

34

EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES DE MATERIAUX COMPOSITES VERRE/POLYESTER GELCOATES EN MILIEU MARIN

Ph. CASTAING ^{*}, N. TSOVALIS ^{**}, L. LEMOINE ^{*}

RESUME - Les matériaux composites verre/polyester revêtus de gelcoat sont largement utilisés en construction nautique, en dépit du manque de connaissance concernant leur durabilité en immersion dans l'eau. Cette étude traite notamment de l'influence du phénomène de dégradation osmotique sur l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux orthotropes soumis à un vieillissement accéléré. L'étude expérimentale est menée par une méthode non destructive, l'analyse des modes de vibration des stratifiés, et les résultats sont validés par des tests mécaniques quasi statiques en flexion et cisaillement trois points. Si le cloquage du gelcoat n'entraîne que peu de conséquences sur les caractéristiques de la structure, une chute importante des propriétés (modules élastiques et contraintes à rupture) est observée dans le sens transversal au renfort lorsqu'un délaminage d'origine osmotique des plis du stratifié intervient.

MOTS-CLES : matériau composite, polyester, gelcoat, vieillissement, osmose, analyse modale, propriétés mécaniques, durabilité;

INTRODUCTION

Les matériaux composites verre/polyester gelcoatés sont largement utilisés comme matériaux de structure de par leur bonne durabilité et leur facilité de mise en oeuvre, alliées à un faible coût. Cependant, il se peut qu'une dégradation d'origine osmotique engendre, dans un premier temps, un délaminage du gelcoat sous la forme de cloques circulaires puis, dans un deuxième temps, un délaminage des plis du stratifié (défauts de forme quasi ellipsoïdale) [1].

^{*} IFREMER Centre de Brest, Laboratoire Matériaux Marins, Département Génie Océanique, BP 70, 29280 PLOUZANE (FRANCE)

^{**} National Technical University of Athens, Dept. of Naval Architecture & Marine Engineering, BP 64070, 15710 ZOGRAFOS (GRECE)

Ce problème reste d'actualité puisque 10 à 20 % des coques polyesters sont endommagées par l'osmose après 20 ans d'immersion en eau de mer [2].

L'osmose désigne l'ensemble des phénomènes régissant le passage des liquides aqueux à travers certaines parois semi-perméables, en particulier à travers les membranes cellulaires des organismes vivants. Le phénomène d'osmose se produit lorsqu'une solution et un solvant sont séparés par une membrane perméable au solvant mais imperméable aux solutés. Un flux de solvant, dû au gradient de concentration, s'établit au travers de la membrane afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques, la pression osmotique étant une surpression hydrostatique qui s'oppose à la diffusion du solvant. Les résines polyesters insaturés et les plis de renfort imprégnés de résine se comportent comme des membranes osmotiques [3,4]. Il est donc important de connaître la durabilité des structures subissant ce type de dégradation et soumises à un environnement marin car, si les conséquences peuvent être uniquement esthétiques, elles peuvent également entraîner des pertes de propriétés du matériau.

Cette étude analyse ainsi l'évolution des caractéristiques mécaniques de stratifiés gelcoatés (modules d'élasticité, contraintes à rupture), dans le sens longitudinal et transversal au renfort, lors d'essais de vieillissement accéléré en eau distillée. L'étude expérimentale est menée par méthode vibratoire (essais non destructifs) et les résultats sont confirmés par d'autres essais destructifs quasi statiques (flexion 3 points et cisaillement sur appuis rapprochés). L'influence de la localisation du cloquage osmotique sur l'intégrité de la structure est alors quantifiée et les résultats permettent de mieux estimer la durée de vie des unités construites dans cette technologie.

