

## 33

### ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE COMPOSITES VERRE RESINE EN MILIEU MARIN

J. GUTIERREZ\*, F. LE LAY\*, P. HOARAU\*\*

**Résumé** - La compilation des résultats d'essais de vieillissement effectués par la Direction des Constructions Navales a permis de prévoir l'évolution de divers matériaux composites (polyester, vinylester et époxy) après un délai de 30 ans. Cette étude a montré que les préimprégnés époxy 120°C, malgré des performances mécaniques initiales supérieures aux autres, supportaient très mal le vieillissement. Il est apparu aussi, que la postcuisson des composites vinylester et époxy n'apportait qu'une amélioration relativement modeste à leur résistance à une dégradation hydrolytique, cette amélioration est toutefois plus sensible dans le cas d'un vieillissement en conditions extrêmes (60-70°C) que dans le cas d'un vieillissement naturel.

mots clés : composite verre résine, vieillissement naturel,  
vieillissement accéléré

### INTRODUCTION

La Direction des Constructions Navales utilise les composites verre résine pour la fabrication de certains bâtiments depuis déjà une vingtaine d'années. On peut citer, pour mémoire, les chasseurs de mines tripartites, les superstructures des frégates La Fayette et certaines parties extérieures de sous-marins.

Les premières résines employées furent les résines polyester et ce, pour différentes raisons :

- temps de réaction modulable,
- mise en oeuvre aisée,
- polymérisation à température ambiante,
- grande résistance aux chocs,
- faible signature magnétique.

Aujourd'hui, outre les résines polyester, la DCN emploie des résines époxy, et plus récemment, des résines vinylester.

---

\* STCAN - MSN/MN - Division Matériaux Composites - 8 Bd Victor 75015 Paris

\*\* DCN Indret - LECM - Polymères et Composites - 44620 La Montagne

Ces matrices polymériques sont associées à plusieurs sortes de renforts de verre : tissus, mats, unidirectionnels.

L'utilisation de ces matériaux nouveaux a soulevé diverses interrogations, notamment, la question de leur vieillissement. L'estimation de leurs propriétés mécaniques après 30 ans a été réalisée par de nombreuses études de vieillissements naturels et accélérés. Cette durée de 30 ans représente le temps de service d'un bâtiment.

La compilation des nombreux résultats expérimentaux de la DCN a permis d'évaluer l'évolution dans le temps de divers types de composites. Nous exposons d'abord les différents essais de vieillissement effectués dans la DCN, avant de présenter les résultats des études.

## DESCRIPTION DES METHODES EXPERIMENTALES

Pour estimer la dégradation des matériaux au cours du temps, plusieurs approches du vieillissement ont été employées.

La DCN Cherbourg fut la première à effectuer des recherches dans ce domaine. Dès 1968 elle commença des essais de vieillissement naturel sur une sélection de 50 matériaux composites. Les matériaux choisis étaient des résines polyester ou époxy avec différents types de renforts de verre. Les composites ont été exposés aux embruns et prélevés régulièrement après 9, 13, 17 et 21 ans de vieillissement pour suivre l'évolution de leurs propriétés mécaniques. A Lorient, un tronçon de chasseur de mines fut vieilli 15 ans en mer.

L'inconvénient majeur de ces méthodes de vieillissement est leur durée trop importante. C'est pourquoi des essais de vieillissement accéléré furent menés en parallèle :

- essais en eau bouillante pendant 4, 8, 16, 48, et 96 heures,
- essais en eau de mer synthétique à 70°C pendant 1000, 2000, 4000, 6000 et 8000 heures,
- essais en eau douce à 60°C pendant 1000, 4000 et 8000 heures.

Il est à noter, aussi, que ces essais à 60-70°C ont servi à prévoir le comportement d'un composite soumis à ces températures extrêmes dans certaines parties du bâtiment.

La dégradation des matériaux fut suivie par des essais mécaniques de flexion, délaminage et cisaillement parallèle aux strates. L'observation des résultats obtenus permit de tirer plusieurs conclusions.

