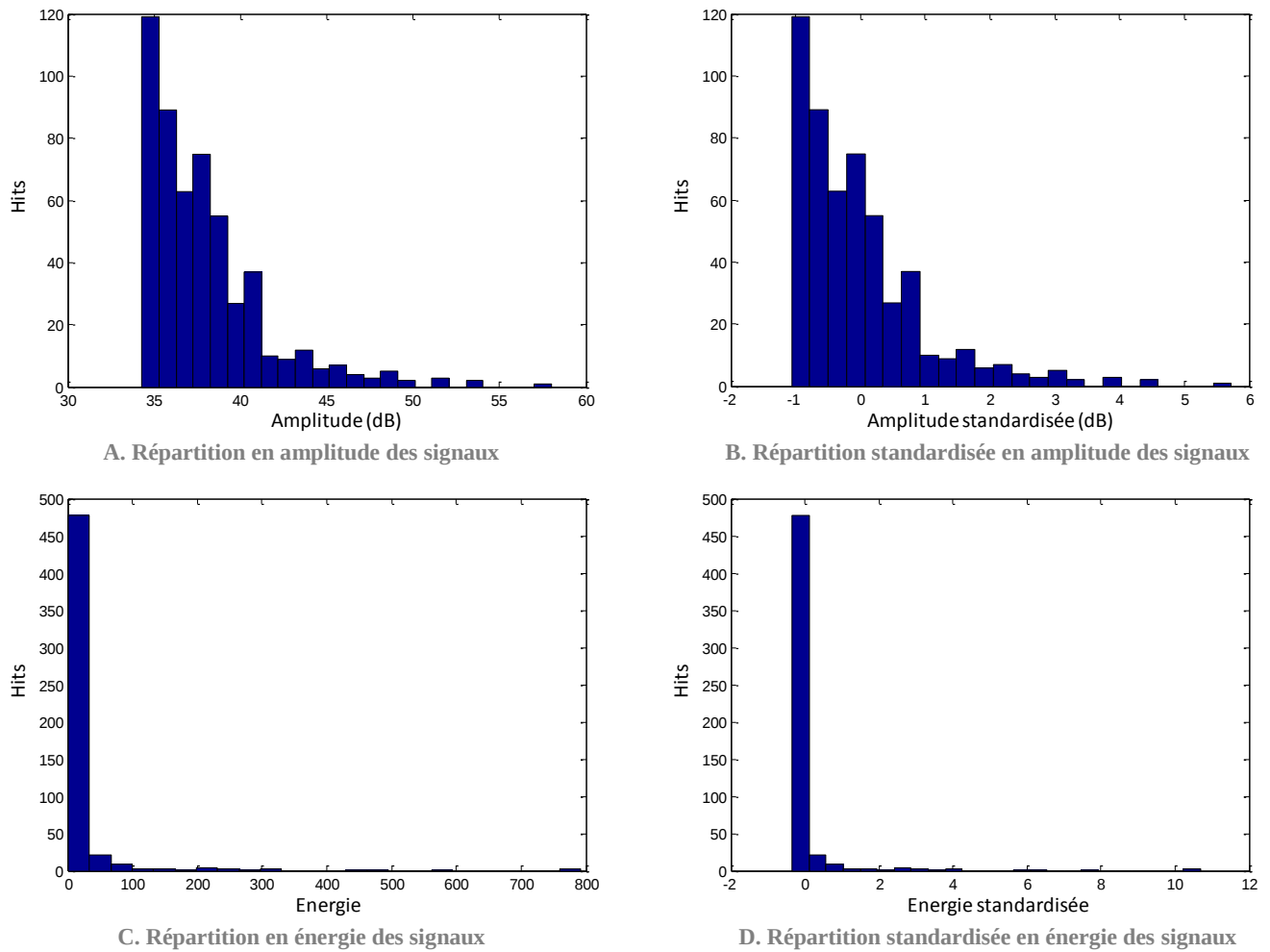


Figure 3-2 Comparaison des répartition des amplitudes et de l'énergie classiques et standardisées

Comme déjà expliqué plus haut, les salves sont définies par 11 paramètres différents. Aucune projection simple ne permet de visualiser des nuages distincts. Des méthodes permettent de réduire le nombre de caractéristiques. L'analyse en composante principale (ACP) est généralement utilisée sur un jeu de données avec un nombre important de variables. L'ACP permet de représenter les données dans un nouvel espace à dimension réduite qui permet de visualiser d'éventuels groupes dans les données. Ce nouvel espace est constitué de paramètres indépendants qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ. Elles sont également optimisées pour que la variance soit maximale sur chaque variable.

Maintenant que la préparation des données de chaque salves a été présentée, nous allons discuter des différents algorithmes utilisés : les outils de classification non supervisée (k-moyennes) et les outils de classification supervisée (K plus proches voisins, Random Forest).

3. Classification des données

L'hypothèse de base en classification de signaux acoustiques est que chaque phénomène physique qui se produit dans le matériau possède une signature acoustique propre, c'est-à-dire des caractéristiques de salves particulières. Le but de l'analyse statistique est de répartir les N signaux d'émission acoustique en k classes (clusters). Deux méthodes de classification existent : la classification non supervisée et supervisée. Dans le cas de la classification supervisée un jeu de données, dont l'appartenance aux classes est connue, est utilisé. Ces signaux sont ainsi utilisés pour un apprentissage de l'algorithme afin de construire une bibliothèque. La méthode consiste ensuite à comparer les signaux que l'on veut classer, à la bibliothèque. Dans la méthode non-supervisée, on ne connaît pas a priori le nombre de classes et les paramètres moyens des différentes classes. Le but est ainsi de séparer l'ensemble des données en différentes classes de manière à ce que les données présentant les mêmes paramètres soient regroupées dans la même classe. Ce type d'analyse est largement utilisé en émission acoustique pour l'étude des matériaux. On peut notamment citer, de manière non exhaustive, les études de M. Moevus [80], N. Tableau [81], S. Huguet [82] et W. Harizi [83].

1) Classification non supervisée

Afin de réaliser des classes, on utilise un outil de classification non supervisée. Ce terme de non supervisée signifie que le classificateur n'a pas besoin de passer par une phase d'apprentissage. Le nombre de classes finales est déterminé au préalable. L'algorithme de classification utilisé dans le cadre de nos travaux est la méthode des k-moyennes (ou k-means), une méthode itérative. Celle-ci est basée sur une mesure de distances entre vecteurs représentatifs. Les distances utilisées sont les distances euclidiennes. Pour deux vecteurs X et Y (composés de n variables), la distance euclidienne est définie par :

$$d(X, Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2} \quad \text{Equation 3-1}$$

Le but de l'algorithme est de rattacher chaque vecteur à différents centres de classe. Cette méthode itérative a pour effet de diminuer la variance intra-groupe. L'algorithme fonctionne de la manière suivante. Le nombre de classes k est déterminé au début de l'algorithme. Les centres des k classes sont établis aléatoirement (1-Figure 3-3). A la première itération, on calcule la distance euclidienne entre chaque vecteur et les différents centres de classe. Le vecteur est assigné au centre de la classe pour laquelle la distance est la plus petite (2-Figure 3-3). Une fois cela réalisé pour tous les vecteurs, de

nouveaux centres de classe sont recalculés comme étant la moyenne des vecteurs de la même classe (3-Figure 3-3). L'itération 1 est terminée.

Lors de l'itération 2, la distance euclidienne est calculée entre chaque vecteur et les nouveaux centres de classe. De nouveau les différents vecteurs sont assignés au centre de la classe pour laquelle la distance est minimale (4-Figure 3-3). Les nouveaux centres de classe sont recalculés dès que tous les vecteurs ont été assignés (5-Figure 3-3).

Les itérations de l'algorithme sont terminées lorsque les centres de classe ne bougent plus.

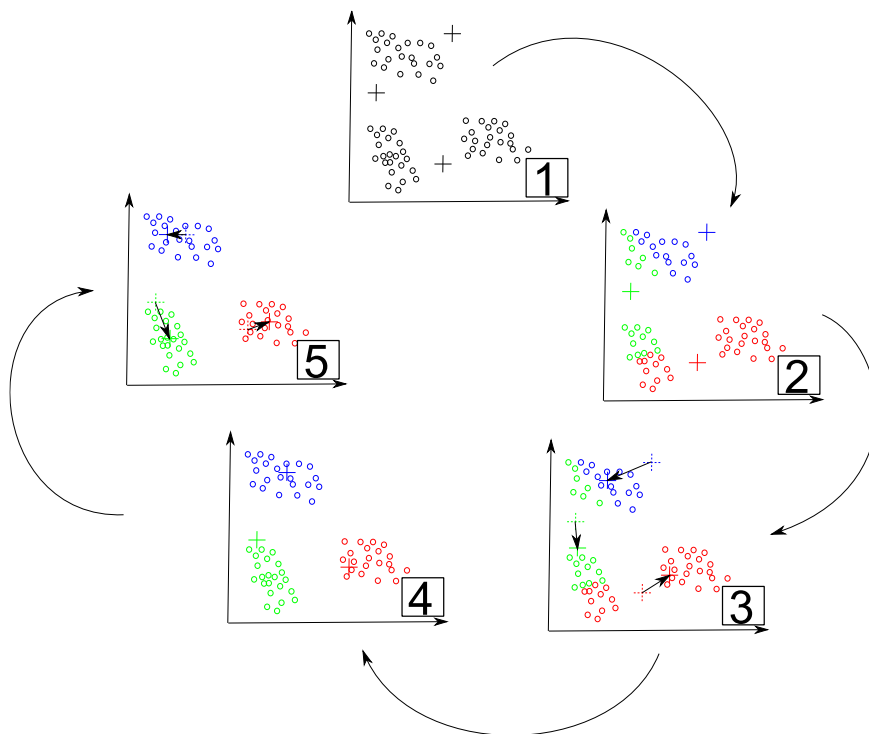


Figure 3-3 Algorithme des k-moyennes

L'algorithme des k-moyennes est appliqué sur les vecteurs après avoir réalisé l'ACP. Les résultats sont ensuite visualisés dans le domaine des variables « normales ».

Le choix du nombre de classes est la clef de cet algorithme. Afin de choisir le nombre de classes k , plusieurs approches sont possibles. Soit le nombre de classes est déterminé de manière physique (on définit autant de classes qu'il y a de phénomènes physiques identifiés lors des essais), soit de manière mathématique.

L'indice de Davies & Bouldin [84] permet d'avoir une information sur la somme de la dispersion intra-classe et sur la dispersion inter-classes. Il permet de déterminer mathématiquement le nombre de classes optimal pour un jeu de données.

La dispersion intra-classe, d_i , traduit la distance euclidienne moyenne entre le centre d'une classe et ses différents vecteurs associés. La dispersion intra-classe est définie comme suit :

$$d_i = \sqrt{\frac{1}{T_i} \sum_{j=1}^{T_i} |X_j - C_i|^2} \quad \text{Equation 3-2}$$

Avec :

T_i est le nombre de signaux dans la classe i

X_j est le vecteur j dans la classe i

C_i est le vecteur du centre de classe de la classe i

La dispersion inter-classes représente la distance euclidienne entre les centres de classe. Par exemple la dispersion inter-classes entre une classe i et une classe j est définie comme suit :

$$D_{i,j} = \|C_i - C_j\|_2 = \sqrt{\sum_{l=1}^n |c_{l,i} - c_{l,j}|^2} \quad \text{Equation 3-3}$$

Avec :

$D_{i,j}$ la dispersion inter-classe entre les classes i et j

C_i et C_j vecteurs des centres respectifs des classes i et j composés de n paramètres

$C_{l,i}$ et $C_{l,j}$ les composantes l des centres de classe i et j

Un exemple de la dispersion intra-classe (d_i) et de la dispersion inter-classes ($D_{1,2}$) est présenté dans la Figure 3-4 :

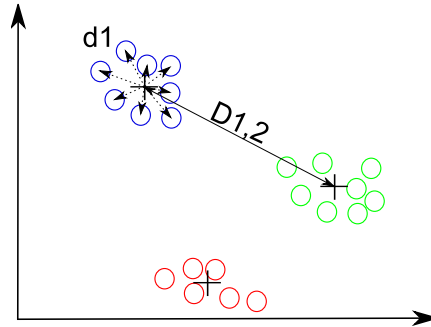


Figure 3-4 Critères de Davies & Bouldin

Pour chaque classe i , le rapport $R_{i,j}$ est calculé entre la classe i et les autres classes comme suit :

$$R_{i,j} = \frac{d_j + d_i}{D_{i,j}} \quad \text{Equation 3-4}$$

On aura donc $k-1$ valeurs de $R_{i,j}$ par classe. Lorsque ce rapport est faible, cela se traduit par une distance entre les classes importantes et les classes agglutinées. Pour le calcul du critère de Davies et Bouldin, l'algorithme choisit le rapport $R_{i,j}$ par classe le plus important (M_i).

$$M_i = \max_{i \neq j} R_{i,j} \quad \text{Equation 3-5}$$

Le critère de Davies et Bouldin est défini comme la moyenne des valeurs de M_i avec k le nombre de classe.

$$D\&B = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k M_i \quad \text{Equation 3-6}$$

Pour un nombre de classe k optimal, le critère de Davies et Bouldin sera minimal.

D'un point de vue mathématique, il est également possible d'évaluer la « qualité » des classes obtenues. La fonction « silhouette » disponible sous Matlab donne également une information sur la classification (Figure 3-5). Cette fonction tient compte à la fois de la distance intra et inter classes. Pour chaque vecteur i la fonction calcule une valeur de silhouette comme suit :

$$S(i) = \frac{\left(\min_i(b_i, k) - a_i \right)}{\max_i(a_i, \min_i(b_i, k))} \quad \text{Equation 3-7}$$

Avec :

a_i la distance moyenne entre le point i et les autres points de la même classe

b_i, k la distance moyenne entre le point i et les points d'une autre classe k

La valeur silhouette évalue donc la différence entre la distance moyenne intra classe a_i à la valeur $\min_i(b_i, k)$, qui représente la distance moyenne inter classes de la classe k la plus proche, et la compare à $\max_i(a_i), \min_i(b_i, k)$, soit la valeur maximale entre a_i et $\min_i(b_i, k)$. Ainsi la valeur S obtenue d'un signal sera au maximum de 1 lorsque la valeur de a_i est petite, ce qui traduit que le signal est très proches des signaux de son groupe, et que la valeur de b_i, k est grande, ce qui veut dire que le signal est loin des signaux de la classe la plus proche ($S \approx \frac{(b_i, k)}{(b_i, k)} \approx 1$). Inversement lorsque le signal est mal classé, la valeur S sera de -1 ($S \approx \frac{-a_i}{a_i} \approx -1$).

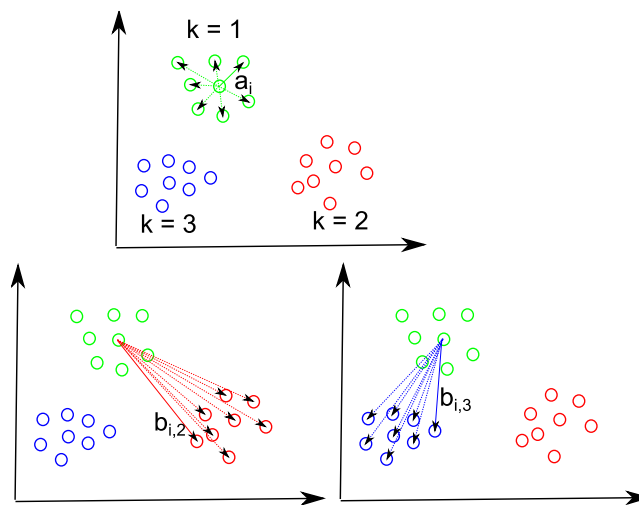


Figure 3-5 Définition des distances pour le calcul de silhouette

La valeur S obtenue pour chaque signal est comprise entre $[-1 ; +1]$ (+1 signifie que le signal est le plus proche possible de sa classe, -1 signifie que le signal est mal classé).

2) Classification supervisée

Lorsqu'une base de données d'apprentissage ou bibliothèque est disponible, il est possible d'utiliser les algorithmes de classification supervisée. Ces données d'apprentissage peuvent provenir de classes obtenues par un apprentissage non supervisé, mais également de sources différentes. Par exemple la bibliothèque peut être alimentée par des données provenant d'essais de traction, de flexion, de corrosion, ...

Pour chaque nouvelle donnée d'entrée, l'algorithme va la comparer à la bibliothèque afin de lui attribuer la classe à laquelle elle se rattache. Deux algorithmes sont utilisés dans le cas de nos travaux, les K plus proches voisins et le Random Forest.

Les K plus proches voisins ou K -Nearest Neighbors (Knn)

Les K -plus proches voisins ou K -Nearest Neighbors (Knn) est un algorithme de classification supervisée qui est souvent utilisé en émission acoustique. Ce type d'algorithme nécessite une base de données d'apprentissage (bibliothèque de signaux pour lesquels on connaît leurs classes). Une fois la bibliothèque « construite », l'algorithme recherche, par mesure de distance euclidienne, les K plus proches voisins du nouveau signal enregistré. A noter que le nombre de plus proche voisins K est une donnée à déterminer. La classe de ce nouveau signal sera attribuée par vote majoritaire. Pour illustrer cela, nous prendrons l'exemple de la Figure 3-6. Un nouveau signal veut être identifié (Figure 3-6 (A)). Celui-ci est comparé à la bibliothèque. Si le nombre de voisins K est égal à 3, on observe que deux de ses plus proches voisins font partie de la classe bleue et un de la classe verte (Figure 3-6 (B)). Par le principe du vote majoritaire, ce signal sera attribué à la classe bleue.

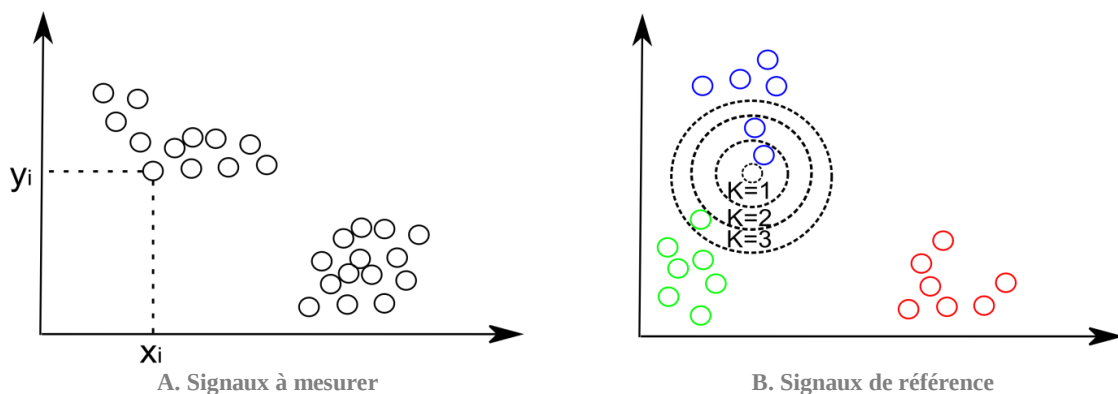


Figure 3-6 Algorithme des K plus proches voisins

La valeur optimale du nombre de plus proches voisins (K) est essentielle pour avoir la meilleure classification possible. Ce nombre peut être déterminé par des méthodes de validation croisée. La plus connue est la méthode du leave-one-out cross validation (LOOCV). Les n signaux de la bibliothèque sont utilisés pour valider le modèle par le biais d'une mesure d'erreur. Chaque observation est utilisée comme un échantillon de validation sur les $n-1$ signaux de la bibliothèque. Ceci est réalisé pour différentes valeurs de K voisins. La valeur de K voisins optimale sera déterminée par l'erreur minimale.

Random Forest

L'autre technique d'apprentissage supervisée utilisée dans le cadre de nos études est le Random Forest [85]. Cet algorithme est disponible dans le logiciel RF-CAM, qui est développé par l'équipe du Laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon (Nathalie Godin et Nicolas Morizet), dans le cadre du projet FUI « IREINE ». L'algorithme de classification supervisée Random Forest fonctionne en construisant une multitude d'arbres de décisions. Chaque nouveau signal à classer parcourt la forêt d'arbres décisionnels où chaque arbre vote pour une classe particulière. La classe finale attribuée au signal est celle qui a remporté le plus grand nombre de votes (méthode de vote majoritaire ou MV).

Afin de construire la forêt, une bibliothèque de signaux doit être fournie (phase d'apprentissage). Celle-ci est composée de n individus, ou signaux, caractérisés par M paramètres (amplitude, énergie, temps de montée, etc.) (Figure 3-7) dont on connaît l'appartenance (classes rouge et verte Figure 3-7). La forêt est formée de T arbres. T *bootstraps* (des ensembles de données ré-échantillonnées avec remplacement [86]) sont alors construits à partir des données d'apprentissage. Ceux-ci sont de la même taille que les données d'apprentissage ($M \times n$) mais sont constitués de signaux pris aléatoirement avec remise, issus de la bibliothèque. Ainsi des signaux peuvent être présents plusieurs fois dans le *bootstrap* (s4 Figure 3-7) et d'autres peuvent être absents (s5 Figure 3-7). Ainsi T *bootstraps* différents sont formés.

Lors de la construction d'un arbre i , les $2/3$ du *bootstrap* sont utilisés (données « In bag »), tandis que le tiers du *bootstrap* restant (données « Out of bag ») est utilisé afin d'évaluer le taux d'erreurs de classification de l'arbre correspondant.

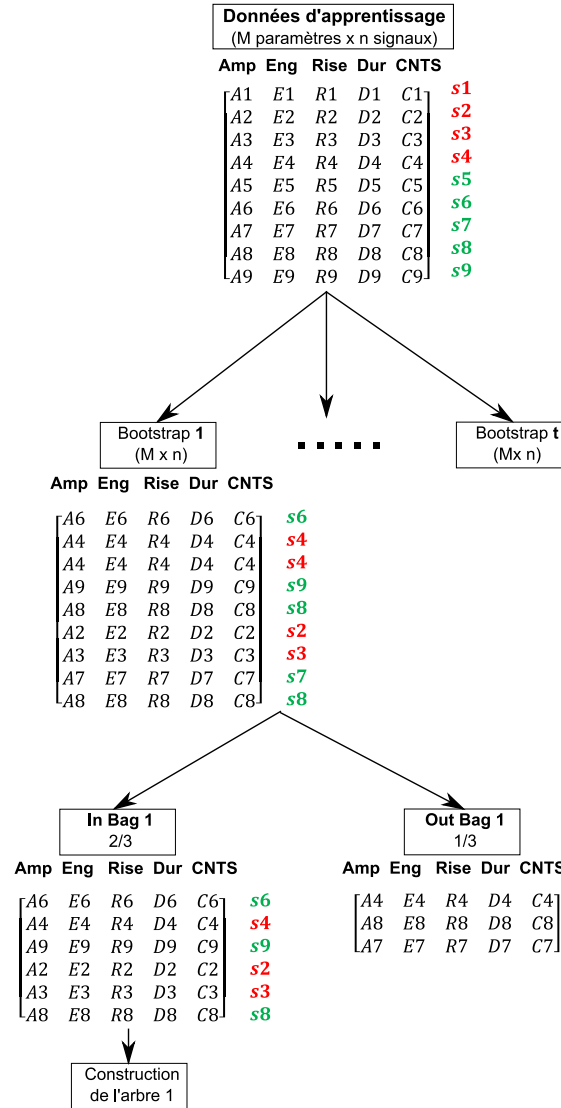


Figure 3-7 Préparation des données et obtention des données « In Bag ».

Un arbre est constitué de plusieurs nœuds où les données sont séparées. La construction de l'arbre se fait comme suit (Figure 3-8). A chaque nœud, m paramètres ($m < M$) sont sélectionnés aléatoirement. Dans un contexte de classification, on utilise la valeur de $m = \sqrt{M}$ [85].

Dans l'exemple de la Figure 3-8 un nombre de paramètres $m = 2$ a été utilisé. Pour le nœud 1 les paramètres Amplitude (Amp) et Energie (Eng) ont été sélectionnés aléatoirement. L'algorithme va alors chercher la séparation optimale des données en utilisant l'index de Gini [87] (minimisation du critère de Gini représentant une somme pondérée des index de Gini). Ici la séparation se fait sur le paramètre Amplitude. Si le signal a une amplitude inférieure ou égale à 40 dB, il fera partie de la classe 1. Au nœud numéro 2 de nouveaux paramètres sont sélectionnés. Dans l'exemple de la Figure 3-8 le Temps de montée (Rise) et le Nombre de coups (CNTS) sont utilisés, mais les mêmes paramètres que ceux du

nœud 1 auraient pu également être réutilisés. Cette fois ci, la séparation se fait sur le paramètre nombre de coups. Si le nombre de coups est supérieur à 5, le signal est rangé en classe 2. Le critère d'arrêt est la croissance maximale de l'arbre, c'est-à-dire que le processus continue jusqu'au nœud final où tous les signaux auront été séparés. Les signaux constituant les données « Out of bag » (dont la classe est connue) servent ensuite à évaluer le taux d'erreurs de classification de l'arbre (cross-validation interne).

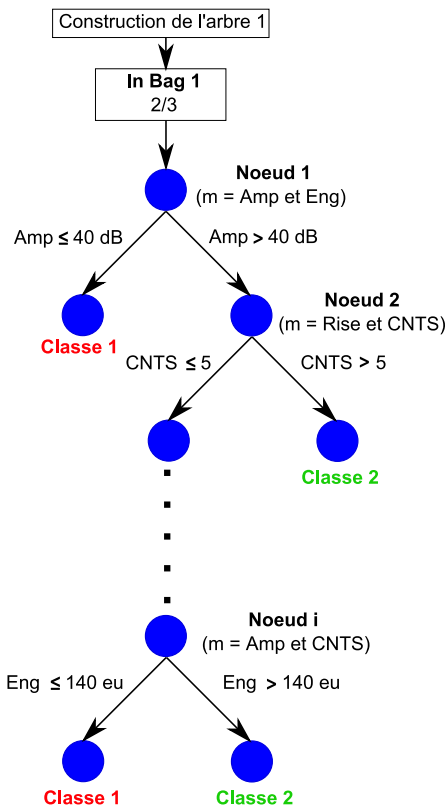


Figure 3-8 Construction de l'arbre à partir du « In bag »

Le nombre d'arbres constituant la forêt peut être déterminé dès lors que le taux d'erreurs de classification de la forêt entière est stable. Lorsqu'un nouveau jeu de données est soumis à la forêt, deux types de résultats sont disponibles : Les résultats de classification issus du vote majoritaire (MV) et les résultats avec une certaine probabilité d'appartenance (MP : Membership Probability ou encore SV : Security Voting). Ces derniers sont relatifs à un niveau de confiance modifiable (exprimés en pourcentage). Seuls les signaux avec un pourcentage d'appartenance au moins égal au seuil préalablement fixé sont considérés [88].

Les différents outils statistiques ayant été présentés, nous allons maintenant les mettre en œuvre afin de déterminer la signature acoustique des conséquences de la corrosion des composites.

II Identification de la signature acoustique

L'identification de la signature acoustique est réalisée sur les essais de corrosion (5 à 8) présentés dans le Chapitre 2. Pour rappel ces essais consistaient à la mise en contact du produit corrosif sur une éprouvette qui est suivi par émission acoustique pendant des temps allant de 180 à 1000 heures. Un capteur d'émission acoustique est placé sur la face opposée de la zone attaquée (Figure 2-11).

L'identification des signatures acoustiques se fait sur chaque essai avec tous les signaux enregistrés. Pour illustrer la méthode nous utiliserons les signaux enregistrés durant l'essai 5.

L'identification se fera par l'utilisation de l'outil de classification des k-moyennes ou k-means. Les données sont standardisées (fonction « zscore » sous Matlab) avant de réaliser l'ACP (Figure 3-9).

11 paramètres :

$$\begin{bmatrix} \text{Amp (dB)} \\ \text{Energy (eu)} \\ \text{Rise Time (\mu s)} \\ \text{Duration (\mu s)} \\ \text{CNTS} \\ \text{CTP} \\ \text{Fmax (kHz)} \\ \text{Fmax1 (kHz)} \\ \text{Fmax2 (kHz)} \\ \text{Fmax3 (kHz)} \\ \text{Fmax4 (kHz)} \end{bmatrix} \Rightarrow M = \begin{bmatrix} \text{Amp (dB)} & \dots & \text{Fmax4 (kHz)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_i & \dots & \text{Fmax4}_i \end{bmatrix} \Rightarrow \tilde{M} = \begin{bmatrix} \frac{\text{Amp}_1 - \widetilde{\text{Amp}}}{\sigma(\text{Amp})} & \dots & \frac{\text{Fmax4}_1 - \widetilde{\text{Fmax4}}}{\sigma(\text{Fmax4})} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\text{Amp}_i - \widetilde{\text{Amp}}}{\sigma(\text{Amp})} & \dots & \frac{\text{Fmax4}_i - \widetilde{\text{Fmax4}}}{\sigma(\text{Fmax4})} \end{bmatrix}$$

Matrice centrée et réduite (Zscore)

Figure 3-9 Préparation (standardisation) des données

L'ACP est réalisée sous Matlab à l'aide de la fonction « princomp ». Le résultat nous donne l'expression de chaque paramètre mis en évidence sur les nouveaux axes appelés composantes principales. Cela permet de voir l'importance des différents paramètres sur les composantes principales (Figure 3-10). On peut par exemple observer que les paramètres fréquentiels (FMAX, F1, F2, F3, F4) et les paramètres de formes (Amp, Energy, Duration, Rise time, CNTS et CTP) sont séparés sur la composante principale 2.

