



**HAL**  
open science

# Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique

Philippe Castaing

► **To cite this version:**

Philippe Castaing. Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : délaminage d'origine osmotique. Polymères. INPT, 1992. Français. NNT : 1992INPT0621 . tel-03536940

**HAL Id: tel-03536940**

**<https://theses.hal.science/tel-03536940>**

Submitted on 20 Jan 2022

**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.

Public Domain

# THESE

présentée  
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
TOULOUSE**

**SPECIALITE : MATERIAUX**

par

**Philippe CASTAING**

**Ingénieur E.N.S.C.T.**

## **VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES VERRE-POLYESTER EN MILIEU MARIN : DELAMINAGE D'ORIGINE OSMOTIQUE**

Soutenue le 26 Octobre 1992 devant le jury composé de :

- Président** : Mr. A. GOURDENNE, Professeur des Universités, I.N.P.T.  
**Rapporteurs** : Mr. J. VERDU, Professeur des Universités, E.N.S.A.M.  
Mr. A. VAUTRIN, Professeur des Universités, E.M.S.E.  
**Examineurs** : Mr. J. WEISS, Responsable du Département Polymères-Composites, CETIM  
Mr. A.R. BUNSELL, Centre des Matériaux, E.N.S.M.P.  
Mr. J.P. DE LOOF, Directeur Ingénierie Technologie Informatique, IFREMER  
**Invité** : Mr. J.P. LECA, Responsable Recherche Développement, CRAY VALLEY

## RESUME

Les matériaux composites à matrice polymère et renfort minéral, revêtus de gelcoat (résine pigmentée de protection), sont largement utilisés en construction nautique, ou pour diverses applications courantes comme les canalisations, réservoirs, piscines et carrosseries. Cependant ces matériaux composites verre/polyester résistent de façon inégale au vieillissement climatique (humidité de l'air, rayonnement ultraviolet et immersion en eau de mer). En particulier, un endommagement d'origine osmotique conduisant à un délaminage du revêtement (apparition de cloques circulaires) et du stratifié (défauts de forme quasi-ellipsoïdale) à plus long terme a été identifié. L'étude qui fait l'objet de ce mémoire de thèse, traite de l'influence de divers paramètres sur l'apparition de ce type de dégradation et de sa propagation grâce à des tests de vieillissement accéléré. Ces paramètres sont relatifs à la nature des matériaux, aux conditions de fabrication des composites et à l'environnement auquel ils sont exposés. La mise en oeuvre est effectuée de façon analogue à celle pratiquée en atelier. Des dispositifs d'essais ont été élaborés pour réaliser une simulation du vieillissement d'une structure en eau de mer, de telle manière que les matériaux soient en immersion unifaciale (côté gelcoat).

La caractérisation de l'état initial et le suivi de la dégradation au cours du vieillissement nécessitent le recours à des méthodes d'analyse physico-chimique spécifiques. Ainsi, une sous polymérisation de la matrice polymère, responsable d'une porosité et d'une perméabilité à l'eau plus importante du matériau, a été mise en évidence par analyse thermique et chromatographique. Les différentes étapes du phénomène d'osmose ont été identifiées par microscopie électronique à balayage et par identification des produits de dégradation hydrolytique des résines. D'autre part, l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux au cours du vieillissement, permet de caractériser l'anisotropie de l'endommagement, et de montrer l'influence de la localisation du cloquage (soit au niveau du gelcoat, ou dans le stratifié) sur l'intégrité du composite. Différentes approches du comportement des matériaux en cours de vieillissement sont alors proposées :

- une étude du profil de concentration en eau dans un matériau multicouche par différences finies, le gradient de concentration pouvant en effet initier des sites d'osmose
- une approche cinétique pour estimer le temps d'apparition des défauts et leur évolution dans des conditions d'exposition naturelle
- une modélisation mécanique du cloquage pour étudier la propagation du phénomène et le comportement du matériau.

Le problème d'endommagement d'origine osmotique est ainsi mieux appréhendé et la durabilité des matériaux soumis à ce processus d'endommagement devient prévisible. Cette étude permet ainsi d'élaborer des solutions pour assurer une meilleure résistance des structures construites en composites verre/polyester.

**MOTS-CLES : matériaux composites, polyester, verre, gelcoat, vieillissement, milieu marin, osmose, délaminage, propriétés mécaniques, modélisation, durabilité.**

## **ABSTRACT**

Composite materials with polymeric matrix reinforced by mineral fibers and gelcoated (with a coloured resin), are widely used in nautical construction or for various applications like pipes, tanks, spas and body panels of cars. However, glass fiber reinforced polyesters are more or less sensitive to climatic aging (air humidity, ultraviolet light, and immersion in water). In addition, a degradation which finds its origin in an osmotic process, can lead to a delamination of both the gelcoat (circular blisters) and the laminate (quasi ellipsoidal defects) at longer times. The research programme presented here as a thesis, takes into account the influence of various parameters on the osmosis degradation and its propagation through accelerated tests of aging. These parameters are related to the nature of the materials, the manufacturing process (similar to that used in the shipbuilding industry) and the environment to which composites are exposed.

Special testing tanks have been constructed to simulate the aging of a structure in sea water, so that the materials are exposed to water only on the gelcoat side. Specific physico-chemical analyses are used to characterize the initial state and the degradation during the aging. Thus, the matrix is shown to be under-polymerized and this can lead to an excessive porosity and a more significant permeability to water of the materials. The different steps of the osmotic phenomenon are established by scanning microscopy and by the identification of the hydrolytic degradation products of the resins. The study of the mechanical properties with time permits us to focus on the anisotropy of the degradation and to show the influence of gelcoat or interlaminar blistering on the structural integrity. Different aspects of the behaviour of the materials are then examined:

- a study of concentration profile of water in a multilayered composite, by finite difference methods : a concentration gradient being able to initiate osmotic sites
- a study of the initiation times and of the propagation of the defects at temperatures up to 80°C, in order to extrapolate the results to room conditions
- a mechanical simulation of the defects to estimate their maximum propagation and the behaviour of the layer under pressure.

As a result of these studies the osmotic phenomenon of degradation and its kinetics are better understood. This has enabled solutions to be proposed which should ensure improved resistance of glass polyester composite structures to long term exposure in a marine environment.

**KEY-WORDS : composite materials, polyester, glass fiber, gelcoat, aging, sea water, osmosis, delamination, mechanical properties, modelling, durability.**

## COMMUNICATIONS

- 1) Ph. Castaing, A. Gourdenne, *Proc. of Int. Conf. Comp. Mater. N°8, session 16-C*, (1991).
  - 2) Ph. Castaing, L. Lemoine, *Proc. of Europ. Conf. Comp. Mater. N°5*, p 177, (1992).
  - 3) Ph. Castaing, L. Lemoine, *Proc. Journées Spécialisées Trimestrielles, AMAC-COMETT*, à paraître (1992).
  - 4) Ph. Castaing, N. Tsouvalis, L. Lemoine, *Proc. of Int. Confer. Nautic. Constr. Comp. Mater.*, à paraître (1992).
- 

## PUBLICATIONS

- 1) Ph. Castaing, L. Lemoine, A. Gourdenne, *Mechanical Modelling of Blisters on Gelcoated Laminates I- Theoretical Aspects*, à paraître dans *J. Comp. Struct.* (1992-1993).
- 2) Ph. Castaing, L. Lemoine, A. Gourdenne, *Mechanical Modelling of Blisters on Gelcoated Laminates II- Experimental Results*, à paraître dans *J. Comp. Struct.* (1992-1993).

# VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES VERRE/POLYESTER EN MILIEU MARIN : DELAMINAGE D'ORIGINE OSMOTIQUE

**Philippe CASTAING**

## RESUME

Les matériaux composites à matrice polymère et renfort minéral, revêtus de gelcoat (résine pigmentée de protection), sont largement utilisés en construction navale, ou pour diverses applications courantes comme les canalisations, réservoirs, piscines et carrosseries. Cependant ces matériaux composites verre/polyester résistent de façon inégale au vieillissement climatique (humidité de l'air, rayonnement ultraviolet et immersion en eau de mer). En particulier, un endommagement d'origine osmotique conduisant à un délaminage du revêtement (apparition de cloques circulaires) et du stratifié (défauts de forme quasi-ellipsoïdale) à plus long terme a été identifié. L'étude qui fait l'objet de ce mémoire de thèse, traite de l'influence de divers paramètres sur l'apparition de ce type de dégradation et de sa propagation grâce à des tests de vieillissement accéléré. Ces paramètres sont relatifs à la nature des matériaux, aux conditions de fabrication des composites et à l'environnement auquel ils sont exposés. La mise en oeuvre est effectuée de façon analogue à celle pratiquée en atelier. Des dispositifs d'essais ont été élaborés pour réaliser une simulation du vieillissement d'une structure en eau de mer, de telle manière que les matériaux soient en immersion unifaciale (côté gelcoat).

La caractérisation de l'état initial et le suivi de la dégradation au cours du vieillissement nécessitent le recours à des méthodes d'analyse physico-chimique spécifiques. Ainsi, une sous polymérisation de la matrice polymère, responsable d'une porosité et d'une perméabilité à l'eau plus importante du matériau, a été mise en évidence par analyse thermique et chromatographique. Les différentes étapes du phénomène d'osmose ont été identifiées par microscopie électronique à balayage et par identification des produits de dégradation hydrolytique des résines. D'autre part, l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux au cours du vieillissement, permet de caractériser l'anisotropie de l'endommagement, et de montrer l'influence de la localisation du cloquage (soit au niveau du gelcoat, ou dans le stratifié) sur l'intégrité du composite. Différentes approches du comportement des matériaux en cours de vieillissement sont alors proposées :

- une étude du profil de concentration en eau dans un matériau multicouche par différences finies, le gradient de concentration pouvant en effet initier des sites d'osmose

- une approche cinétique pour estimer le temps d'apparition des défauts et leur évolution dans des conditions d'exposition naturelle

- une modélisation mécanique du cloquage pour étudier la propagation du phénomène et le comportement du matériau.

Le problème d'endommagement d'origine osmotique est ainsi mieux appréhendé et la durabilité des matériaux soumis à ce processus d'endommagement devient prévisible. Cette étude permet ainsi d'élaborer des solutions pour assurer une meilleure résistance des structures construites en composites verre/polyester.

**MOTS-CLES : matériaux composites, polyester, verre, gelcoat, vieillissement, milieu marin, osmose, délaminage, propriétés mécaniques, modélisation, durabilité.**

A Véronique,

A Justine, Victoria.

Cette étude a été effectuée avec le soutien du Conseil Régional de Bretagne au Laboratoire Matériaux Marins du Centre de Brest de l'IFREMER, dirigé par M. L. LEMOINE. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. L. LEMOINE pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche et pour l'intérêt avec lequel il l'a suivie.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à M. A. GOURDENNE, professeur à l'INPT, qui a assuré la direction scientifique de ce travail, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés; je le remercie de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également M. J. VERDU, professeur à l'ENSAM, et M. A. VAUTRIN, professeur à l'EMSE, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

J'exprime mes remerciements à M. A.R. BUNSELL, du Centre des Matériaux de l'ENSMP, M. J. WEISS, responsable du département Polymères Composites au CETIM, M. J.P. DE LOOF, directeur de l'Ingénierie Technologie Informatique à l'IFREMER, et à M. J.P. LECA, responsable Recherche Développement à CRAY VALLEY, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

J'exprime tout particulièrement ma reconnaissance à M. D. CHOQUEUSE, du Laboratoire Matériaux Marins; ses conseils, ses suggestions et son expérience m'ont été d'une grande utilité.

Que tous les membres du Laboratoire Matériaux Marins, Annie, Catherine, Daniel, Dominique F., Florence, Henri, Jean, Jean-Pierre, Luc, Max et Peter soient assurés de ma plus vive sympathie pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont constamment témoignés.



# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	4
<b>I.1- GENERALITES SUR LES COMPOSITES VERRE/POLYESTER</b> .....	5
I.1.1- DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE .....	5
I.1.2- STRUCTURE DES RESINES POLYESTERS INSATURES .....	6
I.1.3- FIBRES DE VERRE .....	6
I.1.4- PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX ORTHOTROPES.....	8
I.1.4.1- PROPRIETES D'UN PLI ORTHOTROPE .....	9
I.1.4.2- APPLICATION AU STRATIFIE REVETU DE GELCOAT .....	9
<b>I.2- VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES EN MILIEU HUMIDE</b> .....	11
I.2.1- GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT .....	11
I.2.1.1- VIEILLISSEMENT NATUREL .....	11
I.2.1.2- VIEILLISSEMENT ACCELERE .....	11
I.2.2.3- STRUCTURE DE L'EAU DE MER .....	12
I.2.2- ABSORPTION D'EAU DANS LES COMPOSITES.....	14
I.2.2.1- INTRODUCTION AUX MODELES DE DIFFUSION .....	14
I.2.2.2- MODELE DE FICK : SOLUTION ANALYTIQUE .....	15
I.2.2.3- MODELE DE FICK : SOLUTION NUMERIQUE .....	20
I.2.2.4- CAS DES MATERIAUX COMPOSITES .....	22
I.2.2.5- MATERIAU MULTICOUCHE GELCOAT-STRATIFIE.....	23
<b>I.3- DEGRADATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES</b> .....	26
I.3.1 EFFETS DE L'EAU SUR LE RENFORT VERRE .....	26
I.3.2- EFFETS DE L'EAU AUX INTERFACES.....	26
I.3.2.1- EFFETS PHYSIQUES .....	26
I.3.2.2- EFFETS CHIMIQUES.....	28
I.3.4- EFFETS DE L'EAU SUR LA MATRICE ORGANIQUE .....	28
I.3.4.1- ABSORPTION D'EAU.....	28
I.3.4.2- EFFETS PHYSIQUES .....	28
I.3.4.3- EFFETS CHIMIQUES.....	30
<b>I.4- MECANISME DE L'OSMOSE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES</b> .....	31
I.4.1- PRINCIPE DE L'OSMOSE .....	31
I.4.2- LOCALISATION DU PHENOMENE .....	34
I.4.2.1- SITES D'INITIATION DU CLOQUAGE.....	34
I.4.2.2- LOCALISATION DU CLOQUAGE .....	34
I.4.2.3- ANALYSE CHIMIQUE.....	35
I.4.3- PARAMETRES CHIMIQUES .....	35
I.4.3.1- CONSTITUANTS DES RESINES .....	35
I.4.3.2- SYSTEME CATALYTIQUE .....	36

I.4.3.3- ADDITIFS DES RESINES.....	36
I.4.3.4- RENFORT DE LA MATRICE .....	36
I.4.4- PARAMETRES D'INFLUENCE EXTERNES.....	37
I.4.4.1- MISE EN OEUVRE .....	37
I.4.4.2- TEMPERATURE D'IMMERSION .....	37
I.4.4.3- MILIEU D'IMMERSION .....	38
I.4.4.4- CONTRAINTES MECANQUES .....	38
I.4.5- CONSEQUENCES.....	38
I.4.5.1- PROBLEME ESTHETIQUE ET STRUCTUREL .....	38
I.4.5.2- EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANQUES.....	39
I.4.6- PREVENTION CONTRE LE PROCESSUS D'OSMOSE.....	39
<b>I.5- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES .....</b>	<b>40</b>
I.5.1- DETERMINATION CHIMIQUE DE LA PRESSION.....	40
I.5.2- MODELE THERMODYNAMIQUE .....	41
<b>I.6- BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE II- PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>43</b>
<b>II.1- MATERIAUX .....</b>	<b>44</b>
II.1.1- CARACTERISTIQUES DES RESINES ET GELCOATS .....	44
II.1.2- CARACTERISTIQUES DES RENFORTS .....	46
II.1.3- MISE EN OEUVRE .....	46
<b>II.2- MOYENS D'ESSAIS DE VIEILLISSEMENT.....</b>	<b>47</b>
II.2.1- VIEILLISSEMENT EN IMMERSION UNIFACIALE .....	47
II.2.2- VIEILLISSEMENT SOUS CHARGE .....	47
<b>II.3- MOYENS D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES.....</b>	<b>47</b>
II.3.1- ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE .....	49
II.3.2- ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE .....	49
II.3.3- ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.....	49
<b>II.4- CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANQUES .....</b>	<b>49</b>
II.4.1- ESSAIS MECANQUES.....	49
II.4.2- METHODE VIBRATOIRE .....	50
<b>II.5.- PARAMETRES D'ETUDES RETENUS.....</b>	<b>50</b>

II.5.1- PARAMETRES PROPRES AUX MATERIAUX.....	50
II.1.5.1- NATURE DES MATERIAUX .....	50
II.1.5.2- PARAMETRES DE MISE EN OEUVRE .....	50
II.5.2- PARAMETRES D'ENVIRONNEMENT .....	51
II.5.2.1- MILIEU D'IMMERSION.....	51
II.5.2.2- TEMPERATURE DU MILIEU .....	51
II.5.2.3- CONTRAINTES MECANIQUES.....	51
<b>CHAPITRE III- RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>52</b>
<b>III.1- PROPRIETES INITIALES DES STRATIFIES GELCOATES.....</b>	<b>54</b>
III.1.1- PROPRIETES PHYSIQUES .....	54
III.1.2- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....	55
III.1.2.1- POLYMERISATION DES RESINES ET DES GELCOATS.....	55
III.1.2.2- ANALYSE THERMIQUE .....	56
III.1.2.3- AVANCEMENT DE LA REACTION DE RETICULATION .....	60
III.1.3- CARACTERISTIQUES MECANIQUES.....	64
III.1.3.1- STRATIFIES GELCOATES .....	64
III.1.3.2- RESINES ET GELCOATS .....	66
III.1.4- BILAN .....	68
<b>III.2- PHENOMENES DE DEGRADATION OSMOTIQUE .....</b>	<b>69</b>
III.2.1- ETUDE QUALITATIVE DE L'APPARITION DES DEGRADATIONS OSMOTIQUES .....	69
III.2.1.1- ESSAIS REFERENCES.....	69
III.2.1.2- CHRONOLOGIE D'APPARITION DES DEFAUTS .....	69
III.2.1.3- ETUDE DE L'EVOLUTION DES DEFAUTS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....	76
III.2.1.4- INTERPRETATION.....	74
III.2.2- CLOQUAGE DU GELCOAT .....	75
III.2.2.1- CLASSEMENT DES DEFAUTS.....	75
III.2.2.2- ACTIVATION THERMIQUE DE L'ENDOMMAGEMENT OSMOTIQUE.....	76
III.2.2.3- VIEILLISSEMENT EN EAU DE MER .....	77
III.2.2.4- STRUCTURE DES RESINES .....	77
III.2.2.5- INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU GELCOAT .....	79
III.2.2.6- INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE.....	79
III.2.2.7- INFLUENCE DU TEMPS INTERMEDIAIRE AVANT STRATIFICATION .....	79
III.2.2.8- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'HUMIDITE RELATIVE AMBIANTES .....	80
III.2.2.9- INFLUENCE DE PARAMETRES DIVERS .....	82
III.2.2.9.a- CONTRAINTES MECANIQUES DE FLEXION.....	82
III.2.2.9.b- AJOUT DE SOLVANT.....	82
III.2.2.9.c- PISTOLAGE SOUS AIR A FORT TAUX D'HUMIDITE .....	83
III.2.2.9.d- INFLUENCE D'UNE COUCHE INTERMEDIAIRE .....	83
III.2.2.9.e- INFLUENCE DU RAYONNEMENT ULTRA VIOLET .....	83
III.2.3- DELAMINAGE PAR OSMOSE DU STRATIFIE .....	84
III.2.3.1- INFLUENCE DE LA RESINE DE STRUCTURE .....	84
III.2.3.2- INFLUENCE DU RENFORT .....	84

III.2.3.3- TESTS DE VIEILLISSEMENT ACCELERE .....	86
III.2.4- BILAN .....	86
<b>III.3- ETUDE DU COMPORTEMENT DES STRATIFIES GELCOATES AU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE.....</b>	<b>88</b>
III.3.1- ASPECT DYNAMIQUE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES MATERIAUX .....	88
III.3.1.1- CARACTERISATION DES RESINES ET DES GELCOATS RETICULES .....	88
III.3.1.1.a- IMMERSION TOTALE ET UNIFACIALE .....	88
III.3.1.1.b- ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DIFFUSION DE L'EAU.....	93
III.3.1.1.c- COEFFICIENTS DE GONFLEMENT PAR ABSORPTION .....	93
III.3.1.2- MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION .....	93
III.3.1.2.a- CARACTERISATION D'UN STRATIFIE.....	95
III.3.1.2.b- PROFILS DE CONCENTRATION.....	95
III.3.1.2.c- CONTRAINTES DE GONFLEMENT DIFFERENTIEL .....	96
III.3.1.3- BILAN DE L'ETUDE DE LA DIFFUSION.....	98
III.3.2- ETUDE DE LA CINETIQUE DE PROPAGATION DES DEFAUTS .....	100
III.3.2.1- ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCELERES DANS DIVERS MILIEUX.....	100
III.3.2.2- ACTIVATION THERMIQUE DU PHENOMENE DE L'OSMOSE.....	100
III.3.2.3- INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU REVETEMENT .....	102
III.3.2.4- PROPAGATION DES DEFAUTS.....	102
III.3.2.5- BILAN DE L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES DEFAUTS .....	104
<b>III.4- MODELISATION MECANIQUE DES DEFAUTS D'ORIGINE OSMOTIQUE .....</b>	<b>107</b>
III.4.1- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES DU GELCOAT .....	107
III.4.1.1- RAPPELS SUR LA THEORIE DES PLAQUES .....	107
III.4.1.1.a- HYPOTHESES D'APPLICATION .....	107
III.4.1.1.b- SOLUTIONS DANS LE CAS DES FAIBLES DEFORMATIONS .....	109
III.4.1.1.c- SOLUTION DANS LE CAS DES GRANDES DEFORMATIONS.....	110
III.4.1.1.d- ENERGIE DE DEFORMATION.....	111
III.4.1.1.e- EXPRESSION DES CONTRAINTES .....	111
III.4.1.1.f- RUPTURE D'UNE CLOQUE .....	111
III.4.1.2- APPLICATION DE LA THEORIE AUX CLOQUES DU GELCOAT .....	111
III.4.1.2.a- ETUDE SPECIFIQUE DES CLOQUES .....	111
III.4.1.2.b- VALIDATION DU MODELE.....	113
III.4.1.2.c- VARIATION DE L'ENERGIE DE DEFORMATION.....	115
III.4.1.2.d- VARIATION DE LA PRESSION INTERNE.....	115
III.4.1.2.e- VARIATION DES CONTRAINTES .....	117
III.4.2- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES DANS UN STRATIFIE ORTHOTROPE .....	117
III.4.2.1- ASPECTS THEORIQUES DES PLAQUES ORTHOTROPES SOUS PRESSION.....	117
III.4.2.1.a- INTRODUCTION .....	117
III.4.2.1.b- DEFORMATION DES PLAQUES ORTHOTROPES : THEORIE COMPLEXE.....	117
III.4.2.1.c- DEFORMATION DES PLAQUES ORTHOTROPES : THEORIE RADIALE .....	118
III.4.2.2- APPLICATION AUX CLOQUES ELLIPSOIDALES.....	118
III.4.2.2.a- LIMITES DES THEORIES .....	118
III.4.2.2.b- ALLURE DES DEFORMEES EXPERIMENTALES.....	119

III.4.2.2.c- EVALUATION DE LA PRESSION INTERNE.....	121
III.4.2.2.d- DISCUSSION .....	122
III.4.3- BILAN DE L'ETUDE DE LA MODELISATION.....	122
<b>III.5- MISE EN EVIDENCE DES DEGRADATIONS DES STRATIFIES GELCOATES .....</b>	<b>124</b>
III.5.1- VARIATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES .....	124
III.5.2- ANALYSE CHIMIQUE .....	125
III.5.3- VARIATION DES PROPRIETES MECANQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT .....	128
III.5.3.1- VARIATION DES MODULES D'ELASTICITE.....	128
III.5.3.2- VARIATION DES CONTRAINTES A RUPTURE.....	132
III.5.4- BILAN DE L'ETUDE DE LA CARACTERISATION DES DEGRADATIONS .....	134
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>135</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>140</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux composites à matrice polymère renforcée par des fibres minérales sont de plus en plus employés dans des domaines comme l'aéronautique, l'automobile, l'offshore pétrolier et la construction navale. Ces matériaux se présentent sous la forme de stratifiés qui consistent en l'empilement de plis de fibres (tissées ou non) imprégnés de résine, et protégés du milieu environnant par une couche de résine pigmentée de protection, le gelcoat.

Les résines polyester insaturé renforcées par des fibres de verre sont ainsi les matériaux les plus utilisés, de par leur facilité de mise en oeuvre et leur faible coût, pour la construction de coques de grande série ou comme composites de grande diffusion (décors des bassins, piscines, réservoirs, canalisations, containers, carrosseries, toitures...), en environnement agressif (chimique, humidité ambiante, eau fluviale et eau de mer).

Une coque de bateau est ainsi soumise à divers types de sollicitations liés à l'environnement (Figure 1), que l'on peut séparer en plusieurs parties distinctes : une zone atmosphérique, une zone de marnage et d'éclaboussures et une zone d'immersion totale. De plus, à l'interface atmosphère (milieu gazeux) - eau de mer (milieu liquide), de nombreux échanges physico-chimiques peuvent se produire. La coque subit, sur ses parties aériennes et immergées, un vieillissement :

- mécanique, dû à l'action des vents, des courants, de la pression hydrostatique, du chargement de la structure, de chocs et de vibrations
- physique, par des cycles d'humidification-séchage, des variations thermiques, et de l'absorption d'eau
- chimique, par attaque hydrolytique, photochimique...
- biologique, par l'effet des salissures marines et de la biodétérioration.

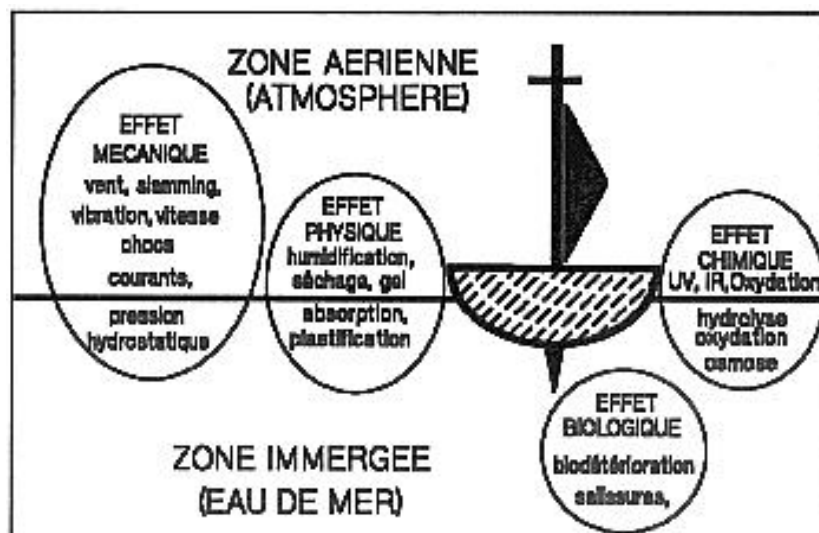


Figure 1 : Schéma des diverses agressions d'une coque en eau de mer.

A l'usage, il s'avère que ces matériaux composites résistent irrégulièrement à l'agression marine et à l'eau (immersion totale ou humidité relative de l'air) : des salissures se développent sur les



carènes, les teintes "passent", et un vieillissement du matériau se produit, accéléré par l'absorption d'eau. Plus récemment, un endommagement de l'interface gelcoat-stratifié a été identifié comme étant d'origine osmotique. Cette dégradation entraîne un délaminage du revêtement sous forme de cloques, puis du stratifié à plus long terme, provoquant une ruine totale de la structure. Ce problème majeur des coques polyester reste d'actualité, et concerne aussi bien les fournisseurs de matériaux de base (résines, gelcoats, tissus de verre, système catalytique) que les chantiers navals qui réalisent la mise en oeuvre des composites.

L'objet de la présente étude est d'analyser l'influence de paramètres sur l'initiation de ce type de dégradation grâce à des tests de vieillissement accélérés à diverses températures. Ces paramètres sont propres aux matériaux (nature chimique des résines, des gelcoats et des renforts), à leur mise en oeuvre (temps de polymérisation, température et humidité ambiantes), à l'environnement (eau de mer, eau distillée, exposition aux rayonnements ultra-violet, immersion unilatérale ou totale) et au chargement (contraintes statiques, pression hydrostatique).

L'étude s'est orientée suivant plusieurs axes : une première partie traite de la caractérisation initiale des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux étudiés; une deuxième partie met en évidence les différentes étapes d'initiation de l'endommagement osmotique, puis une troisième partie traite plus spécifiquement de l'influence des divers paramètres d'étude retenus sur l'apparition du cloquage du gelcoat et du délaminage du stratifié. Une quatrième partie rend compte de l'aspect dynamique du vieillissement des stratifiés gelcoatés, en proposant une modélisation des processus de diffusion de l'eau dans les matériaux, ainsi qu'une modélisation des cinétiques de propagation des défauts. Une simulation des cloques est ensuite proposée et discutée, afin de représenter mécaniquement les cloques circulaires du gelcoat et les défauts ellipsoïdaux se déclarant entre deux plis du stratifié .

Enfin, une partie *analyse* met en évidence les dégradations des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux subissant le phénomène d'osmose.

Préalablement, une bibliographie portant sur le vieillissement par l'eau et l'endommagement par osmose est présentée, et est suivie d'une description des matériaux et des techniques expérimentales.

# **Chapitre I : Rappels Bibliographiques**

Ce chapitre fait le point sur les études qui ont été menées en ce qui concerne le vieillissement des matériaux composites en milieu humide (dont le milieu marin), et le phénomène d'osmose. Après avoir défini les composites verre/polyester et leurs constituants, il est montré que les cinétiques de dégradation des propriétés de ces matériaux à matrice organique et fibres de verre sont gouvernées par celles de l'absorption d'eau : il est donc important de rappeler cet aspect. Puis les dégradations physico-chimiques des divers constituants d'un composite sont étudiées : le rôle de membrane osmotique est alors joué successivement par le gelcoat et par un pli du stratifié, ce qui conduit à un délaminage de ces membranes. Le mécanisme du processus est décrit et les principaux paramètres susceptibles de le favoriser dans un composite sont rappelés. L'évolution des caractéristiques mécaniques des stratifiés subissant un vieillissement par osmose est ensuite analysée, puisque l'évolution de ces propriétés jusqu'à un seuil critique constitue le critère de vie des matériaux. Enfin, un état de l'art sur la modélisation des cloques est proposé, une simulation de ces défauts apparaît nécessaire afin de permettre le calcul de la pression interne des cloques et des contraintes résultantes, pour comprendre le comportement des matériaux au cours du temps.

## **I.1- GENERALITES SUR LES COMPOSITES VERRE/POLYESTER**

Les composites de grande diffusion à base de résine polyester insaturé renforcée par des fibres de verre sont largement utilisés dans de nombreuses applications du fait du faible coût des constituants de base et de leur facilité de mise en oeuvre.

### **I.1.1- DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE**

Les matériaux composites étudiés se présentent sous la forme d'un stratifié monolithique revêtu de gelcoat (résine non renforcée de protection). Ce stratifié consiste en l'empilement de plis, demi-produits de renfort surfacique de verre imprégnés de résine de structure.

Le rôle de la résine de structure (à base de résine polyester insaturé) est de lier les fibres (rôle de cohésion), et d'assurer la transmission des sollicitations. La matrice assure de plus la résistance du matériau dans le sens transverse au renfort, et protège les fibres du milieu environnant. Le renfort surfacique, tissé ou sous la forme d'un mat (fibres coupées) assure la résistance mécanique du matériau (traction, compression, fatigue...).

Ce type de matériaux est anisotrope, puisqu'il est conçu pour posséder des propriétés mécaniques élevées dans le sens des fibres de renfort (3,4).

La résine de structure peut comporter des charges de silice  $\text{SiO}_2$  (2 à 4% en masse) dites thixotropantes, afin d'améliorer la viscosité dans le cas d'enduction de parois verticales.

Le gelcoat, qui fait partie intégrante de la structure, est une résine polyester insaturé chargée en divers additifs afin de protéger le stratifié du milieu ambiant.

Le gelcoat a un rôle de protection :

- il sert de barrière à la progression de l'eau;
- il doit résister aux rayonnements ultra-violet, à la chaleur (stabilisants et charges antioxydantes);
- il offre une protection contre les moisissures (adjuvants fongicides);
- il est autoextinguible (il comporte des agents étouffant les flammes).

Des additifs supplémentaires peuvent être incorporés, parmi lesquels :

- des charges de silice ou d'alumine, pour la tenue à l'abrasion et la viscosité;
- des plastifiants afin d'améliorer la flexibilité;
- des pigments (organiques ou minéraux) pour colorer la résine.

Un schéma d'un stratifié gelcoaté est représenté en Figure 2. Le sens chaîne correspond à la direction principale du renfort fibreux (sens longitudinal), le sens trame à la direction transversale.

### **I.1.2- STRUCTURE DES RESINES POLYESTERS INSATURES**

Les résines polyester insaturé utilisées sont produites par réaction de condensation entre un diol et un mélange de diacides -libres ou se présentant sous la forme d'anhydrides- phtaliques (P) et maléïques (M). Les fonctions acides et alcool sont en proportion stoechiométriques :

$[-COOH]/[-OH]=1$ . Les résidus maléïques, après isomérisation en forme fumarique au cours de la synthèse des résines, vont permettre leur réticulation par copolymérisation radicalaire entre ces unités et un monomère vinylique.

Ces résines industrielles sont disponibles en solution dans le monomère de réticulation, qui est généralement le styrène (40 à 45% en masse). La polymérisation radicalaire assure le pontage en trois dimensions des chaînes entre elles par le styrène sur les unités fumarates. Le diol peut être un propylèneglycol (PG), un diéthylèneglycol (DEG), ou un néopentylglycol (NPG). L'acide (anhydride) saturé peut être un diacide orthophtalique (d'où la dénomination de la résine orthophtalique dite ORTHO), ou bien un diacide méta (ou iso) phtalique (résine ISO).

La structure finale est un réseau tridimensionnel (Figure 3), la réticulation entre les chaînes polyester étant assurée par deux ou trois motifs styrène en moyenne. De la longueur des ponts styrène et de la densité de réticulation dépendent les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau.

Ainsi les modules d'élasticité moyens de ces résines sont de l'ordre de 2000 à 4000 MPa. Les températures de transition vitreuse obtenues varient de 60°C dans le cas d'une polymérisation à froid d'une résine donnée sans post-cuisson, à 110-120°C, lorsque la polymérisation à froid est suivie d'une post-cuisson (5).

### **I.1.3- FIBRES DE VERRE**

Le renfort utilisé est un renfort surfacique de verre de type E sous la forme de fibres (+ 10 µm) dont la composition chimique (en masse) est donnée dans le Tableau 1.

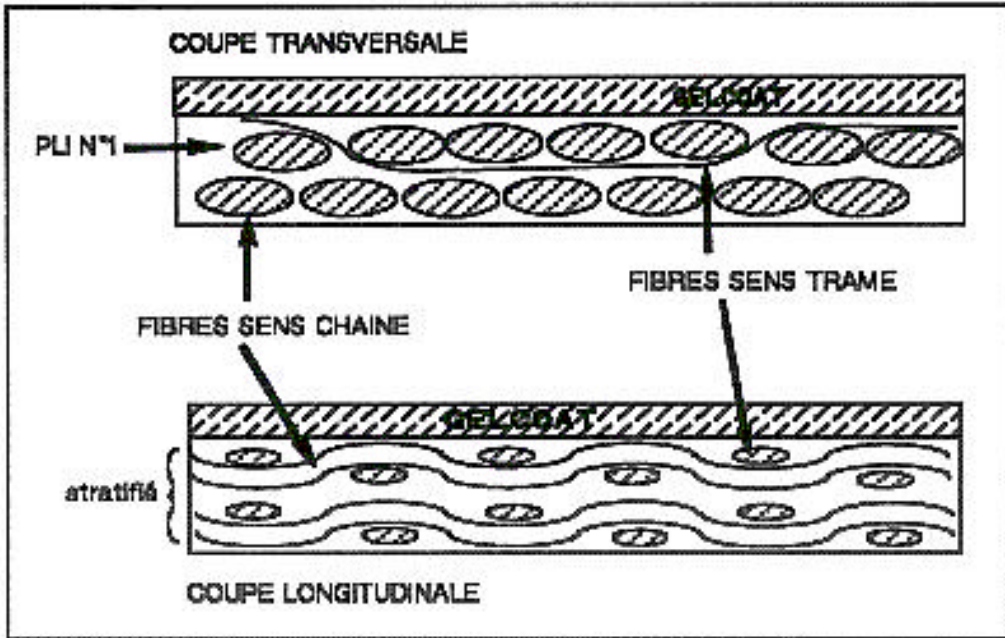


Figure 2 : Schéma d'un matériau composite quasi-unidirectionnel revêtu de gelcoat : vues en coupes transversale et longitudinale

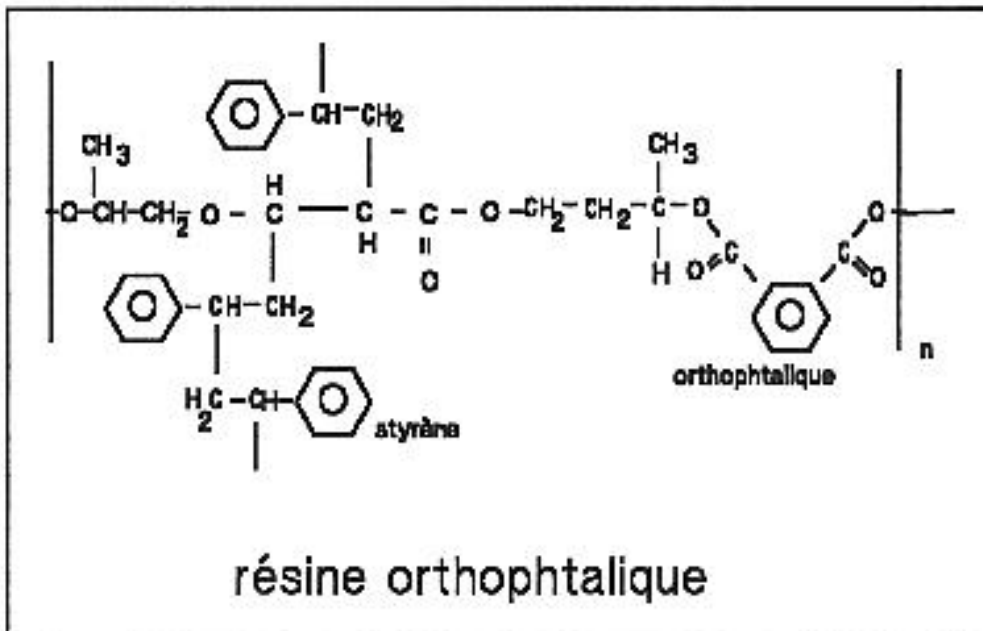


Figure 3 : Représentation de la structure tridimensionnelle d'une résine polyester insaturé orthophtalique

CONSTITUANTS	TAUX MASSIQUE (%)
Silice SiO <sub>2</sub>	53-54%
Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14-15.5%
Chaux CaO+Magnésie MgO	20-24%
Oxyde de Bore B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5-9%
Fluor F	0-0.7%
Na <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> (oxydes divers)	< 1%

Tableau 1 : Composition massique du verre de type E.

Des verres de type R, S (teneurs en SiO<sub>2</sub> plus élevée) conduisent à des fibres ayant de meilleures propriétés mécaniques, les verres de type D sont pour des applications spécifiques (diélectrique) (3,4). Le module d'élasticité du verre E est E=74 GPa et sa masse volumique  $\rho=2.54 \text{ g/cm}^3$ .

Deux types de renfort surfacique (2D) sont utilisés en construction navale : le tissu, caractérisé par son type de tissage (armure satin...) et son grammage en  $\text{g/m}^2$ , et le mat très utilisé en construction de plaisance (grammage en  $\text{g/m}^2$ ); le mat est constitué de fibres courtes (<5 cm) liées entre elles par un liant. La couche de mat est usuellement employée comme "voile" intermédiaire entre le gelcoat et les plis tissés, ou comme couche de structure si la mise en oeuvre d'unités de grande série est réalisée par projection simultanée de résine et de fibres coupées (4). Les grammages utilisés en construction nautique sont de l'ordre de 300 à 900  $\text{g/m}^2$ . Les fibres de verre sont traitées chimiquement par un agent de couplage compatible avec la résine organique et avec la fibre minérale. Cet agent permet de créer des liaisons covalentes et est généralement à base d'organosilane (3,4).

Dans cette étude, le renfort tissé utilisé est quasi-unidirectionnel et conduit par conséquent à un matériau final anisotrope du point de vue mécanique, c'est à dire que ses propriétés ne sont pas identiques dans toutes les directions : les caractéristiques mécaniques sont plus élevées dans le sens des fibres que dans le sens transversal.

#### I.1.4- PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES ORTHOTROPES

L'intérêt des composites verre/polyester et des matériaux composites en général est qu'ils sont conçus et dimensionnés de telle manière que les contraintes mécaniques soient appliquées dans le sens des fibres. Les matériaux à renfort quasi-unidirectionnel sont anisotropes et plus particulièrement orthotropes du point de vue mécanique.

##### I.1.4.1- PROPRIETES D'UN PLI ORTHOTROPE

Un matériau composite dont le renfort est quasi-unidirectionnel (Figure 4) possède du point de

vue mécanique, en tout point, deux plans de symétrie orthogonaux entre eux (2).

La loi de comportement d'un tel matériau orthotrope s'écrit sous forme matricielle dans le repère principal du matériau avec 9 constantes dans le cas général de contraintes tridimensionnelles. La loi de comportement d'un stratifié mince dans un état de contraintes bidimensionnelles planes se réduit à une matrice 3x3 (3,4):

$$-1- \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_x & -\nu_{yx}/E_y & 0 \\ -\nu_{xy}/E_x & 1/E_y & 0 \\ 0 & 0 & 1/G_{xy} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (\varepsilon_{ij}) = (S) \cdot (\sigma_{ij})$$

$(\varepsilon_{ij})$  est le tenseur des déformations,  $(\sigma_{ij})$  le tenseur des contraintes et  $(S)$  la matrice de souplesse ou de compliance (cf Annexe 1).

Le nombre de coefficients élastiques est alors 5 dont 4 indépendants, du fait de la symétrie de la matrice :

$E_x$  : module d'élasticité dans le sens des fibres;

$E_y$  : module d'élasticité dans le sens transversal au renfort;

$G_{xy}$  : module de cisaillement plan;

$\nu_{xy}$  : coefficient de Poisson dans le sens longitudinal (parallèle) au renfort;

$\nu_{yx}$  : coefficient de Poisson sens transversal.

Ces dernières grandeurs peuvent être estimées par la loi des mélanges (3,4) dans le sens longitudinal (parallèle) et transversal aux fibres de la manière suivante :

$$\begin{aligned} -2- \text{ Calcul de } E_x \text{ et } \nu_{xy} &: A_x = A_f \cdot \nu_f + A_m \cdot (1 - \nu_f) \\ \text{ Calcul de } E_y \text{ et } G_{xy} &: 1/B_y = \nu_f/B_f + (1 - \nu_f)/B_m \end{aligned}$$

où f est l'indice fibre, m l'indice matrice et  $\nu_f$  le taux volumique de fibres dans le composite.

La mesure du taux de fibre et la connaissance des caractéristiques des constituants de base permettent donc d'estimer les propriétés du composite à renfort unidirectionnel.

Dans le cas d'un matériau quasi-unidirectionnel, une correction due au taux de fibres dans le sens x et dans le sens y, doit être apportée aux résultats précédents.

La matrice réciproque de  $(S)$ , matrice de souplesse du matériau, est  $(C) = (S)^{-1}$ , matrice de rigidité du matériau.

#### 1.1.4.2- APPLICATION AU STRATIFIE REVETU DE GELCOAT

Le cas d'un stratifié revêtu d'une couche de gelcoat isotrope sur une seule face, entraîne une dissymétrie du comportement du matériau lorsque celui ci est soumis à des efforts de membrane (dans le plan du matériau) ou à des efforts de flexion-torsion (2,5).

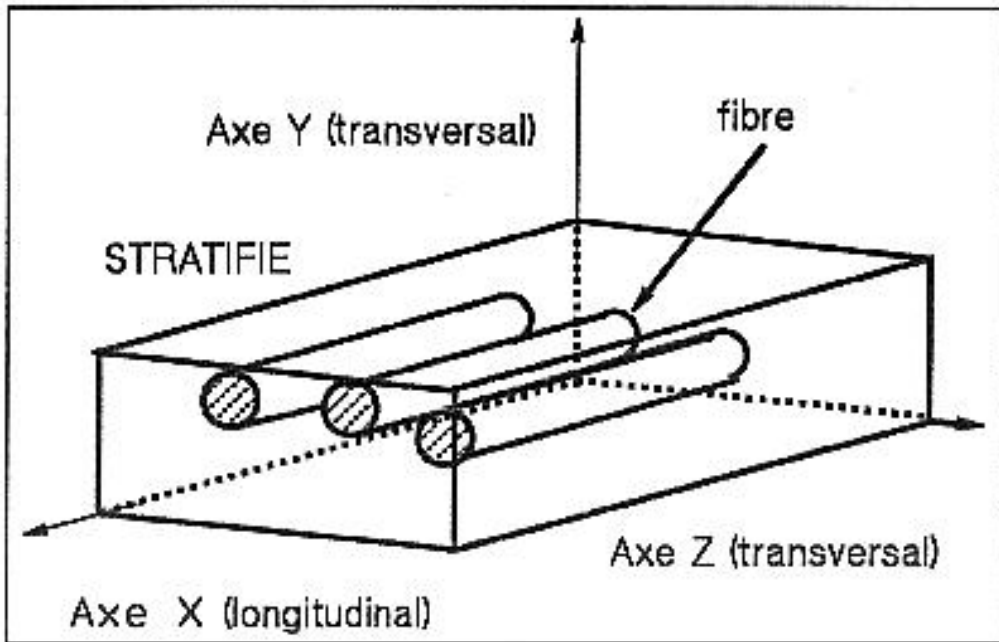
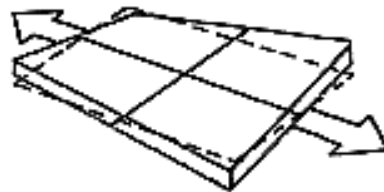


Figure 4 : Schéma d'un matériau orthotrope

Termes de couplage  $B_{11}$ ,  $B_{12}$ ,  $B_{22}$  :



Termes de couplage  $B_{16}$ ,  $B_{66}$  :



Termes de couplage  $B_{66}$  :

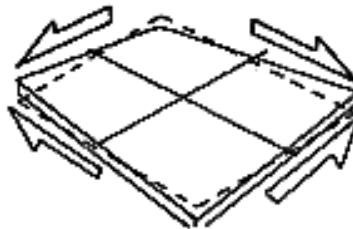


Figure 5 : Illustration des phénomènes de couplage pour un stratifié orthotrope



Cette dissymétrie, due au couplage flexion-torsion (termes  $B_{ij}$ , définis en Annexe 1) entraîne des allures caractéristiques de déformations de la plaque, telles que les représente la Figure 5.

Ces matériaux se déforment donc différemment d'un matériau symétrique (tel un matériau non revêtu de gelcoat, ou gelcoaté sur les deux faces). Le rayon de courbure  $r_i$  de la plaque permet de déterminer les moments de flexion  $M_i$  (2) dûs au gonflement différentiel par absorption d'eau:

$$-3- \quad 1/r_i = M_i / (D_{ii} / (1 - \nu_{ij}))$$

où  $i$  et  $j$  sont des indices représentant  $x$  ou  $y$ ,  $j=(x,y)$ ,  $r_i$  est le rayon de courbure dans le sens  $i$ ,  $M_i$  le moment de flexion,  $D_{ii}$  la rigidité en flexion de la plaque et  $\nu_{ij}$  le coefficient de Poisson (Annexe 1).

## **I.2- VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX COMPOSITES EN MILIEU HUMIDE**

Après avoir défini les matériaux composites, la notion de vieillissement accéléré en milieu humide est abordée dans ce paragraphe. Un exposé des modèles d'absorption d'eau et de diffusion dans les composites verre/matrice polymère, et plus particulièrement dans le multicouche que constitue l'association stratifié-gelcoat, est présenté par la suite. Une solution simple par différences finies est proposée afin de déterminer les conditions aux interfaces.

### **I.2.1- GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT**

#### **I.2.1.1- VIEILLISSEMENT NATUREL**

Le vieillissement est une lente et irréversible évolution des propriétés structurales (physiques, chimiques, mécaniques) d'un matériau composite au cours de son utilisation. Le vieillissement pose dès lors le problème de la durabilité, c'est-à-dire de la durée de vie du matériau lorsque ses propriétés rapportées à une utilisation précise sont altérées (6).

Dans le cas d'une coque en contact avec l'eau de mer, subissant un "vieillissement en milieu marin", les cinétiques de dégradations sont régies par les cinétiques d'absorption d'eau dans le matériau; la présence d'eau entraîne à terme des dégradations structurales réversibles et irréversibles (7).

#### **I.2.1.2- VIEILLISSEMENT ACCELERE**

Afin d'effectuer des prévisions à long terme, un "vieillissement accéléré" est appliqué au matériau. Le paramètre d'accélération peut alors être la contrainte mécanique appliquée, le rayonnement, ou la température. En ce qui concerne la diffusion de l'eau et les processus de dégradations chimiques, le paramètre d'accélération retenu est généralement la température. Les

processus de dégradations sont en effet supposés être activés thermiquement suivant une loi exponentielle du type :

$$\text{-4-} \quad (\Delta t \text{ ou } v) = A \exp(B/T)$$

où  $\Delta t$  est le temps d'apparition ou de vie et  $v$  la vitesse d'un phénomène physique ou chimique et où  $A$  et  $B$  sont des constantes. Cette relation est applicable dans un domaine expérimental donné, hors d'un domaine de changement d'état du matériau.

A partir de ce type de loi, une extrapolation à température ambiante des résultats et de la durabilité peut être faite.

### I.2.2.3- STRUCTURE DE L'EAU DE MER

La molécule d'eau de par sa nature, a forte tendance à former des liaisons Hydrogène intermoléculaires dans un matériau polymère comprenant des atomes électronégatifs (oxygène) comme dans le cas des polyesters. Il a été montré que pour des polymères linéaires, l'absorption d'eau à l'équilibre est une propriété additive des contributions des groupements polaires du motif unité (8).

L'eau de mer contient une forte concentration en sels, notamment en chlorure de sodium (35 g/kg), (Tableau 2) ce qui semble avoir une influence sur la quantité d'eau absorbée par un composite, puisqu'elle est plus faible que dans le cas de l'eau pure.

La polarité de la molécule d'eau favorise la création d'aggrégats ou de clusters constitués de plusieurs molécules liées par des liaisons Hydrogène, environnés de molécules "monomères" d'eau (9). La présence d'un ion altère profondément cette structure étant donné qu'autour de cet ion dissous se créent 3 zones (Figure 6):

- 1) Une zone interne, où se forme une enveloppe d'hydratation composée de molécules d'eau libre liées au champ électrique de l'ion (phénomène d'électrostriction et effet structurant de l'ion);
- 2) Une zone intermédiaire, où les molécules d'eau subissent le champ électrique de l'ion, perturbant la structure normale de l'eau, (effet destructurant),
- 3) Une zone plus lointaine, ( au delà de 10 Å) où la structure normale de l'eau n'est pas affectée.

Si le phénomène d'électrostriction est observé, l'ion a un effet structurant (cas de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), la viscosité du milieu augmente. Dans le cas contraire, des ions destructurant ( $\text{Cl}^-$ ) fluidifient le milieu.

Globalement, une dissolution de NaCl augmente la viscosité du l'eau puisque la contribution de  $\text{Na}^+$  est plus importante : l'ion  $\text{Na}^+$  est lié à quatre molécules d'eau, l'ion  $\text{Cl}^-$  à une seule.

ELEMENTS	CONCENT. g/kg d'eau	
Chlorure	(Cl <sup>-</sup> )	19.353
Sodium	(Na <sup>+</sup> )	10.160
Sulfate	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2.172
Magnésium	(Mg <sup>2+</sup> )	1.294
Calcium	(Ca <sup>2+</sup> )	0.413
Potassium	(K <sup>+</sup> )	0.387
Carbonate	(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0.142
Bromure	(Br <sup>-</sup> )	0.067
Strontium	(Sr <sup>2+</sup> )	0.008

Tableau 2 : Composition de l'eau de mer

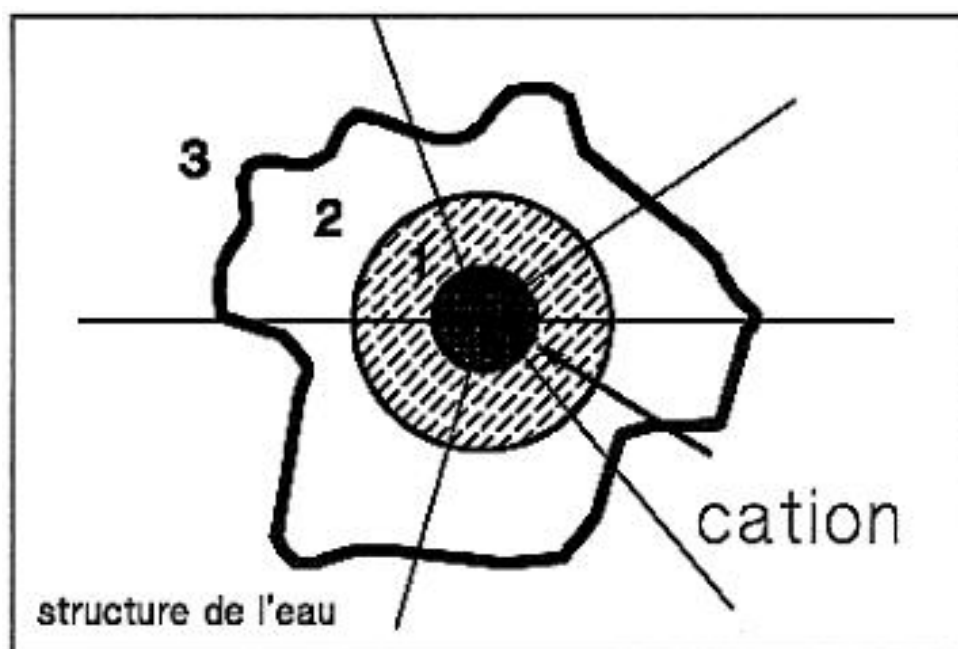


Figure 6 : Effet d'un ion sur la structure de l'eau de mer

## I.2.2- ABSORPTION D'EAU DANS LES COMPOSITES

L'effet de l'eau ou de l'humidité sur le vieillissement des composites à matrice organique polyester ou époxy a fait l'objet de nombreuses recherches (1,10,11,12,13).

La pénétration de l'eau entraîne en effet des dégradations réversibles et irréversibles affectant la durée de vie de ces matériaux. Il demeure donc essentiel de connaître au préalable les cinétiques d'absorption dans ces matériaux pour prévoir leur comportement.

### I.2.2.1- INTRODUCTION AUX MODELES DE DIFFUSION

L'eau peut pénétrer suivant différents mécanismes:

- capillarité à l'interface fibre/résine
- diffusion dans la résine par interaction eau-polyester
- adsorption dans les défauts présents dans la résine ou à l'interface (fissures, porosités, défaut d'ensimage de la fibre).