VIEILLISSEMENT DES STRATIFIES REVETUS DE GELCOAT

MATERIAUX

Les matériaux étudiés sont des stratifiés verre/polyester, dont la résine de structure (Cray Valley France) est à base d'acide orthophtalique (stratifié ORTHO) et à base d'acide isophtalique (stratifié ISO). le gelcoat (Ferro France) est une résine isonéopentylglycol (ISONPG) chargé en pigments blancs TiO_2 . Le renfort est constitué de 10 plis de tissu d'armure satin, de grammage 290 g/m^2 et quasi unidirectionnel (88%-12%). La mise en oeuvre, analogue à celle pratiquée en chantier, est effectuée par pistolage du gelcoat (épaisseur moyenne 0.3 mm), et stratification par moulage au contact. Le taux volumique de renfort est de 40%. La polymérisation est réalisée à température ambiante ($T=20^\circ\text{C}$) pendant deux mois.

VIEILLISSEMENT ACCELERE

Des plaques d'échantillons 300x400x3 mm sont vieilles en immersion dans l'eau distillée à $T=60^{\circ}\text{C}$, pendant 5000 heures. Des essais préalables [5] en eau de mer et en eau distillée ont confirmé l'origine osmotique du processus de dégradation. Des tests réalisés à diverses températures (de 40 à 70°C) ont montré de plus que le phénomène est activé thermiquement. Un facteur d'accélération de 20 à 30 de l'endommagement osmotique est ainsi obtenu, en comparaison avec les conditions d'exposition naturelle d'une coque de bateau; ce facteur permet d'extrapoler les résultats puisque 5000 heures de vieillissement en laboratoire à 60°C et en eau distillée sont équivalentes à 20 ans d'immersion en eau de mer.

PROPAGATION DE L'ENDOMMAGEMENT

La propagation de l'endommagement par osmose à la température de 60°C en eau distillée est la suivante:

- de 200 à 3000 heures : des cloques circulaires apparaissent à l'interface gelcoat-stratifié, ces défauts croissent radialement de manière rapide, puis leurs dimensions moyennes se stabilisent, le processus d'osmose atteint un état stationnaire.

- de 3000 à 5000 heures : des défauts de forme ellipsoïdale se révèlent entre le premier et le deuxième pli du stratifié, puis un état stationnaire est également atteint. Le délaminage dans les plis orthotropes est tel que le demi grand axe a du défaut elliptique est parallèle au sens du renfort, et le demi petit axe b est parallèle au sens transversal au renfort et $a/b=E_1/E_2$ (rapport des modules dans le sens des fibres et perpendiculairement au renfort) [1].

- pour des temps supérieurs à 5000 heures, une attaque des plis suivants est constatée.

La localisation du cloquage osmotique, à l'interface gelcoat-stratifié ou entre les plis du stratifié est importante : le délaminage du stratifié est plus problématique pour l'intégrité de la structure que celui du revêtement.

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES

ESSAIS MECANIQUES

Le comportement d'un matériau orthotrope dans un état de contraintes planes est décrit par la connaissance des quatre constantes élastiques indépendantes suivantes :

- E_1 (ou E_{\parallel}) module d'élasticité parallèle au renfort;

- E_2 (ou E_t) module d'élasticité dans le sens transversal au renfort;
- G_{1t} (ou G_{1t}) le module de cisaillement plan;
- ν_{12} (ou ν_{1t}) le coefficient de Poisson longitudinal (parallèle au renfort).

Un suivi des modules E_1 , E_2 et des contraintes à rupture σ_{r1} et σ_{r2} est donc réalisé dans cette étude par flexion 3 points (norme EN 63); de même des essais de cisaillement en appuis rapprochés permettent de mesurer les contraintes à rupture τ_{r1} , τ_{r2} (norme NFT 57104).

Cependant ces tests nécessitent un nombre élevé d'éprouvettes lorsque les essais de vieillissement sont poursuivis sur de longues périodes. De plus, ces éprouvettes doivent être usinées en une géométrie bien particulière (poutre, haltère) ce qui peut entraîner des effets de bords indésirables au cours du vieillissement. Aussi E_1 , E_2 , σ_{r1} , σ_{r2} , τ_{r1} et τ_{r2} ne seront déterminés par essais mécaniques qu'à l'état initial, à $t=2000$ heures de vieillissement (correspondant au cloquage du gelcoat) et à $t=5000$ heures (cloquage du stratifié).

