

Couplage du vieillissement physique et de la plastification dans une époxy utilisée dans la fabrication de composites pour applications marines

A. LE GUEN-GEFFROY^a, P.-Y. LE GAC^a, B. HABERT^b et P. DAVIES^a

a. Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (Ifremer),
antoine.le.guen.geffroy@ifremer.fr

b. Direction Générale de l'Armement (DGA)

Résumé :

Cette article présente l'effet du vieillissement physique ainsi que du vieillissement en eau de mer sur différentes propriétés d'une résine époxy. Les différents essais ont portés à la fois sur la résine pure ainsi que sur un composite à fibres de carbone. Il est montré d'une part que le vieillissement physique est accéléré par la prise en eau de la résine. D'autre part, l'effet du vieillissement physique sur les propriétés en traction, qu'il soit avec ou sans la présence d'eau dans la résine, joue sur la contrainte maximale ainsi que sur l'allongement à rupture. Cependant, l'effet sur le composite est moins perceptible bien que les propriétés en fissuration soient plus affectées.

Abstract :

This article shows the effect of physical ageing coupled with seawater ageing on the mechanical properties of an epoxy resin. Pure resin and resin as the matrix of a carbon fibre reinforced composite are studied. It is shown that physical ageing is accelerated by the water absorption induced by the seawater ageing. The effect of physical ageing on the pure resin is shown to increase maximum stress while decreasing strain at break during tensile tests. When tested as a composite matrix, the effect is less visible but is shown to be more present when testing the crack properties of the composite.

Mots clefs : vieillissement physique, hélice composite, vieillissement humide

1 Introduction

Les résines époxy représentent une grande partie des matrices utilisées dans les composites polymères à fibres longues. Il existe un grand nombre d'applications dans le domaine maritime pour ce type de matériaux [1]. Ils sont notamment utilisés dans la fabrication des coques de bateaux de plaisance, sur des superstructures de bâtiments militaires ou encore plus récemment dans des pâles d'hélices en composite [2, 3]. Certains prototypes d'hydrolienne utilisent également des pâles en composite [4, 5].

L'environnement marin dans lequel vont évoluer ces matériaux représente un milieu agressif pouvant affecter leurs propriétés mécaniques [6, 7]. Ces matériaux composites étant utilisés pour des pièces et

éléments structurants, il y a un fort intérêt à connaître leur tenue au vieillissement. Bien qu'à très court terme ces matériaux soient majoritairement peu sensibles à l'eau, ce n'est pas nécessairement le cas pour des temps longs comme ceux communément prévus dans le milieu maritime. Ceux-ci sont en effet prévus pour des durées de vie autour de 20 à 30 ans.

L'effet du vieillissement en milieu marin sur les composites et polymères peut avoir de multiples effets comme la plastification, l'hydrolyse, ou encore le lessivage[8]. Il est d'usage avec la prise en eau du matériau. Ainsi, afin de qualifier et quantifier l'impact du vieillissement en milieu marin sur les propriétés mécaniques de ces matériaux, on procède à des caractérisations mécaniques sur matériaux vieillis en milieu marin [9]. Or, pour obtenir des temps de vieillissement courts –au regard des temps nécessaires en condition réelle– les températures de vieillissement sont augmentées. Cela permet d'accélérer la prise en eau et donc les différents phénomènes de vieillissement associés. Une question se pose cependant quant à la représentativité de tels essais. En effet, il existe d'autres phénomènes physiques thermosensibles voire thermo activables. C'est notamment le cas du vieillissement physique qui n'intervient qu'à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). L'impact sur les propriétés mécaniques sont diverses [10, 11, 12]. On notera toutefois la diminution de l'allongement à la rupture ainsi que l'augmentation de la contrainte seuil.

Dans cet article, les spécificités de l'étude sont détaillées à savoir les différents essais réalisés ainsi que les matériaux étudiés. Ensuite, le vieillissement physique sur la résine pure est caractérisé mécaniquement. L'effet de la prise en eau sur ce vieillissement physique est également étudié. Enfin, l'effet du vieillissement physique sur les propriétés du composite est démontré.