Les cinétiques d'absorption d'eau dans les matériaux sont généralement décrites par les lois de Fick (14). Fick a utilisé l'analogie entre transfert de chaleur et transfert de masse pour établir les équations théoriques de la diffusion; l'hypothèse de base de ces lois repose sur le fait que le mouvement des molécules est aléatoire et que le gradient de concentration est le moteur de la diffusion. La première loi de Fick traduit cette hypothèse:

$$\text{-5- } J = -D \text{ grad } c$$

où J représente la quantité de matière ayant diffusée à travers une aire unité, D est le coefficient de diffusion, et c la concentration d'eau.

La seconde loi de Fick, fait intervenir le temps :

$$\text{-6- } dc/dt = \text{div} [ D \text{ grad } c ] = D (d^2c/d^2x)$$

Cette loi est donnée dans le cas d'une diffusion uniaxiale selon un axe Ox perpendiculaire à une plaque à deux dimensions infinies et d'épaisseur finie h.

Le coefficient de diffusion D est supposé indépendant de la concentration d'eau et reste constant pour une température donnée (15) (Figure 7).

D varie avec la température suivant une loi exponentielle du type Arrhénius :

$$\text{-7- } D = D_0 \cdot \exp (-E_d/RT)$$

dans laquelle  $D_0$  est une constante pour un matériau donné ( $\text{mm}^2/\text{h}$ ),  $E_d$  l'énergie d'activation de la diffusion (Kcal/mol), et D la diffusivité en  $\text{mm}^2/\text{h}$ .

### I.2.2.2- MODELE DE FICK : SOLUTION ANALYTIQUE

La solution analytique aux lois de Fick, dans le cas où les molécules d'eau sont libres de se mouvoir (phase libre), est déterminée par les transformées de Laplace avec les conditions aux limites suivantes (16):

-à l'état initial avant immersion, pour  $0 < x < h$ ,  $c=c_0$ ,  $c_0$  (supérieur ou égal à 0) étant la concentration initiale uniforme dans l'épaisseur  $h$  du matériau,  
-à  $t=0$ , la face 1 est soumise instantanément à une concentration en eau  $c_1$ , la face 2 à une concentration en eau  $c_2$  (Figure 8).

Dans le cas général d'une immersion totale,  $c_1=c_2$ .

La solution s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\text{-8- } c(x,t) = A(x) + B(x,t) + C(x,t)$$

où  $A(x)$  représente le terme d'état stationnaire (équilibre):

$$A(x) = c_1 + (c_2 - c_1) \cdot x/h$$

$B(x,t)$  est un terme d'état transitoire prenant en compte  $c_1$  et  $c_2$  :

$$B(x,t) = 2/\pi \cdot \sum [(c_2/n \cdot \cos(n \cdot \pi) - c_1) \cdot \sin(n \cdot \pi \cdot x/h) \cdot \exp(-D \cdot t \cdot n^2 \cdot \pi^2/h^2)]$$

$C(x,t)$  est un terme d'état transitoire prenant en compte  $c_0$  :

$$C(x,t) = 4c_0/\pi^2 \cdot \sum [1/(2m+1) \cdot \sin((2m+1)^2 \cdot x/h) \cdot \exp(-D \cdot t \cdot (2m+1)^2 \cdot \pi^2/h^2)]$$

L'évolution du profil de concentration en eau dans un échantillon est représentée en Figure 9 pour des temps croissants.

La masse totale d'eau  $M(t)$  dans le matériau à un instant  $t$  est obtenu par intégration sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire  $A$  soumise au flux :

$$\text{-9- } M(t) = \int_0^h A \cdot c(x,t) \, dx$$

d'où :

$$\text{-10- } M(t)/M_s = 1 - (8/\pi^2) \sum_{n=0}^{\infty} 1/(2n+1)^2 \cdot \exp(-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t/h^2)$$

où  $M_s$  est la masse d'eau absorbée à saturation :  $M_s = A \cdot h \cdot (c_1 + c_2)/2$ .

$M_s = A \cdot h \cdot c_s$  où  $c_s = (c_1 + c_2)/2$ , concentration à saturation.

On démontre (17) que la masse d'eau absorbée varie linéairement avec la racine carrée du temps pour des valeurs de  $M(t)/M_{\max}$  inférieures à 0.6, c'est-à-dire tant que la concentration en

eau reste nulle au centre de la plaque.

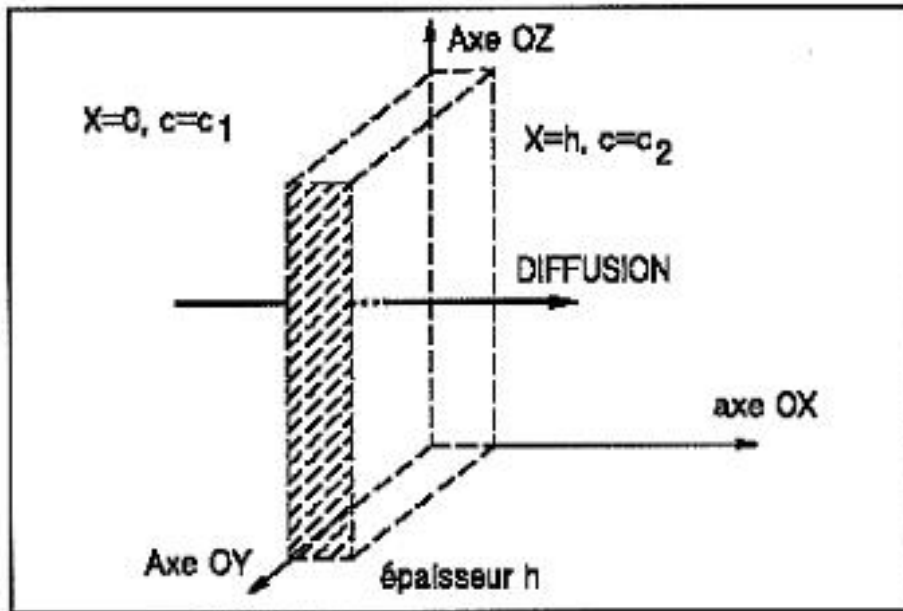
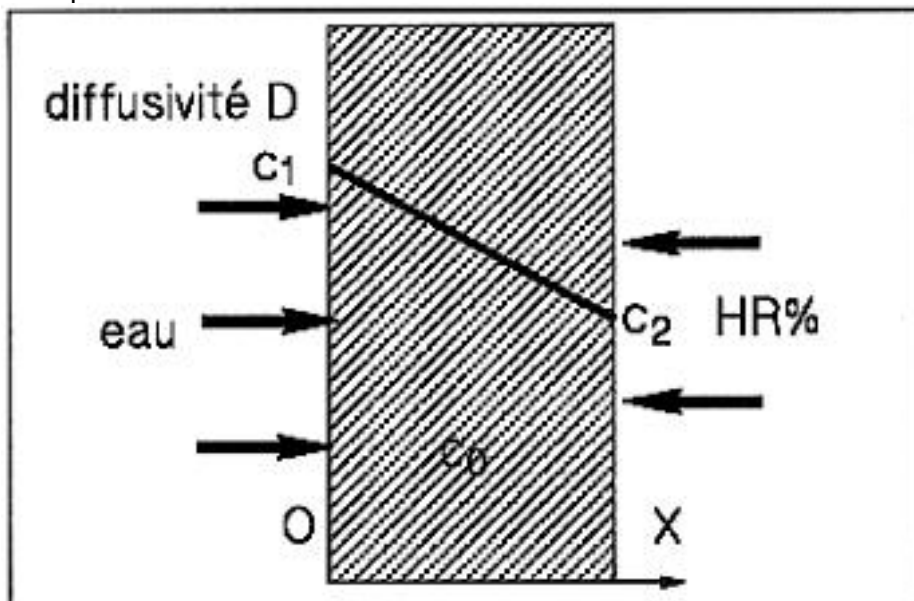


Figure 7 : Plaque de dimensions infinies soumise à une diffusion



uniaxiale

Figure 8 : Conditions aux limites d'une plaque soumise à une diffusion uniaxiale (vue de profil)

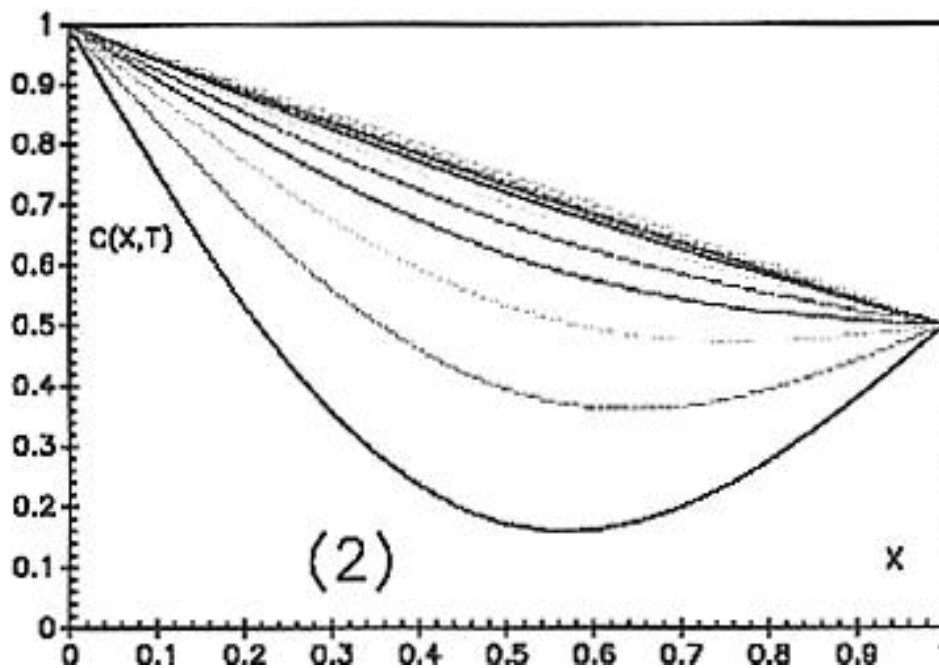
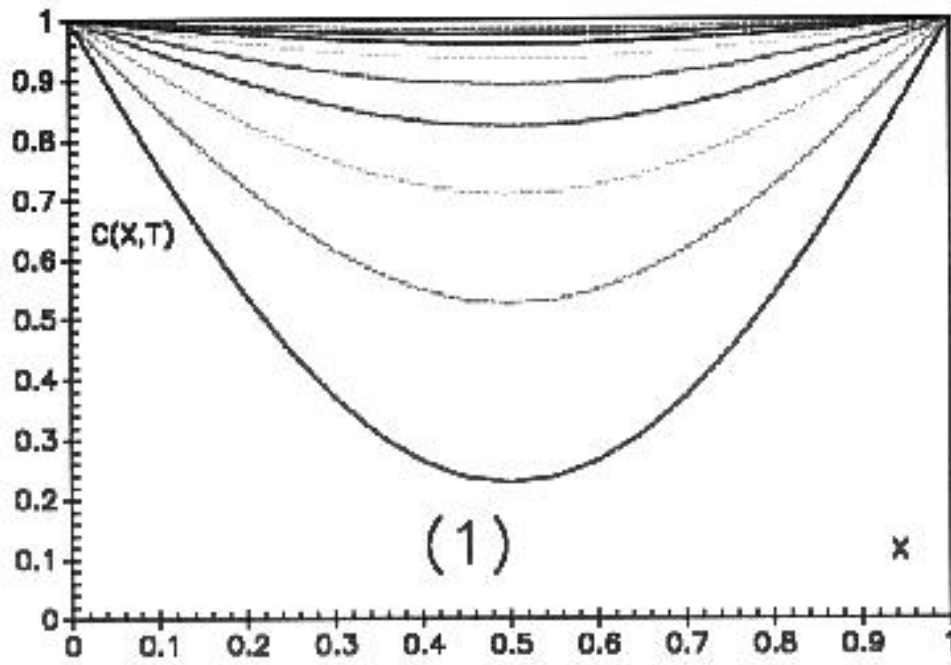


Figure 9 : Evolution du profil de concentration dans une plaque : (1):immersion totale  $c_1=c_2=1$

Dans ce cas, où  $M(t)/M_s < 0.6$  :

-11-  $M(t)/M_s = 4/h (D.t/\pi)^{1/2}$

Le coefficient de diffusion peut ainsi être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe  $M(t)=f(t^{1/2})$  pour un matériau donné. La relation entre la pente  $p$  de la courbe aux temps faibles et  $D$  s'écrit alors :  $p^2=16 Ms^2.D/\pi$  (Figure 10).

Quant à la deuxième partie de la courbe, les relations empiriques suivantes peuvent être utilisées pour la décrire (1, 10) :

$$\text{-12- } M(t)/M_s = 1 - \exp[-7.3(D.t/h^2)^{0.75}]$$

Cette relation est dite de "Springer" (1, 10).

$$\text{-13- } M(t)/M_s = \text{th} [4/h (D.t/\pi)^{1/2}] \quad (18)$$

Dans le cas d'une plaque de dimensions finies, il est nécessaire d'introduire un facteur d'effet de bords  $\beta$  afin de prendre en compte l'absorption de l'eau par les faces latérales de la plaque.

Si  $A_1, A_2, A_3$  sont les aires des surfaces de la plaque (Figure 11) et  $D_1, D_2, D_3$  les diffusivités correspondantes, alors l'équation **-10-** s'écrit :

$$\text{-14- } M(t)/M_s = \beta.(4/h).(Dt/\pi)^{1/2}$$

avec  $\beta=1+(A_2/A_1).(D_2/D_1)^{1/2}+(A_3/A_1).(D_3/D_2)^{1/2}$ .

Dans le cas d'un solide isotrope,  $D_1=D_2=D_3$  et  $\beta=1+(A_2+A_3)/A_1=1+h/L+h/l$ .

Il est parfois nécessaire d'utiliser le modèle de Langmuir (19) pour modéliser les cinétiques d'absorption d'eau dans les composites. Ce modèle est en fait une généralisation des lois précédentes et consiste à considérer deux phases : une phase libre où l'eau diffuse librement, et une phase liée où l'eau ne diffuse pas et qui est considérée comme une source locale de matière.

Le modèle à deux phases de Langmuir entraîne une écriture différente de l'équation **-10-** :

$$\text{-15- } M(t)/M_s = 1 - [\gamma/(\gamma+\alpha)].\exp(-\alpha t - [\alpha/(\alpha+\gamma)].(8/\pi^2) \sum_0^n 1/(2n+1)^2 . \exp(-D.(2n+1)^2 . \pi^2 t^2/h^2)$$

dans laquelle  $\alpha$  représente la probabilité d'une molécule d'eau de se libérer, et  $\gamma$  la probabilité d'une molécule libre de se lier,  $\alpha+\gamma=1$ . Si  $\alpha=1$  et  $\gamma=0$ , **-15-** est analogue à **-10-**. Les cinétiques expérimentales sont alors caractérisées par deux semi-paliers de saturation. Il apparaît que dans un domaine défini de température, les cinétiques d'absorption des matériaux composites sont correctement modélisées par les Lois de Fick.



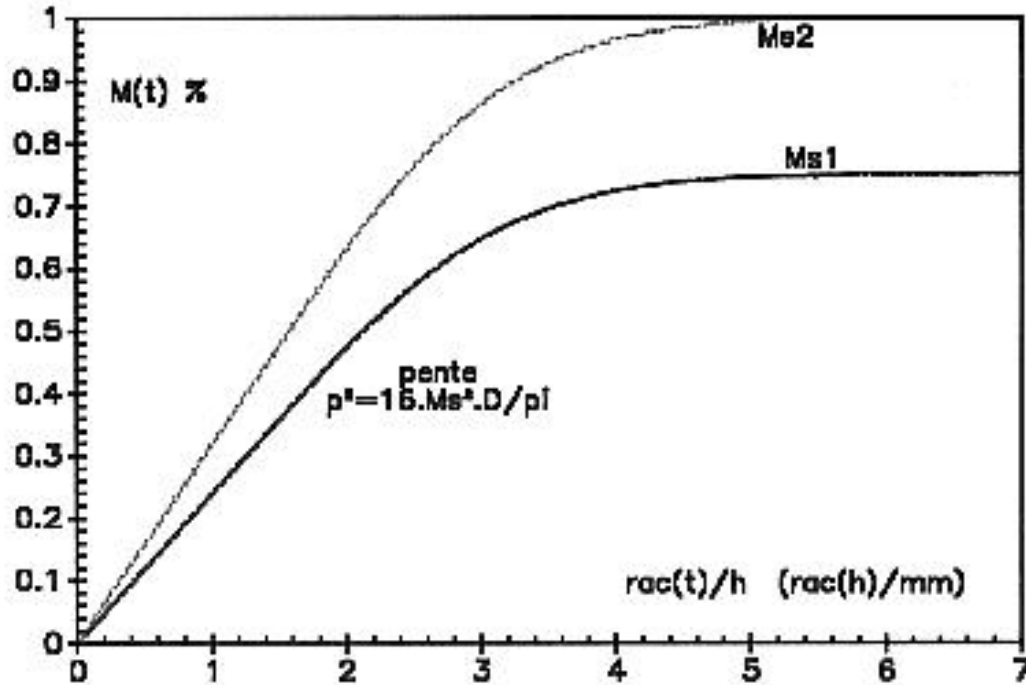


Figure 10 : Allure des courbes d'absorption d'eau pour une immersion totale ( $Ms_2$  saturation pour  $c_1=c_2=1$ ), et pour une immersion telle que  $c_2=1/2 \cdot c_1$  ( $Ms_1$

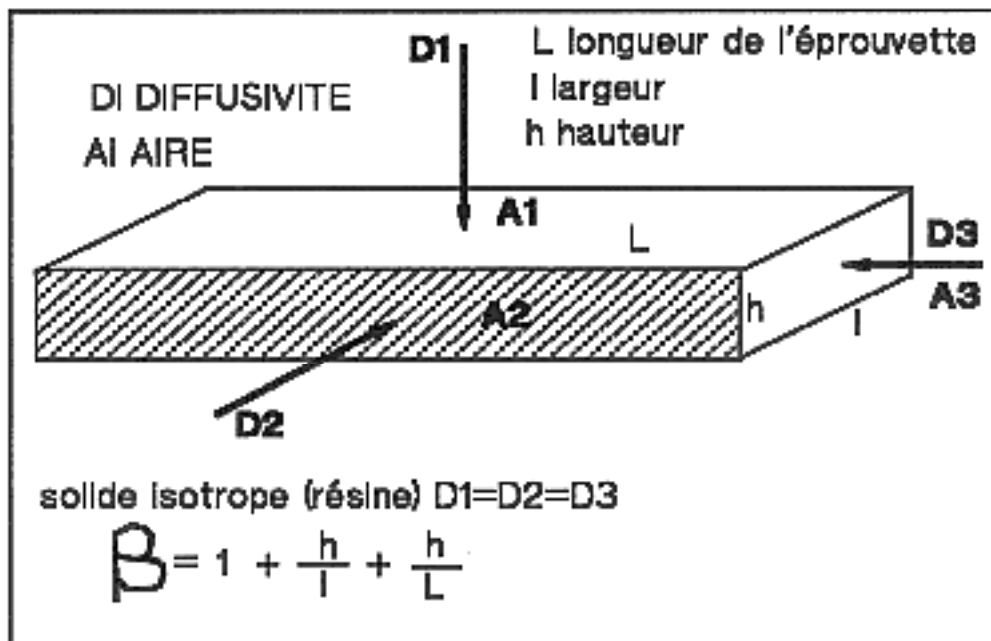


Figure 11 : Expression du facteur d'effet de bords pour une plaque de dimensions finies (longueur  $L$ , largeur  $l$  et épaisseur  $h$ ).

### I.2.2.3- MODELE DE FICK : SOLUTION NUMERIQUE

Les solutions analytiques aux lois de Fick **-8-** et **-10-** se présentent sous la forme de séries infinies et peuvent devenir lourdes à manier dès lors que les conditions aux limites  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_0$  varient avec le temps, lorsque le coefficient de diffusion  $D$  varie avec l'épaisseur, ou lorsque la géométrie n'est plus aussi simple que celle d'une plaque, ou bien lorsque le matériau est constitué d'un empilement de couches distinctes comme l'association stratifié-gelcoat.

Il est alors intéressant d'utiliser les méthodes de résolution numériques comme les différences finies (20, 21), dont le principe est de transformer une équation différentielle par une série d'équations algébriques.

Afin de simplifier les calculs, il convient de transformer l'écriture des équations de Fick en utilisant des variables convenables sans dimension telles que  $X=x/h$ ,  $T=D.t/h^2$ ,  $c=c_s$ .

Alors, dans le cas d'une diffusion simple,  $dc/dt=D(d^2c/dx^2)$  devient :

$$\mathbf{-16-} \quad dc/dT=d^2c/dX^2$$

L'équation **-16-** représente alors la loi de Fick sans dimension.

La variable épaisseur est telle que  $X$  est compris entre 0 et 1. Si  $X$  est divisé en intervalles  $dX$ , et  $T$  temps en intervalles  $dT$ , alors la plaque est discrétisée en une grille de  $n \times m$  points, tel que les coordonnées d'un point  $(X,T)$  sont  $c_{i,j}=(i dX, j dT)$  (Figure 12).

En écrivant le développement en série de Taylor dans la direction  $T$ , à  $X$  constant,

$$c_{i,j+1}=c_{i,j}+dT(dc/dT)_{i,j}+1/2(dT)^2(d^2c/dT^2)_{i,j}+.....$$

c'est-à-dire :

$$\mathbf{-17-} \quad (dc/dT)_{i,j}=(1/dT)(c_{i,j+1} -c_{i,j}) + O(dT)$$

$O(dT)$  représente les termes d'ordre supérieur négligeables.

De la même manière, en appliquant le développement en série de Taylor pour  $X$ , avec  $T$  constant :

$$c_{i+1,j}=c_{i,j}+dX(dc/dX)_{i,j}+1/2(dX)^2(d^2c/dX^2)_{i,j}+.....$$

$$c_{i-1,j}=c_{i,j}-dX(dc/dX)_{i,j}+1/2(dX)^2(d^2c/dX^2)_{i,j}+..$$

En additionnant ces deux expressions :

$$\mathbf{-18-} \quad (d^2c/dX^2)_{i,j}=(1/dX)^2(c_{i+1,j}-2c_{i,j}+c_{i-1,j})+O(dX)^2$$

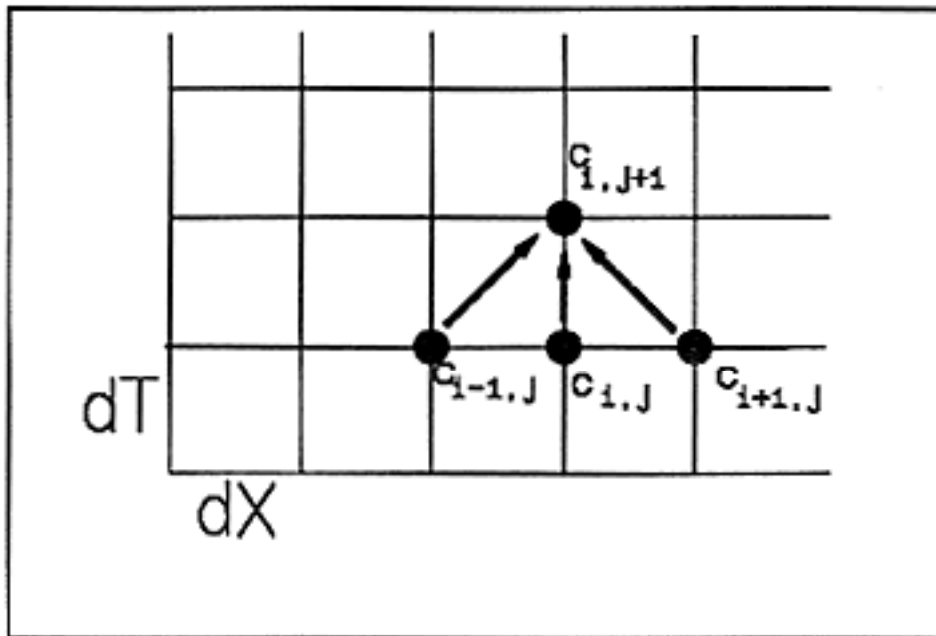


Figure 12 : Maillage d'une plaque par la méthode explicite des différences finies.

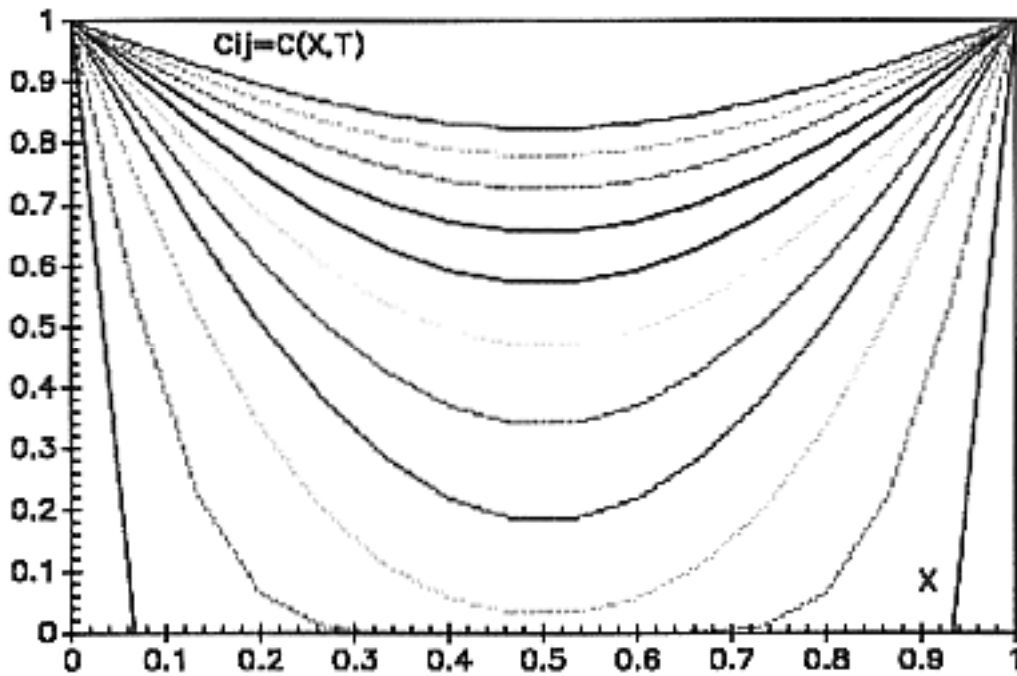


Figure 13 : Profil de concentration dans une plaque calculé par la méthode des différences finies à des temps croissants

En substituant **-18-** et **-17-** dans **-16-** et en négligeant les termes d'erreurs :

$$\text{-19- } c_{i,j+1} = c_{i,j} + r \cdot (c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j})$$

où  $r = dT / (dX)^2$ . Cette méthode numérique, permettant d'exprimer une valeur inconnue en termes de valeurs connues est appelée "méthode explicite des différences finies". Il apparaît que la convergence est obtenue pour des valeurs de  $r < 0.5$ , ce qui d'une certaine manière peut limiter le choix de  $dT$  et de  $dX$ . Néanmoins, l'avantage des différences finies est de disposer de formulations simples pour déterminer un profil de concentration.

La Figure 13 représente le profil de concentration d'une plaque en immersion totale ( $c_1 = c_2 = 1$ ,  $c_0 = 0$ ), déterminée par différences finies,  $r = 0.47$ , les profils sont tracés à des temps d'immersion croissants.

Un bon accord est ainsi obtenu entre le profil de concentration calculé par les transformées de Laplace et celui déterminé par la méthode explicite des différences finies.

#### 1.2.2.4- CAS DES MATERIAUX COMPOSITES

L'absorption d'eau par un matériau composite s'effectuant principalement au sein de la matrice organique, il est donc intéressant de déterminer les coefficients de diffusion du composite en fonction de celui de la résine. Dans le cas d'un matériau anisotrope, sans revêtement de gelcoat, on définit trois coefficients de diffusion  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$ , ( $x, y, z$ ) étant les directions principales de diffusion.

Les  $D_i$  étant supposés constants à température donnée, la loi de Fick s'écrit alors :

$$\text{-20- } dC/dt = D_x \cdot (d^2C/dx^2) + D_y \cdot (d^2C/dy^2) + D_z \cdot (d^2C/dz^2)$$

Si la diffusion est unidirectionnelle suivant l'axe Ox, seuls les termes en x sont à prendre en compte. Pour un composite possédant un renfort quasi-unidirectionnel (Figure 14), on montre (22) que deux diffusivités sont à prendre en considération, un coefficient de diffusion parallèle aux fibres  $D_l$  (sens longitudinal), et un coefficient de diffusion perpendiculaire aux fibres  $D_t$  (sens transversal) du fait de la symétrie du matériau. D'où :

$$D_x = D_l \quad D_y = D_z = D_t$$

La diffusivité des fibres de verre étant très faible devant celle de la résine,  $D_l$  et  $D_t$  s'expriment de la manière suivante:

$$\text{-21- } D_l = (1 - v_f) \cdot D_m; \quad D_t = [1 - 2(v_f/\pi)^{1/2}] \cdot D_m$$

Dans cette relation,  $v_f$  est le taux volumique de renfort et  $D_m$  le coefficient de diffusion de la

résine. Dans le cas d'un tel matériau à renfort quasi unidirectionnel, le coefficient  $\beta$  d'effets de bords se simplifie et s'écrit alors (Equation -22-):

$$\text{-22- } \beta = 1 + \frac{L}{l} + \frac{L}{h} \cdot \sqrt{\frac{D_l}{D_t}} = 1 + \frac{L}{l} + \frac{L}{h} \cdot \sqrt{\frac{1 - \nu_f}{1 - 2(\frac{\nu_f}{\pi})}}$$

Le taux de saturation d'un composite est relié à celui de la résine par la relation suivante (10):

$$\text{-23- } Ms_c = Ms_m \cdot m_f; \quad \nu_f = (m_f / \rho_f) / [m_f / \rho_f + (1 - m_f) / \rho_m]$$

où  $Ms_c$  est le taux de saturation du composite,  $Ms_m$  celui de la résine, et  $m_f$  le taux massique de renfort relié à  $\nu_f$  taux volumique de renfort (3);  $\rho_f$ ,  $\rho_m$  sont respectivement les masses volumiques des fibres et de la résine.

#### I.2.2.5- MATERIAU MULTICOUCHE GELCOAT-STRATIFIE;

Un matériau bicouches est constitué de l'association d'un gelcoat 1 et d'un stratifié 2, qui ont des propriétés diffusionnelles différentes. Le matériau 2 est dans ce cas supposé globalement homogène du point de vue de la diffusion. Deux approches peuvent être faites pour connaître le comportement de ce matériau hétérogène :

**La première approche** (23) consiste à considérer le matériau bicouches comme un matériau homogène d'épaisseur  $e$ , de diffusivité  $D$  et de concentration à saturation  $c_s$  tel que:

$$\text{-24- } c_s = e_1/e \cdot c_{s1} + e_2/e \cdot c_{s2}$$

$$e/D = e_1/D_1 + e_2/D_2$$

$e_1$ ,  $D_1$  : épaisseur et diffusivité du gelcoat,

$e_2$ ,  $D_2$  : épaisseur et diffusivité composite,

$c_{s1}$  : concentration à saturation du gelcoat (à humidité relative HR% donnée),

$c_{s2}$  : concentration à saturation du composite (à HR% donnée),

Les relations -24- peuvent être généralisées à  $n$  couches pour une diffusion uniaxiale :

$$\text{-25- } c_s = \sum (e_i/e) \cdot c_{si}$$

$$e/D = \sum (e_i/D_i)$$

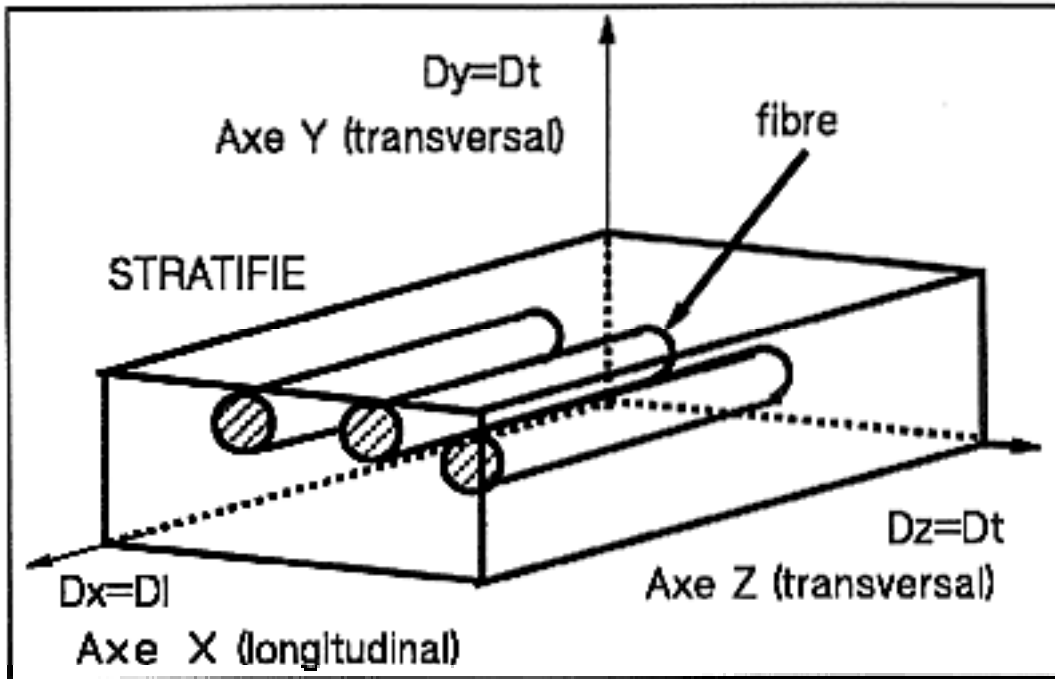


Figure 14 : Matériau à renfort quasi-unidirectionnel.

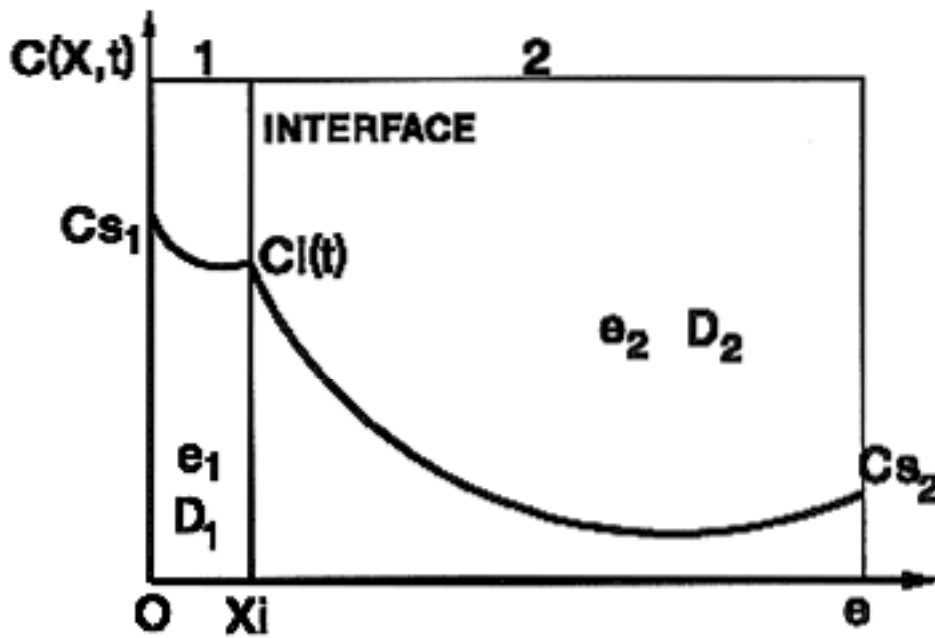


Figure 15 : Représentation d'un matériau constitué de deux couches.

Cette méthode est intéressante dans la mesure où la connaissance de l'épaisseur, de la concentration à saturation et de la diffusivité des couches  $i$ ,  $(e_i, c_{s_i}, D_i)$ , permet aisément de déterminer les caractéristiques diffusionnelles du matériau global.

Cependant les effets de l'interface ne sont pas analysés : la différence de taux de saturation d'une couche  $i$  par rapport à une couche  $i+1$  n'est pas prise en compte. La possibilité de caractériser le gonflement différentiel entre ces deux couches et de déterminer les concentrations aux interfaces  $c_i(t)$  n'est donc pas possible.

### Deuxième approche

Le problème pour le cas simple d'un matériau à deux couches (couches 1 et 2) revient en effet à résoudre les équations de Fick avec une condition aux limites variable avec le temps, à l'interface,  $c_i(t)$  (Figure 15).

Les conditions aux limites pour le matériau 1 (première couche) sont  $c(x=0)=c_{s1}$  et  $c(x=x_i)=c_i(t)$  à l'interface.

Pour le matériau 2, (deuxième couche),  $c(x=x_i)=c_i(t)$ ,  $c(x=e)=c_{s2}$

La détermination de  $c_i(t)$  permettra donc de calculer les profils de concentration dans le bicouche, constitué de l'association de 1 et 2.

Le matériau global d'épaisseur  $e=e_1+e_2$  peut alors être remplacé par un matériau équivalent (24) au matériau 1, l'épaisseur équivalente  $e_q$  total s'écrivant :

$$\text{-26- } e_q = e_1 + (D_1/D_2)^{1/2} \cdot e_2$$

De la même manière, la transformation en matériau 2 donnerait un matériau d'épaisseur équivalente :

$$e_q = e_2 + (D_2/D_1)^{1/2} \cdot e_1$$

La méthode est généralisable à  $n$  couches, l'épaisseur équivalente d'un matériau constitué de  $n$  couches (rapporté à un matériau équivalent à la première couche) s'écrivant dans ce cas:

$$\text{-27- } e_q = \sum [(D_1/D_i)^{1/2} \cdot e_i]$$

L'intérêt est de pouvoir déterminer le profil de concentration couche par couche et les conditions aux limites à l'interface, dans le but d'évaluer les contraintes de gonflement différentiel à l'interface gelcoat-stratifié.

La connaissance des caractéristiques diffusionnelles des résines et gelcoats non renforcés permet ainsi de déterminer celles d'un bicouche, et de modéliser son comportement en ce qui concerne la diffusion de l'eau.

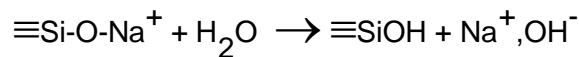
### I.3- DEGRADATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

La diffusion de l'eau est une étape nécessaire pour la dégradation des propriétés physico chimiques des divers constituants des matériaux composites. Dans ce paragraphe, les dégradations physiques et chimiques du renfort de verre et de la résine sont examinées ainsi que l'effet de l'absorption différentielle aux interfaces.

#### I.3.1 EFFETS DE L'EAU SUR LE RENFORT VERRE

Le verre est constitué d'oxydes métalliques ou alcalins dispersés dans un réseau de silice, si bien que la structure peut être représentée, selon la théorie de Zachariasen (25), par un réseau aléatoire tridimensionnel de tétraèdres d'oxygène (atomes "m" sur la Figure 16), dont les centres sont occupés par des ions  $\text{Si}^{4+}$  et des ions  $\text{Al}^{3+}$  (atomes "l"); les atomes de sodium  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , occupent les interstices du réseau (atomes "i")

Un atome d'oxygène est relié soit à deux atomes de Si par des liaisons covalentes, soit à un atome de Si (liaison covalente) et un ion alcalin par une liaison ionique. L'eau pure "lessive" le verre : les ions alcalins faiblement liés diffusent vers la surface, créant un couche de déplétion alcaline de quelques couches atomiques à la surface. Dans ce processus, des ions  $\text{OH}^-$  sont libérés:



L'extraction des oxydes métalliques alcalins (26) entraînent des amorces de rupture par la formation de groupements silanols : ce processus est appelé chimisorption dissociative. La résistance à la propagation de fissure du verre est ainsi diminuée (27).

#### I.3.2- EFFETS DE L'EAU AUX INTERFACES

##### I.3.2.1- EFFETS PHYSIQUES

Au cours du vieillissement accéléré, l'absorption d'eau et la température conduisent à un gonflement et une dilatation différentiels de la matrice organique par rapport au renfort, ou du gelcoat par rapport au stratifié (Figure 17).

Les sollicitations d'interface sont donc importantes puisque des contraintes de cisaillement et de traction après absorption d'eau peuvent créer des amorces de rupture, soit au niveau des liaisons covalentes gelcoat-résine de structure, soit au niveau de l'ensimage (liaisons résine-agent de couplage-fibres de verre).



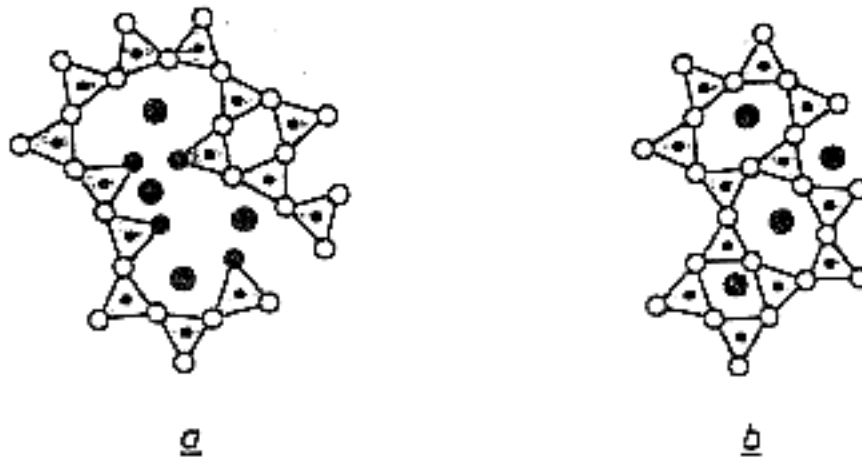


Figure 16 : Schéma de la structure du verre

- a) verre silicate alcalin-calcium (l : alcalin ; m : oxygène);  
 b) verre aluminosilicate (i:  $Al^{3+}$ );

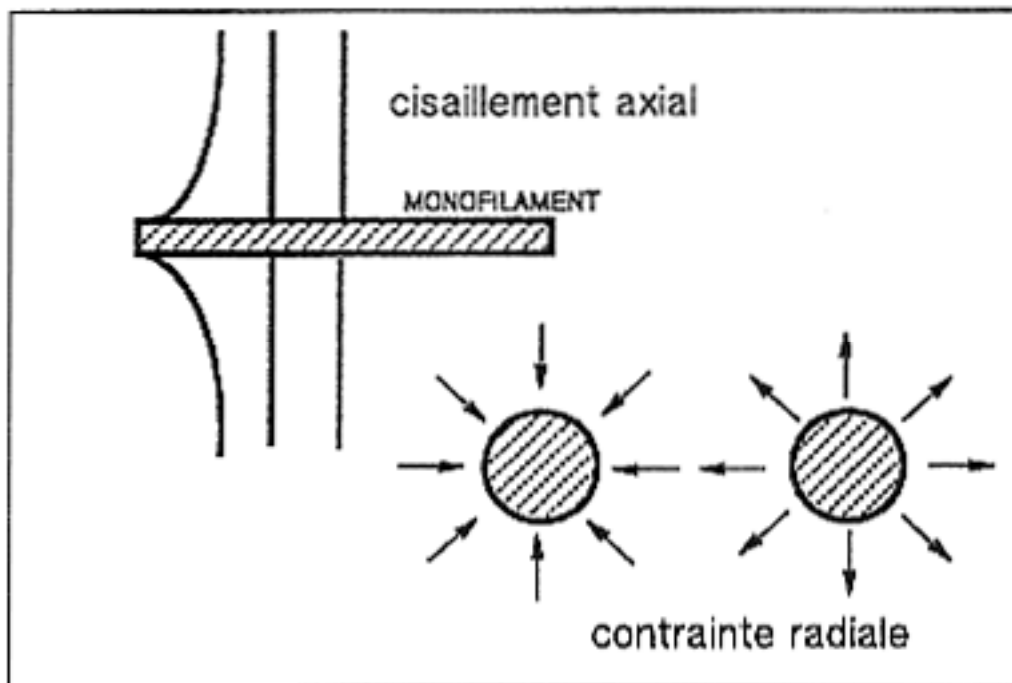
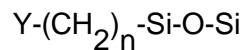


Figure 17 : Représentation des contraintes différentielles à l'interface dues à la dilatation et l'absorption différentielles.

### I.3.2.2- EFFETS CHIMIQUES;

A l'interface verre/résine, l'agent de couplage du type organosilane permet de créer des liaisons chimiques entre la matrice organique et la fibre minérale (28) : le couplage est réalisé par des liaisons siloxanes sur les groupements silanols de la fibre de verre, et par l'établissement de liaisons covalentes carbone-carbone au cours de la polymérisation entre le styrène ou les groupements fumarique et l'organosilane (28);



où Y représente un groupement organique réagissant avec la résine, et Si-O-Si le verre. Peu de données sont disponibles sur l'attaque par l'eau de l'agent de couplage; néanmoins il semble que la rupture s'amorce au niveau des liaisons siloxanes Si-O-Si au niveau de la fibre (28).

### I.3.4- EFFETS DE L'EAU SUR LA MATRICE ORGANIQUE

#### I.3.4.1- ABSORPTION D'EAU

La cinétique d'absorption de l'eau par un matériau organique est fonction de la structure et de la nature chimique du matériau. Ainsi pour des résines polyester insaturé, le motif monomère théorique est constitué d'un enchaînement d'un diol avec un acide insaturé et un acide phtalique. La nature de l'acide phtalique dans la formulation influence largement l'absorption d'eau à l'équilibre de la résine : l'absorption d'une résine (acide orthophtalique) est supérieure à celle d'une résine (isophtalique) (29).

Le rôle du diol (glycol) est prédominant (30) : les résines à base de néopentylglycol sont plus stables à l'eau que celles comprenant le propylène glycol ou le diéthylène glycol.

Quant à la structure chimique, les polyesters ayant une masse moléculaire moyenne en nombre élevée comme les résines isophtaliques résistent mieux à l'hydrolyse (31) : la longueur moyenne des chaînes est plus grande ce qui diminue la proportion de groupements terminaux aisément hydrolysables (32). D'autres études ont cependant montré que, du fait de la difficulté à déterminer  $M_n$  pour les polyesters, l'influence de ce paramètre n'est peut-être pas aussi déterminante (33).

Les résines isophtaliques sont globalement plus stables à l'eau que les résines orthophtaliques (29,32) du fait de la stabilité de la liaison C-O et de la configuration en méta de l'acide; leur taux de saturation en eau, après immersion, est plus faible. La diffusion de l'eau dans les résines polyesters est complexe puisque à température supérieure à 50°-60°, le taux de saturation augmente sensiblement dans le cas des résines orthophtaliques.

#### I.3.4.2- EFFETS PHYSIQUES

GONFLEMENT DIFFERENTIEL

L'absorption d'eau dans un matériau organique entraîne entre un élément de volume proche de la surface d'exposition et un élément de volume proche du coeur du matériau, un gradient de concentration d'eau qu'accompagne une différence du gonflement.

La variation dimensionnelle du volume traduite par une déformation, est reliée au gradient de concentration de la manière suivante (34):

$$\text{-28- } \epsilon_{sw} = \alpha_{sw} \cdot (\Delta C)$$

avec  $\alpha_{sw}$  : coefficient de déformation par gonflement

$\epsilon_{sw}$  : déformation en %

$\Delta C$  : gradient de concentration entre les deux éléments de volume.

La variation de volume (35) suit les lois de Fick au cours de l'absorption d'eau.

$$\text{-29- } \Delta V = \alpha_{sw} \cdot M(t)$$

Aux temps faibles, la variation de volume est linéaire (équation **-30-**) en fonction de la racine carrée du temps.

$$\text{-30- } \Delta V = \alpha_{sw} \cdot M_{sat} \cdot 4 \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

d'où la détermination graphique de  $\alpha_{sw}$  par extrapolation.

La contrainte normale due au gonflement différentiel dans la résine (34) s'écrit :

$$\text{-31- } \sigma_{sw}(x,t) = \epsilon_{sw}(t) \cdot E / (1-\nu)$$

E : module d'élasticité du matériau,

$\nu$  : coefficient de Poisson.

La contrainte mécanique théorique exercée à l'interface est ainsi calculée: le gonflement différentiel peut créer des microfissures aux divers interfaces, c'est à dire autant de sites d'initiation de l'osmose (36).

## PLASTIFICATION DE LA RESINE

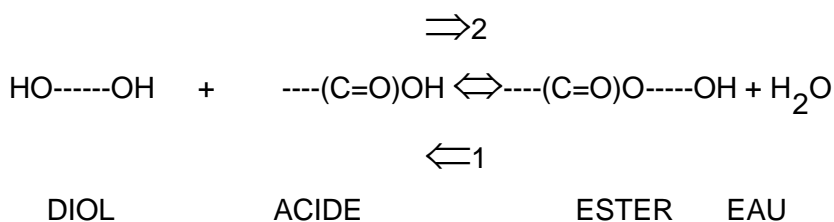
Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et atténuent les interactions faibles entre groupements polaires portés par des chaînes de polymère différentes, (Van der Waals, Hydrogène) (Figure 18). Il s'ensuit une décohésion partielle de la structure polymère et une augmentation des mouvements locaux des chaînes polyesters (37). Sur le plan mécanique, ce phénomène réversible après dessiccation, s'accompagne d'une baisse de la contrainte d'écoulement et du module d'élasticité, d'une augmentation de la déformation à rupture, et d'une diminution de la contrainte de cisaillement à rupture (7,37,38).

Sur le plan physico-chimique, un abaissement de la température de transition vitreuse peut être mis en évidence (peu sensible sur les résines polyester insaturé) (38).

### I.3.4.3- EFFETS CHIMIQUES

#### HYDROLYSE (1,32)

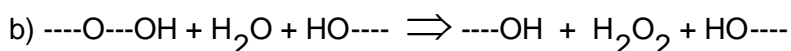
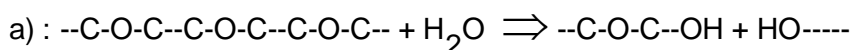
Une résine polyester insaturé est préalablement obtenue par polycondensation (esterification) d'un acide sur un diol. Cette réaction équilibrée est contrôlée dans le sens 1 par l'eau, qui est évacuée.



L'introduction d'eau dans le réseau de la résine entraîne des coupures de chaînes au niveau des liaisons ester, en favorisant la réaction dans le sens 2. Une diminution de la masse moléculaire en nombre des chaînes polyester sera observée.

#### EXTRACTION DE MOLECULES (32)

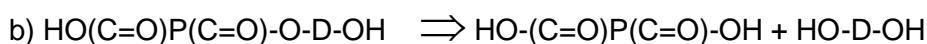
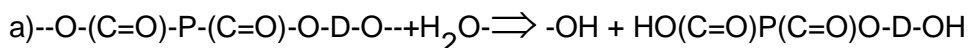
La molécule d'eau s'attaque préférentiellement aux extrémités de chaînes polyester de la manière suivante :



Une molécule d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  est produite, et ce fragment est extractible par l'eau.

#### EXTRACTION D'UN ACIDE (1,32)

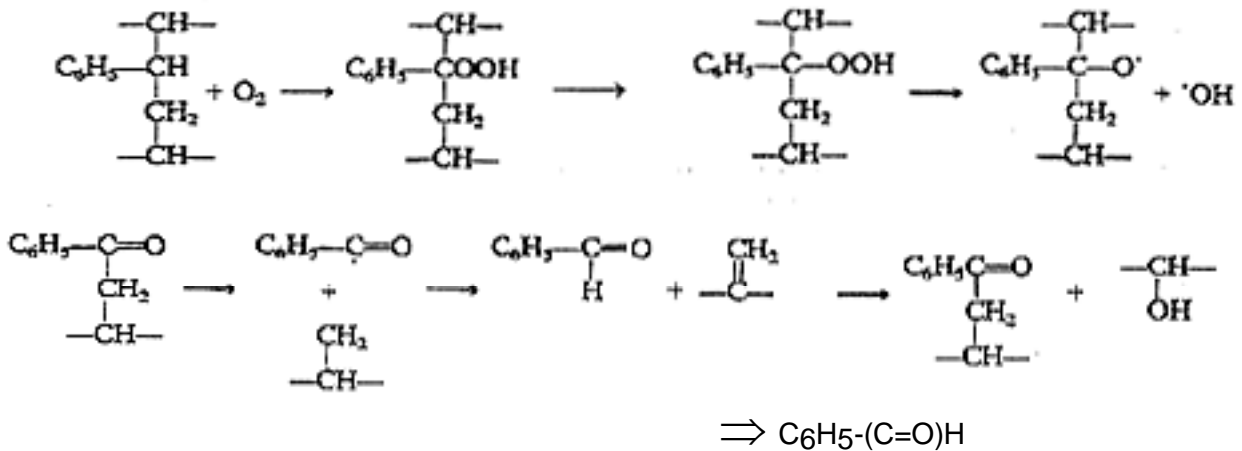
La réaction chimique suivante se produit :



avec P: acide phtalique, D: glycol.

#### DEGRADATION DES PONTS STYRENIQUES (1,34)

C'est l'attaque d'un pont styrénique dans une résine polyester par l'oxygène sous forme diatomique, avec production de benzaldéhyde (34).



On obtient ainsi  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---(C=O)H}$ , benzaldéhyde.

L'oxygène peut se trouver sous forme dissoute dans l'eau ou être présent dans les porosités du matériau composite.

## I.4- MECANISME DE L'OSMOSE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES

La solubilisation de produits organiques hydrophiles (résidus ou issus des réactions précédentes) et de sels métalliques par l'eau dans des porosités ou dans des fissures (dues aux contraintes de gonflement différentiel), entraîne la création d'une pression osmotique dans ces poches de solution aqueuse. Cette pression hydrostatique conduit à un délaminage du revêtement et du stratifié (délaminage interlaminaire) à plus long terme. Ce chapitre présente donc le phénomène d'osmose en général et les paramètres susceptibles de favoriser ce type d'endommagement

### I.4.1- PRINCIPE DE L'OSMOSE

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 semi-perméable, c'est-à-dire perméable au solvant mais imperméable aux solutés. Un flux de solvant s'établit au travers de la membrane afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques, la pression osmotique étant une surpression hydrostatique s'opposant à la diffusion du solvant (Figure 19).

