

37

DEGRADATION DE MATERIAUX COMPOSITES DANS UN ENVIRONNEMENT MARIN : Nouveaux matériaux et méthodes d'essai.

F. POMIES¹, L.A. CARLSSON¹, D. CHOQUEUSE², P. DAVIES²

Résumé - L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux composites soumis à un environnement marin est d'une importance considérable pour les concepteurs et les utilisateurs de ces matériaux. D'abord nous examinons de nouveaux matériaux: composites constitués d'une matrice thermoplastique en PPS et renforcés avec des fibres de verre. La faible résistance interfaciale de ces matériaux à l'agression due à l'absorption d'eau compromet sévèrement l'avantage d'utiliser une matrice pratiquement insensible à l'humidité. Puis nous décrivons l'application de deux techniques de test non destructif pour suivre l'évolution de la dégradation dans un composite sont décrites. Ces deux techniques sont fondées l'une sur l'analyse modale et l'autre sur la propagation d'ondes ultrasoniques. Cette deuxième partie décrit également les premiers résultats d'une étude utilisant des tests de mécanique de la rupture pour caractériser la résistance à la délamination.

mots clés : humidité, époxyde, thermoplastique, ultrasonique, vibration, mécanique de la rupture.

INTRODUCTION

L'influence de l'environnement marin sur les propriétés de composites à matrice organique a été largement étudié ces dernières années (Springer, 1981, 1984, 1988, Jacquemet, 1989). L'approche de ces phénomènes de dégradation est habituellement réalisée grâce à un suivi de l'absorption d'eau en fonction du temps et à la mesure périodique des propriétés résiduelles utilisant couramment des essais en cisaillement et en flexion. Malheureusement, l'étude de la cinétique d'absorption d'eau conduit à des résultats concernant uniquement la quantité d'eau présente dans le matériau à un moment donné grâce aux coefficients de diffusion. Aucune information précise n'est obtenue quant à la conservation d'une propriété. De plus, le comportement à la rupture en flexion peut être très fortement influencé par la géométrie des spécimens.

1. Dept. of Mechanical Engineering, Florida Atlantic University, USA
2. Laboratoire de Matériaux Marins, Ifremer, Brest, France.

La dégradation des composites à matrice thermodurcissable dans des environnements humides peut être importante. Une étude sérieuse est donc nécessaire si les facteurs de sécurité actuellement utilisés pour une exposition à long terme veulent être réduits. Deux approches ayant pour but d'améliorer cette situation sont présentées dans cet article. La première étudie le remplacement d'une matrice époxyde par une matrice thermoplastique, PPS (polyphénylène sulfide). Cette dernière devrait être insensible à l'eau. De tels matériaux ont été décrits en détail dans une publication récente (Carlsson, 1990). La seconde partie de cet article aborde des nouvelles méthodes de test, destructive et non destructive, qui devraient permettre une amélioration dans la caractérisation des phénomènes liés à la dégradation par l'eau.

MATERIAUX

Des précisions sur les matériaux étudiés lors de ce projet sont données dans le tableau 1. Ces matériaux comprennent du PPS sans renforcement, un composite PPS/fibre de verre unidirectionnel et une série de composites époxyde/fibre de verre. Tous ces matériaux ont été fabriqués conformément aux indications des fournisseurs dans les laboratoires d'Ifremer, Phillips Petroleum et à l'Université de Delaware.

COMPARAISON DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES VERRE/PPS ET VERRE/ÉPOXYDE

ABSORPTION EN EAU DISTILLÉE ET EAU DE MER

Des échantillons de composites unidirectionnels de dimensions 50 mm x 100 mm x 2 mm ont été immergés dans de l'eau distillée et dans de l'eau de mer, à température ambiante et à 35°C, pendant 5 000 heures (plus de 6 mois). Des échantillons de PPS de dimensions 50 mm x 50 mm x 0.6 mm ont également été immergés. La cinétique d'absorption a été suivie en fonction du temps par méthode gravimétrique. Des exemples de courbes montrant la prise en eau sont présentées dans la figure 1 et les résultats sont résumés dans le tableau 2. Il en ressort plusieurs points :

- pour les composites saturés ou proches de la saturation, la prise en eau est conforme à la loi de diffusion de Fick.