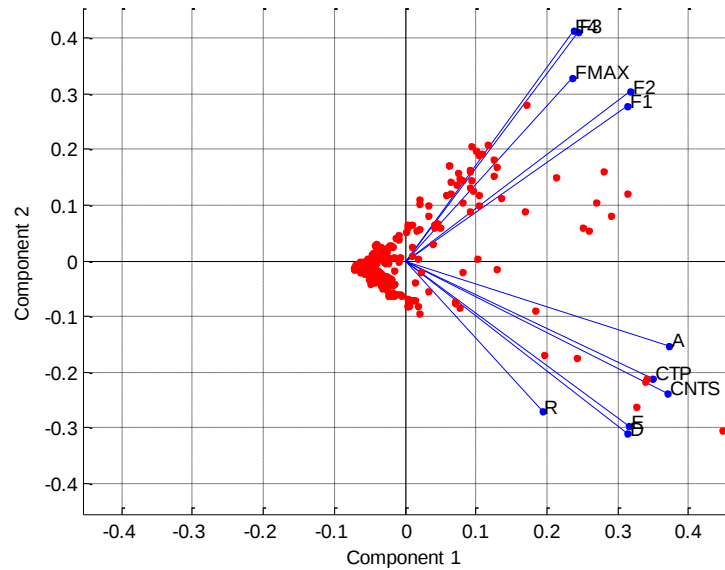


Figure 3-10 Projection des valeurs des différents paramètres sur les composantes principales 1 et 2 de l'essai 5

On utilise un diagramme de Pareto afin de sélectionner le nombre de composantes principales utilisé. Ce type de graphique représente l'importance de chaque variable en terme de pourcentage de variance totale, ainsi que le pourcentage cumulé de la variance (Figure 3-11). En se fixant une limite (par exemple 90% de variance totale) on peut sélectionner un nombre réduit de variables qui représentera aussi bien la variabilité des données sur un jeu de paramètres réduit. Pour l'essai 5, on peut observer que l'utilisation des 4 premières composantes principales est suffisante pour décrire 90% de la variance totale (Figure 3-11). On est donc passé d'une description des signaux avec 11 paramètres à 4 paramètres.

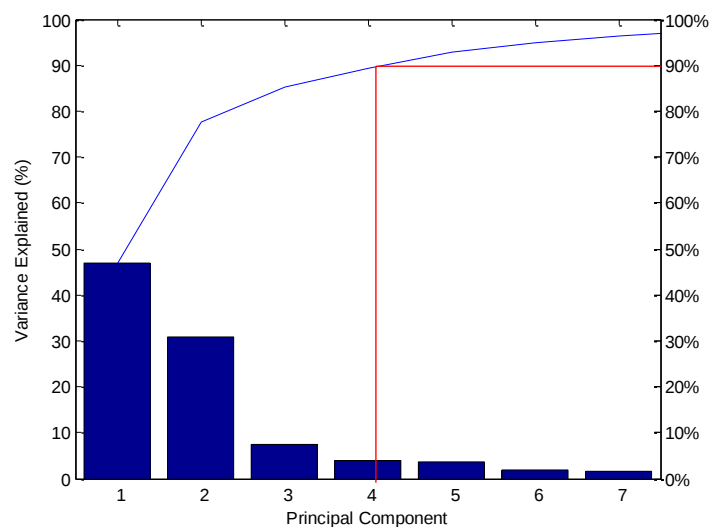


Figure 3-11 Diagramme de Pareto pour l'essai 5

Une fois l'ACP réalisée l'analyse par la méthode des k-means est effectuée sur les composantes principales sélectionnées. Le nombre de classes est fixé à $k=3$. En effet, dans le Chapitre 2, trois types de conséquences de la corrosion des fibres de verre (fissures, rupture et décollement résine/fibre) ont été observés (Figure 2-26). Il est légitime de faire l'hypothèse que ceux-ci auront trois types de signature acoustique différents.

Il est également possible d'un point de vue mathématique de trouver le nombre idéal de classes. Le critère de Davies et Bouldin a été utilisé. Ce critère a été calculé pour un nombre de classe k allant de 1 à 10 pour les essais 5 à 8. Le minimum du critère de Davies et Bouldin est obtenu pour une valeur de $k = 3$ pour les différents essais (Figure 3-12). A noter que l'essai 7 possède deux minimales à $k= 3$ et $k= 9$. Neuf familles étant difficiles à justifier, on choisira un nombre de classes $k = 3$.

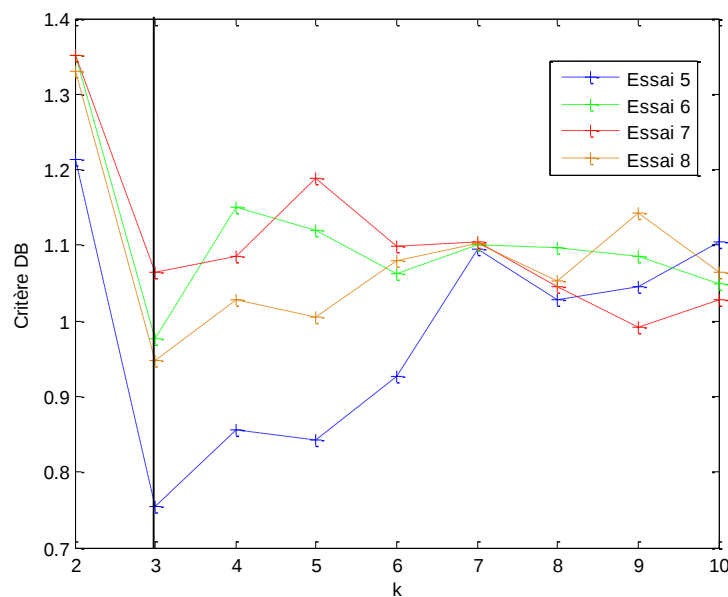


Figure 3-12 Critère de Davies et Bouldin pour les différents essais

L'algorithme des k-means est utilisé afin de déterminer les différentes classes. Afin d'obtenir une bonne discrimination, l'algorithme est réalisé cent fois avec un choix de centres de classes initiales aléatoires. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3-13 dans le domaine ACP. Les croix représentent les centres de chaque classe

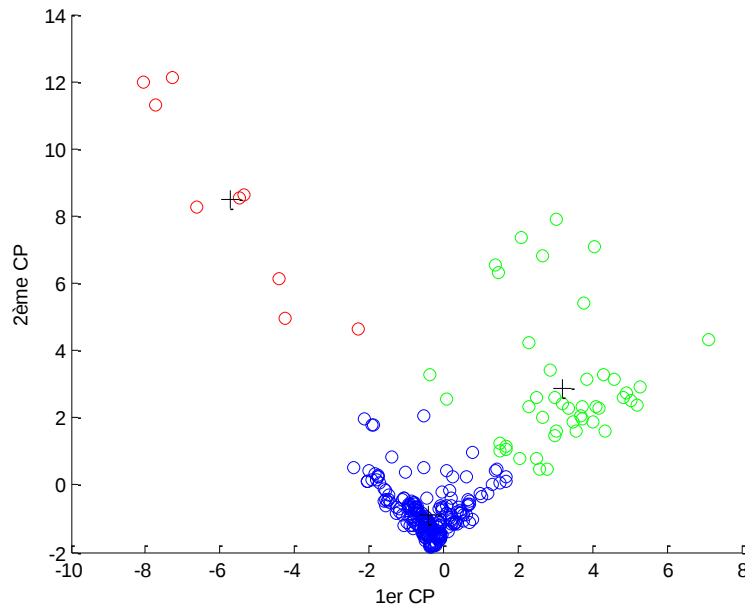


Figure 3-13 Résultats des k-means pour $k=3$ dans la projection 1ère et 2ème composante principale dans le domaine de l'ACP pour l'essai 5

La comparaison des classes entre elles se fait par l'observation des centres de classe obtenus après l'application de la méthode des k-means. Afin de pouvoir visualiser tous les paramètres en même temps nous utiliserons une représentation "radar" (Figure 3-14). L'échelle étant commune pour les différents paramètres, elle est limitée à 200 afin de pouvoir visualiser correctement chacun des paramètres. On remarque que les centres des trois classes sont différents. La classe rouge est caractérisée par une amplitude plus élevée (≈ 40 dB) et surtout une énergie (< 200 eu) et une durée du signal beaucoup plus importante (< 150 μ s). Les deux autres classes se distinguent l'une de l'autre d'un point de vue fréquentiel. En effet les signaux de la classe bleue sont plutôt constitués de signaux de basse fréquence (≈ 50 kHz) alors que ceux de la classe verte sont majoritairement des signaux dont la fréquence maximale correspond à la fréquence de résonance du capteur (150 kHz).

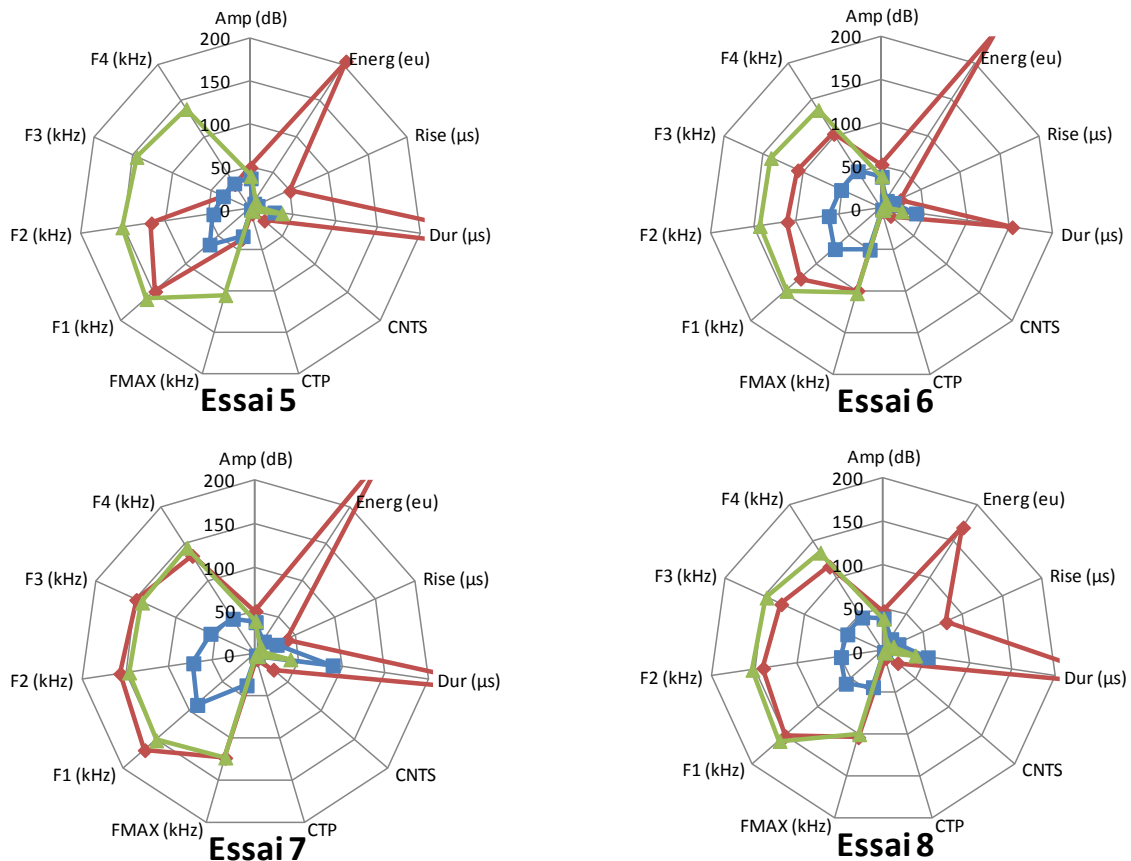
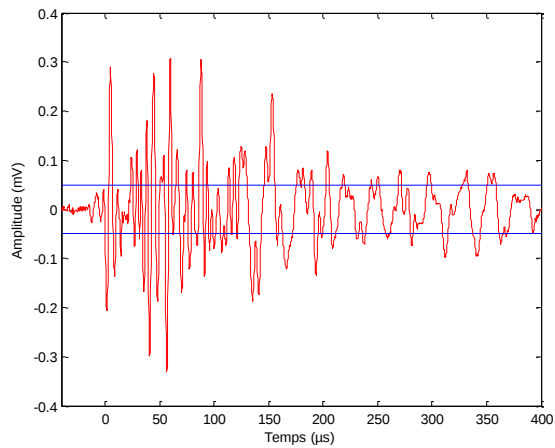


Figure 3-14 Graphiques de type radar présentant les centres classes pour les différents essais.

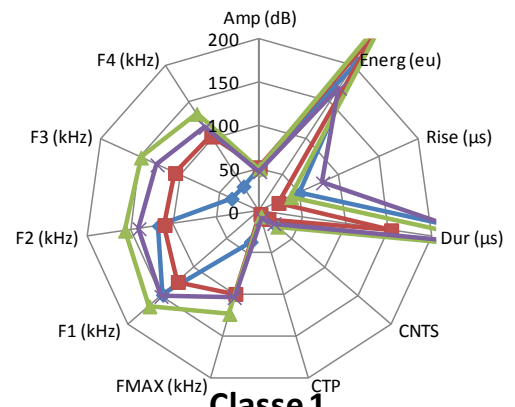
Les formes d'ondes des différentes classes sont également étudiées. Celles présentées sur la Figure 3-15 sont celles majoritairement observées. On remarque que la forme d'onde pour les différentes classes est relativement différente (Figure 3-15). Pour ce qui est de la classe rouge, celle-ci est plutôt complexe (Figure 3-15 (A)) et ne se ressemble pas beaucoup d'une salve à l'autre. La forme d'onde associée à la classe verte est relativement basse en amplitude comparée à celle de la classe rouge, avec une décroissance rapide de l'amplitude après avoir atteint sa valeur maximale (Figure 3-15 (E)). Celle de la classe bleue est clairement portée par une basse fréquence (Figure 3-15 (C)).

Les centres de classes pour les différents essais réalisés correspondant aux formes d'ondes sont également présentés. On remarque par exemple que les centres des classes bleue et verte sont relativement reproductibles pour les différents essais (Figure 3-15 (D) (F)). Pour ce qui est des centres de la classe rouge, ils sont caractérisés par les mêmes tendances (énergie et durée plus importantes) mais avec des valeurs différentes (Energie moyenne de l'essai 8 = 170 eu, énergie moyenne de l'essai 7 = 270 eu) (Figure 3-14 (B)).

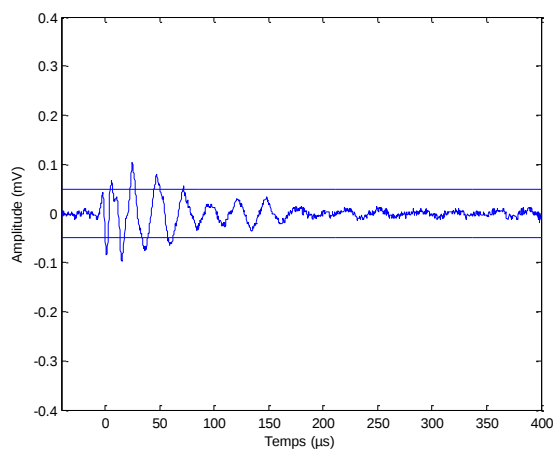
Chapitre 3: Etudes statistiques des signatures acoustiques



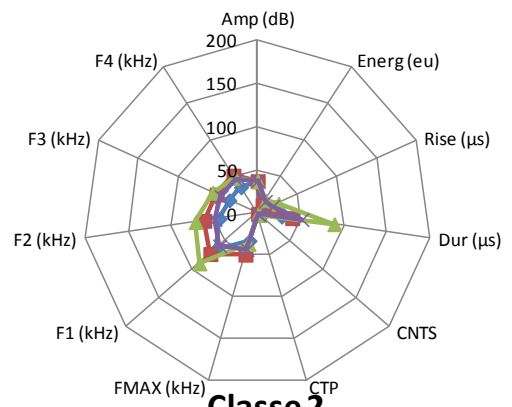
A. Forme d'onde de la classe rouge



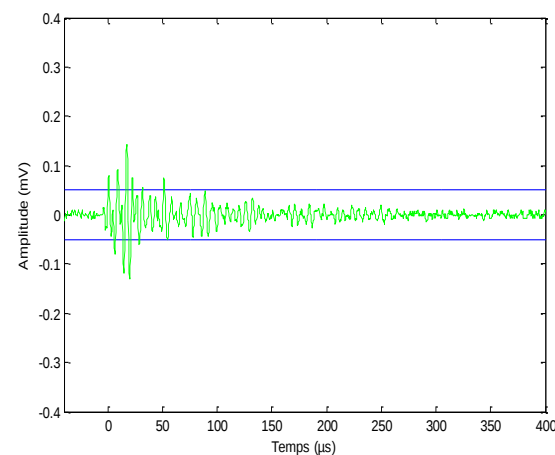
Classe 1
B. Centres de classes des différents essais pour la classe rouge



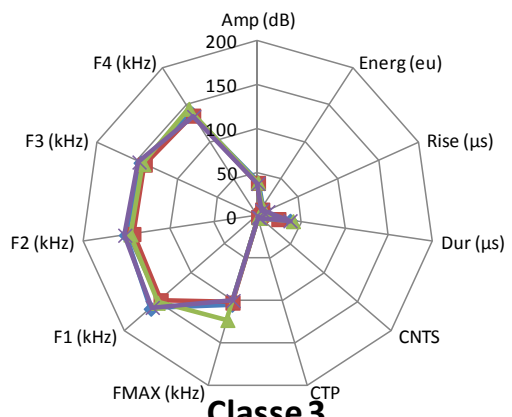
C. Forme d'onde de la classe bleue



Classe 2
D. Centres de classes des différents essais pour la classe bleue



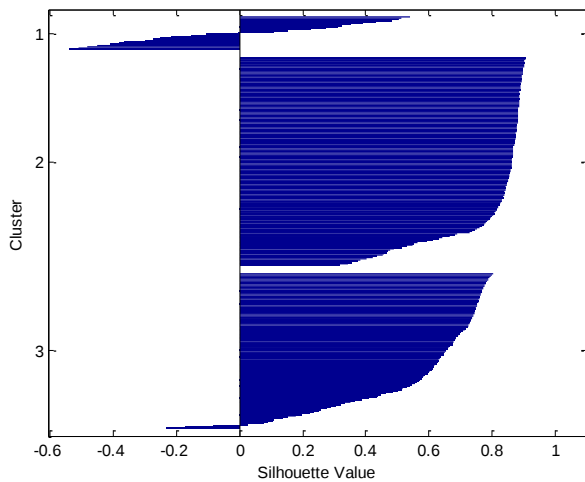
E. Forme d'onde de la classe verte



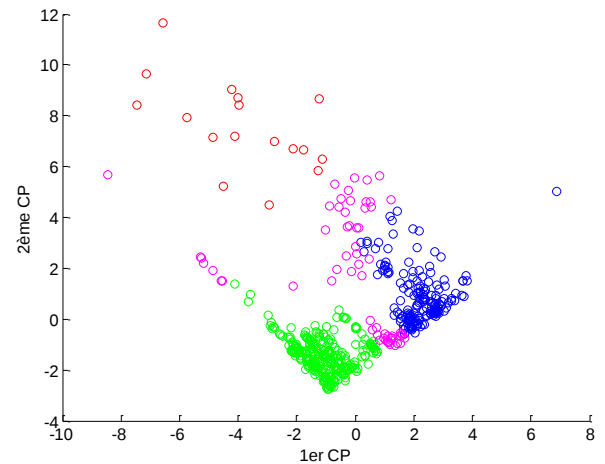
Classe 3
F. Centres de classes des différents essais pour la classe verte

Figure 3-15 Forme d'onde caractéristique de chaque classe identifiée et les centres de classe associés

L'utilisation de la fonction « silhouette » sous Matlab permet de voir la similitude d'un signal par rapport à sa classe par calcul de distances entre lui et sa classe mais aussi avec les signaux des autres classes. On peut remarquer (Figure 3-16) que la plupart des signaux mal classés (valeur de silhouette $< 0,4$) sont ceux à la frontière des différentes classes (en violet sur la Figure 3-16 (B)). Il est à noter que ce sont les signaux de la classe rouge qui se « ressemblent » le moins entre eux (Cluster 1 Figure 3-16 (A)).



A. Valeur de silhouette pour chaque signal de chaque classe



B. Classification des différents signaux dans le repères ACP: en rouge, bleu et vert les signaux classés avec une valeur de silhouette $> 0,4$ et en violet les signaux avec une valeur de silhouette $< 0,4$

Figure 3-16 Valeur de silhouette pour les différents signaux, et représentation dans le plan composante principale 1/composante principale 2 des signaux (violet) qui ont une valeur de silhouette inférieure à 0,4

La détermination de la signature acoustique des différentes classes n'est que la première étape. L'intérêt de la classification réside dans le fait de pouvoir rapprocher un phénomène physique à chaque classe identifiée. C'est ce que nous allons essayer de réaliser dans le paragraphe suivant.

III Labellisation des classes d'émission acoustique

1. Protocole d'essais

L'étude de la classification ne s'est faite jusqu'ici que d'un point de vue mathématique. Il est intéressant maintenant d'essayer d'identifier ces signatures en les rapprochant des phénomènes physiques liés à la corrosion du composite. On a pu voir dans l'analyse physico-chimique, que la corrosion des composites se manifestait par l'apparition de fissures et de ruptures de fibres, ou de décollements résine/fibres. Ces différentes conséquences de la corrosion sont relativement différentes. Ainsi une rupture de fibre est un phénomène qui fait suite à la dégradation de la fibre de verre. Le signal acoustique qui en résulte sera très énergétique. La fissuration partielle d'une fibre n'impacte qu'une partie réduite de la fibre. On

s'attend donc à un type de signal moins important en termes d'amplitude et d'énergie. Enfin le décollement résine/fibre est un défaut dont le mécanisme d'apparition est différent des deux autres défauts. Une signature acoustique différente est attendue. Ces trois types de défaillances permettent de s'attendre à trois types de signatures acoustiques différentes. Pour étayer ce propos, nous pouvons citer les travaux de XL. Gong [89], qui montrent que chaque type d'endommagement dans les matériaux composite possède une distribution d'amplitude différentes.

La cinétique d'apparition et le nombre de signaux de chaque classe étant différents, on utilise la chronologie de l'émission acoustique afin de lier l'analyse statistique des signaux aux phénomènes physico-chimiques émissifs.

Des essais réalisés avec différents temps d'exposition permettent – par comparaison des analyses physico-chimiques et des paramètres de l'émission acoustique – de lier cette émission à l'apparition de défauts de structures dans le matériau.

Afin de localiser l'attaque, une protection de la surface a été faite par métallisation à l'or (épaisseur de 100 μm). En effet, la métallisation à l'or permet de protéger l'échantillon de l'attaque par l'acide. Une petite zone de 2 cm de diamètre n'est pas métallisée. C'est cette zone non métallisée qui est attaquée (Figure 3-17). Deux essais ont été lancés en parallèle.

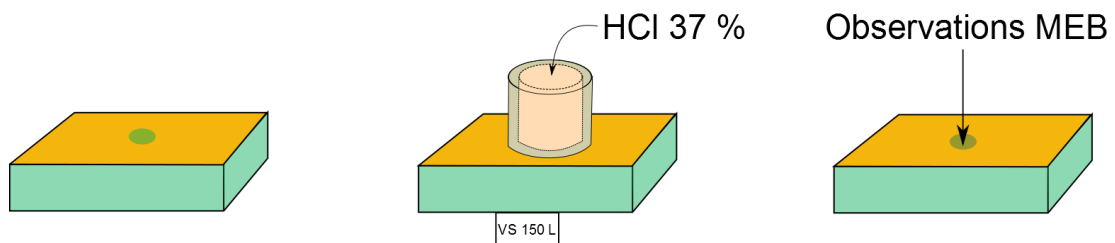


Figure 3-17 Protocole d'essai pour la labellisation des classes d'émission acoustique

Réduire la zone d'attaque permet de pouvoir observer une proportion plus importante de la zone sollicitée avant et après attaque. L'utilisation d'image MEB de haute qualité est utilisée. Celle-ci permettant de réaliser des images à faible grossissement (x50) avec une haute définition (Figure 3-16 (A)). Cela permet d'observer à la fois une zone plus importante par image mais également de voir les défauts (fissuration et rupture de fibre) en zoomant sur celle-ci (Figure 3-18 (B)). Pour des raisons pratiques, toute la surface attaquée de l'échantillon n'est pas observée. Cinq clichés de haute résolution sont pris par éprouvette, soit une surface totale de 5,65 mm^2 pour une surface attaquée d'environ 300 mm^2 .

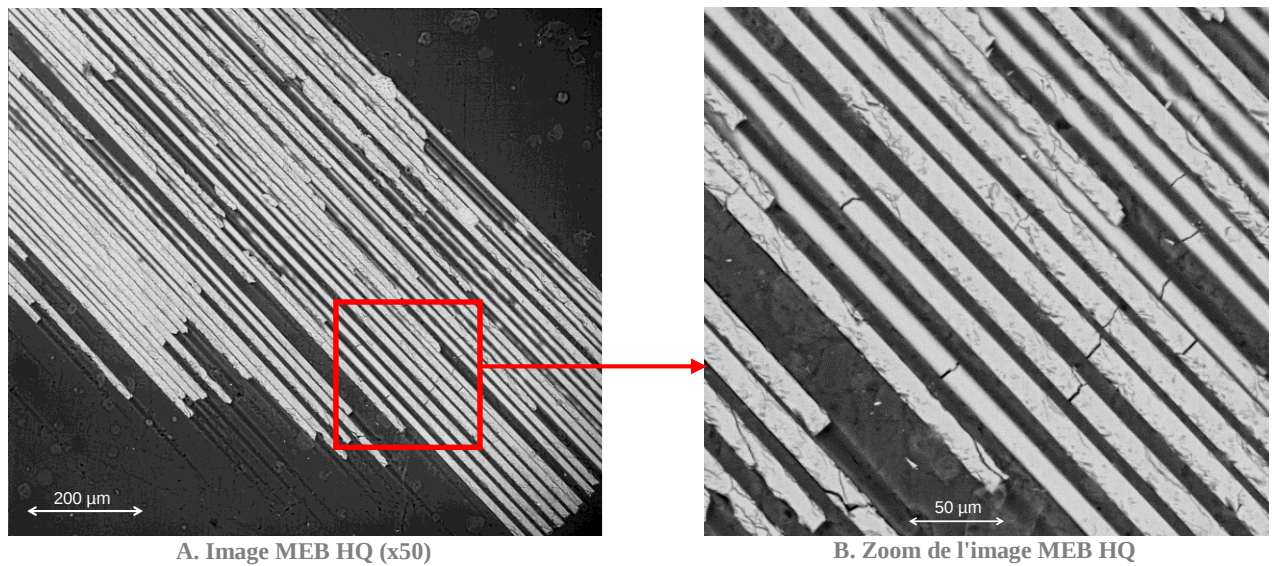


Figure 3-18 Image MEB de haute qualité (HQ) montrant les fissurations et les ruptures de fibres

L'analyse en émission acoustique a été faite comme pour les précédents essais. Après standardisation des données, l'ACP et l'algorithme des k-means sont utilisés. Afin d'obtenir une variance cumulée à 90%, les 5 premières composantes principales sont sélectionnées. A noter que l'algorithme est appliqué sur tous les signaux de l'essai.

2. Résultats

Sur les précédents essais, les défauts étaient observés au MEB après 7 jours d'exposition. Plusieurs temps d'arrêt, dont le premier à 3 jours (72h), sont mis en œuvre afin de voir si des défauts apparaissent plus tôt. Un temps d'exposition de seulement 2h est également réalisé, car beaucoup d'événements acoustiques apparaissent en début d'exposition. Les différents temps d'arrêt sont présentés dans le Tableau 3-1.

Temps d'exposition cumulé (h)	Temps d'exposition (h) de chaque essai
72	72
144	72
146	2
170	24
215	45
255	40

Tableau 3-1 Temps utilisés pour les essais de la labellisation

Le but de la manipulation est d'utiliser les observations MEB couplées à l'émission acoustique. L'émission acoustique de la totalité de chaque éprouvette est traitée à l'aide de l'algorithme des k-means dans le domaine ACP avec un nombre de classe de $k=3$ (Figure 3-19).

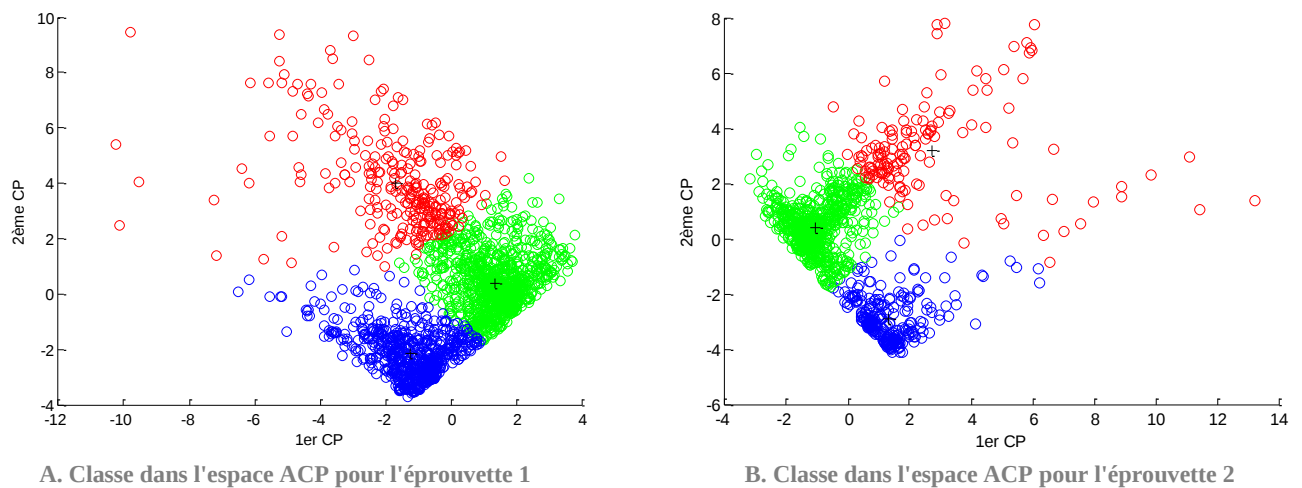


Figure 3-19 Résultats du classement par la méthode des k-means dans l'espace ACP pour les deux éprouvettes

Le cumul des événements en fonction du temps donne une information sur l'apparition des différentes classes. Comme nous nous attachons à vouloir lier un phénomène physique à chaque classe, comparer la quantité de défauts observée et la quantité de signaux enregistrée par classe permet de conforter nos conclusions. L'éprouvette 1 comporte plus de signaux que l'éprouvette 2 (Figure 3-20). Cela s'explique par le fait que l'éprouvette 1 a été polie plus profondément et donc qu'une plus grande proportion de fibres a été en contact avec le produit.