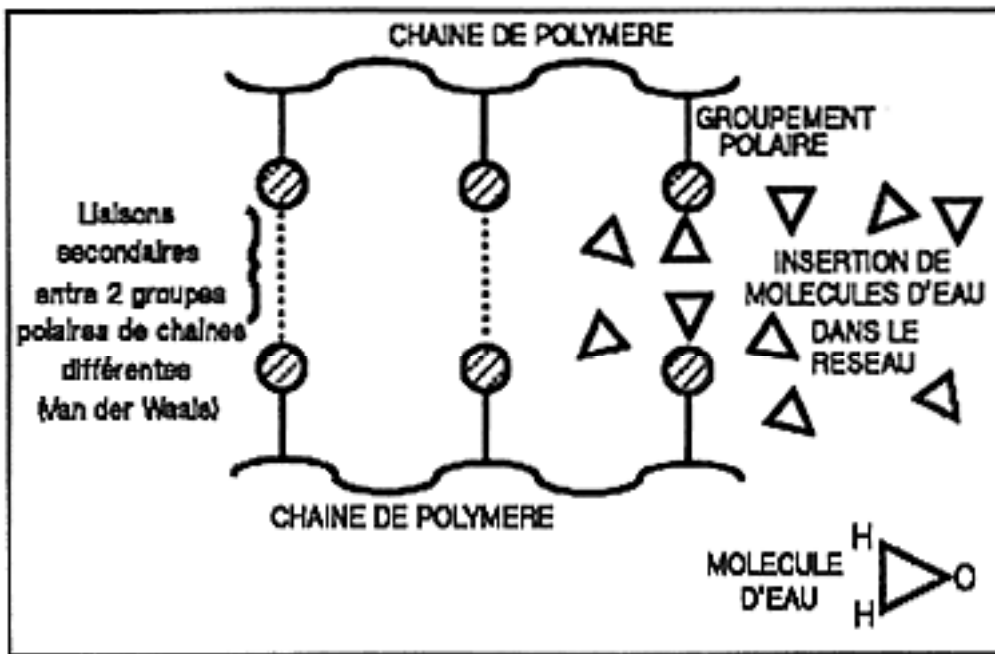


Figure 18 : Schéma de la plastification.

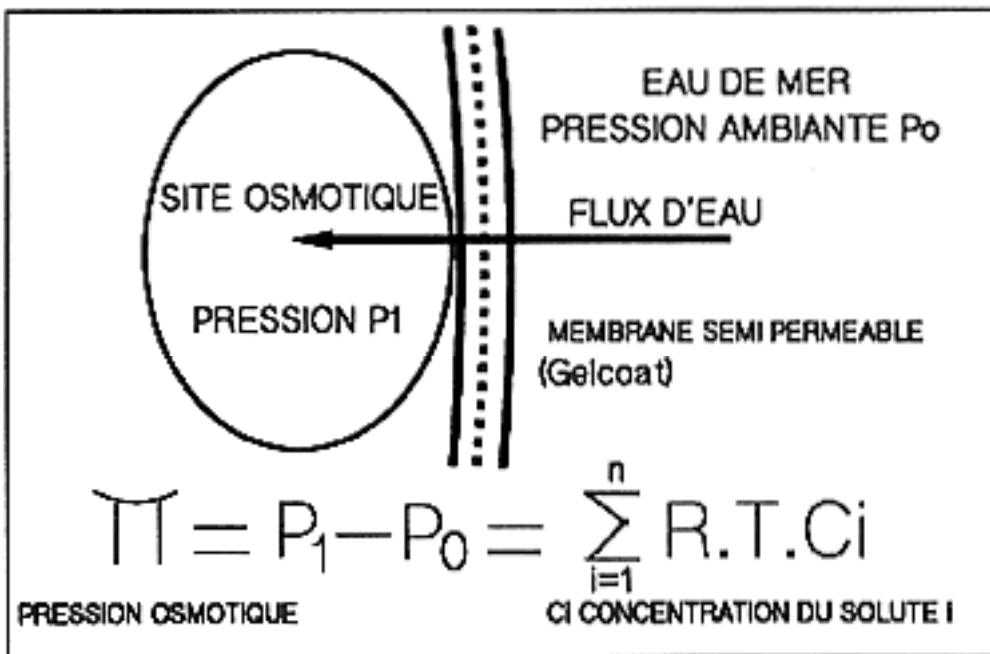


Figure 19 : Principe de l'osmose

Si  $p_1$  est la pression dans le compartiment solution 1 et  $p_0$  la pression dans le compartiment du solvant 0, la pression osmotique  $\Pi$  s'écrit:

$$\text{-32- } \Pi = p_1 - p_0$$

Les potentiels chimiques  $\mu$  du solvant dans les deux compartiments sont égaux lorsque l'équilibre est atteint :

$$\text{-33- } \mu(1) + RT \text{ Log}(x) = \mu(0)$$

où  $x$  est la fraction molaire du solvant dans la solution 1,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en K.

Lorsque la pression dans le compartiment solution évolue de  $p_0$  à  $p_1$ , la variation de potentiel chimique du solvant s'écrit en utilisant la relation suivante de Gibbs-Dunheim (39):

$$\text{-34- } \mu = U + P \cdot V - T \cdot S \quad \text{d'où } (d\mu/dp)_T = V_m$$

où  $U$  représente l'énergie interne,  $P$  la pression,  $V$  le volume,  $T$  la température,  $S$  l'entropie et  $V_m$  le volume molaire partiel du solvant.

Alors, la variation de potentiel chimique est donnée par la formule :

$$\mu(1) - \mu(0) = -RT \text{ Log}(x) = \int_{p_0}^{p_1} (d\mu/dp) dp = V_m (p_1 - p_0) = \Pi \cdot V_m$$

La variation de potentiel chimique peut encore s'écrire :

$$\text{-35- } \Pi = -RT/V_m \cdot \text{Log}(x)$$

Or  $\text{Log}(x) = \text{Log}(1 - \sum_i x_i)$  où  $x_i = n_i/n$  représente la fraction molaire du soluté  $i$  dans la solution (1),  $n_i$  le nombre de moles de  $i$ , et  $n$  le nombre total de moles de solvant.  $V_m$  est égal au volume d'une mole de solvant : en désignant par  $V$  le volume total, alors  $n \cdot V_m = V$ .

L'équation **-35-** devient :

$$\text{-36- } (-RT/V_m) \text{Log}(x) = (-nRT/V) \text{Log}(1 - \sum_i x_i)$$

Dans le cas où la solution est diluée,  $x_i \ll 1$  et  $\text{Log}(1 - \sum_i x_i) = -\sum_i x_i$ ;

En tenant compte que :

$n/V \cdot \sum_i x_i = n/V \cdot \sum_i (n_i/n) = \sum_i n_i/V = \sum_i C_i$ , où  $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  dans la solution (1), l'équation -32- devient :

$$\text{-37- } \Pi = R.T \sum_i C_i$$

Cette relation est donc établie dans le cas des solutions diluées. Si le solvant n'est pas pur, c'est à dire dans le cas où il s'agit d'une solution aqueuse, son potentiel chimique est plus élevé, et la pression osmotique est plus faible. C'est pourquoi les essais en eau distillée et en eau fluviale sont plus agressifs que ceux réalisés en eau de mer et constituent des cas extrêmes de vieillissement.

## I.4.2- LOCALISATION DU PHENOMENE

### I.4.2.1- SITES D'INITIATION DU CLOQUAGE

Les résines polyester insaturé et époxydes se comportent comme des membranes semi-perméables lorsqu'elles sont immergées (40). Une pression osmotique peut être générée dans (41):

- des porosités dans la résine et à l'interface fibre-résine, où l'eau vient se condenser et hydrolyser les produits solubles, (41,42)
- des zones contenant des résidus divers d'impuretés métalliques, d'origine catalytique, ou issus de la dissolution de la fibre de verre (cations métalliques :  $\text{Ca}^+$   $\text{K}^+$   $\text{Si}^{4+}$   $\text{Mg}^{2+}$ ) (42,43)
- des sites de résidus organiques (molécules n'ayant pas participé à la réaction de polycondensation -acides saturés ou non, diol, eau-, de réticulation -styrène-) (42), ou additifs organiques (pigments stabilisants)
- des zones de sous-polymérisation, facilement hydrolysables puisqu'elles constituent des chemins préférentiels pour la pénétration de l'eau
- des fissures résultant de contraintes de gonflement différentiel (distribution inhomogène des molécules d'eau) (46).

Ces cavités qui contiennent la solution aqueuse à concentration élevée en matières solubles et généralement acide, sont susceptibles de voir se développer un phénomène d'osmose.

### I.4.2.2- LOCALISATION DU CLOQUAGE

Les composites verre/polyester revêtus d'un gelcoat semi-perméable subissent le mécanisme d'osmose, puisque une pression hydrostatique se développe à l'interface gelcoat-stratifié



(45,46,47) entraînant le délaminage du revêtement sous forme de cloque. Le phénomène de cloquage par osmose peut se produire également dans la résine de structure du composite, entre deux plis de renfort, conduisant à un délaminage du stratifié lui-même. Des cloques peuvent aussi se former dans l'épaisseur du gelcoat lorsque ce dernier a une épaisseur élevée (de l'ordre de 1 mm) (40).

#### **I.4.2.3- ANALYSE CHIMIQUE**

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des composés en solution dans la phase aqueuse (milieu d'immersion) ou situés à l'intérieur des cloques a permis d'identifier un certain nombre de produits d'oxydation du styrène, des glycols, et surtout des dérivés de l'acide phtalique (19). De même, des cations métalliques comme  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ainsi que des molécules simples (acétone, acide acétique et benzoïque) ont été identifiées (48,49).

Ces molécules sont souvent à l'état de traces; de plus, il reste difficile d'effectuer des prélèvements de la phase aqueuse des cloques et par conséquent la détermination des concentrations de chaque constituant et le calcul de la pression osmotique par ces méthodes d'analyse demeurent délicats. Cependant certains auteurs (5,40,50) n'hésitent pas à estimer la pression osmotique, de 0.5 MPa (5 bars) à 20 ou 40 Mpa (400 bars) dans les cloques. Enfin, le cloquage pourrait se produire lorsque la pression osmotique atteint une valeur limite.

#### **I.4.3- PARAMETRES CHIMIQUES**

Les divers constituants et additifs des résines, lorsqu'ils sont solubles dans l'eau, ont une influence sur la pression osmotique. Ces composés sont issus de la chaîne polymère (polycondensation mal contrôlée), de l'amorceur ou des charges (additifs, renfort).

##### **I.4.3.1- CONSTITUANTS DES RESINES**

La nature de la résine de structure, et surtout celle de l'acide saturé à base d'acide phtalique a une grande influence; l'acide isophtalique est ainsi peu sensible à l'eau du fait de sa faible solubilité : ainsi cet acide ne participe pas ou très peu à la pression osmotique (51) contrairement à l'acide orthophtalique. Les résines isophtalique sont ainsi plus stables à l'eau du fait d'un poids moléculaire plus élevé, obtenu car la polycondensation se fait plus aisément (pas de problème stérique avec la configuration méta).

La forte influence de la nature du glycol utilisé dans la fabrication des polyester (diéthylèneglycol, propylèneglycol, ou néopentylglycol) (32) a été mise en évidence. Les résines à base de néopentylglycol sont les plus résistantes à l'eau (32) (durabilité augmentée de 60%). Globalement, l'utilisation d'un néopentylglycol ou d'un triméthylpentanediol entraîne un meilleur comportement du fait de l'encombrement induit par ces molécules. Les glycols sont ajoutés en excès pour assurer une terminaison des chaînes par des groupements hydroxyles (32,52,53).

Une proportion d'acide insaturé (acide maléique) élevée (30%) augmente également cette durabilité.

Une quantité excessive de glycol libre dans le réseau polyester est néfaste, car les molécules de glycol participent à la pression osmotique (53,54,55)

L'agent de réticulation des polyester insaturé, (styrène à 40 à 45% en masse) ne participe pas à la pression osmotique puisqu'il est insoluble dans l'eau; néanmoins, son oxydation en acide benzoïque si elle intervient peut contribuer à cette pression (1,54,55).

Les inhibiteurs de polymérisation (<0.1%) à base soit d'amine ou de quinone, sont solubles dans l'eau; ils peuvent aussi participer au mécanisme de l'osmose.

Les résines ou les gelcoats sont stabilisés au rayonnement ultra-violet par des composés à base de benzophénone ou d'amines, solubles dans l'eau; ils peuvent aussi participer au phénomène de l'osmose.

De même, des molécules organiques comme les aldéhydes, les cétones et les alcools, sous la forme d'impuretés, contribuent également à la pression osmotique (56,57,58).

#### **I.4.3.2- SYSTEME CATALYTIQUE**

Généralement, la réticulation des polyester insaturé est amorcée par un peroxyde de méthyléthylcétone. Cet amorceur est généralement constitué d'une solution de peroxydes de méthyléthylcétone sous forme de monomère et de dimère, et comporte des impuretés comme de l'eau, de l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , des glycols, des résidus de méthyléthylcétone, et des diluants du type diméthylphtalate. Le taux d'oxygène actif est défini par la proportion de peroxydes dans la solution. Un taux d'eau oxygénée élevé entraîne une porosité du gelcoat, et empêche une réticulation convenable du polyester (58,59). La présence d'eau oxygénée et de glycol favorise fortement l'osmose. Les résidus de décomposition des peroxydes sont fortement solubles dans l'eau et participent activement à la pression osmotique (57,58,59).

La concentration en eau dans la solution d'amorçage n'a pas de réelle influence sur l'apparition du cloquage (60,61).

Le promoteur de la réaction de réticulation qui est généralement un sel de cobalt (octoate, naphatéate ou alsynate), est soluble dans l'eau (58,71).

L'amorceur et le promoteur sont en solution (5-20%) dans un phtalate (plastifiant) du type diméthylphtalate, qui est aussi soluble dans l'eau.

#### **I.4.3.3- ADDITIFS DES RESINES**

Les colorants du gelcoat d'origine organique (1-5%) (1,41,55), les plastifiants (à base de phtalate) (58,62,63), les composés halogénés (introduits comme composants retardant la propagation des flammes) (1), et les agents thixotropes à base de silice hydrophile (62,60) sont également hydrosolubles et sont susceptibles de contribuer au processus d'osmose.

#### **I.4.3.4- RENFORT DE LA MATRICE**

La libération des métaux alcalins est néfaste (1,64).

L'influence des renforts sous la forme de mats, et surtout du liant est prédominante : le liant émulsion est peu stable : quand il est à base de polyvinylacétate, il peut se transformer en acide

acétique (44,64,69), au contraire les liants poudres à base de polyester saturé par exemple qui sont relativement stables (44,64,69);

L'agent de couplage résine-fibres à base de chrome est hydrosoluble, d'où l'emploi d'un agent de couplage à base d'organosilane,

L'agent de mouillage, dont le rôle est de diminuer l'énergie superficielle du verre et dans le but d'améliorer la mouillabilité de la résine, est à base d'oléates et de stéarates, ou de surfactants solubles dans l'eau (58). L'interface fibre-résine demeure donc une zone très sensible à la dégradation hydrolytique, et par conséquent au processus d'osmose.

#### **I.4.4- PARAMETRES D'INFLUENCE EXTERNES**

##### **I.4.4.1- MISE EN OEUVRE**

Les paramètres de mise en oeuvre entraînant directement un cloquage des coques sont nombreux; les plus influents sur ce phénomène sont :

- les modes d'application du gelcoat, comme par exemple le pinceau, produisent une épaisseur irrégulière, ainsi que le pistolage sous air comprimé avec toutes les techniques possibles (airless.....); une projection favorise la création de bulles d'air et de solvant, voire de catalyseur (57,65,66); d'autre part, à température ambiante inférieure à 15°C, l'effet de la viscosité plus élevée des résines amplifie tous ces inconvénients.

- l'épaisseur du gelcoat, qui joue le rôle de barrière en retardant le cloquage avec une épaisseur conséquente; cependant, au delà de 0.7 à 1 mm, un phénomène de fendillements peut apparaître (1,41,58,65).

- la coloration des pigments du gelcoat; par exemple les revêtements très colorés sont susceptibles d'être moins stables (1,67,68,).

- la nature de l'agent de démoulage; une solution de démoulage du type alcool polyvinylique est à proscrire (effet contrariant sur la polymérisation), de même que l'utilisation de tout solvant à usage de fluidification du gelcoat avant pistolage (acétone) peut créer des bulles de solvant et des porosités (68).

- les conditions ambiantes (température et humidité relatives), entravent la polymérisation : le temps de gel à température ambiante de l'ordre de 20 à 30° avec un système d'amorçage peroxyde-cobalt très court, entraîne une mauvaise imprégnation du renfort par la résine et la formation de bulles (68); l'humidité ambiante ne doit pas être telle que la vapeur d'eau se condense sur le matériau ou le moule, cette humidité pouvant attaquer le polyester (hydrolyse) ou absorber l'énergie de polymérisation et inhiber la réaction.

- une trop grande quantité de peroxyde qui entraîne la formation de bulles et de porosités dans la résine, et conduit à un gelcoat trop rigide (cassant), par contre, une faible quantité de peroxyde entraîne une polymérisation faiblement développée (1,62).

- le temps entre l'application du gelcoat et la stratification manuelle qui joue un rôle essentiel, la stratification devant débiter lorsque le gelcoat est péguéux : le bon collage de l'interface dépend de ce paramètre.

- la post-cuisson du matériau, pas toujours applicable sur une coque mais permettant de

compléter la polymérisation, d'évacuer les petites molécules facilement oxydables ou hydrolysables (32,70,71,72).

-l'utilisation de charge de silice thixotropante multipliant le nombre d'interface verre-résine sensibles à l'eau.

#### **I.4.4.2- TEMPERATURE D'IMMERSION**

Peu de données existent à ce sujet : il semble cependant que le cloquage osmotique dépende de la température du milieu d'immersion, et que le phénomène soit activé thermiquement : le processus de dégradation apparaît en effet plus rapidement en eaux chaudes (mers tropicales) qu'en eaux plus froides (41,70).

#### **I.4.4.3- MILIEU D'IMMERSION**

L'eau distillée constitue un milieu extrême du point de vue agressivité contre une coque de bateau, comme l'ont montré certains rapports : une coque polyester est plus sensible au cloquage en eau fluviale qu'en eau de mer (1).

#### **I.4.4.4- CONTRAINTES MECANIQUES**

Une coque de bateau en immersion est soumise à diverses contraintes mécaniques, cycliques (chocs des vagues) ou constantes (pression hydrostatique entre deux raidisseurs : la coque se trouvant en flexion compression), de cisaillement à la surface du revêtement (écoulement de l'eau). Peu de données existent sur l'influence de ces charges sur l'apparition du cloquage.

On admet que la rupture du composite intervient sous la forme d'un endommagement initial par fissuration de la résine entre 20 et 30 % de la contrainte à rupture. (83,84,87). Ces fissures accompagnées d'une décohésion d'interface (86,88) constituent alors des sites potentiels d'osmose (85).

### **I.4.5- CONSEQUENCES**

#### **I.4.5.1- PROBLEME ESTHETIQUE ET STRUCTUREL**

Le phénomène de cloquage affecte une coque de bateau polyester sur vingt (la proportion est plus élevée dans les mers chaudes et dans les lacs) (74); le cloquage se produit généralement au niveau de l'interface gelcoat-stratifié, sous la forme de microbulles évoluant par la suite en cloques de grandes dimensions (plusieurs centimètres de diamètre), et plus rarement dans le stratifié. Ces boursoufflures apparaissent de plus sous la ligne de flottaison, plutôt à l'étrave et sous le tableau arrière (76), ce qui fait que seul un carénage et un examen minutieux de la coque permettent de déceler le phénomène. L'aspect d'une coque se présente alors de la manière suivante (77,78,79,80,81) :

- **1er temps**, aspect de rugosités, boursoufflures,

- **2ème temps**, craquelures en étoiles, cratères dans le gelcoat si ce dernier n'a pas résisté à la pression interne,
- **3ème temps**, délaminage du revêtement avec mise à nue de la fibre de verre après attaque de la résine de structure,

Au delà de ce dernier stade, les propriétés mécaniques du stratifié se dégradent, puisque l'intégrité de la structure est affectée. La proportion de coques atteintes d'osmose (gelcoat et stratifié) et âgées de plus de vingt ans est de l'ordre de 30%.

#### **I.4.5.2- EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES**

Les propriétés mécaniques d'une structure ou d'une coque de bateau exposées au soleil (la température pouvant atteindre 80-100°) sont largement réduites, en ce qui concerne la résine et la fibre de verre (2). La rigidité du verre est diminuée de 75% à très haute température (350°), de même les propriétés de la résine chutent de 50% à haute température (80-100°C). Sous chargement constant, le temps à rupture d'un matériau composite est ainsi fortement diminué à haute température (fluage de la résine) (7) et la rupture du polyester intervient généralement par fissuration avant celle des fibres (82).

Des pertes de propriétés mécaniques attribuables à la plastification et au gonflement différentiel, ainsi qu'à l'attaque chimique de la résine de structure, se traduisent pour un matériau verre/polyester après plusieurs années de service, par une chute du module d'élasticité de l'ordre de 20% et une chute des contraintes à la rupture en flexion, traction et compression respectivement de 20%, 30% et 35% (2). Des tests réalisés sur les mêmes matériaux en eau distillée ont montré une diminution réversible de la contrainte à rupture en cisaillement après plastification (10 à 20% de perte) et une dégradation irréversible plus importante après hydrolyse du matériau (7,88,89). Une exposition des matériaux verre/polyester à un environnement humide et à température élevée favorise ainsi le phénomène de l'osmose sur une coque de bateau.

L'effet négatif du cloquage osmotique sur les propriétés mécaniques du matériau a été très peu étudié. Si le cloquage affecte uniquement le revêtement, la structure n'est que très peu affectée (1 à 5% de perte des caractéristiques mécaniques). Une cloque joue cependant le rôle de concentration de contraintes; lorsque la coque est soumise à une contrainte mécanique (pression hydrostatique, choc des vagues), la charge résultante reste dans le domaine de sécurité de la coque (81,90,91). Le délaminage du revêtement se produit par fissuration au bord de la cloque, la propagation s'effectuant en mode II de rupture (92).

Lorsque l'osmose se produit dans le stratifié lui même, c'est-à-dire entre deux plis de renfort, la cloque joue aussi le rôle de concentration de contrainte et intensifie la charge appliquée au matériau. Certains auteurs (57,93) estiment que le facteur de concentration de contrainte  $K$  dû à une cloque est de l'ordre de  $K=10$ . Le défaut osmotique se propage en provoquant un délaminage des plis et une ruine des propriétés mécaniques du matériau.

#### **I.4.6- PREVENTION CONTRE LE PROCESSUS D'ENDOMMAGEMENT OSMOTIQUE**

Les cloques peu profondes n'affectent pas l'intégrité du stratifié, et un sablage léger du gelcoat suivi d'un enduit après séchage est amplement suffisant pour faire disparaître toutes rugosités. Dans le cas contraire où le cloquage entraîne un délaminage du stratifié, il est nécessaire d'effectuer un sablage plus conséquent (74,75,76), d'où un problème de coût et de maintenance. Les chantiers "spécialisés" dans le traitement de l'osmose proposent de créer une barrière entre la résine de structure polyester et l'eau : cette barrière est soit interne au matériau lorsqu'un voile de résine vinylester/mat est appliqué entre gelcoat et le stratifié, soit externe lorsqu'un produit (époxy par exemple) est appliqué sur le gelcoat (56,79,80).

La pénétration d'eau dans le composite ne pouvant être stoppée, l'application d'un produit ayant une grande diffusivité à l'eau et un faible taux de saturation en contact avec l'eau, limite l'absorption d'eau par la résine de structure (81).

## **I.5- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES**

La représentation d'une cloque de gelcoat ou de stratifié par un modèle approprié permet théoriquement de suivre sa propagation et de connaître le comportement du matériau soumis à la pression osmotique. Peu de travaux ont été menés à ce sujet : certains auteurs ont cependant étudié la formation de microfissures discales dans la masse des résines (30,48), mais le lien avec les cloques (macrocavités) n'a pas été fait. Les seules tentatives de modélisation ont été effectuées à partir d'une cloque d'hydrogène se développant dans un acier sous protection cathodique; elles ont consisté à assimiler la cloque à une poutre encastrée sous pression uniforme (94). L'intérêt de ce dernier modèle est de pouvoir estimer la pression développée dans la poche d'hydrogène, moyennant de nombreuses hypothèses (94). On note également que la littérature propose un test général de cloquage pour des mesures de résistance d'un revêtement sur un substrat (96).

Les travaux réalisés au cours de cette présente étude proposent donc une représentation d'une cloque polymère de gelcoat par une plaque circulaire isotrope encastrée sur son poutour et sous charge répartie, et par une plaque ellipsoïdale orthotrope dans le cas d'une cloque se développant dans le stratifié (95).

Un rappel concernant des essais de modélisation de fissures d'origine osmotique dans les résines, dans le but de calculer une pression interne, est effectué dans ce paragraphe.

### **I.5.1- DETERMINATION CHIMIQUE DE LA PRESSION**

La pression osmotique  $\Pi$  qui s'élève dans une cavité contenant des solutés hydrosolubles est fonction de la somme des concentrations de ces solutés à une température donnée (équation - 37-). L'évolution de cette pression au cours du vieillissement est un paramètre utile à déterminer, afin de connaître le comportement du gelcoat sous pression répartie et afin d'estimer les contraintes dues à cette pression sur le matériau. Or le calcul de cette pression interne nécessite

la détermination des concentrations de tous les solutés à un instant donné, et suppose donc d'effectuer des analyses chimiques quantitatives par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, impliquant :

- la mise au point d'un processus d'extraction des phases aqueuses par un solvant convenable, dans le but d'effectuer des analyses quantitatives par chromatographie (procédé d'extraction, choix du solvant, préconcentration)

- la recherche de conditions d'analyses de la colonne chromatographique capillaire (choix de la colonne, et des températures de travail de l'injecteur, du four et du détecteur)

- l'élaboration d'un moyen opératoire de silylation des produits polaires, afin d'améliorer leur détection

- l'identification de tous les produits détectés

- la mise au point d'une méthode de calcul des concentrations de chaque composé.

Cette méthode d'analyse demande donc un temps relativement long pour être opérationnelle, en supposant que l'extraction initiale a un rendement optimal et que tous les composés soient identifiés. La pression osmotique dans une cloque est ainsi estimée à un temps donné, mais ses variations ne sont pas connues, d'où l'idée d'essayer de modéliser la cloque afin de déterminer la pression interne au cours du temps.

### I.5.2- MODELE THERMODYNAMIQUE

Dans les résines isotropes non renforcées, l'étude des fissures discales d'origine osmotique permet de déterminer la pression critique de fissuration par calculs thermodynamiques, en utilisant la théorie de Griffith sur les fissures (30,48); la fissure se propage à un état énergétique minimal. Les pressions ainsi calculées sont de l'ordre des pressions osmotiques se développant dans les solutions aqueuses et correspondent à une pression de fissuration :

$$\text{-38- } p_c = 3/2 (E \cdot \Gamma / b)^{1/2}$$

où  $p_c$  est la pression critique de fissuration en MPa, E le module d'Young (Mpa),  $\Gamma$  l'énergie superficielle en  $J/m^2$  et b la demi-largeur de la fissure en mm. Cependant ces calculs demeurent hasardeux dans la mesure où la pression ainsi calculée peut varier de 3 à 30 Mpa, car il est difficile de déterminer  $\Gamma$  précisément;  $\Gamma$  en effet, peut être divisée par 10 du fait de la plastification de la résine par l'eau (48). De plus une cloque à l'interface gelcoat-stratifié où dans le stratifié est une macrocavité qui possède des dimensions (rayon, déformation) importantes (quelques dizaines de mm) par rapport à son épaisseur : elle se comporte donc comme une membrane et ne peut être représentée par une fissure micrométrique. Il apparaît donc indispensable de proposer un modèle convenable pouvant représenter une membrane telle que le gelcoat, afin d'étudier son comportement au cours du temps en estimant la pression interne siégeant dans le défaut osmotique.

## I.6- BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'analyse bibliographique qui vient d'être réalisée, souligne des points importants qui n'ont été que peu étudiés ou négligés et qui seront plus particulièrement développés au cours de nos présents travaux :

- la connaissance des profils de concentration dans un matériau multicouche, est à la base de la compréhension et de l'évaluation des contraintes de gonflement différentiel entre ces couches: ce point a été peu étudié

- si le vieillissement et ses conséquences comme la plastification, l'hydrolyse, et l'osmose sont maintenant bien décrits, de même que l'influence de la nature des glycols, de l'acide phtalique, et du système d'amorçage sur l'apparition du cloquage est connue, peu de données sont disponibles sur le rôle des conditions de mise en oeuvre comme l'épaisseur du revêtement, le traitement thermique, la quantité de styrène résiduel et la réticulation; de plus la bibliographie ne met pas en évidence le fait que les matériaux sont dans la pratique polymérisés à température ambiante et sont susceptibles d'être sous-polymérisés

- l'influence de paramètres externes comme une contrainte mécanique n'a pas été étudiée

- peu de données existent sur l'extrapolation des résultats à température ambiante, donc sur la corrélation essais accélérés-essais en conditions naturelles (température, eau de mer), ce qui est essentiel pour la prévision de la durée de vie des matériaux

- de plus, les cinétiques d'apparition et de propagation du cloquage aux divers interfaces sont peu connues, de même que la modélisation par la mécanique du défaut

- des analyses chimiques sont à réaliser sur la solution aqueuse interne aux cloques, à divers temps de vieillissement, pour déterminer quels sont les produits organiques susceptibles de d'apparaître pour participer activement au phénomène d'osmose

- enfin peu de données sont également disponibles sur l'évolution des propriétés mécaniques des stratifiés subissant le cloquage osmotique.



## **Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE**

Cette partie expérimentale présente en premier lieu les matériaux étudiés et les différentes étapes de leur mise en oeuvre. Les techniques d'essais ainsi que les moyens d'analyses physico-chimiques et mécaniques sont ensuite décrits afin de simuler et caractériser le vieillissement d'une coque de bateau en milieu aqueux, puis les paramètres d'étude retenus pour ce travail sont présentés.

## II.1- MATERIAUX

Ce paragraphe présente les matériaux étudiés ainsi que leurs caractéristiques, puis leur mise en oeuvre qui est analogue à celle pratiquée en chantier. L'étude se limite à trois résines industrielles (produites par CRAY-VALLEY FRANCE), et à trois gelcoats (fournis par FERRO FRANCE) couramment utilisées en construction nautique:

- Une résine orthophtalique (ORTHO),
- Une résine isophtalique (ISO),
- Une résine isophtalique thixotropée pour enduction verticale (ISOTHIXO),
- Un gelcoat isophtalique (ISO),
- Un gelcoat isophtalique/orthophtalique, (50/50% en masse, ISOORTHO),
- Un gelcoat isonéopentylglycol (ISONPG).

Ces diverses formulations diffèrent entre elles par la nature chimique des produits de base. Elles ont été choisies pour obtenir des matériaux bien spécifiques, possédant des durabilités et une tenue à l'eau différentes.

Les renforts sont de deux types : un tissu et un mat, commercialisés par HEXCEL GENIN (FRANCE).

### II.1.1- CARACTERISTIQUES DES RESINES ET GELCOATS

Les résines de structure et les gelcoats étudiés sont des polyesters insaturés dont les caractéristiques sont les suivantes (données fournisseurs):

#### RESINE ORTHOPHTALIQUE (ORTHO)

Acide ORTHO :	1.5 mole,	$I_{AP}=25$
Acide fumarique :	0.5 mole,	$I_{OH}=25$
Propylèneglycol :	2 moles,	%H <sub>2</sub> O libre <0,1%
Styrène :	40% (masse)	%glycol libre <0,2%
Mn :	1800 g/mole	

#### RESINE ET GELCOAT ISOPHTALIQUES (ISO)

Acide ISO :	1 mole,	IAP=11
Acide fumarique :	1 mole,	IOH=15
Propylèneglycol :	2 moles,	%H <sub>2</sub> O libre <0,1%
Styrène :	40-45%	%glycol libre < 0,2%
Mn :		2500 g/mole

Les résines sont en solution dans 45% de styrène en masse, le gelcoat dans 40% styrène.

**GELCOAT ISONEOPENTYLGLYCOL (ISO NPG)**

Acide ISO :	1 mole,
Néopentylglycol :	2 moles,
Styrène :	40% (masse)
Mn :	2500 g/mole

**GELCOAT ISOPHTALIQUE-ORTHOPHTALIQUE (ISOORTHO)**

Le gelcoat ISO-ORTHO est constitué d'un mélange d'ORTHO et d'ISO 50%-50% en masse, en solution dans 40% de styrène (masse).

Les gelcoats comportent des charges pigmentées  $\text{TiO}_2$  (12% en masse, couleur blanche, granulométrie : 10  $\mu\text{m}$ ) et des charges de silice  $\text{SiO}_2$  (2 à 5%).

Les rapports d'insaturation des formulations ISO et ORTHO conduisent à des résines durcies ayant des comportements distincts. L'isomérisation des unités maléates en unités fumarates, pour permettre la réticulation par le styrène, est donnée quasi-totale.

Le système d'amorçage employé pour copolymériser le polyester insaturé avec le styrène est constitué d'un peroxyde de méthyléthylcétone (Butanox M50 fourni par AKZO FRANCE), amorceur formé d'un mélange de deux structures (monomère et dimère) comme le montre la Figure 20, en solution dans un flegmatissant à base de diméthylphtalate (AKZO).

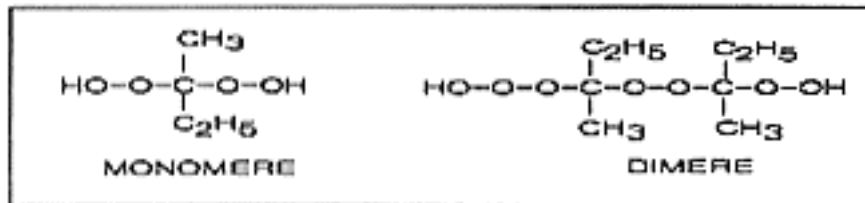


Figure 20 : Structure chimique du peroxyde de méthyléthylcétone.

Afin de favoriser la décomposition des peroxydes à température ambiante, un accélérateur (promoteur) est incorporé à la résine à base d'octoate de cobalt (en solution dans du diméthylphtalate) (5) (NPL 51 fourni par AKZO FRANCE). Généralement, la quantité de peroxyde introduite dans le mélange est 1.5% en masse, celle de l'accélérateur au cobalt est 0.15%.

La réaction radicalaire de polymérisation est exothermique et se déroule en trois phases. La première s'étend de l'origine ( $t=0$ ) au premier point d'inflexion qui est appelé temps de gel ( $t=t_g$ ) et au cours de laquelle se développent les premiers pontages polystyrène entre les chaînes polyester : ce faible pontage a pour effet d'accroître fortement la viscosité du milieu réactionnel; la seconde est comprise entre le point de gel et le maximum exothermique, et correspond à la conversion exothermique principale du styrène transformant la résine en un verre (l'abscisse du maximum est souvent appelée temps de polymérisation  $t_p$ ); enfin, la troisième partie, située au delà de  $t_p$  est l'étape de refroidissement : le système chimique qui n'évolue plus se refroidit en cédant par convection de

l'énergie sous forme de chaleur au milieu extérieur, jusqu'à la température ambiante. La Figure 21 suivante représente l'allure générale de la courbe de polymérisation  $T^{\circ}C = f(t)$  pour un polyester insaturé.

Pour des conditions ambiantes ( $20^{\circ}$ , 50% HR) et des taux en catalyseur de 1,5% et en accélérateur de 0,15%, les temps de gel sont  $t_g=20$  mn pour l'ISO,  $t_g=22$  mn pour l'ORTHO. La structure finale des résines est celle d'un réseau tridimensionnel (cf chapitre I) ponté chimiquement.

des résines est celle d'un réseau tridimensionnel (cf chapitre I) ponté chimiquement.

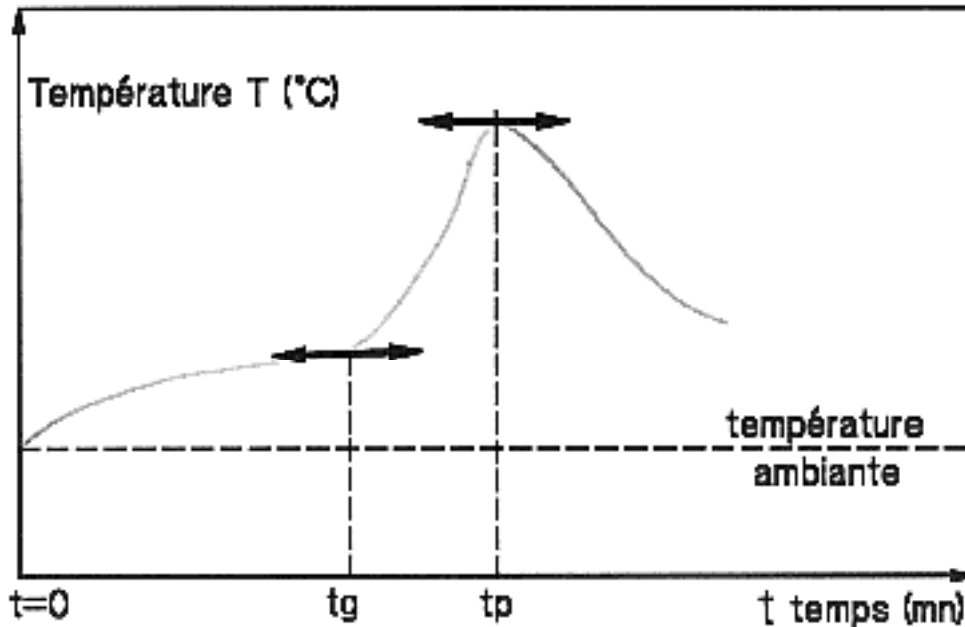


Figure 21 : Courbe de polymérisation  $T^{\circ}=T(t)$ .

### II.1.2- CARACTERISTIQUES DES RENFORTS

Le renfort utilisé est un renfort surfacique de verre de type E (cf chapitre I) de deux types :

- un tissu d'armure satin de 4 et de grammage  $290 \text{ g/m}^2$ , quasi-unidirectionnel (88 % des fibres dans le sens chaîne, 12% des fibres dans le sens trame); le traitement de "finish", qui permet de rendre le renfort minéral compatible avec la résine organique, est à base d'organo-silane, dont la chaîne organique comprend une insaturation pour permettre la réticulation avec la résine d'imprégnation (28).

- un mat de verre E de grammage  $350 \text{ g/m}^2$ , à liant poudre.

### II.1.3- MISE EN OEUVRE

La mise en oeuvre des matériaux est assurée au Laboratoire Matériaux Marins à l'IFREMER, dans les conditions de fabrication analogues à celles pratiquées en chantier (humidité relative et température ambiantes). Elle s'effectue en deux étapes :

- application du gelcoat sur un moule plan en verre comportant un agent de démoulage (cire paraffinique) : l'opération est effectuée par pistelage sous air comprimé (3-4 bars), le gelcoat coulant

par gravité dans la buse, une épaisseur uniforme ( $<1000 \mu\text{m}$ ) est obtenue.

-la stratification par moulage au contact peut débuter lorsque la polymérisation du gelcoat est suffisante, sa pégiosité ou son pouvoir collant étant évalué au toucher; cette opération consiste à déposer des plis de renfort imprégnés de résine de structure et à enlever les bulles d'air au rouleau ébulleur. 10 plis sont ainsi déposés pour conduire à des plaques de 600 mm x 600 mm x 3 mm. le stratifié contient en général de 50 à 60% en masse de renfort. Les plaques moulées sont polymérisées à température contrôlée  $T=20^{\circ}\text{C}$  et à un taux d'humidité relative  $\text{HR}=50\text{-}55\%$ , durant deux mois.

Des plaques de résine et de gelcoat non renforcées sont moulées par gravité entre deux plaques de verre verticales afin de permettre une évacuation des microbulles d'air. Un jeu de cales permet d'obtenir des plaques d'épaisseur différentes.

## **II.2- MOYENS D'ESSAIS DE VIEILLISSEMENT**

Afin de reproduire au mieux les conditions d'exposition d'une coque de bateau en laboratoire, deux types d'essais ont été retenus : vieillissement en immersion unifaciale, et sous charge.

### **II.2.1- VIEILLISSEMENT EN IMMERSION UNIFACIALE**

Ces essais consistent à exposer au milieu d'immersion les matériaux côté gelcoat uniquement, le stratifié étant exposé à l'humidité ambiante. Le dispositif expérimental est présenté dans la Figure 22 ; il permet d'exposer 24 plaques de dimension 70 mm x 70 mm. Un thermostat permet d'effectuer des essais à diverses températures (essais accélérés).

### **II.2.2.- VIEILLISSEMENT SOUS CHARGE**

Une coque de bateau dans l'eau peut subir diverses sollicitations mécaniques (Chapitre I). Dès lors il apparaît intéressant de connaître l'influence d'une charge sur l'apparition du phénomène de cloquage osmotique. La partie de coque renforcée par deux raidisseurs subit l'effet de la pression hydrostatique, et le gelcoat se trouve alors en compression. Ce type de chargement peut favoriser un flambement du revêtement. Aussi, un montage de flexion 4 points a été mis au point (Figure 23) afin d'appliquer un moment de flexion pure entre les appuis intérieurs (pour s'affranchir des effets du cisaillement) sur une poutre composite revêtue de gelcoat sur les deux faces. Le gelcoat est ainsi en compression sur une face et en traction sur l'autre. L'influence sur l'apparition du cloquage d'un moment de flexion pure d'une part (entre les appuis internes), et d'un moment de flexion additionné d'un effort de cisaillement d'autre part, peut ainsi être mise en évidence.

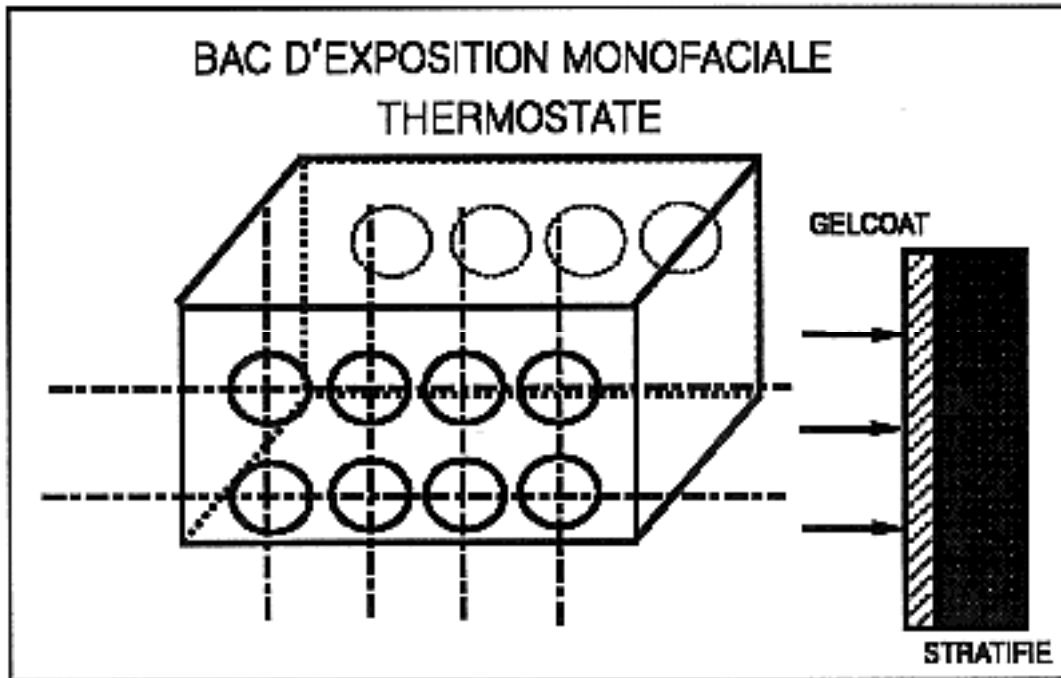


Figure 22 : Montage expérimental d'exposition unifaciale

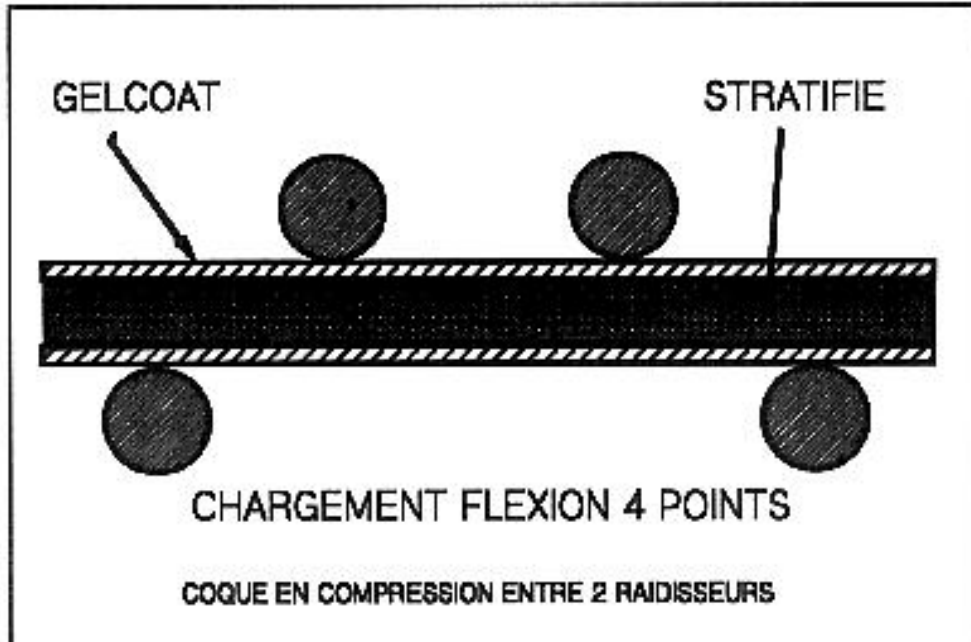


Figure 23 : Montage de flexion 4 points.

## **II.3- MOYENS D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES;**

La caractérisation du vieillissement des matériaux composites et de leur dégradation nécessite l'utilisation de moyens d'analyses thermiques et physicochimiques variés. Ces analyses sont réalisées à l'état initial et au cours du vieillissement.

### **II.3.1- ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE;**

Le but de ces analyses est de déterminer la température de transition vitreuse des matériaux et son évolution au cours du vieillissement, et d'estimer l'enthalpie de polymérisation résiduelle des résines. L'appareillage utilisé est un DSC SETARAM modèle 111 B. L'AED permet ainsi de caractériser par la mesure des flux le degré d'avancement d'une polymérisation réalisée en isotherme (température ambiante par exemple) d'une polymérisation réalisée en dynamique (montée de température de 20°C à 160°C à 10°C/mn, qui permet de réticuler la résine au maximum par traitement thermique).

### **II.3.2- ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

Le but de ces analyses est de mesurer la teneur en styrène résiduel dans les résines et de caractériser les produits de dégradation chimique des matériaux. La phase stationnaire de la colonne utilisée est à base de diméthylsiloxane (phase apolaire). La colonne est du type capillaire (BP5) en silice fondue de caractéristiques suivantes :

- longueur L=25 m, diamètre = 0,32 mm; gaz vecteur : H<sub>2</sub>, pression 0,7 bar;

- phase stationnaire comportant 5% de phényl- et 95% de méthylpolysiloxane;

L'appareillage est un chromatographe CARLO ERBA 5160.

- l'injecteur est du type "On colonn", température 20°C; le four est programmable en température;

- le détecteur utilisé est soit un détecteur à ionisation de flamme (FID) (T°=200°C, alimenté par H<sub>2</sub>

(0,6 b) et l'air (1,2 b)), soit un spectromètre de masse.

### **II.3.3- ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE**

L'analyse des phases aqueuses des cloques et du milieu environnant est réalisée grâce au couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (en préalable aux analyses, un processus d'extraction des phases aqueuses a été mis au point au Laboratoire Matériaux Marins à IFREMER Brest). L'appareillage utilisé est un spectromètre quadripolaire NERMAG R10-10C dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Source : à impact électronique

- Vide :  $3.2 \cdot 10^{-7}$  mm de Hg

- Intensité des électrons : 0,15 mA; énergie des électrons : 70 eV

- Tension de focalisation : 100 V; multiplicateur : 1,1 KV

- Extracteur 5,5 V

## II.4- CARACTERISATION MECANIQUE

### II.4.1- ESSAIS MECANIQUES

Les stratifiés sont contrôlés dans le sens longitudinal et transversal aux fibres de renfort par des essais de flexion 3 points suivant la norme EN 63. La face gelcoatée est en compression et en traction. Les paramètres mesurés sont  $E_x$ ,  $E_y$ , et  $\sigma_{rx}$ ,  $\sigma_{ry}$ . Les essais de délaminage par cisaillement (flexion 3 points à appuis rapprochés) sont réalisés suivant la norme NFT 51 107 (85). Les gelcoats et les résines non renforcés sont caractérisés de la même manière.

### II.4.2- METHODE VIBRATOIRE

L'évolution des caractéristiques mécaniques en flexion (des stratifiés et surtout des gelcoats non renforcés) avec la température, doit être connue afin de modéliser correctement le comportement du revêtement lors des essais accélérés. Ces essais sont réalisés grâce à des méthodes vibratoires (analyses modales) sur des poutres de matériaux non renforcés et en étuve, de 20°C à 80°C. Le principe de ces essais non destructifs est d'exciter en mode de flexion une poutre et de déterminer ses fréquences de vibrations propres qui sont proportionnelles à la racine carrée du module du matériau (Annexe). Les modules peuvent être déterminés à différentes températures. L'autre intérêt de ce type d'essais non destructif est de suivre l'évolution des constantes élastiques ( $E_x$ ,  $E_y$ ,  $G_{xy}$ ) d'une plaque de composite gelcoatée, au cours du vieillissement, car les essais destructifs nécessitent un nombre important d'éprouvettes. Le principe est identique à celui des poutres isotropes, les fréquences de vibration sont reliées aux rigidités en flexion des plaques composites (définies en Annexe).

## II.5- PARAMETRES D'ETUDES RETENUS

L'étude bibliographique a permis de retenir les paramètres les plus influents sur l'initiation du cloquage; ces paramètres concernent la nature ou la mise en oeuvre des matériaux (en vue d'une optimisation des propriétés des matériaux au vieillissement) et le milieu environnant (en vue de quantifier son influence).

### II.5.1- PARAMETRES PROPRES AUX MATERIAUX

#### II.5.1.1- NATURE DES MATERIAUX

Les paramètres propres aux matériaux sont :

- la nature chimique de la résine de structure (choix de l'acide phtalique et du glycol, de la masse



moléculaire moyenne en nombre et de la teneur en styrène)

- la nature chimique du gelcoat
- la nature du renfort (tissus, ou mat et tissus)
- présence ou non de renfort afin de qualifier l'influence de l'ensimage

### **II.5.1.2- PARAMETRES DE MISE EN OEUVRE**

Ils consistent à faire varier au cours de la mise en oeuvre :

- l'épaisseur du gelcoat
- le temps entre l'application du gelcoat et la stratification
- le taux de réticulation (influence d'un traitement thermique après la fabrication des plaques)
- la température et l'hygrométrie ambiante

On ajoutera en plus :

- l'adjonction d'acétone ou non dans les formulations pistolables (l'acétone est utilisé en chantier pour fluidifier la résine lors du pistolage)
- l'influence d'une couche intermédiaire "inerte à l'eau" entre le gelcoat et le stratifié, constituée de vinylester renforcée par un tissu; cette résine est utilisée en construction nautique et est peu sensible à l'eau;

## **II.5.2- PARAMETRES D'ENVIRONNEMENT**

### **II.5.2.1- MILIEU D'IMMERSION**

Deux types de milieux ont été retenus dans le cadre de cette étude: l'eau distillée et l'eau de mer, celle-ci étant constamment renouvelée pour conserver son activité biologique.

### **II.5.2.2- TEMPERATURE**

Les températures d'études s'échelonnent de 20°C à 70°C, et sont inférieures aux températures de transition vitreuse des matériaux pour ne pas créer d'altérations supplémentaires. Le rayonnement ultra-violet est appliqué aux stratifiés gelcoatés afin de simuler le rayonnement solaire.

### **II.5.2.3- CONTRAINTES MECANIQUES**

Les stratifiés sont soumis à un chargement en flexion 4 points afin d'évaluer l'influence de contraintes sur les phénomènes d'apparition du cloquage (gelcoat en traction et compression).

## **Chapitre III RESULTATS ET DISCUSSION**

Ce chapitre présente les résultats des essais de vieillissement réalisés sur les stratifiés gelcoatés et les dégradations d'origine osmotique se produisant au niveau du gelcoat (cloquage) puis dans le stratifié (délaminage des plis de renfort).

Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales des matériaux sont déterminées à l'état initial avant vieillissement.

Dans un deuxième temps, une analyse qualitative de l'apparition de l'endommagement osmotique est effectuée :

- elle permet tout d'abord d'établir les différentes étapes de l'initiation des défauts en étudiant leur localisation et leur propagation par microscopie électronique et de différencier le cloquage du gelcoat du délaminage du stratifié

- par la suite, une étude qualitative du cloquage du gelcoat est effectuée, mettant en évidence l'influence de certains paramètres susceptible d'accélérer et de favoriser l'apparition des cloques sur le gelcoat, et d'initier un délaminage par osmose des plis du stratifié.

Dans un troisième temps l'analyse des résultats précédents conduit à proposer et à discuter des lois de comportement des matériaux stratifiés gelcoatés subissant le phénomène d'osmose en milieu marin :

- ainsi une approche des cinétiques de diffusion dans un matériau multicouche constitué d'un gelcoat et d'un stratifié est étudiée, ce qui permet de déterminer les contraintes interfaciales qui fragilisent l'interface gelcoat-stratifié et l'interphase fibre-résine pouvant être à l'origine de sites d'osmose

- une approche des processus de propagation des défauts (cloque, délaminage) lors des essais accélérés et l'extrapolation des résultats à des conditions naturelles est également discutée.

Dans un quatrième temps, une modélisation mécanique des cloques à l'interface gelcoat-stratifié et entre deux plis du stratifié est proposée, permettant d'évaluer la pression interne et son évolution au cours du temps, les modèles décrits sont généralisables à tous les revêtements subissant un cloquage sur un substrat.

Enfin dans un cinquième temps, la mise en évidence des dégradations est réalisée par des analyses par spectrométrie de masse et par un suivi des propriétés mécaniques et physico-chimiques des stratifiés gelcoatés au cours du vieillissement.

### III.1- PROPRIETES INITIALES DES STRATIFIES GELCOATES

Dans ce paragraphe, les propriétés initiales des stratifiés revêtus de gelcoat sont déterminées en préalable à tout essais de vieillissement. Ces contrôles, nécessaires pour qualifier correctement les matériaux, sont de trois types : contrôles physiques, thermiques et mécaniques. Ils sont réalisés sur les stratifiés fabriqués au Laboratoire pendant la durée de l'étude, soit :

-9 plaques références comportant 300  $\mu\text{m}$  de gelcoat et 10 plis de tissu. (3 résines de stratification polyester insaturé et 3 gelcoats = 9 matériaux différents).

-9 plaques, 300  $\mu\text{m}$  de gelcoat, 1 voile de mat et 9 plis de tissu.

-27 plaques ayant 10 plis de tissus et dont l'épaisseur du revêtement varie de 200 à 1000  $\mu\text{m}$  (ainsi 4 épaisseurs différentes de gelcoat sont étudiées).

-18 plaques de 300 mm de gelcoat (renforcées par 10 plis de tissus); le paramètre de fabrication est le temps entre l'application du gelcoat et la stratification ( $t=1/2$  heure et  $t=4$  heures, le temps pris comme référence est  $t=2$  heures).

-3 plaques (10 plis) ne comportant pas de gelcoat.

-9 plaques de 300  $\mu\text{m}$  de gelcoat (10 plis) polymérisées à  $T^\circ$  ambiante hivernale ( $0^\circ$  à  $10^\circ$ ) durant 3 mois.

-18 plaques (0.3 mm de gelcoat) comportant une couche barrière de 2 plis de tissus ou 2 couches de mat imprégnés de résine vinylester, puis 8 plis de résine polyester.

-9 plaques (0.3 mm de gelcoat) avec une résine polyester non renforcée.