2 Matériaux et méthodes

Cette étude porte sur l'effet du vieillissement physique sur une résine utilisée dans la fabrication de composites à destination de systèmes marins tels les hélices de bateaux et les pâles d'hydroliennes. Le matériau principale d'intérêt est une résine époxy qui a été étudiée pure mais également comme matrice d'un composite à renforts à fibres longues de carbone. Les caractéristiques de ces matériaux sont décrites ici ainsi que les essais mécaniques réalisés.

2.1 Résine pure

La résine étudiée dans cette article est une résine époxy SR8100, avec un durcisseur amine SD4772, tous deux du fournisseur Sicomin. Le prépolymère époxy est constitué d'un minimum de 50% de diglycidyl Ether de Bisphenol F (DGEBF), d'un minimum de 10% de diglycidyl ether de bisphenol A (DGEBA) ainsi que de 10% minimum de 1.6 hexa diglycidyl ether. Cette résine est utilisée pour la fabrication de composite par procédés sous vide tel l'infusion ou le *Resin Transfer Moulding* (RTM). Sa particularité est donc une viscosité assez faible autour de 300mPa.s à 20°C pour la phase d'imprégnation ainsi qu'un temps de réticulation lent. L'inconvénient est que cette résine est sensible à l'exposition à l'air et à l'humidité ambiante.

La résine a donc été coulée entre deux plaques séparées par un cadre de 3mm d'épaisseur, afin de limiter les surfaces en contact avec l'air lors de la réticulation. Après 24 heures à température ambiante, la plaque de résine est mise dans un sachet sous vide puis cuite pendant 16 heures à 60°C . Une dernière post-cuisson de deux heures à 120°C est effectuée afin d'obtenir une réticulation totale. La température de transition vitreuse (T_g) résultante, mesurée par DSC à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, est de 75°C . Les plaques de résine sont ensuite surfacées à 1mm d'épaisseur et découpées suivant la géométrie IBA de la norme iso 527

à l'aide d'une machine à commande numérique dans le but d'effectuer les essais de traction détaillés ci-après.

2.2 Composite

Les panneaux de composite ont été fabriqués par infusion. La première séquence d'empilement choisie est un unidirectionnel de 6 plis donnant une épaisseur finale de 3mm. Une préfissure a été effectuée lors de la fabrication grâce à l'ajout d'un film Téflon d'une épaisseur de 13 microns sur une largeur de 80 mm comme décrit dans la norme ASTM D5528. Le deuxième empilement est un unidirectionnel de 3 plis permettant d'effectuer les essais de traction sens transverse. Les taux de fibres mesurés sur ces deux empilements sont de $60\% \pm 2\%$ de fibres.

2.3 Méthodes d'essais

2.3.1 Traction sur résine

Les essais de traction sur résine ont été réalisés avec une machine de traction InstronTM à une vitesse de 1 mm/min. La force a été mesurée à l'aide d'un capteur de force d'une capacité de 500N. Les déformations ont été mesurées par corrélation d'image à l'aide d'une caméra Basler. La corrélation d'images s'est effectuée sur le logiciel Aramis.

2.3.2 Vieillissement

Le sujet principal de cette étude est la tenue dans le temps et l'effet du vieillissement. Pour cela, deux vieillissements différents ont été effectués. D'une part un vieillissement physique dans un environnement sec et inert et d'autre part un vieillissement en eau de mer. Les méthodes pour obtenir ces deux vieillissements sont expliqués ici.

Vieillissement en eau de mer Le vieillissement en eau de mer s'est effectué dans des bacs d'eau de mer naturelle. Ces bacs, contrôlés en température, sont alimentés d'eau de mer puisée dans la Rade de Brest et l'équivalent du volume du bac de vieillissement est renouvelé en un jour grâce à un goutte à goutte. Ici, seul des prises en eau à 40°C ont été effectués dans le but uniquement de saturer le matériau. Les caractéristiques de prises en eau, cinétique et lois associées ne seront pas discutées. Il peut seulement être utile de noter qu'un comportement fickien a été identifié avec une masse à saturation de la résine autour de 2.8%.