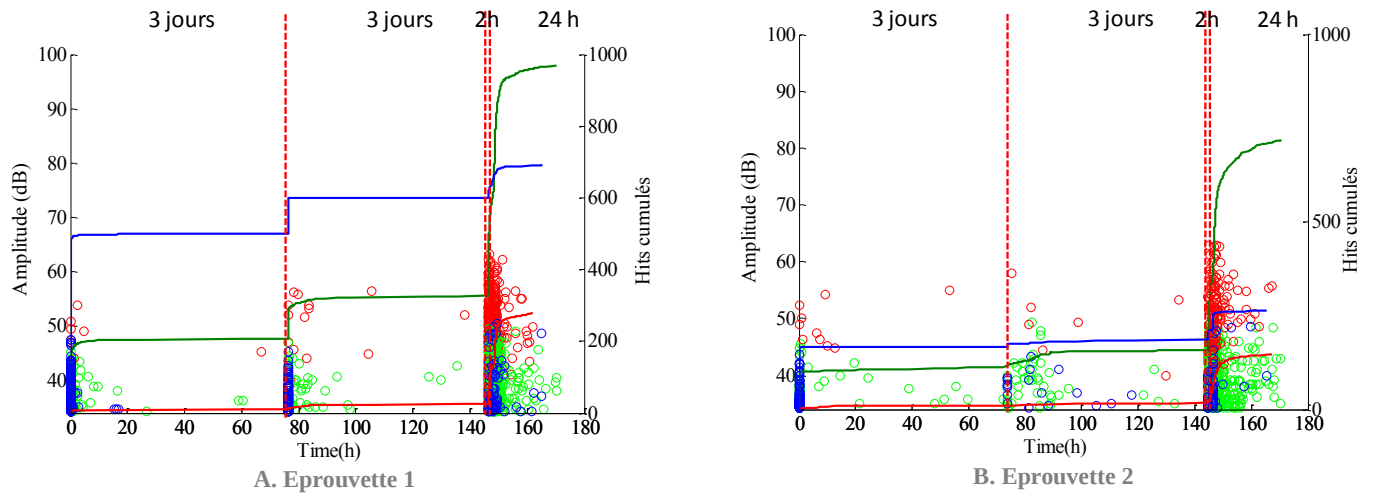


Figure 3-20 Nombre d'événements cumulés en fonction du temps pour les différentes classes

Il est intéressant de regarder en parallèle le cumul d'énergie pour les différentes classes (Figure 3-21). En effet les phénomènes très énergétiques, comme des ruptures devraient provoquer logiquement des signaux d'émission acoustiques avec une énergie importante. On remarque par exemple que la classe rouge qui comporte le moins de signaux a un cumul en énergie largement supérieur à celui des deux autres. Ainsi l'énergie globale de la classe rouge est deux fois plus élevée pour l'éprouvette 1 (Figure 3-21 (A)) que pour l'éprouvette 2 (Figure 3-21 (B)). Ceci n'est pas étonnant car deux fois plus de signaux sont enregistrés.

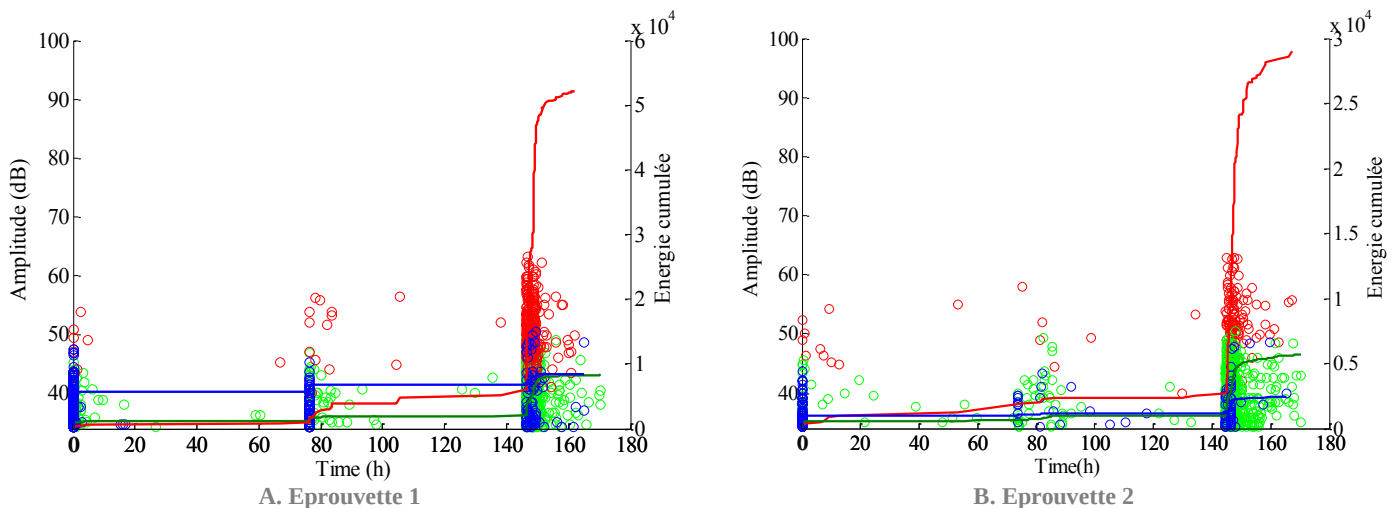


Figure 3-21 Cumul d'énergie pour les différentes classes en fonction du temps

1) Après 72 heures

Après 72h d'exposition, l'éprouvette 1 montre peu de défauts. Seules des fissures sont observées sur le bord de la zone non métallisée. (Figure 3-22).

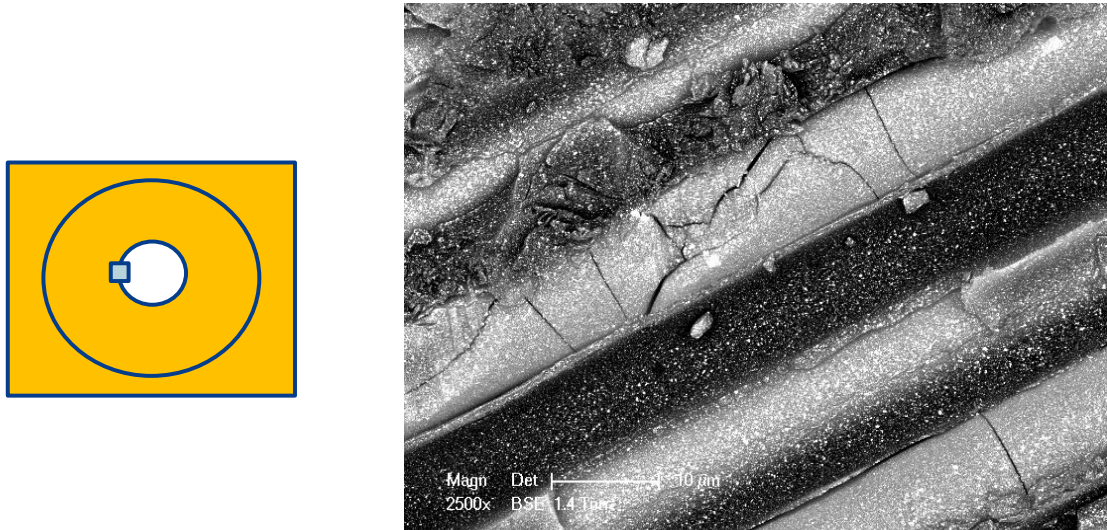


Figure 3-22 Fissures observées sur l'éprouvette 1 après 72h d'exposition

Aucun autre défaut n'a été observé sur le reste de l'échantillon.

L'échantillon n°2 montre la présence de ruptures dans une zone confinée (Figure 3-23 (B)) qui n'était pas présente avant l'exposition (Figure 3-23 (A)). Comme déjà expliqué, la désalcalinisation des fibres provoquent un affaiblissement mécanique de celles-ci. La présence de contraintes mécaniques internes peut être suffisante pour provoquer leur fissuration partielle ou leur rupture. La présence de contraintes internes à cet endroit de l'échantillon est peut-être plus importante qu'ailleurs et suffisante pour provoquer les ruptures de fibre.

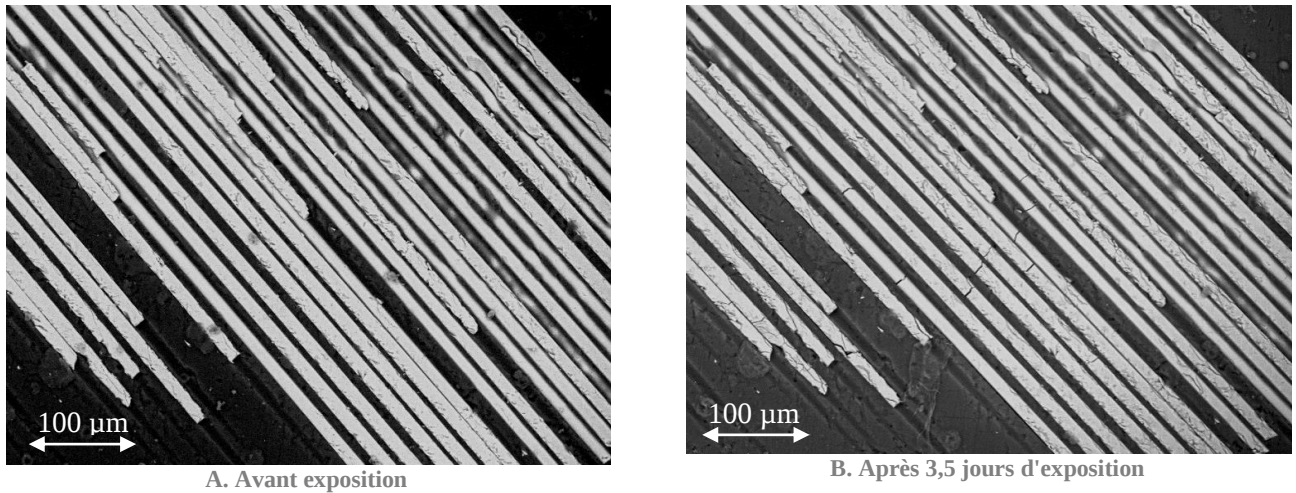


Figure 3-23 Images MEB à la surface de l'éprouvette 2 avant et après exposition

Du point de vue de l'émission acoustique, comme lors des premiers essais, l'éprouvette montre une activité importante au début de l'essai (Figure 3-24). Les 3 classes apparaissent dans des proportions différentes. Dans les deux cas les événements acoustiques de la classe bleue sont majoritaires et ceux de la classe rouge sont minoritaires.

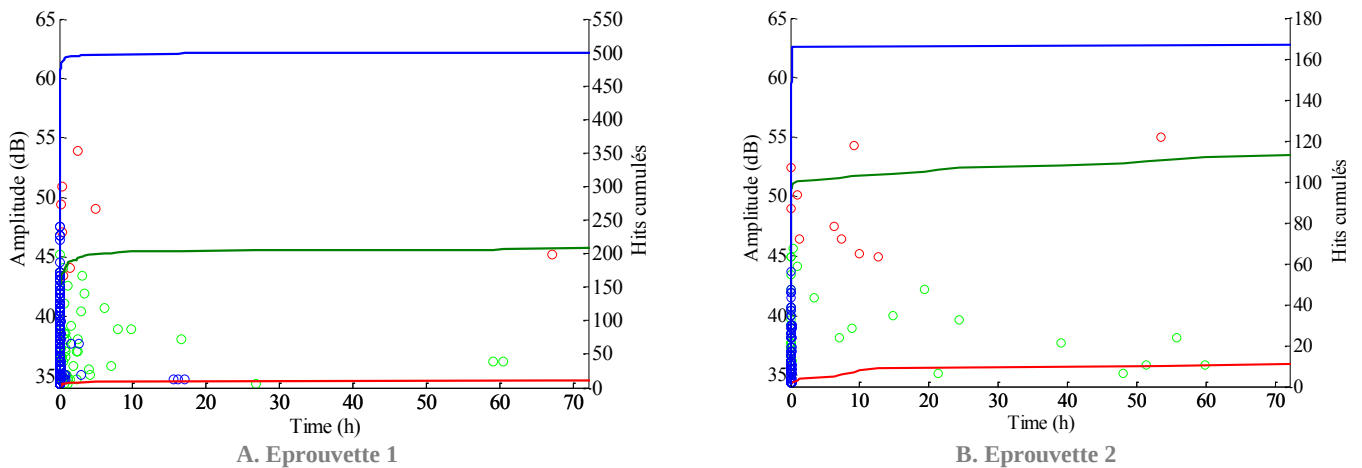


Figure 3-24 Nombre de signaux cumulés pour les différentes classes pour les deux éprouvettes au cours des 72 premières heures d'essais

Lorsque l'on trace le cumul d'énergie en fonction du temps pour les différentes classes (Figure 3-25), le comportement est différent pour les deux éprouvettes. Dans le cas de l'éprouvette 1, l'énergie cumulée la plus importante est portée par la classe bleue (basse fréquence) (Figure 3-25 (A)). Cela peut s'expliquer par le nombre de signaux (500 signaux à 12 eu de moyenne atteindront une énergie cumulée

de 6000 eu). En ce qui concerne l'éprouvette 2, c'est la classe rouge qui a l'énergie cumulée la plus importante (Figure 3-25 (B)).

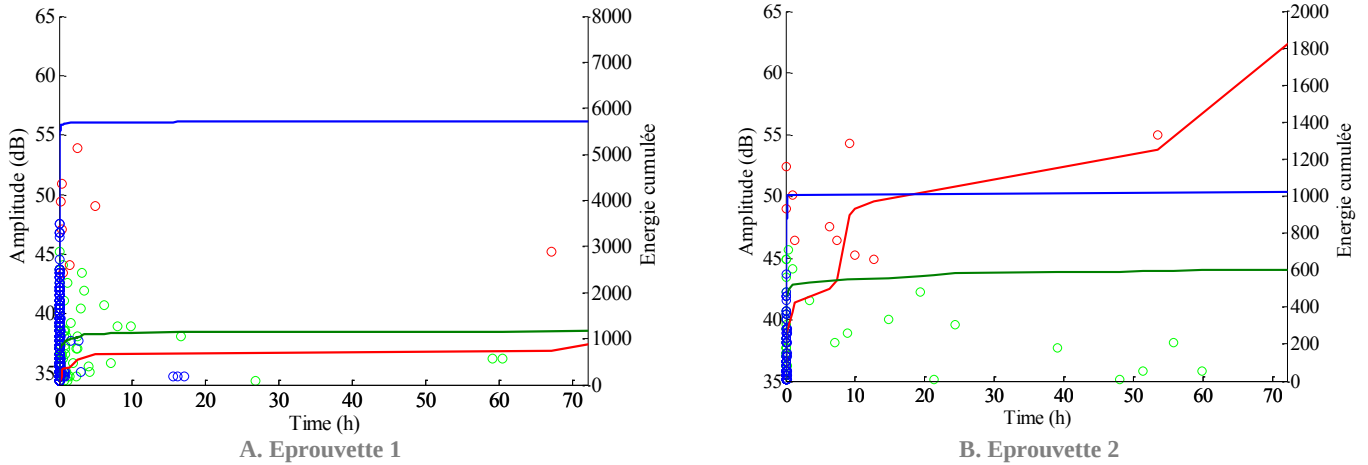


Figure 3-25 Energie cumulée en fonction du temps pour les différentes classes

La classe rouge est la classe dont les signaux ont une énergie moyenne relativement élevée (160-200 eu). Or on s'aperçoit que pour un nombre équivalent de signaux (11 pour l'éprouvette 1 et 11 pour l'éprouvette 2), le cumul en énergie est différent : 733 eu pour l'éprouvette 1 (Figure 3-25 (A)) et 1800 eu pour l'éprouvette 2 (Figure 3-25 (B)).

On a ainsi calculé les paramètres moyens des signaux de la classe rouge pour les deux éprouvettes que l'on a comparé aux paramètres moyens de la classe rouge de la totalité des signaux de l'essai (Figure 3-26). Lorsque l'on regarde l'énergie moyenne des signaux de la classe rouge de la première éprouvette (Figure 3-26 (A)), celle-ci est relativement basse par rapport à la moyenne des signaux de l'essai dans sa globalité. Ces signaux sont très certainement des faux positifs. En effet, le rattachement de ces signaux à la classe rouge s'est sans doute fait à cause de la durée et du temps de montée (Rise time) qui possèdent des valeurs moyennes élevées. En revanche, pour l'éprouvette 2, la moyenne des premiers signaux est bien représentative de la totalité de l'essai (Figure 3-26 (B)). On est en présence de « vrais » signaux de la classe rouge.

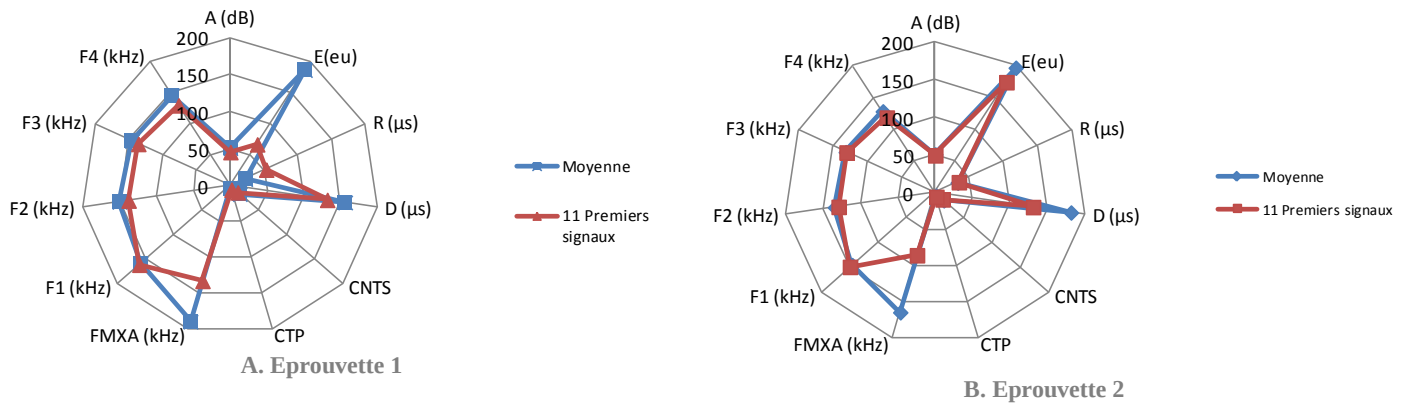
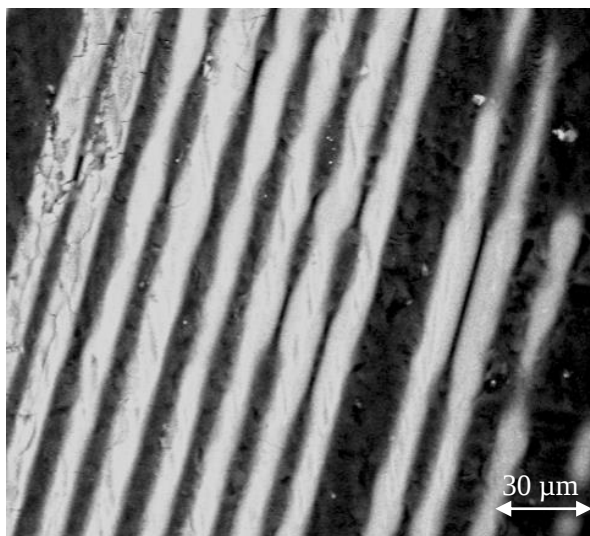


Figure 3-26 Caractéristiques moyennes des signaux de la classe rouge sur la totalité de l'essai et après 72h d'exposition à l'HCl 37 % pour l'éprouvette 1 et 2

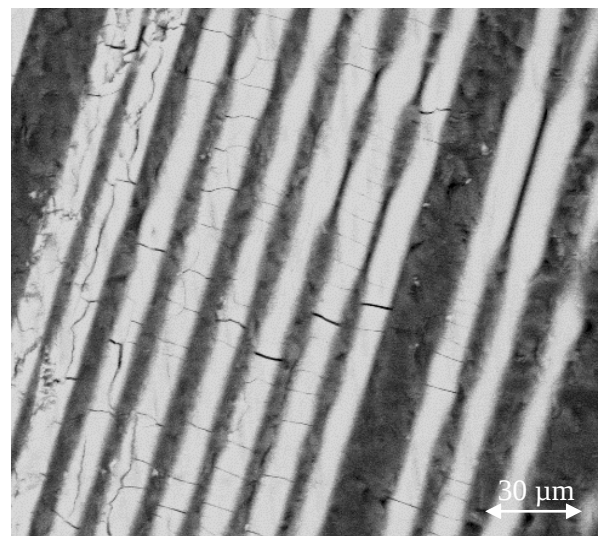
Ces premières observations nous permettent de penser que l'apparition des signaux de la classe rouge est associée à l'apparition de ruptures de fibres. La poursuite des essais permet de vérifier cette hypothèse.

2) Après 144 heures

Après 144 h d'exposition, Les observations MEB sur l'éprouvette 1 montrent un nombre important de fissures et de ruptures de fibres (Figure 3-27 (B)) qui n'étaient pas présentes après 72 h (Figure 3-27 (A)). Le renouvellement de la solution d'acide semble avoir relancé la réaction. La même observation est faite pour l'éprouvette 2 (Figure 3-28).



A. Après 72 h d'exposition



B. Après 144 h d'exposition

Figure 3-27 Images MEB de l'éprouvette n°1 après 72 h et 144 h d'exposition

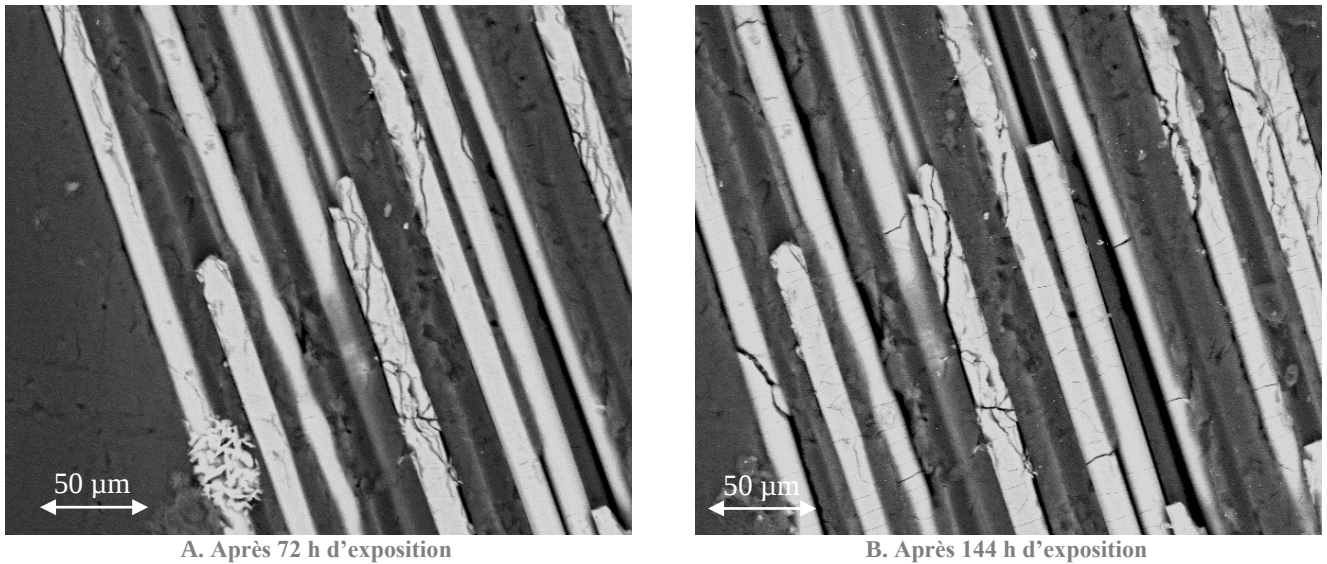


Figure 3-28 Images MEB de l'éprouvette n°2 après 72 h et 144 h d'exposition

Dans le cas de l'éprouvette 1, le cumul en énergie pour la classe rouge est révélateur. En effet, on observe que - alors que le nombre de signaux est quasi-équivalent que lors des premières 72 heures - le cumul en énergie est très différent : 4457 eu pour 15 signaux entre 72 h et 144h contre 733 eu pour 11 signaux après 72h de contact avec le produit (Figure 3-29 (A)). En ce qui concerne l'éprouvette 2, le comportement est le même durant les deux expositions (Figure 3-29 (B)).

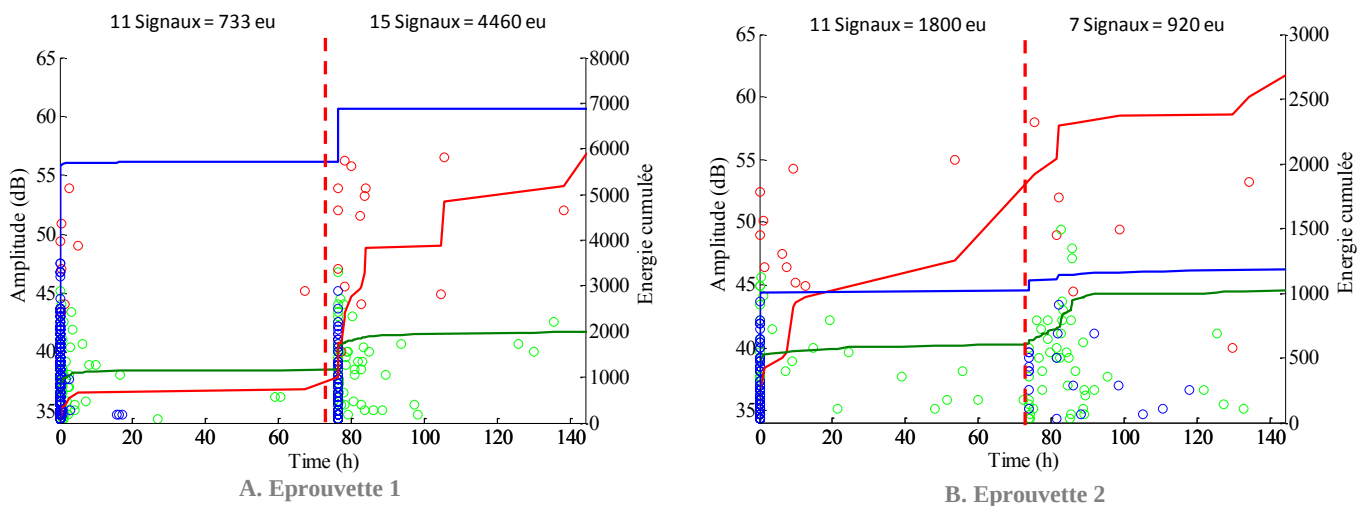


Figure 3-29 Energie cumulée pour l'éprouvette 1 et 2 en fonction du temps

De plus, l'énergie moyenne des 15 signaux enregistrés entre 72 h et 144 h pour l'éprouvette 1 ont des caractéristiques proches de la moyenne de l'ensemble des signaux de la classe rouge (Figure 3-30). On est cette fois-ci en présence de véritables signaux de la classe rouge.

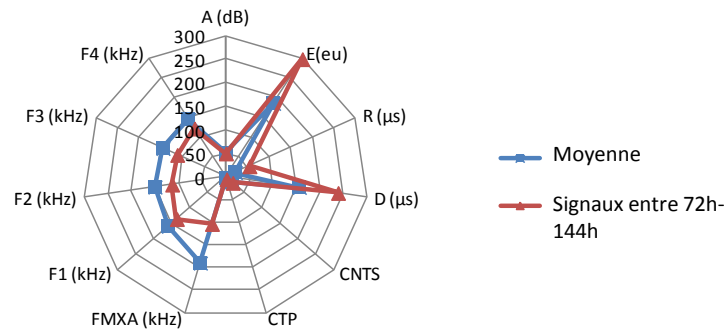


Figure 3-30 Caractéristiques des signaux de la classe rouge pour l'éprouvette 1 sur la totalité de l'essai et sur les 15 signaux enregistrés sur l'intervalle 72h-144h

Ces observations après 72 h et 144 h d'exposition semblent confirmer que l'apparition de la classe rouge, et plus particulièrement des signaux de fortes énergies, est corrélée avec l'apparition de ruptures de fibres. Il est à noter cependant qu'il n'y a pas de rapport direct entre le nombre de ruptures (plus nombreuses) et le nombre de signaux de la classe. Il est possible que plusieurs ruptures survenant simultanément provoquent un seul signal complexe. Par ailleurs, il ne faut pas oublier que l'observation est effectuée sur environ 2% de la surface exposée à l'acide.

Les deux autres classes, verte et bleue apparaissent en même temps et avec de nombreuses salves. Malgré une activité acoustique qui s'étale sur plusieurs heures pour la classe verte contrairement à la classe bleue (Figure 3-29), il est difficile de conclure ici sur l'appartenance de ces classes.

3) Après 213 heures

Après 213 h d'exposition, la couche métallisée n'a pas tenu son rôle de protection. En effet, on s'aperçoit que la métallisation s'est dégradée après les différentes expositions et rinçages. L'attaque s'est donc faite sur toute la surface de contact solution/éprouvette (Figure 3-31). Une labellisation des signaux durant cette immersion n'est donc pas possible et un recentrage de l'attaque est nécessaire.

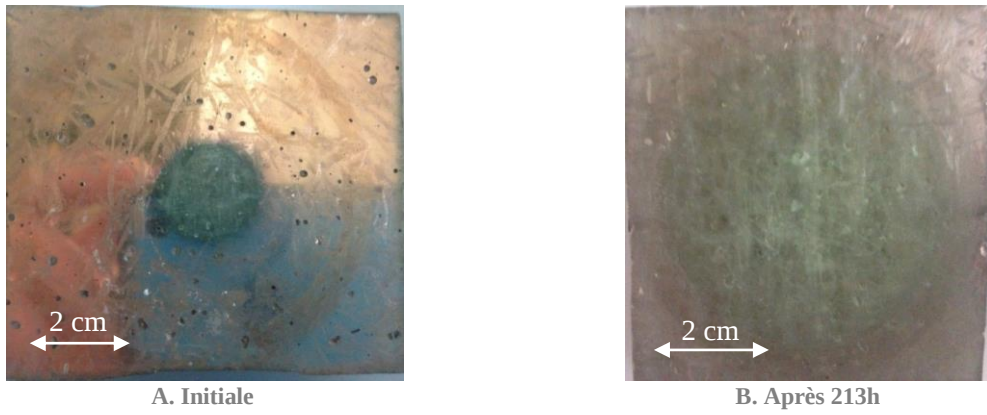


Figure 3-31 Images des éprouvettes métallisées initiales et après 213h d'exposition

4) Après 225 h

Afin de recentrer l'attaque, une cellule en téflon avec un diamètre de 2 cm a été réalisée. L'étude s'est poursuivie uniquement sur l'éprouvette 1. Les observations au MEB montrent principalement l'apparition de fissures au niveau des fibres (Figure 3-32).