- la vitesse de diffusion ou la masse à saturation diffèrent très peu entre l'immersion dans de l'eau distillée et dans de l'eau de mer. Toutefois, même si cette différence est négligeable, il convient de noter que les spécimens en eau distillée contiennent dans tous les cas plus d'eau que les spécimens en eau de mer.

- Le PPS n'absorbe pratiquement pas d'eau. L'addition de fibres de verre conduit à une augmentation de l'eau absorbée même si la prise en eau du composite à matrice thermoplastique reste basse comparée à celle du composite à matrice thermodurcissable. Certains résultats publiés récemment pour le PPS/fibre de carbone (Demonet 1989) vont dans la même direction.

DÉGRADATION DES PROPRIÉTÉS

Les propriétés mécaniques initiales des deux composites ont été mesurées et sont présentées dans le tableau 3. On constate que l'époxyde renforcé fibres de verre possède un module dans la direction transverse légèrement plus bas et une contrainte à la rupture dans la direction transverse plus élevée que le PPS renforcé fibres de verre. Les valeurs obtenues dans cette étude s'accordent assez bien avec celles des fournisseurs, bien que la contrainte à la rupture du verre/PPS soit inférieure à celle donnée par Phillips (46,2 MPa).

Le test de traction dans la direction perpendiculaire aux fibres a été utilisé pour suivre la dégradation des composites. Les résultats des tests, avant et après immersion pendant 5 000 heures, sont présentés dans la figure 2.

La figure 2a fait apparaître que :

- le module du composite à matrice thermoplastique a subi une perte importante de plus de 60 % de sa valeur initiale après immersion. La valeur obtenue après immersion est proche de celle du PPS non renforcé.
- des résultats similaires ont été obtenus dans l'eau de mer et dans l'eau distillée.
- le module du verre/époxyde n'a pas été réduit par l'immersion.

En ce qui concerne la contrainte à la rupture perpendiculairement aux fibres, la figure 2b montre que :

- le verre/PPS conserve seulement 15 % de sa contrainte initiale après immersion,
- la contrainte du verre/époxyde est également réduite de plus de 50%.

Une étude (Pomiès, 1992) utilisant un microscope électronique à balayage a montré que les faciès de rupture du verre/PPS présentaient des fibres très lisses et propres, alors que les fibres de verre dans le composite à matrice époxyde étaient encore couvertes d'importantes zones de résine.

Ces résultats révèlent certains points.

- L'utilisation d'une matrice polymère insensible à l'eau est loin de suffire à l'amélioration de la résistance à l'humidité d'un composite.
- L'optimisation de l'interface entre la fibre et la matrice est critique si l'on désire améliorer les propriétés à long terme d'un composite.
- Et, plus important encore, la quantité d'eau absorbée par un composite ne donne aucune information directe sur la conservation d'une propriété. La prise en eau par ces composites verre/PPS s'est élevée de moins de 0.2 % en poids de saturation, beaucoup moins que la majorité des résines thermodurcissables disponibles et, pourtant, cela a été suffisant pour détruire complètement l'adhésion entre la fibre et la matrice.

Ces résultats montrent donc que l'attention doit être portée sur l'évolution des propriétés de l'interface des composites en fonction du temps, et que des méthodes fiables pour obtenir le maximum d'informations concernant le comportement mécanique sont essentielles. Bien que des techniques de mesure des propriétés de l'interface soient possibles, il faut noter qu'elles mettent en jeu généralement des échantillons avec une fibre unique (Drzal, 1980) ou un équipement coûteux (Tse, 1985). Des méthodes indirectes, utilisables sur des vrais composites, sont donc nécessaires. Dans la seconde partie de cet article certaines de ces méthodes sont présentées.