Vieillissement physique Pour effectuer le vieillissement physique, les éprouvettes sont d'abord mises en sachet sous vide puis soumises à une température supérieure à la T_g , ici dans une eau à 90°C, pour une durée de 5 minutes. Le but étant d'effacer le vieillissement physique présent dans le matériau. Les sachets d'éprouvettes sont ensuite plongés dans de l'eau à 15°C dans le but de figer le vieillissement physique à un niveau zéro. Les éprouvettes sont ensuite mises dans des étuves à différentes températures. Une autre variante de cette étude a consisté à étudier l'effet du vieillissement en eau de mer sur le vieillissement physique. Pour cela, dans un premier temps, mettre les éprouvettes en vieillissement en eau de mer. Une fois le matériau à saturation, les éprouvettes sont soumises à un traitement thermique similaire à celui décrit précédemment à savoir un passage à 90°C puis une trempe à 15°C. La différence

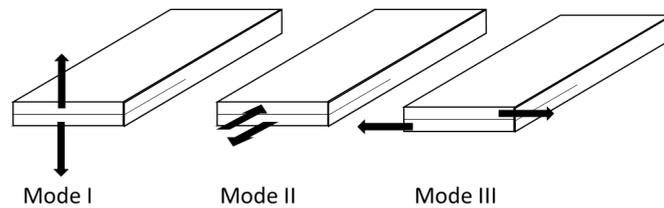


FIGURE 1 – Visualisation des différents modes de fissuration

vient du fait que les éprouvettes sont ensuite remises dans les bacs de vieillissement en eau de mer cette fois-ci à différentes températures. Le vieillissement ainsi obtenu est du vieillissement physique sur un matériau totalement saturé en eau. Pour cette dernière méthode, les éprouvettes ont été pesées à saturation, après le traitement thermique et avant essai. La variation de masse a été considérée comme insignifiante et a donc été négligée.

2.3.3 Essais sur composite

Trois essais différents ont été effectués sur le composite. Ces essais ont été choisis pour leur sensibilité aux propriétés de la résine.

Cisaillement interlaminaire L'essai de cisaillement interlaminaire permet de mesurer la résistance au cisaillement des composites. Cet essai normé (ISO 14130) consiste à effectuer une flexion 3 point rapprochés sur une éprouvette de dimensions bien précises. Le résultat est un cisaillement interlaminaire prédominant.

Traction transverse Les essais de traction transverse ont été effectués suivant la norme ISO 527-5 avec des éprouvettes de type B. Ces essais ont été effectués dans les mêmes dispositions que les essais de traction sur la résine cette fois-ci avec un capteur de force de 10 kN. L'avantage de cet essai est qu'il n'est que très peu sensible aux propriétés de la fibre. Ce sont majoritairement la résine et l'interface qui sont sollicités.

Fissuration mode I Il existe trois modes de fissuration des composites (figure 1). Ici le mode I a été choisi pour sa simplicité et la robustesse des résultats. Les essais ont été réalisés suivant la norme ASTM D5528 (ISO 15024).

3 Résultats et discussion

Cette section présente et discute les résultats obtenus suivant trois points. Le premier point concerne la caractérisation du vieillissement physique en environnement sec et inerte sur la résine pure. Ensuite l'effet du vieillissement physique sur la résine saturée en eau est présenté. Puis l'effet du vieillissement

physique sous vide sur le composite est discuté suivant les trois essais mécaniques présentés précédemment.