Des plaques de résines et de gelcoat non renforcés ont également été coulées (par la suite, la dénomination "résine" sous-entend la résine de structure du stratifié; le "matériau" désigne le stratifié gelcoaté).

Les matériaux sont dénommés de la manière suivante :

-stratifié ORTHO/verre, gelcoat ISONPG	:	A
-stratifié ORTHO/verre, gelcoat ISO	:	B
-stratifié ORTHO/verre, gelcoat ISOORTHO	:	C
-stratifié ISO/verre, gelcoat ISONPG	:	D
-stratifié ISO/verre, gelcoat ISO	:	E
-stratifié ISO/verre, gelcoat ISOORTHO	:	F
-stratifié ISOTHIXO/verre, gelcoat ISONPG	:	G
-stratifié ISOTHIXO/verre, gelcoat ISO	:	H
-stratifié ISOTHIXO/verre, gelcoat ISOORTHO	:	I

#### III.1.1- PROPRIETES PHYSIQUES

Les contrôles physiques effectués sur les stratifiés sont les suivants :

-masse volumique (déterminée par pesée dans l'air et dans l'eau);

-épaisseur du gelcoat (microscopie optique);

-taux de renfort massique et volumique (par calcination de la résine norme NFT 57 102);

-mesure du taux de vide par méthode des masses (norme NFT 57 109);

Les taux de renfort sont sensiblement identiques pour tous les matériaux, ce qui dénote une certaine homogénéité dans le procédé de mise en oeuvre. Ces taux sont de l'ordre de 60% en masse, soit 40% en volume. Leur connaissance de ce taux est indispensable pour la modélisation ultérieure du comportement des matériaux. Ils sont donnés dans le Tableau 3, de même que les masses volumiques  $\rho$  et l'épaisseur moyenne du gelcoat pour les stratifiés.

Les taux de vide  $P$  (ou porosité) sont tels que  $1\% < P < 4\%$  pour tous les stratifiés, les vides se situant dans le stratifié, entre deux plis, alors que l'interface stratifié-gelcoat ne comporte pas de discontinuités.

Les masses volumiques sont du même ordre de grandeur pour les matériaux.

MATERIAU	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$m_f$ (%)	$v_f$ (%)	e (mm)
A	1,73	58,60	39,90	0,29
B	1,67	57,50	38,80	0,30
C	1,72	60,20	41,40	0,31
D	1,68	59,80	41,00	0,30
E	1,67	58,90	39,60	0,28
F	1,67	59,10	40,40	0,30
G	1,67	58,30	39,50	0,31
H	1,70	58,10	39,60	0,31
I	1,70	58,80	40,10	0,29

Tableau 3 : Caractéristiques physiques des stratifiés.  $\rho$  : masse volumique en g/cm<sup>3</sup>;  $m_f$  : taux de renfort massique;  $v_f$  : taux de renfort volumique; e : épaisseur moyenne du gelcoat en mm.;

### III.1.2- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans ce paragraphe, une étude de la polymérisation est entreprise en évaluant la réactivité des résines et des gelcoats étudiés par la détermination des temps de gel grâce aux tracés des courbes de  $T=T(t)$ ; puis le taux de polymérisation est déterminé par la mesure de la chaleur de réaction dégagée lors de la réticulation et celle des températures de transition vitreuse  $T_g$  par analyse enthalpique différentielle.

**III.1.2.1- POLYMERISATION DES RESINES ET DES GELCOATS** Les essais de polymérisation ont été réalisés pour les résines de structure et les gelcoats, puis sur les stratifiés. La température du matériau lors de la polymérisation a été mesurée grâce à des thermocouples, dans une enceinte à 20°C. Les informations sont enregistrées par une centrale d'acquisition. Afin de limiter les déperditions de chaleur par radiation ou convection, les matériaux en cours de polymérisation sont isolés par de la mousse polyuréthane (PU).

La Figure 24 représente les courbes de polymérisation des résines de structure ISO, ORTHO et

ISOTHIXO. La Figure 25 représente les courbes de polymérisation des gelcoats ISONPG, ISO et ISOORTHO. Ces courbes sont intéressantes dans la mesure où la réactivité peut être appréciée par le temps de gel  $t_g$  et par le temps de polymérisation  $t_p$ .

Les essais de polymérisation sont conduits à la température ambiante. Des temps de gel de l'ordre de 18 à 35 mn sont mesurés pour toutes les résines et les gelcoats étudiés, exceptée la résine

ISOTHIXO ( $t_g=60$  mn) :

Résine ISO	$t_g=18$ mn;	$t_p=50$ mn;
Résine ORTHO	$t_g=22$ mn;	$t_p=80$ mn;
Résine ISOTHIXO	$t_g=60$ mn;	$t_p=135$ mn;
Gelcoat ISO	$15 < t_g < 20$ mn;	$t_p=50$ mn;
Gelcoat ISONPG	$15 < t_g < 20$ mn;	$t_p=42$ mn;
Gelcoat ISOORTHO	$t_g=35$ mn;	$t_p=80$ mn;

Ces valeurs sont comparables à celles données par les fabricants de résines et de gelcoat.

Ces temps étant relativement courts à  $T=20^\circ\text{C}$ , les utilisateurs de résines en chantier font leur mélange avec des taux de système catalytique inférieurs à ceux donnés par les fournisseurs, dans le but d'augmenter les temps de gel. La mise en oeuvre à température ambiante conduit à une sous-polymérisation importante des matériaux : une faible exothermie est relevée sur les courbes de polymérisation des résines et des gelcoats (de  $10$  à  $15^\circ\text{C}$ ), et cette élévation est plus faible encore pour des stratifiés ( $<10^\circ\text{C}$ ). La déperdition de la chaleur de réaction par convection au contact du moule est accentuée par la présence du renfort. L'estimation du degré d'avancement de la polymérisation peut être effectuée par la mesure de l'enthalpie résiduelle de réticulation et du taux de styrène n'ayant pas participé à la réaction.

### III.1.2.2.- ANALYSE THERMIQUE

Les analyses thermiques sont réalisées par analyse enthalpique différentielle (AED), qui permet de contrôler la polymérisation en comparant les flux de chaleur exothermiques dégagés par la réticulation en isotherme (à  $T=20^\circ\text{C}$  (polymérisation à froid durant 3 heures) et en dynamique (montée de température de  $20^\circ\text{C}$  à  $160^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ , qui est supposée entraîner une réticulation maximale). Pour les matériaux polymérisés à froid, les valeurs d'enthalpie de polymérisation sont appelées  $\Delta H_0$ , dans le cas d'une polymérisation en dynamique, l'enthalpie est appelée  $\Delta H_1$ . Le rapport  $h=\Delta H_1/\Delta H_0$  est alors une estimation par défaut du taux de polymérisation (10).

*Pour les résines :*

ISO	$\Delta H_0=-69.5$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-34.0$ ,	$h=48.9\%$
ORTHO	$\Delta H_0=-73.6$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-21.0$ ,	$h=28.5\%$
ISOTHIXO	$\Delta H_0=-84.2$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-35.9$ ,	$h=42.6\%$

*Pour les gelcoats :*

INPG	$\Delta H_0=-68.5$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-35.0$ ,	$h=51.1\%$
ISOPG	$\Delta H_0=-69.8$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-33.0$ ,	$h=47.3\%$
ISOORTHO	$\Delta H_0=-71.5$ Kcal/mol,	$\Delta H_1=-30.0$ ,	$h=41.9\%$

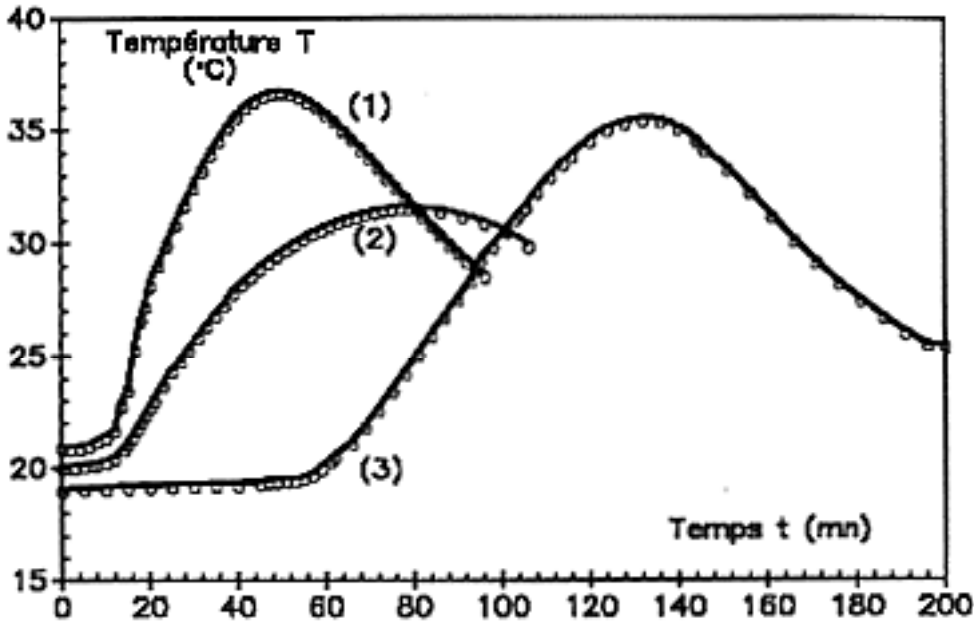


Figure 24 : Courbes de polymérisation des résines de structure ISO (1), ORTHO (2), ISOTHIXO (3).

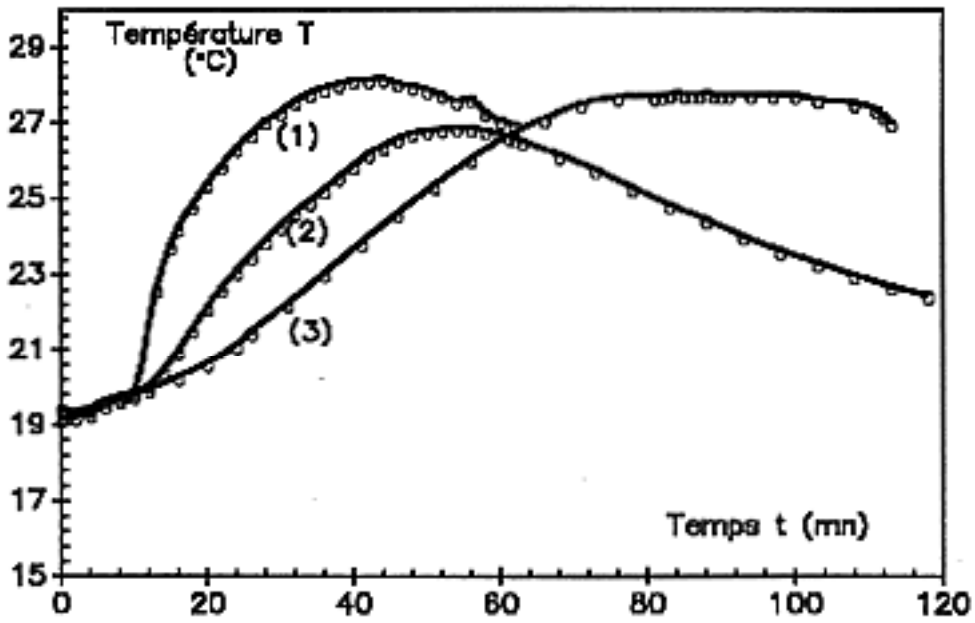


Figure 25 : Courbes de polymérisation des gelcoats ISONPG (1), ISO (2), ISOORTHO (3).

Les rapports des flux sont faibles pour les formulations ORTHO, et plus élevés pour les formulations à base d'ISO : les résines et les gelcoats sont faiblement polymérisés à température ambiante, et plus particulièrement les résines ORTHO. La Figure 26 représente par exemple le thermogramme de la résine ISOTHIXO polymérisée à température ambiante, qui peut être comparé à celui obtenu au cours d'une réticulation en dynamique.

Une bonne indication de l'état de polymérisation est obtenu par des mesures de températures de transition vitreuse stabilisées. Ces températures de transition vitreuse maximales  $Tg_m$  sont des références puisqu'elles sont atteintes après une réticulation "poussée au maximum" :

$Tg_m$ (résine ISO)	:	109°C;
$Tg_m$ (résine ORTHO)	:	82°C;
$Tg_m$ (résine ISOTHIXO)	:	102°C;
$Tg_m$ (gelcoat INPG)	:	98°C;
$Tg_m$ (gelcoat ISO)	:	102°C;
$Tg_m$ (gelcoat ISOORTHO)	:	83°C;

Les transitions vitreuses stabilisées des matériaux étudiés [A,B,C,D,E,F,G,H,I] après 3 mois à  $T^\circ$  ambiante (20°C) sont déterminées avant immersion et notées dans le Tableau 4.

STRATIFIE	Tg (°C) RESINE	Tg(°C) GELCOAT
A	68	84
B	67	81
C	66	80
D	77	83
E	78	82
F	74	80
G	72	83
H	73	83
I	71	80

Tableau 4 : Températures de transition vitreuses des stratifiés polymérisés deux mois à température contrôlée ( $T=20^\circ\text{C}$ )

Ces analyses montrent que les polyesters restent faiblement polymérisés à température ambiante, puisque par rapport aux transitions maximales, un écart de plus de 20°C est observé. D'autre part, les matériaux dont la résine de structure est l'ORTHO (A,B,C) ont un  $Tg$  moyen  $Tg=66^\circ\text{C}$ , les stratifiés ISO (C,D,E) un  $Tg$  moyen de 76°C, et les matériaux ISOTHIXO (G,H,I)  $Tg=72^\circ\text{C}$ . On constate à ce sujet que les stratifiés sont homogènes, puisque les températures de transition vitreuse des résines de structure sont pratiquement égales.



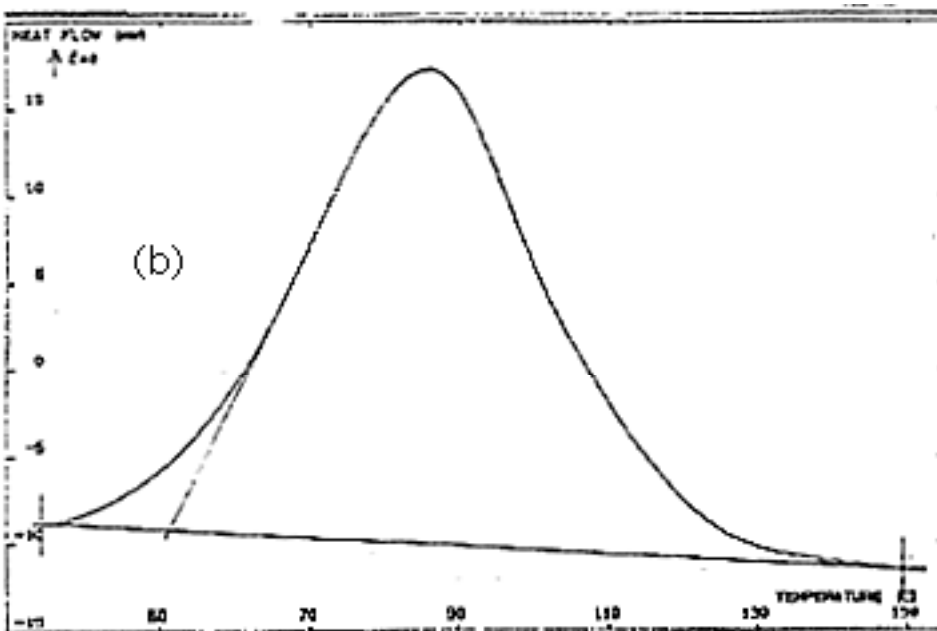
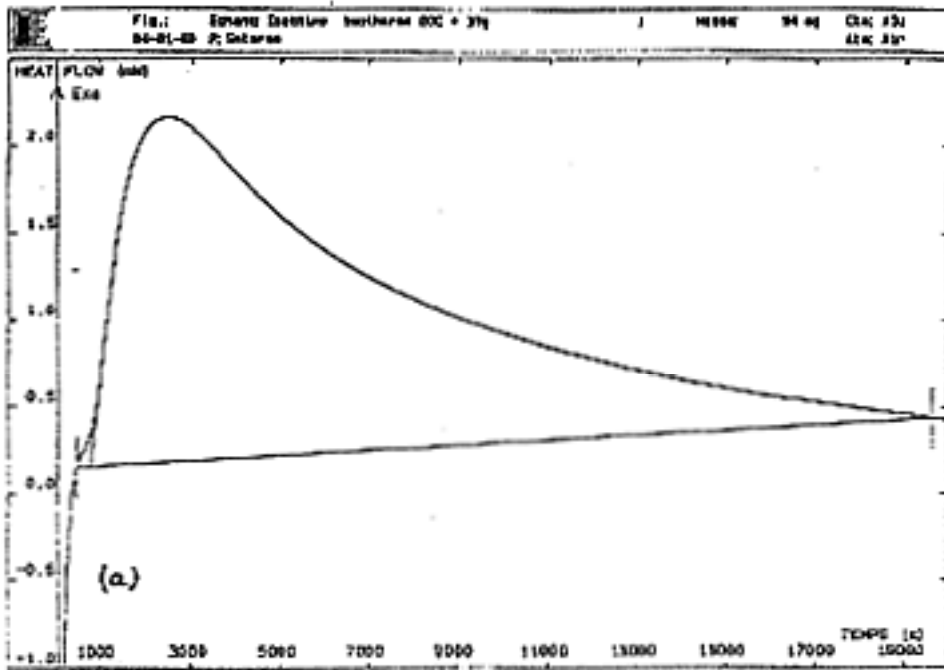


Figure 26 : Thermogrammes de la résine de structure ISOTHIXO réticulée en isotherme à 20°C (a) et en dynamique (b).

Il en est de même pour les gelcoats puisque le Tg moyen du gelcoat ISONPG est Tg=83°C, pour le gelcoat ISO Tg=82°C, et pour le gelcoat ISOORTHO Tg=80°C : les écarts entre les formulations ORTHO et ISO sont plus faibles dans ce cas.

On constate que le gelcoat et la résine de structure ont des Tg relativement différents (écart de 15-20°C pour A,B,C, 5-7°C pour D,E,F, et 10-11°C pour G,H,I). La polymérisation en film du gelcoat est plus avancée que celle de la résine de structure imprégnant le renfort. Cette différence de Tg va se traduire par une différence de comportement du revêtement et du stratifié du point de vue dilatation thermique et absorption d'eau et l'interface sera sollicitée d'autant plus que cette différence est importante. La faiblesse des Tg obtenus dans le cas de ces matériaux types s'explique également par l'emploi de moules en verre qui dissipent fortement la chaleur de polymérisation.

### III.1.2.3- AVANCEMENT DE LA REACTION DE RETICULATION

Les essais précédents ont montré que les polyesters restent faiblement réticulés à la température ambiante (50% au maximum) et toute la masse de styrène ne participe pas à la réticulation. Le dosage du styrène résiduel au cours de la polymérisation, par chromatographie en phase gazeuse, permet ainsi de suivre l'état d'avancement de la polymérisation.

Le taux de conversion du styrène est déterminé par la mesure du taux de styrène résiduel (qui n'a pas participé à la polymérisation) dans le réseau matriciel:

$$\text{-39-} \quad \% \text{ taux} = (s_i - s(t)) / s_i$$

où  $s_i$  est le taux de styrène initial (%), et  $s(t)$  taux de styrène au cours de la polymérisation à un instant  $t$ . La détermination du taux de styrène implique une extraction de ce monomère par un solvant organique, le dichlorométhane, suivie d'un dosage par chromatographie gazeuse. L'étalon interne retenu est l'éthyl-benzène. Le mode opératoire est décrit en Annexe 3. La Figure 27 représente un chromatogramme d'une solution de dichlorométhane contenant du styrène et de l'éthylbenzène. Les temps de rétention  $t_r$  des constituants sont indiqués en minutes; Le chromatogramme montre que les constituants sont bien séparés, notamment le styrène et l'étalon interne et apparaissent dans un ordre prévisible suivant leur point d'ébullition puisque  $T_{éb}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_{éb}(\text{EBenzène}) = 130^\circ\text{C}$ ,  $T_{éb}(\text{Styrène}) = 145^\circ\text{C}$ . Ainsi  $t_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,54 \text{ mn}$ ;  $t_r(\text{Styrène}) = 1,65 \text{ mn}$ ;  $t_r(\text{Éthylbenzène}) = 1,99 \text{ mn}$ .

En préalable au dosage des solutions de concentrations connues en styrène ont permis de tracer une courbe d'étalonnage (Figure 28). La pente de la droite obtenue est  $R_f$ , facteur de réponse du styrène.

$$\text{-40-} \quad R_f = (m_{ei} \cdot A_s) / (m_s \cdot A_{ei})$$

avec  $m_{ei}$ ,  $m_s$  : masses connues d'étalon interne et de styrène et  $A_{ei}$ ,  $A_s$  : aires des pics de l'étalon interne et du styrène.

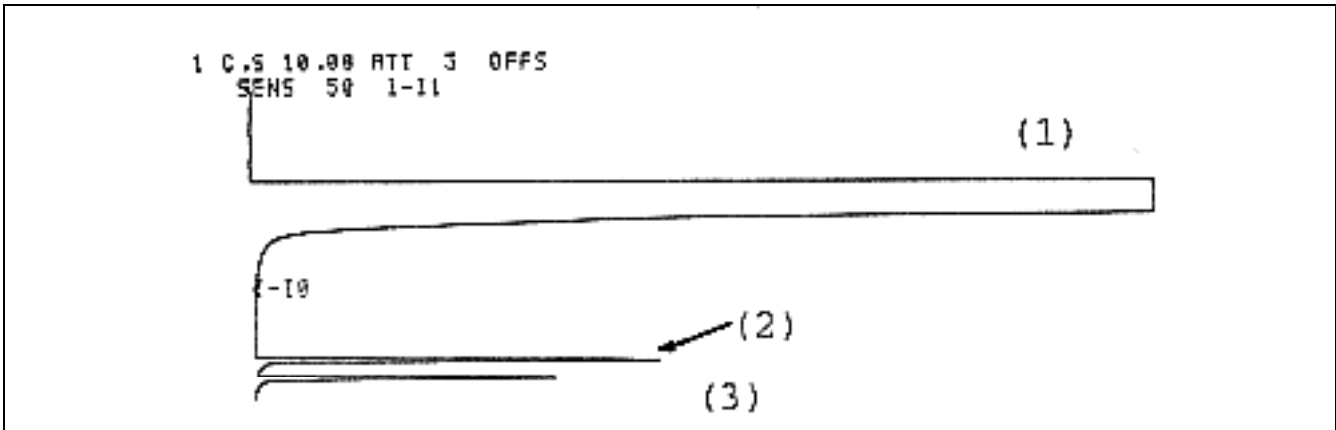


Figure 27 : Chromatogramme d'une solution styrène-éthylbenzène-dichlorométhane, (1):  
Dichlorométhane;

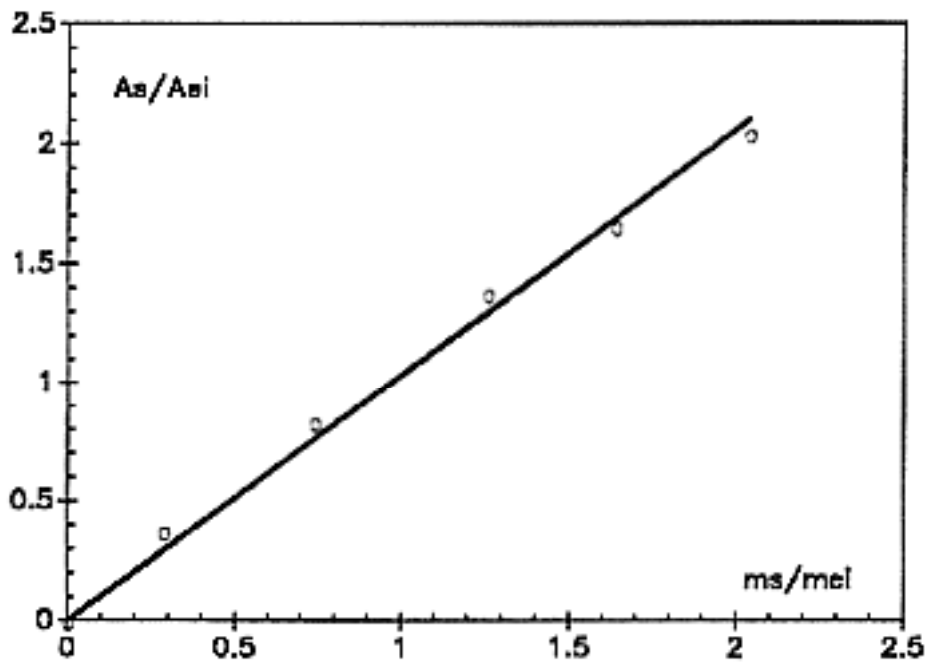


Figure 28 : Courbe d'étalonnage du styrène.

Dans le cas présent  $R_f=1.01$ .

Pour déterminer la masse de styrène  $m_{si}$  dans un mélange inconnu (et dans lequel 21,3 mg d'étalon interne ont été rajoutés), on utilise le facteur de réponse du styrène :

$$\text{-41- } m_{si}=(1/Rf).(A_s/A_{ei})$$

Le taux de styrène résiduel rapportée à la masse de résine  $m_r$  initialement prélevée pour l'analyse est donné par :

$$\text{-42- } \% s(t)=m_{si}.100/m_r$$

Enfin, il est nécessaire d'introduire un rendement d'extraction pour estimer au plus juste le taux de styrène. Connaissant la teneur initial en styrène déterminée, le rendement  $r_t$  est défini de la manière suivante :

$$\text{-43- } r_t=(\% \text{styrène après extraction})/(\% \text{styrène initial})$$

Ce rendement permet de corriger les erreurs dues à la manipulation et à l'extraction et il vaut pour les résines ISO et ORTHO :  $r_t=0.85$ . Les matériaux sont polymérisés à froid à la température ambiante  $T=20^\circ\text{C}$ .

La Figure 29 montre la variation du taux résiduel du styrène résiduel au cours du temps pour les résines de structure ISO et ORTHO, les prélèvements étant effectués tous les 10 mn de  $t=0$  mn à  $t=40$  mn, puis tous les 15 mn jusqu'à  $t=120$  mn,; les prélèvements sont ensuite effectués à  $t=100$ , 200, 300 heures. La Figure 30 représente cette évolution pour les gelcoats.

Les résultats montrent qu'un pourcentage faible de styrène (3-4%) pour les gelcoats, (6-10%) pour les résines de structure, reste dans le réseau matriciel à la fin de la polymérisation ( $t=90$  mn). Ce taux de styrène diminue au cours du temps puisque à  $t=1000$  mn, ce taux est 1 à 4%, puis à  $t=10000$  mn, il est de 1 à 2% (la polymérisation est effectuée à température ambiante, le taux initial de styrène est 45%). Ces résultats, a priori contradictoires, sont en fait compatibles avec les essais thermiques réalisés précédemment puisque ces faibles taux de styrène laisseraient supposer que la réaction de polymérisation atteint un taux de conversion de l'ordre de 90-95%; ce taux déterminé par AED est au maximum de l'ordre de 50%.

L'explication est que lors de la polymérisation et au cours du refroidissement, près de 50% du styrène présent dans le mélange initial s'évapore (cas des formulations ISO) et près de 60% pour les formulations ORTHO, ce qui conduit effectivement à des matériaux sous-polymérisés; Les  $T_g$  des matériaux mesurés au cours du stockage à température ambiante sont donnés dans le Tableau 5.

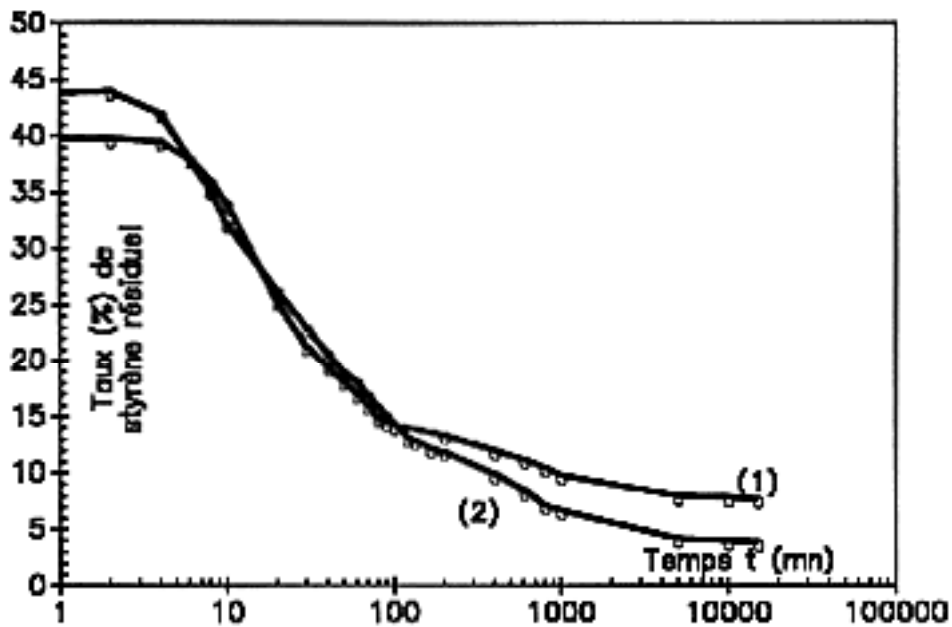


Figure 29 : Evolution du taux de styrène  $s(t)\%$  au cours de la polymérisation. (1) résine ISO, (2) résine ORTHO

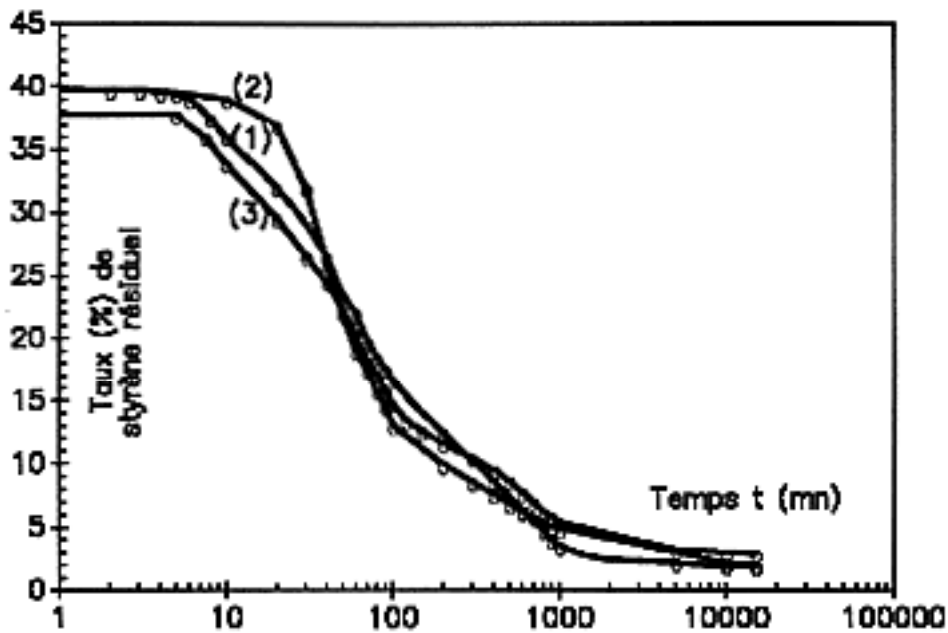


Figure 30 : Evolution du taux de styrène  $s(t)\%$  au cours de la polymérisation. (1) ISO NPG, (2) ISO, (3) ISOORTHO.

MATERIAU	Tg °C (90mn)	Tg °C (100 h)	Tg °C (300 h)
RESINE ISO	70.0	71.2	73.1
RESINE ORTHO	65.2	66.4	67.2
GELCOAT INPG	85.3	86.2	87.0
GELCOAT ISO	84.6	85.8	86.3
GELCOAT ISOORTHO	75.8	77.5	78.0

Tableau 5 : Mesures de Tg à divers temps de polymérisation.

Les valeurs de Tg mesurées sont celles obtenues après une deuxième montée en température, par conséquent ces mesures ne reflètent pas exactement la réalité, ce qui est intéressant d'observer est leur faible évolution de  $t=90$  mn à  $t=300$  h : du fait de la faible quantité de styrène résiduel et du fait que la résine se trouve dans l'état vitreux, la réaction de polymérisation ne peut plus se poursuivre à température ambiante. Pratiquement, il apparaît à l'odeur que du styrène se dégage effectivement des matériaux tout au long de la polymérisation et au début du stockage (1er mois), par la suite, cette odeur disparaît complètement.

Des mesures de styrène résiduel dans les stratifiés, après 10, 100, 200 heures de polymérisation réalisées par carottages statistiques, puis extraction de la même manière que précédemment montrent que du styrène résiduel est présent à un taux de l'ordre de 2 à 4%, et que les stratifiés sont aussi sous-polymérisés. L'évaporation du monomère vinylique de réticulation au cours du temps conduit ainsi à un matériau plus poreux et perméable à l'eau, c'est-à-dire plus sensible au vieillissement et à l'osmose.

L'attaque de l'eau, à l'interface par exemple, sera favorisée dans les matériaux sous-polymérisés, qui comportent des chaînes polymères très mobiles et une densité de noeuds de réticulation faible.

### III.1.3.- CARACTERISTIQUES MECANIQUES

#### III.1.3.1- STRATIFIES GELCOATES

Les stratifiés sont contrôlés dans les sens longitudinal et transversal aux fibres par des essais de flexion 3 points et de délaminage en flexion. Ces essais permettent d'accéder aux modules d'élasticité  $E_l$  (ou  $E_x$ ),  $E_t$  (ou  $E_y$ ), aux contraintes à rupture en flexion  $\sigma_{fl}$  (ou  $\sigma_{rx}$ ),  $\sigma_{ft}$  (ou  $\sigma_{ry}$ ), et aux contraintes à rupture en cisaillement  $\tau_{fl}$  ( $\tau_{rx}$ ) et  $\tau_{ft}$  ( $\tau_{ry}$ ).

Les essais sont réalisés face gelcoatée en compression, puisque généralement le gelcoat travaille en compression sur une coque de bateau. Le Tableau 6 présente les caractéristiques des stratifiés gelcoatés. Ces résultats montrent globalement que les stratifiés ayant une résine de structure identique ont des caractéristiques similaires, c'est à dire que le revêtement n'a pas d'influence, du moins positives ou négatives sur les propriétés mécaniques du matériau à l'état initial.

Matériau	$E_x$	$\sigma_{rx}$	$\tau_{rx}$	$E_y$	$\sigma_{ry}$	$\tau_{ry}$
<b>A</b>	25,2	509,1	67,8	9,3	102,5	18,1
<b>B</b>	24,8	513,7	58,2	10,3	113,7	16,9
<b>C</b>	25,3	502,3	63,5	10,3	105,5	14,9
<b>D</b>	23,7	578,3	66,2	11,2	112,5	16,1
<b>E</b>	23,4	568,7	62,4	11,1	110,5	15,9
<b>F</b>	22,1	555,1	57,3	10,4	115,9	13,8
<b>G</b>	20,5	485,2	55,5	10,0	98,2	14,7
<b>H</b>	22,1	495,2	59,2	9,9	97,8	13,8
<b>I</b>	19,9	498,2	52,6	10,3	100,5	13,9

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques des stratifiés gelcoatés en flexion 3 points et en cisaillement (état initial):

$E_x$  et  $E_y$  (GPa) sont les modules longitudinaux et transversaux;

$\sigma_{rx}$  et  $\sigma_{ry}$  (MPa) sont les contraintes à rupture dans le sens longitudinal et transversal;

$\tau_{rx}$  et  $\tau_{ry}$  (MPa) sont les contraintes à rupture en cisaillement (sens longitudinal et transversal).

### III.1.3.2- RESINES ET GELCOATS

#### ESSAIS DESTRUCTIFS

Les essais de flexion apparaissent plus intéressants car ils permettent de déterminer un module en évitant l'usinage difficile des éprouvettes sous forme d'haltères; de plus ces essais complètent ceux réalisés précédemment et sont nécessaires pour la modélisation mécanique ultérieure des cloques. Le Tableau 7 rassemble les caractéristiques en flexion trois points des résines et gelcoats non renforcés. Les modules des gelcoats sont plus élevés que ceux des résines de structure, ce qui confirme que les gelcoats sont plus rigides que les résines du fait de leurs charges; leur contraintes à rupture sont cependant plus faibles.

MATERIAU	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)
RESINE ISO	3,38	105,50
RESINE ORTHO	3,62	92,50
RESINE ISOTHIXO	3,12	94,50
GELCOAT ISO NPG	4,12	69,10
GELCOAT ISO	4,38	74,00
GELCOAT ISOORTHO	3,00	62,10

Tableau 7 : Caractéristiques mécaniques en flexion des résines et gelcoats (essais destructifs).

#### METHODE VIBRATOIRE

L'évolution des caractéristiques mécaniques en flexion des gelcoats et des résines avec la température doit être connue en vue de modéliser correctement leur comportement à haute température au cours des essais de vieillissement accéléré. Ces essais sont réalisés grâce à des méthodes vibratoires (analyses modales) sur des poutres de matériaux non renforcés, et en étuve de  $T=20\text{ °C}$  à  $T=80\text{ °C}$ . L'évolution des modules est représentée sur la Figure 31 pour les résines de structure, et sur la Figure 32 pour les gelcoats. Les résultats montrent que les essais à haute température font chuter la rigidité des matériaux non renforcés de l'ordre de 50%. La chute du module des formulations ORTHO est aussi plus importante que pour les autres résines de structure ou gelcoats (réticulation plus faible). On observe sur les courbes  $E=E(T^\circ)$  des formulations ORTHO, une incurvation de la courbe à haute température  $T^\circ > 60\text{ °C}$ , proche de la zone de température de transition vitreuse. L'abaissement du module lorsque la température augmente s'explique par l'activation des mouvements locaux qui se produit déjà avant la transition vitreuse et qui abaisse la rigidité du réseau.



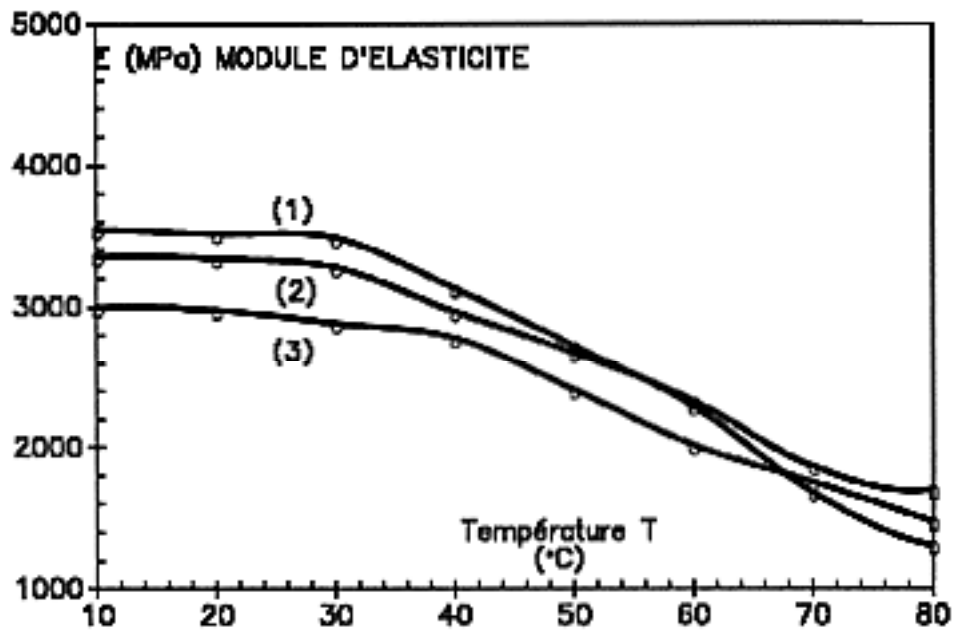


Figure 31 : Evolution des modules de flexion  $E=E(T^\circ)$  des résines de structure ISO (1), ORTHO (2), et ISOTHIXO (3).

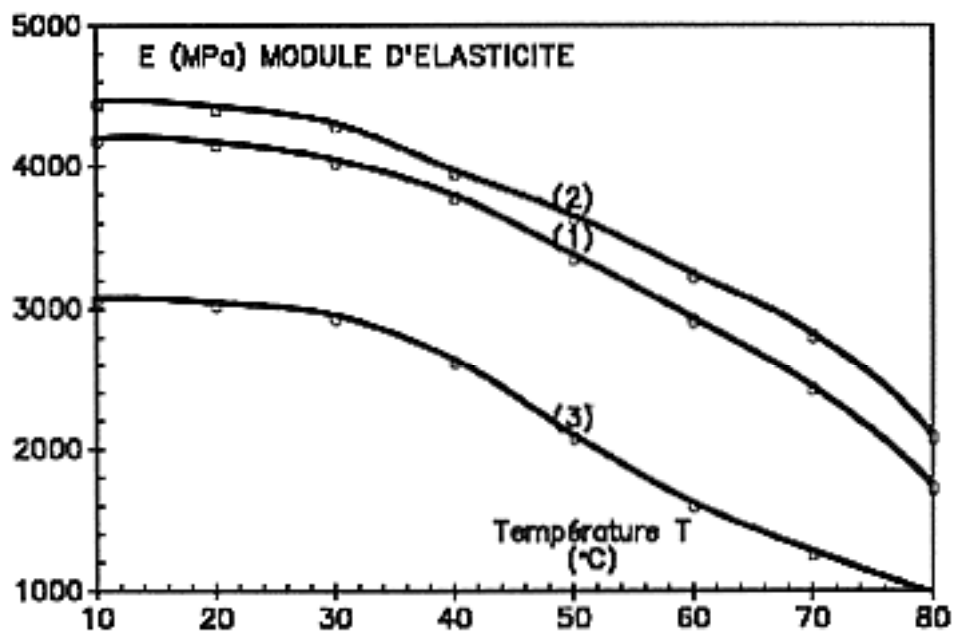


Figure 32 : Evolution des modules de flexion  $E=E(T^\circ)$  des gelcoats ISONPG (1), ISO (2), et ISOORTHO (3).

### III.1.4- BILAN

L'état initial des matériaux a été caractérisé de manière physique, thermique, et mécanique. Les résultats montrent que la mise en oeuvre est relativement homogène, ils demeurent en effet assez reproductibles pour des stratifiés ayant une même résine de structure. Les matériaux, qui ont été mis en oeuvre de manière identique à celle pratiquée en chantier (à température contrôlée de 20°C) sont sous-polymérisés : 50 à 70% de la masse initiale du styrène n'a pas participé à la réticulation mais s'est évaporé lors de la fabrication. La réaction de réticulation ne peut plus se poursuivre à température ambiante car le taux de styrène résiduel est faible, et car les résines sont à l'état vitreux. Les matériaux à base de résine de structure ORTHO sont relativement moins bien polymérisés que ceux à base d'ISO. Le styrène diffuse hors du matériau laissant un stratifié peu polymérisé avec des zones en résine plus perméables à l'eau, comme l'interface gelcoat-stratifié. Cet interface est d'autant plus fragilisé qu'un gradient important de transition vitreuse existe entre le revêtement et la résine de structure (20°C pour les formulations ORTHO, 5 à 10 °C pour les formulations ISO).

L'analyse des propriétés mécaniques montre que les stratifiés ayant une résine de structure identique possèdent les mêmes caractéristiques; le revêtement de gelcoat ne semble pas participer à une amélioration des propriétés. Enfin, on constate que les essais de vieillissement à haute température peuvent affecter les propriétés mécaniques puisque à 60°C, les modules chutent de 50% pour les résines et les gelcoats non renforcés. Il en sera tenu compte pour toute modélisation ultérieure du comportement des matériaux.

## III.2.- PHENOMENE DE DEGRADATION OSMOTIQUE

Ce paragraphe décrit dans un premier temps de la chronologie d'apparition et de la propagation des défauts d'origine osmotique, en différenciant le cloquage du gelcoat par osmose du délaminage osmotique des plis du stratifié. Dans un deuxième temps, les résultats d'essais de cloquage du gelcoat suivant les divers paramètres d'étude sont analysés qualitativement, puis les quelques résultats concernant le délaminage par osmose des plis du stratifié sont exposés.

### III.2.1- ETUDE QUALITATIVE DE L'APPARITION DES DEGRADATIONS

#### III.2.1.1- ESSAIS REFERENCES

Etant donné le nombre de paramètres à prendre en compte, il est nécessaire de définir des essais de vieillissement et de cloquage de référence. Les conditions sont les suivantes : les matériaux stratifiés (10 plis de renfort) comportent un revêtement de gelcoat d'épaisseur uniforme  $e=0.3$  mm, (soit 1/10<sup>ème</sup> de l'épaisseur totale du stratifié); ils sont mis en oeuvre à la température contrôlée de 20°C et en humidité relative HR=65%, puis polymérisés pendant deux mois dans les mêmes conditions.

Les essais de vieillissement sont réalisés à T=60°C durant 5000 heures en eau distillée en immersion unificale. Cette température permet d'obtenir un facteur d'accélération du vieillissement convenable sans entraîner d'altérations thermiques et de comparer les résultats disponible dans la littérature à la même température (Chapitre I).

**III.2.1.2- CHRONOLOGIE D'APPARITION DES DEFAUTS**Le délaminage d'origine osmotique se produit dans les conditions précédentes en trois phases bien distinctes :

Au cours de la première phase, c'est-à-dire 50-150 heures pour les stratifiés à base de résine de structure ORTHO (A,B,C), 100-200 heures pour ceux à base d'ISO (D,E,F); l'apparition de défauts en forme de "têtes d'épingles" ou de microbulles, de l'ordre de 0.1 mm de diamètre est observée à la surface du gelcoat. C'est une *phase d'initiation de l'osmose*.

Au cours de la deuxième phase, s'étendant de 300-2500 h pour les stratifiés A,B et C, à 500-4000 h pour les stratifiés D,E, et F, un gonflement du gelcoat est observé entraînant l'apparition de cloques circulaires à la surface du gelcoat; une extension rapide des cloques se produit conduisant à un délaminage du gelcoat; par la suite, un état stationnaire semble être atteint : la taille des cloques circulaires du gelcoat atteint une limite maximale. *Cette phase est celle du cloquage du gelcoat* : seul le revêtement est affecté.

Au cours de la troisième phase, à partir de 3000 heures de vieillissement pour les matériaux A,B et C, et 5000 h pour les matériaux D, E et F, le phénomène s'étend dans le stratifié puisqu'un

délaminage des plis de renfort est observé sous la forme de cloques ellipsoïdales pour les matériaux ORTHO. Par contre, pour les stratifiés ISO, la surface délaminée est également ellipsoïdale mais aucun gonflement n'est observé. Une différence de coloration est juste observée et le délaminage est confirmé par étude ultrasonore. Dans la suite, on identifiera le cloquage osmotique au gonflement du gelcoat uniquement, et le délaminage osmotique au phénomène d'osmose dans le stratifié. *Cette troisième phase correspond au délaminage des plis de renfort* : le matériau stratifié est atteint en profondeur.

Dans le cas de gelcoats ISOORTHO, une fissuration dans l'épaisseur même du gelcoat peut se produire en plus au cours de la première phase, conduisant à un endommagement dans l'épaisseur du gelcoat.

### III.2.1.3- ETUDE DE L'EVOLUTION DES DEFATS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La Figure 33 rappelle la structure schématique des matériaux étudiés vus en coupe longitudinalement et transversalement aux fibres, afin de bien comprendre l'étude réalisée par microscopie électronique à balayage. Le matériau étudié est constitué d'un revêtement, le gelcoat, recouvrant un stratifié constitué d'un empilement de 10 plis de renfort de tissu de verre imprégnés de résine de structure. L'interface gelcoat-stratifié est appelé interface et l'interface fibre de verre-résine de structure est dénommé interphase. Le tissu de renfort est quasi-unidirectionnel, le sens chaîne est celui parallèle ou longitudinal au sens principal des fibres de renfort, le sens trame est celui transversal aux fibres. Un paquet de fibres (ou fil) de trame "passent" sous 4 fils de sens chaîne : l'armure du tissu est un satin de 4. Le premier pli de renfort rencontré sous le gelcoat est appelé pli N°1. Schématiquement, ce pli de tissu peut être représenté par la forme d'une vague en coupe longitudinale, la zone située entre le gelcoat et le "creux de vague" est plus riche en résine de structure que celle située entre le gelcoat et une crête de vague (Figure 33).

L'initiation et le développement de la dégradation par osmose sont suivis par microscopie électronique à balayage afin de mettre en évidence plus précisément les sites de cloquage du gelcoat et de délaminage du stratifié. L'étude a été réalisée sur le matériau A constitué d'une résine de structure ORTHO et d'un gelcoat ISONPG, à différents temps de vieillissement à 60°C. A partir de t=100 heures de vieillissement unilatéral, un début de décohésion d'interphase résine de structure-fibre est observé dans le stratifié (Figure 35); l'attaque se poursuit dans les zones riches en résine (t=300 h, Figure 36). La Figure 37 représente la décohésion fibre-matrice engendrant une cloque du revêtement (500 h), la fissuration s'initie dans les zones riches en résine parcourues par les fibres transversales; à t=800 h, (Figure 38), le phénomène se poursuit le long des fibres du sens chaîne.

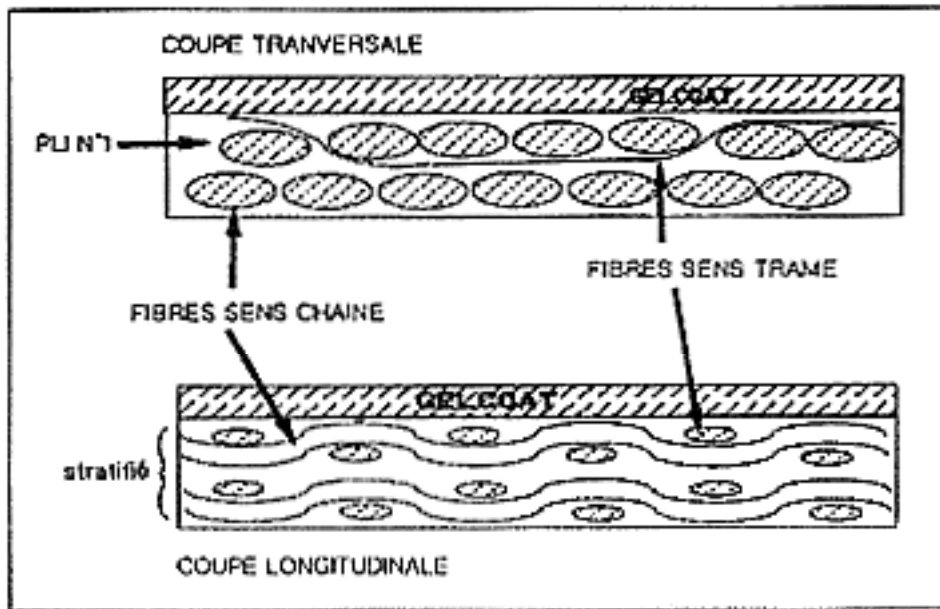


Figure 33 : Structure d'un stratifié quasi-unidirectionnel gelcoaté : coupes dans le sens longitudinal et dans le sens transversal aux fibres.

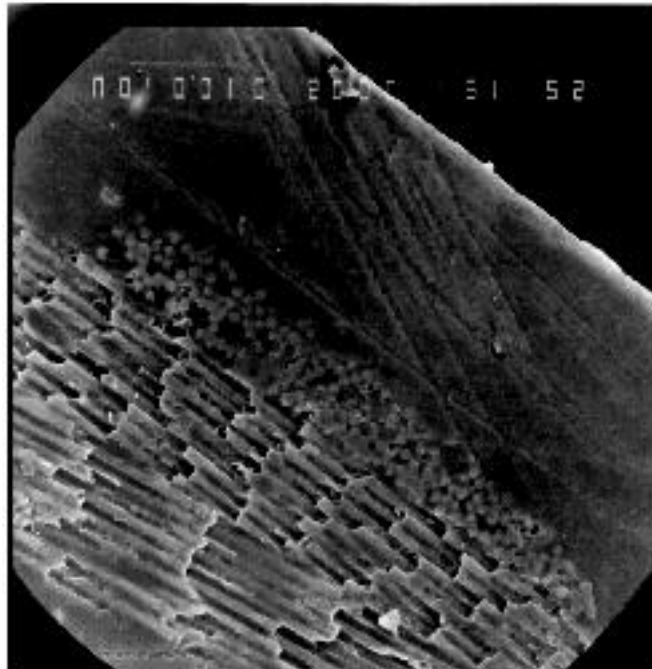


Figure 34 : Coupe de l'interface gelcoat-stratifié : vue transversale du matériau A à l'état initial.

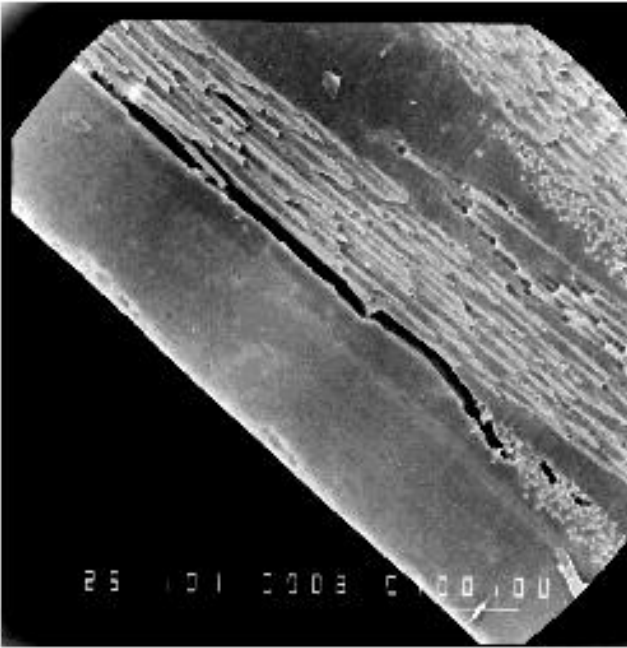


Figure 35 : Coupe transversale du matériau A après 100 h d'immersion à 60°C en eau distillée.

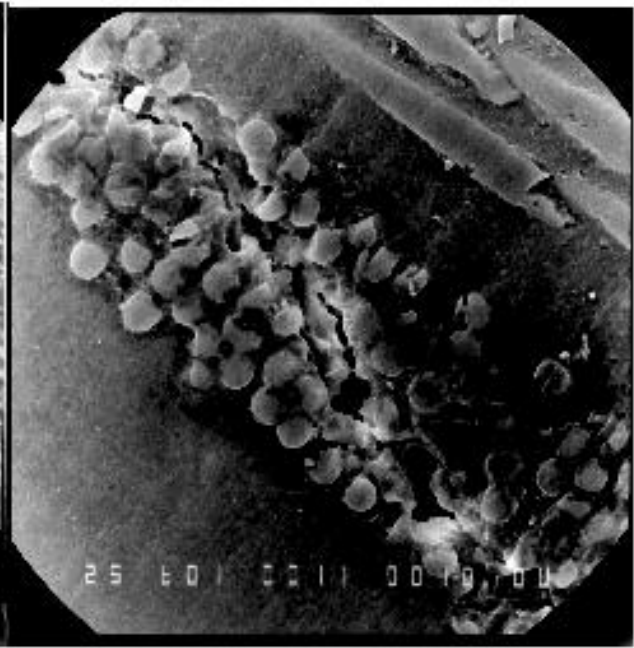


Figure 36 : Coupe transversale du matériau A après 300 h d'immersion à 60°C en eau distillée.