AUTRES MÉTHODES DE TEST

Des techniques de caractérisation, non destructives et destructives, visant à définir plus précisément les effets du vieillissement en environnement marin sont actuellement en cours d'expérimentation. Trois de ces méthodes sont décrites brièvement ci-dessous, et quelques résultats préliminaires sont présentés dans le cas de tests de vieillissement sur divers composites verre/époxyde.

ANALYSE MODALE

L'analyse modale constitue une méthode prometteuse pour mesurer les constantes élastiques planaires. Cette technique a été décrite par Sol (1986) et implique l'excitation d'un panneau ou d'une structure en composite instrumenté puis la mesure de la réponse obtenue. Dans la version développée par Ifremer, des panneaux en composite, de dimensions 250 mm par 150 mm pour une épaisseur de 3 à 4 mm, sont utilisés ; l'optimisation des dimensions a été étudiée par Tsouvalis (1991). Ces panneaux sont instrumentés en attachant des accéléromètres de faible poids, 0,8 g, (figure 3). Le panneau est suspendu librement par des bandes élastiques et excité par un choc. Les dix premières fréquences de résonance sont ainsi mesurées et de ces valeurs les constantes élastiques dans le plan peuvent être déterminées grâce à l'utilisation d'un programme sur compatible PC écrit à Ifremer. Si l'on désire uniquement les constantes élastiques, un seul accéléromètre suffit. Avec cinq accéléromètres les formes des modes peuvent également être identifiées et visualisées. La séquence expérimentale utilisée est décrite à la figure 3.

L'avantage de cette technique est sa rapidité d'application ainsi que le fait qu'elle est non destructive. Les panneaux peuvent ainsi être immergés dans l'eau, pesés à leur sortie du milieu et, en même temps, leurs propriétés élastiques peuvent être mesurées avant réimmersion. La dispersion entre les échantillons est ainsi éliminée. Quelques résultats des tests sur verre/époxyde (résine n° 2 dans le tableau 1, avec une orientation des fibres de 0/90°) sont présentés dans le tableau 4. Ces résultats montrent l'influence des différentes méthodes de détermination des rigidités, dès que les fréquences naturelles ont été identifiées. Pour les trois approches présentées, les modules E_1 et E_2 obtenus se situent à quelques pourcents des valeurs mesurées dans les tests en flexion. Les différences avec les valeurs expérimentales pour la mesure du module de cisaillement sont plus importantes, de l'ordre de 20 %, mais le test en cisaillement des composites est assez controversé : les valeurs présentées ici ont été mesurées grâce au montage "rail shear".

Grâce à cette technique on obtient non seulement les constantes élastiques, mais aussi des informations sur l'amortissement du matériau, qui sont liées au développement de dégradations. Ceci est en cours de recherche et pourrait se révéler d'une aide précieuse pour la caractérisation des différents mécanismes de dégradation.

L'inconvénient de la technique d'analyse modale est que seules les constantes élastiques planaires sont obtenues. Une technique plus puissante, permettant la détermination non destructive de toutes les constantes élastiques, a été proposée s'appuyant sur des mesures de vitesses de propagation d'ondes ultrasoniques.

MESURES DE LA VITESSE DES ONDES ULTRASONIQUES

Hosten (1990) a montré que la mesure des vitesses d'ondes ultrasoniques selon différentes directions dans un matériau composite peut conduire à la détermination de toutes les composantes du tenseur de rigidité. Cette méthode de test non destructive convient parfaitement au suivi du développement de la dégradation dans les composites en donnant des informations dans la direction de l'épaisseur. Celle-ci étant fréquemment la première direction influencée par la dégradation. Le principe de cette méthode est présenté à la figure 4 et un exemple d'utilisation de cette méthode pour suivre la dégradation induite par l'absorption d'eau est donnée ci-dessous.