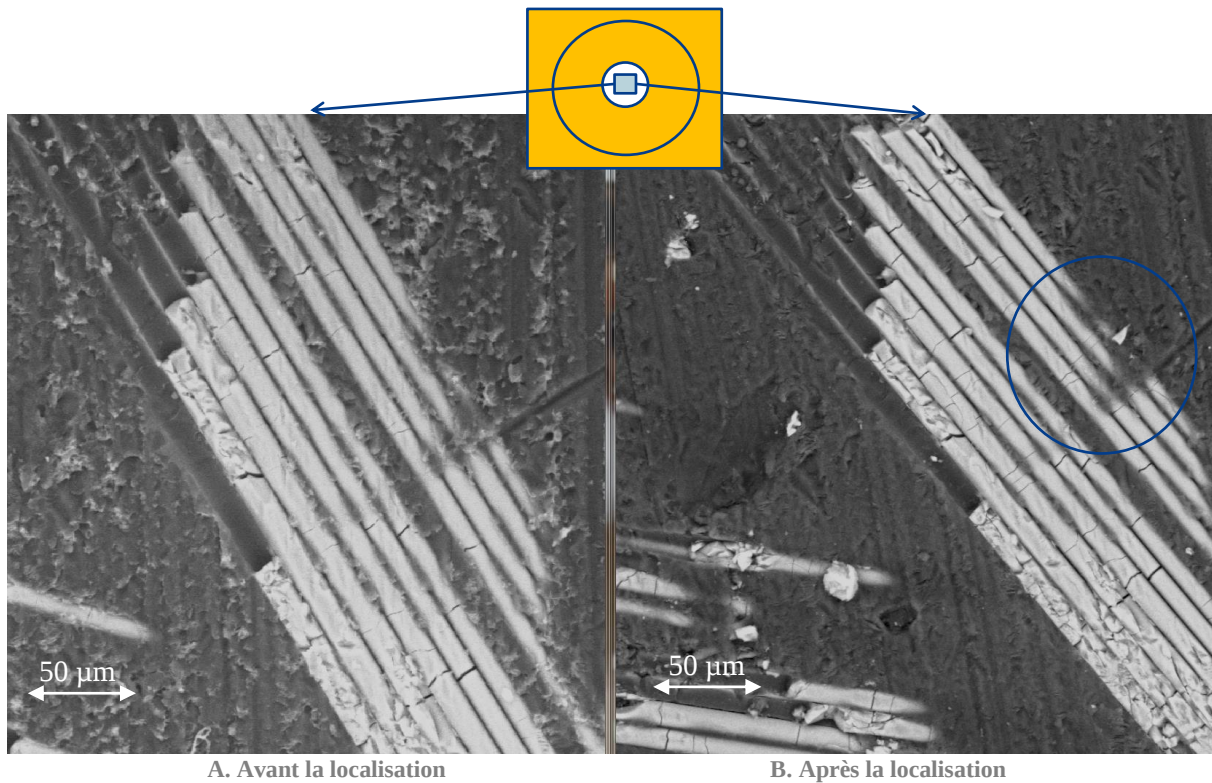


Figure 3-32 Observations au MEB de l'apparition de défauts avant et après localisation de l'attaque

Du point de vue de l'émission acoustique, on observe l'apparition importante de signaux de la classe verte (Figure 3-33) et très peu des autres classes. Cette classe est caractérisée par de faibles valeurs de paramètres de forme et par une fréquence maximale proche de la fréquence de résonance du capteur (150 kHz).

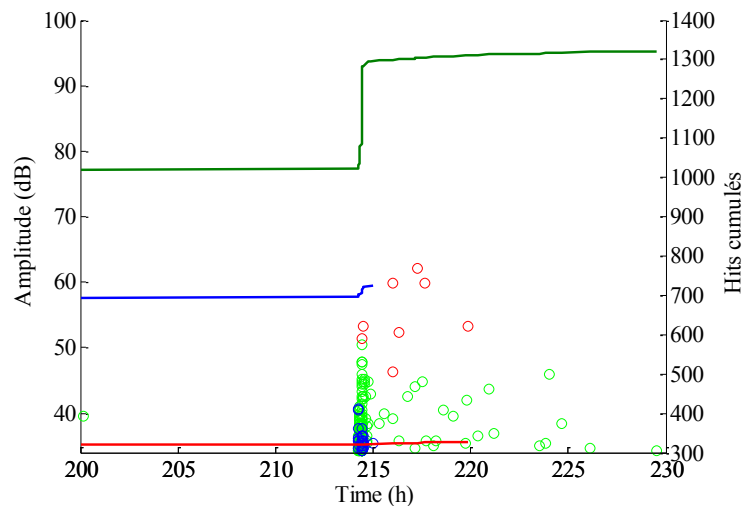


Figure 3-33 Nombre de hits cumulés en fonction du temps pour les différentes classes pour l'éprouvette 1

Au vu de ces résultats, l'apparition de la classe verte semble être associée à l'apparition de fissurations de fibres provoquées par l'attaque acide, mais sans rupture complète.

3. Labellisation

Les résultats croisés de l'analyse par observation au MEB et par émission acoustique ont permis de mettre en lumière une corrélation entre l'apparition de phénomènes physiques dans le matériau et l'apparition de signaux acoustiques caractéristiques.

La classe rouge, caractérisée par une énergie élevée, semble être associée à l'apparition de ruptures totales de fibres dans le matériau. Ceci paraît plutôt logique car la rupture de fibre est souvent identifiée comme un phénomène très énergétique [80]. Cependant, la distribution en énergie des signaux de la classe rouge identifiés est relativement étalée. Le même constat se fait sur la durée des signaux. Ces écarts types importants peuvent s'expliquer par le fait que la rupture d'une fibre ne se passe jamais exactement de la même manière. Le phénomène de désalcalinisation des fibres de verre provoque une fragilisation de celles-ci par un appauvrissement des différents éléments (Al, Ca, Fe, ...). L'apparition de contraintes dues à une différence de composition entre le cœur et l'extérieur vient s'ajouter aux contraintes internes dues à la fabrication du matériau (retrait de la résine, humidité...). Dans certains

cas, une fissuration progressive de la fibre entraîne sa rupture. Dans d'autres cas, si les contraintes globales sont suffisantes, la rupture de la fibre est directe. Ces différents cas peuvent expliquer les différences d'énergie. On observe dans certains cas un espace important entre les deux morceaux de fibres, de quelques microns (Figure 3-34). La rupture de fibres doit certainement entraîner une rupture de l'interface pouvant provoquer des fissures inter fibre comme observé au tomographe dans le chapitre 2.

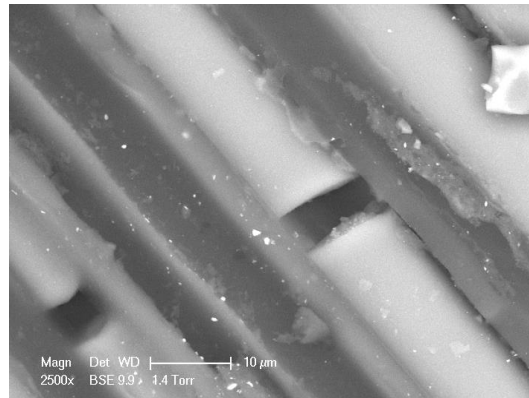
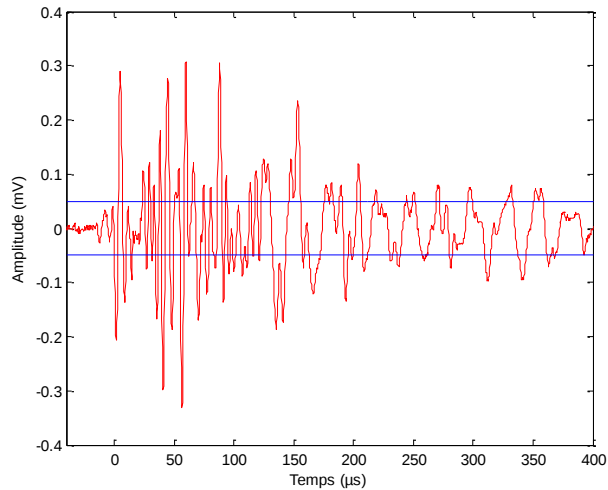


Figure 3-34 Image MEB montrant l'espace important qu'il peut y avoir lors d'une rupture de fibre

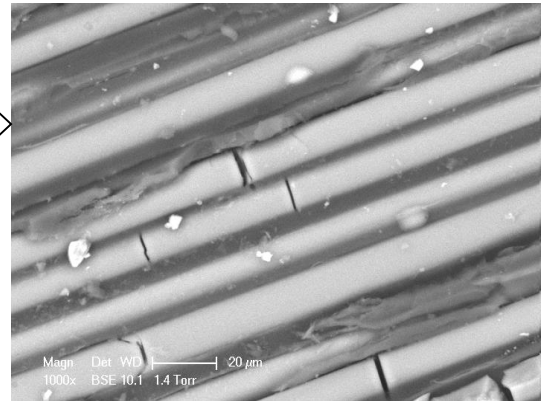
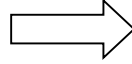
Les amplitudes enregistrées sont en revanche relativement faibles (40-60 dB), contrairement au 87-100 dB [68] généralement mesurées pour des ruptures de fibres. En effet le mécanisme de rupture de fibres dû à une action mécanique et chimique ne génère pas la même amplitude. L'explication faite sur les énergies peut également s'appliquer à l'Amplitude.

L'apparition des signaux de la classe verte semble être liée à la présence de fissuration de fibres dans le matériau. Ces signaux sont caractérisés par des paramètres de forme relativement bas avec des amplitudes et des durées faibles. Leur nombre important coïncide avec le nombre important des fissures observé en tenant compte de la surface étudiée. La petite taille de celle-ci ne nous permet pas de détecter une fissuration à chaque fois qu'un signal de la classe verte est enregistré.

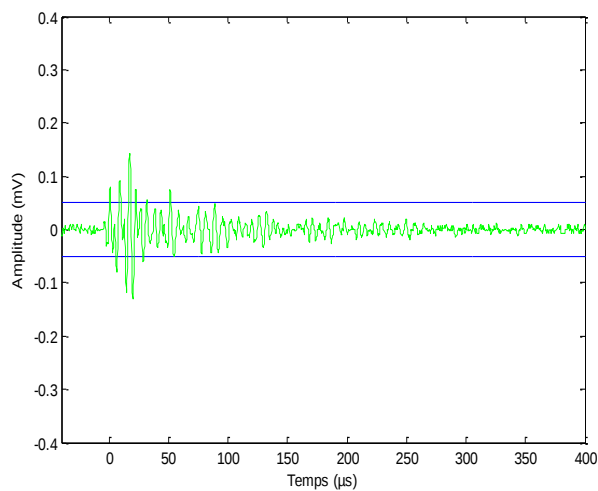
Les signaux de la classe rouge et verte peuvent alors être labellisés comme suit (Figure 3-35) :



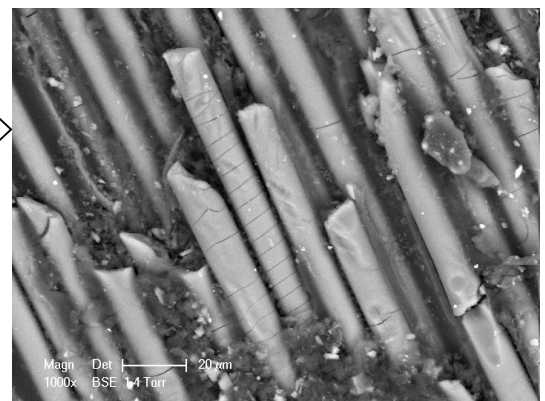
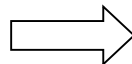
A. Forme d'onde caractéristique de la classe Rouge



B. Ruptures de fibres



C. Forme d'onde caractéristique de la classe Verte



D. Fissures de fibres

Figure 3-35 Formes d'ondes associées aux défauts apparus dans le matériau

La dernière classe (bleue), caractérisée par une basse fréquence n'a pas pu être labélisée pour l'instant. Les signaux de cette classe sont présents en grande proportion et arrivent généralement en même temps que la classe verte. Cependant, ils apparaissent généralement à la mise en contact du produit et disparaissent rapidement. De la même manière, les signaux de la classe verte ont une activité qui démarre à la mise en contact du produit, mais celle-ci apparaît tout au long du temps d'exposition (Figure 3-33). Deux défauts ayant déjà été identifiés, par déduction nous émettons donc l'hypothèse que la classe bleue est due à l'apparition des défauts liés au décollement fibre/matrice. Ce processus d'endommagement est fort complexe et peut résulter de plusieurs phénomènes. On peut imaginer que le contour des fibres se désalcalinise, ce qui conduit à détériorer l'ensimage qui sert à l'accrochage fibres-matrice. Les ruptures

de fibre, conséquences de l'altération de celle-ci peut également être à l'origine de la dégradation de l'interface.

Les classes ayant été labellisées, une bibliothèque de signaux est nécessaire pour pouvoir utiliser des algorithmes de classification supervisée.

IV Bibliothèque

1. Construction

Afin de pouvoir réaliser une classification supervisée (Knn, réseau de neurones,...), il est important de construire une bibliothèque. Une bibliothèque est une base de données regroupant les caractéristiques types de signaux labellisés. Ces signaux peuvent provenir de différents essais ou d'une classification non supervisée.

Dans notre cas, les signaux de la bibliothèque proviennent des différents essais réalisés : Essais 5, 6, 7, 8 et de l'éprouvette 1 qui a servi à la labellisation (3660 signaux).

La proportion des signaux de chaque classe doit être équivalente. Le nombre de signaux de la classe rouge étant minoritaire, elle est la classe discriminante. Deux approches sont appliquées : une approche pour laquelle tous les signaux sont utilisés, une autre avec l'utilisation de la fonction silhouette.

La première méthode nous permet d'avoir 409 signaux par classe et constitue la bibliothèque 1. En effet, en regroupant tous les essais, il y a 409 signaux de la classe rouge. Les 409 signaux pour les autres classes sont pris aléatoirement dans la totalité des signaux. On vérifie cependant que les signaux sélectionnés sont bien représentatifs de la classe par comparaison des caractéristiques.

La deuxième méthode consiste à utiliser la fonction silhouette. Celle-ci permet de quantifier pour chaque signal une valeur de similarité qui s'étend de -1 à 1. Lorsque la valeur de silhouette d'un signal est proche de 1, cela signifie que celui-ci est proche des signaux de sa classe. Si au contraire, la valeur de sa silhouette est de -1, cela veut dire que le signal a des caractéristiques plus proches des autres classes. Pour garder un nombre de signaux intéressant, on sélectionne les signaux dont la valeur de silhouette est positive (Figure 3-36). A noter que la plupart des signaux qui ont une silhouette négative sont des signaux de la classe rouge. La bibliothèque 2 est constituée de 240 signaux de chaque classe. A priori, la bibliothèque 2 doit contenir une plus grande proportion de signaux représentatifs de la classe qu'ils représentent.

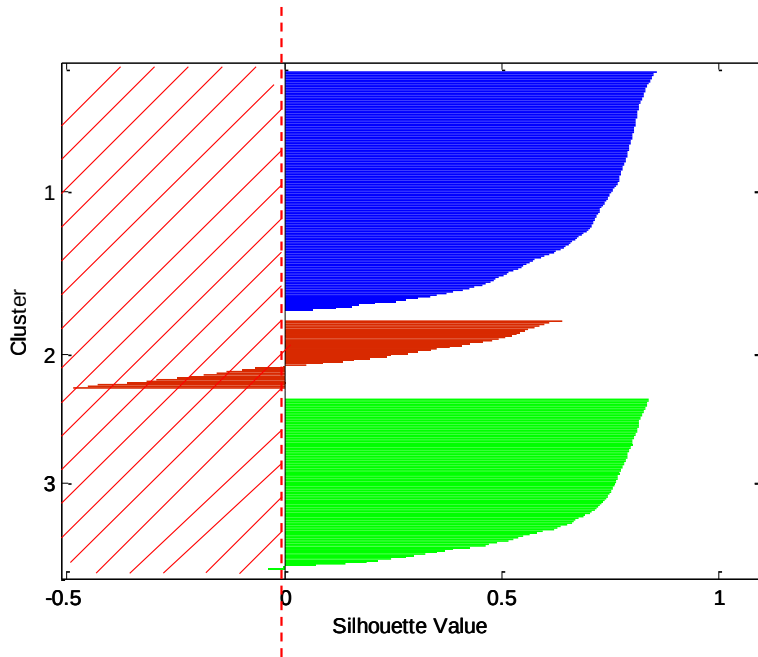


Figure 3-36 Valeur de silhouette pour les différents signaux

On peut voir dans la Figure 3-37 la représentation des signaux des différentes bibliothèques dans le domaine ACP. Les signaux qui ont été retirés de la bibliothèque 1 sont des signaux « frontières ». C'est-à-dire qu'ils sont à la limite entre deux classes.

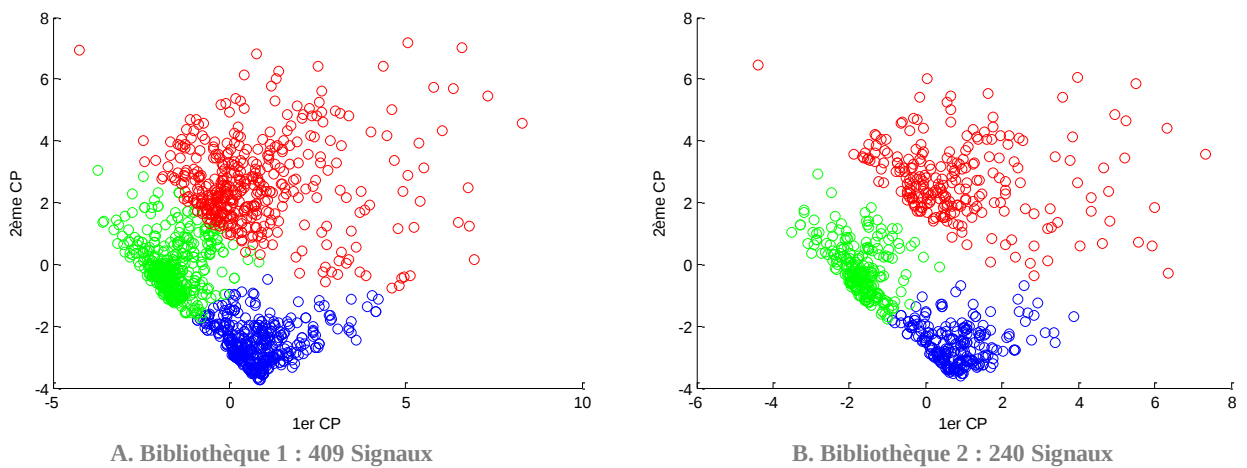


Figure 3-37 Représentation des signaux des différentes bibliothèques.

2. Validation de la bibliothèque

Afin de déterminer la fiabilité de la bibliothèque, une classification supervisée de type Knn est réalisée. La première étape est de déterminer par la méthode de validation croisée du « leave-one-out cross validation », le nombre de plus proches voisins K pour chaque bibliothèque. Le nombre de plus proches voisins pour la bibliothèque 1 est de 71 avec un taux d'erreur globale de 3,8% et celui de la bibliothèque 2 est de 20 avec une erreur de 0.7% (Figure 3-38). Ce résultat n'est pas étonnant car pour la bibliothèque 2 les signaux limites, c'est-à-dire ceux qui sont à la frontière entre deux classes, ont été supprimés.

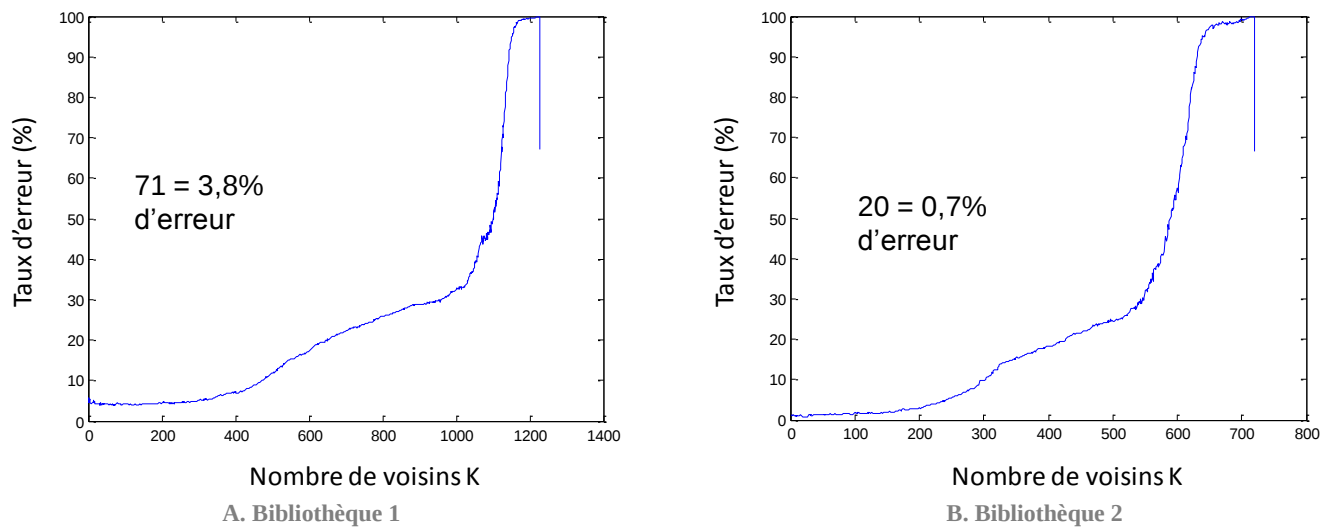


Figure 3-38 Résultat de la validation croisée "leave-one-out cross validation"

La validation de la bibliothèque se fait en deux temps. Dans un premier temps, on teste l'ensemble des signaux dont sont issus les bibliothèques (essais 5, 6, 7, 8 et l'éprouvette 1 soit 3660 signaux). La deuxième validation se fait avec les signaux enregistrés lors de l'expérience sur l'éprouvette 2. Afin d'évaluer l'erreur commise par l'algorithme, la classification de référence est celle obtenue par la méthode des k-means (Figure 3-39 (A)). Le résultat de la première validation est présenté dans la Figure 3-39 (B). On remarque notamment que ce sont les signaux de la frontière qui sont impactés par la classification.

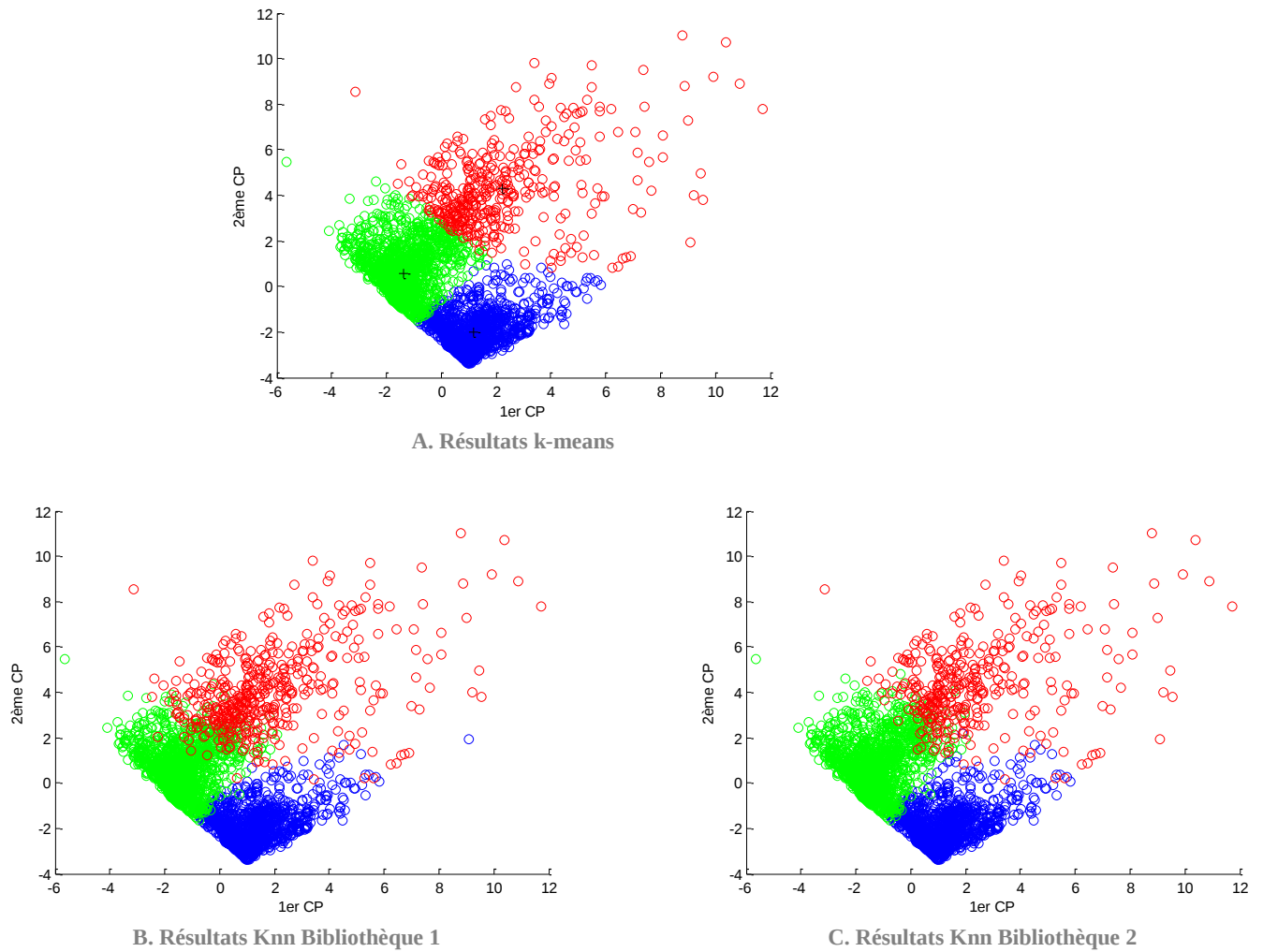


Figure 3-39 Comparaison des résultats de classification k-means et Knn avec l'utilisation des différentes bibliothèques dans le domaine ACP.

Si l'on s'intéresse au taux d'erreur globale, on pourrait penser que les deux bibliothèques sont équivalentes. Cependant, l'erreur relative à chaque classe est différente, notamment pour la classe rouge. En effet, le taux d'erreur de la classe rouge monte à 17% dans le cas de la bibliothèque 2 alors qu'elle n'est que de 5% pour la bibliothèque 1 (Tableau 3-2).

	Bibliothèque 1	Bibliothèque 2
Classe Bleue	1,4%	1,4%
Classe Verte	3,5%	1,8%
Classe Rouge	4,9%	16,9%
Taux d'erreur globale	3,4%	3,6%

Tableau 3-2 Pourcentage d'erreur pour chaque classe avec l'utilisation des Knn.

Lorsqu'un nouveau jeu de données est utilisé (Eprouvette 2, 1129 signaux), le même constat est observé. Malgré un taux d'erreur global à peu près équivalent, l'erreur relative à la classe rouge est beaucoup plus élevée dans le cas de l'utilisation de la bibliothèque 2 (Tableau 3-3).

	Bibliothèque 1	Bibliothèque 2
Classe Bleue	2,3%	2,3%
Classe Verte	3,9%	1,4%
Classe Rouge	8,2%	25,9%
Taux d'erreur globale	4,1%	4,8%

Tableau 3-3 Pourcentage d'erreur pour chaque classe avec l'utilisation des Knn

Au vu des tests réalisés, il semble que l'utilisation d'une bibliothèque comprenant les 409 signaux de la classe rouge soit le plus pertinent. Comme il avait été souligné, la classe rouge est une classe possédant des paramètres avec un écart type élevé, notamment en ce qui concerne l'énergie. Cela n'est pas étonnant car une rupture de fibre due à une attaque chimique peut provoquer des ruptures diverses et plus complexes qu'une rupture mécanique sans adjonction de produit de corrosion.

La bibliothèque a également été utilisée pour l'algorithme de Random Forest sur l'éprouvette 2 avec la bibliothèque 1. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur qu'avec l'utilisation des Knn (Tableau 3-4).

	Knn	Random Forest
Classe Bleue	2,30%	3,30%
Classe Verte	3,90%	1,00%
Classe Rouge	8,20%	6,00%

Tableau 3-4 Pourcentage d'erreur pour chaque classe avec l'utilisation des Knn et de Random Forest sur les signaux de l'éprouvette 2 en utilisant la bibliothèque 1

La bibliothèque 1 est donc utilisée pour la suite.

La détermination de la signature acoustique des différentes classes a été obtenue. Cependant, celles-ci ne sont valables que lorsque le capteur est positionné derrière la zone de contact entre l'éprouvette du

composite et la solution corrosive. Il est important de savoir comment celle-ci évolue en fonction de la distance entre le capteur et la zone attaquée. Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

Ce qu'il faut retenir :

- Trois classes différentes de signaux d'émission acoustique ont été déterminées par l'utilisation des k-means et rapprochées à des phénomènes physiques:
 - Classe Rupture de fibre caractérisée par des paramètres d'énergie et de durée élevée
 - Classe Fissuration de fibre caractérisée par des paramètres de formes faibles et une fréquence équivalente à celle de résonance du capteur (150 kHz)
 - Classe Interface caractérisée par des paramètres de forme faibles et une fréquence maximale basse (50 kHz)
- Une bibliothèque de signaux a été mise au point et optimisée comprenant 409 signaux de chaque classe

V Etude de la propagation

La propagation des ondes acoustiques reste un problème majeur dans l'industrie, lorsqu'il s'agit de réaliser des contrôles par émission acoustique. La probabilité pour que le capteur de mesure se situe juste derrière la zone attaquée par la corrosion est faible notamment au vu des dimensions des équipements en composite dans l'industrie chimique. Le but des essais en laboratoire sur les éprouvettes rectangulaires et la plaque de grandes dimensions est d'évaluer la propagation des signaux liés à la corrosion et d'avoir une idée de la zone maximale possible de détection du problème de dégradation (rayon d'écoute). Jusqu'ici l'étude de l'émission acoustique due à la corrosion a été étudiée juste en dessous de la zone en contact avec l'acide. Il est intéressant de voir comment se propagent les signaux en fonction de la distance source/capteur. L'objectif est de détecter et d'analyser les signatures acoustiques liées à la corrosion des fibres de verre dans le SVR en fonction de la distance entre le capteur et la source. Ceci permettra d'analyser les paramètres influant sur la mise en œuvre opérationnelle sur structures industrielles (échelle 1). Deux types d'essais sont réalisés, des essais sur éprouvette et sur plaque de 1 m x 1m.