Tout d'abord, quel que soit le vieillissement, on obtient toujours le même type de courbe (fig. 1); la symétrie entre vieillissement naturel et accéléré est très nette. Pour une plus grande

précision nous avons utilisé une représentation semi-logarithmique des courbes (fig.2).

On a remarqué que le vieillissement dans les embruns est aussi pénalisant pour le matériau que le vieillissement en immersion en mer. De même, le vieillissement en eau de mer à 70°C a sensiblement les mêmes effets que le vieillissement en eau douce à 60°C.

On a constaté que 1000 heures de vieillissement accéléré provoquaient la même dégradation que 15 ans en conditions naturelles.

Toutes ces observations nous ont permis d'établir des prévisions sur le comportement des matériaux.

## **PREVISIONS DE LA DUREE DE VIE DE DIVERS CVR - INFLUENCE DE LA POST CUISSON**

Comme nous l'avons indiqué au départ, nous avons étudié les trois grandes familles de résines utilisées dans la DCN, polyester, époxy (contact et préimprégné 120°C) et vinylester. Les composites fabriqués avec ces deux dernières résines ont subi, avant vieillissement, un traitement de postcuisson à 80°C ou 120°C selon les cas.

Les valeurs relatives des propriétés mécaniques des composites avant vieillissement sont données (tab.1) et représentées (fig.3) et (fig.4). On peut noter les très bonnes performances du préimprégné époxy à 120°C par rapport aux autres composites. Le composite vinylester est légèrement supérieur à l'époxy contact. Par contre, la postcuisson ne semble pas apporter d'amélioration notable des propriétés mécaniques initiales.

Le (tab.2) présente les pourcentages de conservation des caractéristiques mécaniques des différents composites, après 30 ans de vieillissement à 20°C et à 70°C. Ces valeurs sont illustrées par les (figures. 5, 6, 7, 8).

On peut remarquer la très grande sensibilité au vieillissement du préimprégné à 120°C. Cette particularité peut s'expliquer par la polymérisation complète de la résine qui entraîne la création de nombreux groupes hydrophiles favorisant la dégradation hydrolytique du matériau.

La postcuisson à 80°C du composite époxy et à 120°C du composite vinylester améliore légèrement leur résistance à un environnement difficile (vieillissement à 60-70°C), par contre, dans le cas d'un vieillissement naturel, cette postcuisson a peu d'influence. On peut aussi noter le meilleur comportement du composite vinylester par rapport à l'époxy, notamment dans le cas d'une mise-en-oeuvre à froid.

## CONCLUSION

Les différents essais de vieillissement de matériaux composites menés dans la DCN ont permis d'établir des prévisions sur la conservation de leurs propriétés mécaniques au bout de 30 ans. Ces estimations et ces observations serviront à optimiser la mise-en-oeuvre et l'emploi des composites en fonction du type d'application auquel ils sont destinés.

Par exemple, on a pu noter que les préimprégnés époxy à 120°C, malgré des caractéristiques mécaniques initiales supérieures aux autres composites polyester, vinylester et époxy à froid, ont une très mauvaise résistance au vieillissement.

De même, la postcuisson des composites n'est pas justifiée dans le cas d'un vieillissement en milieu naturel puisque le gain apporté à la résistance à la dégradation est minime.

---

MORTAIGNE B., 1989, Thèse Docteur, ENSAM, Paris.

REYBET P., DEGAT, Influence du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques de composites unidirectionnels verre/époxy Comparaison avec le vieillissement accéléré, Composites, N°6, nov. dec. 1989.

VERDU J., 1984, Vieillissement des plastiques, Ed AFNOR technique.