Deux époxydes, l'un renforcé verre (n° 2 dans le tableau 1) et l'autre non renforcé, ont été caractérisés avant et après immersion dans de l'eau distillée) 60° C pendant 6 mois et demi. Les modules élastiques avant et après immersion sont donnés dans le tableau 5. Les propriétés élastiques de la résine non renforcée n'ont pas changé pendant cette période mais une évolution significative des propriétés du composite a été mesurée. En particulier, les modules de cisaillement G_{13} et G_{23} ont diminué d'environ 20 %, vraisemblablement à cause d'une dégradation de l'interface. Ces modules de cisaillement sont très difficiles à obtenir par d'autres moyens, mais ils apparaissent comme des indicateurs très sensibles de la dégradation à travers l'épaisseur. L'évolution de telles propriétés est spécialement importante dans le développement des composites pour des applications en section épaisse comme par exemple dans le cas des sous marins.

UTILISATION DE TESTS DE MÉCANIQUE DE LA RUPTURE SUR DES MATÉRIAUX ÉPOXYDES/QX

Les tests présentés précédemment sont utiles à la détermination de l'influence de l'eau sur les propriétés de rigidité. En ce qui concerne le comportement à la rupture de ces matériaux, les tests les plus fréquemment utilisés mettent en jeu des spécimens de flexion et cisaillement (ILSS). De tels tests sont attirants car simples à mettre en oeuvre, mais ils ne donnent pas une représentation complète de la dégradation des propriétés des matériaux composites après exposition en milieu humide.

Une étude faisant collaborer les laboratoires de Florida Atlantic University et d'Ifremer a été récemment entreprise pour caractériser l'influence de la postcuisson, du vieillissement physique, de l'exposition à l'eau distillée et eau de mer sur la résistance à la

délamination d'une série de matrices thermodurcissables et thermoplastiques renforcées par des fibres de verre. Ce projet sera décrit en détail ultérieurement, mais quelques résultats préliminaires sont d'ores et déjà disponibles pour une matrice époxyde (n° 2-iv dans le tableau 1) renforcée par une maille quadriaxiale de fibres de verre.

Le matériau a été préparé par contact avec un défaut en aluminium de faible épaisseur (15 microns) inclus à mi-épaisseur entre deux couches orientées à 0°. L'épaisseur totale est de 10 mm, ou 8 plis chacun constitué de 4 couches à 0/45/-45/90, cousues ensemble. Les tests ont été conduits en utilisant des spécimens flexion trois points, poutre courte et "end notched flexure (ENF). Ce dernier est un spécimen en cisaillement mode II dans le plan, qui a été décrit par Carlsson et Gillespie (1989) et il est représenté à la figure 4a. La méthode expérimentale et l'analyse des données utilisée sont celles figurant dans le protocole de test développé au sein de la "European Structural Integrity Society" (Davies, 1992), car aucune méthode normalisée n'existe pour ce test, pourtant très largement employé dans l'industrie aéronautique.

La figure 4b présente quelques résultats montrant comment les propriétés de résistance en poutre courte, flexion trois points ainsi que la résistance au délaminage en mode II évoluent avec la postcuisson et le vieillissement accéléré. On constate que la postcuisson peut réduire significativement le seuil d'initiation du dommage, avec un G_{IIc} (défini au point où la courbe charge-déplacement devient non linéaire) réduit de 25 %. Le traitement de postcuisson a peu d'effet sur les mesures plus traditionnelles des propriétés en flexion et en cisaillement.