Figure 37 : Coupe transversale du matériau A après 500 h d'immersion à 60°C en eau distillée.



Figure 38 : Coupe transversale du matériau A après 800 h d'immersion à 60°C en eau distillée.

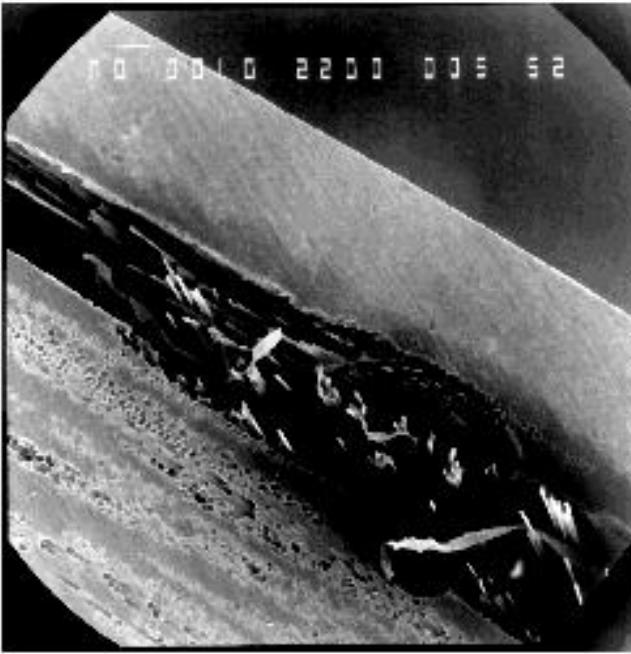


Figure 39 : Coupe transversale du matériau A après 1000 h d'immersion à 60°C en eau distillée.

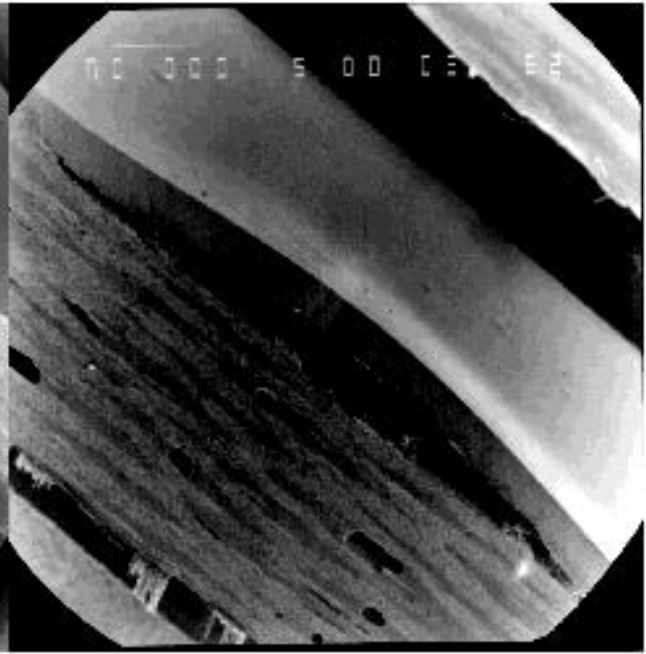


Figure 40 : Coupe transversale du matériau A après 2500 h d'immersion à 60°C en eau distillée.

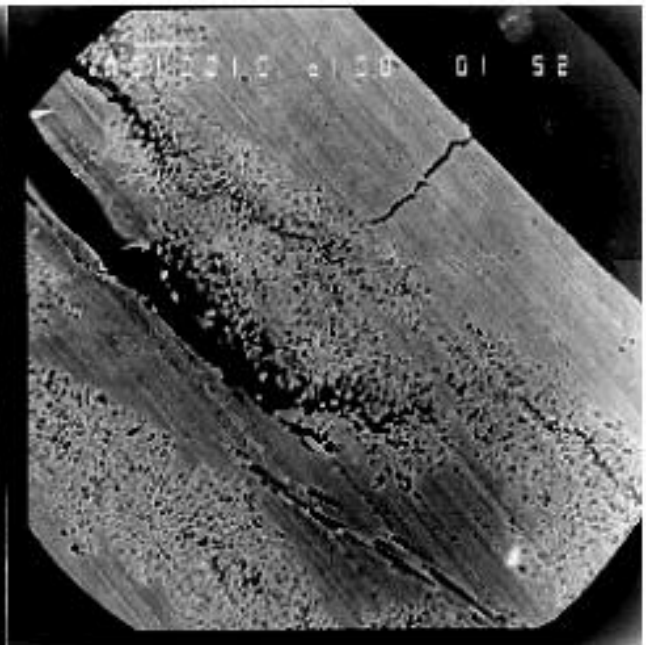
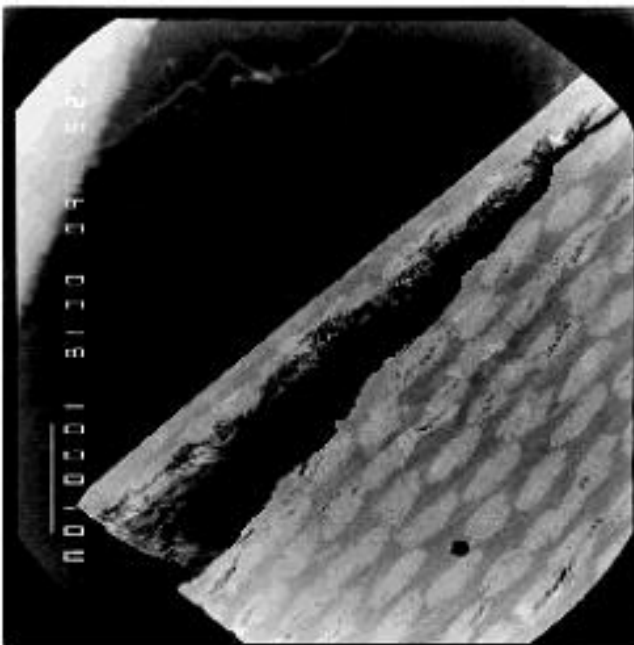


Figure 41 : Coupes transversales du matériau A après 5000 h d'immersion à 60°C en eau distillée.

A  $t=1500$  h (Figure 39), des fissures apparaissent dans le pli suivant : le phénomène commence à s'étendre au stratifié lui même, s'initiant par une décohésion fibre-résine dans le paquet de fibres du sens trame. Des fissures apparaissent dans la résine de structure (interlaminaires) stratifié; à  $t=2000$  h, la Figure 40 montre une vue de la cloque du gelcoat qui s'est formée, et qui n'évolue plus. La membrane osmotique est en fait constituée du gelcoat et de la résine de structure imprégnant la partie supérieure du premier pli.

Enfin, à  $t=5000$  heures, l'attaque des plis du stratifié se traduit par l'apparition d'une cloque dans le stratifié, les fissures s'initiant par une décohésion fibre-résine dans les zones de fibres du sens trame riches en résine (Figure 41). Il n'y a pas de décohésion intralaminare, dans le cas de ce renfort quasi unidirectionnel, le tissu garde son intégrité; dans le cas de couches de mat, un délaminage intralaminare est au contraire toujours observé.

De la même manière, le matériau D constitué d'une résine de structure ORTHO et d'un gelcoat ISOORTHO) développe un phénomène d'osmose entre deux plis du stratifié pour des temps supérieurs à 4000 h de vieillissement en eau distillée; un délaminage (sans gonflement) est observé sur les matériaux à base de résine de structure ISO.

### III.2.1.4- INTERPRETATION

L'attaque osmotique des stratifiés se déroule en trois phases bien distinctes et affecte dans un premier temps les stratifiés à base de résine ORTHO, puis ceux à base de résine de structure ISOTHIXO, et ISO. Le phénomène se déclare dans les zones riches en résine à l'interface stratifié-gelcoat, et plus précisément par une décohésion fibre-matrice des fibres de trame du premier pli : cette décohésion d'interphase fibre-matrice a pour origine un gonflement différentiel par absorption d'eau (contrainte physique) et une attaque chimique de l'ensimage, accélérée par les défauts d'interphase. Cette attaque entraîne une poussée osmotique sur le gelcoat, d'où l'apparition d'une cloque circulaire à la surface de ce dernier. Par la suite le phénomène s'étend dans le stratifié, entre le premier et le deuxième pli de renfort, toujours en s'initiant dans les zones riches en résine. Aucune cloque n'est cependant observée dans les stratifiés ISO : la résine de structure en s'hydrolysant, participe majoritairement à la pression osmotique. En effet, l'acide isophtalique est peu soluble dans l'eau contrairement à l'acide orthophtalique, les liaisons carbone-oxygène de la résine ORTHO sont moins stables à l'eau. Enfin, les gelcoats ISO et ISONPG sont beaucoup plus inertes à l'eau que le gelcoat ISOORTHO et que les résines de structure ORTHO et ISO : cela provient du fait qu'ils contiennent des charges minérales stables.



### III.2.2- CLOQUAGE DU GELCOAT

Après l'étude précédente qui a mis en évidence deux niveaux de dégradation osmotique, le paragraphe présent traite plus particulièrement du cloquage du gelcoat correspondant à la première phase de l'endommagement par osmose. Ces essais sont réalisés sur les matériaux étudiés en immersion unifaciale, et montrent l'influence des paramètres d'étude retenus sur l'initiation du phénomène.

Les essais de vieillissement des stratifiés sont réalisés pendant 3000 heures : les échantillons, de dimension 70mm x 70 mm x 3 mm sont contrôlés périodiquement et les paramètres relevés régulièrement sont les suivants :

- prise en masse due à l'absorption d'eau,
- masse volumique,
- épaisseur du gelcoat,
- temps d'apparition d'un défaut (cloque) par examen optique,
- densité surfacique des défauts sur le gelcoat,
- évolution de la taille des cloques circulaires, (rayon, flèche maximale),
- localisation des défauts (dans le gelcoat, à l'interface gelcoat-stratifié, dans le stratifié).

La Figure 42 représente la photographie d'une cloque de gelcoat (matériau A) après un vieillissement de 2000 h. Cette cloque est circulaire et symétrique.

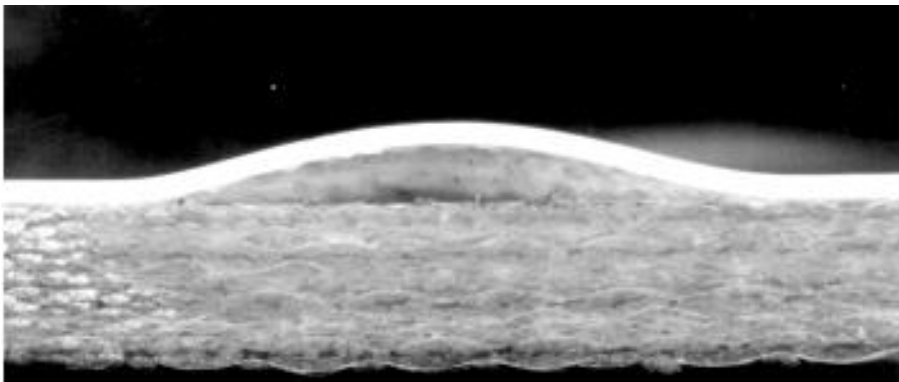


Figure 42 : Coupe d'une cloque observée à l'interface gelcoat-stratifié d'un matériau A vieilli 2000 heures à 60°C en eau distillée.

#### III.2.2.1- CLASSEMENT DES DEFAUTS

La norme ASTM D2563 permet de classer visuellement les défauts observés sur les matériaux (gelcoat uniquement) suivant leur taille géométrique : en effet, sur les stratifiés étudiés, les cloques sont circulaires et leur taille moyenne maximale est relevée pour les stratifiés références. Le classement en niveaux d'endommagement N est fonction du diamètre maximal des défauts :

- 1 : aucun défaut surfacique,
- 2 : diamètre maximal des défauts de 3 mm,
- 3 : diamètre maximal 6,5 mm,

- 4 : diamètre maximal de 12,5 mm,
- 5 : diamètre maximal de 25 mm,
- 6 : diamètre maximal supérieure à 25 mm,

Cette classification permet de comparer les défauts rencontrés sur les divers matériaux étudiés. Le Tableau 8 donne ce classement pour les stratifiés de références à base de résine de structure ORTHO (A,B,C), ISO (D,E,F) et ISOTHIXO (G,H,I).

	ORTHO			IS O			ISOTHIXO		
MATERIA U	A	B	C	D	E	F	G	H	I
N	4	3	5	1	1	2	2	1	3

Tableau 8 : Classement visuel des cloques sur les stratifiés A,B,C,D,E,F,G,H,I après 3000 h à 60° en eau distillée. Le niveau d'endommagement est N, suivant la norme ASTM.

Les résultats montrent que l'endommagement est plus important dans les matériaux à base de résine ORTHO (A,B et C), puis dans ceux à base de résine ISOTHIXO (G,H et I), les stratifiés ISO (D,E, et F) étant les plus résistants. Dans le premier cas (A,B,C), il est étonnant de constater que les plus grandes cloques se développent avec un revêtement dit amélioré (gelcoat ISONPG), en comparaison avec le gelcoat ISO, le gelcoat ISOORTHO est de toute manière le plus défavorable. En fait, le gelcoat ISONPG possède des propriétés mécaniques intéressantes car il est moins rigide que l'ISO, (allongement et contrainte à rupture plus élevées), par conséquent il peut se déformer plus facilement sous l'effet d'une pression hydrostatique. Si le stratifié est à base d'ISO, alors le classement entre les deux gelcoats est identique. Les cloques se développant sous le gelcoat ISO éclatent en effet, contrairement aux cloques ISONPG.

Ce classement des défauts montre qu'il est inutile de recouvrir un matériau ORTHO (A,B, ou C) très sensible à l'eau par un gelcoat ISONPG, car le délaminage sera très important avec ce gelcoat. Par contre sur un matériau ISO (D,E et F), les tenues au cloquage des gelcoats ISONPG et ISO sont sensiblement identiques, si ce n'est que les cloques ISO éclatent et peuvent ainsi mettre à nu le stratifié et la fibre de verre. De toute manière, il semble plus judicieux d'utiliser des matériaux (gelcoat, résine) proches chimiquement l'un de l'autre pour améliorer la compatibilité.

**III.2.2.2- ACTIVATION THERMIQUE DE L'ENDOMMAGEMENT OSMOTIQUE** Les tests de vieillissement sont réalisés à diverses températures : 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C. Le temps d'apparition des défauts est noté dans le Tableau 9 pour des stratifiés "références". Les essais effectués à 60°C constituent les essais références. Le phénomène d'osmose est activé thermiquement puisque le temps d'apparition des cloques diminue lorsque la température du milieu d'immersion augmente. Cette observation rend possible l'extrapolation des résultats à température ambiante.

T (°C)	80°C	70°C	60°C	50°C	40°C
<b>A</b>	25	65	100	285	540
<b>B</b>	30	85	140	380	900
<b>C</b>	5	20	40	85	130
<b>D</b>	55	95	250	680	
<b>E</b>	50	90	230	540	
<b>F</b>	10	35	85	250	600
<b>G</b>	20	55	100	385	
<b>H</b>	15	45	90	300	700
<b>I</b>	10	25	60	180	400

Tableau 9 : Temps d'apparition moyen (h) du cloquage pour les matériaux étudiés, à diverses températures en eau distillée.

MATERIAU	ORTHO			ISO			ISOTHIXO		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
e (mm)									
0,3	4	3	5	1	1	2	2	1	3
0,6	5	4	6	2	2	3	2	2	4
0,9	6	5	6	2	2	4	3	3	5

Tableau 10 : Classement des défauts sur les divers matériaux en fonction des épaisseurs e(mm) de gelcoat.

Il est noté que le cloquage apparaît suivant l'ordre classique des résines de structure ORTHO, ISOTHIXO, puis ISO, et pour une résine de structure donnée, dans l'ordre des temps croissants suivants pour les gelcoats :

- 1) gelcoat ISO-ORTHO,
- 2) gelcoat ISO,
- 3) gelcoat ISONPG,

Pour les gelcoats ISO et ISONPG, les temps d'apparition du cloquage au niveau du gelcoat sont pratiquement identiques lorsque le stratifié est à base de résine ORTHO; le gelcoat ISONPG semble être une barrière plus efficace au cloquage que les autres gelcoats sauf lorsque la stratifié est à base de résine ORTHO. L'erreur sur la détermination des temps de cloquage est  $\Delta t = 3$  h à 80°,  $\Delta t = 15$  h à 60°C et  $\Delta t = 30$  h à 40°C. Des lois de comportement sur l'initiation et la propagation des défauts sont proposées à partir de ces résultats dans le paragraphe III.3.

### III.2.2.3 VIEILLISSEMENT EN EAU DE MER

Les résultats concernant les temps d'apparition du cloquage du gelcoat montrent que ces temps sont multipliés par un facteur de 2 à 3 à 60°C par rapport aux essais références, ce qui conforte l'hypothèse d'un processus osmotique de dégradation, puisque l'eau de mer est une solution aqueuse à 35 g/l et puisque le moteur de l'osmose est le gradient de concentration. De plus des essais qualitatifs ont été menés en eau de mer saturée en NaCl réalisés à 60°C durant 3000 h sur les échantillons : aucun défaut d'origine osmotique n'a pu être observé. Les tests en eau distillée constituent donc des tests accélérés comme il est montré ultérieurement (III.3). Cependant, l'eau de mer utilisée dans cette étude est particulière (eau de mer stérilisée) puisque l'effet des salissures n'a pas été pris en compte.

### III.2.2.4- STRUCTURE DES RESINES ET DES GELCOATS

Les résultats montrent que l'ordre d'apparition du cloquage est fonction de la nature de la résine de structure et du gelcoat à épaisseur constante. Les échantillons renforcés par deux couches de mat de verre et huit plis de tissus, sont très sensibles à l'eau du fait de la présence du liant du mat qui est hydrophile. Les temps d'apparition du délaminage, puisque dans ce cas les cloques ne sont pas circulaires mais se propagent suivant les fibres courtes, sont beaucoup plus faibles :

stratifiés ORTHO (60°) :	20 h < t < 40 h;
stratifiés ISO (60°C) :	50 h < t < 150 h;
stratifiés ISOTHIXO (60°C):	30 h < t < 100 h;

Le délaminage est plus étendu et les fibres blanchissent par l'attaque de l'eau. Le délaminage maximale est de l'ordre de 3 à 4 cm en longueur, ce qui correspond à la taille moyenne des fibres de mat. On constate que le liquide contenu dans les cloques est de couleur brunâtre plus sombre que pour des cloques se développant sur un stratifié renforcé uniquement avec un tissu, de pH=3-4, donc acide, ce qui laisse supposer qu'une dégradation chimique du liant en composés acides est intervenue.

### III.2.2.5- INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU GELCOAT

Les essais sont réalisés sur les matériaux A,B,C,D,E,F,G,H et I comportant des épaisseurs de gelcoats comprises entre 0,3 mm et 0,9 mm, soit entre 10% et 30% de l'épaisseur totale des stratifiés. Les temps d'apparition du cloquage augmentent avec l'épaisseur de gelcoat (Tableau 10). Cependant le délaminage du gelcoat et la taille des cloques sont beaucoup plus étendus : la taille maximale des défauts est reliée à l'épaisseur du gelcoat. On observe un écaillage et une fissuration du gelcoat pour de grandes épaisseurs supérieures à 1 mm, car le matériau est plus rigide (la rigidité en flexion du gelcoat augmente avec le cube de l'épaisseur); de plus, des contraintes de gonflement différentiel du fait de l'absorption d'eau peuvent se développer dans l'épaisseur du gelcoat. Il est donc préférable d'éviter des épaisseurs trop importantes de gelcoat sur un stratifié.

Le classement ASTM des défauts observés en fonction de l'épaisseur du revêtement est donné dans

le Tableau 10, après un vieillissement de 3000 heures. On constate une augmentation du diamètre moyen des défauts avec l'épaisseur. Après 3000 h, la taille des cloques du gelcoat sur les stratifiés ISO (D,E,F) reste beaucoup plus faible que sur les ORTHO (A,B,C). Une loi concernant l'initiation des défauts en fonction de l'épaisseur du gelcoat est donnée dans la suite (III.4-).

### III.2.2.6-INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE

Les matériaux stratifiés gelcoatés réticulés à température ambiante étant sous-polymérisés, il est intéressant d'appliquer un traitement thermique aux échantillons juste après le temps de polymérisation  $t_p$ . Afin de se référer aux travaux antérieurs (10), le traitement thermique consiste en une cuisson de deux heures à 100°C, au delà de l'état vitreux, la poursuite de réticulation est possible. Le contrôle thermique des échantillons post-cuits (Tableau 11) montre tout d'abord que la différence de température de transition vitreuse entre le gelcoat et la résine de structure diminue : un  $\Delta T_g=5^\circ$  est observé pour les stratifiés ISO,  $\Delta T_g=8-10^\circ$  pour les ORTHO; d'autre part les  $T_g$  des résines de structure et des gelcoats se sont élevés d'une dizaine de degrés. La compatibilité entre les deux couches s'est améliorée.

Les tests de vieillissement en immersion unifaciale à 60°C et en eau distillée montrent que le temps d'apparition du cloquage est en moyenne deux fois plus élevé pour tous les matériaux post-cuits en comparaison avec les essais de références.

Cela indique bien que le traitement de post-cuisson est essentiel pour que la réticulation se poursuive et que les matériaux soient correctement polymérisés; de plus, les molécules résiduelles hydrolysables sont éliminées. On observe que le traitement appliqué permet d'approcher les températures de transition vitreuse maximales  $T_{g_m}$  des gelcoats et des résines. Le problème réside dans le fait que les polyesters sont formulés pour être mis en oeuvre à froid en chantiers navals : un traitement de post-cuisson demande en effet pour des coques de bateau de grande série une infrastructure conséquente et coûteuse.

### III.2.2.7- INFLUENCE DU TEMPS INTERMEDIAIRE AVANT LA STRATIFICATION

Le temps d'attente avant stratification est le temps qui s'écoule entre la fin de l'application du gelcoat et le début de la stratification. Ce temps  $t_s$  est fixé pour les plaques de référence à une heure, c'est-

à-dire après le temps de gel des gelcoats qui est de l'ordre de 20 à 25 mn à la température de 20°C, de façon à ce que le gelcoat soit péguéux.

La fabrication a été menée après un temps d'attente  $t_s=30$  mn, très proche des temps de gel des gelcoats, et  $t_s=6$  heures, c'est-à-dire après le durcissement du gelcoat.

Les tests de vieillissement montrent que le cloquage s'initie en premier lieu sur les matériaux dont le temps intermédiaire est  $t_s=6$  heures : le collage de l'interface gelcoat-stratifié n'est pas très bon

lorsque le temps d'attente est long, le styrène a pu s'évaporer empêchant ainsi la création suffisante de liaisons covalentes entre le gelcoat et la résine de structure.

Le gelcoat ayant durci en surface, il est moins soluble dans la phase styrène de la résine déposée par la suite lors de la stratification. La cohésion gelcoat-résine de structure est essentiellement

réalisée par accrochage mécanique.

Les temps d'apparition du cloquage du gelcoat, pour un temps intermédiaire  $t_s=6$  heures et en comparaison avec les temps de cloquage des stratifiés références, sont les suivants :

A	t= 75 h	(-25%)	B	t=100 h	(-33%)
C	t= 30 h	(-25%)	D	t=200 h	(-20%)
E	t=180 h	(-22%)	F	t= 70 h	(-22%)

Une nette différence est mise en évidence pour les matériaux à base de résine de structure ORTHO (A,B,C) (-28% en moyenne) et les ISO (D,E,F) (-22% en moyenne). La résistance au cloquage des matériaux est donc sensible à ce paramètre de fabrication : elle est fortement diminuée pour des temps intermédiaires  $t_s$  élevés.

Pour  $t_s=0,5$  h, aucune variation du temps d'apparition des cloques n'est observée en comparaison avec les échantillons références. Le Tableau 12 montre l'influence du temps d'attente de fabrication  $t_s$  sur le diamètre moyen des cloques après 500 heures de vieillissement: les résultats confirment qu'un temps  $t_s$  élevé est néfaste pour la tenue du matériau au cloquage.

### III.2.2.8- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'HUMIDITE RELATIVE AMBIANTES

Des plaques de matériaux ont été mises en oeuvre à la température  $T=15^\circ\text{C}$  et dans une humidité relative  $HR=70\%$  afin de simuler des conditions de fabrication en période hivernale. Les plaques sont contrôlées par analyse enthalpique différentielle avant immersion et les  $T_g$  sont déterminées dans le Tableau 13. Les  $T_g$  demeurent peu élevées après 3 mois de polymérisation en période hivernale. Les tests de vieillissement donnent des temps d'apparition de cloques très faibles (de l'ordre de 10 à 40 h) pour tous les matériaux. Les essais à haute température ( $60^\circ$ ) ont pour effet de rendre les chaînes polymères très mobiles, et d'accélérer la pénétration d'eau et l'attaque des liaisons sensibles à l'eau. Il faut néanmoins retenir de ces essais qu'une coque fabriquée et stockée en période hivernale demeure fortement sous-polymérisée (faibles  $T_g$  mesurés) et est par suite plus sensible à l'attaque de l'eau.

MATERIAU	Tg (°C) RESINE	Tg (°C) GELCOAT
A	79	93
B	78	90
C	76	89
D	85	93
E	84	91
F	82	88
G	81	92
H	80	90
I	81	89

Tableau 11 : Caractéristiques thermiques des stratifiés gelcoatés (transitions vitreuses des résines de structure et des gelcoats) après post-cuisson de 2 heures à 100 °C.

MATERIAU	ts = 0,5 heure	ts = 6 heures
A	1,00 mm	2,00 mm
B	1,00 mm	3,00 mm
C	0,60 mm	2,30 mm
D	pas de cloquage	0,50 mm
E	pas de cloquage	0,30 mm
F	pas de cloquage	0,25 mm

Tableau 12 : Influence de  $t_s$ , temps intermédiaire en heure entre l'application du gelcoat et la stratification, sur le diamètre moyen (mm) des cloques se développant sur le gelcoat après 500 heures en eau distillée à 60°.

MATERIAU	Tg (°C) gelcoat	Tg (°C) résine
A	39,5	33,7
B	34,2	30,3
C	30,7	33,7
D	42,8	43,7
E	38,1	45,9
F	22-39	28-37

Tableau 13 : Températures de transition vitreuse des divers matériaux étudiés polymérisés 3 mois à 10°C.

### III.2.2.9- INFLUENCE DE PARAMETRES DIVERS

#### III.2.2.9.a- CONTRAINTES MECANQUES DE FLEXION

Les montages de flexion 4 points sont utilisés pour appliquer, au cours du vieillissement, une déformation constante à des poutres de matériaux gelcoatés (0.3 mm) sur toutes les faces. Les poutres ont pour dimensions une largeur  $l=25$  mm et une épaisseur  $e= 3$  mm; La longueur de la portée est  $L=121,75$  mm (norme ASTM D ). La déformation maximale  $A$  en % s'écrit :

$$\text{-44- } A=4,36 D.d/L^2$$

où  $D$  est la déformation maximale au centre en mm,  $d$  l'épaisseur en mm et  $L$  la longueur de la portée en mm. Pour une déformation  $D=2,5$  mm, alors  $A=1\%$ . Des essais de flexion à rupture réalisés sur les matériaux ont de plus montré que la charge maximale à rupture en flexion  $R_{\max}$  des matériaux

stratifié gelcoatés ORTHO et ISO vaut :

stratifié ORTHO,  $R_{\max}=500$  MPa,  $A_r\%=3.5\%$ .

stratifié ISO,  $R_{\max}=650$  MPa,  $A_r\%=3.8\%$ .

où  $R_{\max}$  représente la charge à rupture et  $A_r\%$  allongement à rupture. Ces valeurs sont des valeurs moyennes, et on constate que le gelcoat n'influence que très peu sur  $R_{\max}$ . On en déduit la charge

correspondant à un allongement de 0.95% :

stratifié ORTHO  $R=150$  MPa,

stratifié ISO  $R=175$  MPa,

La contrainte appliquée aux poutres est donc pour les stratifiés ORTHO et ISO de l'ordre de 30% de la contrainte à rupture. Les essais de vieillissement sous charge en eau distillée à 60°C montrent que le temps d'apparition des cloques ne change pas en comparaison avec les temps références, que ce soit dans la partie de la poutre en flexion pure (partie située entre les deux appuis intérieurs) ou sur la partie de la poutre en flexion et cisaillement. La seule différence observée concerne la taille des cloques qui est plus importante sur la partie centrale en compression (moment de flexion pure) par rapport aux cloques qui se développent sur les parties extrêmes de la poutre (rapport entre les diamètres de l'ordre de 4 à 5). Le temps de cloquage du gelcoat n'est pas accéléré par une contrainte mécanique. Cependant la contrainte favorise le flambement du revêtement et conduit ainsi à des cloques de dimensions plus élevées : la taille maximale des cloques est alors fonction de deux composantes, la pression osmotique et la contrainte résultante de compression dans le gelcoat.

#### III.2.2.9.b- AJOUT DE SOLVANT

Le gelcoat avant son application est souvent fluidifié par l'adjonction d'acétone pour augmenter sa viscosité et permettre un bon écoulement par gravité dans les buses du pistolet. Si le pistolage du gelcoat est réalisé à une distance convenable, on constate que l'acétone s'évapore (faible tension de vapeur). Il demeure cependant difficile de mettre en évidence l'influence de ce solvant sur le



cloquage (création de poches de solvant ou de porosités) du fait de l'épaisseur relativement faible du gelcoat: le solvant peut en effet diffuser facilement pour s'évaporer.

#### **III.2.2.9.c- PISTOLAGE SOUS AIR A FORT TAUX D'HUMIDITE**

La projection de gelcoat avec un air comprimé saturé en eau (HR%=100) entraîne la création de porosités dans l'épaisseur du gelcoat. Les tests de vieillissement réalisés sur ces matériaux montrent que le cloquage du gelcoat ne se produit pas puisque le revêtement est poreux et joue le rôle de membrane perméable; par conséquent aucune pression osmotique ne se développe.

#### **III.2.2.9.d- INFLUENCE D'UNE COUCHE INTERMEDIAIRE**

Des essais de cloquage du gelcoat sont réalisés en intercalant entre le stratifié et le gelcoat une couche intermédiaire de résine vinylester beaucoup plus inerte à l'eau que les polyesters insaturés. Les résultats montrent que le cloquage ne se développe pas sur le gelcoat : la résine vinylester est moins sensible à l'eau car elle comprend un nombre très faible de liaisons hydrolysables (1). D'autre part, le taux d'eau à saturation Ms du vinylester renforcé est peu élevée, par conséquent une faible concentration en eau atteint les plis suivants à base de résine polyester; l'attaque par l'eau de ces plis est fortement diminuée du fait de la faible concentration d'eau à l'interface.

#### **III.2.2.9.e- INFLUENCE DU RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET**

Des essais d'exposition cyclique des matériaux stratifiés aux rayonnement ultraviolet et à l'eau n'ont pas permis de montrer l'influence prépondérante de ce rayonnement sur le cloquage. Les gelcoats résistent correctement aux ultra-violets.

### III.2.3- DELAMINAGE PAR OSMOSE DU STRATIFIE

L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré que pour des temps de vieillissement élevés, de l'ordre de 3000 à 5000 heures à 60°C et en eau distillée, le phénomène de dégradation osmotique affecte le stratifié entre le premier et le deuxième pli de renfort. Si les cloques se forment à l'interface gelcoat-stratifié sont circulaires, la forme des défauts osmotiques observés dans le stratifié est ellipsoïdale, telle que le grand axe de cette ellipse a est parallèle à la direction principale du renfort (sens longitudinal) et le petit axe de l'ellipse b est parallèle à la direction transversale du renfort. Ces défauts de forme quasi-elliptique sont visibles en Figure 43, qui représente une cartographie ultrasonore d'une plaque de stratifié ORTHO avec un gelcoat ISO (dimensions : 400x300x3 mm) vieillie pendant 4000 heures à 60°C et en eau distillée.

Du fait des temps de vieillissement élevés, nécessaires pour qu'un tel délaminage se produise (3000 heures pour les stratifiés ORTHO, 5000 heures pour les stratifiés ISO), peu de données concernant l'influence des conditions de mise en oeuvre sur l'apparition du délaminage sont disponibles; cependant quelques observations sont notées.

#### III.2.3.1- INFLUENCE DE LA RESINE DE STRUCTURE

Une différence de comportement est observée entre les matériaux ayant une résine de structure ISO (D,E,F) et ceux ayant une résine de structure ORTHO (A,B,C) : aucun gonflement n'est observé dans le premier cas, la zone délaminée demeure "plane" et elle est mise en évidence par contrôle ultrasonore. Dans le cas de résine de structure ORTHO, un gonflement est constaté conduisant à une cloque ellipsoïdale. Ce comportement différent est attribuée au fait que l'acide isophtalique est peu soluble dans l'eau et ne participe pas à la pression osmotique contrairement à l'acide orthophtalique; ceci suppose que l'attaque hydrolytique a détruit la chaîne polymère et que des molécules d'acide isophtalique et orthophtalique ont été relarguées dans la solution. Dans les deux cas, le rôle de membrane est jouée par le gelcoat et le premier pli de renfort.

#### III.2.3.2- INFLUENCE DU RENFORT

Le renfort étudié est un tissu quasi-unidirectionnel, conduisant à un pli de renfort orthotrope du point de vue mécanique et diffusion de l'eau (88% des fibres se trouvent dans le sens chaîne, 12% dans le sens trame). Le pli orthotrope, non isotrope comme le gelcoat, entraîne ainsi la formation de défauts non plus circulaires, mais allongés dans le sens chaîne des fibres de verre.

L'attaque de l'eau est favorisée dans le sens longitudinal et la diffusion se fait préférentiellement le long des fibres. Si des fibres de mat sont utilisés comme renfort, on constate que la forme des défauts obtenue rappelle celle d'une "étoile à plusieurs branches", le défaut se propageant le long des fibres de mat.

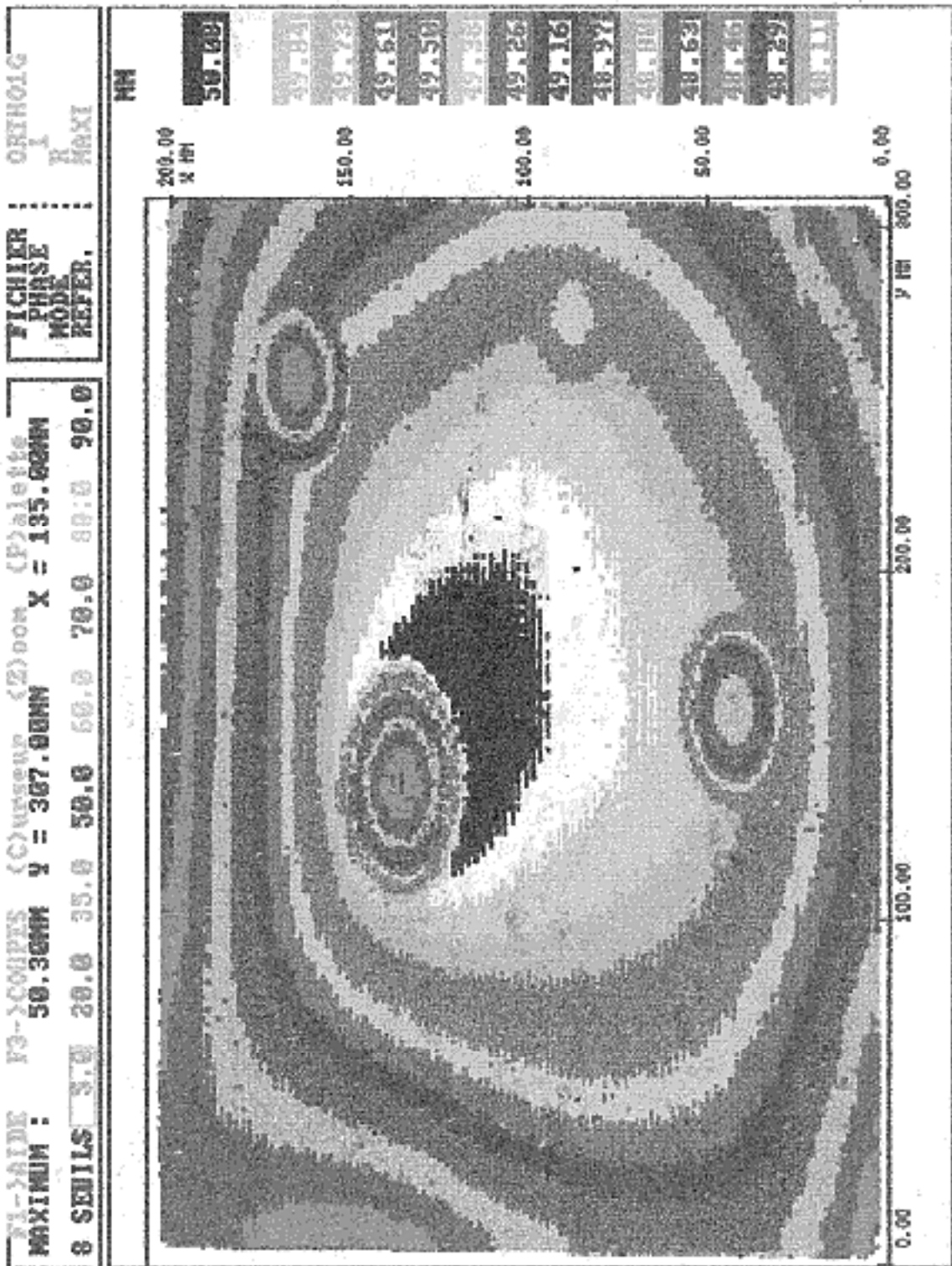


Figure 43 : Cartographie par ultrasons d'une plaque de composite à base de résine ORTHO et de gelcoat ISO, vieillie 4000 heures en eau distillée à 60°C.

### III.2.3.3- TESTS DE VIEILLISSEMENT ACCELERES

Les essais de vieillissement en eau de mer réalisés sur les stratifiés gelcoatés montrent que l'osmose ne se produit pas entre les plis de renfort dans la période de temps s'étendant de 0 à 5000 heures à 60°C. Ces observations tendent à confirmer le caractère accélérateur de l'eau distillée, et confirment que le délaminage est également d'origine osmotique puisque le phénomène est retardé lorsque le gradient de concentration en solutés diminue.

Des essais à diverses températures, de la même manière que pour le cloquage du gelcoat, montrent que le délaminage des plis est un processus de dégradation activé thermiquement.

La propagation des défauts (cloques ellipsoïdales dans les matériaux ORTHO A,B et C, ou défauts de délaminage plan dans les matériaux ISO D,E et F) s'effectue dans des conditions telles que le rapport a/b des axes de l'ellipse reste constant au cours du temps; un état stationnaire est par la suite atteint, les dimensions maximales des défauts sont alors de l'ordre de 30 à 50 mm. Le processus osmotique est stoppé et peut s'étendre entre les plis suivants.

### III.2.4- BILAN

Ce paragraphe a permis de comprendre les différentes étapes de l'apparition et de la propagation des défauts de type osmotique; le processus se déroule en effet en trois phases :

- apparition de microbulles à la surface du gelcoat
- cloquage et délaminage du gelcoat, atteinte d'un état final, aucune variation dimensionnelle des cloques circulaires n'étant alors observée
- attaque de la résine de structure entre le premier et le deuxième pli de résine du stratifié (cloques ellipsoïdales dans les matériaux A,B,C), puis atteinte d'un état final par la suite.

Dans tous les cas, l'initiation du cloquage se situe dans les zones riches en résine et plus particulièrement dans la trame du renfort, par une décohésion d'interphase fibre-résine. Deux types de dégradations bien distinctes ont été mis en évidence : le cloquage du gelcoat, (défauts circulaires du fait du caractère isotrope du revêtement tant du point de vue mécanique que diffusif), et le délaminage (plan ou sous forme de cloque) de forme ellipsoïdale entre deux plis orthotropes du stratifié. La diffusion de l'eau et l'attaque hydrolytique s'effectuent ainsi de préférence dans le sens longitudinal aux fibres.

Les résultats ont montré l'influence prépondérante de la mise en oeuvre sur l'initiation du cloquage, et confirment que la sous-polymérisation est un problème clé de la tenue des matériaux au vieillissement. La dégradation par osmose débutant par une décohésion d'interphase fibre-résine des fibres du sens trame (zone riche en résine), il demeure nécessaire d'étudier les processus de diffusion d'eau dans le matériau stratifié gelcoaté et de caractériser le gonflement différentiel dû à l'absorption; ce gonflement différentiel, d'une part entre le gelcoat et le stratifié, d'autre part entre la résine de structure et la fibre, crée des contraintes d'interface pouvant conduire à des sites d'osmose.

Les conditions d'exposition choisies (eau distillée à diverses températures) ont conduit à une accélération des phénomènes de dégradation et de leur propagation : il convient d'extrapolation ces résultats pour des conditions d'immersion comme celles d'une coque de bateau en eau de mer, cette étude permettra ainsi d'effectuer des prévisions quant à la durée de vie des matériaux. Les résultats montrent enfin que la taille maximale des défauts est liée à l'épaisseur des membranes : il est donc intéressant d'étudier dans la suite ces différents aspects en représentant les défauts rencontrés suivant leur localisation (cloque circulaire, défaut ellipsoïdal) par un modèle mécanique approprié, de manière à comprendre le comportement des membranes sous pression.

### III.3- ETUDE DU COMPORTEMENT DES STRATIFIES GELCOATES AU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE

Ce paragraphe analyse plus particulièrement les résultats exposés précédemment afin de comprendre le comportement des stratifiés gelcoatés au vieillissement. Ainsi dans un premier temps, les résultats concernant la diffusion de l'eau dans les matériaux et gelcoats non renforcés permettent de modéliser le comportement diffusionnel des stratifiés gelcoatés, d'évaluer les conditions à l'interface et d'estimer les contraintes différentielles dues à l'absorption d'eau. Le niveau de contrainte atteint permet d'affirmer que l'absorption peut entraîner une fragilisation de l'interface et favoriser l'initiation de sites osmotiques.

Dans un deuxième temps, la cinétique de propagation des défauts à diverses températures et pour diverses épaisseurs de gelcoat est étudiée, conduisant à une extrapolation des résultats dans des conditions d'exposition naturelle.

Enfin dans un troisième temps, une modélisation mécanique des défauts est proposée : elle permettra de calculer la pression interne siégeant dans les cloques circulaires du gelcoat et dans les défauts ellipsoïdaux du stratifié, et ainsi de comprendre l'évolution du phénomène d'osmose.

#### III.3.1- ASPECT DYNAMIQUE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES MATERIAUX

##### III.3.1.1- CARACTERISATION DES RESINES ET DES GELCOATS RETICULES

La détermination des caractéristiques diffusionnelles des résines et des gelcoats non renforcés permet de prévoir celles des stratifiés gelcoatés et d'estimer le gonflement différentiel aux divers interfaces.

##### III.3.1.1.a- IMMERSION TOTALE ET UNIFACIALE

L'absorption d'eau dans les résines et gelcoats non renforcés est correctement modélisée par le modèle Fickien (Chapitre I) dans la gamme de température 20-60°C.

On rappelle que ce modèle consiste en la diffusion uniaxiale d'eau (suivant un axe Ox) dans une plaque d'épaisseur h, et de dimensions finies. Les conditions aux limites sont :

$$\text{En } x=0, c(0,t)=c_1;$$

$$\text{En } x=h, c(h,t)=c_2;$$

A l'état initial, la concentration est nulle,  $c(x,0)=c_0$ , La solution s'écrit alors sous la forme suivante :

$$c(x,t)= A(x) + B(x,t) + C(x,t)$$

où A(x) représente le terme d'état stationnaire :

$$A(x)=c_1+(c_2-c_1).x/h$$

B(x,t) est un terme d'état transitoire prenant en compte  $c_1$  et  $c_2$  :

$$B(x,t)=2/\pi.\sum [(c_2/n.\cos(n.\pi)-c_1).\sin(n\pi.x/h).\exp(-D.t.n^2.\pi^2/h^2)]$$

La masse d'eau absorbée au cours du temps s'écrit :

$$M(t)/M_s = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp(-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t / h^2)$$

où  $M_s$  est la masse d'eau absorbée à saturation :  $M_s = A \cdot h \cdot (c_1 + c_2) / 2$ . Dans le cas, où  $M(t)/M_s < 0.6$  :

$$M(t)/M_s = 4/h \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2}$$

où  $h$  est l'épaisseur de la plaque (mm),  $D$  la diffusivité en  $\text{mm}^2/\text{h}$ ,  $A$  l'aire de la plaque soumise au flux ( $\text{m}^2$ ),  $t$  le temps en heures, et  $M_s$  le taux de saturation en eau du matériau.

La diffusivité varie suivant une loi exponentielle avec la température :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d / RT)$$

où  $D_0$  est une constante du matériau,  $E_d$  l'énergie d'activation de la diffusion (Kcal/mol),  $R$  la constante des gaz parfaits (Kcal/mol.K) et  $T$  la température en Kelvin.

Les caractéristiques diffusionnelles ( $D$  coefficient de diffusion,  $M_s$  saturation) sont propres à chaque matériau et peuvent être déterminées plus facilement par des essais en immersion totale, car le bac d'exposition unifaciale est tel qu'une diffusion transversale de l'eau dans le plan perpendiculaire à l'axe de diffusion est possible; cette diffusion est négligeable pour une immersion totale. Les courbes d'absorption sont toutefois correctement modélisées par les lois de Fick dans les deux cas, comme le montre la Figure 44, qui représente les courbes d'absorption expérimentales et modèles d'une résine ISO dans les deux cas d'exposition. Les écarts observés par rapport aux modèles peuvent être attribués aux défauts présents dans les matériaux (porosités), et aux altérations thermiques qu'ils peuvent subir à haute température.

Les Figures 45, 46, et 47 représentent respectivement les courbes d'absorption d'eau dans les résines de structure ISO, ORTHO, et ISOTHIXO; les Figures 48, 49 et 50 représentent les mêmes courbes pour les gelcoats ISO, ISONPG et ISOORTHO. Les échantillons sont immergés en eau distillée à différentes températures. La connaissance du taux de saturation et de la pente aux temps faibles de la courbe  $M(t) = f(t^{1/2})$  permet de calculer le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau. Ces paramètres sont donnés dans le Tableau 14 pour les différents matériaux et à diverses températures ( $\Delta M_s = 3\%$ ,  $\Delta D = 1-2\%$ , incertitudes sur les mesures). Les résultats montrent que les matériaux qui sont les plus sensibles à la fissuration osmotique (et par conséquent à l'hydrolyse) ont un taux de saturation en eau élevé et un coefficient de diffusion faible (cas de la résine ORTHO et du gelcoat ISO-ORTHO). Les résines et les gelcoats à base d'ORTHO sont moins stables à l'eau et à la température, puisque leurs taux d'absorption d'eau à saturation augmentent avec la température au delà de  $40^\circ\text{C}$ , ce qui n'est pas le cas des formulations ISO. De plus, les résines et les gelcoats ISO ont globalement une diffusivité plus élevée et un taux de saturation moindre que les ORTHO; la saturation en eau est donc atteinte plus rapidement, et les contraintes de gonflement différentiel entre la surface et le coeur de l'échantillon s'annihilent rapidement. Un critère de tenue à l'eau des résines polyester est alors le suivant : un taux de saturation  $M_s$  faible et un coefficient de diffusion  $D$  élevé.

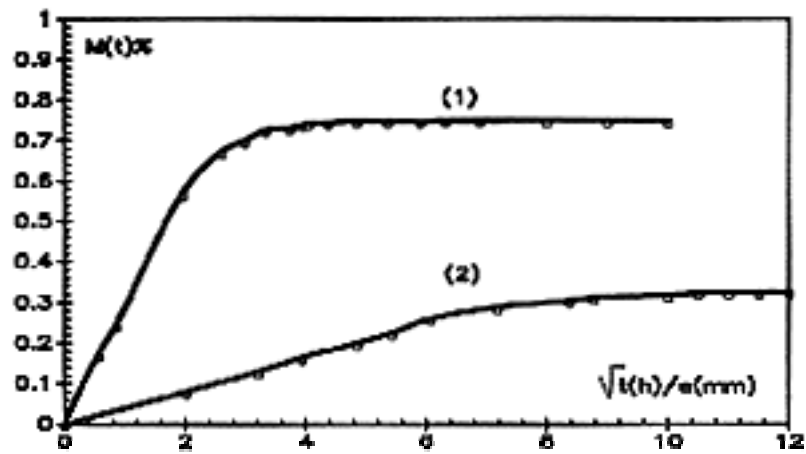


Figure 44 : Courbes d'absorption d'eau d'une résine ISO en eau distillée à 60°C : (1) immersion totale; (2): immersion par une seule face (immersion unificiale).

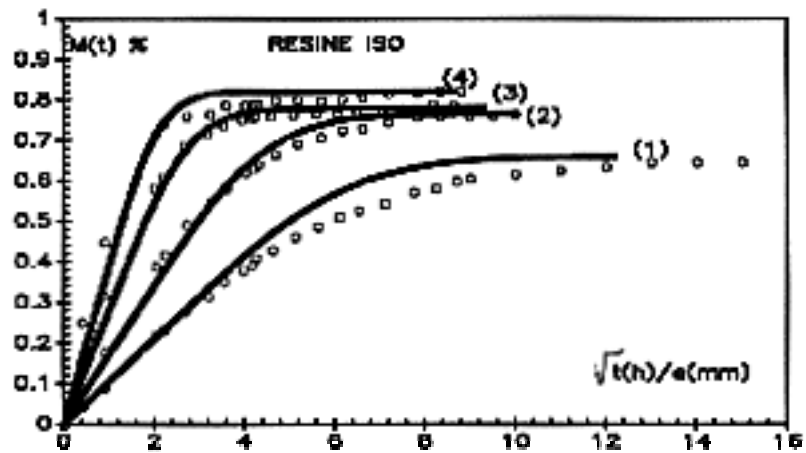


Figure 45 : Courbes d'absorption de la résine ISO, à diverses températures: (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.

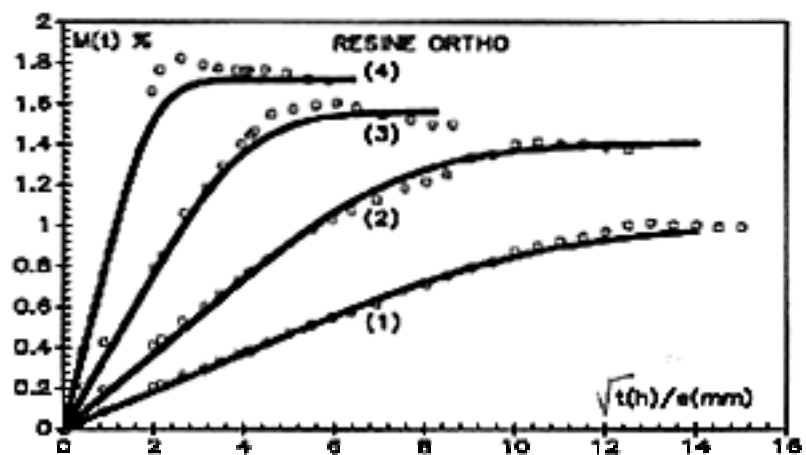


Figure 46 : Courbes d'absorption de la résine ORTHO, à diverses températures: (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.



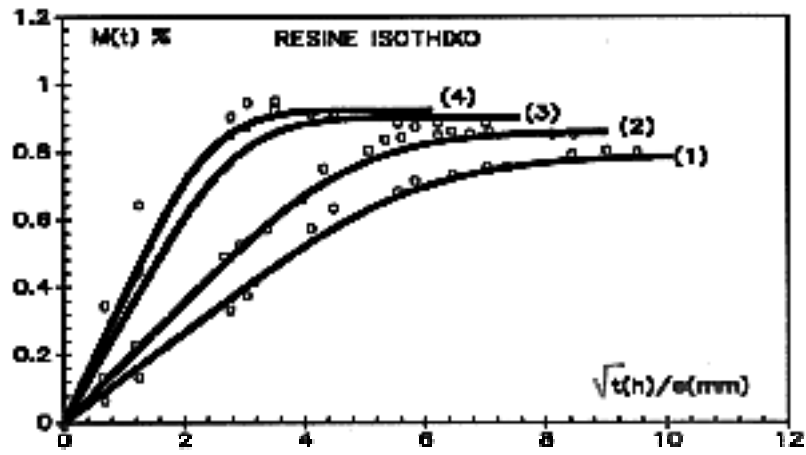


Figure 47 : Courbes d'absorption de la résine non renforcée ISOTHIXO, à diverses températures: (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.

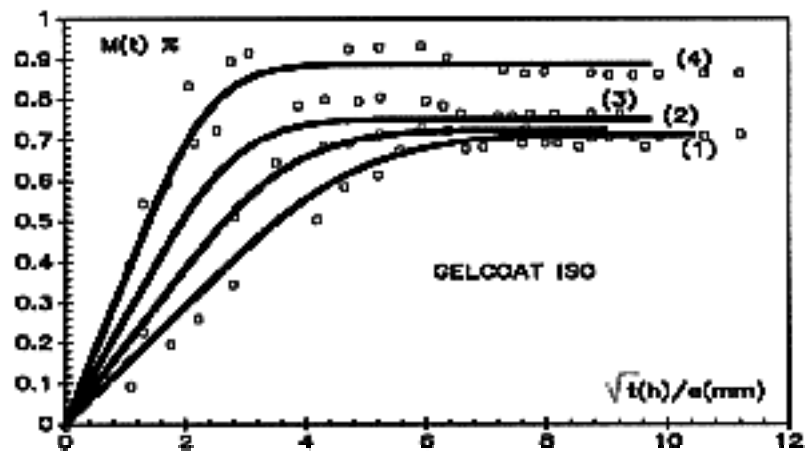


Figure 48 : Courbes d'absorption du gelcoat ISO, à diverses températures : (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.

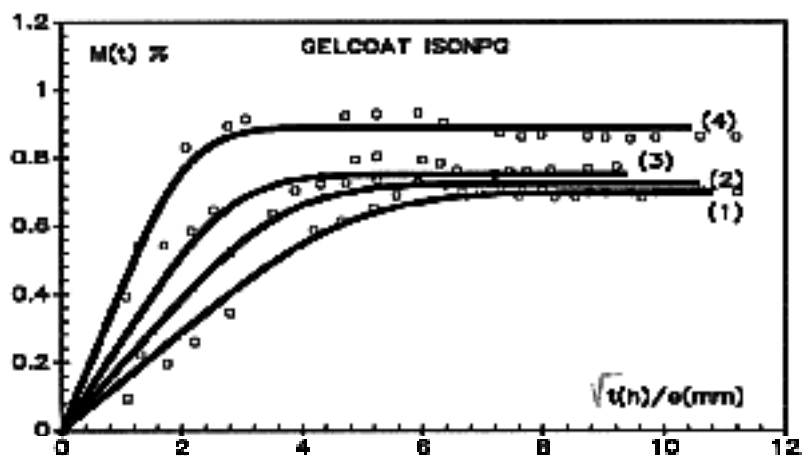


Figure 49 : Courbes d'absorption du gelcoat INPG non renforcé, à diverses températures: (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.