### PROPRIETES MECANIQUES INITIALES DES COMPOSITES

	CONTRAINTE EN FLEXION (valeur relative)	RESISTANCE AU DELAMINAGE (valeur relative)
<b>Préimprégné époxy 120°C</b>	100	100
<b>Vinylester à froid</b>	72	72
<b>Vinylester 120°C</b>	69	72
<b>Epoxy 80°C</b>	56	69
<b>Epoxy à froid</b>	56	67
<b>Polyester isophtalique</b>	50	55

Tableau 1

### POURCENTAGE DE CONSERVATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES

	CONSERVATION DE LA CONTRAINTE EN FLEXION (%)		CONSERVATION DE LA RESISTANCE AU DELAMINAGE (%)	
	A 70°C	A 20°C	A 70°C	A 20°C
<b>Polyester isophtalique</b>	35	80	45	75
<b>Epoxy à froid</b>	30	80	14	65
<b>Vinylester à froid</b>	45	85	54	87
<b>Préimprégné époxy 120°C</b>	8	55	8	56
<b>Epoxy 80°C</b>	54	80	25	70
<b>Vinylester 120°C</b>	51	80	62	75

Tableau 2

### Courbe de vieillissement – Profil général

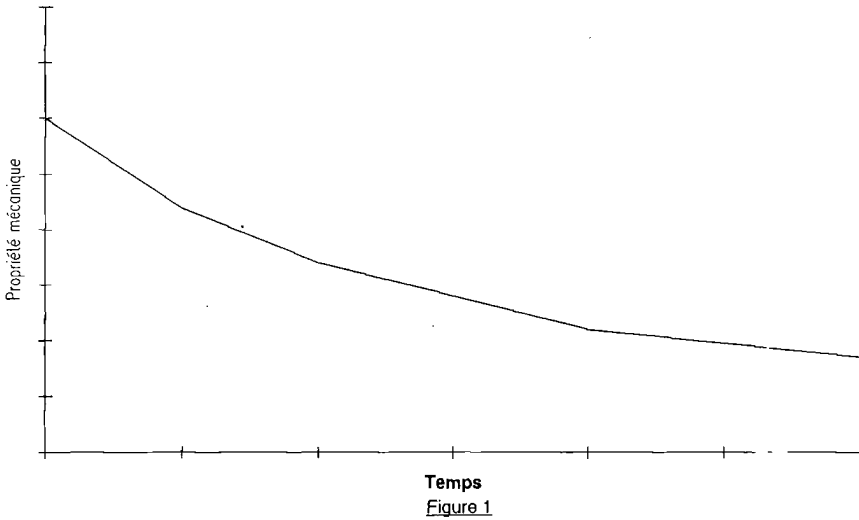