1. Protocoles d'essais

1) Propagation sur éprouvette

Le premier essai est réalisé sur le même type d'éprouvette que celles utilisées pour les essais de corrosion sous contrainte et de corrosion dans le chapitre 2. Un capteur est placé en dessous de la zone attaquée (Capteur 2), deux capteurs sont placés à une distance de $\pm 5,5$ cm (capteurs 1 et 3) et un capteur à 11 cm (capteur 4) (Figure 3-40). Des bains d'acides sont changés régulièrement (8 bains) afin d'attaquer la

zone souhaitée. En effet on a pu observer durant les essais de labellisation que les changements de bain semblaient réactiver l'activité acoustique. Les paramètres d'émission acoustique utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les essais de corrosion dans le Chapitre 2.

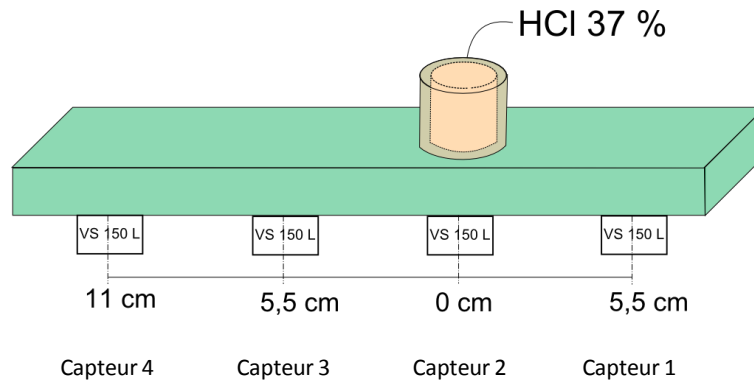


Figure 3-40 Etude de la propagation des signaux de corrosion sur une éprouvette

Afin de suivre l'évolution des signaux, les paramètres d'Amplitude et d'Energie sont observés. On regarde notamment l'évolution de ces paramètres en fonction de la distance. La détection des signaux sur les différents capteurs se fait grâce au temps d'enregistrement. Un signal est considéré identique lorsque le temps d'acquisition entre deux capteurs proches (capteurs 2/3 ; 2/1 ; 3/4) est inférieur à 0,0002 s ($< \text{Rearm Time}$). Si un signal est mesuré sur le capteur 2 (0 cm), on utilise ce critère afin de voir si celui-ci est mesuré par les autres capteurs. Si un temps supérieur est enregistré, cela signifie qu'il n'est pas mesuré par les capteurs.

La classification des signaux se fait avec l'aide de l'algorithme des KNN. La bibliothèque utilisée est celle créée lors de la détermination de la signature acoustique de la corrosion des composites. Les formes d'ondes sont également observées.

2) Propagation sur plaque

La seconde partie de l'essai consiste à étudier la propagation des signaux liés à la corrosion sur une plaque de composite SVR de grande taille (1 m x 1 m). La zone attaquée est plus grande que sur les éprouvettes avec une cellule d'attaque de diamètre 10 cm. Les capteurs sont situés à une distance de 15, 25, 45 et 65 cm (capteurs 1 à 5) de la zone attaquée. Des capteurs à 15 et 25 cm sont également placés à 45° (capteurs 6 et 7) et 90° (capteurs 8 et 9) afin de voir si l'orientation des fibres de verre joue un rôle ou non sur la propagation des signaux (Figure 3-41).

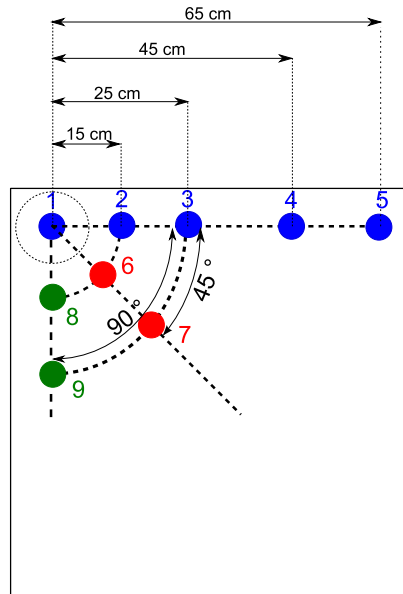


Figure 3-41 Etude de la propagation des signaux sur une plaque de composite SVR

L'analyse des signaux d'émission acoustique se fait comme pour le cas de l'éprouvette en regardant l'évolution des paramètres Amplitude et Energie en fonction de la distance des capteurs. Un critère temporel est utilisé pour détecter les signaux sur les différents capteurs. L'utilisation de l'algorithme des KNN permet de classer les différents signaux.

2. Résultats

1) Propagation sur éprouvette

Le premier essai réalisé sur une éprouvette identique à celle utilisée auparavant permet de voir comment se propagent les signaux dans le composite et l'impact de la distance de mesure sur les paramètres des formes d'onde. Dans le cas de nos travaux, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'évolution des paramètres Amplitude (dB) et Energie (eu). L'essai, comme expliqué précédemment, consiste à mettre un bain d'acide et de changer celui-ci plusieurs fois (Figure 3-42). Huit changements ont été réalisés.

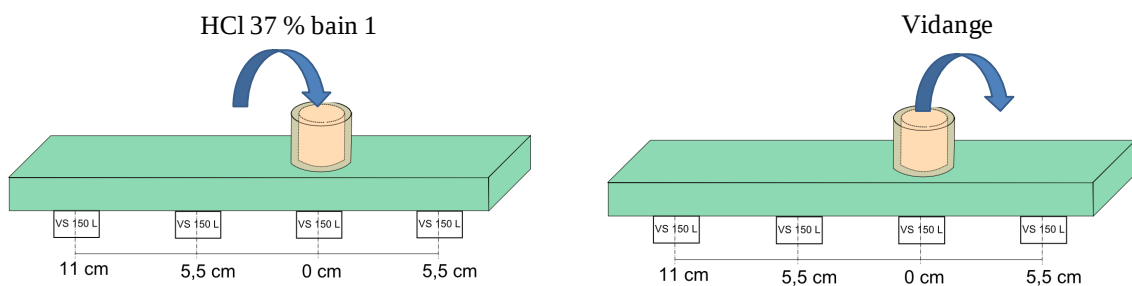


Figure 3-42 Schéma présentant le principe de l'essai de propagation

L'émission acoustique est enregistrée durant l'essai par plusieurs capteurs situés à différentes distances de la zone attaquée. Les signaux enregistrés juste en dessous de la cellule (capteur 2) sont représentés sur la Figure 3-43 (A) dans un graphique Amplitude/Energie. L'attribution des classes des différents signaux mesurés est réalisée par les K plus proches voisins (K) avec une bibliothèque construite et présentée dans le paragraphe IV.2 (Figure 3-43 (B)). Les signaux labélisés en classe fissuration (verte) et interface (bleue) sont les signaux qui possèdent les caractéristiques d'amplitude et d'énergie les plus faible. En revanche les signaux de rupture de fibres, sont les signaux générant les plus grandes énergies.

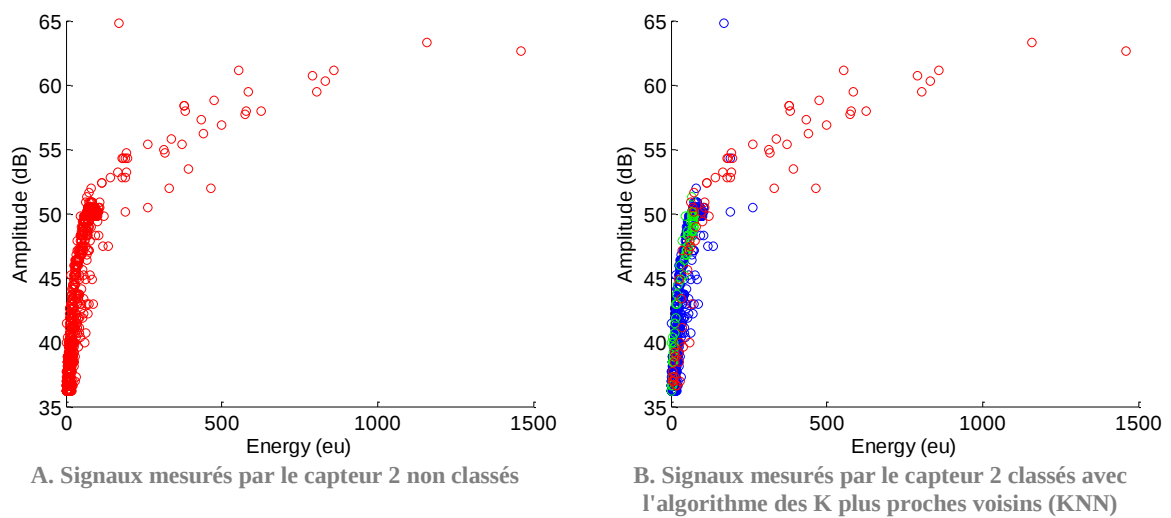


Figure 3-43 Graphique présentant l'Amplitude en fonction de l'Energie des signaux d'émission acoustique mesurés pendant l'essai de propagation classés et non-classés avec l'algorithme des K plus proches voisins

Les paramètres moyens des signaux enregistrés durant les essais de propagation sont semblables aux caractéristiques de ceux des essais de corrosion réalisés et présentés dans le paragraphe II. (Figure 3-44).

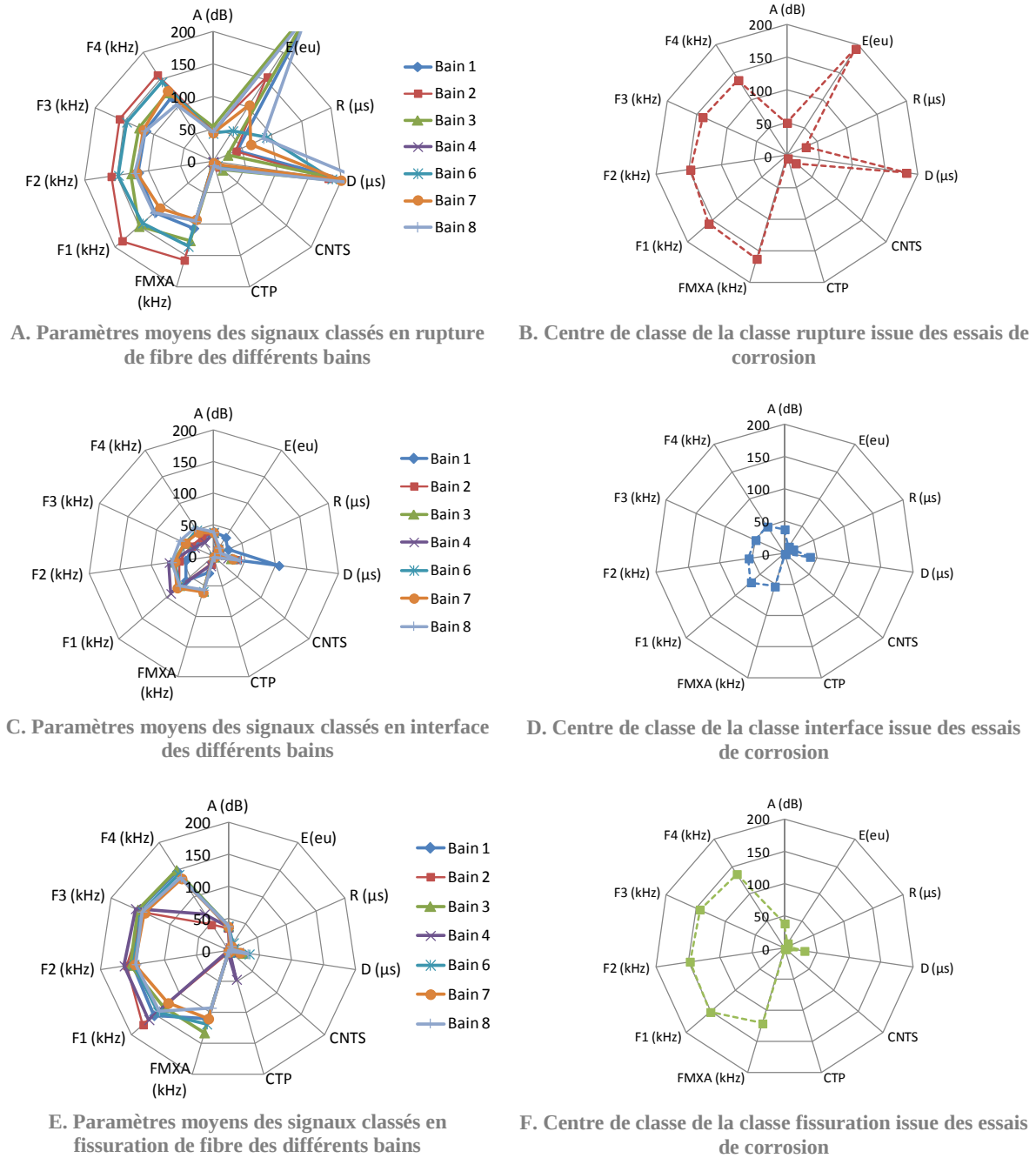
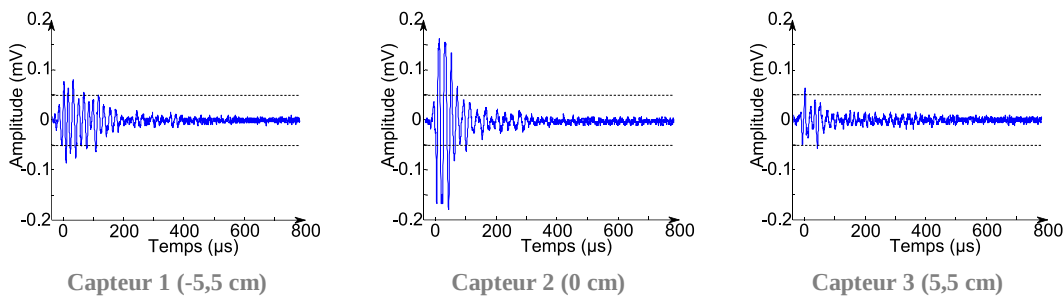


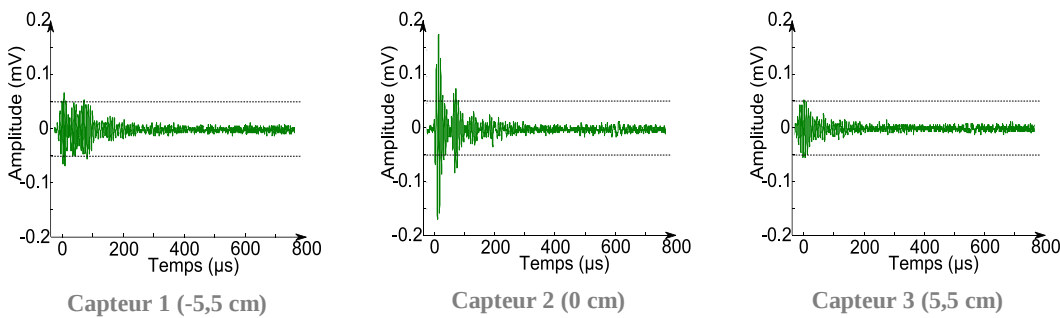
Figure 3-44 Centres de classe caractéristiques de chaque classe identifiée des changements de bain et des essais de corrosion simple

Lorsque l'on regarde l'évolution de la forme d'onde, celle-ci semble modifiée par la distance et son atténuation est évidente (Figure 3-45). En effet, si le capteur 2 (0 cm) enregistre l'ensemble de l'activité acoustique, ceux qui sont éloignés de la zone de corrosion se trouvent impactés par le phénomène d'atténuation des ondes acoustiques. Ceci pose évidemment le problème des événements de faible amplitude qui risquent de passer sous le seuil de détection fixé à 34 dB. On voit ainsi que dans le cas de

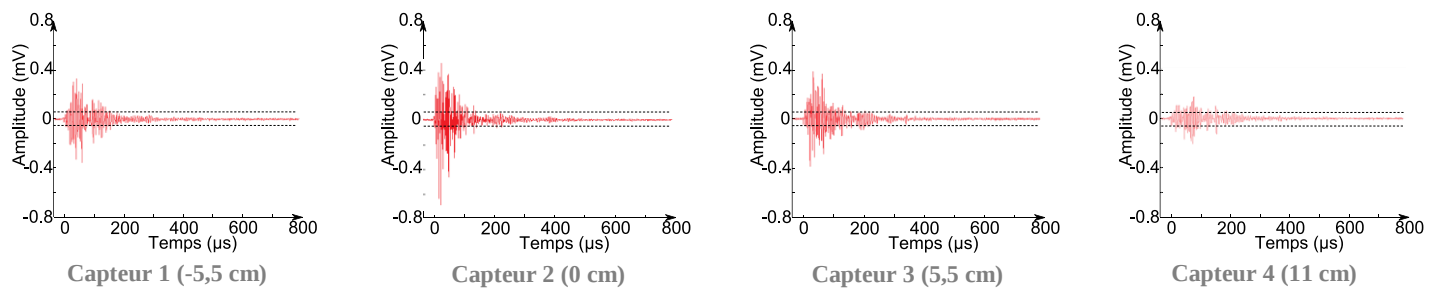
la classe interface (Figure 3-45 (A)), le signal enregistré sur le capteur 2 n'est plus détectable à 11 cm. Seuls les signaux de « haute » amplitude de la classe sont détectés sur le capteur 4 (11 cm). La même remarque est faite sur la classe fissuration (Figure 3-45 (B)). L'atténuation de l'amplitude des signaux et un seuil fixe vont également jouer sur l'évolution des autres paramètres comme la Durée ou le Nombre de coups. Les signaux de la classe rupture (Figure 3-45 (C)) sont moins impactés par la distance car ceux-ci sont beaucoup plus énergétiques que les signaux des autres classes. A noter que la fréquence semble être peu impactée par le phénomène d'atténuation.



A. Classe interface



B. Classe fissuration



C. Classe rupture

Figure 3-45 Evolution de la forme d'onde d'un même signal en fonction de la distance d'enregistrement pour les différentes classes

Comme expliqué précédemment, l'atténuation des amplitudes des signaux peut entraîner le fait que ceux-ci ne soient pas enregistrés par les capteurs situés à plus grande distance. Ainsi seuls les signaux de « haute » amplitude seront enregistrés jusqu'à 11 cm. On voit bien sur la Figure 3-46 que les signaux de la classe interface enregistrés par tous les capteurs sont ceux de « haute amplitude » (> 40 dB) (Figure 3-46 (B)). On voit également que le nombre de signaux enregistrés a considérablement diminué entre le capteur situé à 0 cm (1584 signaux) et à 11 cm (55 signaux).

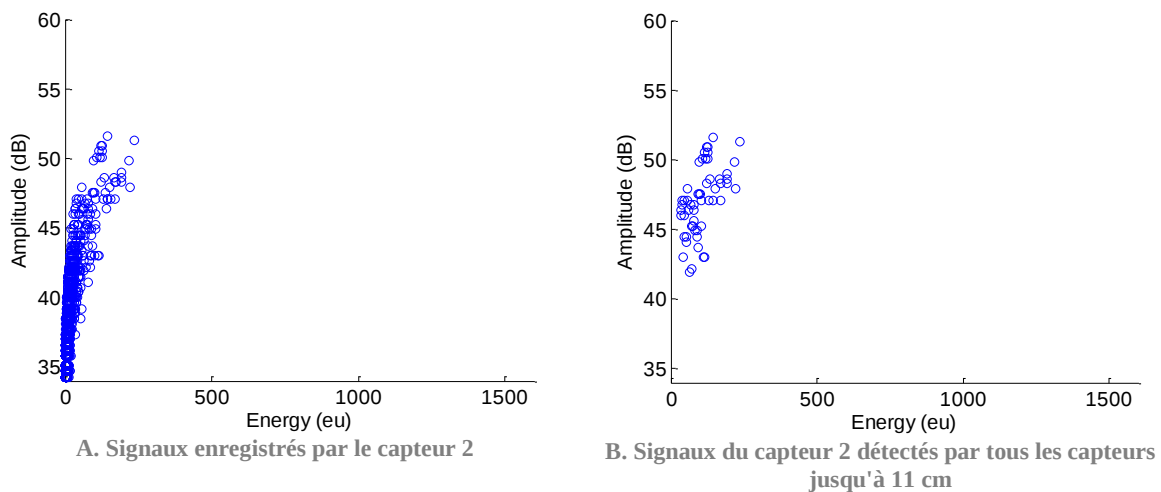


Figure 3-46 Graphique présentant les signaux de la classe interface dans un repère amplitude/énergie enregistrés par le capteur 2 et enregistrés par tous les capteurs

Les paramètres de la forme d'onde vont ainsi diminuer en fonction de la distance de mesure des différents capteurs. Sur la Figure 3-47 est illustrée l'évolution moyenne des paramètres amplitude et énergie en fonction de la distance. On remarque notamment que l'évolution est la même pour les différentes classes. De plus, les paramètres Amplitude et Energie diminuent de manière exponentielle. Ces graphiques montrent par ailleurs que les signaux de faible amplitude initiale peuvent passer rapidement en dessous du seuil de détection (34 dB) et donc ne plus être enregistrés par les capteurs (Figure 3-47 (A)).

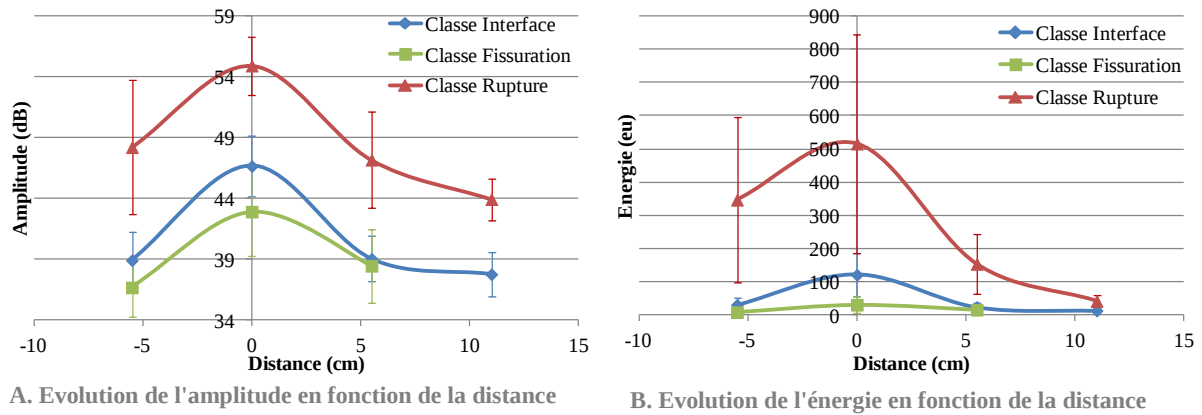


Figure 3-47 Graphiques présentant le comportement moyen de l'évolution des paramètres Amplitude (dB) et Energie (eu) en fonction de la distance

L'étude de la propagation des signaux sur une éprouvette rectangulaire nous donne une première connaissance sur l'évolution des signaux en fonction de la distance. Ainsi on voit déjà qu'à une distance de 11 cm de la source, seulement 10 % des signaux de la classe rupture (rouge), 3 % de ceux de la classe bleue et 1 % de ceux de la classe verte sont enregistrés. Il est à noter cependant que même à cette distance, la labellisation des classes est globalement correcte. Il est nécessaire de voir l'impact de la propagation sur des dimensions supérieures.

2) Essai de propagation sur plaque

L'étude de la propagation des signaux sur une plaque nous permet d'évaluer la zone d'étude possible de la corrosion des composites SVR. Le passage à une dimension supérieure (plaque de 1 m x 1 m) permet de voir l'effet des distances de propagation en fonction de l'orientation des fibres. L'utilisation d'une cellule de taille plus importante ($\varnothing = 10$ cm) permet d'attaquer une zone plus grande et donc de fournir potentiellement plus de signaux à traiter. L'essai a duré 6 jours avec un changement de bain toutes les 24h. On peut voir sur la Figure 3-48 que le nombre de signaux enregistrés décroît très rapidement à une distance de 15 cm. Ainsi on passe de 1200 signaux sur le capteur 1 (0 cm) à environ 80 signaux aux capteurs 2, 6 et 8 (15 cm). A 25 cm, on ne mesure plus qu'une vingtaine de signaux sur les différents capteurs.

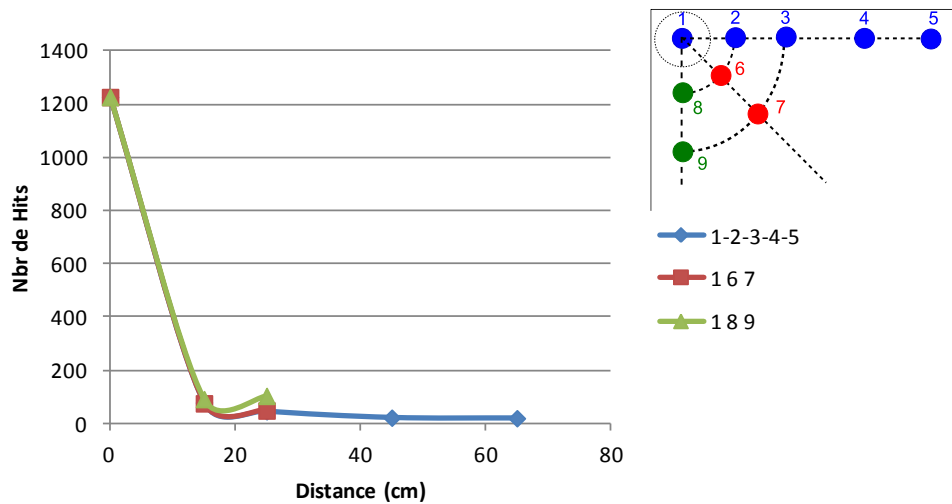


Figure 3-48 Graphique présentant le nombre de hits enregistrés par les capteurs en fonction de la distance et de l'orientation

Les signaux acoustiques sont traités comme dans le cas des éprouvettes par l'algorithme de classification supervisée des K plus proches voisins. On a par ailleurs vérifié que les moyennes des signaux de chaque bain sont représentatives des moyennes identifiées lors de la détermination de la signature acoustique des trois classes déterminées par les essais de corrosion.

Les observations de la zone attaquée avant et après l'essai montrent bien les caractéristiques visuelles de la corrosion des composites, c'est-à-dire un certain jaunissement de la résine dû à la formation complexe entre les ions chlorure Cl^- et les cations Fe^{3+} (formation de FeCl_3) et un blanchissement des fibres de verre (Figure 3-49 (B)).



Figure 3-49 Images de la zone attaquée avant et après attaque

L'évolution des signaux va être traitée en deux temps. On peut voir en effet une baisse notable du nombre total de signaux à 15 cm et 25 cm. On étudie donc dans un premier temps comment évoluent les signaux détectés à 15 cm afin de les comparer aux évolutions observées sur les éprouvettes qui ont les mêmes

dimensions (11 cm). Dans un second temps sont étudiés les signaux mesurés à la fois sur les capteurs à 0 cm, 15 cm et 25 cm.

A une distance de 15 cm

Dans cette première partie, nous regardons les signaux détectés à la fois à l'aide du capteur 1 (0 cm) et des capteurs 2, 6 et 8 (15 cm). A 15 cm, le nombre de signaux mesurés par les différents capteurs passe de 1200 à environ 80 signaux (Figure 3-50). Il est à noter que le nombre de signaux semble équivalent quelle que soit la direction des capteurs.

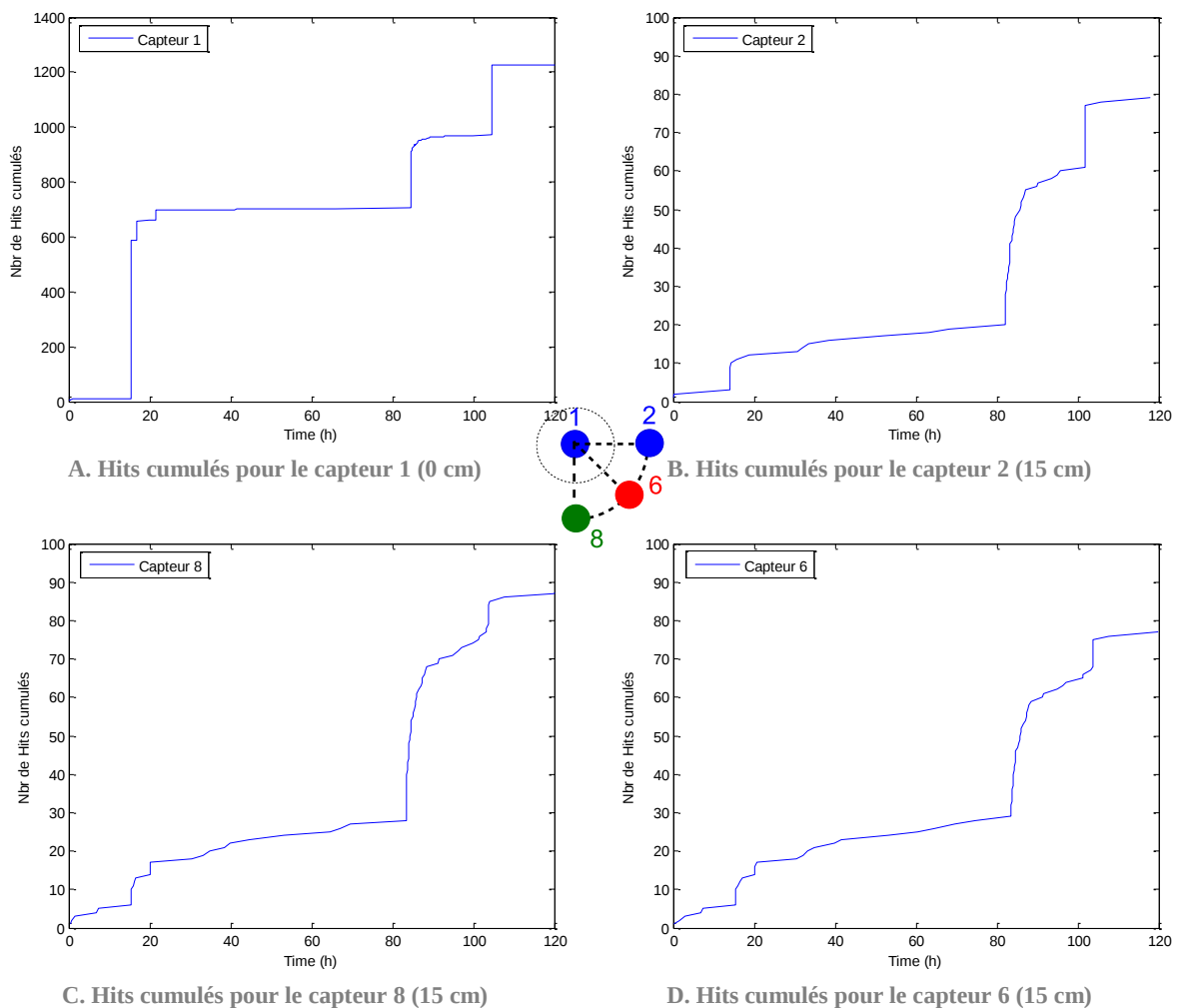


Figure 3-50 Nombre de Hits mesurés en fonction du temps pour les différents capteurs (1, 2, 6, 8)

A 15 cm, quelques signaux de la classe interface sont mesurés. On peut voir sur la Figure 3-51 (A) que la forme d'onde des différents signaux de la classe interface garde sa composante fréquentielle. Dans le cas du capteur 6, l'amplitude a diminué et passe quasiment en dessous du seuil de détection

De même pour les signaux de la classe rupture de fibres dont l'amplitude a fortement baissé (Figure 3-51 (B)).