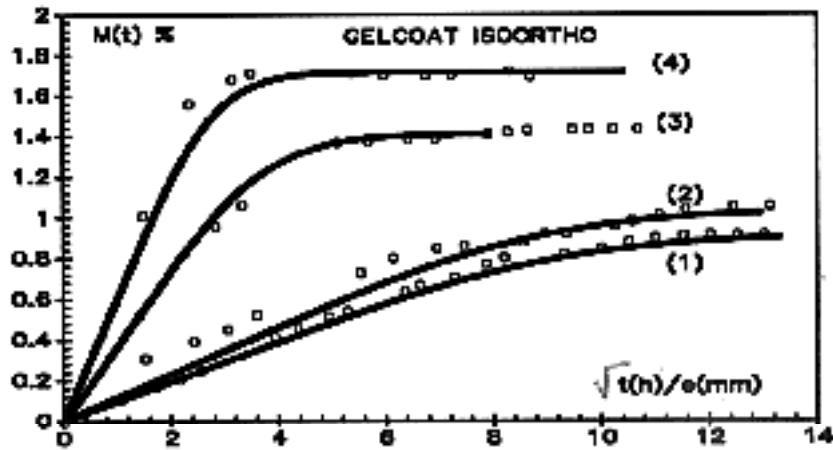


Figure 50 : Courbes d'absorption de la résine non renforcée ISO ORTHO, à diverses températures : (1):20°C, (2):40°C, (3):60°C, (4):80°C en eau distillée.

RESINE	ISO		ORTHO		ISOTHIX O	
	T°(C)	Ms (%)	D	Ms (%)	D	Ms (%)
20	0,69	4,48	1,02	1,68	0,79	5,50
40	0,77	9,68	1,40	3,36	0,85	8,28
60	0,78	25,12	1,56	11,57	0,90	2263,00
80	0,82	44,40	1,70	35,00	0,92	42,00

Gelcoat	ISO		ISO NPG		ISOORT HO	
	T°(C)	Ms (%)	D	Ms (%)	D	Ms (%)
20	0,71	8,13	0,71	8,32	0,92	2,20
40	0,72	13,88	0,72	13,95	1,04	2,42
60	0,75	23,90	0,75	23,82	1,38	6,90
80	0,88	32,90	0,89	42,75	1,70	24,20

Tableau 14 : Caractéristiques diffusionnelles des résines de structure et des gelcoats non renforcés ( Ms en %, D en  $\text{mm}^2/\text{h} (\times 10^3)$ ).  $\Delta\text{Ms}=3\%$ ,  $\Delta\text{D}=1-2\%$ .

### III.3.1.1.b- ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DIFFUSION

Le coefficient de diffusion varie avec la température suivant une loi d'Arrhénius, ce qui permet de calculer les énergies d'activation de diffusion. Ces énergies, dans le cas des résines de structure et des gelcoats sont données dans le Tableau 15.

Elles sont relativement faibles puisqu'elles sont de l'ordre de celles des interactions dipolaires et plus particulièrement de l'ordre de grandeur de celles des liaisons Hydrogène. La diffusion de l'eau dans les résines polyester est donc fortement liée aux interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires des chaînes polymères. Seules les résines et les gelcoats ORTHO voient une évolution de leur taux de saturation avec la température du milieu (à partir de 60°C), car ils ont une température de transition vitreuse peu élevée.

### III.3.1.1.c- COEFFICIENTS DE GONFLEMENT PAR ABSORPTION

L'expérience montre que l'absorption d'eau dans les dans les résines ou les gelcoats entraîne une variation du volume de l'échantillon (Chapitre I) telle que :

$$\Delta V = \alpha_{sw} \cdot (Ms) \cdot 4 \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (\text{Lois de Fick aux temps faibles})$$

o  $\alpha_{sw}$  est le coefficient de déformation par gonflement, qui peut ainsi être déterminé.

Les coefficients de déformation des résines et des gelcoats sont notés dans le Tableau 15.

Dans le cas des stratifié (sans gelcoat), le coefficient de déformation tient compte du taux volumique de fibres : ainsi, pour un taux volumique de fibres de 40%, le coefficient de gonflement d'un stratifié ISO est  $\alpha_{sw} = 0,330 \times 0,4 = 0,135$ , ( $\alpha_{sw} = 0,330$  pour la résine ISO). On observe ainsi des coefficients de gonflement par absorption différents entre les stratifiés et les gelcoats; les deux matériaux (gelcoat d'une part, stratifié d'autre part) vont donc se déformer différemment par absorption d'eau et créer des contraintes d'interface pouvant fragiliser ou cisailer cet interface. De la même manière, en considérant que la fibre n'absorbe pas d'eau et ne subit aucun gonflement ( $\alpha_{sw} = 0$ ), on constate une dilatation différentielle par absorption plus importante entre la résine ORTHO et les fibres en comparaison avec la résine ISO et les fibres : les sollicitations d'interphase sont par conséquent plus élevées dans le premier cas.

Néanmoins, il convient de rester prudent car la relation entre le taux d'eau absorbée et le gonflement différentiel n'est pas toujours évidente.

### III.3.1.2- MODELISATION DES PROFILS DE CONCENTRATION

Les résultats expérimentaux montrent que le cloquage du gelcoat s'initie lorsque ce dernier est saturé en eau, donc avant la saturation du matériau global (gelcoat+stratifié), contrairement au délaminage des plis qui se produit lorsque le matériau global est à saturation en eau; par conséquent il est intéressant d'étudier les profils de concentration et de contraintes dans un bimatériaux gelcoat-

stratifié en immersion unilatérale.

MATERIAU	E (Kcal/mol.)	$\alpha_{sw}$ (cm <sup>3</sup> /g)
Résine ORTHO	9,6	0,531
Résine ISO	8,8	0,330
Résine ISOTHIXO	8,9	0,268
Gelcoat ISO	8,2	0,263
Gelcoat ISONPG	8,4	0,329
Gelcoat ISOORTHO	8,8	0,410

Tableau 15 : Energie d'activation de la diffusion de l'eau (E en kcal/mol.) et coefficient de déformation ( $\alpha_{sw}$  en cm<sup>3</sup>/g) des résines et les gelcoats.

STRATIFIE	Ms	D <sub>t</sub>	D <sub>l</sub>
ORTHO	0,95	6,95	9,26
ISO	0,46	15,08	20,1
ISOTHIXO	0,55	13,6	18,11

Tableau 16 : Caractéristiques diffusionnelles des matériaux stratifiés non gelcoatés à T=60°C (D en mm<sup>2</sup>/h (x10<sup>3</sup>) et Ms en %).

MATERIAU	Ms (%)	D (mm <sup>2</sup> /h)
A	0,93	7,500E-03
B	0,94	7,450E-03
C	1,00	6,940E-03
D	0,49	1,565E-02
E	0,55	1,560E-02
F	0,55	1,348E-02
G	0,57	1,421E-02
H	0,57	1,490E-02
I	0,63	1,425E-02

Tableau 17 : Taux de saturation Ms (%) et coefficient de diffusion D (mm<sup>2</sup>/h) des stratifiés gelcoatés à 60°C en eau distillée.

### III.3.1.2.a- CARACTERISATION D'UN STRATIFIE GELCOATE

La connaissance du taux de saturation et de la diffusivité des résines et des gelcoats permet de déterminer celle d'un stratifié gelcoaté (Chapitre I, Equations 21 et 23), en utilisant les taux massique et volumique de renfort.

1) Les caractéristiques diffusionnelles des résines et des gelcoats ont été données dans le Tableau 14.

2) Les diffusivités transverses  $D_t$  et longitudinales  $D_l$  aux fibres, ainsi que les taux de saturation en eau sont donnés dans le Tableau 16 pour les stratifiés ISO, ORTHO et ISOTHIXO non revêtus de gelcoat, dans le cas d'une immersion à 60°C en eau distillée. La diffusivité de l'eau dans le stratifié est effectivement plus élevée dans le sens longitudinal aux fibres, (de 30 à 34% en moyenne) ce qui montre bien que l'eau s'insinue préférentiellement dans ce sens et par conséquent favorise la propagation de cloques ellipsoïdales dans le stratifié, parallèlement aux fibres.

On constate également, en comparant les valeurs des taux de saturation des gelcoats (Tableau 14) avec celles des stratifiés (Tableau 15) qu'une différence significative est observée : cette différence d'absorption d'eau occasionne des sollicitations en cisaillement de l'interface; elle est moins sensible dans le cas des stratifiés ISO. La même tendance est observée pour les diffusivités. Dans tous les cas, l'association d'un stratifié à base de résine de structure ORTHO avec un gelcoat ISO ou ISONPG, et l'association d'un stratifié à base de résine ISO avec un gelcoat ISOORTHO engendre des sollicitations d'interface stratifié-gelcoat importantes par absorption d'eau différentielle : il est indispensable d'utiliser un gelcoat et un stratifié ayant des taux de saturation similaires pour limiter ces phénomènes.

3) La connaissance des taux de saturation et des diffusivités des gelcoats et des stratifiés permet de déterminer la diffusivité  $D$  et le taux de saturation du matériau global en considérant l'ensemble comme une membrane composite (cf Chapitre I). Le Tableau 17 donne ainsi les valeurs des taux de saturation  $M_s$  et des coefficients de diffusion  $D$  des stratifiés gelcoatés à partir des résultats obtenus pour les gelcoats et des résines, pour une température d'immersion de 60°C en eau distillée. Ces résultats théoriques sont confirmés par les essais expérimentaux d'absorption des stratifiés gelcoatés en immersion totale. Par exemple, les taux d'absorption à saturation des matériaux D, E, et F sont du même ordre de grandeur (0,5%) et que les diffusivités sont également similaires ( $D=15,00 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ ), par conséquent plus faible que les résultats théoriques. La différence entre les résultats calculés ( $M_s$  plus élevé de 10%) et expérimentaux provient du fait que la diffusion radiale dans le plan de la plaque, suivant un axe perpendiculaire à l'axe  $O_x$  de la diffusion, a été négligée.

### III.3.1.2.b- PROFILS DE CONCENTRATION

La connaissance du profil de concentration  $c(x,t)$  dans un matériau bicouches (gelcoat+stratifié) permet d'évaluer les contraintes internes dues à un gonflement différentiel par absorption d'eau. Ces contraintes se développant à l'interface gelcoat-stratifié créent des zones de faiblesses et peuvent

initier le cloquage osmotique.

la concentration  $c(x,t)$  dans le matériau stratifié-gelcoat est calculé grâce à la détermination de la concentration à l'interface stratifié-gelcoat appelée  $c_i(t)$ ,  $c_i(t)$  variant avec le temps.

Le matériau (gelcoat+stratifié) d'épaisseur totale  $e=e_1+e_2$ , où  $e_1$  représente l'épaisseur du gelcoat,  $e_2$  l'épaisseur du stratifié, est remplacé par un matériau équivalent du point de vue diffusion au gelcoat d'épaisseur équivalente  $e_q$ :

$$e_q = e_1 + (D_1/D_2)^{1/2} \cdot e_2.$$

où  $D_1$  est la diffusivité de l'eau dans le gelcoat et  $D_2$  est la diffusivité de l'eau dans le stratifié.

Le calcul est effectué en trois étapes :

1- Après avoir "transformé" le matériau à deux couches par un matériau équivalent du point de vue diffusion à un matériau unique, la détermination de la concentration  $c_i(t)$  à l'interface est réalisée par la méthode numérique des différences finies.

2- Connaissant la concentration  $c_i(t)$  à l'interface, le calcul des concentrations  $c(x,t)$  dans chaque composant (le gelcoat d'une part, et le stratifié d'autre part) est effectué.

3- Les deux profils sont alors assemblés pour déterminer celui du matériau bicouche (stratifié gelcoaté).

La Figure 51 représente le profil de concentration en eau d'un matériau A (stratifié ORTHO-gelcoat ISONPG) comportant une épaisseur de gelcoat de 1/10 de l'épaisseur totale (c'est à dire 0,3 mm) et dans le cas d'une immersion unifaciale à 60°C; le calcul est réalisé pour des temps croissants variant de  $t=0$  à  $t=500$  heures de manière parabolique  $t(k)=5.k^2+5$  ( $k$  est un nombre entier positif). La Figure 52 représente le profil de concentration en eau d'un matériau D (stratifié ISO-gelcoat ISONPG), dans les mêmes conditions que précédemment.

Ces figures montrent que le gelcoat pour  $0 < x < 0,1$ , est saturé en eau, lorsque le cloquage apparaît (temps  $t < 300$  heures), contrairement au stratifié où  $0,1 < x < 1$ . Le cloquage du gelcoat s'initie en effet à  $t=100$  heures pour le matériau A, lorsque le taux de saturation en eau à l'interface atteint  $M_s=0.1 - 0.3\%$ . L'attaque hydrolytique de la résine sur le stratifié débute donc dès que la concentration en eau n'est plus nulle à l'interface gelcoat-stratifié et dès qu'elle atteint une certaine valeur. Par contre, dans le cas d'un stratifié gelcoaté à base de résine ISO, le cloquage s'initie lorsque le stratifié est à saturation du point de vue diffusionnel.

Il y a donc un réelle différence de comportement puisque la résine de structure ORTHO est attaquée dès que l'eau atteint l'interface gelcoat-stratifié.

### III.3.1.2.c- CONTRAINTES DE GONFLEMENT DIFFERENTIEL

Des contraintes dues au gonflement différentiel entre le gelcoat et le stratifié sont générées à l'interface. Ces contraintes sont à la fois normales au plan du stratifié, et sollicitent également l'interface en cisaillement. Compte tenu du caractère isotrope du gelcoat, elles sont aisément évaluées dans ce dernier, et plus difficilement dans le stratifié du fait de son caractère orthotrope.

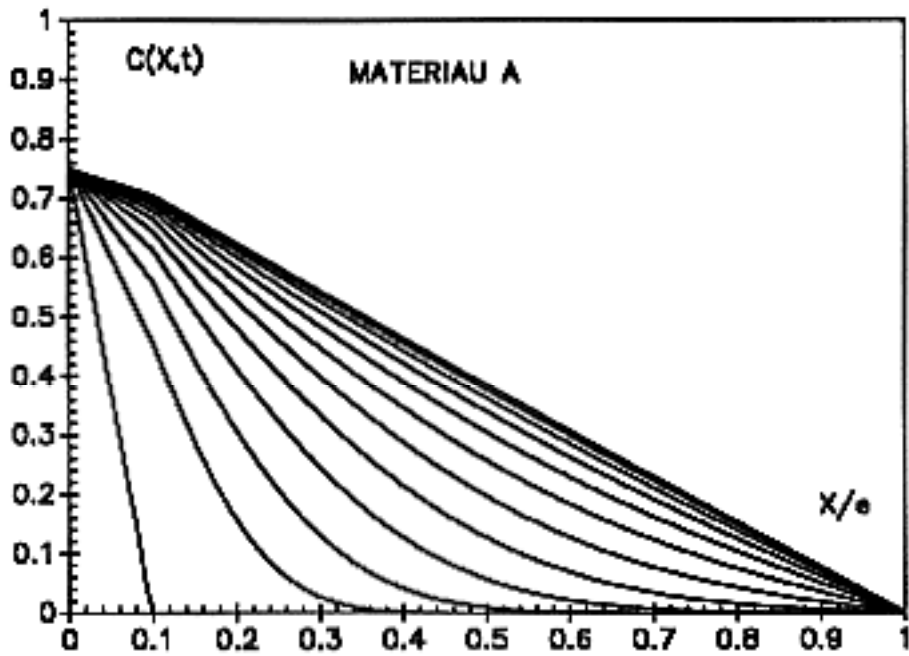


Figure 51 : Profil de concentration d'eau dans un matériau A (résine ORTHO-gelcoat ISONPG) pour des temps d'immersion unificiale (eau distillée à 60°C) croissant de 0 à 500 heures.

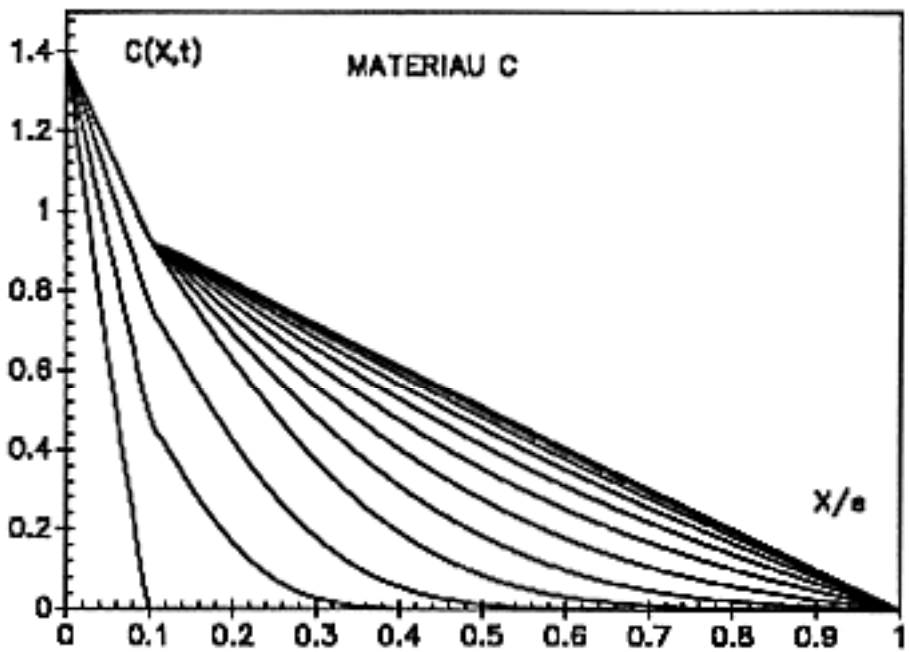


Figure 52 : Profil de concentration dans un matériau D (résine ISO-gelcoat ISONPG) pour des temps d'immersion unificiale (eau distillée à 60°C) croissant de 0 à 500 heures.

Les Figures 53a et 53b représentent ainsi la variation de la contrainte de gonflement différentiel  $\sigma_{sw}(x_i,t)$  au cours du temps à l'interface gelcoat-stratifié de matériaux à résine de structure ORTHO (A, B, et C) et de matériaux à résine de structure ISO (D, E et F). L'allure générale des courbes montre que les contraintes sont maximales à l'état transitoire puis évoluent vers un plateau quasi constant lorsque l'état stationnaire est atteint dans le gelcoat.

La valeur de ces contraintes reste difficilement accessible expérimentalement. Néanmoins leur variation suivant la nature du matériau est en accord avec les résultats précédents (coefficient de gonflement, taux de saturation) puisqu'elles restent élevées pour des matériaux à base de résine ORTHO (A,B,C), et sont plus faibles pour des matériaux ISO (D,E,F). De plus, si les gelcoats ISO et ISONPG semblent se comporter de manière identique, une nette différence de comportement apparaît pour le gelcoat ISOORTHO, dans lequel les contraintes restent élevées. Globalement, ces contraintes sont de l'ordre de 10-15 Mpa et diminuent rapidement jusqu'à 0-5 Mpa, elles sont donc faibles comparées aux contraintes à rupture de la résine ou du gelcoat mais celles de l'interface entre le gelcoat et le stratifié ne sont pas connues (cisaillement). De plus, La présence de porosités, de fibres ou d'additifs comme  $TiO_2$ , peut aussi agir comme site de concentration de contrainte pour entraîner un délaminage des plis de renfort. D'autre part, le chargement combiné hygrothermique du matériau peut favoriser la création de fissures : dans la suite (III-5), il est effectivement constaté que les contraintes à rupture des matériaux sont fortement diminuées après un vieillissement accéléré.

### III.3.1.3- BILAN DE L'ETUDE DE LA DIFFUSION

La détermination des caractéristiques diffusionnelles des résines et gelcoats non renforcés (à partir d'essais simples d'immersion totale) permet de modéliser correctement les processus de diffusion dans les stratifiés, et dans le bimatériaux que constitue l'association gelcoat-stratifié. Les résines et les gelcoats ORTHO ont un taux de saturation beaucoup plus élevé que les résines ISO et ISONPG, et surtout des diffusivités plus faibles : par conséquent ces matériaux atteignent un état stationnaire "diffusionnel" après un temps plus long et restent soumis à des effets de gonflement différentiel pendant une période de temps plus élevée. Le lien avec les cinétiques d'hydrolyse reste à faire (32). Un critère de tenue à l'eau des polyesters est alors donné par un coefficient de diffusion élevé et un taux de saturation faible. Les contraintes de gonflement différentiel sont ensuite estimées par la connaissance des profils de concentration; elles restent à un niveau raisonnable: seule une accumulation d'effets négatifs (nature chimique de la résine de structure et du gelcoat, présence de porosités, chargement hygrothermique) peut provoquer le cisaillement du gelcoat, de la résine et des divers interfaces, créant des sites osmotiques. L'association d'un gelcoat ISOORTHO avec un stratifié à résine de structure ORTHO (A,B,C) est très pénalisante pour le matériau. On observe que la détermination des coefficients de gonflement hygroscopique des deux matériaux "collés" est indispensable, puisqu'elle met en évidence le gonflement différentiel du gelcoat par rapport au stratifié et celui de la résine par rapport à la fibre, et qualifie donc la fragilité des interfaces. Ces derniers sont en effet des zones de faiblesse puisque l'analyse a montré que l'osmose s'initie à cet endroit.



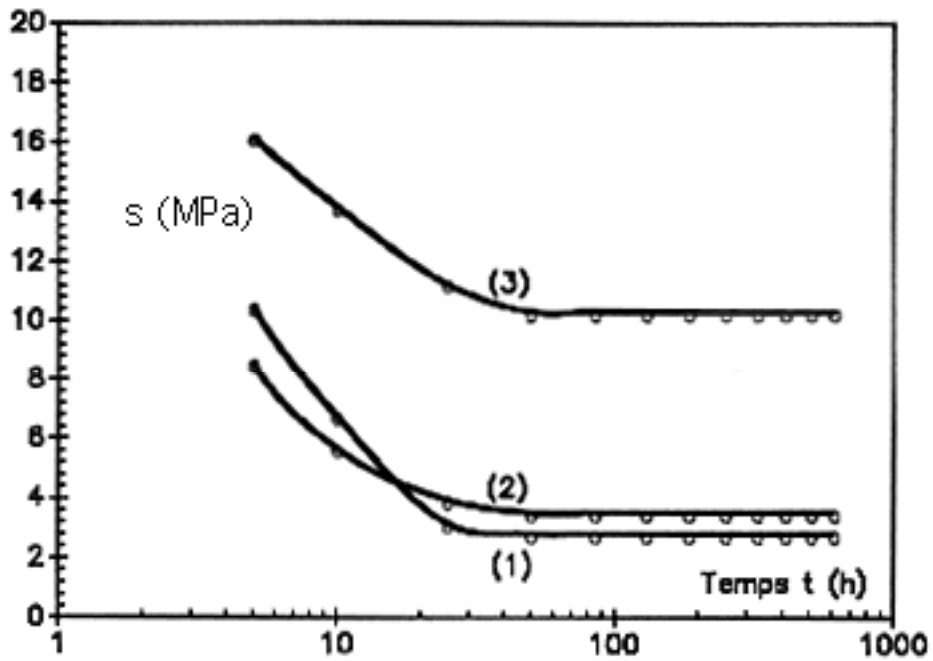


Figure 53a : Variation des contraintes de gonflement différentiel à l'interface gelcoat-stratifié au cours du temps pour divers matériaux. (1):A, (2):B, (3):C.

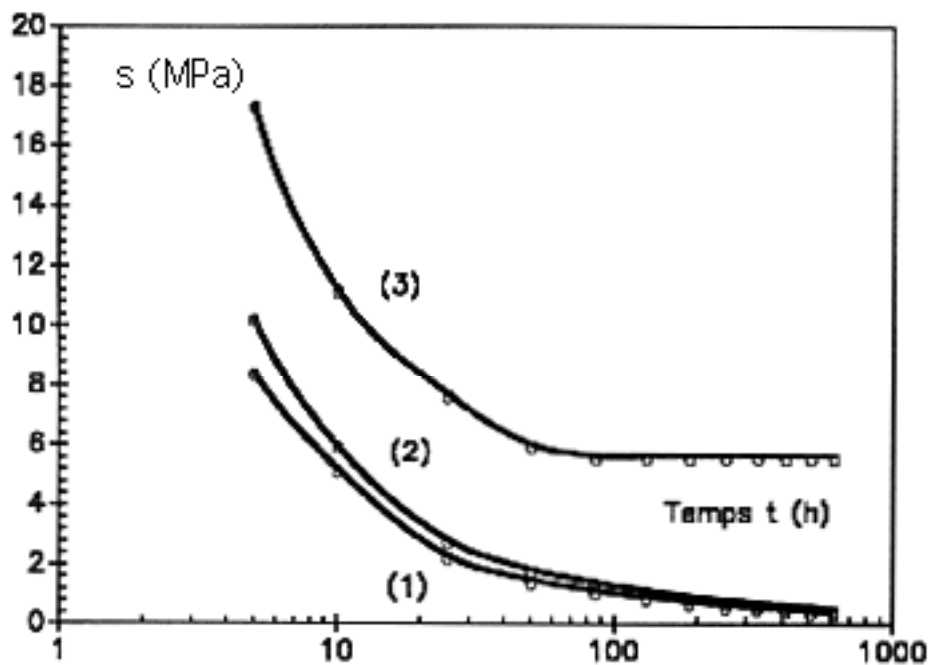


Figure 53b : Variation des contraintes de gonflement différentiel à l'interface gelcoat-stratifié au cours du temps pour divers matériaux. (1):D, (2):E, (3):F.

### III.3.2.- ETUDE DE LA CINETIQUE DE PROPAGATION DES DEFAUTS

Ce paragraphe traite du caractère accélérateur des tests réalisés à diverses températures et celui des essais effectués en eau distillée (par comparaison avec ceux en eau de mer), sur l'apparition de l'endommagement osmotique. Des lois d'apparition et de propagation des défauts sont donc proposées en considérant que l'initiation de l'endommagement dans les polyesters est activée thermiquement.

#### III.3.2.1- ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCELERE DANS DIVERS MILIEUX

Les résultats des essais réalisés en eau distillée et en eau de mer à 60°C montrent que les défauts d'origine osmotique apparaissent à des temps plus faibles en eau pure. Un facteur d'accélération des processus de dégradations est alors défini :

-par la comparaison des temps nécessaires pour atteindre 90% de la saturation en eau, pour tous les matériaux testés, ce qui permet d'évaluer une accélération de la diffusion égale à 2.

-par le relevé des temps d'apparition du cloquage à l'interface stratifié-gelcoat, conduisant à une accélération de l'endommagement osmotique égale à trois.

On considère ainsi qu'un facteur moyen de 2 à 3 est obtenu entre des essais réalisés en eau distillée et ceux en eau de mer à la température de 60°C. L'accélération des processus de diffusion et d'osmose en eau distillée est liée au gradient de concentration en solutés, qui est plus élevé que dans le cas d'une immersion en eau de mer (solution à 35g/l).

#### III.3.2.2- ACTIVATION THERMIQUE DU PHENOMENE DE L'OSMOSE

La cinétique d'apparition des cloques d'origine osmotique et du délaminage est thermiquement activé comme l'ont montré les résultats des essais réalisés de 40°C à 80°C. Les cloques apparaissent et se propagent uniformément pour un matériau donné. Une loi exponentielle de type Arrhénius est employée pour prévoir le temps d'apparition des cloques:

$$\text{-45- } t_b(h) = K_0 \cdot \exp(-E_b/RT)$$

où  $t_b$  représente le temps d'apparition du cloquage du gelcoat en heures, et où  $K_0$  et  $E_b$  sont des constantes pour un matériau donné,  $E_b$  étant interprétée comme une énergie d'activation du cloquage en Kcal/mol; R est la constante des gaz parfaits et T la température en K. Des lois similaires ont été proposées (6,7) pour estimer les temps d'apparition de l'hydrolyse des résines polyester. Les valeurs des constantes  $E_b$  sont données à titre indicatif (cas du cloquage du gelcoat)

dans le Tableau 18. Ces énergies sont de l'ordre de celles des interactions faibles. Ces énergies sont beaucoup plus faibles (de moitié) pour les matériaux à base de résine de structure ORTHO : ces matériaux sont plus sensibles au cloquage.

MATERIAU	E <sub>b</sub> (Cal/mol)
A	1900
B	2000
C	1800
D	4400
E	4000
F	3900

Tableau 18 : Valeurs des énergies E<sub>b</sub> en Cal/mol pour divers matériaux (cloquage du gelcoat).

MATERIAU	K <sub>1</sub> (h.mm-n)	n
A	1,69.10 <sup>-11</sup>	1,25
B	4,01.10 <sup>-11</sup>	1,3
C	2,59.10 <sup>-11</sup>	1,4
D	6,16.10 <sup>-6</sup>	1,9
E	7,34.10 <sup>-6</sup>	1,88
F	1,61.10 <sup>-6</sup>	1,8

Tableau 19 : Valeurs des constantes K<sub>1</sub> et n pour divers matériaux (cloquage du gelcoat).

### III.3.2.3- INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU REVETEMENT

La loi précédente peut être complétée en prenant en compte l'épaisseur x de la membrane osmotique : dans le cas du cloquage du gelcoat, seule l'épaisseur de ce dernier est à prendre en compte; pour un délaminage par osmose, il est nécessaire de considérer l'épaisseur du gelcoat et celle du premier pli du stratifié. Les résultats montrent qu'à une température donnée, le temps d'apparition du cloquage varie suivant une loi de type polynômiale avec l'épaisseur, conduisant à la loi générale suivante :

$$-46- \quad t_b(h) = K_1 \cdot x^n \cdot \exp(-E_b/RT)$$

où  $K_1$  est une constante pour un matériau donné,  $x$  l'épaisseur de la membrane osmotique, et  $n$  une constante positive dépendant du matériau. Les essais de délaminage par osmose nécessitant des temps de vieillissement élevés, cette loi a été vérifiée uniquement dans le cas du cloquage de gelcoat, l'épaisseur  $x$  du gelcoat variant de  $x=0,3$  mm à  $x=1$  mm. Dans ce cas, les valeurs des constantes  $K_1$  et  $n$  sont données dans le Tableau 19. Les matériaux à base de résine de structure ISO et ORTHO ont un exposant  $n$  bien distinct puisque  $n(\text{ISO})=1.9$  et  $n(\text{ORTHO})=1.3$  en moyenne; le gelcoat n'a pas d'influence sur ces valeurs (l'incertitude sur  $n$  est  $\Delta n=0,1$ ) : seule la nature de la résine de structure semble importante dans le processus de cinétique de cloquage. On constate qu'à une température donnée, le temps d'apparition du cloquage varie suivant une loi quasi-parabolique avec l'épaisseur  $x$  puisque  $t=A.x^n$  d'après l'équation -46-. Ce résultat est en accord avec les lois de Fick qui montrent que le temps  $t$ , requis pour qu'un point situé à une distance  $x$  de la surface atteigne une concentration d'eau donnée, varie avec le carré de la distance, soit :  $t=B.x^2$  (14,15,16).  $K_1$  a alors la dimension de l'inverse de la diffusivité ( $\text{h.mm}^{-2}$ ). Cette observation laisse à penser que le cloquage du gelcoat s'initie lorsque la concentration en eau à l'interface atteint une limite (saturation en eau?) ce qui a déjà été suggéré au paragraphe III.1-, et que le matériau ORTHO ( $n<2$ ) n'a pas un comportement parfaitement Fickien comme le stratifié ISO ( $n=1,9$ ) (97). Le même type de relation que l'équation -46- a été déterminée (98) pour prévoir l'hydrolyse des résines polyester. Les Figures 54 et 55 représentent la variation du temps d'apparition du cloquage en fonction de l'épaisseur du gelcoat, et à diverses températures en eau distillée pour les matériaux C et E.

### III.3.2.4- PROPAGATION DES DEFAUTS

Les essais montrent qu'après un temps élevés d'immersion en eau distillée à 60°C, la propagation des cloques l'interface stratifié-gelcoat est stoppée (temps supérieurs à 3000 heures), ainsi que celle des cloques ellipsoïdales (temps supérieurs à 5000 heures). Le défaut osmotique atteint alors une dimension maximale moyenne caractérisée par la flèche maximale au centre  $w_{of}$  et son rayon maximal  $a_f$  dans le cas d'une cloque circulaire (Figure 58). Les résultats montrent dans le cas du cloquage du gelcoat, que cette dimension finale est liée à l'épaisseur  $x$  du gelcoat.

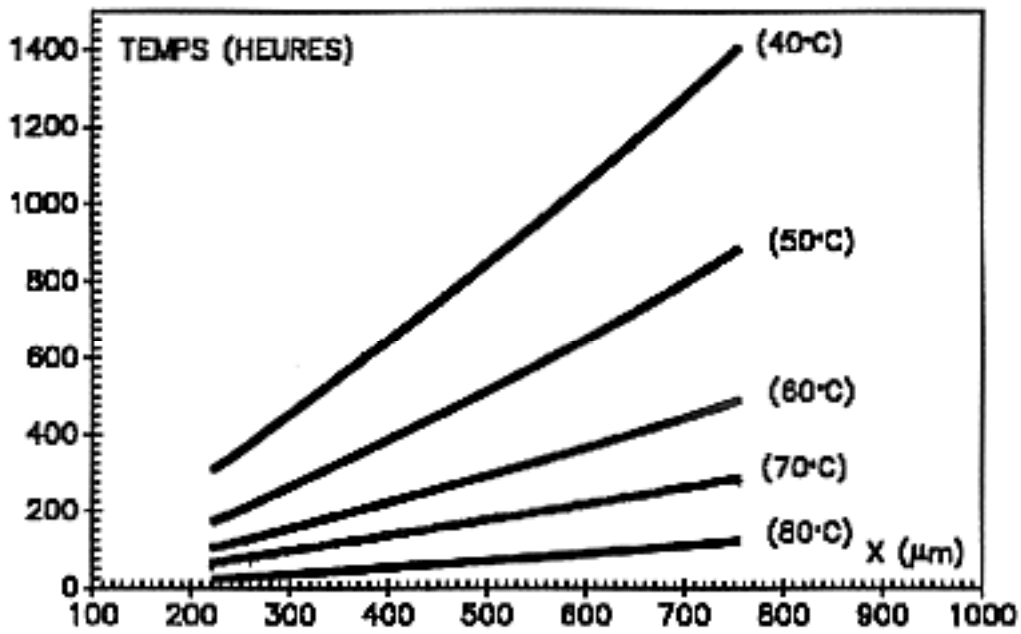


Figure 54 : Temps d'apparition du cloquage  $t_b$  (h) en fonction de l'épaisseur  $e$  (mm) du gelcoat et à diverses températures en eau distillée : (1):80°, (2):70°, (3):60°, (4):50°, (5):40°. Matériau C.

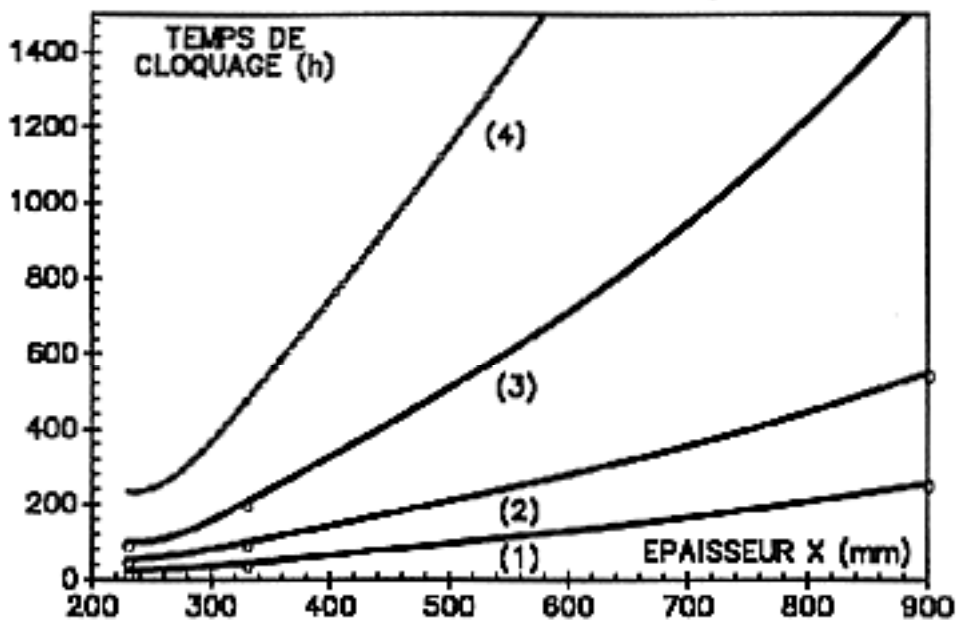


Figure 55 : Temps d'apparition du cloquage  $t_b$  (h) en fonction de l'épaisseur  $e$  (mm) du gelcoat et à diverses températures en eau distillée : (1):80°, (2):70°, (3):60°, (4):50°, (5):40°. Matériau E.

Le diamètre moyen du défaut à l'équilibre augmente en effet sensiblement avec l'épaisseur comme le montre la Figure 56. Une bonne corrélation entre le rayon moyen normalisé de la cloque (pour un matériau donné)  $a(t)/a_f$  et le temps  $t$  est déterminée :

$$\text{-47- } a(t)/a_f = 1 - \exp(-K_2 \cdot (t - t_b)^2)$$

où  $K_2$  est constante pour un matériau donné,  $t$  temps de vieillissement en heures,  $t_b$  temps d'apparition du cloquage en heures. La Figure 57 représente cette variation du rayon normalisé  $a(t)/a_f$  avec le temps pour diverses épaisseurs de gelcoat et pour une immersion à la température de 60°C.

La vitesse radiale maximale de propagation des défauts  $v$  en  $\mu\text{m/h}$  est déterminée au point d'inflexion de la courbe  $a(t)/a_f$ , et elle varie de 10  $\mu\text{m/h}$  (80°C) à 0.5  $\mu\text{m/h}$  à 40°C en eau distillée. Ces vitesses radiales sont identiques à celles trouvées dans la littérature (99) pour des fissures discales se propageant dans des résines polyesters non renforcées immergées à  $T=60^\circ\text{C}$ .

Pour une cloque ellipsoïdale, les dimensions finales sont caractérisées par la déformation  $w_{of}$  au centre la cloque, et  $a_f$ ,  $b_f$  rayons moyens respectivement dans le sens des fibres et perpendiculairement à ces dernières. On considèrera que pour une telle cloque, la variation des rayons  $a(t)$  et  $b(t)$  s'expriment de la même manière que l'expression -47-.

### III.3.2.5- BILAN DE L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES DEFAUTS

L'influence du milieu, de la température et celle de l'épaisseur du gelcoat sur l'apparition des défauts a pu être analysée, ce qui permet d'extrapoler les résultats pour des conditions de vieillissement naturel. Le cloquage est ainsi favorisé en eau douce (fluviale), en eaux plus chaudes (eaux tropicales), et une épaisseur importante du revêtement retarde l'apparition du phénomène.

-Pour une température moyenne de 15°C (comme celle de Océan Nord Atlantique), le phénomène de cloquage osmotique peut se produire en moins d'un an en eau distillée, dans le cas le plus défavorable d'un matériau à résine ORTHO et dont le gelcoat (ISO ou ISOORTHO) possède une faible épaisseur  $x=0,3$  mm. En comparaison, les matériaux à résine ISO ne subiraient le phénomène qu'au bout de 6 ans. Les vitesses de délaminage sont alors de l'ordre de  $v=0.02$   $\mu\text{m/h}$  pour un matériau à résine de structure ORTHO, entraînant des cloques de 2 cm de diamètre après 4 ans d'immersion. Pour les matériaux à résine ISO, ces vitesses sont de l'ordre de  $v=0.005$   $\mu\text{m/h}$ , conduisant à des cloques de 0.1 cm de diamètre après 15 ans d'immersion.

-Si l'épaisseur du gelcoat augmente de 0.2 mm à 1.2 mm (épaisseur non uniforme sur une coque de bateau par exemple), le diamètre moyen final d'une cloque se développant sur un matériau C augmente de 5 mm à 20 mm, et la surface délaminée à traiter est multipliée par 16.

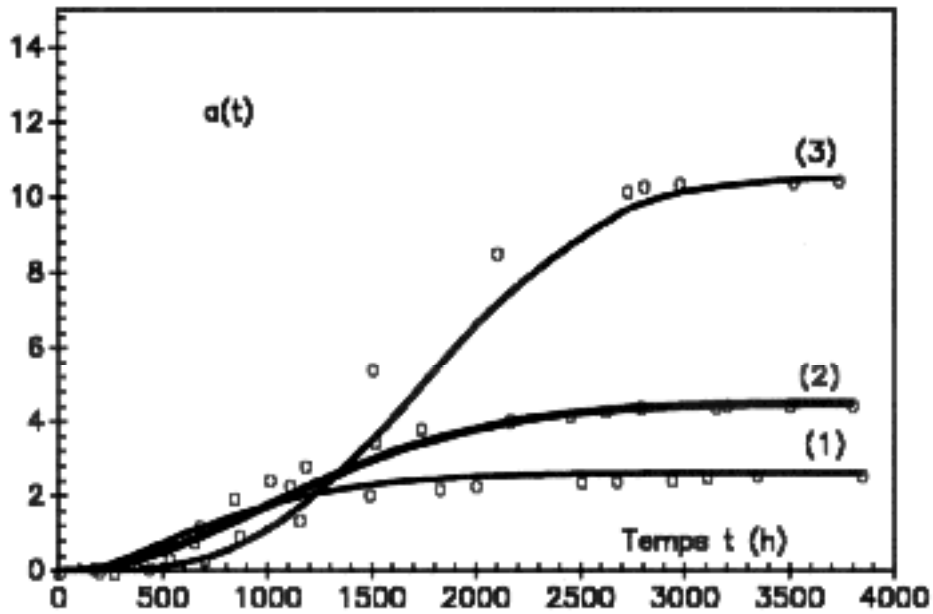


Figure 56 : Evolution du rayon moyen  $a(t)$  en mm ( $t$  en heures) des cloques du gelcoat d'un matériau A ( $60^\circ$  eau distillée) pour diverses épaisseurs  $e$  (mm) du gelcoat :(1):0,25 mm, (2):0,32 mm, (3):0,9 mm.

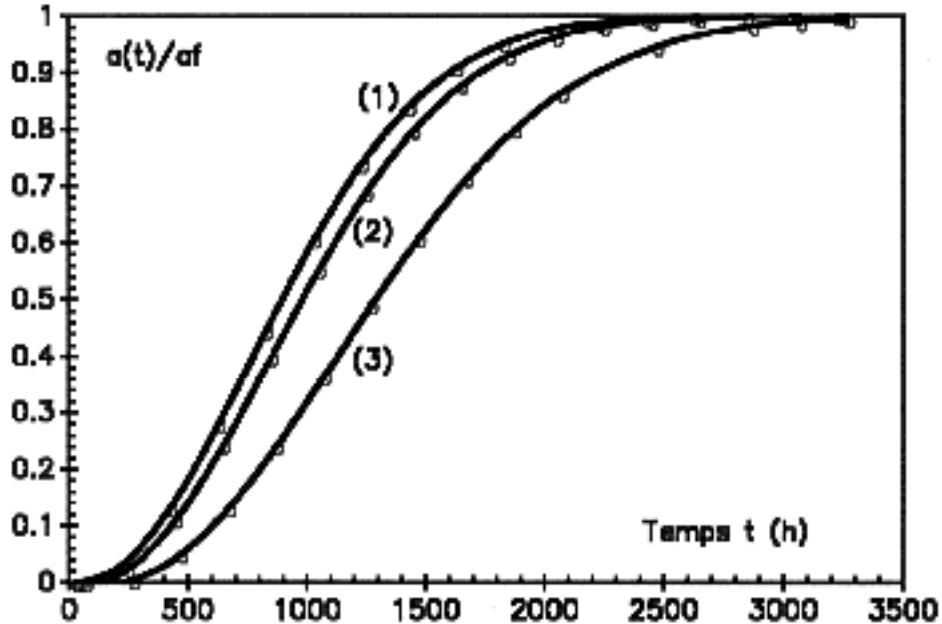


Figure 57 : Evolution de  $a(t)/a_f=f(t$  heures), rayon normalisé, pour des cloques sur un matériau A ( $60^\circ$  eau distillée), pour diverses épaisseurs du gelcoat :(1):0,25 mm, (2):0,32 mm, (3):0,9 mm.

-En fait l'eau distillée est plus agressive que l'eau de mer (facteur d'accélération de 2 à 3); de plus une coque de bateau n'est pas immergée en permanence. Ainsi, sur une période de 20 années, la probabilité qu'une coque de bateau subisse une dégradation par osmose reste élevée si une résine et un gelcoat ORTHO sont employés, mais demeure faible pour des résines et des gelcoats ISO, sauf dans les zones où l'épaisseur du gelcoat est faible.

-Le développement des cloques entre deux plis de renfort du stratifié se produit à des temps supérieurs à 3000-4000 heures pour un stratifié ORTHO, et 5000-6000 heures pour un stratifié ISO en eau distillée à la température de 60°C. L'extrapolation à température ambiante et pour une exposition à l'eau de mer, montre que le délaminage peut alors intervenir au bout de 10-20 ans d'immersion pour un matériau à résine ORTHO, et au bout 25-35 ans pour un matériau à résine ISO. En effet, les tests effectués en laboratoire, en eau distillée et à la température de 60°C, accélèrent les processus de dégradation osmotique d'un facteur de 20 à 30.

-La prédiction des dimensions finales des cloques, liées à l'épaisseur de la membrane pourra être réalisée grâce à l'élaboration d'un modèle mécanique exposé dans le paragraphe suivant.



### III.4- MODELISATION MECANIQUE DES DEFAUTS D'ORIGINE OSMOTIQUE

Ce paragraphe présente dans un premier temps un modèle mécanique issu de la Théorie des Plaques, adapté pour modéliser les cloques circulaires du gelcoat isotrope. Le modèle est ensuite validé par les résultats expérimentaux et permet de connaître l'évolution de la pression interne d'une cloque au cours du vieillissement et ainsi de comprendre le comportement de la membrane polymère sous pression osmotique. Dans un deuxième temps, une modélisation des défauts elliptiques se propageant entre deux plis de renfort orthotropes est proposée et discutée.

#### III.4.1- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES DU GELCOAT

Les bases théoriques du comportement de plaques sous charges sont rappelées, avant de traiter la représentation des cloques circulaires du gelcoat par un modèle convenable.

##### III.4.1.1- RAPPELS SUR LA THEORIE DES PLAQUES

###### III.4.1.1.a- HYPOTHESES D'APPLICATION

Le cas général des plaques métalliques isotropes sous diverses charges (pression hydrostatique, pression en un point) a été largement étudié (100), en considérant de faibles ou de larges déformations comparées à l'épaisseur. Cependant comme aucun travail n'a été réalisé dans le but de modéliser le cloquage de membranes polymères, il apparaît judicieux d'utiliser et d'ajuster les résultats de la Théorie des Plaques pour modéliser les cloques d'origine osmotique du gelcoat. La cloque circulaire du gelcoat est alors assimilée à une membrane mince encadrée imparfaitement sur son pourtour, et sous charge uniformément répartie sur sa surface interne, comme le représente la Figure 58.

L'intérêt du modèle est que la flèche maximale au centre  $w_0$ , le rayon  $a$  et l'épaisseur  $e$  de la cloque sont suffisants pour estimer la pression interne et les contraintes résultantes. Le cas particulier des plaques sous pression répartie a été étudié avec les hypothèses suivantes (100):

- la plaque est isotrope et circulaire (centre O, rayon  $a$ )
- l'épaisseur  $e$  est supposée constante au cours du temps et la surface sous pression n'est pas sujette à l'hydrolyse
- la membrane est chargée uniformément (pression  $p$ ) de telle manière que la flèche  $w(r)$  est identique pour les points situés à une distance  $r$  du centre O (moment de flexion symétrique appliqué sur le pourtour)
- la déformée de la cloque peut être étudiée uniquement sur son diamètre du fait de la symétrie.

Dans le cas particulier de cloques polymères, on suppose de plus que :

- le rapport flèche maximale/épaisseur ( $w_0/e$ ) est inférieur à 10
- l'encastrement n'est pas parfait car la cloque croît radialement par fissuration

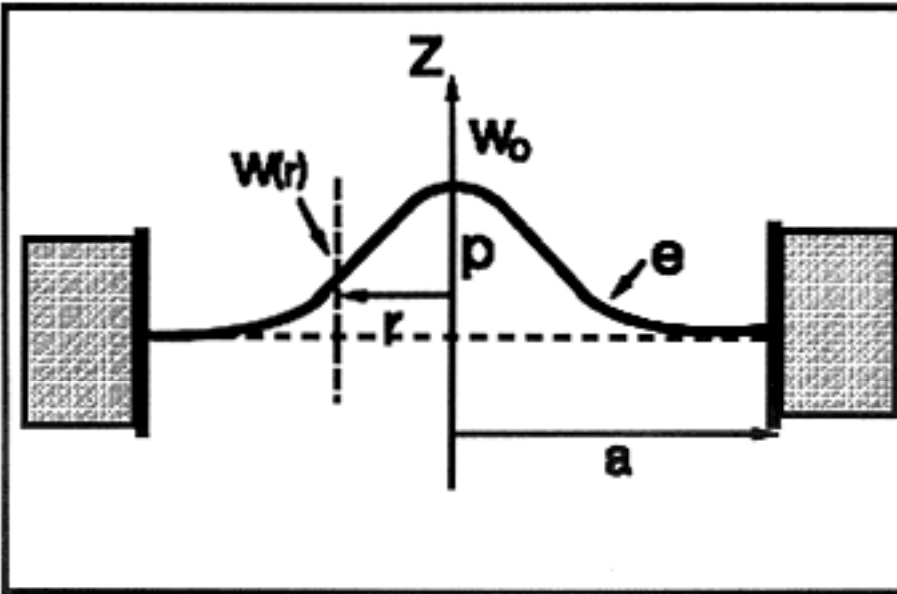


Figure 58 : Modélisation

mécanique d'une cloque

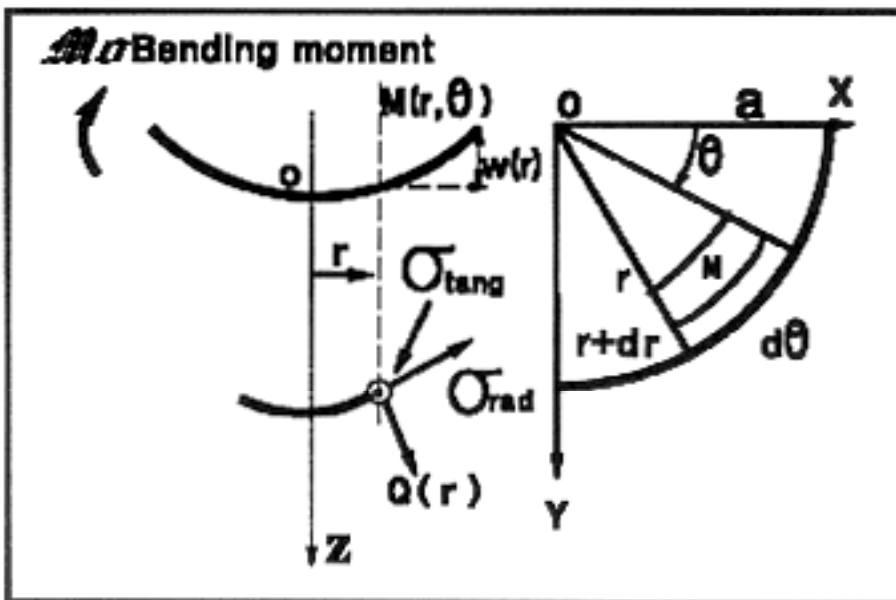


Figure 59 : Représentation du

moment agissant sur la plaque, des contraintes et de la déformation en un point M

-les contraintes résiduelles dues à la polymérisation sont supposées nulles.

La solution générale donnant la flèche  $w(r)$  dans le cas d'une plaque circulaire chargée uniformément est alors (100, 107, 108):

$$\text{-48- } w(r) = p \cdot r^4 / (64 \cdot D) + C_1 \cdot r^2 / 4 + C_2 \cdot \text{Log}(r/a) + C_3$$

Dans cette équation,  $w(r)$  est la flèche en un point M le long de l'axe Oz,  $r$  la distance OM,  $a$  le rayon,  $p$  la pression,  $C_1$   $C_2$   $C_3$  des constantes d'intégration déterminées par les conditions aux limites, et  $D$  la rigidité en flexion, caractéristique d'une plaque et fonction de  $E$ ,  $\nu$  et de l'épaisseur  $e$  :

$$\text{-49- } D = (1/12) \cdot E \cdot e^3 / (1 - \nu^2)$$

La Figure 59 représente la flèche  $w(r)$  du plan milieu de la plaque le long de l'axe Oz, l'effort tranchant  $Q(r)$  et les contraintes radiale  $\sigma_{\text{rad}}$  et tangentielle  $\sigma_{\text{tang}}$  agissant au point M.  $M_0$  est le moment de flexion agissant sur le pourtour de la plaque circulaire.

#### III.4.1.1.b- SOLUTION DANS LE CAS DES FAIBLES DEFORMATIONS

Le cas des faibles déformations revient à considérer  $w_0/e < 1$ . La détermination des constantes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  est effectuée en considérant le bord de la plaque encasté, d'où  $dw(r)/dr = 0$  en  $r = a$  (bord) et en  $r = 0$  (au centre); de plus, les déformations aux bords  $w(a)$  et  $w(-a)$  sont nulles, d'où :

$$\text{-50- } C_1 = -p \cdot a^2 / 8 \quad C_2 = 0, \quad C_3 = p \cdot a^4 / 64 \cdot D$$

L'équation de la déformée de la plaque sous pression s'écrit alors en coordonnées polaires :

$$\text{-51- } w(r) = w_0 \cdot (1 - r^2/a^2)^2$$

où  $w_0$  est la flèche maximale au centre de la cloque et  $w_0 = p \cdot a^4 / 64D$ . La pression interne s'écrit alors :

$$\text{-52- } p = 64(w_0/a^4) \cdot D$$

$p$  ne dépend que de la géométrie de la cloque ( $w_0, a, e$ ) et des caractéristiques mécaniques du gelcoat ( $E, \nu$ ) : la pression est ainsi aisément déterminée par le relevé des dimensions de la cloque. L'allure de la déformée normalisée  $w(r)/w_0 = (1 - r^2/a^2)^2$  entre  $r = 0$  et  $r = +a$  est celle d'une quadrique symétrique par rapport à l'axe Oz. La déformée expérimentale des cloques sera comparée à cette courbe maîtresse (107, 108).

### III.4.1.1.c- SOLUTION DANS LE CAS DES GRANDES DEFORMATIONS

L'intérêt du cas précédent (déformations faibles) est d'avoir une solution analytique facilement exploitable pour le calcul de  $p$  dans une cloque; mais ce cas peut néanmoins s'avérer insuffisant lorsque les cloques ont une déformation grande comparée à l'épaisseur du gelcoat. Pour des déformations importantes, c'est-à-dire pour  $w_0/e \gg 1$ , seules des solutions numériques sont disponibles (101,102); dans cette configuration, les contraintes de membrane (ou de diaphragme) agissant dans le plan milieu de la cloque doivent être prises en considération, car la déformation de ce plan ne peut plus être négligée.