Figure 1

### Courbe de vieillissement – Echelle semi-log

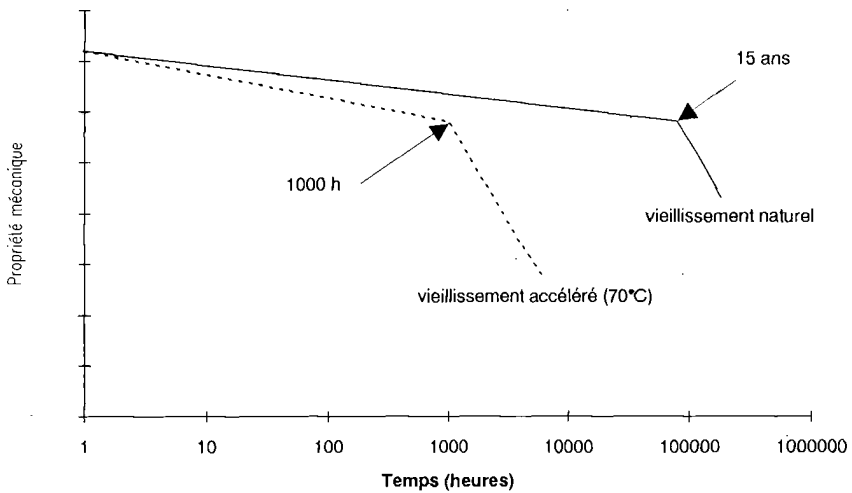
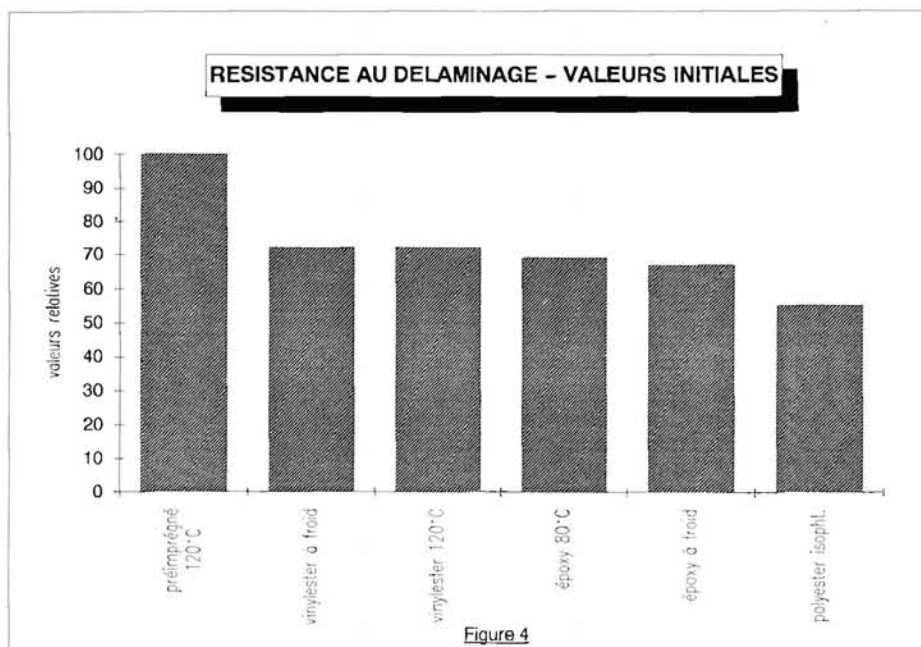
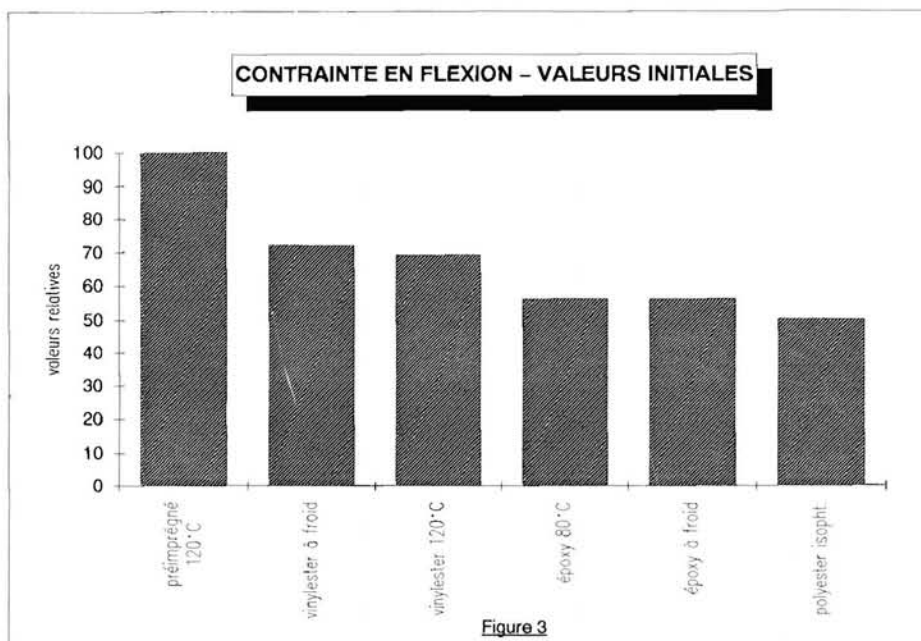
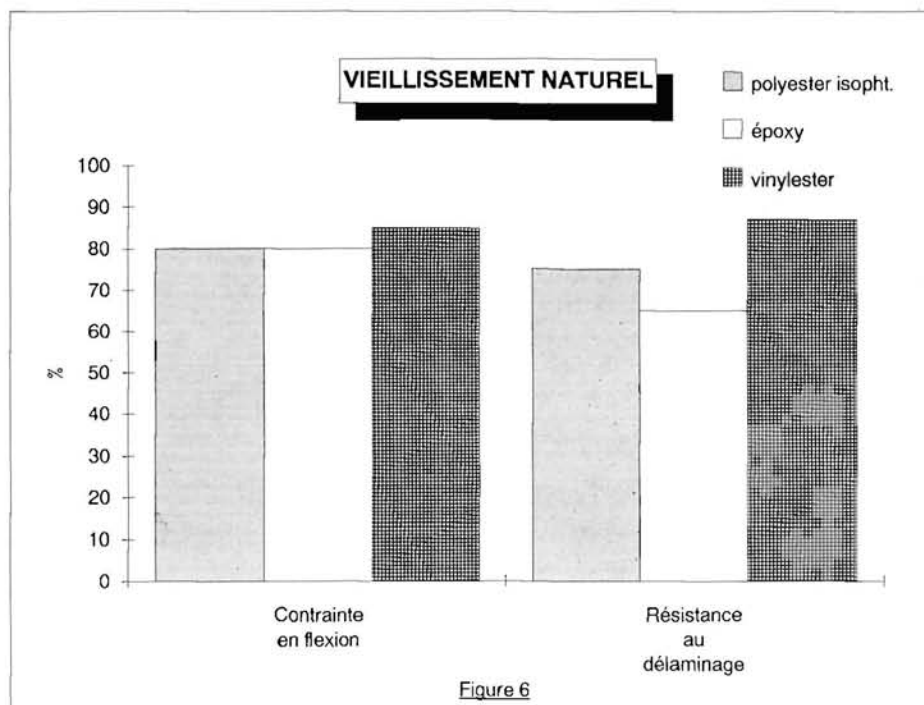
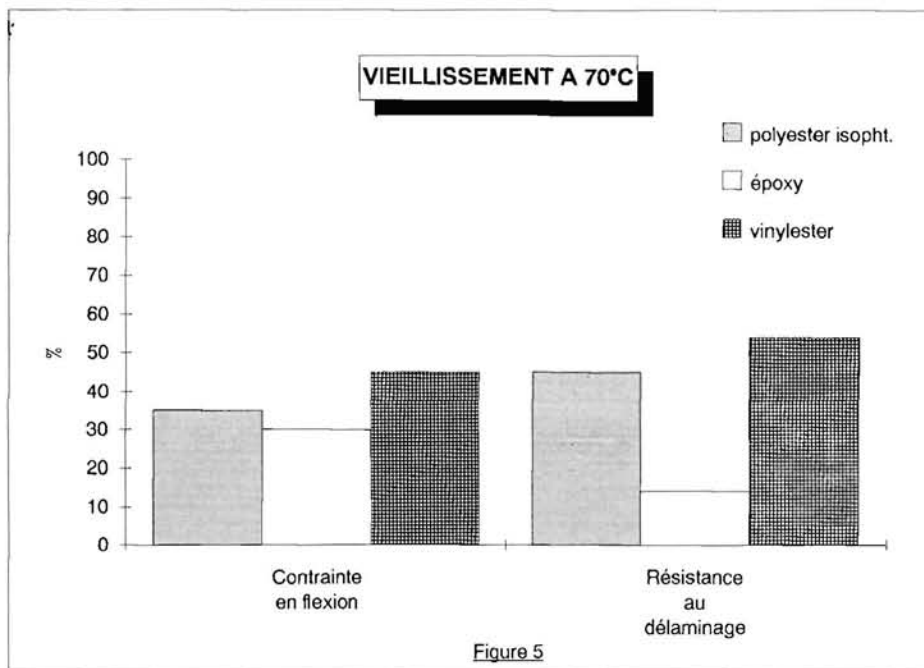


Figure 2



## CONSERVATION DES PROPRIETES MECANQUES DES RESINES A FROID





## CONSERVATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES RESINES POST-CUITES