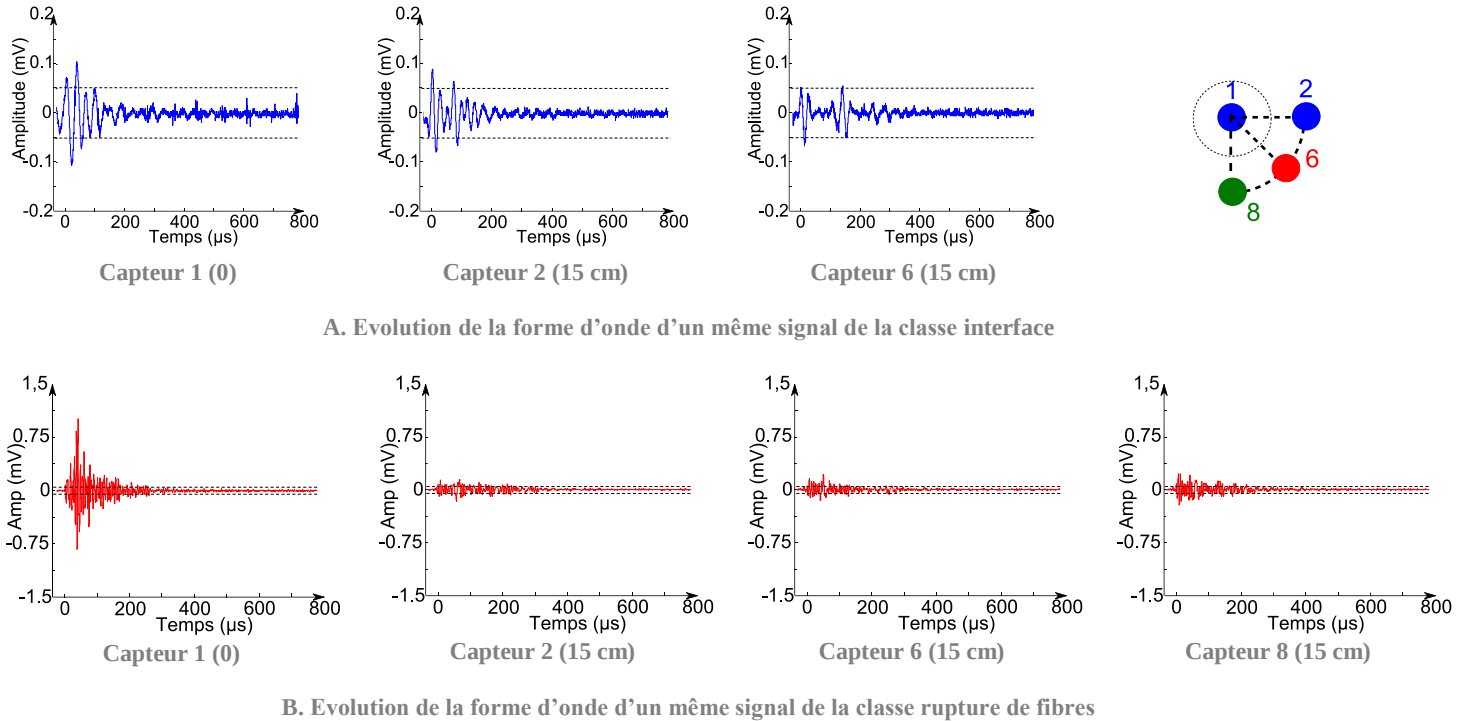
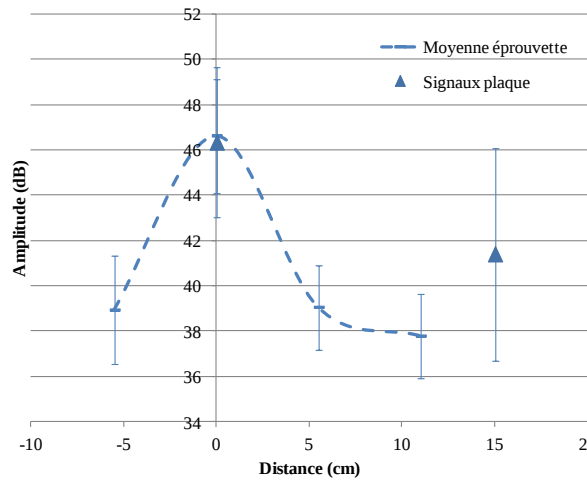
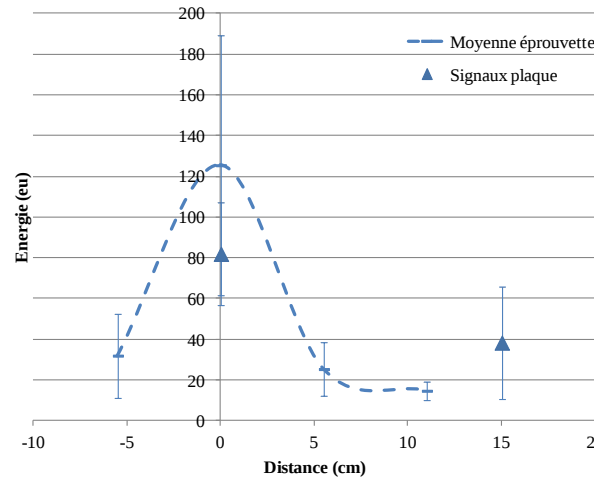


Figure 3-51 Evolution de la forme d'onde d'un signal des classes rupture et interface mesuré sur le capteur 1 (0cm) et les capteurs 2, 6 et 8 (15cm)

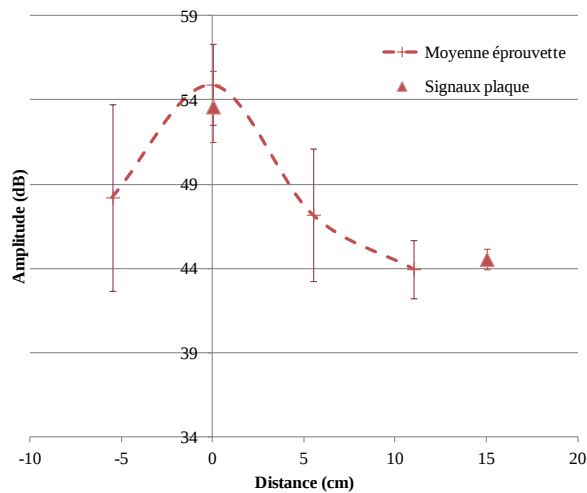
Lorsque l'on compare, sur les Figure 3-52 (A) et (B), l'évolution des paramètres des signaux de la classe interface émis par une éprouvette (courbe en pointillé) avec ceux émis par la plaque de grande dimension (Δ), une similitude de comportement est observée. A noter tout de même que la moyenne des signaux enregistrés à 15 cm sur la plaque est plus élevée que la moyenne des signaux enregistrés à 11 cm sur l'éprouvette (Figure 3-52 (A)). Cela peut s'expliquer par le fait que les signaux enregistrés à cette distance (15 cm) sont ceux qui se sont le moins atténués et donc gardent une amplitude et une énergie plus importante. Pour les signaux de la classe rupture, on retrouve le comportement moyen des essais réalisés sur l'éprouvette (Figure 3-52 (C) (D)). Alors que dans le cas des essais sur éprouvette, seulement 1% des signaux de la classe fissuration sont observés, dans le cas de la plaque, plus aucun signal n'est détecté.



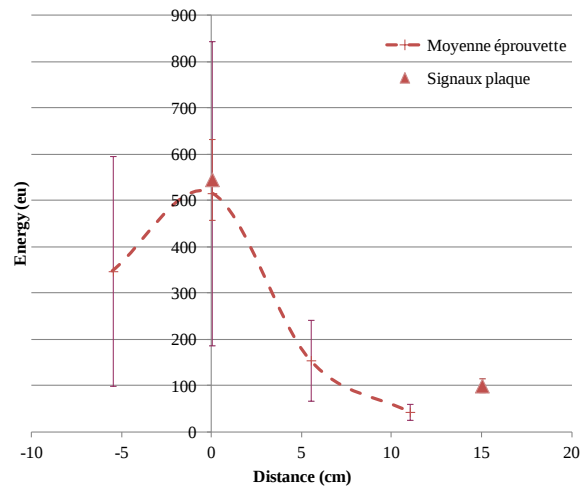
A. Evolution de l'amplitude en fonction de la distance du capteur pour les signaux de la classe interface



B. Evolution de l'énergie en fonction de la distance du capteur pour les signaux de la classe interface



C. Evolution de l'amplitude en fonction de la distance du capteur pour les signaux de la classe rupture



D. Evolution de l'énergie en fonction de la distance du capteur pour les signaux de la classe rupture

Figure 3-52 Graphiques présentant le comportement moyen de l'évolution des paramètres Amplitude (dB) et Energie (eu) en fonction de la distance pour les essais sur une éprouvette et sur la plaque

Il est à noter cependant que certains signaux initialement classés en rupture en dessous de la zone attaquée (Figure 3-53 (A) (C)) se retrouvent classés en fissuration à 15 cm (Figure 3-53 (B) (D)). Ceci est dû à l'atténuation des signaux. En effet l'atténuation des signaux a pour conséquence une baisse des paramètres et notamment ceux d'Amplitude, de Durée et d'Energie. Les algorithmes de classification utilisés, tels que l'algorithme des K plus proches voisins, se basent sur la comparaison de valeur de paramètres. Si avec l'atténuation le signal perd ses caractéristiques il va alors se retrouver classé différemment.

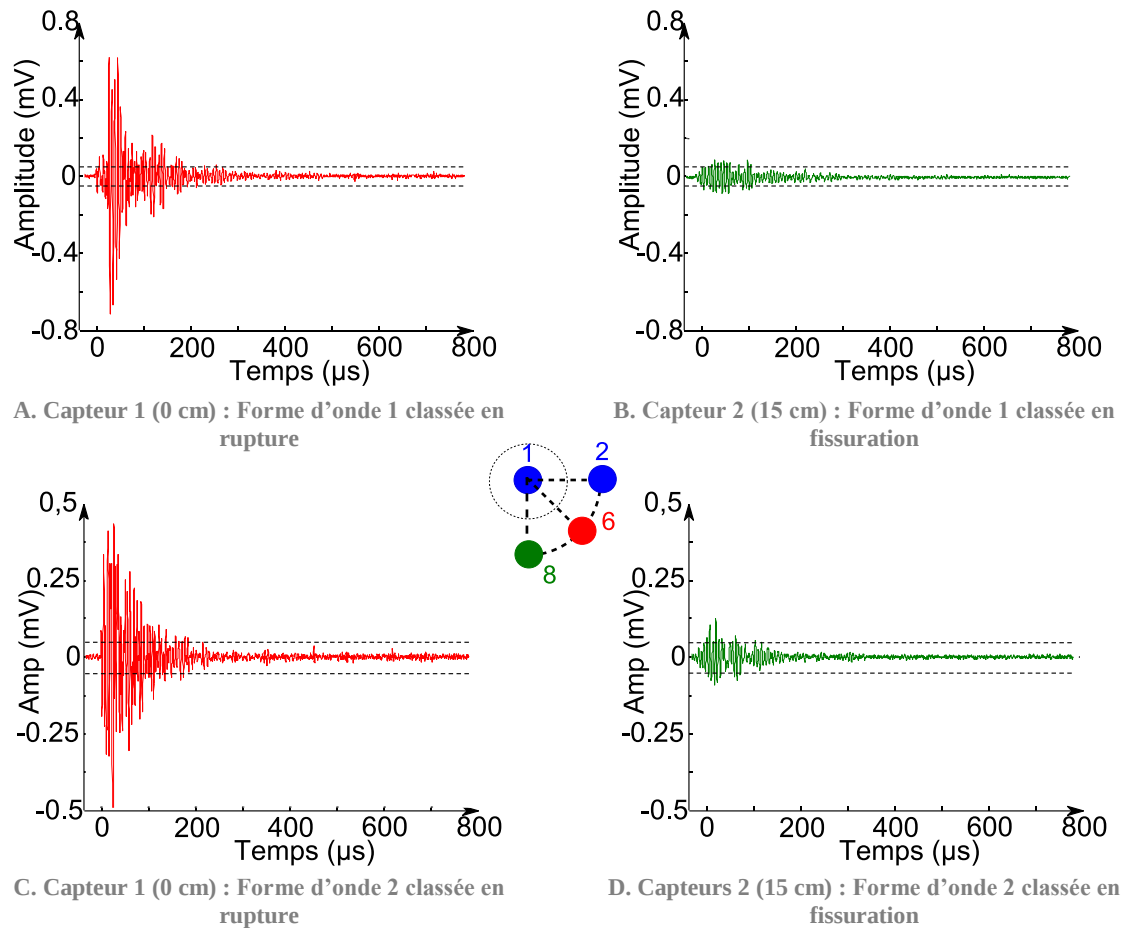


Figure 3-53 Forme d'onde de signaux de la classe rupture devenue classe fissuration mesurés sur le capteur 1 (0cm) et le capteur 2 (15 cm)

Lorsque l'on regarde l'évolution des paramètres amplitude et énergie en fonction de la distance, on remarque que les signaux qui ont « changé » de classe à 15 cm, c'est-à-dire qui sont passés de la classe rupture à la classe fissuration, ont subi une atténuation en amplitude et en énergie beaucoup plus importante que la moyenne (Figure 3-54). A noter que l'énergie de départ de ce type de signaux est également plus faible.

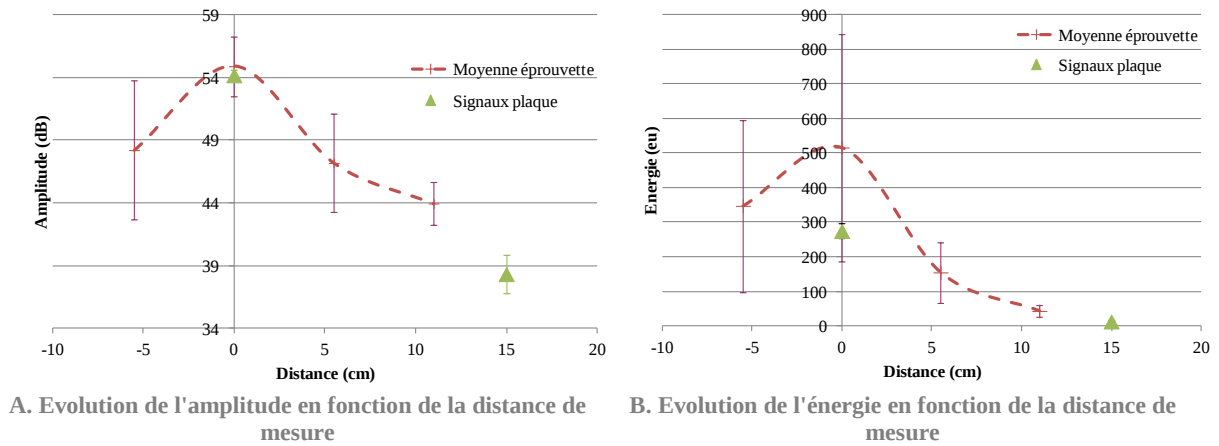
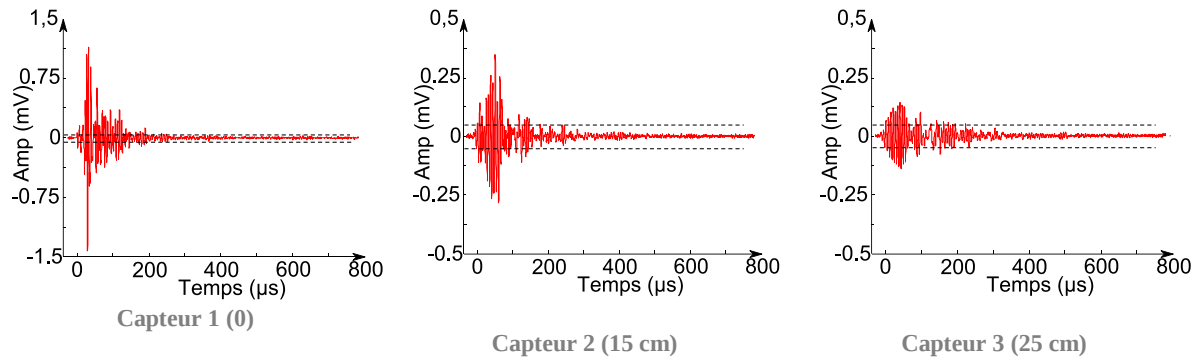


Figure 3-54 Graphiques présentant le comportement moyen de l'évolution des paramètres Amplitude (dB) et Energie (eu) en fonction de la distance pour les essais sur une éprouvette et sur la plaque

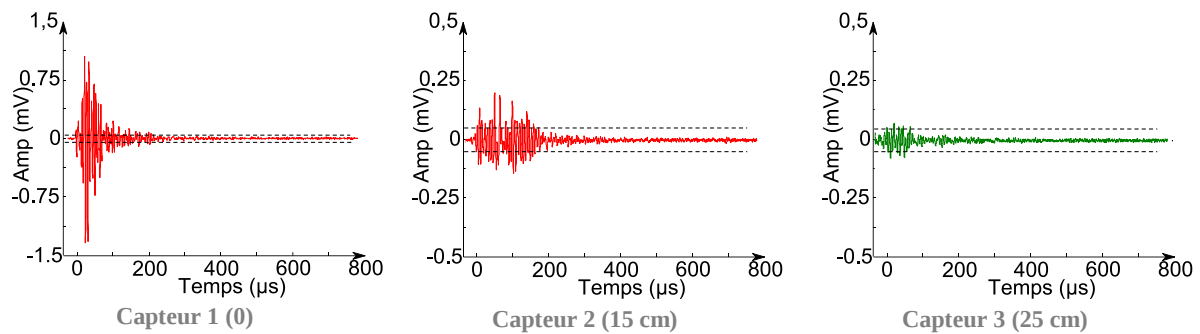
Jusqu'à 15 cm, les signaux de la classe rupture semblent toujours détectables et correctement classés (malgré les quelques changements énoncés). Le nombre de signaux de la classe fissuration et interface a largement diminué jusqu'à disparition. L'orientation des fibres en surface (mat) ne semble pas jouer un rôle majeur sur la propagation des signaux.

A une distance de 25 cm

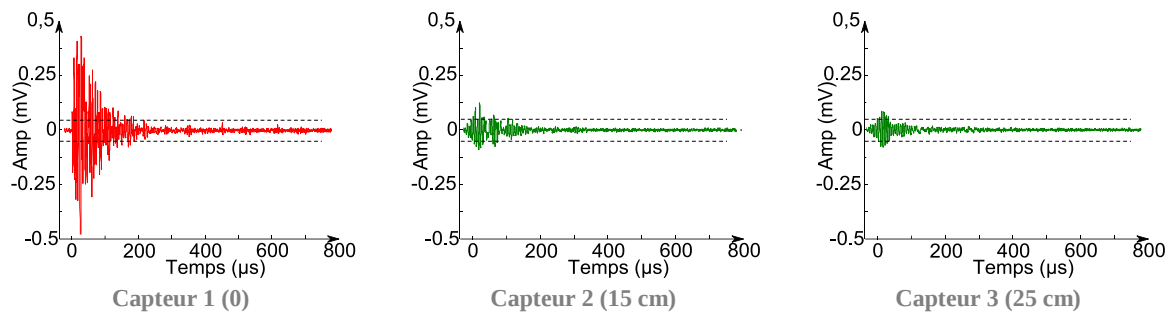
Les signaux observés à 25 cm sont relativement peu nombreux. Ainsi les signaux de la classe 3 rupture sont les signaux les plus pertinents à détecter, mais ne sont qu'une dizaine en moyenne suivant les différentes directions. Bien que certains signaux continuent à être correctement classés à 25 cm (Figure 3-55 (A)), certains signaux se retrouvent classés en fissuration après 25 cm (Figure 3-55 (B)) et parfois même 15 cm (Figure 3-55 C)).



A. Evolution de la forme d'onde d'un signal toujours correctement classé à 25 cm



B. Evolution de la forme d'onde d'un signal correctement classé jusqu'à 15 cm



C. Evolution de la forme d'onde d'un signal mal classé à partir de 15 cm

Figure 3-55 Forme d'onde de signaux de la classe rupture devenue classe fissuration mesurés sur le capteur 1 (0cm) et les capteurs 2 (15cm) et 3 (25cm)

Lorsqu'on regarde l'évolution des paramètres Amplitude et Energie en fonction de la distance de mesure, on s'aperçoit que ces paramètres ont fortement diminués à 25 cm et notamment en terme d'énergie. Les signaux qui restent « correctement » classés sont ceux qui gardent une valeur d'amplitude et d'énergie relativement importantes (Figure 3-56).

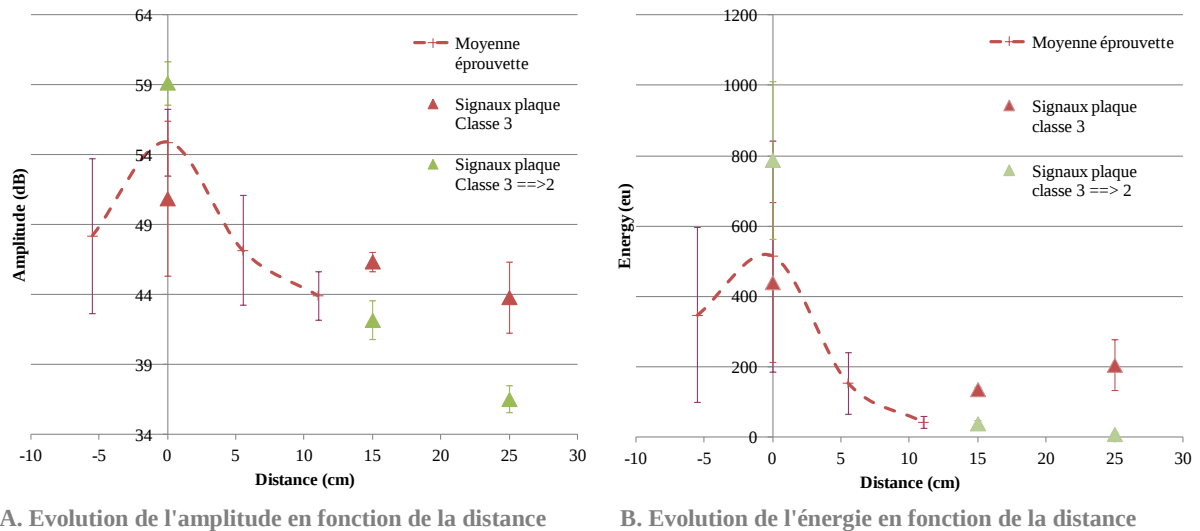


Figure 3-56 Graphiques présentant le comportement moyen de l'évolution des paramètres Amplitude (dB) et Energie (eu) en fonction de la distance pour les essais sur une éprouvette et sur la plaque

Ainsi à travers cette étude, nous avons pu observer que la zone d'écoute de la corrosion d'un composite reste relativement restreinte. En effet à partir de 15 cm, le classement des signaux commence à devenir approximatif et à 25 cm peu de signaux sont encore détectés. On passe ainsi pour le cas de la classe rupture de 74 signaux enregistrés sous la cellule de corrosion à 29 signaux à 15 cm puis 13 signaux à 25 cm. Il apparaît donc ici, une limitation de la classification des signaux et de l'utilisation de l'émission acoustique en terme de rayon d'écoute. Afin de pouvoir bien identifier la corrosion sur les équipements en SVR, l'utilisation d'une taille de maille progressive est essentielle. La première écoute servira à localiser la zone la plus « émissive » et les suivantes avec un placement de capteurs optimisé, permettront d'évaluer l'émission acoustique pour savoir si celle-ci provient d'un phénomène de corrosion ou non.

Ce qu'il faut retenir :

- La zone d'écoute des signaux liés à la corrosion du composite est limitée à 25 cm.
- Seuls les signaux les plus énergétiques (ceux de la classe rupture) sont identifiables à cette distance.
- Due à l'atténuation, l'amplitude et l'énergie de ces signaux sont diminuées et peuvent causer le changement de classification de ceux-ci (de la classe rupture à la classe fissuration).

VI Corrosion sous contrainte

Dans le chapitre 2, des essais de corrosion sous contrainte mécanique ont été réalisés, afin de se rapprocher des conditions rencontrées sur les équipements de l'industrie chimique. D'un point de vue mécanique, aucun changement de comportement macroscopique n'a été observé. L'activité acoustique

a également été faiblement modifiée. Il est nécessaire cependant d'essayer d'analyser les signaux d'émission acoustique, issus des effets mécaniques, de manière plus approfondie afin de pouvoir les séparer de ceux provoqués par la corrosion. Une bibliothèque de signaux de corrosion ayant été préalablement établie pour ce qui concerne les essais de corrosion simple, l'idée est d'utiliser une classification supervisée. En effet, la bibliothèque sera fournie par les classes liées à la corrosion et complétée par des signaux provenant d'essais de fluage pur. L'utilisation de RF_cam développé par l'équipe Mateis, a été choisie car pour des taux d'erreur quasi semblables (par rapport au KNN), le temps de calcul et la préparation des données est beaucoup plus rapide. De plus avec cette méthode, il n'est pas utile de réaliser une validation croisée. Un autre avantage de RF_cam est la possibilité d'utiliser des seuils de confiance.

Après la construction de la bibliothèque, les signaux provenant des essais de corrosion sous contrainte seront étudiés. Pour rappel les éprouvettes de corrosion sous contrainte sont équipées de plusieurs capteurs dont deux positionnés à proximité des mors afin de s'affranchir des bruits situés en dehors de la zone d'intérêt. L'émission acoustique qui va être étudiée est celle enregistrée par le capteur situé derrière la cellule de corrosion verticale (Figure 3-57).

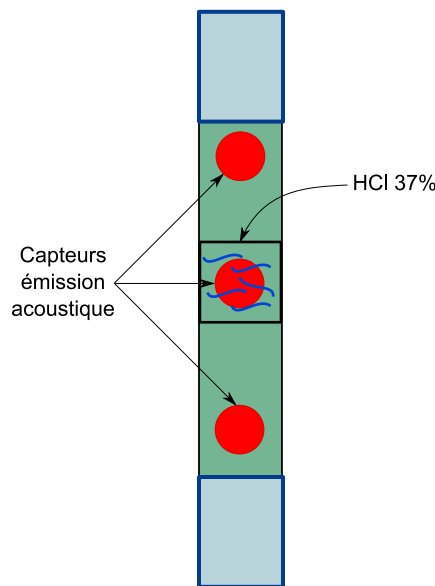


Figure 3-57 Schéma des essais de corrosion sous contrainte

1. Construction de la bibliothèque

Comme déjà rappelé, l'emploi d'un algorithme de classification supervisée nécessite l'utilisation d'une bibliothèque. De la qualité de la bibliothèque dépendra les résultats de l'algorithme. Afin de construire

cette bibliothèque, plusieurs fichiers de données sont disponibles. Les signaux de différentes classes de corrosion issus de la bibliothèque développée pour la bibliothèque de l'algorithme des K plus proches voisins (IV.IV1.) sont utilisés. Les signaux de fluage utilisés sont issus des essais de corrosion sous contrainte. Ceux-ci sont pris entre le moment où l'activité due au chargement mécanique est terminée et le moment où le produit acide est ajouté (« Fluage pur » Figure 3-58 (B)). Les signaux de fluage utilisés proviennent des essais JC_2, JC_5 et JC_6.