Un suivi plus fin des propriétés est alors réalisé par analyse modale (méthode non destructive). Les deux méthodes restent néanmoins complémentaires puisque la première permet de déterminer les contraintes à rupture.

ANALYSE MODALE

Le principe de ces essais est d'intégrer dans un modèle mathématique de comportement en vibration les rigidités en flexion D_{ij} d'un stratifié orthotrope (plaque rectangulaire, mince, libre dans l'espace), puis de calculer les fréquences naturelles des modes de vibrations. Ensuite, une optimisation du calcul des constantes d'ingénieur est effectuée suivant une méthode itérative [6], en comparant les fréquences calculées avec celles déterminées expérimentalement (à l'aide d'accéléromètres placés sur la plaque de stratifié). Une solution simple et analytique (néanmoins approximative), reliant les fréquences avec les rigidités, est donnée par la théorie des stratifiés dans un état de contraintes planes; les fréquences de vibration (Hz) d'une plaque orthotrope rectangulaire à bords libres sont données par :

$$f_{ij}^2 = (\pi^2/4\rho h) \cdot [G_1^4 \cdot D_{11}/a^4 + G_2^4 \cdot D_{22}/b^4 + 2H_1 \cdot H_2 \cdot D_k/a^2b^2 + D_{66} \cdot (J_1 \cdot J_2 - H_1 \cdot H_2)/a^2b^2]$$

où f_{ij} est la fréquence naturelle (Hz), i et j sont respectivement le nombre de noeuds dans la direction x (parallèle au sens du renfort) et y (perpendiculaire et dans le plan du renfort), ρ la densité, h l'épaisseur, a et b longueur (suivant x) et largeur (suivant y) et G_n , H_n et J_n sont des constantes fonctions des indices i et j [6,7,8].

Les rigidités sont définies de la manière suivante:

$$D_{11} = E_1 \cdot h^3 / 12(1 - \nu_{12}\nu_{21}); D_{12} = E_2 \cdot h^3 / 12(1 - \nu_{12}\nu_{21}); D_k = D_{12} + 2 \cdot D_{66}; D_{12} = \nu_{21} D_{11}; D_{66} = G_{12} \cdot h^3 / 12;$$

On constate que la connaissance de cinq modes de vibrations et des fréquences correspondantes permet de calculer les rigidités et d'en déduire les quatre constantes élastiques E_1 , E_2 et G_{12} , ν_{12} . Les fréquences naturelles des trois premiers modes de vibration sont, par exemple, pour les stratifiés gelcoatés ORTHO et ISO :

<i>MODE</i>	<i>Fréquence</i>	<i>Fréquence</i>
mode (1,1) :	$f_{11}(\text{ORTHO}) = 72.3 \text{ Hz};$	$f_{11}(\text{ISO}) = 66.9 \text{ Hz};$
mode (2,0) :	$f_{20}(\text{ORTHO}) = 143.6 \text{ Hz};$	$f_{20}(\text{ISO}) = 134.6 \text{ Hz};$
mode (2,1) :	$f_{21}(\text{ORTHO}) = 198.7 \text{ Hz}$	$f_{21}(\text{ISO}) = 193.8 \text{ Hz};$

La figure 1 représente les trois premiers modes de vibration et les déformations d'une plaque dans l'espace.

EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT

EVOLUTION DES MODULES

L'allure de la variation des modules E_l , E_t et G_{lt} déterminés par analyse modale, est identique pour les matériaux ISO et ORTHO étudiés (figure 2) : une baisse des modules est observée vers 300-500 heures, de l'ordre de 5 à 10 %, suivie d'une perte de près de 50% à 60% des caractéristiques de 1000 heures à 2000-3000 heures. Par la suite, une diminution est à nouveau observée (supérieure à 60%) jusqu'à la fin des essais à $t=5000 \text{ h}$. On constate un déclin plus important des propriétés mécaniques dans le sens transversal aux fibres comparé au sens longitudinal, car la matrice polyester insaturé qui assure la rigidité du matériau est attaquée préférentiellement dans ce sens.