En supposant que la déformée s'exprime de la même manière que précédemment, la pression peut être donnée comme un polynôme de degré 3 en fonction de  $w_0/e$  :

$$\text{-53- } p = (E/B).(e/a)^4 .[(w_0/e) + A.(w_0/e)^3]$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes:  $B=3/16 (1-\nu^2)$  et  $A$  est fonction des conditions d'encastrement.  $A$  est un terme prenant en compte la déformation du plan de la plaque. L'équation **-53-** peut être réécrite de la manière suivante :

$$\text{-54- } w_0 = (1/64).p.a^4/(D.(1+A.w_0^2/e^2))$$

Pour  $p$ ,  $a$ , et  $e$  constants,  $w_0$  est plus faible que la flèche obtenue dans le cas où le terme  $A.(w_0/e)^2$  est négligé (faibles déformations).

-Certains auteurs (101,102) proposent pour des conditions d'encastrement parfait (cas idéal):

$$A = 1/360 (1+\nu).(173-73\nu)$$

Pour  $\nu=0,3$ , (valeur moyenne pour les polyesters),  $A=0,545$ .

-Par des calculs de vibrations de membranes (103),  $A$  est donné pour  $\nu=0.3$  et pour le cas d'un encastrement imparfait ou élastique,  $A=0,146$ . Cette dernière valeur de  $A$  apparaît la plus judicieuse, car dans la pratique, une cloque n'est pas parfaitement encadrée sur son pourtour, et l'utilisation d'une valeur de  $A$  trop élevée conduira à une surestimation de la pression interne.

-Une solution générale est donnée pour la déformée théorique d'une plaque encadrée imparfaitement (104):

$$\text{-55- } w(x) = w_0 (1-x^2)(1-\alpha x^2)$$

avec  $x=r/a$  and  $\alpha=64D/(p.a^4 .w_0)$ . Si la plaque est encadrée parfaitement, alors  $\alpha=1$  et  $A=0,472$ ; dans

le cas contraire,  $\alpha < 1$  et  $A < 0,400$ . L'énergie de déformation s'écrit alors dans ce cas:

$$\text{-56- } W_{el} = 4/3 \rho \cdot D \cdot (w_o/a)^2 \cdot F(\alpha) \quad F(\alpha) = 8\alpha^2 + 3(1+\nu) \cdot (1-\alpha)^2.$$

#### III.4.1.1.d- ENERGIE DE DEFORMATION;

L'énergie élastique de déformation de la cloque en flexion est notée  $W_{el}$  et s'exprime de la manière suivante :

$$\text{-57- } W_{el} = 32/3 \rho \cdot D \cdot w_o^2 / a^2$$

$W_{el}$  est fonction uniquement des dimensions de la cloque et de sa rigidité.

#### III.4.1.1.e- EXPRESSION DES CONTRAINTES

Dans le cas des faibles déformations, seules les contraintes de flexion radiales  $\sigma_r$  et tangentiels  $\sigma_t$  sont prises en compte et leur variation en fonction de  $r/a$  est représentée sur la Figure 60. Les contraintes maximales se situent donc à l'encastrement.

Pour des déformations plus importantes, des contraintes de membrane (ou de diaphragme) doivent être considérées (96), l'expression des contraintes totales au centre et à l'encastrement est donnée dans le Tableau 20.

La valeur de la contrainte totale donne ainsi une idée du niveau de contrainte atteint dans la cloque suite à l'application de la pression osmotique. Cependant, il faut rester prudent car la cloque évolue à l'encastrement par fissuration : cette dernière peut se produire à un taux de contrainte plus faible que la contrainte à rupture du matériau. Deux modes de propagation de fissures existent à l'encastrement : le mode I qui est un mode d'ouverture de la fissure, le mode II qui est un mode de glissement (96,105, 107, 108) et qui prédomine dans le cas présent de cloques macroscopiques ( $w_o \ll e$ ).

#### III.4.1.1.f- RUPTURE D'UNE CLOQUE;

Les plaques isotropes sous moment de flexion se rompent si la charge totale atteint une limite maximale F (106):

$$\text{-58- } F = 2,814 \pi \cdot \sigma_r \cdot e^2$$

où F est la charge appliquée (N),  $\sigma_r$  la contrainte à rupture du gelcoat (MPa) et e l'épaisseur du gelcoat (mm). Cette relation montre pourquoi une cloque de faible épaisseur se rompt plus aisément qu'une cloque de forte épaisseur : si l'épaisseur du gelcoat passe de 0.2 à 1.2 mm, alors la charge à rupture est multipliée par 36 (107,108).

### III.4.1.2- APPLICATION DE LA THEORIE AUX CLOQUES DU GELCOAT

#### III.4.1.2.a- ETUDE SPECIFIQUE DES CLOQUES

Les rappels précédents ont montré que la théorie des plaques peut être appliquée spécifiquement aux cloques polymères; de plus, les dimensions finales du défaut d'origine osmotique peuvent être prédites lorsque le processus atteint un état final.

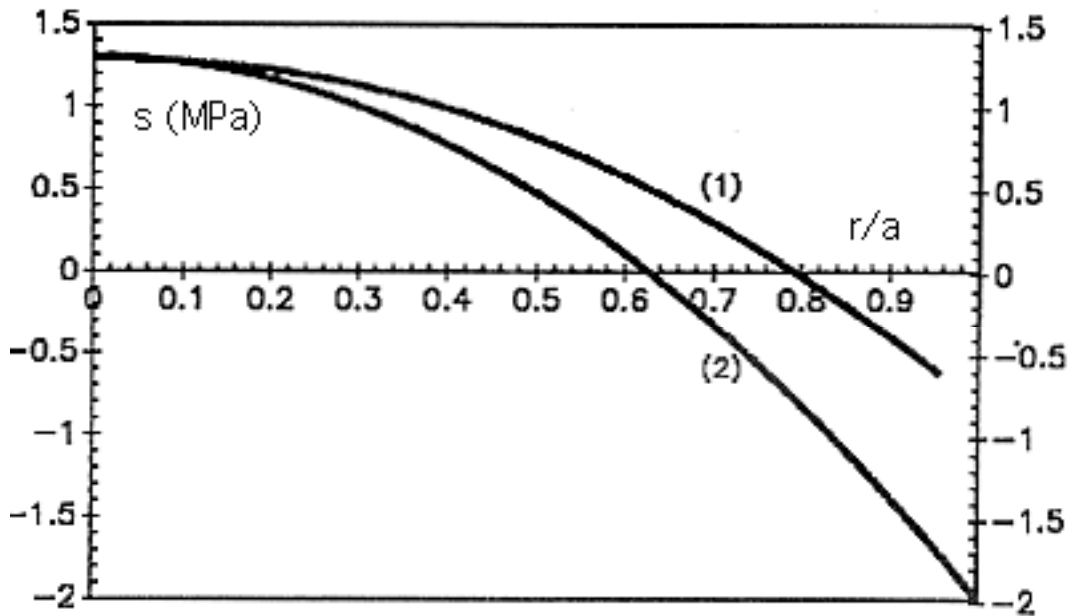


Figure 60 :

Représentation des contraintes radiales et tangentielles le long du rayon: (1):contrainte tangentielle  $\sigma_t$ , (2):contrainte radiale  $\sigma_r$

$\sigma_d$ MEMBRANE	$\sigma$ rad	$\sigma$ tang
$r=0$	$1/2 E(w_0/a)^2$	$1/2 E(w_0/a)^2$
$r=-a,+a$	0	$1/3(-E)(w_0/a)^2$
$\sigma_b$ FLEXION	$\sigma$ rad	$\sigma$ tang
$r=0$	$E(w_0/e)^2$	$1/2 E(w_0/e)^2$
$r=-a,+a$	$4,4 (-E)(w_0/e)^2$	$1,3 (-E)(w_0/e)^2$
$\sigma = \sigma_b + \sigma_d$ (TOTAL)	$\sigma$ rad	$\sigma$ tang
$r=0$	$(Ew_0/a^2)(1/2w_0+e)$	$Ew_0/a^2(1/2w_0+3e)$
$r=-a,+a$	$(-4,4) E(w_0/e)/a^2$	$1/3 Ew_0/a^2(w_0+e)$

Tableau 20 : Expression des contraintes radiales  $\sigma_r$  et tangentielles  $\sigma_t$  au centre ( $r=0$ ) et au bord de la cloque ( $r=a$  ou  $r=-a$ ).

La pression interne est alors considérée comme étant égale à la pression atmosphérique: les dimensions  $w_0$  et  $a$  ne dépendent uniquement que de la rigidité  $D$  du matériau dans ce cas.

Ce point est donc un atout supplémentaire du modèle. Une cloque apparaissant à l'interface gelcoat-stratifié se propage radialement dans le plan de l'échantillon, en mode II. Par conséquent l'encastrement est loin d'être parfait, ni même élastique et  $A < 0,146$ , du fait même que du fluage peut se produire à la température de vieillissement : les pressions internes seront donc estimées avec  $A=0$  (cas des faibles déformations) et la valeur réelle de  $A$  est telle que  $A=0,146$ , ce qui donnera un encadrement satisfaisant de la pression réelle.

La condition à l'encastrement peut être vérifiée expérimentalement (107,108). Le développement de l'équation -55- de la déformation générale conduit en effet à :

$$\text{-59- } \alpha = 1 + \frac{1}{2} w_0 \cdot \text{tg}\Phi$$

où  $\alpha$  est la condition d'encastrement ( $\alpha=1$  si l'encastrement est parfait),  $w_0$  la flèche maximale au centre de la cloque, et  $\text{tg}\Phi$  est la valeur de la tangente de la déformée -55- en  $r=a$  ou  $r=-a$  (à l'encastrement). Ainsi,  $\alpha$  peut être déterminée expérimentalement (coupe photographique) et donne des informations sur la condition à l'encastrement. Il demeure cependant difficile de déterminer  $A$  pour des matériaux polymères (une relation existe entre  $A$  et  $\alpha$  pour les matériaux métalliques (104)), du fait que le fluage peut se produire (107,108).

#### III.4.1.2.b- VALIDATION DU MODELE

Les déformées expérimentales  $w(r)$  sont mesurées périodiquement au cours du vieillissement sur les cloques circulaires le long de leurs diamètres. La déformation normalisée  $w(r)/w_0$  (dimensions moyennes) est tracée en fonction de  $x=r/a$ ,  $x$  variant de  $-1$  à  $+1$ , et est représentée sur la Figure 61 dans le cas d'une cloque se développant sur un gelcoat ISONPG/stratifié ORTHO (matériau A), après 3000 heures de vieillissement en eau distillée.

Les résultats montrent le bon accord entre la théorie et l'expérience pour toutes les cloques. On en déduit que la cloque est bien le siège d'une pression uniforme sur toute sa surface interne, et que la cloque peut être assimilée comme étant encastrée sur son pourtour car les pentes aux bords sont quasi horizontales. Une mesure plus précise de la valeur des tangentes de la déformée à l'encastrement montre que pour toutes les cloques,  $\text{tg}\Phi = 0,1$  ( $\pm 0,02$ ) en  $r=\pm a$ , et par conséquent  $0,9 < \alpha < 1$ . En rappelant que  $\alpha$  représente la condition au bord de la plaque, et que si  $\alpha$  est proche de l'unité, alors l'encastrement n'est pas parfait. Du fait de l'incertitude sur les mesures, il est difficile de différencier les cloques par leur  $\text{tg}\Phi$  suivant la nature du gelcoat, ce qui aurait permis d'estimer la "force" de la liaison gelcoat-stratifié.

Le modèle représente correctement les cloques du gelcoat, aussi les calculs de pression et de contraintes peuvent être effectués dans la suite.

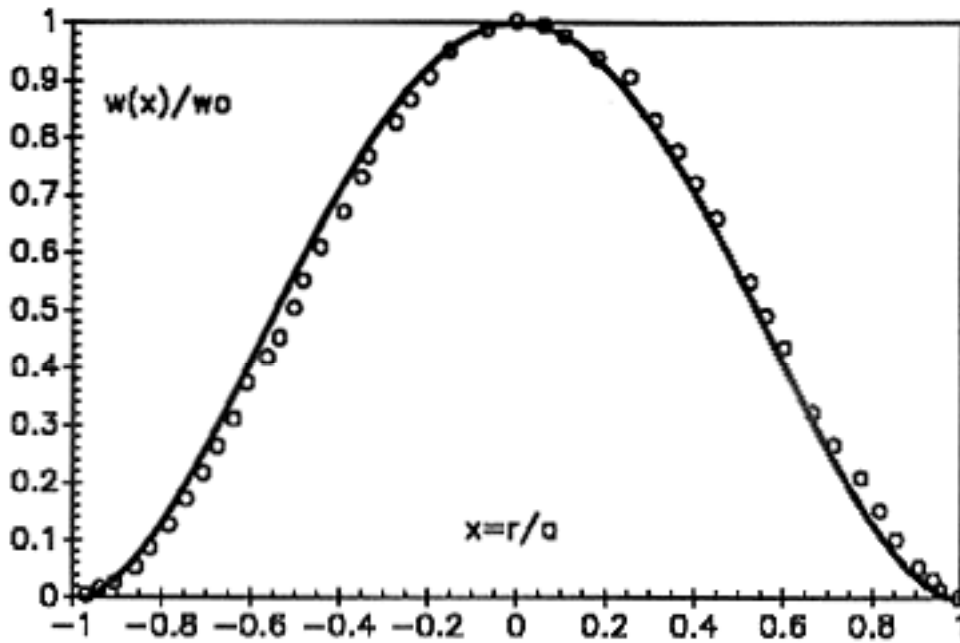


Figure 61 : Cloque sur stratifié ORTHO-GELCOAT INPG 3000 h à 60°C en eau distillée. Allure de la déformation normalisée comparée à la théorie

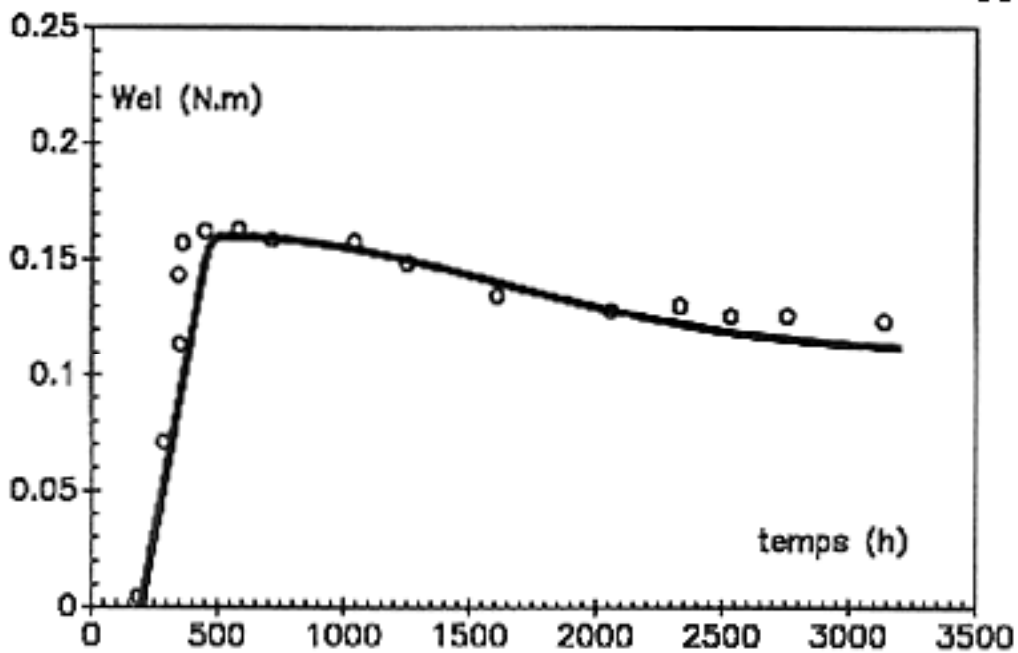


Figure 62 : Cloque INPG sur stratifié ORTHO en eau distillée à 60°C. Evolution de l'énergie élastique  $W_{el}$  au cours du temps  $t$ .



### III.4.1.2.c- VARIATION DE L'ENERGIE DE DEFORMATION

La Figure 62 représente la variation de l'énergie de déformation au cours du temps de vieillissement  $t$  (heures) (cas d'une cloque INPG sur stratifié ORTHO),  $W_{el}$  atteint un maximum avant de décroître vers une valeur constante : il y a relaxation de l'énergie au cours du temps. Du fait de la déformation permanente, l'énergie élastique s'est totalement relaxée, laissant apparaître une énergie plastique. La cloque semble alors croître avec une énergie minimale.

### III.4.1.2.d- VARIATION DE LA PRESSION INTERNE

Les pressions  $p$  de gonflement sont calculées en MPa au cours du temps de vieillissement. La courbe  $p=p(t)-p_{ext}$  (où  $p_{ext}$  représente la pression externe assimilée à la pression atmosphérique) est ainsi représentée en Figure 63 pour une cloque du gelcoat se développant sur un matériau gelcoat ISONPG-stratifié ORTHO.

Dans un premier temps,  $p$  atteint un maximum vers  $t=500$  h,  $p_{max}=0.55$  Mpa, puis décroît vers un plateau quasi-asymptotique  $p_f-p_{ext}=0.03$  Mpa, où  $p_f$  est la valeur finale de  $p(t)$ , plus élevée que la pression extérieure  $p_{ext}$ .

L'allure générale de la courbe  $p=p(t)$  n'est pas sans rappeler la courbe contrainte-élongation que subit un modèle de type rhéologique comme celui de Maxwell (111,112), comportant un ressort et un élément visqueux en série. Dans un premier temps, seul le ressort intervient, il s'agit de l'élasticité instantanée :  $p$  augmente avec le temps ainsi que la déformation de la membrane polymère. Ensuite l'élément visqueux est mis en mouvement, c'est-à-dire que le phénomène de viscoélasticité se manifeste, provoquant une chute progressive de la pression. Cette viscoélasticité est due à une redistribution des segments de chaînes polymères, facilitée par le fait que la résine est sous-polymérisée. La pression se stabilise à un faible niveau (0,03 MPa) et cette valeur d'équilibre correspond à l'élasticité équivalente d'un ressort de faible raideur. Cette analogie est possible puisque la cloque se retracte légèrement et immédiatement lorsque l'échantillon est sorti de l'eau.

La cloque après 4000 heures de test reste déformée de façon permanente, tout en restant perméable à l'eau : une pression interne résiduelle existe du fait de la contribution des produits hydrosolubles, ne pouvant traverser la membrane. En fait, un état final semi-stationnaire est atteint.

A l'état final et en considérant que la faible pression résiduelle à l'intérieur de la cloque est égale à celle de la pression atmosphérique, les dimensions finales de la cloque ( $a_f$  rayon,  $w_{of}$  déformation maximale au centre) peuvent être prédites puisqu'elles ne dépendent que des caractéristiques mécaniques ( $E, \nu$ ) et de l'épaisseur du gelcoat ( $e$ ), ce qui est du reste intéressant pour prédire l'étendue du dommage d'une coque subissant le cloquage.

Les pressions déterminées par la modélisation mécanique sont en bon accord avec celles trouvées dans la bibliographie (Chp. I).

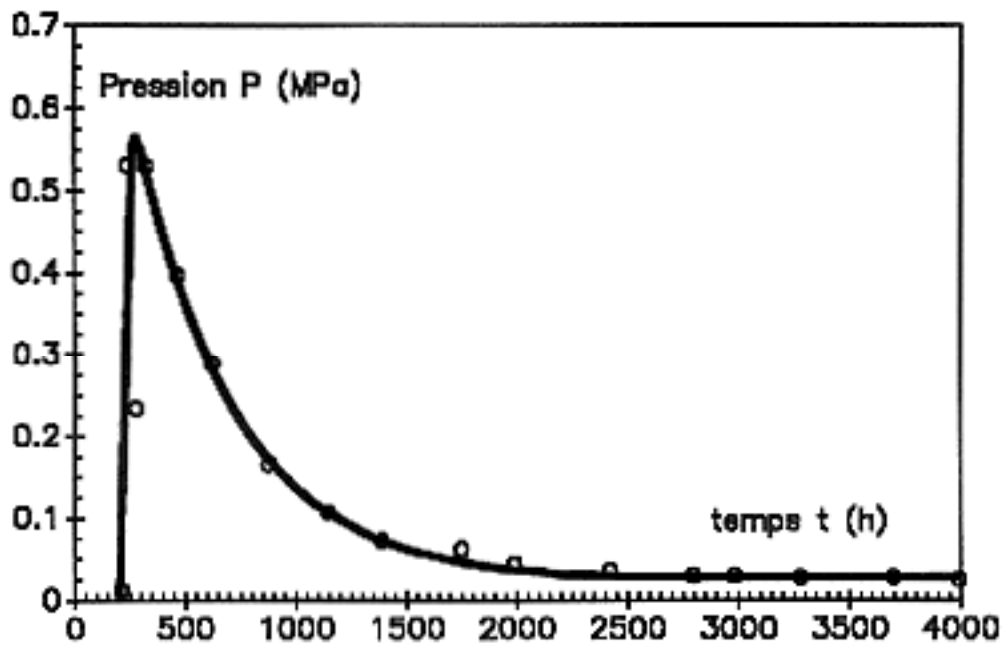


Figure 63 : Variation de la pression interne  $p(t)$  au cours du temps de vieillissement

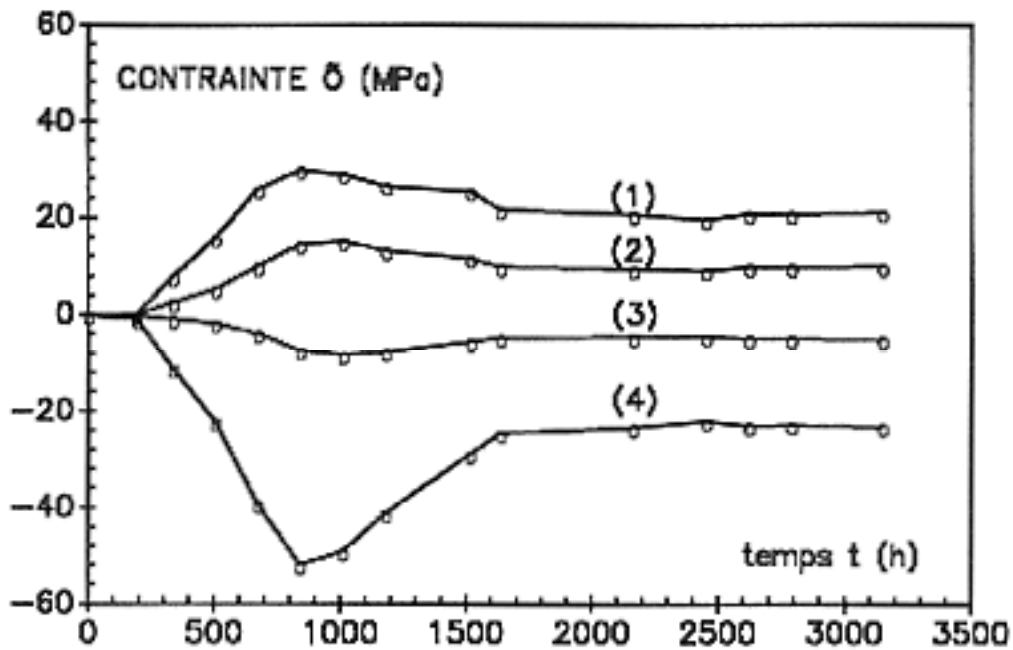


Figure 64 : Variation des contraintes au centre et au bord de la cloque au cours du temps  $t$  de vieillissement (gelcoat INPG-stratifié ORTHO). (1): contrainte de flexion au centre  $\sigma_b(0)$ ; (2): contrainte de membrane au centre  $\sigma_d(0)$ ; (3): contrainte de membrane à l'encastrement  $\sigma_d(a)$ ; (4): contrainte de flexion au bord  $\sigma_b(a)$ .

### III.4.1.2.e- VARIATION DES CONTRAINTES

Les contraintes radiales  $\sigma_r$  et tangentielles  $\sigma_t$  sont calculées au centre de la cloque et à l'encastrement, leur variation est représentée sur la Figure 64.

Les contraintes sont plus élevées en intensité à l'encastrement, ce qui est en accord avec le fait que la cloque se propage sur son périmètre. Les contraintes atteignent une valeur limite vers  $t=500-600$  h, de manière similaire à la pression, mais il est difficile de chiffrer cette limite, qui théoriquement correspond à la valeur de la contrainte à rupture en cisaillement de l'interface.

On observe également que les contraintes de membrane restent faibles comparées aux contraintes dues au moment de flexion; en fait le modèle le plus représentatif de la cloque se situe entre celui des faibles déformations et des grandes déformations.

## III.4.2- MODELISATION MECANIQUE DES CLOQUES DANS UN STRATIFIE ORTHOTROPE

Dans ce paragraphe, la modélisation mécanique d'une cloque se développant entre les plis de renfort d'un stratifié est abordée.

### III.4.2.1- ASPECTS THEORIQUES DES PLAQUES ORTHOTROPES SOUS PRESSION

#### III.4.2.1.a- INTRODUCTION

A des temps de vieillissement importants (supérieurs à 3000-4000 heures en eau distillée à 60°C), les cloques se développent dans les stratifiés ORTHO entre deux plis de renfort et sont de forme quasi-ellipsoïdale du fait de l'orthotropie de la membrane semi-perméable. Cette membrane est constituée d'un ou deux plis de fibres et de résine. Une certaine symétrie existe de part et d'autre de l'axe perpendiculaire au plan de la cloque lorsque les déformées suivant l'axe Ox (grand axe a de l'ellipse) et l'axe Oy (petit axe b) sont relevées. On constate en effet que la cloque croît de telle manière que  $a/b$  reste constant au cours du temps et vaut :

$$\text{-60- } a/b = E_l/E_t = E_x/E_y = 2,35$$

où  $E_l$  (ou  $E_x$ ) et  $E_t$  (ou  $E_y$ ) sont respectivement les modules d'élasticité dans le sens longitudinal et transversal aux fibres. Peu d'articles existent donnant une solution analytique de la déformation des plaques ellipsoïdales orthotropes sous charge répartie et encastées sur leur pourtour; l'étude du comportement se fait généralement par code d'éléments finis.

Deux théories empiriques sont cependant rappelées dans la suite.

#### III.4.2.1.b- DEFORMATION DES PLAQUES ORTHOTROPES : THEORIE COMPLEXE

Cette théorie (109) consiste à considérer la loi de comportement d'un matériau orthotrope

$(\epsilon_{ij})=(S)(\sigma_{ij})$  et d'écrire l'équation générale d'une plaque sous charge répartie (Annexe I). L'équation caractéristique pour les matériaux orthotropes s'exprime alors dans le plan  $(O,x,y)$  repère d'orthotropie de la manière suivante :

$$\text{-61- } D_1 \cdot \delta w^4 / \delta x^4 + 2(D_2 + D_4) \delta w^4 / \delta x^2 \delta y^2 + D_3 \cdot \delta w^4 / \delta y^4 = p$$

où les  $D_i$  sont les rigidités en flexion du matériau orthotrope (Annexe 1),  $w$  la déformation hors du plan, et  $p$  le gradient de pression. La résolution est effectuée par les nombres complexes, ce qui permet d'obtenir  $w(x)$  et  $w(y)$  dans le cas d'une plaque orthotrope circulaire. La solution s'écrit simplement en coordonnées polaires :

$$\text{-62- } w(r) = (1/64 D^*) \cdot p \cdot a^4 \cdot (1 - r^2/a^2) \cdot (C^* - r^2/a^2)$$

où  $D^* = (1/8)(3D_1 + 2D_2 + 2D_4 + 3D_3)$  est la rigidité globale du matériau;

et  $C^* = (1/2)(D_1 + 2D_2 + D_3) \cdot (7D_1 + 10D_2 + 6D_4 + 7D_3)$  est une constante dépendant des rigidités.

La flèche maximale est alors  $w_0 = (1/64 D^*) \cdot p \cdot a^4 \cdot C^*$

#### III.4.2.1.c- DEFORMATION DES PLAQUES ORTHOTROPES : THEORIE RADIALE;

La base de cette théorie (110) est de calculer la rigidité en flexion de la plaque en un point  $(r,\theta)$  dans la direction radiale et la direction tangentielle :

$$\text{-63- } D_r = 1/12 E_r \cdot e^3 / (1 - \nu_r \nu_\theta); \quad D_\theta = 1/12 E_\theta \cdot e^3 / (1 - \nu_r \nu_\theta);$$

On note alors  $K = (D_\theta / D_r)^{1/2} = (E_\theta / E_r)^{1/2}$ , et dans le cas d'une plaque circulaire, on obtient la flèche maximale :

$$\text{-64- } w_0 = p \cdot a^4 / (8(3+K)D_r) \cdot (4+K+\nu_t) / ((1+K)(K+\nu_t))$$

Cette relation demeure cependant empirique et ne peut être appliquée que pour des plaques circulaires.

#### III.4.2.2- APPLICATION AUX CLOQUES ELLIPSOIDALES

##### III.4.2.2.a- LIMITES DES THEORIES

Le problème des plaques ellipsoïdales sous charge répartie et encastrée a été très peu étudié puisque les théories énoncées précédemment sont soit empiriques (109), soit approximatives (110) et ne traitent exclusivement que des plaques circulaires orthotropes, sous faibles déformations : elles ne peuvent donc pas convenir dans le cas présent.

Ce type de cloque peut néanmoins être ramené à une cloque circulaire en effectuant un changement

de variable adapté, car l'expérience montre que le rapport entre le grand axe et le petit axe de la cloque ellipsoïdale d'origine osmotique demeure constant et est égal à celui des modules d'élasticité,  $a/b=E_1/E_2$ . Le changement de variable suivant :

$$\begin{aligned}x &= a \cdot \cos(\theta); \\ y &= b \cdot \sin(\theta); \\ r^2 &= a^2 + b^2; \text{ et } a/b = E_1/E_2\end{aligned}$$

permettra d'utiliser (pour les cloques se développant dans le stratifié) la théorie des plaques isotropes développée et ajustée aux cloques du gelcoat.

#### III.4.2.2.b- ALLURE DE LA DEFORMEE EXPERIMENTALE

Le cloquage est observé entre le premier et le deuxième pli du stratifié et la cloque n'évolue plus après 5000-6000 heures de vieillissement, ce qui suppose qu'un état stationnaire similaire à celui observé pour les cloques circulaires est atteint. La déformée expérimentale des cloques ellipsoïdales se formant dans un stratifié ORTHO (matériau A) a été relevée dans le sens longitudinal aux fibres ( $0^\circ$ , axe Ox), dans le sens perpendiculaire ( $90^\circ$ , axe Oy) et dans le sens à  $45^\circ$  du renfort dans le plan (O,x,y) selon un axe que l'on appelle Oz. Les déformées expérimentales normalisées sont ainsi tracées et comparées à la déformée théorique  $w(r)/w_0 = (1-r^2/a^2)$ .

Dans le sens longitudinal (axe Ox)  $w(x/a)/w_0 = f(x/a)$ ;

Dans le sens transversal (axe Oy)  $w(y/b)/w_0 = f(y/b)$ ;

Dans le sens à  $45^\circ$  du renfort (axe Oz)  $w(z/c)/w_0 = f(z/c)$ ;

où a est le demi-grand axe de l'ellipse (dans le sens du renfort), b le demi-petit axe (sens transversal) et c le rayon à  $45^\circ$  de l'axe Ox. Les Figures 65, 66 et 67 représentent ainsi l'évolution de la déformée normalisée respectivement dans les directions  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ .

On constate que les déformées expérimentales coïncident bien avec la théorie. On rappelle que l'équation d'une ellipse s'écrit de la manière suivante en polaire :

$$x = a_{12} \cdot \cos(\theta);$$

$$y = b_{12} \cdot \sin(\theta);$$

où l'indice "12" symbolise le fait que le phénomène d'osmose s'est déclaré entre le premier et le deuxième pli,  $a_{12}$  et  $b_{12}$  étant les demi-grand et demi-petit axes du défaut elliptique.

On mesure expérimentalement les valeurs moyennes suivantes pour une cloque dans un stratifié à base de résine ORTHO :

$$a_{12} = 39 \text{ mm}, b_{12} = 18 \text{ mm et } c_1(45^\circ) = 29,5 \text{ mm};$$

$$w_0 \text{ au centre de l'ellipse, } w_0 = 1,69 \text{ mm};$$

on vérifie alors :  $c_{12}^2 = r^2(45^\circ) = x^2(45^\circ) + y^2(45^\circ)$  c'est à dire  $r(45^\circ) = (760,3 + 161,9)^{1/2} = 30,5$

29,5;

Une différence est observée entre les valeurs mais on assimile tout de même la forme du défaut à

celle d'une ellipse.

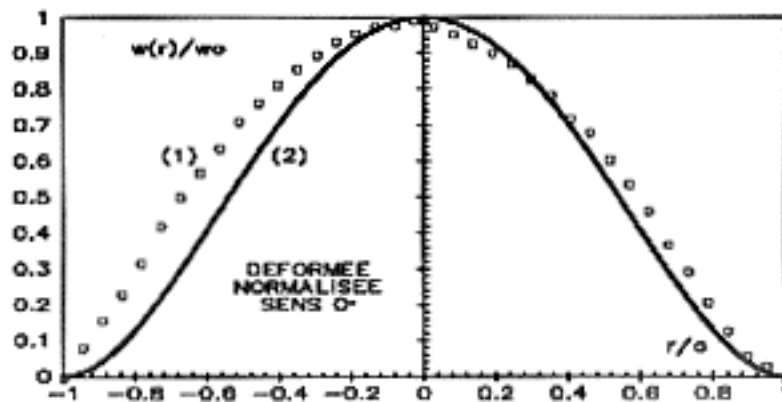


Figure 65 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée  $w(x/a)/w_0=f(x/a)$  d'une clove dans le stratifié A, sens longitudinal (axe Ox 0)

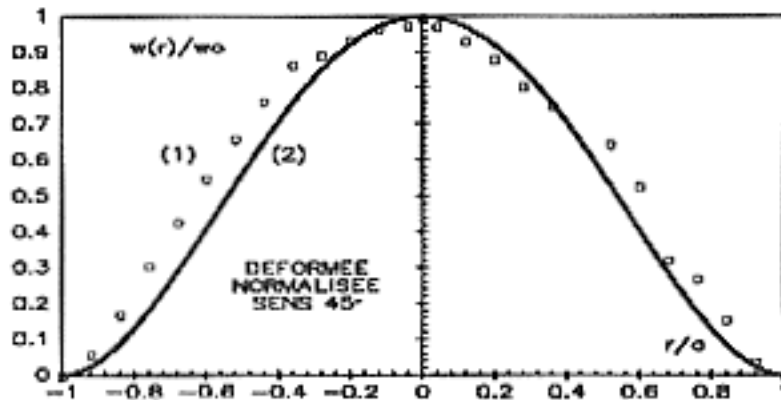


Figure 66 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée  $w(z/c)/w_0=f(r/c)$  d'une clove dans le stratifié A, sens 45°

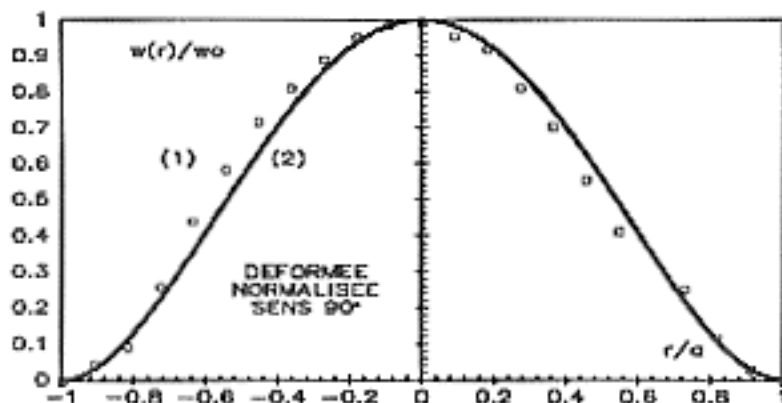


Figure 67 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée  $w(y/b)/w_0=f(y/b)$  d'une clove dans le stratifié A, sens transversal (axe Oy 90°)

La surface délaminée est alors  $S_{12} = \pi \cdot a_{12} \cdot b_{12} = 2200 \text{ mm}^2$ .

La cloque d'origine osmotique entre deux plis orthotropes conduit donc à un délaminage de forme elliptique caractérisé par le rapport :

$$a_1/b_1 = 2,2 = E_l/E_t = 2,35 (=E_x/E_y)$$

Sur un rayon du défaut elliptique, la déformée normalisée s'apparente à celle d'une cloque isotrope et les relations établies dans ce cas peuvent ainsi être utilisées.

#### III.4.2.2.c- EVALUATION DE LA PRESSION INTERNE;

A l'état final où la cloque n'évolue plus, la pression peut être calculée à partir des relations suivantes appliquées dans la direction Ox et Oy :

$$\begin{aligned} \text{-65- } w_o &= (1/64)p \cdot a_1^4 / D_{xx} = (1/64)p \cdot b_1^4 / D_{yy}; \\ D_{xx} &= e^3 \cdot E_x / (12(1 - \nu_{xy} \nu_{yx})); \quad D_{yy} = e^3 \cdot E_y / (12(1 - \nu_{xy} \nu_{yx})) \end{aligned}$$

On utilise ainsi les relations du paragraphe III.3.3 établies pour une cloque du gelcoat, en utilisant pour une cloque ellipsoïdale les rigidités  $D_{ij}$  adéquates définies en Annexe I.

Dans le cas présent  $D_{xx} = 376,4 \text{ Mpa} \cdot \text{mm}^3$  et  $D_{yy} = 170,9 \text{ Mpa} \cdot \text{mm}^3$ .

L'épaisseur totale de la membrane osmotique est  $e_m = 0,59 \text{ mm}$  lorsque le cloquage s'initie entre le 1er et le 2ème pli; en effet l'épaisseur d'un pli est égale à  $e_{12} = 0,29 \text{ mm}$  et celle du gelcoat  $e = 0,3 \text{ mm}$ .

par conséquent :

$$p_x = 0,0279 \text{ Mpa} = p_y = 0,0276 \text{ Mpa} = p_f$$

Les pressions finales sont identiques et sont du même ordre de grandeur que  $p_f$  déterminée pour une cloque circulaire; à l'état final, une faible pression osmotique demeure dans la cloque. En considérant que cette pression est négligeable et en assimilant la pression résiduelle à la pression extérieure, on peut alors prédire la dimension maximale des défauts : en effet la rigidité des plis augmentent avec l'épaisseur, donc avec le nombre de plis.

\*Si au cours de l'étape suivante l'osmose se déclare entre le deuxième et le troisième pli :

$$e_m = 0,88 \text{ mm}; \quad D_{xx} = 1250 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^3; \quad D_{yy} = 570 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^3;$$

Pour  $p_{\text{finale}} = p_f$  et  $w_o$  identique, alors  $a_{23} = 50 \text{ mm}; \quad b_{23} = 39 \text{ mm};$

La surface délaminée s'écrit :

$$S = \pi \cdot a \cdot b = 8 \pi (w_o/p)^{1/2} \cdot (D_{xx} \cdot D_{yy})^{1/4}$$



d'où  $S_{23}=5800 \text{ mm}^2$  et le rapport des surfaces délaminées vaut:  $S_{23}/S_{12}=3$ ;

\*Si le cloquage intervient entre le troisième et le quatrième pli:

$a_{34}=60 \text{ mm}$ ,  $b_{34}=48 \text{ mm}$ , et la rapport des surfaces délaminées vaut  $S_{34}/S_{12}=4,1$ ;

#### III.4.2.2.d- DISCUSSION

La forme du défaut d'origine osmotique se propageant dans le stratifié orthotrope a été assimilée à une ellipse pour rendre aisée la prévision des dimensions des cloques, même si une légère différence intervient (calcul du rayon à  $45^\circ$ ). Si de prime abord, le périmètre de la cloque est assimilable à celui d'une ellipse, le fait que les dimensions (a,b) du défaut soient reliés aux modules laisse à penser que cette surface dans le plan du stratifié n'est pas parfaitement elliptique : elle est plutôt similaire à la surface décrite par la variation du module d'élasticité  $E=f(\theta)$  dans le plan du stratifié orthotrope, en soulignant néanmoins qu'une relation directe entre des dimensions (a,b) (tenseur d'ordre 2) et des modules (tenseur d'ordre 4) est difficilement envisageable.

Cette polaire  $E(\theta)$  est telle que (19,112) :

$$\text{-66- } 1/E(\theta) = c^4/E_x + s^4/E_y + c^2 \cdot s^2 (1/G_{xy} - 2\nu_{xy}/E_y)$$

où  $c=\cos(\theta)$  et  $s=\sin(\theta)$ ,  $E_x$ ,  $E_y$  sont respectivement les modules d'élasticité dans les sens longitudinal et transversal au renfort,  $G_{xy}$  est le module de cisaillement plan du stratifié.

L'allure de la courbe  $E=f(\theta)$  est telle qu'elle ressemble à une ellipse centrée "reserrée" dans les directions  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$ , et  $315^\circ$  du fait de la faible valeur de  $G_{xy}=4 \text{ GPa}$ . Si on compare l'allure de

cette courbe avec le périmètre de la zone délaminée supposée elliptique, et en assimilant les demi-axes aux modules ( $a=E_x$ ,  $b=E_y$ ), (Figure 68) alors les courbes sont en bon accord : cela confirme

que l'approximation de l'ellipse est correcte.

L'intérêt de ce résultat est de montrer que l'attaque chimique est un processus qui entraîne une dégradation orthotrope, conduisant à un défaut quasi-elliptique dans le cas d'un renfort quasi-unidirectionnel. La cloque interlaminaire du stratifié se propage néanmoins de façon isotrope dans le stratifié puisque le rapport a/b demeure constant au cours du temps.

#### III.4.3- BILAN DE L'ETUDE DE LA MODELISATION MECANIQUE

Les tests de vieillissement accélérés à  $60^\circ\text{C}$  ont montré que les polyesters renforcés par des fibres de verre et revêtus de gelcoat subissent une dégradation de type osmotique, se caractérisant par l'apparition de cloques circulaires (par gonflement du gelcoat) à l'interface gelcoat-stratifié, et par l'apparition de cloques ellipsoïdales, lorsque l'osmose s'initie entre deux plis du stratifié.

Dans les deux cas, les cloques sont parfaitement caractérisées du point dimensionnel (cercle ou quasi-ellipse). En effet, l'application de la théorie des plaques adaptée aux matériaux polymères

permet de constater qu'une cloque se comporte comme une plaque encadrée imparfaitement sur son pourtour et sous charge uniformément répartie, que l'on peut assimiler à une pression hydrostatique (ou osmotique).

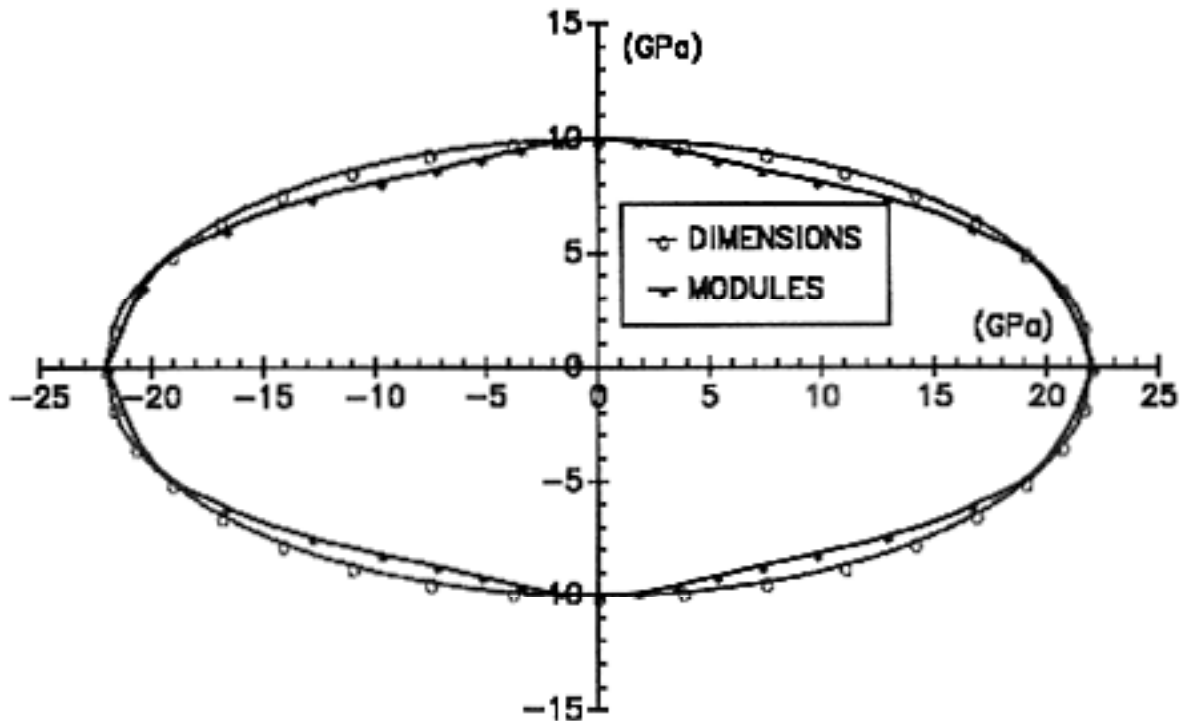


Figure 68 : Comparaison entre  $E=f(\theta)$  en polaire et l'ellipse supposée représenter la zone délaminée. Dans ce cas,  $E_x=22$  GPa,  $E_y=10$  GPa,  $G_{xy}=4$  GPa (matériau A)

La validité du modèle est confirmée par l'étude des déformées expérimentales des cloques sur un rayon, en comparaison avec la déformée théorique. L'utilisation de tels modèles permet ainsi de calculer aisément la pression interne et les contraintes résultantes au cours du temps, ce qui n'était pas possible auparavant puisque cela nécessitait d'effectuer des analyses chimiques. Le modèle permet également de prédire la taille maximale des défauts lorsqu'un état quasi-stationnaire est atteint, par la connaissance des caractéristiques mécaniques du gelcoat et des plis du stratifié ainsi que leur épaisseur. On constate que le phénomène d'osmose se déclare entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> pli du stratifié, ce qui laisse à penser qu'à des temps plus élevés le dommage peut s'initier dans les plis suivants, conduisant à une ruine du matériau.

Le modèle permet d'expliquer l'anisotropie de l'endommagement, l'attaque de l'eau et la diffusivité pouvant être considérées comme orthotrope. Cependant la propagation du défaut se fait d'une certaine manière de façon isotrope puisque  $a/b=\text{constante}$ . Le modèle développé au cours de cette étude du stratifié peut être généralisé à tout cloquage de revêtement polymère sur un substrat quelconque.

### III.5- MISE EN EVIDENCE DES DEGRADATIONS DES STRATIFIES GELCOATES

Dans ce paragraphe, les diverses dégradations des propriétés des matériaux stratifiés gelcoatés sont caractérisées par des méthodes d'analyses physiques, chimiques et mécaniques. Leur mise en évidence permet une interprétation du processus de vieillissement en milieu humide.

#### III.5.1- VARIATION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Au delà de l'aspect cosmétique (rugosités, boursoufflures) du cloquage, l'expérience montre que l'absorption d'eau engendre une chute de la masse volumique  $\rho$  du stratifié gelcoaté accompagnée d'une augmentation de l'épaisseur globale  $e$  du matériau. Ces paramètres ( $\rho$ ,  $e$ ) doivent être déterminés pour connaître la variation des propriétés mécaniques des stratifiés au cours du vieillissement par méthode vibratoire.

Les résultats montrent que la masse volumique chute rapidement, puis atteint un plateau pour rester constante lorsque le matériau est à saturation en eau : le matériau n'absorbe plus d'eau. De même, l'épaisseur globale du matériau évolue rapidement pour ensuite se stabiliser à un plateau et rester constante.

Ces caractéristiques physiques évoluent de la même manière pour tous stratifiés gelcoatés et sont résumés dans le Tableau 21 suivant; les résultats sont donnés en % et sont ceux obtenus à l'état final, après 3000 heures de vieillissement.

MATERIAU	Variation relative $\rho/\rho_0$ (%)	Variation relative $e/e_0$ (%)
A	-4,10%	5,50%
B	-3,80%	4,90%
C	-4,20%	6,20%
D	-1,10%	1,10%
E	-1,40%	1,20%
F	-1,50%	1,80%
G	-1,90%	2,10%
H	-2,20%	2,60%
I	-2,50%	2,80%

Tableau 21 : Variations relatives de la masse volumique et de l'épaisseur totale des matériaux après absorption d'eau (immersion en eau distillée à 60°C pendant 3000 heures).

Une chute relative de  $\rho$  plus importante est observée pour les ORTHO (A,B,C), 5-6%, que pour les ISOTHIXO (G,H,I), 2-2.5%, ou que les stratifiés ISO (F,G,H), 1-1.5 %. Cette masse volumique évolue en sens inverse avec le taux de saturation en eau des matériaux, les stratifiés à base de résine

ORTHO absorbent plus d'eau que les autres. L'évolution de l'épaisseur totale du matériau suit la même règle : plus un stratifié absorbe d'eau, plus e augmente (cas des ORTHO). Le gelcoat gonfle ainsi que la résine; par conséquent les contraintes interfaciales sont d'autant plus grandes que le taux de saturation et l'épaisseur après absorption sont plus élevées.

### III.5.2- ANALYSES CHIMIQUES

Le but de ces analyses chimiques est d'identifier les composés présents dans les solutions aqueuses des cloques du gelcoat et du stratifié. L'analyse des composés organiques susceptibles de participer à la pression osmotique est menée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Le mode opératoire d'extraction des composés et d'analyse est décrit en Annexe 3.

Les échantillons (stratifiés gelcoatés) vieillis en eau distillée à 60°C dont les phases aqueuses ont été analysées comportent soit 10 plis de renfort tissés, soit 2 couches de mat et 8 plis de renfort tissés :

- matériau A
- matériau B
- matériau D
- matériau E
- matériau A<sub>M</sub> (A comportant 2 couches de mat)
- matériau B<sub>M</sub> (B comportant 2 couches de mat)
- matériau D<sub>M</sub> (D comportant 2 couches de mat)
- matériau E<sub>M</sub> (E comportant 2 couches de mat)

L'indice m signifie que le matériau comporte deux couches de mat et 8 plis de tissus, la nature de la résine et du gelcoat est identique à celle du matériau A correspondant.

L'analyse de l'eau environnante où sont immergés totalement les échantillons donne des résultats identiques à celle des phases aqueuses prélevée dans les cloques du gelcoat. Les analyses ont été menées après 200 heures et après 3000 heures de vieillissement à 60°C, c'est à dire au début du cloquage du gelcoat et au début du délaminage des plis du stratifié.

Le Tableau 22 résume les principaux composés détectés suivant les temps de rétention. L'identification des principaux pics suivant leur masse est donnée en Annexe 3. Dans ce Tableau, l'intensité relative des pics est symbolisée par des triangles : l'analyse n'est que qualitative (la concentration totale de composés dans la solution aqueuse des cloques est de l'ordre de 100 mg/ml); néanmoins les conditions opératoires ayant été les mêmes pour chaque matériau, il est possible de comparer l'importance de la concentration de chaque composé par l'aire de son pic.

Les résultats à t=500 heures ne sont pas exposés car seul le diméthylphtalate est détecté et identifié. Par contre, pour t=3000 heures, de nombreux composés sont détectés (113).



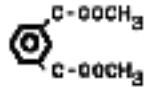



t rétention (min)	FORMULE CHIMIQUE	COMPOSE	A	B	D	E	A <sub>m</sub>	B <sub>m</sub>	D <sub>m</sub>	E <sub>m</sub>
4.57		BENZALDEHYDE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
5.30	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$              OH        OH	PROPANEDIOL 1,2	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
7.52		ACIDE BENZOIQUE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
10.70	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array}$	ACIDE MALEIQUE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
11.39		DIMETHYL PHTALATE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
12.23		ACIDE MANDELIQUE	▲	▲			▲	▲	▲	▲
12.51	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ACIDE ADIPIQUE	▲	▲			▲	▲		▲
16.80		ACIDE ORTHOPHTALIQUE	▲	▲			▲	▲		
19.26		ACIDE ISOPHTALIQUE	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲

Tableau 22 : Tableau récapitulatif des principaux produits de dégradation détectés et identifiés par spectrométrie de masse (t=3000 h)

Les principaux composés identifiés suivant le temps rétention croissant sont :

-le benzaldéhyde, qui provient probablement de l'oxydation du styrène d'un pont entre deux chaînes ou du styrène résiduel (cf Chapitre I); le réseau tridimensionnel se détruit donc au niveau

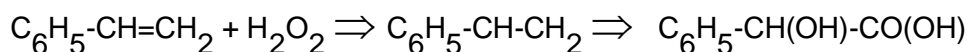
des ponts de réticulation : il y a dépolymérisation; le benzaldéhyde apparaît pour tous les composés (à base de résine ORTHO ou ISO), et plus particulièrement les matériaux comprenant une couche de mat et un gelcoat ISO.

-le propanediol qui provient de résidus glycols de la polycondensation ou de la chaîne polymère elle-même par hydrolyse des liaisons C-O; ce composé est identifié pour tous les stratifiés gelcoatés, et également dans le cas de matériaux dont le gelcoat est un ISONPG (matériaux A et D), ce qui laisse à penser que seule la résine de structure est attaquée. l'intensité relative du pic de ce composé est plus importante en présence d'un mat, donc l'attaque d'un stratifié comportant un mat est favorisée.

-l'acide benzoïque, détecté pour tous les échantillons étudiés (A,B,D,E), résulte de l'oxydation du benzaldéhyde; la présence de mat comme renfort semble accentuer la dégradation (intensité relative plus grande), ce qui a déjà été vérifié puisque dans ce cas les temps d'apparition du cloquage sont plus faibles, et l'endommagement est plus étendu que pour des matériaux ne comportant que des plis de tissu.

-l'acide maléique provient soit de résidus maléates de la polycondensation, soit d'une dégradation par hydrolyse des chaînes polymères comportant des unités maléates non isomérisées en fumarate : le taux d'isomérisation n'est donc pas de 100%, l'attaque de l'eau sur ces unités est facilitée puisque les molécules de styrène n'ont pas copolymérisé. La concentration de ce composé semble identique (vue l'intensité relative des pics) pour tous les matériaux, ce qui laisse à penser que ce taux d'isomérisation est constant pour les diverses résines mais inférieur à 100%.

-l'acide mandélique dont la formation est expliquée par l'oxydation d'un produit de dégradation de la chaîne polyester (111) ou de résidus de polycondensation à base de glycol :



O

L'étude par spectrométrie de masse montre que la production d'acide mandélique ne semble intervenir que dans le cas des stratifiés à résine de structure ORTHO.

-le diméthylphtalate est présent dans les cloques et dans l'eau environnante dès le début du vieillissement et du cloquage. Il provient des résidus catalytiques qui sont en solution dans ce produit, ce composé est détecté pour tous les matériaux; sa présence dans un site osmotique montre que les résidus catalytiques pourraient être une cause essentielle du cloquage car ce composé est hydrosoluble.

-l'acide adipique provient soit de la dégradation par hydrolyse de la chaîne polyester de base; comme il est détecté principalement dans le cas des stratifiés ORTHO, il peut dériver de l'association d'un composé maléate avec un propylène glycol dans ces résines. Cet acide n'est pas détecté pour les stratifiés ISO. Ce composé peut également provenir d'une dégradation de l'enrobage des charges minérales du gelcoat et des résines de structure.