3.1 Vieillessement physique sur la résine pure

3.1.1 Vieillessement physique sec

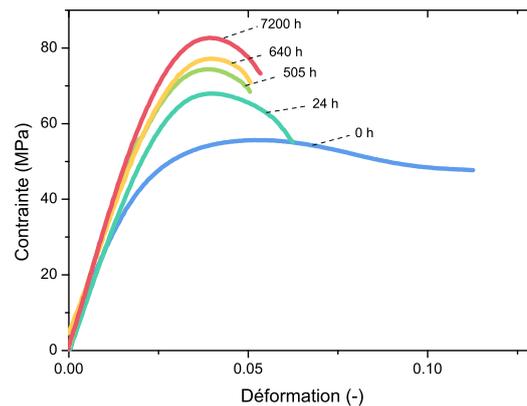


FIGURE 2 – Evolution du comportement de traction d'une résine subissant du vieillissement physique pure à 40°C en environnement sec

Pour ces vieillissements, effectués en étuves, trois températures ont été choisies à savoir 40, 50 et 60°C. Les temps de vieillissement ont été de 1 heure à 60°C jusqu'à 300 jours à 40°C. L'effet du vieillissement physique est facilement identifiable. On note une augmentation progressive de la contrainte maximale de traction ainsi qu'une réduction de l'allongement à la rupture. On peut voir cette évolution non négligeable pour le vieillissement à 40°C en étuve dans la figure 2.

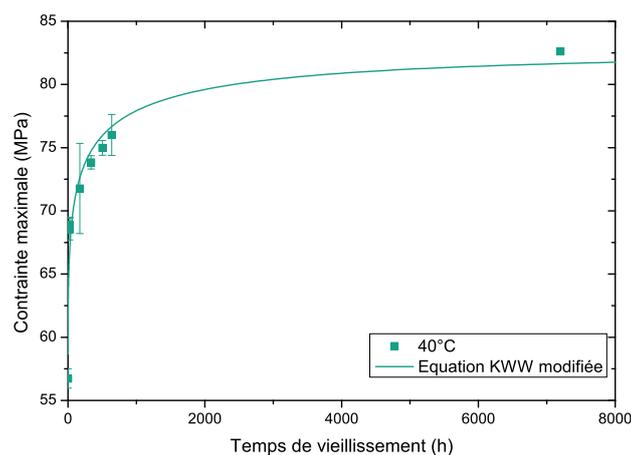


FIGURE 3 – Evolution de la contrainte maximale de traction en fonction du temps de vieillissement physique à 40°C

En s'intéressant à l'évolution de la contrainte maximale, il est possible de la modéliser grâce à une loi

de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) modifiée :

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \Delta\sigma \times e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1)$$

Dans cette équation, σ_0 correspond à la valeur de contrainte maximale sans aucun vieillissement physique, $\Delta\sigma$ correspond à l'augmentation de contrainte due au vieillissement physique ici mesurée à $\Delta\sigma = 26\text{MPa}$, τ est le temps caractéristique de la réaction et β est un facteur d'amortissement de la courbe dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

Un exemple de cette équation pour l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de vieillissement est visible dans la figure 3. L'évolution des contraintes maximales pour les trois températures a été modélisé suivant l'équation 1 en fixant le facteur β à $\beta = \frac{1}{3}$ et en faisant varier la valeur de τ . On peut ainsi tracer l'évolution de ce temps caractéristique τ en fonction de la température de vieillissement suivant une loi d'arrhenius (Figure 4). On retient une énergie d'activation à 108 kJ/mol.

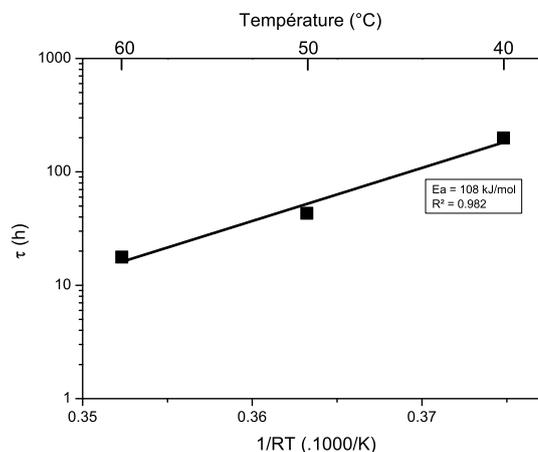


FIGURE 4 – Evolution du temps caractéristique de réaction du vieillissement physique en fonction de la température

3.1.2 Vieillissement physique couplé au vieillissement en eau de mer

Le vieillissement physique en environnement sec et inerte étant caractérisé, il reste à s'intéresser à l'effet que peut avoir l'eau de mer sur ce vieillissement physique. Pour ce faire, comme expliqué précédemment, des éprouvettes ont été saturées en eau de mer puis mises dans à différentes températures d'eau à savoir 15, 25 et 40°C.