Par contre, l'immersion d'une deuxième série de spécimens postcuits dans de l'eau distillée pendant 30 jours à 60°C, s'accompagnant d'une prise en eau d'à peu près 1 %, a conduit à une baisse de près de 20 % dans la force de flexion. Toutefois, la résistance au délaminage en mode II a augmenté pendant l'immersion pour donner une valeur finale 10 % supérieure à celle de la valeur obtenue immédiatement après moulage. Il est clair que les tests de mécanique de la rupture sont sensibles à des changements différents de ceux habituellement observés, en particulier ils donnent des indications sur la ténacité de la matrice et l'intégrité de l'interface. La valeur de G_{IIc} s'est révélée assez bien corrélable avec la force résiduelle des composites après impact à faible vitesse (Masters 1987). Ainsi, cette valeur est d'une importance considérable dans le choix des matériaux utilisés dans des applications marines.

En plus de l'application de tels tests sur divers autres matériaux, le projet de collaboration actuellement en cours étudie également l'influence de combinaisons de contraintes et d'environnements humides sur le comportement des fissures.

CONCLUSION ET PROJETS

Cette communication présente les résultats de tests sur des composites verre/PPS, montrant la grande sensibilité face à l'agression d'un environnement humide de l'interface fibre/matrice de ce matériau. Des réductions importantes du module et de la contrainte ultime dans la direction perpendiculaire aux fibres ont été mises en évidence alors que cette réduction est moins prononcée dans le cas des composites verre/epoxydes.

Trois autres techniques de tests ont été décrites par la suite. L'analyse modale des plaques s'est révélée utile pour le suivi des propriétés élastiques planaires. Des mesures de la vitesse des ondes ultrasoniques ont été décrites et employées pour la détermination de l'évolution du tenseur complet des rigidités en fonction du temps. Enfin, des tests de mécanique de la rupture peuvent être sensibles à un changement dans les propriétés de la matrice après post-cuisson et immersion.

Une base de données se constitue en utilisant ces tests, ainsi que certains autres complémentaires. Ainsi, les propriétés à long terme du matériau peuvent être prédites avec plus de confiance. Les matériaux actuellement à l'étude incluent une série de composites vinylester et certains autres thermoplastiques.

***Remerciements** : En plus de la collaboration entre FAU et Ifremer, l'aide financière de MAST pour une partie du travail d'analyse modale, et la collaboration avec Mr Hosten de l'Université de Bordeaux qui s'est occupé des mesures de propagation des ondes ultrasoniques, sont vivement remerciés.*

Baste S, Hosten B, "Evaluation de la matrice d'élasticité des composites orthotropes par propagation ultrasonore en dehors des plans principaux de symétrie", Revue de Physique Appliquée, 25, février 1990.

Buchman A, Isayev AI, "Water absorption of some thermoplastic composites", SAMPE Jnl., 27, 4, July/Aug. 1991.

Carlsson LA, Editor, "Thermoplastic Matrix Composites", Elsevier Publishers, 1989.

Carlsson LA & Gillespie JW Jr., "Mode II Interlaminar fracture", in "Application of fracture mechanics to composite materials", Ed. K. Friedrich, Elsevier Publishers, 1989.

Davies P., ESIS Protocols for interlaminar fracture testing of composites", 1992.

Demonet CM, "Interaction of moisture with resin matrix composites", Proc. 21st Int. SAMPE Tech. conf., sept. p231, 1989.

Dzral LT, Rich MJ, Camping JD, Park WJ, "Interfacial shear strength and failure mechanisms in graphite fiber composites", Proc. 35th SPI Annu. Tech. conf., 20-6, 1980.

Jacquemet R, "Etude du comportement au vieillissement sous charge de stratifiés polyester/verre en milieu marin", thèse de doctorat, Ifremer, 1989.

Master J, "Correlation of impact and delamination resistance in interleaved laminates", Proc. ICCM6/ECCM2, Vol. 3, p96, 1987.

Pomiès F, Carlsson LA, Gillespie JW Jr., "Marine environmental effects on polymer matrix composites", submitted for 5th ASTM symp. on Composite Materials, Atlanta 1993.

Sol H, "Identification of anisotropic plate rigidities using free vibration data", PhD thesis, Vrije Universiteit Brussel, 1986.