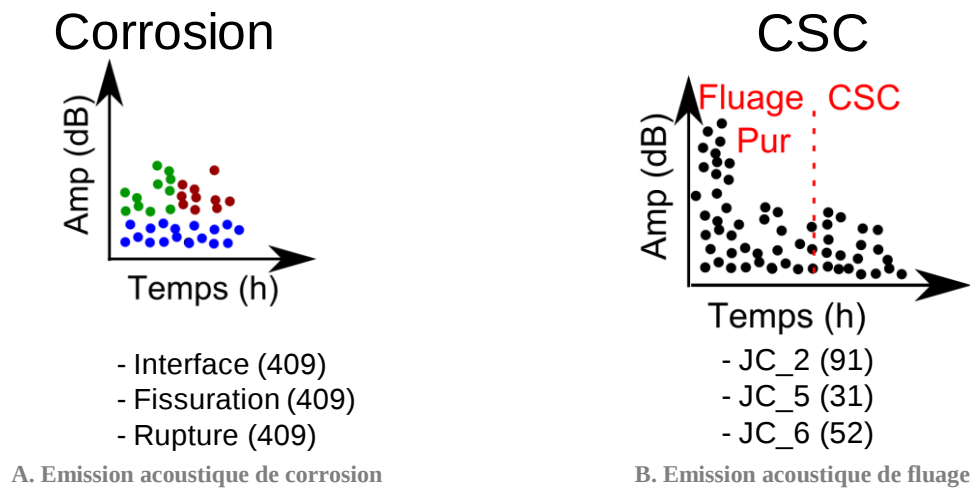


Figure 3-58 Signaux utilisés pour la construction des bibliothèques, entre parenthèses sont indiqués le nombre de signaux par essai

Quatre bibliothèques différentes ont été construites : deux bibliothèques équilibrées, biblio_100 et biblio_200 et deux bibliothèques déséquilibrées, biblio_409 et biblio_409_91. La composition des différentes bibliothèques est présentée dans le Tableau 3-5.

Bibliothèque	Interface	Fissuration	Rupture	Fluage
Biblio_100	100	100	100	91
Bilbilo_200	200	200	200	174
Biblio_409	409	409	409	174
Biblio_409_91	409	409	409	91

Tableau 3-5 Tableau présentant la composition des différentes bibliothèques

Afin de vérifier le score de l'algorithme, des fichiers tests sont utilisés. On utilisera notamment un fichier constitué des signaux de fluage pur des essais JC_1, JC_3 et JC_4 ainsi que 100 signaux de chaque

classe obtenus sur les essais de corrosion (interface, fissuration et rupture). Leur classe étant connue au départ, on regarde la proportion de signaux « bien classés » pour chaque classe. Dans la Figure 3-59 sont présentés les pourcentages des signaux « bien classés » pour chaque bibliothèque en Maximum Voting (MV).

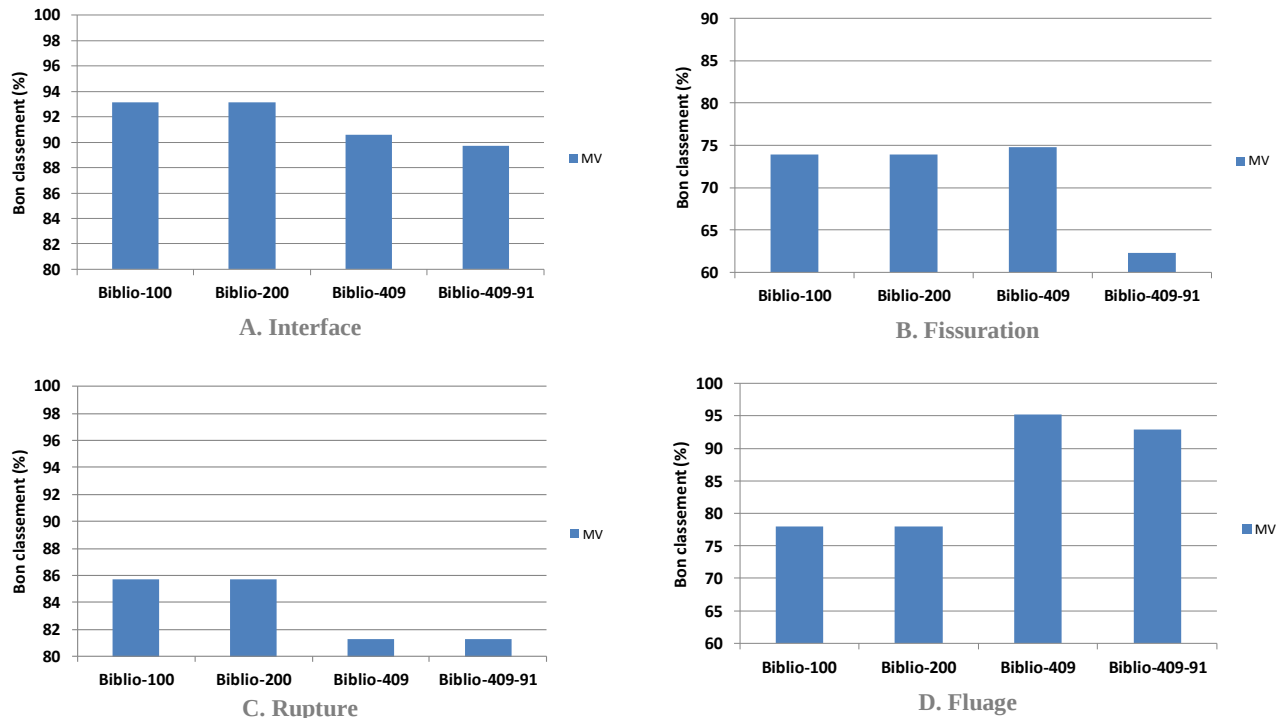


Figure 3-59 Graphiques représentant le pourcentage de signaux bien classés de chaque classe pour les différentes bibliothèques

La première chose à noter est que l'utilisation d'une bibliothèque très déséquilibrée (Biblio_409_91) donne les plus mauvais résultats notamment sur les signaux de la classe « fissuration » et « rupture ». Les bibliothèques les plus « équilibrées » donnent des résultats plus intéressants. Les taux de bon classement sur la bibliothèque Biblio_200 pour les différentes classes sont très prometteurs :

- 93 % des signaux de la classe interface (Figure 3-59 (A))
- 74 % des signaux de la classe fissuration (Figure 3-59 (B))
- 86 % des signaux de la classe rupture (Figure 3-59 (C))
- 78 % des signaux de la classe fluage (Figure 3-59 (D))

Le taux d'erreur plus important en Fissuration, Rupture et Fluage peut s'expliquer en regardant les caractéristiques des salves. En effet les paramètres moyens des signaux d'émission acoustique provenant des essais de fluage pur présentent des caractéristiques proches à la fois des signaux de rupture et de

fissuration. Dans la Figure 3-60, on peut voir que les signaux de fluage possèdent des paramètres moyens qui sont entre la moyenne des signaux de rupture (Figure 3-60 (A)) et les signaux de fissuration (Figure 3-60 (C)). Ainsi les signaux de fluage les plus énergétiques et de plus longue durée ont tendance à être classés avec les signaux de rupture et les signaux les moins énergétiques avec les signaux de fissuration.

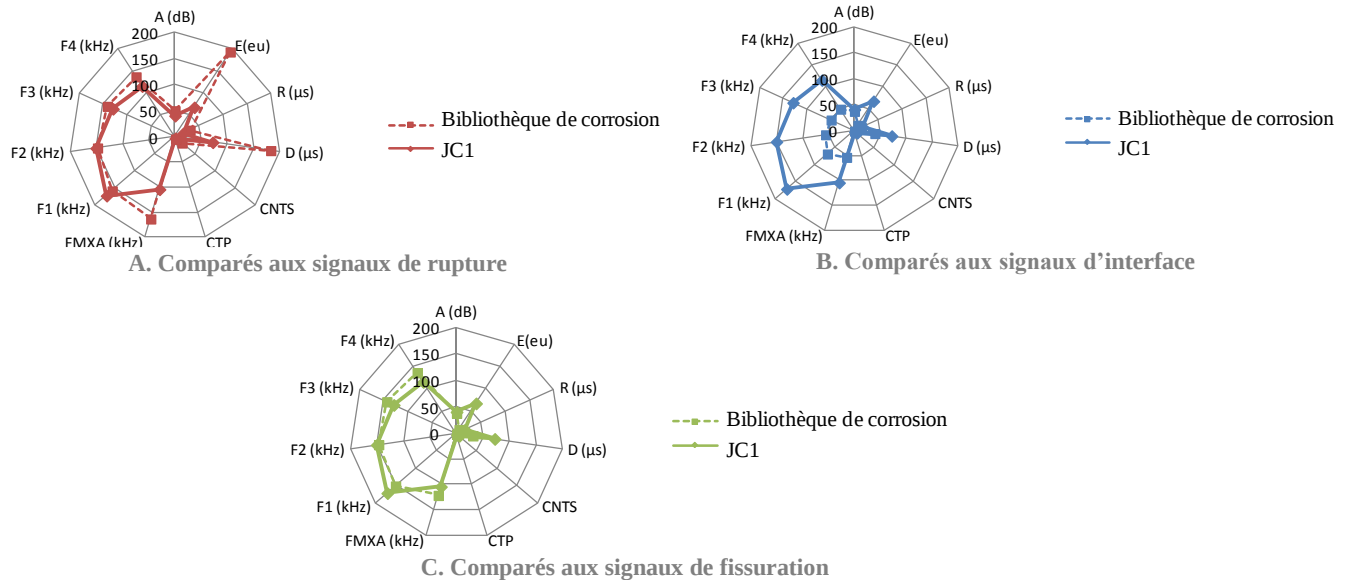


Figure 3-60 Paramètres moyens des signaux de fluage seul de l'essai JC1 comparés aux paramètres moyens des différentes classes de corrosion (rupture, fissuration et interface)

Les scores obtenus par l'algorithme doivent être pris avec précaution. En effet si on regarde la classe de fluage, celle-ci fournit de très bons résultats pour les bibliothèques déséquilibrées (92-95 %). Cependant tous les signaux de fluage ne sont pas pour autant classés correctement. La Figure 3-61 illustre bien cela. La bibliothèque « Bilbio_409 » obtient un score de 95 % de bon classement pour la classe fluage (Figure 3-61 (A)). Cependant, seulement 44,4 % des signaux initiaux ont été classés en fluage (Figure 3-61 (B)). Cela veut dire que sur les 90 signaux de fluage du fichier d'origine, seulement 40 signaux (44,4 %) ont été correctement classés. Les signaux restant sont classés dans les autres classes. Et cela empire avec l'utilisation de la bibliothèque « 409_91 » : la proportion de signaux correctement classés en fluage n'est que de 14,4 %. Les autres classes sont mieux identifiées (> 81 %).

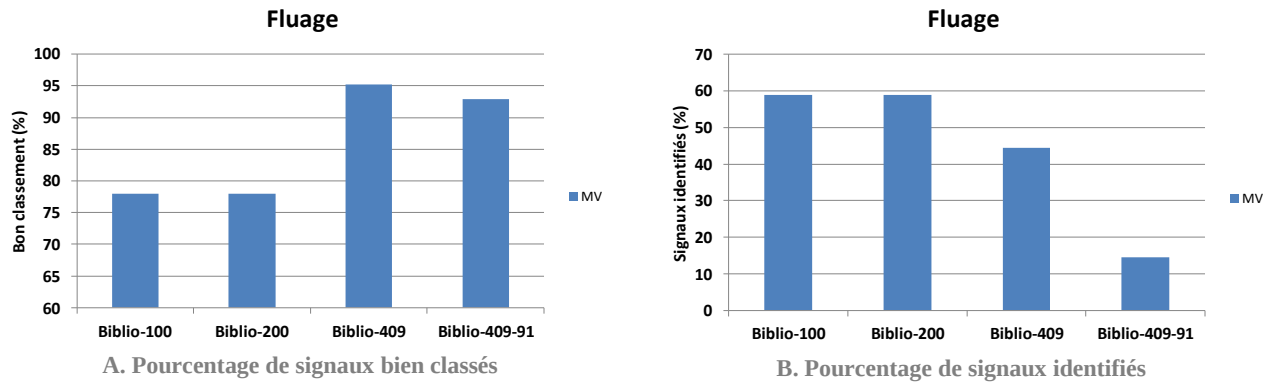


Figure 3-61 Graphiques présentant les pourcentages de signaux bien classés et de signaux identifiés

Un des possibilités du logiciel RF-CAM est de pouvoir utiliser un seuil de vote. Le fonctionnement du maximum voting est le suivant : la classe d'un signal est attribuée lorsque celui-ci obtient la majorité (25% au minimum pour 4 familles) des votes des différents arbres. L'utilisation d'un seuil permet de garantir un niveau de confiance plus élevé. Ainsi, si un signal ne voit pas une classe lui être attribuée pour au moins 55% des arbres, il ne sera pas rangé et il sera mis à « l'écart ». On a choisi ici de fixer le seuil à 55% afin d'éviter un nombre de rejets de signaux trop important. Les résultats du Maximum Voting (MV en bleu) et du Membership Probability (MP en rouge clair) avec un seuil de 55% sont présentés sur la Figure 3-62.

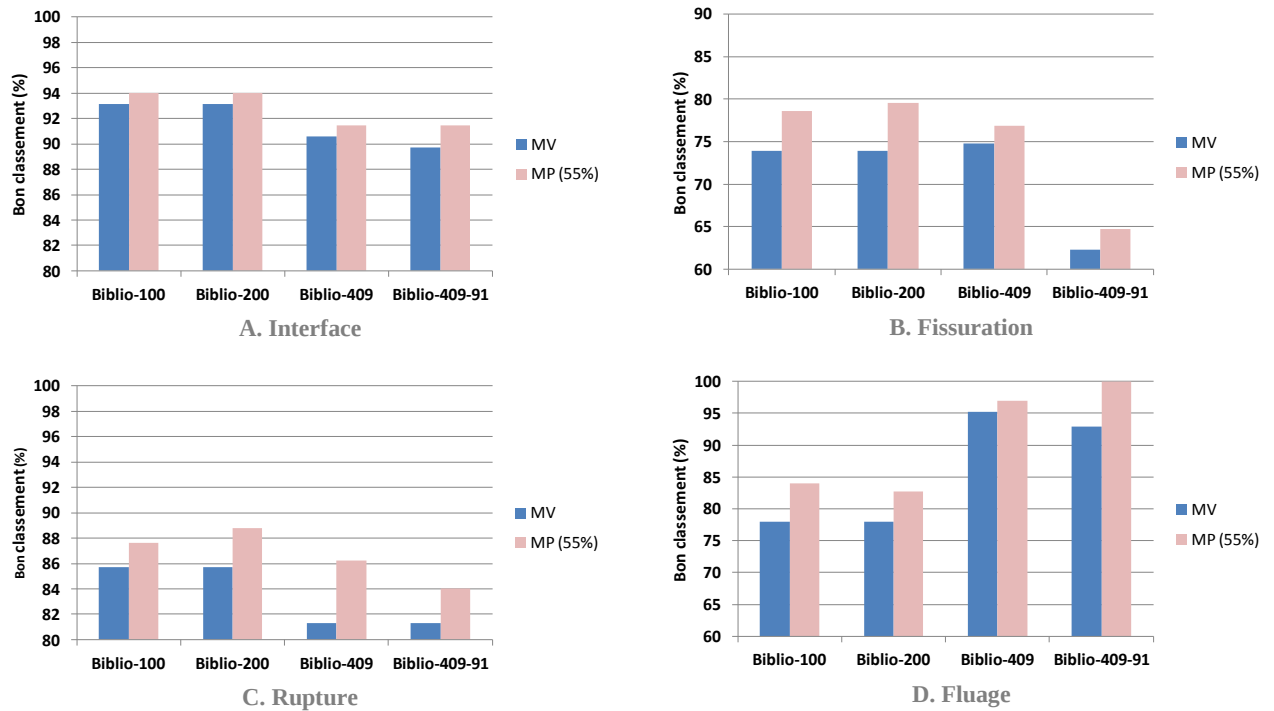


Figure 3-62 Graphiques représentant le pourcentage de signaux bien classés de chaque classe pour les différentes bibliothèques

Avec des taux de rejets relativement faible, les résultats sont ainsi améliorés en utilisant un seuil de confiance de 55%, excepté pour la classe fluage. Pour la bibliothèque la plus équilibrée (Biblio-200), les évolutions des taux de bon classement pour les différentes classes sont les suivants :

- On passe de 93% à 94 % des signaux de la classe interface avec un taux de rejet de 5,7 % (Figure 3-62 (A)).
- On passe de 74% à 80 % des signaux de la classe fissuration avec un taux de rejet de 8,8 % (Figure 3-62 (B)).
- On passe de 86% à 89 % des signaux de la classe rupture avec un taux de rejet de 8,3 % (Figure 3-62 (C)).
- On passe de 78% à 83 % des signaux de la classe « Fluage » avec un taux de rejet de 27% (Figure 3-62 (D)).

L'étude de ces différentes bibliothèques a ainsi montré la capacité de l'algorithme à séparer les signaux de la corrosion et du fluage. Bien que des erreurs importantes existent encore, on garde des erreurs relativement faibles (11 %) pour la classe de rupture qui est la classe la plus discriminante de la corrosion. En effet la rupture d'une fibre de verre est l'effet le plus nocif pour la dégradation du composite car ce sont les fibres de verre qui donnent la résistance mécanique au composite. L'utilisation

de bibliothèques équilibrées semble nécessaire. Afin d'obtenir de meilleurs résultats il faudrait récolter un nombre plus important de signaux provenant d'essais de fluage.

2. Application aux essais CSC

L'application de l'algorithme a été réalisée sur les différents essais présentés dans le chapitre 2 : JC_1 à JC_6. La bibliothèque Biblio_200 a été utilisée pour classer les signaux des essais. Les résultats du Membership Probability (MP en rouge clair) avec un seuil de 55% sont étudiés.

Pour les essais qui ont servi à alimenter le modèle, JC_2, JC_5 et JC_6 (Figure 3-63 (A) (B) (C)), l'algorithme fonctionne très bien. En effet, on observe bien qu'à partir du moment où le produit corrosif est mis en contact avec le composite, des signaux relatifs à la corrosion sont observés (Figure 3-63). Bien entendu le bon score obtenu avant l'ajout d'acide chlorhydrique durant le fluage n'est pas étonnant car les signaux utilisés sont ceux qui ont servi à constituer la bibliothèque. Un mauvais classement de ces premiers signaux aurait été surprenant.

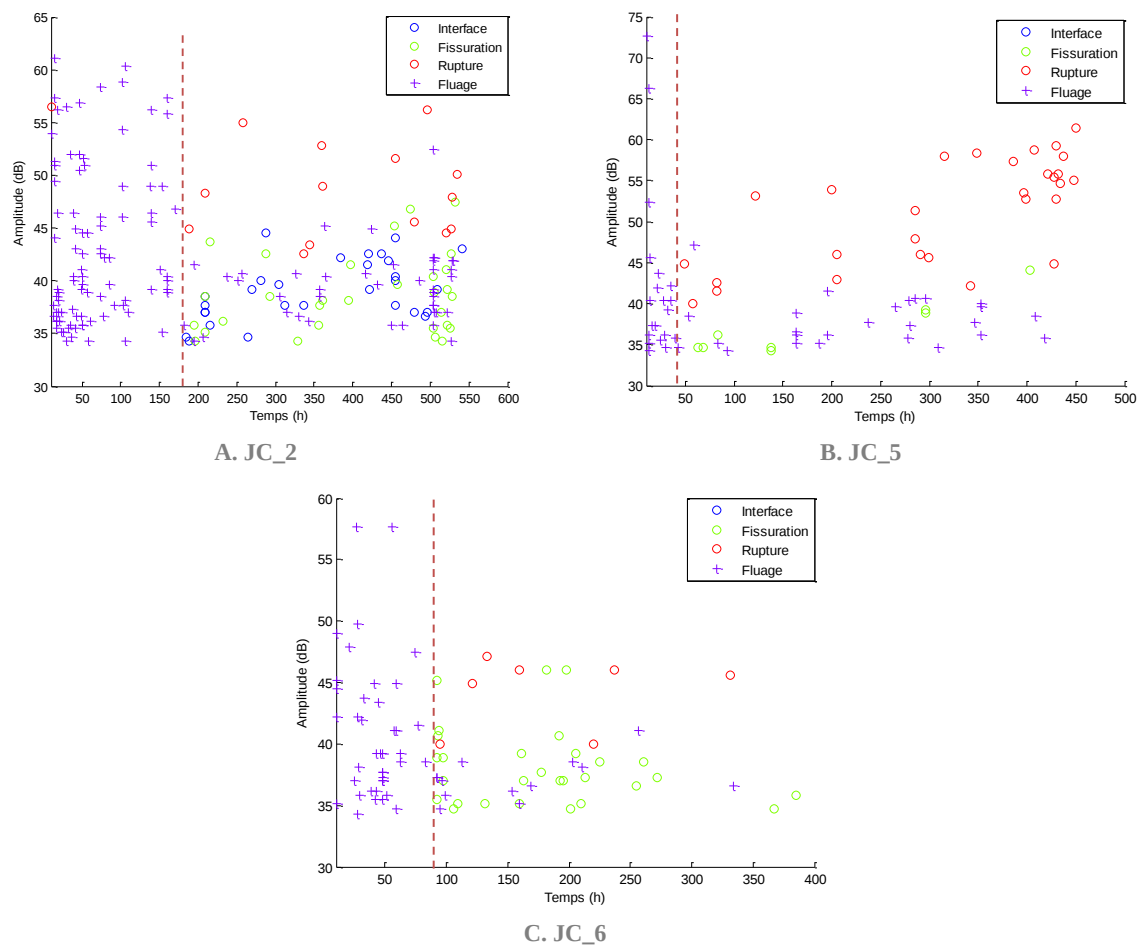


Figure 3-63 Résultats de classification des essais de corrosion sous contrainte JC2, JC5 et JC6. La ligne en pointillé rouge indique l'ajout du produit corrosif.

L'algorithme est également testé sur les autres essais de corrosion JC_1, JC_3 et JC_4. La Figure 3-64 montre que les résultats sont moins probants que sur les précédents essais. Cependant les résultats sur l'essai JC_4 (Figure 3-64 (C)) semblent convaincants. En effet, on voit bien qu'à partir de l'ajout d'acide, des signaux relatifs à la corrosion sont labellisés alors qu'il n'y en avait quasiment aucun avant.

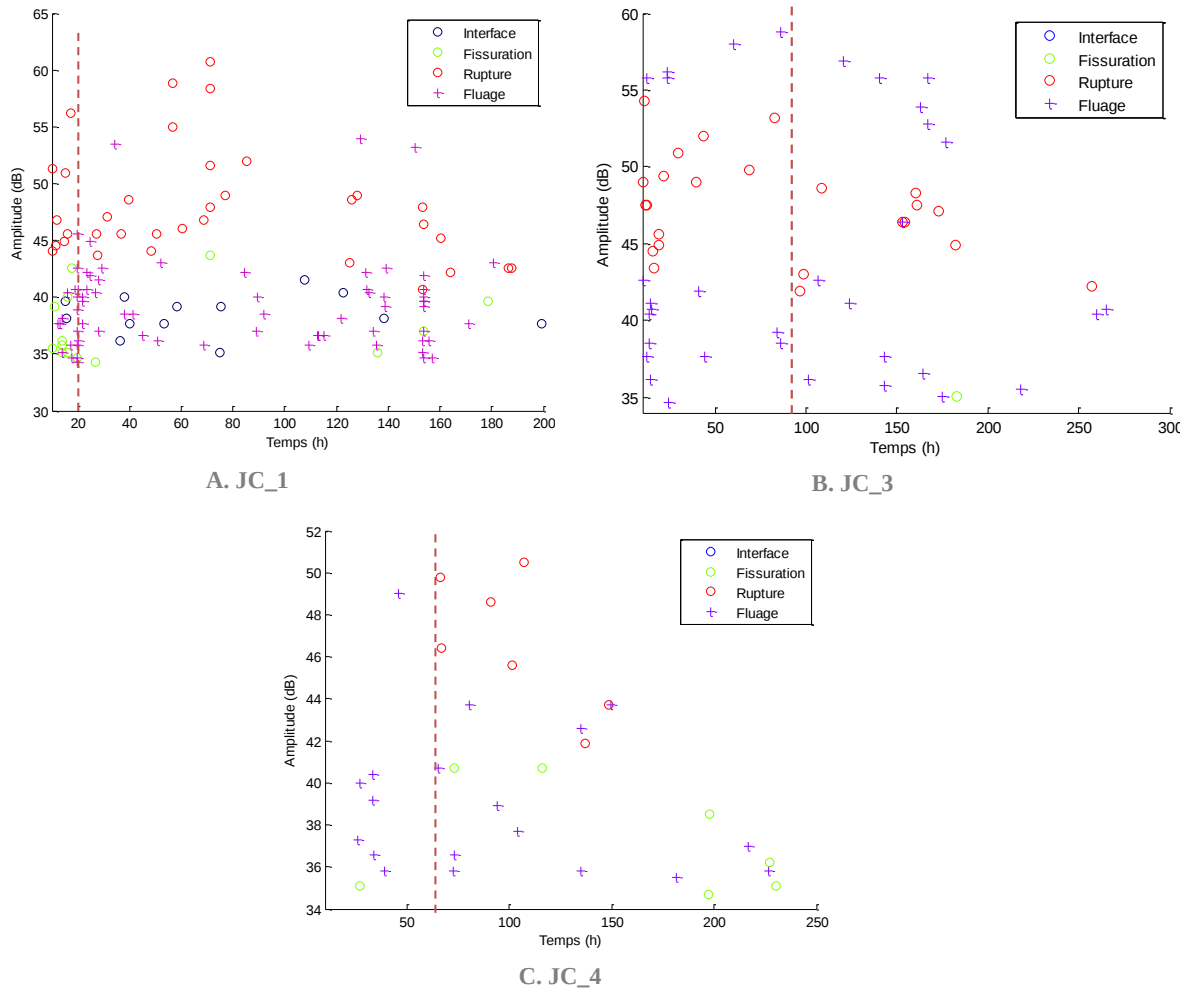


Figure 3-64 Résultats de classification des essais de corrosion sous contrainte JC1, JC3 et JC4. La ligne en pointillé rouge indique l'ajout du produit corrosif.

Ces résultats ne sont pas si étonnants, d'abord parce qu'ils restent dans les taux d'erreur établis lors de la construction de la bibliothèque et ensuite parce que si l'on regarde les paramètres moyens des signaux de fluage classés en rupture, ils sont très proches de ceux de la classe rupture provenant de la bibliothèque de corrosion (Figure 3-65).

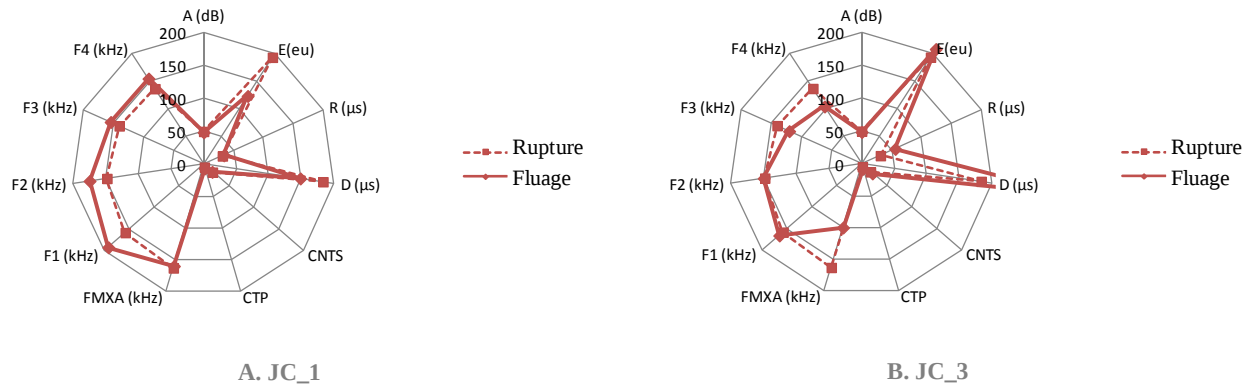


Figure 3-65 Paramètres moyens des signaux de fluage pur de l'essai JC1 et JC3 (lignes pleines) classés en rupture comparés aux paramètres moyens de la classe rupture due à la corrosion (lignes pointillés)

Ainsi par le biais de ces études, on a pu remarquer que la classification des signaux de corrosion sous contrainte reste compliquée, les données disponibles étant réellement restreintes (< 300 sur l'ensemble des essais). Des essais complémentaires seraient nécessaires afin de compléter la bibliothèque. Une étude plus approfondie de ces signaux par une classification non supervisée sur les signaux de fluage est une piste. La viscoélasticité du composite SVR est un comportement émissif du matériau. Cette émission provient peut être de micro-mécanismes d'endommagements du fait de la viscoélasticité de la résine. Ainsi l'interface fibre/matrice est peut être endommagée à certains endroits, une réorientation des fibres ou un endommagement des fibres non orientées dans l'axe de sollicitation sont des phénomènes envisageables. Une étude plus poussée sur les phénomènes d'endommagement durant les essais de fluage serait intéressante. Si plusieurs mécanismes d'endommagement sont présents, alors il est possible que chacun d'eux possède une signature acoustique propre dont il faut tenir compte.

Ce qu'il faut retenir :

- Une bibliothèque de signaux comprenant des signaux relatifs à la corrosion et des signaux de fluage a été mise au point et optimisée.
- Une bibliothèque équilibrée obtient de meilleurs scores qu'une bibliothèque déséquilibrée.
- Les signaux de fluage présentent des paramètres moyens proches de ceux des classes de rupture et de fissuration en environnement corrosif
- Une quantité de données plus importante et une étude plus approfondie des signaux de fluage seraient nécessaires pour avoir des résultats de classification plus probants

VII Conclusion

L'émission acoustique est une technique de plus en plus utilisée dans l'étude des matériaux. Ainsi la compréhension de mécanismes d'endommagement peut être appuyée en plus d'autres outils (observations, thermographie, évolution des propriétés mécaniques,...) pour les caractériser. L'analyse statistique des signaux appliquée aux phénomènes de corrosion a fourni des résultats très encourageants en établissant trois classes de signaux différents. La labellisation de ces classes a été obtenue par les analyses croisées d'observations MEB et d'études des signaux d'émission acoustique. On a ainsi pu établir une corrélation entre l'apparition de défauts dans le matériau et l'arrivée des différentes classes caractéristiques. Ainsi la première classe (Rouge), caractérisée par une énergie et une durée de signal élevées, est liée à la présence de rupture de fibres dans le matériau, un phénomène énergétique. La fissuration partielle de fibres engendre la deuxième classe de signaux (Vert), caractérisée par des paramètres de formes relativement faibles et une fréquence maximale égale à la fréquence de résonance du capteur d'émission acoustique utilisé. La dernière classe identifiée (bleu), définie par une fréquence maximale relativement basse (≈ 50 kHz), est assignée par déduction à la dégradation de l'interface fibre/matrice. Des preuves directes n'ont cependant pas été trouvées pour l'affectation de cette dernière classe et nécessiterait plus d'investigations. Cette étude nous a ainsi permis de mettre en place une base de données des signaux d'émission acoustique relatifs à la corrosion. Celle-ci est nécessaire pour l'utilisation de classifications supervisées type KNN ou Random Forest.