On constate bien le même effet du vieillissement physique sur la réponse en traction de la résine à savoir une augmentation de la contrainte maximale et un allongement à rupture qui décroît (figure 5). Cependant, Il apparaît que les cinétiques ne soient pas comparables. En effet, en comparant les temps caractéristiques des vieillissement sous vide et en eau à une température de 40°C, ces temps caractéristiques ne sont pas les mêmes. Pour autant, l'évolution de la contrainte maximale ne change pas et reste à $\Delta\sigma = 26\text{MPa}$. Il semble donc que la prise en eau accélère le vieillissement physique. Cette constatation se confirme en effectuant une mesure de DSC sur deux échantillons de résine, l'un sec, l'autre saturé en eau. Les deux échantillons sont vieillis physiquement pendant 24 heures. On voit nettement la présence du pic endothermique caractéristique du vieillissement physique sur l'échantillon

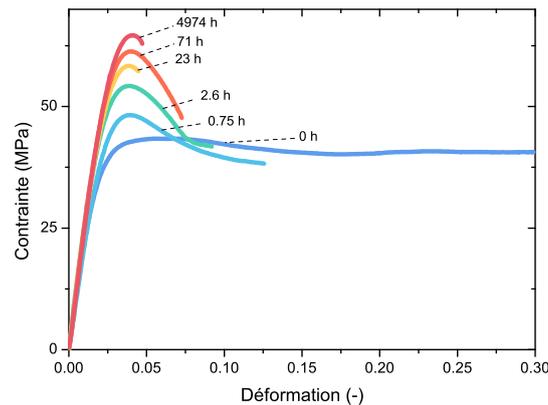


FIGURE 5 – Evolution du comportement de traction d'une résine saturée en eau subissant du vieillissement physique en eau à 40°C

préalablement saturé tandis que l'échantillon sec ne présente aucune trace de ce vieillissement physique (figure 6). On constate donc que le vieillissement préalable dans l'eau de mer accélère le vieillissement

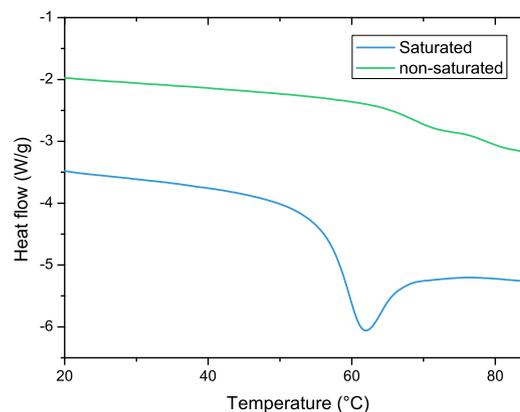


FIGURE 6 – Mesure de DSC sur deux échantillons mis à 40°C pendant 24 heures

physique.

3.2 Vieillissement physique sur le composite

Nous avons vu que l'effet du vieillissement physique sur la réponse mécanique de la résine est identifiable et qu'il a été accéléré par la présence d'eau. Une question se pose donc sur l'effet que peut avoir ce même vieillissement physique sur les propriétés du composite. L'étude s'est donc portée sur les essais mécaniques dont les propriétés de la résine jouent un rôle primordiale. Ces essais vont donc solliciter la résine ou l'interface fibre matrice.