La première chute des caractéristiques mécaniques est attribuée à la plastification de la résine de structure par l'eau: lorsque le matériau est à saturation, les caractéristiques n'évoluent plus, d'où une baisse sensible vers 500 heures de vieillissement suivie d'une diminution plus faible des propriétés jusque vers 3000 heures. Le phénomène de cloquage à l'interface gelcoat-stratifié se produit au cours de cette période de de temps, mais n'affecte pas l'intégrité du matériau. Au-delà de 2500 heures, l'attaque de la

résine dans le stratifié se produit entre deux plis et conduit à un déclin des propriétés mécaniques plus importantes : G_{lt} diminue ainsi de près de 60% pour le matériau ORTHO, E_t de 50%, E_l de 20% (figure 3).

En comparaison, le tableau 1 montre ainsi l'évolution des modules des matériaux ISO et ORTHO déterminés par essais de flexion; les résultats, qui sont en concordance avec les précédents, mettent bien en évidence que le cloquage interlaminaire dans le stratifié ruine le matériau. La diminution relative des modules E_l et E_t est la suivante pour les divers stratifiés gelcoatés:

-MATERIAU ORTHO

après 2000 h : -9 % pour E_l ; -20 % pour E_t ;

après 5000 h : -18 % pour E_l ; -55 % pour E_t ;

-MATERIAU ISO

après 2000 h : -20 % pour E_t ; la chute de E_l n'est pas significative;

après 5000 h : -6 % pour E_l ; -30 % pour E_t .

La chute des propriétés mécaniques est très importante pour les matériaux ORTHO : dans le sens transversal il apparaît que la résine est entièrement attaquée, alors que la perte des propriétés pour les stratifiés ISO reste raisonnable et n'affecte pas l'intégrité des structures. Quant au cloquage du gelcoat, il n'a aucune influence sur l'intégrité du matériau.

Si on considère que les courbes $E=E(t)$ peuvent être représentées par des portions de droite de pentes différentes dans les domaines suivants :

1) 0-500 heures, plastification et initiation du cloquage;

2) 500-2500 heures, cloquage du gelcoat;

3) 2500-5000 heures, délaminage des plis par osmose;

une vitesse de dégradation $\Delta E/\Delta t$ peut alors être estimée et on se rend compte que la plastification et le délaminage entraînent des taux de chute de propriétés mécaniques plus élevés que le phénomène de cloquage du gelcoat.

EVOLUTION DES CONTRAINTES A RUPTURE

De même que précédemment, un suivi des contraintes à rupture est réalisé dans le but de déterminer l'évolution de ces contraintes au cours du vieillissement, après 2000 heures et 5000 heures d'immersion. Les contraintes à rupture en flexion et en cisaillement (caractéristique de l'interface) sont ainsi données dans le tableau 2.

En moyenne, la perte des caractéristiques est la suivante :

-MATERIAU ORTHO

après 2000 h : de 15 à 24% en flexion; de 30 à 37% en cisaillement;

après 5000 h : de 40 à 50% en flexion; de 60 à 65% en cisaillement;

En fait, la perte des contraintes à rupture en cisaillement peut être de 100% dans certaines parties du matériau.

-MATERIAU ISO

après 2000 h : de 8 à 9% en flexion; de 15 à 18% en cisaillement;

après 5000 h : de 24 à 25% en flexion; de 23 à 25% en cisaillement;

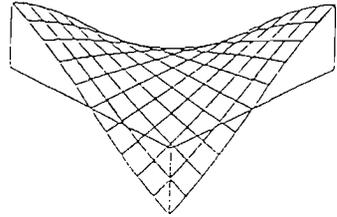
Les essais de cisaillement interlaminaire (essais de flexion sur appuis rapprochés), qui permettent de déterminer les contraintes de cisaillement dans le sens des fibres (τ_{\parallel}) et dans le sens transversal (τ_{\perp}), caractérisent l'état de l'interphase fibres-résine et donc sa dégradation au cours du vieillissement. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des stratifiés ISO restent correctes après un vieillissement à 5000 heures et qu'elles demeurent même plus élevées que celle des matériaux ORTHO vieilli 2000 h. Par contre, une dégradation importante est observée sur les stratifiés ORTHO. Une bonne tenue de la résine dans le sens transversal pour les formulation ISO est constatée, ce qui confirme bien que cette résine est beaucoup moins sujette à l'hydrolyse que les ORTHO, la durée de vie des stratifiés ORTHO est plus faible de moitié que celle des matériaux ISO.