Springer GS, Editor, "Environmental effects on composite materials", Vols 1, 2, 3, Technomic Press, 1981, 1984, 1988.

Tse MK, "Effect of interface strength on composite properties", SAMPE Jnl., sept/oct. p11, 1985.

Tsouvalis N, "A non-destructive method for the identification of anisotropic plate elastic properties", Ifremer report, 1991.

MATRIX	REINFORCEMENT (volume.%)
PPS	(i) Unreinforced (ii) E glass fibres, UD, 53%
Epoxy 1 (5216, BASF)	E glass, UD, 53%
Epoxy 2 (SR 1500)	(i) Unreinforced (ii) E glass 0/90° (iii) E glass fibres, Quasi-UD, 57% (iv) E glass fibres, Quadriaxial,

Table 1. Materials studied. / *Matériaux étudiés*

MATERIAL	Distilled		Sea water	
	RT	35°C	RT	35°C
PPS	< 0.05 ***	< 0.02 ***	< 0.02 ***	< 0.02 ***
Glass/PPS	0.17 **	0.18 ***	0.13 **	0.15 ***
Glass/Epoxy (1)	0.63 *	0.96 *	0.57 *	0.94 *

* not saturated ** close to saturation *** saturated

Table 2. Results showing moisture absorption in weight %, of unreinforced PPS, Glass/PPS and Glass/Epoxy composites after 5000 hours immersion in distilled and sea water at room temperature and 35°C. *Reprise d'eau en poids, PPS et composites, eau de mer et eau distillée, température ambiante et à 35°C.*

Material	E1 GPa	E2 GPa	ν_{12}	G12 GPa	X_1^T MPa	ϵ_1 %	X_2^T MPa	ϵ_2 %	τ_{12} MPa
G/EPOXY (1)	40 (1)	9 (1)	0.28	4.0 (.5)	935 (50)	2.4 (.2)	37 (5)	.35	76 (6)
G/PPS	39 (2)	12 (1)	0.26	3.9 (.5)	820 (90)	2.1 (.2)	29 (1)	.24	52 (9)

Table 3. Initial mechanical properties of Glass/PPS and Glass/Epoxy composites. Shear properties measured using Iosipescu test. (Standard deviations in brackets). *Propriétés mécaniques, verre/PPS et verre/époxy. Propriétés en cisaillement obtenues par l'essai Iosipescu. (Ecart types entre parenthèses)*

Elastic constant	Closed form solution	Min.-Max. Approximation	Bayesian optimization
E ₁ (GPa)	15.034 (+15)	13.662 (+4)	14.692 (+12)
E ₂ (GPa)	14.668 (+12)	13.324 (+2)	13.915 (+6)
G ₁₂ (GPa)	2.434 (+21)	2.425 (+21)	2.674 (+33)
ν_{12} (0.2 measured)	0.039	0.309	0.143

Table 4. Comparison of modal analysis results for in-plane material properties with experimental measurements, for 0°/90° glass/epoxy composites, (2-(ii) in Table 2) taking first ten natural frequencies. Values in brackets are percentage differences compared with experiment. *Comparaison des résultats de l'analyse modale avec mesures expérimentales. Valeurs entre parenthèses sont les différences en % par rapport aux essais.*

State	Modulus (GPa)	Unreinforced Epoxy	Glass/Epoxy
Initial values	E ₁	4.9	26.7
	E ₂		12.7
	E ₃		8.8
	G ₁₂	1.8	5.2
	G ₁₃		2.7
	G ₂₃		2.7
After immersion 60°C, 6.5 mths	E ₁	4.9	25.1
	E ₂		11.4
	E ₃		7.6
	G ₁₂	1.8	5.2
	G ₁₃		2.0
	G ₂₃		2.2

Table 5. Results from Ultrasonic Wave propagation measurements on unreinforced epoxy and quasi-UD glass/epoxy, (Epoxy 2(iii) in Table 1). *Résultats de mesures de vitesse de propagation ultrasonore sur époxy et composite verre/époxy quasi-UD.*