L'étude de la propagation de ces différents signaux a été entreprise afin de se rapprocher au mieux du contexte industriel. En effet, le capteur n'est jamais, dans la réalité, directement sous la source de corrosion. Il faut alors déterminer la manière dont les signaux se propagent et sont transformés. Les essais réalisés sur l'éprouvette et sur la plaque de grande dimension nous ont montré que les signaux sont difficilement mesurables à des distances supérieures à 25 cm de la source (lieu de la corrosion du composite). En effet, la propagation des signaux a pour conséquence une atténuation de ceux-ci avec une diminution des paramètres Amplitude et Energie. Du fait de ces changements de valeurs de paramètres, la classification des signaux de corrosion devient compliquée lorsque la distance à la source augmente. Par exemple, les signaux liés à l'apparition de rupture de fibres, qui sont caractérisés par une Energie importante, sont mal identifiés à 25 cm, car leurs énergies ont largement diminué. Il est ainsi nécessaire dans le cas industriel de mettre en place plusieurs écoutes avec des tailles de mailles de capteurs différentes afin de se rapprocher au plus près des zones attaquées.

Le logiciel RF_Cam a été utilisé afin d'appliquer l'algorithme Random Forest sur les essais de corrosion sous contrainte. Ces essais nous ont permis de voir dans le chapitre 2, que la présence de contrainte ne semblait pas jouer un rôle sur l'initiation de la corrosion des fibres de verre. Le phénomène de fluage du matériau engendre une émission acoustique qu'il est nécessaire de différencier des signaux relatifs à la corrosion. Cette tentative de différenciation a été entreprise avec la mise en place de différentes

bibliothèques. L'étude a ainsi montré que l'utilisation d'une bibliothèque équilibrée est essentielle afin d'obtenir les meilleurs résultats. Cependant, l'erreur commise reste encore non négligeable, notamment au vu du faible nombre de signaux enregistrés durant les essais de corrosion sous contrainte (< 100 signaux). Le manque de données (moins de 300 signaux) est le problème majeur. Un nombre plus important d'essais est indispensable afin de nourrir la bibliothèque en signaux de fluage. Comme expliqué dans le dernier paragraphe, la compréhension des conséquences sur le matériau du phénomène de fluage est nécessaire afin de pouvoir les associer aux signaux d'émission acoustique enregistrés durant les essais. Cela permettrait d'obtenir des résultats plus robustes de classification sur les signaux de corrosion sous contrainte.

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs de la thèse s'inscrivant dans le cadre du projet IREINE, étaient de comprendre et de suivre par émission acoustique la corrosion des matériaux SVR, utilisés par exemple pour la fabrication de bac de stockage dans l'industrie chimique. Ces recherches se sont principalement concentrées sur l'interaction entre l'acide chlorhydrique (37 % massique) et un composite verre polyester.

I Conclusions

L'étude bibliographique décrite dans le premier chapitre permet de comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu. Cette revue a ainsi révélé que le phénomène de corrosion des composites SVR dans l'industrie chimique est principalement porté par le phénomène de désalcalinisation des fibres.

Afin d'avoir une compréhension plus approfondie du phénomène de corrosion des composites, des essais de corrosion simple et de corrosion sous contrainte ont été présentés dans le chapitre 2. Les essais de corrosion simple sur résine pure et sur composite ont ainsi pu conforter le fait que la résine n'est pas altérée dans les conditions d'essais (T° ambiante), à la différence des fibres de verre. Les outils d'observation (MEB) et d'analyses physico chimiques (EDS-X) permettent de caractériser l'attaque du matériau et notamment la perte des éléments d'alliage et la présence de fissuration et de rupture des fibres de verre. L'amélioration technologique d'outils tels que le micro-tomographe, permet aujourd'hui d'atteindre des niveaux de précision de l'ordre du micromètre. Celui-ci nous a permis de déceler les défauts (rupture de fibres) dus à l'altération par l'acide des fibres de verre dans la profondeur. Une information dans le volume et une meilleure compréhension du phénomène ont donc été possibles grâce à l'utilisation de ces micro-tomographes. La précision de cette technique impose en revanche une taille d'échantillon relativement petite (3 x 3 mm). Cependant, il a été observé que l'altération des fibres de verre provoquait un changement du coefficient d'atténuation, ce qui implique que celles-ci ont un niveau de gris différent d'une fibre saine. Il a donc été montré que cette différence de nuance de gris est toujours observable avec des résolutions plus faibles (éprouvette C7, résolution de 7 μm) et donc des tailles d'échantillon plus grandes (7 x 7 mm) (Figure 2-44).

Contrairement à ce qui a été vu dans la littérature, la présence d'une contrainte mécanique, dans le cas de nos essais de corrosion sous contrainte, ne semble pas accélérer le phénomène de détérioration du matériau. En effet les comportements en fluage des éprouvettes sous contrainte mécanique pure et de corrosion sous contrainte sont quasiment identiques. La petite surface, la faible profondeur d'attaque, une contrainte mécanique faible ou une durée d'essai relativement courte (2 mois maximum) sont de possibles explications sur le fait qu'aucun affaiblissement mécanique général du composite n'a été observé.

La revue bibliographique du premier chapitre, a décrit des études sur l'utilisation de l'émission acoustique pour le suivi de la corrosion des composites, réalisées par différents auteurs. Ces études ont

été menées la plupart du temps sur des essais de corrosion sous contrainte mécanique. En effet, il est avancé que le phénomène de corrosion pouvait être accéléré par la présence d'une contrainte mécanique extérieure. Ces premières recherches ont par ailleurs montré la capacité de l'émission acoustique à détecter la corrosion sous contrainte, mais également à mettre en lumière quelques corrélations intéressantes : entre l'activité acoustique et d'autres paramètres comme la contrainte appliquée, le facteur d'intensité de contrainte ou la surface de rupture plane. Ces études n'ont cependant pas mis en lumière la possibilité de détecter la corrosion simple des composites et par conséquent sa signature acoustique. Ceci est l'objectif principal de ce travail de thèse.

Les premiers résultats en émission acoustique montrent la capacité de la technique à détecter les conséquences de la corrosion sans contrainte mécanique extérieure. Ces premiers résultats ont permis de mettre en lumière une corrélation très intéressante entre la microstructure du matériau (proportion de fibres en surface) et l'activité acoustique lors des essais de corrosion.

Afin de corréler les signatures acoustiques déterminées avec les phénomènes physiques, une analyse statistique (analyse en composante principale, méthode des k-means) nous a permis de séparer les signaux d'émission acoustique enregistrés durant les essais de corrosion en trois classes différentes. Dans le but de faire le lien entre la signature acoustique et le type de défaut observé, un protocole basé sur des essais interrompus avec plusieurs analyses croisées d'observations MEB et d'études des signaux d'émission acoustique a été établi. Ainsi les différentes classes acoustiques obtenues (désignées par une couleur) et leur défaut associé sont :

- la classe Rouge, caractérisée par une énergie et une durée de signal élevées, qui est associée aux ruptures de fibres dans le matériau.
- La classe Verte, caractérisée par des paramètres de formes relativement faibles et une fréquence maximale égale à la fréquence de résonance du capteur d'émission acoustique utilisé. Elle est liée à la fissuration partielle de fibres.
- La classe Bleue, définie par une fréquence maximale relativement basse (≈ 50 kHz), est assignée par déduction à la dégradation d'interface.

Il est à noter cependant qu'aucune preuve directe n'a été observée sur le lien entre la classe Bleue et la dégradation d'interface.

L'étude de la propagation de ces différents signaux a été menée afin de se rapprocher au mieux des cas industriels. En effet, le capteur n'est jamais, dans la réalité, directement sous la source de corrosion. Il faut alors déterminer la manière dont les signaux se propagent et sont transformés. Les manipulations réalisées sur l'éprouvette et sur la plaque de grande dimension nous ont montré que les signaux sont difficilement mesurables à des distances supérieures à 25 cm. En effet, la propagation des signaux est

toujours accompagnée du phénomène d'atténuation qui a pour conséquence une diminution des paramètres Amplitude et Energie. Du fait de ces changements de valeurs de paramètres, la classification des signaux de corrosion devient compliquée lorsque la distance entre capteurs augmente. Les signaux liés à l'apparition de ruptures de fibres, qui sont caractérisées par une énergie importante, sont donc mal identifiés à 25 cm, car leurs énergies ont fortement diminué.

En ce qui concerne les signaux issus des essais de corrosion sous contrainte, ceux-ci ont été traités à l'aide du logiciel RF_Cam, développé par le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, afin d'appliquer l'algorithme Random Forest. Les essais de corrosion sous contrainte nous ont permis de voir que la présence de contrainte ne semblait pas jouer un rôle sur l'initiation de la corrosion des fibres de verre. Le phénomène de fluage du matériau engendre une émission acoustique qu'il est nécessaire de différencier des signaux de corrosion. C'est ce qui a été fait avec la mise en place de différentes bibliothèques de signaux. L'étude a ainsi montré que l'utilisation d'une bibliothèque équilibrée est essentielle afin d'obtenir les meilleurs résultats. Cependant, l'erreur commise reste encore non négligeable, notamment au vu du faible nombre de signaux enregistrés durant les essais de corrosion sous contrainte (< 100 signaux). Le manque de données (< 300 signaux) est un problème majeur. Un nombre plus important d'essais est indispensable afin de nourrir la bibliothèque en signaux de fluage

II Perspectives

Afin d'obtenir une compréhension plus poussée du phénomène de corrosion des SVR, notamment en ce qui concerne la cinétique de migration du produit et de l'altération des fibres dans la profondeur, l'utilisation du tomographe est intéressante. Les essais avec une résolution de 7 μm ont montré que la différence de nuance de gris est toujours détectable. Une résolution encore plus faible serait alors envisageable pour détecter la corrosion des fibres. La résolution du tomographe peut être estimée en divisant la taille maximale de l'objet (diagonale dans le cas d'une section carrée) par 1800 (nombre de pixels utiles du détecteur). Ainsi pour avoir une résolution de l'ordre de grandeur du diamètre d'une fibre (14 μm), « une taille d'échantillon carré » de 1,8 cm de côté est nécessaire. Afin d'avoir une information sur la cinétique de migration du produit en fonction du temps, la mise en place d'essai de corrosion interrompue (arrêt mensuel) est intéressante. A chaque interruption, l'éprouvette sera scannée au micro-tomographe afin d'obtenir un état de santé du composite. Ces observations en parallèle de l'étude de l'émission acoustique pourraient donner des informations précieuses. Par exemple l'attaque du tissu 0/90° doit être différente de celle du mat (diamètre de fibre différent).

En ce qui concerne les essais de corrosion sous contrainte, nous avons mis en lumière la faible zone attaquée. Il faut alors attaquer la totalité de la surface de l'éprouvette afin d'essayer d'avoir un impact sur le comportement mécanique global de l'éprouvette. De la même manière, L'essai de longue durée

(15 mois) nous a révélé que le composite était impacté sur une profondeur moyenne de 600 μm . Il est donc intéressant de réaliser des essais de fluage de très longue durée afin de voir si une profondeur d'attaque de cette ordre de grandeur engendrera une modification du comportement du composite. La compréhension des conséquences sur le matériau du phénomène de fluage est nécessaire afin de pouvoir les associer aux signaux d'émission acoustique enregistrés durant les essais. Cela permettrait d'obtenir des résultats plus robustes de classification sur les signaux de corrosion sous contrainte.

La durée de vie d'un composite SVR en contact sur une large surface avec un produit corrosif peut être évaluée par le biais d'essais de compression d'anneaux (EN1120 [52] EN705 [53]). Basé sur ces normes, Farshad et al [58] a ainsi pu réaliser des essais de compression d'anneaux et ainsi déterminer la durée de vie (temps à rupture) en fonction de la déflexion initiale imposée (voir chapitre 1). En complétant ces expériences avec un suivi par émission acoustique et une analyse statistique des signaux enregistrés, il sera possible d'établir un critère pour détecter les prémisses de la rupture

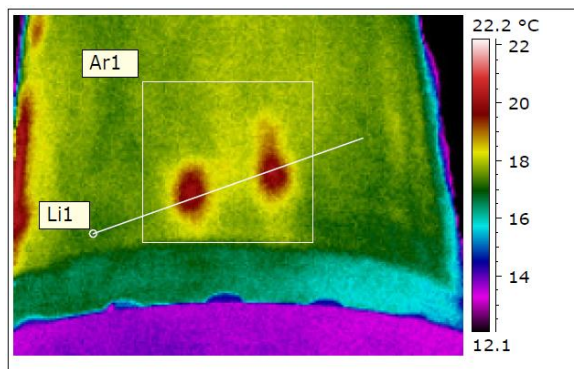
Les essais de propagations ont montré une certaine limite de la méthode. En effet au-delà de 25 cm, l'activité acoustique enregistrée ainsi que l'identification des signaux sont largement impactées par l'atténuation. Il est ainsi nécessaire dans le cas industriel de mettre en place plusieurs écoutes avec des tailles de mailles de capteurs différentes afin de se rapprocher au plus près des zones attaquées. Un fin maillage par capteurs dans les zones sensibles doit permettre de détecter un phénomène de corrosion particulièrement en cas de ruptures de fibres, ce qui est déjà très important dans la mesure où c'est ce composant qui permet la résistance de la structure.

La prochaine étape est de passer à des pièces industrielles, chose qui a commencé à être faite. En effet, l'entreprise CYBERNETIX, partenaire du projet IREINE, a récupéré une ancienne citerne de petite taille ($\varnothing$ 0,5 m) qui va permettre d'évaluer l'impact des singularités de la structure (forme arrondie de la structure, piquages, trous d'homme, ...) sur la détection de la corrosion. La même étude, sur la propagation des signaux sur la plaque de grande dimension, serait intéressante à réaliser (Figure 3-66).



Figure 3-66 Essai de corrosion sur structure industrielle réalisé par CYBERNETIX

Les essais en laboratoire ont également été utilisés comme bibliothèque pour les comparer aux écoutes de corrosion réalisées sur sites industriels. Plusieurs écoutes ont ainsi été réalisées sur différents types d'équipements : réservoirs horizontaux, réservoirs verticaux, colonne de lavage, colonne de distillation. Les essais sur sites sont plus complexes qu'en laboratoire. En effet, la présence de bruit de fond dus au process (écoulements de fluide turbulent type jet libre ou injection) est quasi inévitable. Un traitement spécifique (filtrage, corrélation aux paramètres de process) est nécessaire afin d'affiner l'analyse en émission acoustique. L'écoute complète de structure industrielle est impossible. Il est nécessaire de resserrer la zone à étudier soit par d'autres techniques de contrôle (thermographie Figure 3-67 (A)) soit par expérience (remplacement d'une partie de la colonne due à la corrosion) ou encore par contrôle humain (observation de cloque Figure 3-67 (B)).



A. Analyse thermographique d'une colonne



B. Cloque d'un liner PVDF

Figure 3-67 Eléments permettant de localiser la zone à analyser par émission acoustique

Ainsi, une procédure de traitement des données mêlant l'analyse du bruit de fond, l'analyse des signaux enregistrés (multiparamétrique, statistique, chronologique et forme d'onde), l'analyse de localisation et la comparaison avec les mesures antérieures de la structure a été établie et développée.

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse nous a permis par le biais d'une recherche collaborative de travailler sur une problématique industrielle appliquée regroupant des partenaires divers (industriel et universitaire). Le contexte nous a amené à travailler sur différentes thématiques telles que la physico chimie, la mécanique et le contrôle non destructif. Le travail de recherche étant impliqué dans un projet plus global, cela nous a permis d'avoir des échanges enrichissants avec les partenaires industriels et universitaires mais également de voir l'application directe des résultats obtenus en laboratoire. Nous tenons par ailleurs à les remercier.

Bibliographie

- [1] B. Normand, N. Pébère, C. Richard et M. Wéry, Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [2] L. S. Norwood et P. J. Hogg, «GRP in Contact with Acidic environments-a Case Study,» *Composite structure*, n°12, pp. 1-22, 1984.
- [3] T. J. Myers, H. K. Kytömaa et T. R., «Environmental stress-corrosion cracking of fiberglass: Lessons learned from failures in the chemical industry,» *Journal of hazardous materials*, n°1142, pp. 695-704, 2007.
- [4] J.-M. Trémillon, Chapitre 3 : Corrosion des polymères, dans «Biotérédioration des matériaux», C. Lemaître, N. Pebere, D. Festy Ed. EDP science Paris, 1998.
- [5] J. Verdu, «Différents types de vieillissement chimique des plastiques,» Techniques de l'ingénieur.
- [6] J. Verdu, «Vieillissement chimique des polymères, cinétique de dégradation,» Techniques de l'ingénieur.
- [7] P. Bourban, «Endommagement, rupture et corrosion des composites thermodurcissables de mats de fibres de verre,» Thèse, 1993.
- [8] J. Verdu, «Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux,» Techniques de l'ingénieur.
- [9] B. Mortaigne, «Vieillissement des composites, Evolution des propriétés et modélisation,» Techniques de l'ingénieur.
- [10] J. Jannel, «Polyesters insaturés UP,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [11] F. Bélan, V. Bellenger et B. Mortaigne, «Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends,» *Polymer Degradation and stability*, n°156, pp. 93-102, 1997.

- [12] F. Bélan, V. Bellenger, B. Mortaigne et J. Verdu, «Relationship between the structure and hydrolysis rate of unsaturated polyester,» *Polymer Degradation and stability* , n°156, pp. 301-309, 1997.
- [13] G. Schneider, «Résines vinylesters,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [14] L. Kumosa, D. Armentrout et M. Kumosa, «An evaluation of the critical conditions for the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites,» *Composites Science and technology*, n°161, pp. 615-623, 2001.
- [15] B. Fuyolle et J. Verdu, «Vieillissement physique des matériaux polymères,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [16] R. Pai et M. S. Kamath, «Acid resistance of glass fibre composites with different layup sequencing : Part1-Diffusion studies,» *Journal of reinforced plastics and composites*, vol. 16, n°111, 1997.
- [17] A. Berthereau et E. Dallies, «Fibres de verre de renforcement,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [18] R. L. Jones et J. Stewart, «The kinetics of corrosion of E-glass fibres in sulphuric acid,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, n°1356, pp. 2433-2436, 2010.
- [19] R. L. Jones et D. Betz, «The kinetics of corrosion of E-glass fibres in hydrochloric acid,» *Journal of materials science*, n°139, pp. 5633-5637, 2004.
- [20] B. Das, B. D. Tucker et J. C. Watson, «Acid corrosion analysis of fibre glass,» *Journal of materials science*, n°126, pp. 6606-6612, 1991.
- [21] R. L. Jones et H. D. Chandler, «Strength loss in E-glass fibres after exposure to hydrochloric, hydrobromic and hydriodic acids,» *Journal of materials science*, n°120, pp. 3320-3324, 1985.
- [22] Rodriguez et E. Z, «Corrosion of glass fibres,» *Journal of materials science letters*, n°16, pp. 718-720, 1987.
- [23] Q. Qiu et M. Kumosa, «Corrosion of E-glass fibers in acidic environments,» *Composites Science and Technology*, n°157, pp. 497-507, 1997.

- [24] B. D. Cadocock, K. E. Evans et I. G. Masters, «Diffusion behavior of the core-sheath structure in E-glass fibres exposed to aqueous HCl,» *Journal of Materials Science*, n°124, pp. 4100-4105, 1989.
- [25] CETIM, *Pratique de l'analyse de défaillance de pièces plastiques, élastomères et composites*, Formation.
- [26] A. Cowking, A. Attou, A. M. Siddiqui et M. A. S. Sweet, «An acoustic emission study of failure by stress corrosion in bundles of E-glass fibres,» *Journal of materials science*, n°126, pp. 301-306, 1991.
- [27] R. L. Jones, «Chemical Corrosion of E-Glass Fibers in Oxalic and Other Organic Acids,» *J. Am. Ceram. Soc.*, n°189, pp. 20-23, 2006.
- [28] R. L. Jones et H. Chandler, «Strength loss in E-glass fibres after exposure to organic acids,» *Journal of materials science*, n°120, pp. 3325-3328, 1985.
- [29] R. L. Jones et H. D. Chandler, «Chemical corrosion of E-glass fibres in neutral phosphate solution,» *Journal of materials science*, n°121, pp. 2175-2178, 1986.
- [30] H. D. Chandler et R. L. Jones, «Strength loss in "E" glass fibres treated in strong solutions of mineral acids,» *Journal of materials science*, n°119, pp. 3849-3854, 1984.
- [31] M. A. Stone, I. F. Schwartz et C. H. D., «Residual stresses associated with post-cure shrinkage in GRP tubes,» *Composites Science and Technology*, n°124, pp. 47-54, 1997.
- [32] J. F. Oosthuizen et M. A. Stone, «Residual stresses in CSM/vinyl ester resin laminates due to post-cure shrinkage,» *Composite Structures*, vol. 29, pp. 303-307, 1997.
- [33] Ernesto et L. Rodriguez, «Corrosion of glass fibres,» *Journal of materials science letters*, n°16, pp. 718-720, 1987.
- [34] S. Romhild, G. Bergman et P. Comino, «Corrosion resistance of glass-fiber materials- A crucial property for reliability of FRP structures in aggressive environments,» *Corrosion*, n°104612, 2004.
- [35] A. Miravete, A. Hernandez et P. Comino, «Corrosion resistance of glass fiber materials : one case study including technical and cost analysis,» *Corrosion*, n°105524, 2005.

- [36] A. Bergeret, «Liaison renfort/matrice Comportement des composites,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [37] A. Bergeret, «Liaison renfort/matrice Définition et caractérisation,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [38] P. Cognard, «Résistance chimique et à la corrosion des composites,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [39] P. Cognard, «Résistance chimique et à la corrosion des composites. Guide de choix,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [40] «Standard practice for determining chemical resistance of thermosetting resins used in glass-fiber-reinforced structures intended for liquid service,» Norme ASTM C581, 2003.
- [41] «Réservoir de stockage en matières plastiques renforcées, Réservoir enterré pour produit pétrolier liquides,» Norme NF M 88-550, 1979.
- [42] «Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor,» ASTM D2583 .
- [43] «Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials,» ASTM D790.
- [44] M. Stamenovic, S. Putic, M. Rakin, B. Medjo et D. Cikara, «Effect of alkaline acidic solutions on the tensile properties of glass-polyester pipes,» *Materials and design*, n°132, pp. 2456-2461, 2011.
- [45] M. H. Banna, J. Shirokoff et J. Molgaard, «Effects of two aqueuous acidic solutions on polyester and bisphenol A epoxy vinyl ester resins,» *Materials science and engineering*, n°1A 528, pp. 2137-3412, 2011.
- [46] D. Santrach et R. Matzeg, «FRP Corrosion Resistance: The role of the glass Fibre Type,» *Polymer & polymer compostes*, vol. 1, 1991.
- [47] P. Cognard, «Applications des composites anticorrosion dans l'industrie,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [48] Arkema, AETech et UTC, «Cahier des spécifications Techniques du Projet IREINE (Innovation for the REliability of INdustrial Equipments) de l'axe 1,» Projet R&D collaboratif IREINE-Pôle de compétitivité Axelera, 2011.
- [49] W. S. Carswell et R. C. Roberts, *Composites*, n°111, p. 95, 1980.

- [50] «Standard Specification for “Fiberglass” (Glass-Fiber-Reinforced Thermosetting-Resin) Sewer Pipe,» ASTM D3262.
- [51] «Standard Test Method for Chemical Resistance of “Fiberglass” (Glass-Fiber-Reinforced Thermosetting-Resin) Pipe in a Deflected Condition,» ASTM D3681.
- [52] «Plastics piping systems—Glass-reinforced thermosetting plastics (GRP) pipes and fittings—Determination of the resistance to chemical attack from the inside of a section in a deflected condition,» PN-EN 1120, July 2001.
- [53] «Plastics Piping Systems—Glass-reinforced thermosetting plastics (GRP) pipes and fittings - Methods for regression analysis and their use,» EN705, 1995.
- [54] M. Farshad et A. Necola, «Strain corrosion of glass fibre-reinforced plastics pipes,» *Polymer testing*, n°123, pp. 517-521, 2004.
- [55] P. Hogg et D. Hull, Corrosion and environmental deterioration of GRP. Chapter 2, 1983.
- [56] P. J. Hogg, «A Model for Stress Corrosion Crack Growth in Glass Reinforced Plastics,» *Composites science and technology*, n°138, pp. 23-42, 1990.
- [57] J. Dai, X. Yao, X. Liang et H. Y. Yeh, «Experimental study of micro-cracks in stress corrosion of fiber reinforced composites,» *Polymer testing*, n°125, pp. 758-765, 2004.
- [58] M. Farshad et A. Necola, «Effect of aqueous environment on the long-term behavior of glass fiber-reinforced plastic pipes,» *Polymer testing*, n°123, pp. 163-167, 2004.
- [59] P. L. Hsu, S. S. Yau et T. W. Chou, «Stress-corrosion cracking and its propagation in aligned short-fibre composites,» *Journal of materials science*, n°121, pp. 3703-3709, 1986.
- [60] J. Aveston et J. M. Sillwood, «Long-term strength of glass-reinforced plastics in dilute sulphuric acid,» *Journal of materials science*, n°117, pp. 3491-3498, 1982.
- [61] H. Kawada et Srivastava, «The effect of an acidic stress environment on the stress_intensity factor for GRP laminates,» *Composites science and technology*, n°161, pp. 1109-1114, 2001.
- [62] A. Akdemir, N. Tarakcioglu et A. Avci, «Stress corrosion crack growth in glass/polyester composites with surface crack,» *Composites : Part B*, n°132, pp. 123-129, 2001.

- [63] «Non Destructive Testing - Vocabulary used in Acoustic Emission,» NF A09-350.
- [64] J. Roget, Essais non destructifs : L'émission acoustique, Mise en œuvre et applications, Afnor CETIM.
- [65] J. Roget, «Emission acoustique,» *Techniques de l'ingénieur*.
- [66] «Standard Practice for Acoustic Emission Examination of Reinforced Thermosetting Resin Pipe (RTRP),» ASTM E1118.
- [67] «Standard Practice for Acoustic Emission Examination of Fiberglass Reinforced Plastic Resin (FRP) Tanks/Vessels,» ASTM E1067.
- [68] X.-L. Gong, «Developpement d'une methodologie expérimentale associée à une approche analytique pour la comprehension du comportement de plaques composites non-trouées sous chargement simple et combine de traction-torsion,» Thèse, 1994.
- [69] S. Barré et M. L. Benzeggagh, «On the use of acoustic emission to inverstigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene,» *Composite science and technology*, n°152, pp. 369-376, 1994.
- [70] M. L. Benzeggagh et S. Benmedakhene, «Residual strength of a GLASS/POLYPROPYLENE composite material subjected to impact,» *Composites science and technology*, n°155, pp. 1-11, 1995.
- [71] T. J. Fowler, «Acoustic Emission comes of Age,» chez *41st Annual Conference, reinforced Plastics/Composites institute, The society of the plastics INdustry, Inc*, 1986.
- [72] M. Kumosa, D. Hull et J. N. Price, «Acoustic emission from stress corrosion cracks in aligned GRP,» *Journal of materials science*, n°122, pp. 331-336, 1987.
- [73] R. Hill, A. Cowking et W. S. Carswell, «An acoustic emission study of stress corrosion in a chopped strand mat GFRP composite,» *Composites*, vol. 20, n°13, 1989.
- [74] S. H. Carpenter et M. Kumosa, «An investigation of brittle fracture of composite insulator rods in an acid environment with either static or cyclic loading,» *Journal of materials science*, n°135, pp. 4465-4476, 2000.

- [75] M. Megel, L. Kumosa, T. Ely, D. Armentrout et M. Kumosa, «Initiation of stress-corrosion cracking in unidirectional glass/polymer composite materials,» *Composites science and technology*, n°161, pp. 231-246, 2001.
- [76] M. Zani-Demange, «La tomographie fait un pas vers la mesure,» *Measures*, n°1802, pp. 30-34, 2008.
- [77] «Détermination des taux de verre textile et de charge minérale - Méthodes par calcination,» NF EN ISO 1172.
- [78] «Plastiques -- Détermination des propriétés en traction,» ISO 527-1:2012.
- [79] J. Philip, N. Godin, S. Deschanel, J. M. Leroy, F. Grosjean et J. Courbon, «Caractérisation des endommagements d'un composite Carbone/PA12 par émission acoustique,» *Journées Nationales sur les Composites 17*, Poitiers, 2011.
- [80] M. Moevus, «Mécanismes d'endommagement, émission acoustique et durée de vie en fatigue statique du composite SiCf/[Si-B-C] aux températures intermédiaires (<800°C),» *Thèse*, 2007.
- [81] N. Tableau, Z. Aboura, K. Khelil, L. Marcin et F. Bouillon, «Caractérisation intra et inter laminaire d'un matériau CMC,» *18ème Journées Nationales des Composites*, Nantes, 2013.
- [82] S. Huguet, «Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère,» *Thèse*, 2002.
- [83] W. Harizi, S. Chaki, G. Bourse et M. Ourak, «Characterization of the damage mechanisms in polymer composite materials by ultrasonic waves,» *15th European Conference on Composite*, Venice, 2012.
- [84] D. L. Davies et D. W. Bouldin, «A cluster Separation Measure,» *IEEE Transaction on pattern analysis and machine intelligence*, Vols. 1 sur 2PAMI-1, n°12, pp. 224-227.
- [85] L. Breiman, «Random Forest,» *Machine Learning*, n°145, pp. 5-32, 2001.
- [86] B. Efron, «Bootstrap methods: Another look at the jackknife,» *Annals of Statistics*, n°17, pp. 1-26, 1979.

- [87] C. Gini, «Measurement of inequality of income,» *Economic Journal*, n°131, pp. 22-43, 1921.
- [88] N. Morizet, N. Godin, J. Tang, E. F. M. Maillet et B. Normand, «Classification of acoustic emission signals using wavelets and Random Forests : application to localized corrosion,» *Submitted to Elsevier MSSP*, 2014.
- [89] X. L. Gong, A. Laksimi et M. Benzeggagh, «Nouvelle approche de l'émission acoustique et son application à l'identification des mécanismes d'endommagement dans les matériaux composites,» *Revue des composites et des matériaux avancés*, vol. 8, n°11, pp. 7-23, 1998.