CONCLUSION

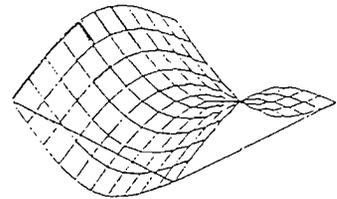
Cette étude a permis de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques de composites de grande diffusion au cours du vieillissement et de mettre en évidence l'influence de la dégradation osmotique sur ces matériaux. Ainsi, le délaminage du revêtement par cloquage n'entraîne que peu de conséquences sur les propriétés mécaniques, contrairement au cloquage interlaminaire. Les stratifiés à base d'ORTHO sont beaucoup plus sensibles à l'attaque de l'eau que les ISO et les effets de l'immersion apparaissent essentiellement dans le sens transversal au renfort. La durée de vie des stratifiés ORTHO est plus faible de moitié que celle des stratifiés ISO. Les tests expérimentaux montrent enfin la bonne corrélation et la complémentarité des essais destructifs avec ceux réalisés par analyse modale, ainsi que l'intérêt des essais non destructifs pour l'étude du vieillissement accéléré.

- [1] : Ph. Castaing, L. Lemoine, Proc. Journées Spécialisées AMAC / COMETT, (1992).
- [2] : M. Deuff, Loisirs Nautique, 189, 27, (1987).
- [3] : N.R. Farrar, K.H.G. Ahsbee, J. Appl. Phys., 11, 1009, (1978).
- [4] : S. Crump, Proc. 41st Ann. Conf., S.P.I., session 13-C, (1986).
- [5] : Ph. Castaing, L. Lemoine, Proc. E.C.C.M 5, p. 177, (1992).
- [6] : N. Tsouvalis, Internal Technical report N° 9117 GO/MM, IFREMER (FRANCE), (1991).
- [7] : R.D. Blevins, *Formula for Natural Frequency and Mode Shape*, Van Nostrand Reinhold Co.,(1979).
- [8] : R.M. Hussein, *Composite Panels-Plates-Analysis and Design*, Technomic Publish. Co., (1986).

Mode 1,1 de vibration



Mode 2,0 de vibration
("saddle mode")



Mode 2,1 de vibration
("breathing mode")

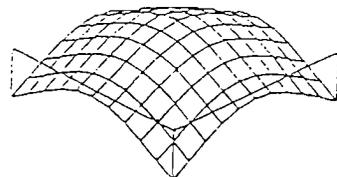


Figure 1 - Représentation des 3 premiers modes de vibration et des déformations d'une plaque.