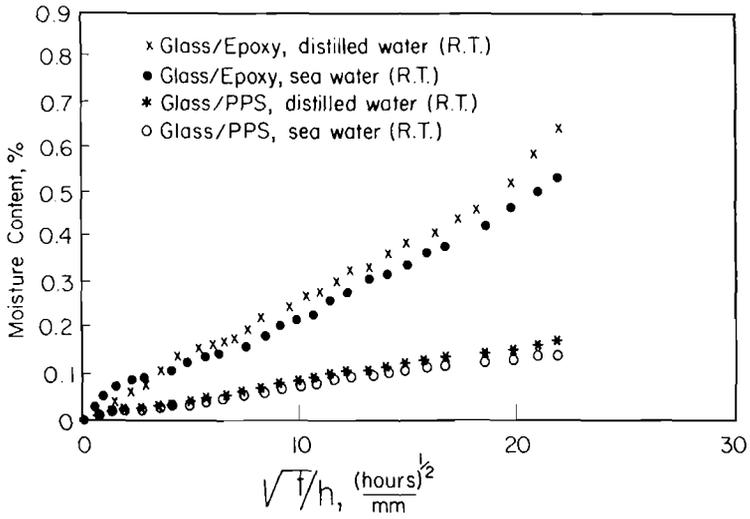


Figure 1. Moisture absorption / *Reprise d'eau*.

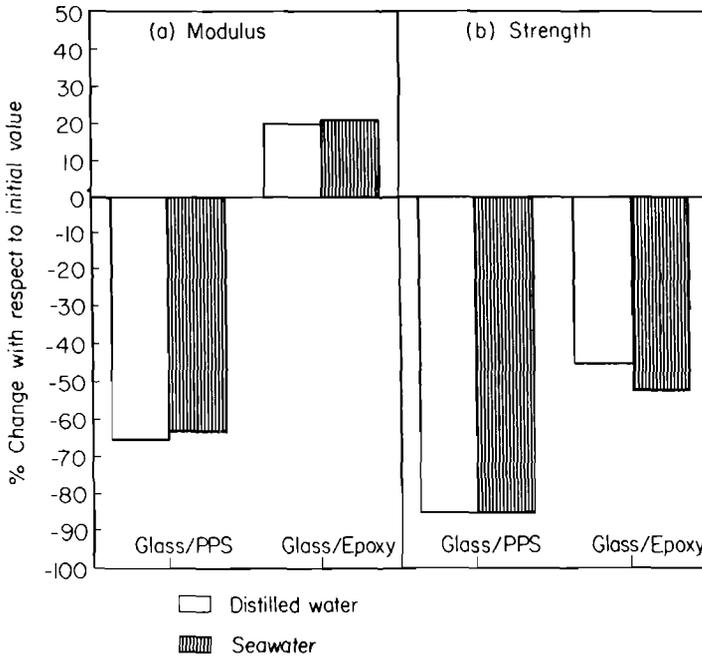


Figure 2. Influence of water on transverse properties.
L'influence de l'eau sur les propriétés transverse aux fibres.