Traction transverse Un premier constat lors des essais de traction sens transverse est que la réponse ne suit pas la même tendance que lors des essais sur résine pure. La figure 7 représente la réponse du composite en traction sens transverse pour un état non vieilli ainsi que pour un état vieilli physiquement

à 60°C pendant 3 jours. On peut noter deux points de changement que sont l'allongement à rupture et la contrainte à rupture. Tandis que sur la résine pure, la contrainte maximal avait tendance à augmenter avec le temps de vieillissement, ici la contrainte à rupture chute passant d'une moyenne de $\sigma_{u,nonvieilli} = 40 \pm 4MPa$ à une valeur de $\sigma_{u,vieilli} = 33 \pm 2MPa$. On note cependant une cohérence du fait que

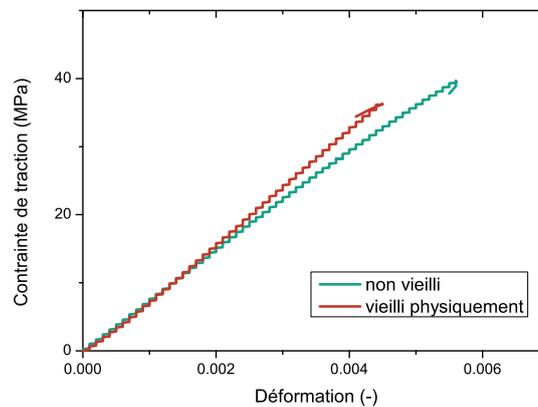


FIGURE 7 – Réponse en traction transverse d'un composite vieilli physiquement

l'allongement à rupture chute. Cette réduction de l'allongement à rupture s'accompagne d'une légère augmentation du module. Cette tendance ne représente toutefois qu'une perte de 10% en allongement et en contrainte à rupture.

Cisaillement interlaminaire Les propriétés en cisaillement à rupture sont quant à elle quasiment similaires. En effet, le vieillissement physique provoque une très légère baisse de la valeur de cisaillement à rupture passant de $69 \pm 2MPa$ à une valeur de $67 \pm 1MPa$.

Dans ces deux dernier cas, le fait que la résine perde en ductilité est une explication possible pour expliquer ces chutes de contraintes. Cependant, l'effet du vieillissement physique n'est que très peu identifiable sur le cisaillement interlaminaire.

Fissuration en mode I Pour ce qui est de l'énergie de rupture du composite en mode I, l'effet du vieillissement physique est bien plus important. L'énergie de rupture a été calculée suivant la méthode *Compliance Calibration* (CC) car elle permet une interpolation de la longueur de fissure assez juste dans cette étude. La figure 8 présente deux résultats d'essais représentatifs des deux conditions testées à savoir avec et sans vieillissement physique. L'énergie de rupture est exprimée en fonction de la longueur de fissure. D'un point de vu qualitatif, on distingue clairement une chute de l'énergie de propagation de fissuration due au vieillissement physique. Ensuite, on note que cette énergie de rupture est assez stable sur la longueur de l'éprouvette dans les deux conditions de vieillissement. On peut ensuite s'intéresser aux sommets des pics qui correspondent à l'énergie nécessaire pour faire avancer la fissure. C'est à ces moments là que l'énergie est libérée. En faisant la moyenne de ces sommets on arrive à une valeur de $G_{IC} = 800 \pm 49kJ/m^2$ sans vieillissement à une valeur vieilli de $G_{IC} = 629 \pm 71kJ/m^2$. Cela représente une perte de 20% qui n'est pas négligeable. Là encore, il est possible d'expliquer la baisse de l'énergie de rupture car comme cela a été montré, la résine perd en ductilité avec le vieillissement physique.