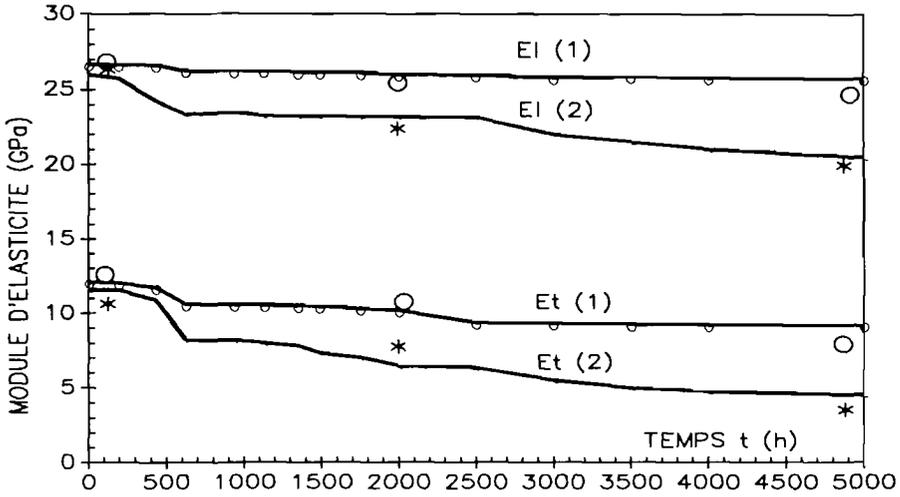


Figure 2 - Variation des modules (analyse modale) E_l et E_t (GPa) avec le temps de vieillissement t (h) (eau distillée, $T=60^\circ\text{C}$) pour les ISO (1) et ORTHO (2). Les points (o) représentent les modules de flexion 3 pannes du matériau ISO, les (*) représentent les modules de flexion de l'ORTHO.

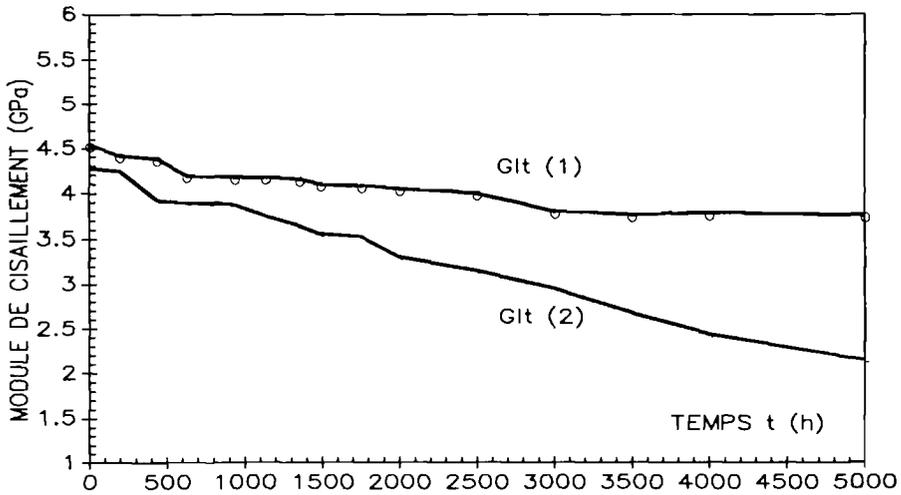


Figure 3 - Variation du module de cisaillement (analyse modale) G_{lt} en GPa avec le temps t (h), pour les stratifiés ISO (1) et ORTHO (2).

MATERIAL	E_I (GPa)	E_t (GPa)
ORTHO <small>initial</small>	25.17	9.32
2000 h	22.86 (- 9.2%)	7.66 (-17.8%)
5000 h	20.43 (-18.8%)	4.64 (-50.2%)
ISO <small>initial</small>	23.68	11.16
2000 h		10.50 (-5.9%)
5000 h	22.70 (- 4.2%)	7.81 (-30.0%)

Tableau 1 - Evolution relative des modules d'élasticité pour les matériaux ORTHO et ISO après $t=2000$ heures et $t=5000$ heures de vieillissement en eau distillée à 60°C (caractéristiques en flexion 3 points).

MATERIAL	σ_{rI} (MPa)	σ_{rt} (MPa)	τ_{rI} (MPa)	τ_{rt} (MPa)
ORTHO <small>initial</small>	509	102	67,8	18,1
2000 h	430	81	44,5	11,7
5000 h	286	50	19,9	7,7
ISO <small>initial</small>	578	112	66,2	16,1
2000 h	535	108	53,1	13,1
5000 h	475	100	47,2	12,3

Tableau 2 - Evolution des contraintes à rupture pour les matériaux ORTHO et ISO en fonction du temps de vieillissement (eau distillée, 60°C). Les incertitudes sur σ_r sont de l'ordre 3-5 MPa, sur τ_r 1-1.5 MPa; (caractéristiques en flexion et cisaillement sur appuis rapprochés).