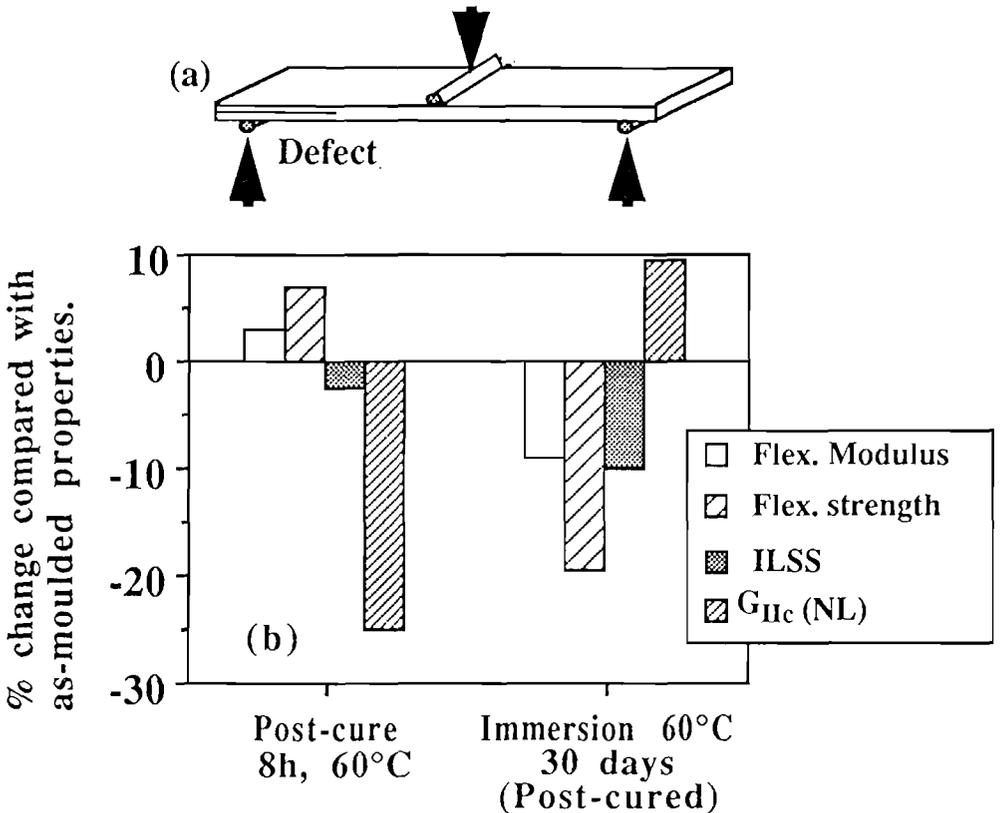
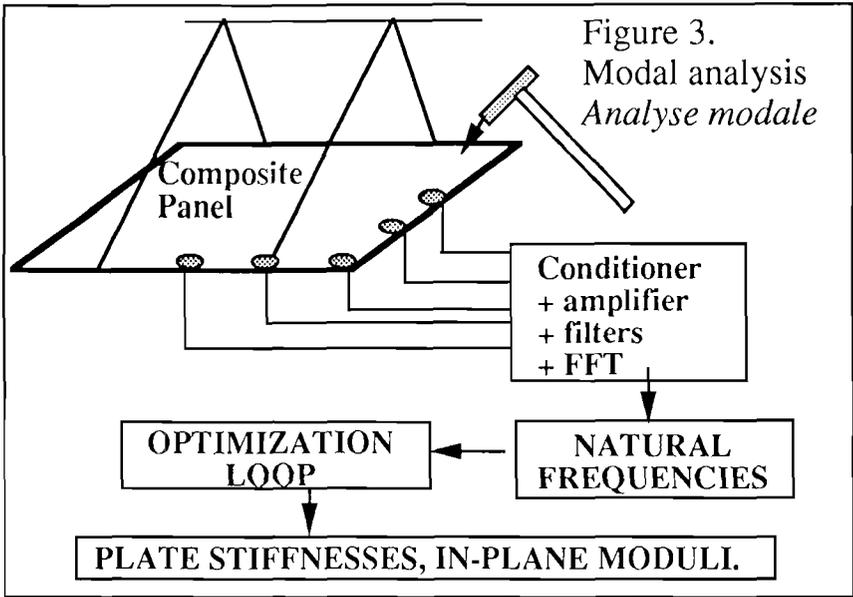


Figure 4. a) ENF specimen *Eprouvette ENF*. b) Influence of post-cure and water immersion on glass/epoxy properties. *Influence de post-cuisson et de l'eau sur les propriétés d'un composite verre/époxy.*