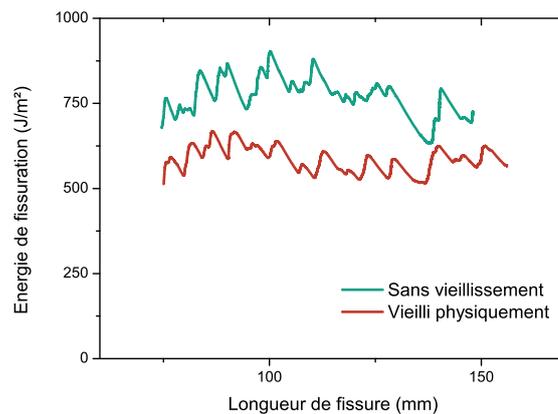


FIGURE 8 –

4 Conclusions

Il a été montré dans cet article la présence et l'importance de prendre en compte le vieillissement physique lorsque des vieillissements accélérés sont réalisés sur des matériaux à base d'époxy. Dans un premier temps, le vieillissement physique a été caractérisé avec des temps de vieillissements allant jusqu'à 300j. La cinétique a été décrite grâce à une modification de l'équation KWW. La dépendance de ce vieillissement à la température a également été caractérisée avec une accélération du phénomène en augmentant la température, toutefois en restant en dessous de la T_g .

L'effet de la prise en eau sur la cinétique de vieillissement physique a également été montrée. Le constat fait que l'eau augmente la réaction de vieillissement physique. Toutefois, les effets semblent comparables entre matériaux secs et saturés en se basant uniquement sur les réponses en traction de la résine pure.

Enfin, l'effet du vieillissement physique sur les propriétés contrôlées par la résine d'un composite à fibres de carbone a été montré. Il en ressort que la réponse en traction sens transverse ainsi que la résistance au cisaillement interlaminaire ne sont que très peu affectés. À l'inverse, les essais de fissuration en mode I ont montré une plus grande sensibilité au vieillissement physique, avec une perte d'environ 20% de l'énergie de propagation de fissure.

Une suite à ces travaux est d'évaluer l'influence du vieillissement physique sur les propriétés en fatigue du composite.

5 Remerciements

Les auteurs remercient la DGA ainsi que l'Ifremer pour leur soutien financier.

Références

- [1] J. Graham-Jones and J. Summerscales, *Marine applications of advanced fibre-reinforced composites*. Woodhead Publishing, 2015.
- [2] G. Marsh, "A new start for marine propellers?," *Reinforced Plastics*, vol. 48, pp. 34–38, Dec. 2004.

- [3] M. L. P. Kishore, R. K. Behera, S. K. Pradhan, and P. K. Parida, “Effect of Material Behavior on Dynamic Characteristics Determination of Marine Propeller Blade Using Finite Element Analysis,” *Procedia Engineering*, vol. 144, pp. 767–774, 2016.
- [4] D. Grogan, S. Leen, C. Kennedy, and C. Ó Brádaigh, “Design of composite tidal turbine blades,” *Renewable Energy*, vol. 57, pp. 151–162, Sept. 2013.
- [5] E. M. Fagan, C. R. Kennedy, S. B. Leen, and J. Goggins, “Damage mechanics based design methodology for tidal current turbine composite blades,” *Renewable Energy*, vol. 97, pp. 358–372, Nov. 2016.
- [6] C.-H. Shen and G. S. Springer, “Effects of moisture and temperature on the tensile strength of composite materials,” *Journal of Composite Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 2–16, 1977.
- [7] A. Kootsookos and A. Mouritz, “Seawater durability of glass-and carbon-polymer composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 10-11, pp. 1503–1511, 2004.
- [8] J. VERDU, *Action de l'eau sur les plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [9] P. Davies and Y. D. Rajapakse, eds., *Durability of Composites in a Marine Environment 2*, vol. 245 of *Solid Mechanics and Its Applications*. Cham : Springer International Publishing, 2018.
- [10] C. G.'Sell and G. B. McKenna, “Influence of physical ageing on the yield response of model DGEBA/poly(propylene oxide) epoxy glasses,” *Polymer*, vol. 33, pp. 2103–2113, Jan. 1992.
- [11] A. Lee and G. Mckenna, “Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks,” *Polymer*, vol. 29, pp. 1812–1817, Oct. 1988.
- [12] G. Odegard and A. Bandyopadhyay, “Physical aging of epoxy polymers and their composites,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 49, no. 24, pp. 1695–1716, 2011.