-les acides orthophtalique et isophtalique sont identifiés pour tous les matériaux, l'acide orthophtalique est détecté en grande quantité dans les cloques se produisant sur les stratifiés

ORTHO; cet acide provient de la décomposition par hydrolyse de la chaîne polymère; sa grande solubilité dans l'eau en fait l'un des acteurs majeurs du phénomène osmotique.

Les cloques sur les matériaux ORTHO sont ainsi dues majoritairement à l'emploi de résine polyester ORTHO (peu polymérisée) comme résine de structure; l'acide isophtalique est détecté pour tous les matériaux, mais à concentration beaucoup plus faible. Cette dernière molécule ne participe que très peu à la pression osmotique puisqu'elle n'est pas soluble dans l'eau.

La présence d'un mat à liant poudre est néfaste puisque ce type de renfort favorise la dégradation des résines par l'hydrophilie du liant. La disposition aléatoire de fibres courtes comme renforts conduit aussi à une diffusivité de l'eau dans le matériau plus élevée que pour un tissu.

L'analyse montre donc que l'utilisation de résine ORTHO dans les structures conduit à une dégradation plus rapide que dans le cas de résine ISO puisque de nombreux composés polaires et solubles dans l'eau sont identifiés. De plus ils contribuent activement à la pression osmotique, alors que pour une résine de structure ISO, la concentration et la contribution des composés à la pression osmotique est plus faible : le matériau résiste mieux à l'hydrolyse. Le délaminage par osmose des plis du stratifié ISO ne produit pas de cloquage contrairement aux stratifiés ORTHO : les résultats obtenus en spectrométrie de masse montrent que c'est l'acide phtalique qui contribue le plus à la pression osmotique.

L'intérêt de ces résultats est aussi de confirmer que les résidus de polycondensation et du système catalytique employé (composés en interstices dans le réseau) peuvent initier le cloquage dans un premier temps en participant à la pression osmotique; dans un deuxième temps, l'hydrolyse des chaînes polymères et la dépolymérisation interviennent dans le processus.

### **III.5.3- VARIATION DES PROPRIETES MECANIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT**

L'étude de la variation des diverses propriétés mécaniques au cours du temps de vieillissement permet d'apprécier les effets de l'osmose sur les matériaux étudiés.

#### **III.5.3.1- VARIATION DES MODULES D'ELASTICITE**

La finalité de l'étude est de connaître la durée de vie des matériaux soumis au délaminage d'origine osmotique, c'est à dire de prévoir à quel moment la chute des caractéristiques mécaniques est telle que l'intégrité d'une structure cloquée est atteinte. Ainsi les variations des modules  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $G_{xt}$  des stratifiés au cours du temps de vieillissement sont suivies par analyse modale (contrôles non destructifs), et confirmée par essais mécaniques traditionnels (flexion 3 points). Les fréquences de vibration des trois premiers modes sont les suivantes : 72,3 Hz; 143,6 Hz et 198,7 Hz pour un stratifié

ORTHO revêtu de gelcoat ISONPG à l'état initial, 66,9 Hz; 134,6 Hz et 193,8 Hz pour un stratifié ISO-gelcoat ISONPG à l'état initial.

Les caractéristiques suivies au cours du vieillissement en 60°C en eau distillée, sont les modules d'élasticité  $E_x$  dans le sens longitudinal aux fibres et  $E_y$  dans le sens transversal aux fibres (donc caractéristique de la résine), ainsi que le module de cisaillement dans le plan du stratifié  $G_{xy}$  (caractéristique de l'interface). Lors des mesures, il est constaté une chute des fréquences de vibration et une augmentation de l'amortissement modal.

La Figure 69 représente ainsi les variations des modules  $E_x(t)$  et  $E_y(t)$  par méthode vibratoire pour un stratifié ORTHO/gelcoat ISONPG (matériau A) et pour un stratifié ISO/gelcoat ISONPG (matériau D) au cours du temps, la Figure 70 la variation de  $G_{xy}(t)$  par méthode vibratoire avec le temps de vieillissement en heures pour les mêmes matériaux.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux réalisés par essais destructifs en flexion 3 points à  $t=0$ , 2000 et 5000 heures; ces résultats sont également reportés sur les Figures 69 et 70 ("\*" pour le matériau A, "O" pour le matériau D).

L'allure des variations des modules est identique pour tous les matériaux étudiés : un premier abaissement des modules est observé vers 300-600 heures (de -5 à -10 %), suivi d'une perte de 50% à 60% des propriétés de 1000 heures à 2000-3000 heures. Une diminution est à nouveau observée (supérieure à 60%) jusqu'à la fin des essais à  $t=5000$  h.

On constate un déclin plus important des caractéristiques mécaniques dans le sens transversal comparé au sens longitudinal, car la matrice polyester insaturé qui assure la rigidité du matériau dans ce sens, 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 (1,2) : lorsque le matériau est à saturation en eau, 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 dans cette zone de temps sans affecter l'intégrité du matériau puisque la diminution des propriétés demeure faible. Au delà de 2500 heures, le délaminage par osmose du stratifié conduit à un déclin des propriétés mécaniques plus important :  $G_{xy}$  diminue ainsi de près de 60% pour le matériau A,  $E_x$  de 50%,  $E_y$  de 20%. Ce déclin est beaucoup moins sensible pour le matériau D.

Le Tableau 23 montre ainsi la variation des modules des différents matériaux A et D (suivi par essais destructifs de flexion 3 points), mettant bien en évidence que le délaminage osmotique ruine les matériaux.



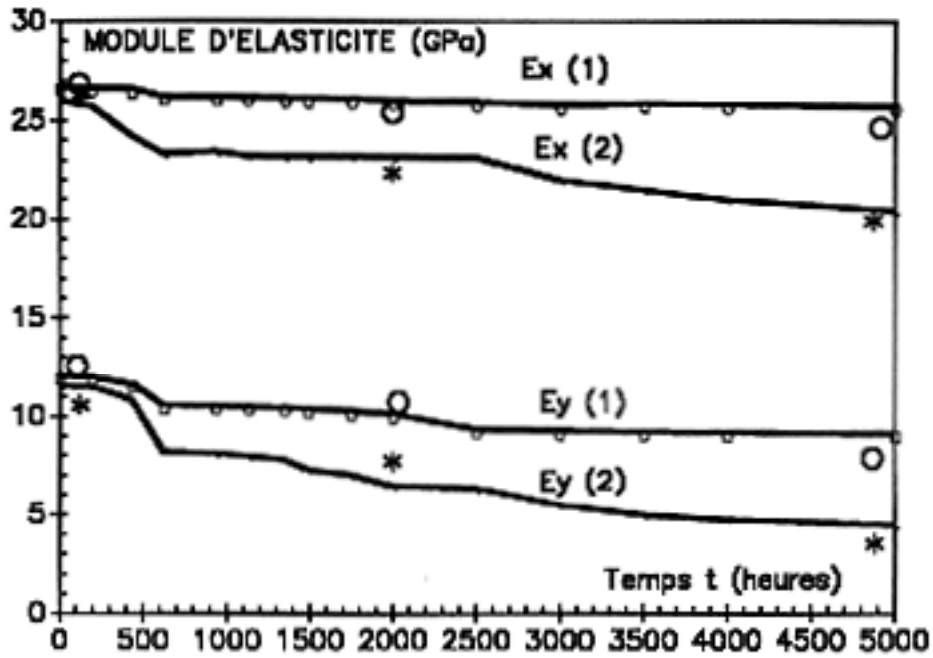


Figure 69 : Variations des modules d'élasticité  $E_x$  et  $E_y$  (GPa) déterminée par analyse modale (-) et par essais de flexion ((o):matériau D; (\*) matériau A) avec le temps t (heures); (1): matériau D; (2): matériau A.

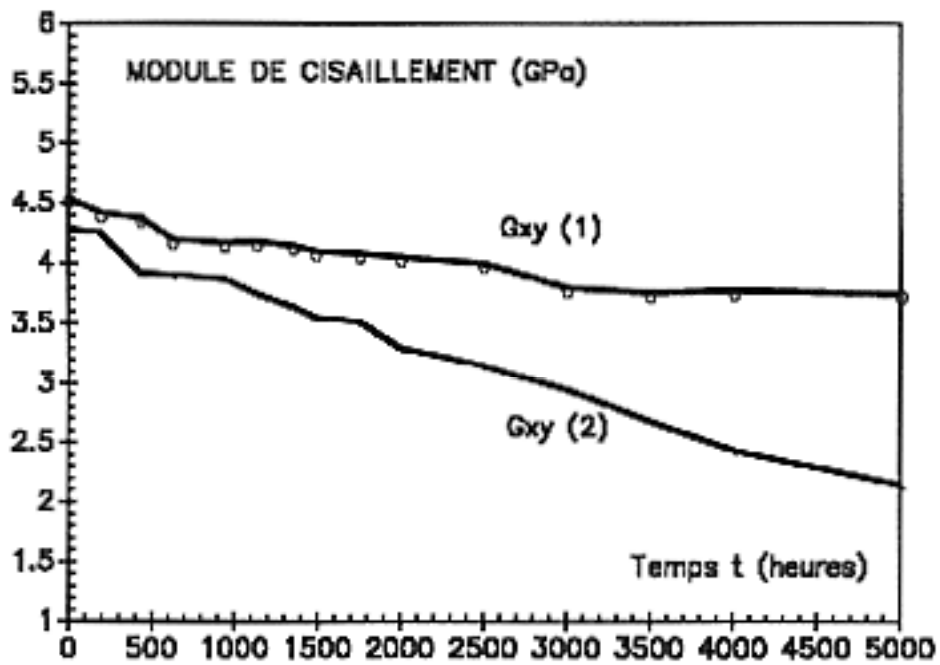


Figure 70 : Variation du module de cisaillement  $G_{xy}$  (GPa) déterminée par analyse modale au cours du temps t (heures); (1): Matériau D; (2): Matériau A.

MATERIAU	$E_x$ (E11) GPa	variati on (%)	$E_y$ (E22) GPa	variatio n (%)
A initial	25,20		9,30	
A 2000 h	22,90	-9,1	7,70	-17,2
A 5000 h	20,40	-19,0	4,60	-50,5
B initial	24,70		10,20	
B 2000 h	22,60	-8,5	8,00	-21,6
B 5000 h	20,60	-16,6	4,90	-52,0
C initial	25,30		10,30	
C 2000 h	23,40	-7,5	7,90	-23,3
C 5000 h	20,70	-18,2	4,00	-61,2
D initial	23,70		11,20	
D 2000 h			10,50	-6,2
D 5000 h	22,70	-4,2	7,80	-30,4
E initial	23,40		11,00	
E 2000 h			10,30	-6,4
E 5000 h	21,40	-8,5	7,90	-28,2
F initial	22,10		10,40	
F 2000 h			9,60	-7,7
F 5000 h	20,50	-7,2	6,90	-33,7
G initial	20,50		10,00	
G 2000 h			8,40	-16,0
G 5000 h	18,50	-9,8	5,50	-45,0
H initial	22,10		9,90	
H 2000 h	21,00	-5,0	8,10	-18,2
H 5000 h	19,40	-12,2	5,40	-45,5
I initial	19,90		10,30	
I 2000 h			8,80	-14,6
I 5000 h	16,80	-15,6	5,00	-51,5

Tableau 23 : Variations des modules  $E_x$  et  $E_y$  pour les divers matériaux (A,B,C,D,E,F,G,H,I) après  $t=2000$  heures et  $t=5000$  heures de vieillissement en eau distillée à  $60^\circ\text{C}$ .

La diminution relative des modules  $E_x$  et  $E_y$  est la suivante pour les divers stratifiés gelcoatés:

**MATERIAUX A RESINE DE STRUCTURE ORTHO (A,B,C):**

après 2000 h : -9 % pour  $E_x$ ; -20 % pour  $E_y$ ;  
 après 5000 h : -18 % pour  $E_x$ ; -55 % pour  $E_y$ ;

**MATERIAUX A RESINE DE STRUCTURE ISO (D,E,F):**

après 2000 h : -20 % pour  $E_y$ ; la chute de  $E_x$  n'est pas significative;  
 après 5000 h : -6 % pour  $E_x$ ; -30 % pour  $E_y$

**MATERIAUX A RESINE DE STRUCTURE ISOTHIXO (G,H,I):**

après 2000 h : -5 % pour  $E_x$ ; -18 % pour  $E_y$ ;  
 après 5000 h : -12 % pour  $E_x$ ; -48 % pour  $E_y$

La chute des propriétés mécaniques est très importante dans le sens transversal au renfort pour les matériaux ORTHO et ISOTHIXO: 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. Le cloquage du gelcoat n'a pas d'influence sur l'intégrité du matériau. On constate que la perte des propriétés mécaniques des matériaux ISO après 5000 heures de vieillissement est du même ordre de grandeur que celle des matériaux à résine de structure ORTHO après 2000 heures de vieillissement : les propriétés mécaniques résiduelles des stratifiés ISO demeurent ainsi deux fois et demi plus élevée que celle des stratifiés ORTHO.

### III.5.3.2- VARIATION DES CONTRAINTES A RUPTURE

La même étude que précédemment est réalisée dans le but de déterminer la variation des contraintes à rupture, après vieillissement durant 2000 heures, et durant 5000 heures. Les contraintes à rupture en flexion  $\sigma_{rx}$ ,  $\sigma_{ry}$  et en cisaillement  $\tau_{rx}$ ,  $\tau_{ry}$  (caractéristique de l'interface) sont ainsi rassemblées dans le Tableau 24. Les pertes des caractéristiques sont en moyenne :

**MATERIAUX ORTHO (A,B,C) :**

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, lorsque s'est produit un délaminage par osmose.

**MATERIAUX ISO (D,E,F):**

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;

**MATERIAUX ISOTHIXO (G,H,I):**

après 2000 h : de -15 à -19% en flexion; de -16 à -24% en cisaillement;  
 après 5000 h : de -36 à -38% en flexion; de -30 à -45% en cisaillement;

<b>MATERIAU</b>	$\sigma_{rx}$ (MPa)	variation (%)	$\sigma_{ry}$ (MPa)	variation (%)	$\tau_{rx}$ (MPa)	variation (%)	$\tau_{ry}$ (MPa)	variation (%)
<b>A initial</b>	509,0		102		67,8		18,1	
<b>A 2000 h</b>	430,0	-15,5	81	-20,6	44,5	-34,4	11,7	-35,4
<b>A 5000 h</b>	286,0	-43,8	50	-51,0	19,9	-70,6	7,7	-57,5
<b>B initial</b>	513,0		113		58,2		16,9	
<b>B 2000 h</b>	435,0	-15,2	85	-24,8	35,6	-38,8	11,0	-34,9
<b>B 5000 h</b>	296,0	-42,3	60	-46,9	23,2	-60,1	7,3	-56,8
<b>C initial</b>	502,0		105		63,5		14,9	
<b>C 2000 h</b>	425,0	-15,3	77	-26,7	38,5	-39,4	9,2	-38,3
<b>C 5000 h</b>	301,0	-40,0	56	-46,7	23,5	-63,0	7,5	-49,7
<b>D initial</b>	578,0		112		66,2		16,1	
<b>D 2000 h</b>	535,0	-7,4	108	-3,6	53,1	-19,8	13,1	-18,6
<b>D 5000 h</b>	475,0	-17,8	100	-10,7	47,2	-28,7	12,3	-23,6
<b>E initial</b>	568,0		110		62,4		15,9	
<b>E 2000 h</b>	522,0	-8,1	100	-9,1	54,2	-13,1	13,0	-18,2
<b>E 5000 h</b>	430,0	-24,3	85	-22,7	44,9	-28,0	11,0	-30,8
<b>F initial</b>	555,0		115		57,3		13,8	
<b>F 2000 h</b>	515,0	-7,2	100	-13,0	49,2	-14,1	11,5	-16,7
<b>F 5000 h</b>	390,0	-29,7	70	-39,1	44,1	-23,0	9,4	-31,9
<b>G initial</b>	485,0		98		55,5		14,7	
<b>G 2000 h</b>	412,0	-15,1	82	-16,3	42,2	-24,0	12,1	-17,7
<b>G 5000 h</b>	331,0	-31,8	50	-49,0	30,0	-45,9	10,1	-31,3
<b>H initial</b>	495,0		97		59,2		13,8	
<b>H 2000 h</b>	425,0	-14,1	80	-17,5	44,3	-25,2	12,0	-13,0
<b>H 5000 h</b>	308,0	-37,8	48	-50,5	30,8	-48,0	9,9	-28,3
<b>I initial</b>	498,0		100		52,6		13,9	
<b>I 2000 h</b>	428,0	-14,1	78	-22,0	39,5	-24,9	11,9	-14,4
<b>I 5000 h</b>	295,0	-40,8	42	-58,0	28,0	-46,8	9,3	-33,1

Tableau 24 : Variations des contraintes à rupture pour les divers matériaux en fonction du temps de vieillissement (eau distillée, 60°C). Les incertitudes sur  $\sigma_r$  sont de l'ordre de 3-5 MPa, et sur  $\tau_r$  de 1-

1,5 MPa

Les essais de cisaillement interlaminaire (essais de flexion sur appuis rapprochés), qui permettent de déterminer les contraintes de cisaillement dans le sens des fibres ( $\tau_{rx}$ ) et dans le sens transversal ( $\tau_{ry}$ ) caractérisent l'état de l'interface fibres-résine et donc la dégradation de l'ensimage. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des stratifiés ISO restent correctes après un vieillissement à 5000 heures, de même pour les ISOTHIXO qui accusent cependant des pertes plus élevées : en effet, les nombreux interphases verre-résine des microbilles de verre se dégradent au cours du vieillissement. 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.

### III.5.4- BILAN DE L'ETUDE DE LA CARACTERISATION DES DEGRADATIONS

Les étapes de propagation du cloquage sont confirmées par les analyses chimiques en spectrométrie de masse :

- Dans un premier temps, correspondant à l'apparition de têtes d'épingles, intervient une diffusion et une mise en solution des résidus catalytiques (diméthyl phtalate) et de polycondensation; il est notamment constaté la présence du glycol résiduel, détecté pour tous les matériaux.
- Dans un deuxième temps, une attaque du réseau tridimensionnel de la résine se produit par hydrolyse de la chaîne polyester elle-même; une nette différence de comportement est observé entre les matériaux à base de résine ORTHO et ceux à base de résine ISO, puisque l'acide orthophtalique est détecté en grande quantité comparé à l'acide isophtalique : ces analyses confirment que l'acide ORTHO participe très activement (et majoritairement) à la pression osmotique.

Le comportement observé du point de vue mécanique montre une chute des propriétés lors de l'apparition du cloquage du gelcoat, mais cette chute (5-10%) peut aussi être attribuée à la plastification de la résine de structure. Par la suite, lorsque le cloquage intervient dans le stratifié, les matériaux ORTHO perdent jusqu'à 60-100% de leurs propriétés, les matériaux ISO 30 à 40% : la durée de vie des matériaux ISO est deux fois et demi plus élevée que celle des matériaux ORTHO à la vue des résultats.

## **IV- CONCLUSION GENERALE**

Les matériaux composites verre/polyester gelcoatés sont sensibles aux effets de l'eau et de la température. Un délaminage d'origine osmotique se produit en effet sous la forme de cloques circulaires à l'interface gelcoat-stratifié, et sous la forme de défauts ellipsoïdaux (délaminage plan ou cloque) entre les plis du stratifié à plus long terme.

L'étude de ce type de dégradation, qui a permis d'élaborer une méthodologie d'essais et d'analyses spécifiques aux composites, s'est portée dans un premier temps sur l'influence des conditions de mise en oeuvre des coques construites en chantiers, et sur l'identification des causes susceptibles de favoriser l'osmose. Dans un deuxième temps, une modélisation du comportement des matériaux a été proposée, puis l'influence de l'endommagement osmotique sur l'intégrité de la structure a été analysée.

Il est nécessaire de rappeler que les matériaux (notamment les résines de structure) ont été choisis pour leur comportement et leur durabilité à l'eau différents (les rapports d'insaturation entre les formulations ISO et ORTHO ne sont pas identiques). Par conséquent, il demeure difficile de juger des performances des stratifiés ISO et ORTHO entre eux, même si une comparaison peut être faite. La qualité de la mise en oeuvre réalisée à température ambiante, est essentielle puisqu'une sous-polymérisation est constatée du fait de l'évaporation du styrène lors de la fabrication, et du fait que la réticulation ne peut se poursuivre correctement dans l'état vitreux à température ambiante; la sous-polymérisation entraîne une chute sensible des caractéristiques mécaniques des résines et des gelcoats avec la température du milieu. De telles températures -de 60°C à 80°C- peuvent en effet être atteintes rapidement lorsqu'une coque de bateau est exposée au soleil.

La solution logique est donc d'effectuer une post-cuisson du stratifié gelcoaté pour favoriser la réticulation et éliminer les résidus volatils hydrosolubles, puisque des produits organiques résiduels de polycondensation et de catalyse sont détectés dans les sites d'osmose.

Les résidus catalytiques jouent ainsi un rôle prépondérant dans le processus d'osmose, et particulièrement les phtalates, qui sont détectés dans les cavités osmotiques.

L'interphase verre-résine est également très impliquée dans le phénomène car les sites de délaminage par osmose débutent dans tous les cas par une décohésion fibres de trame-résine : cette décohésion est due à des contraintes générées à l'interphase par l'absorption différentielle d'eau, puis il s'ensuit une attaque hydrolytique de l'ensimage et de la résine de structure; beaucoup de travaux restent donc encore à effectuer pour étudier les effets de l'agent de couplage.

La résine de structure apparaît être la seule initialement incriminée dans le phénomène d'osmose, par contre le gelcoat, chargé en oxydes, reste relativement inerte à l'attaque de l'eau sauf dans le cas d'un gelcoat ISOORTHO. Globalement, les stratifiés à base de résine et de gelcoat ORTHO sont d'ailleurs plus sensibles que ceux à base de résine ISOTHIXO ou ISO : l'extrapolation des résultats à des conditions d'exposition naturelle montre que, si une structure à base d'ORTHO peut subir un cloquage du gelcoat et un délaminage du stratifié au cours d'une période de vingt années d'immersion, la probabilité pour qu'une coque ISO s'endommage reste plus faible.

L'étude par microscopie électronique montre que le processus de dégradation osmotique se déroule

en plusieurs phases : la première phase correspond à l'apparition de têtes d'épingles à la surface du gelcoat; au cours d'une deuxième phase, apparaissent des cloques circulaires qui entraînent un délaminage du gelcoat, puis un état final est atteint; enfin lors d'une troisième phase, il se produit une attaque de la résine de structure entre le premier et le deuxième pli (orthotrope) de résine du stratifié, conduisant à un délaminage sous la forme de cloques de forme quasi-ellipsoïdale, puis l'attaque des plis suivants se poursuit par fissuration de la résine de structure entre deux plis.

Le cloquage des stratifiés gelcoatés ISO intervient à des temps beaucoup plus élevés, et si un délaminage du renfort se produit dans ces matériaux, aucun gonflement n'est observé contrairement au matériaux à résine de structure ORTHO : l'acide isophtalique étant peu soluble dans l'eau, il participe faiblement à la pression osmotique. D'autre part, cette résistance à l'eau et à l'humidité est liée à la résistance à la fissuration (cas des ISO).

Les résultats montrent l'influence prépondérante des conditions de mise en oeuvre sur la propagation du cloquage, notamment la polymérisation à basse température, et surtout le temps d'attente avant stratification (un temps court favorise le bon collage du gelcoat et du stratifié). Ces observations confirment que l'évaporation du styrène et la-sous polymérisation sont à la base de la tenue des matériaux en environnement humide.

L'étude dynamique de la diffusion de l'eau permet de caractériser les matériaux stratifiés gelcoatés du point diffusionnel et d'estimer le gonflement différentiel par absorption d'eau qui fragilise l'interface et l'interphase.

Un des critères de tenue à l'eau des polyesters semble être, du point de vue diffusion, un coefficient de diffusion élevé et un taux de saturation faible; c'est le cas des polyesters ISO, où l'équilibre est atteint plus rapidement et le gonflement différentiel diminué, contrairement aux résines ORTHO.

La différence de comportement à l'absorption du gelcoat et du stratifié est également bien mise en évidence par la mesure des coefficients de gonflement différentiel. Deux effets se produisent: une différence de gonflement entre le gelcoat et la résine de structure du stratifié (car les conditions aux limites pour chaque matériau sont différentes : immersion totale d'un côté, humidité ambiante de l'autre), et un gonflement différentiel entre la résine et la fibre. On constate que les contraintes dues à cette différence de gonflement restent faibles : seule une accumulation d'effets négatifs comme la nature de la résine de structure ou du gelcoat et la présence de porosités ou de fibre isolée, peut provoquer le cisaillement du gelcoat, de la résine et des divers interfaces. La qualité de la liaison fibre-résine, particulièrement lorsque la mise en oeuvre est réalisée à froid, et la résistance de la résine à la fissuration sont des points importants.

L'association d'un gelcoat de même nature que la résine de structure constitue le meilleur compromis, tandis que l'association d'un gelcoat "amélioré" (ISONPG) avec une résine de structure de qualité moyenne (ORTHO) est à proscrire. En effet, dans ce cas la propagation et la taille des défauts sont plus élevées que pour les autres gelcoats. Il faut également limiter l'emploi de gelcoat à base d'ORTHO, qui subissent une dégradation dans leur épaisseur.

L'utilisation de polyesters insaturés compatibles est donc à préconiser, pour une meilleure tenue à



l'eau et en température, en essayant d'éviter l'utilisation de formulations ORTHO, au moins dans les gelcoats. Si pour des raisons économiques, la résine de structure reste à base d'ORTHO, l'étude des profils de concentration montre qu'il faut alors créer des couches barrières à taux de saturation décroissants, de telle manière que la concentration en eau à l'interface de la dernière couche barrière avec le stratifié ORTHO soit négligeable. Le phénomène d'osmose peut ainsi être limité en créant différentes couches à base d'époxy, de vinylester, ou tout simplement de polyester ISO.

L'étude de la propagation des défauts est indispensable afin d'effectuer des prévisions dans des conditions d'exposition naturelle. L'influence de divers paramètres comme la nature du milieu de vieillissement, les conditions thermiques et l'épaisseur du gelcoat sur l'apparition des défauts sont quantifiées, et des lois prédictives qui permettent d'extrapoler les résultats sont proposées. Le cloquage est ainsi favorisé en eau douce (fluviale), en eaux plus chaudes (eaux tropicales), et une épaisseur importante du revêtement retarde l'apparition du phénomène.

L'extrapolation à la température moyenne de l'Océan Atlantique montre que le phénomène peut se produire en moins d'un an dans le cas le plus défavorable d'une épaisseur faible et pour une résine de structure ORTHO en eau douce, alors que les matériaux ISO ne subiraient le phénomène qu'au bout d'une décennie. Des cloques du gelcoat de 2 cm de diamètre après 4 ans d'immersion peuvent ainsi se former dans un stratifié ORTHO, alors que pour les matériaux ISO, leur diamètre ne serait que de 0,1 cm après 15 ans d'immersion continue. Le délaminage des plis se produirait alors au bout d'une à deux décennies pour un matériau ORTHO, et deux à trois décades pour un matériau ISO. On observe aussi un temps d'attente entre le moment où le processus de cloquage gelcoat atteint un état final et le moment où le délaminage du stratifié intervient. Le traitement de la coque de bateau par sablage doit donc intervenir impérativement avant l'état final du cloquage du gelcoat, qui est le prélude à un délaminage du stratifié.

Le modèle mécanique développé dans cette étude permet de représenter correctement les cloques circulaires du gelcoat, et quasi-ellipsoïdales du stratifié. Il consiste à appliquer et ajuster la théorie des plaques aux matériaux polymères, en assimilant une cloque à une plaque encastree imparfaitement sur son pourtour et sous pression hydrostatique (pression osmotique). La validité du modèle est confirmée par l'étude des déformées expérimentales des cloques sur un rayon, en comparaison avec la déformée théorique.

L'utilisation de ce modèle rend possible le calcul analytique de la pression interne et des contraintes résultantes au cours du temps, ce qui n'était pas possible auparavant puisque cela nécessitait d'effectuer des analyses chimiques. Grâce à ce modèle, la prédiction rapide de la taille maximale des défauts osmotiques sur une coque peut être faite, par la connaissance des caractéristiques mécaniques du gelcoat et des plis du stratifié ainsi que leur épaisseur.

Il montre d'ailleurs que l'augmentation de l'épaisseur du gelcoat -si elle retarde la dégradation- n'est pas une solution puisque la taille maximale des défauts lui y liée. La détermination de la pression interne d'une cloque suggère que le comportement de la cloque est assimilable à celui d'une membrane en fluage-relaxation, donc dans un état de chargement relativement complexe qu'il serait

intéressant d'approfondir.

Si la cloque orthotrope se déclarant dans le stratifié peut être ramenée à une cloque circulaire, l'approfondissement de la théorie dans ce cas pourrait fournir un modèle convenable. De même, l'étude de la déformation des plaques orthotropes sous charge répartie par éléments finis permettra peut être de mieux modéliser le comportement d'une cloque dans le stratifié.

On constate que la surface délaminée n'est pas tout à fait ellipsoïdale dans le plan du stratifié mais sa forme rappelle celle de la courbe polaire décrite par le module d'élasticité du matériau dans son plan : l'attaque hydrolytique est un processus orthotrope. De plus, l'analyse de la propagation des cloques par la mécanique de la rupture doit pouvoir également compléter le modèle et aider à la compréhension de l'extension radiale de la cloque en fond de fissure.

La représentation des défauts osmotiques par la théorie des plaques peut enfin être généralisée au cloquage de tout revêtement polymère sur un substrat quelconque, donnant une relation analytique simple entre la pression interne, les dimensions des défauts et les propriétés mécaniques, afin de prévoir rapidement l'étendue maximale du délaminage.

Les étapes de propagation du cloquage sont confirmées par les analyses chimiques : dans un premier temps, correspondant à l'apparition de têtes d'épingles, interviennent une diffusion et une mise en solution des résidus de polycondensation et de catalyse (de plus, la conversion du maléate en fumarate n'est pas totale); dans un deuxième temps, on observe une attaque du réseau tridimensionnel de la résine par hydrolyse. L'acide orthophtalique est détecté en grande quantité dans les matériaux à résine de structure ORTHO. Ces analyses confirment que l'acide ORTHO participe majoritairement à la pression osmotique.

Enfin le comportement observé du point de vue mécanique montre que l'apparition du cloquage du gelcoat est accompagnée d'une baisse faible des caractéristiques (de l'ordre de 5 à 10%); cependant cet abaissement des propriétés est attribué à la plastification de la résine de structure du stratifié. L'intégrité de la structure n'est pas affectée puisque les propriétés mécaniques résiduelles demeurent élevées.

Par contre, lorsque l'osmose se déclare dans le stratifié et conduit à un délaminage des plis, les matériaux ORTHO perdent entre 60% et 100% de leurs caractéristiques initiales, les matériaux ISO et ISOTHIXO 30 à 40%. Du point de vue mécanique, la durée de vie des stratifiés ISO est ainsi deux fois et demi plus élevée que celle des matériaux ORTHO, d'où l'intérêt d'utiliser la résine ISO.

L'analyse des propriétés mécaniques a de plus montré le grand intérêt des essais non destructifs par analyse modale, en complément des essais mécaniques traditionnels, pour l'étude du vieillissement accéléré des matériaux composites.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- (1) G. Springer, *Developments in Reinforced Plastics -2*, Applied Science Publishers LTD, Londres (1980).
- (2) C.S. Smith, *Design of Marine Structures in Composites Materials*, Elsevier Science Publishers LTD, New York, (1990).
- (3) D. Gay, *Matériaux Composites*, Editions Hermès, Paris (1987).
- (4) J. Weiss, C. Bord, *Les matériaux Composites I*, Editions de l'Usine Nouvelle, Paris (1983).
- (5) K. Ashbee, *Fiber Reinforced Composites*, Technomic Pub. Comp., Lancaster, Pennsylvania, (1989).
- (6) J. Verdu, *Viellissement des Plastiques*, AFNOR Technique, Paris (1984).
- (7) R. Jacquemet, Rapport MRT n°86 A 0651 (1988).
- (8) J. Cranck, G.S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londres (1968).
- (9) R.A. Horne, *Marine Chemistry*, Wiley Interscience John Wiley & Sons, New-York (1969).
- (10) A. Loos, G. Springer, *Environmental Effects on Composites Materials I*, Technomic Press, Westport, Connecticut (1981).
- (11) A. Apicella, C. Migliaresi, *Composites*, 14, 4 (1983).
- (12) E.L. McKague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, *J. Eng. Mat. Mech.*, 1, 93, (1976).
- (13) L.L. Marsh, R. Lasky, D.P. Seraphim, G.S. Springer, *J. Research Dev.*, 28, 6, 655, (1984).
- (14) A. Fick, *Ann. Phys*, 59, 170, (1855).
- (15) J.B. Fourier, *Théorie Analytique de la chaleur*, Dover Publ., New York (1955).
- (16) H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, Oxford (1959).
- (17) G. Marom, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, New York (1986).
- (18) C.E. Rogers, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Sciences Publishers, New York (1986).
- (19) J.N. Dewas, *Proc. J.N.C.3*, 89, (1982).
- (20) J. Cranck, *The Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- (21) J. Cranck, P. Nicholson, *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 43, 50, (1947).
- (22) C.H. Shen, G.S. Springer, *J. Comp. Mater.*, 10, 2, (1976).
- (23) J.H. Richards, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers, New York (1986).
- (24) R.K. Miller, *Environmental Effects on Composites Materials II*, Technomic Press, Westport, Connecticut (1981).
- (25) B.M.J. Smets, *Ph. Tech. Rev.*, 42, 2, 59, (1985).
- (26) T. Michahlske, B. Bunku, *Sciences*, 52, (1988).
- (27) H. Sholtze, *Le Verre : Nature, Structures et Propriétés*, 2<sup>ième</sup> Edition Institut du Verre, Paris (1980).
- (28) R.T. Graf, J.L. Koenig, H. Ishida, *Modern Plastics*, 6, 116, (1984).
- (29) H. Lawonn, *Kunststoffe Tech. Kol.*, 69, 462, (1979).
- (30) K.H.G. Ashbee, F.C. Franck, R.C. Wyatt, *Proc. Roy. Soc., A*, 300, 415, (1967).
- (31) W.E. Douglas, S.J. Ghotra, D. Ho, G. Pritchard, *Brit. Polym. J.*, 16, 139, (1984).
- (32) B. Mortaigne, Thèse Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, N°89 ENAM 0004 (1984).
- (33) W.Y. Lee, *J. Apl. Polym. Sci.*, 22, 3343, (1978).
- (34) G. Menges, K. Lutterbeck, *Developments in Reinforced Plastics -3*, Editor Elsevier Appl. Science Publishers, New York (1984).
- (35) Z.R. Xu, K.H.G. Ashbee, *J. of Comp. Mat.*, 25, 760, (1991).
- (36) H. Bintrup, Dissertation, R.W.T.H., Aachen (1982).
- (37) J. Verdu, *Plastiques, Technique de L'ingénieur*, A3150, 11, (1980).
- (38) P. Peyser, W.D. Bascom; *J. of Mat. Science*, 16, 75, (1981).
- (39) C. Quivoron, *Thermodynamique des Solutions Macromoléculaires II*, Hermann, Paris (1972).

- (40) N. R. Farrar, K.H.G. Ashbee, J. Appl. Phys., 11, 1009, (1978).
- (41) S. Crump, Proc. 41<sup>st</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 13-C, (1986).
- (42) F.J.W. Ashabaugh, Proc. 45<sup>th</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 8-A, (1990).
- (43) R.C. Adams, Proc. 35<sup>th</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 21-B, (1982).
- (44) L.S. Norwood, D.W. Edgewell, A.G. Hankin, Proc. 36<sup>th</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 23-F, (1981).
- (45) A.W. Birley, J.V. Dawkins, H.E. Strauss, Inst. of Polymer Technology, Loughborough University of Technology (unpublished results).
- (46) R. Marino, V. Rose, T.J. Rockett, Proc. 41<sup>st</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 13-B, (1986).
- (47) H.R. Edwards, Proc. 34<sup>th</sup> Ann. Conf. S.P.I., Session 4-D, (1979).
- (48) E. Walter, K.H.G. Ahsbee, Composites, 10, 365, (1982).
- (49) P. Belliard, T. Foussart, D. Gaudin, J. Morel, Composites, 6, 3, (1988).
- (50) F.C. Franck, J. Nucl. Mater., 48, 199, (1973).
- (51) *Handbook of Chemistry and Physics*, 61<sup>st</sup> Edition, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, (1980).
- (52) L.S. Norwood, Trans I. Mar. E., (C) vol 97, conf 2, paper 4.
- (53) J.R. Goglick, M. Palmer, J.H. Davis, P. von Bramer, Proc. 36<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 7-D, (1981).
- (54) B. Curry, Proc. 42<sup>nd</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 15-A, (1987).
- (55) H.P. Abeyasinghe, J.S. Ghotra, G. Pritchard, Composites, 1, 57, (1983).
- (56) P. Kelly, E. Sertz, C. Mcilvenny, Composites, 2, 45, (1990).
- (57) R. Davis, J.S. Ghotra, T.R. Malhi, G. Pritchard, International Yachts Paints, (1982).
- (58) T.J. Rockett, V. Rose et al., Final Report N° 1501.83, American Boat Builders and Repairers Association, (1986).
- (59) D. Conti, Composites, 3, 235, (1989).
- (60) S.P. Jesseph, Proc. 42<sup>nd</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 4-D, (1987).
- (61) Guidance Notes for the Manufacturers of G.F.R. Polyester Laminates to be used in Marine Laminates, British Plastics Federation Publication N°220/1.
- (62) D.L. Ellsworth, Proc. 40<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 12-D, (1985).
- (63) F.J. Washabaugh, Proc. 45<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 8-A, (1990).
- (64) L.M. Watts, Proc. 45<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 8-C, (1990).
- (65) W.H. Brueggeman, S.D. Denoms, 38<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 17-C, (1983).
- (66) R. Strocks, Symposium on G.R.P., Utrecht (1977).
- (67) P. Kresse, Polymer Paint and Colour J., 314, (1978).
- (68) E. Luttmann, Plastica, 30, 2, 42, (1972).
- (69) J. Tyler, Proc. of P.R.I. Conf. on G.R.P. in the Boat Building Industry, paper 1, (1978).
- (70) M.B.H. van der Beek et al, Plastica, 33, 44, (1980).
- (71) E.B. Euchner et al, Proc. 20<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 13-B, (1965).
- (72) N.E. Platell, Report from the Water Division, Governnt. Chemical Laboratories, Perth, Western Australia.
- (73) J. Klunder, A.W. Wilson, Proc. of R.P. Group Meeting, Plastics and Rubber Institute, (1977).
- (74) M. Deuff, Loisirs Nautique, 189, 27, (1987).
- (75) M. Deuff, Loisirs Nautique, 190, 31, (1987).
- (76) L. Crawford, Sailing Canada, 6, 25, (1985).
- (77) S. Sleight, Sailing Canada, 4, 37, (1985).
- (78) M. Lurray, Sail, 12, 54, (1985).

- (79) J.C. Goodrum, Rapport interne (Osmose), Healing Industries LTD, (1980).
- (80) Journées Techniques "Osmose", Scott Bader, (1986).
- (81) P.B. Burnell, D.J. Herzog, R.T. McCabe, Proc. 42<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., Session 15-E, (1987).
- (82) B.D. Coleman, J. Mech. Phys. Solids, 7, 60, (1958).
- (83) P.W. Manders, T.W. Chou, J. Reinforced Plastics and Comp., 2, 43, (1983).
- (84) R. Taljera, J. Comp. Mater, 19, 355, (1985).
- (85) *Recueil de Normes Françaises*, Plastiques tome 1, 2ème Ed AFNOR, Paris, (1982).
- (86) M.R. Pigott, B. Harris, J. Mater. Scienc., 16, 687, (1981).
- (87) V.D. Azzi, S.W. Tsai, Exp. Mech., 5, 283, (1965).
- (88) R.H. Dixon, B.W. Ramsey, Proc. Symp. on GRP Ship Constr., RINA, (1972).
- (89) J. Aveston, A. Kelly, J.M. Sillwood, Proc. 3<sup>rd</sup> I.C.C.M.,(1980).
- (90) H.S. Kliger, E.R. Barker, Proc. 39<sup>th</sup> A. Conf. of S.P.I., (1984).
- (91) E. Greene, Technical Report N° DTCG23-89-C20015, National Technical Information Service, Springfield, VA, (1990).
- (92) K. N. Srivastava, K. Singh, Int. J. Eng. Sci.,7, 469, (1969).
- (93) J. Kokarakis, R. Taylor, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Mar. Applic. of Comp. Mater., Florida Institute of Techn., (1990).
- (94) K.N. Akhrust, P.H. Pumphrey, Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Cong. on Hydrog. in Metals, Session 3b-1, (1977).
- (95) Ph. Castaing, A. Gourdenne, Proc. I.C.C.M. 8, Session 16-C, (1991).
- (96) H. M. Jensen, Eng. Fract. Mech., 40, 3, 475, (1991).
- (97) Ph. Castaing, L. Lemoine, Proc. E.C.C.M 5, p 177, (1992).
- (98) H. Hojo, T. Tsuda, K. Ogasawara, T. Takizawa, *Polymeric Materials for Corrosion Control*, Dickie and Floyd ed., Washington (1986).
- (99) J.P. Sargent, K.H.G. Ashbee, J. Appl. Polymer Sci., 29, 809, (1982).
- (100) S. Timoshenko, S. Woinovsky-Krieger, *Theory of Plates and Shells*, Mac Graw Hill Book Company Inc, New-York (1959).
- (101) S. Way, Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 56, 627, (1934).
- (102) Wei-Zang-Chien, Chin. J. of Physics, 6, 102, (1947).
- (103) S. Timoshenko, *Vibration Problems in Engineering*, D. Van Nostrand Company Inc, Princeton, New-Jersey (1955).
- (104) F.C.W. Olson, J. Appl. Mech, A, 181, (1943).
- (105) K.N. Srivastava, K. Singh, Int. J. Eng. Sci., 7, 469, (1969).
- (106) P.C. Hodge Jr, *Plastics Analysis of Structures*, Mac Graw Hill Book Company Inc, New-York, (1959).
- (107) Ph. Castaing, L. Lemoine, A. Gourdenne, Mechanical Modelling of Blisters on Gelcoated Laminates I- Theoretical Aspects, A paraître dans J. Comp. Struct. (1992).
- (108) Ph. Castaing, L. Lemoine, A. Gourdenne, Mechanical Modelling of Blisters on Gelcoated Laminates II- Experimental Results, A paraître dans J. Comp. Struct. (1992).
- (109) H. Okubo, J. of Appl. Physics, 20, 1151, (1949).
- (110) S.G. Lekhnitski, *Anisotropic Plates*, Gordon and Breach Science Publishers, New-York, (1968).
- (111) D.R. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, (1979).
- (112) P. Longevialle, *Principe de la spectrométrie de masse des substances organiques*, Masson, Paris (1981).

## ANNEXE 1

### MATERIAU ORTHOTROPE

#### a) PROPRIETES D'UN PLI ORTHOTROPE

Un matériau composite dont le renfort est quasiunidirectionnel possède du point de vue mécanique, en tout point, deux plans de symétrie orthogonaux entre eux.

La loi de comportement d'un tel matériau, dit orthotrope, s'écrit sous forme matricielle dans le repère principal du matériau avec 9 constantes.  $(e_{ij})$  étant le tenseur des déformations,  $(s_{ij})$  le tenseur des contraintes,  $(S)$  la matrice de souplesse ou de compliance :

$$(e_{ij}) = (S) \cdot (s_{ij})$$

avec :

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} -e_{11} \\ |e_{22}| \\ |e_{33}| \\ |g_{23}| \\ |g_{13}| \\ ?g_{12}^v \\ (e_{ij}) \end{array} & \begin{array}{c} -s_{11} \\ |s_{22}| \\ |s_{33}| \\ |s_{23}| \\ |s_{13}| \\ |s_{12}^v \\ (s_{ij}) \end{array} \end{array}$$

et  $(S)$  :

$$\begin{array}{ccccccc} - & 1/E_1 & -n_{21}/E_2 & -n_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0 & ? \\ | & -n_{12}/E_1 & 1/E_2 & -n_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0 & | \\ | & -n_{13}/E_1 & -n_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 & | \\ | & 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 & | \\ | & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 & | \\ ? & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} & v \end{array}$$

$E_i$  : modules d'élasticité dans le sens  $i$ ,

$n_{ij}$  : coefficients de Poisson,

$G_i$  : modules de cisaillement,

La symétrie de la matrice entraîne  $n_{ij}/E_i = n_{ji}/E_j$ .

La loi de comportement d'un stratifié mince dans un état de contraintes bidimensionnelles planes se réduit à une matrice 3x3 :

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} -e_x \\ |e_y \\ ?g_{xy}^v \end{array} & \begin{array}{c} -s_x \\ |s_y \\ ?t_{xy}^v \end{array} \end{array}$$

Le nombre de coefficients élastiques est alors 5 (4 indépendants) :

$E_x$  : module dans le sens des fibres

$E_y$  : module dans le sens transversal aux fibres

$n_{xy}, \nu_{yx}$  : coefficient de Poisson longitudinal et transversal aux fibres  
 $G_{xy}$  : module de cisaillement plan

Ces dernières grandeurs peuvent être estimées par la loi des mélanges dans le sens longitudinal (parallèle) aux fibres de la manière suivante :

$$A_x = A_f \cdot v_f + A_m \cdot (1 - v_f)$$

où  $A_f = E_x$  ou  $n_{xy}$ , et où f représente la fibre, m la matrice,  $v_f$  le taux volumique de fibres.

Dans le sens transversal, les propriétés peuvent être estimées par la loi des mélanges dans le sens transversal :

$$1/B_y = v_f/B_f + (1 - v_f)/B_m$$

où  $B_f = E_y$  (module dans le sens transversal aux fibres) ou bien  $B_f = G_{xy}$  (module de cisaillement plan).

La matrice réciproque de (S) est (C)=(S)<sup>-1</sup>, matrice de rigidité du matériau.

#### b) STRATIFIÉ REVÊTU DE GELCOAT

Le cas d'un matériau revêtu d'une couche de gelcoat (isotrope par ailleurs) sur une seule face, entraîne une dissymétrie du comportement du matériau lorsque celui-ci est soumis à des efforts de membrane (dans le plan du matériau) ou à des efforts de flexion-torsion.

La Figure A.I.1 représente un composite d'épaisseur totale h comportant np plis, chaque pli ayant une épaisseur hk et situé à une distance zk du plan milieu du stratifié.

Figure A.I.1 : Représentation d'un composite à np plis

Si N et M représentent respectivement le tenseur des efforts de membrane dans le plan du stratifié et le tenseur des moments de flexion-torsion, e les déformations planes, W les déformations hors du plan dues aux moments, tels que :

$$\begin{matrix} \overline{N_x} & ? & \overline{M_x} & ? & \overline{e_x} & ? & \overline{-d^2w/dx^2} & ? \\ | \overline{N_y} | & & | \overline{M_y} | & & | \overline{e_y} | & & | \overline{-d^2w/dx^2} | & \\ ?N_{xy} & \nu & ?M_{xy} & \nu & ?g_{xy} & \nu & ?\overline{-d^2w/dxdyv} & \end{matrix}$$

(N)                      (M)                      (e)                      (W)

alors le comportement du matériau peut être décrit de la manière suivante :

$$\begin{matrix} \overline{N} & ? & \overline{A} & B & ? & \overline{e} & ? \\ | \overline{M} & \nu & ?B & D & \nu & ? & \overline{W} & \nu \end{matrix}$$

La Figure A.I.2 représente les moments et les forces appliqués à un stratifié dans son plan (x,y).



Figure A.I.2 : Représentation des moments (M) et des forces (N) dans le plan (x,y) du stratifié.

A est la matrice de rigidité du matériau (6x6) telle que:

$$A_{ij} = \int_{-h/2}^{+h/2} C_{ij} \cdot dz = S_k \cdot n_p C_{kij} \cdot hk$$

B est une matrice 6x6 caractéristiques du couplage (contraintes planes-moments de flexion/torsion), telle que :

$$B_{ij} = \int_{-h/2}^{+h/2} C_{ij} \cdot z \cdot dz = S_k \cdot n_p C_{kij} \cdot hk \cdot zk$$

D est une matrice 6x6, matrice de rigidité en flexion telle que :

$$D_{ij} = \int_{-h/2}^{+h/2} C_{ij} \cdot z^2 \cdot dz = S_k \cdot n_p C_{kij} \cdot (hk \cdot zk^2 + 1/12 hk^3)$$

Les termes  $C_{kij}$  représentent les coefficients de rigidité du k ième pli dans le stratifié. Si le stratifié est symétrique, les termes  $B_{ij}$  sont nuls, ce qui n'est pas le cas d'un stratifié symétrique, revêtu d'une seule couche de gelcoat isotrope. Ces matériaux se déformeront de manière caractéristique lorsqu'ils seront sollicités par des moments de flexion du fait du gonflement différentiel par absorption d'eau.

## MODES DE RUPTURE

### a) RUPTURE EN TRACTION;

De manière générale, la contrainte à rupture de la matrice est plus faible que celle des fibres : la rupture de la résine intervient donc par fissuration avant celle des fibres (cas général des verre/polyester).

Dans le cas précis d'une contrainte parallèle aux fibres, la contrainte à rupture en traction ne peut être calculée par la loi des mélanges, puisque la déformation à rupture de la matrice est plus grande que celle de la matrice, cependant dans le domaine d'élasticité de des fibres, le matériau garde son intégrité. Lorsque la rupture d'une fibre intervient, la charge est transmise par l'interface en cisaillement à une fibre intègre, les fibres rompues conservant partiellement leur capacité à supporter la charge sur une courte distance (de 20 à 100 fois le diamètre de la fibre, longueur critique). Lorsque la longueur moyenne des fibres rompues est inférieure à la longueur critique, la rupture du matériau se produit, avec un déchaussement des fibres.

Dans le sens transversal aux fibres, la charge est supportée essentiellement par la résine, il se produit alors une rupture par fissuration de la matrice et décohésion des fibres. Dans les deux cas, il n'y a pas de domaine plastique et  $s_y = s_r$ .

Il est généralement admis qu'un endommagement initial, sous la forme de fissuration de la résine et d'une décohésion partielle des fibres intervient entre 20 et 50 % de la contrainte à rupture (incurvation caractéristique de la courbe contrainte-déformation), les structures sont donc calculées pour supporter 20 à 30% de la charge à rupture, afin d'éviter une reprise en eau de la matrice. Le test mécanique permettant de déterminer les caractéristiques en traction est l'essai de traction suivant la norme NFT 57 101.

### b) RUPTURE EN FLEXION

Le processus est une combinaison de la rupture en compression consistant en un flambement local des fibres qui se comportent comme une colonne cylindrique dans un milieu élastique, une rupture en cisaillement et une rupture en traction. L'amorce de rupture se produit dans les plis extrêmes du

matériau.

La rupture en cisaillement (flexion rapprochée) dans le stratifié se produit essentiellement dans la résine, la contrainte à rupture est d'ailleurs plus faible que dans le cas d'une résine non renforcée du fait de la présence de nombreux défauts d'interface et des fibres, entraînant des concentrations de contraintes (notamment les sites osmotiques). La norme d'essai est celle de la flexion 3 points à appui rapprochés.

### c) CRITERE DE RUPTURE

Le critère de Von Misès étendu aux matériaux anisotropes par Hill et adapté par Tsai Azzi pour les matériaux orthotropes s'écrit :

$$\frac{s_x^2}{X^2} - \frac{s_x \cdot s_y}{X^2} + \frac{s_y^2}{Y^2} + \frac{t_{xy}^2}{S^2} = 1$$

## ANNEXE 2

### DETERMINATION DU TAUX RESIDUEL DE STYRENE

#### Mode opératoire

Le styrène résiduel est extrait de 100 mg de résine par 66 g d'un solvant polaire, le dichlorométhane afin que le taux de monomère vinylique ne dépasse pas 0.1% dans la solution : il faut éviter que le styrène ne polymérise dans la colonne capillaire. L'extraction est réalisée à température de  $T=40^{\circ}\text{C}$  à reflux pendant 2 heures. Les résines polyester insaturé restent assez peu solubles dans le dichlorométhane et les échantillons (100 mg) sont broyés dans un mortier. Connaissant le taux initial de monomère, un rendement global d'extraction est déterminé, de plus les essais sont réalisés à quatre reprises. L'extrait est filtré sur filtre de 45 mm et l'éthylbenzène (21.3 mg), est ajouté à la solution comme étalon.

Les solutions sont alors injectées sur une colonne capillaire par la technique "injection on column", la détection étant réalisée par un détecteur à ionisation de flamme.

Les conditions opératoires retenues dans le Laboratoire Matériaux Marins sont les suivantes:

- le gaz vecteur est l'hydrogène  $\text{H}_2$ , à la pression de 0.7 bar.
- le four est programmé en isotherme à la température de  $50^{\circ}\text{C}$ .
- le détecteur à Ionisation de Flamme (FID) est maintenu à la température de  $200^{\circ}\text{C}$ , et la flamme est alimentée par un courant de  $\text{H}_2$  (0.6 b) et d'air (1.2 b).

Figure A.II.2 : Courbe d'étalonnage du styrène

#### Etalonnage

La méthode d'étalonnage choisie est la méthode d'étalonnage interne qui permet de déterminer la concentration en styrène résiduel, consiste à comparer l'aire du pic étudié (styrène) à celle de la référence (éthylbenzène) introduite en concentration connue dans le mélange. Au préalable, des solutions de concentrations connues en styrène ont permis de tracer une courbe d'étalonnage (Figure A.II.2).

La pente de la droite obtenue est  $R_f$ , facteur de réponse du styrène.

$$R_f = (m_{ei} \cdot A_s) / (m_s \cdot A_{ei})$$

avec  $m_{ei}$   $m_s$  : masses connues d'étalon interne et de styrène et

$A_{ei}$   $A_s$  : aires des pics de l'étalon interne et du styrène. On détermine ainsi  $R_f=1.01$ .

## ANNEXE 3

### PRINCIPE DE L'ANALYSE MODALE

L'évolution des caractéristiques mécaniques en flexion des stratifiés et surtout des gelcoats en fonction de la température ambiante, est intéressante à connaître en vue de modéliser correctement le comportement du revêtement lors des essais accélérés à haute température. Ces essais sont réalisés grâce à des méthodes vibratoires (analyses modales) sur des poutres de matériaux non renforcés et en étuve, de 20 °C à 80°C. Le principe de ces essais non destructifs est d'exciter en mode de flexion une poutre (Figure A.III.1) et de déterminer ses fréquences de vibrations propres qui sont proportionnelles à la racine carrée du module du matériau :

$$f_i = (l_i^2 / 2 \cdot \pi \cdot L^2) \cdot (E \cdot I / m)^{1/2}$$

où  $f_i$  est la fréquence de vibration du  $i$ ème mode (Hz),

$l_i$  est la  $i$ ème racine de l'équation transcendente :

$$\cos(l) \cdot \cosh(l) = 1, \text{ (poutre libre)}$$

où  $L$  est la longueur de la poutre (m),  $E$  le module en Mpa,  $I$  moment d'inertie par rapport à l'axe de la poutre et  $m$  masse de la poutre en Kg.

Les modules peuvent donc être déterminés à différentes températures connaissant l'évolution des fréquences de vibrations. La détermination des 5 constantes élastiques  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $G_{xy}$ ,  $\nu_{xy}$  et  $\nu_{yx}$  d'une plaque orthotrope s'effectue sur le même principe.

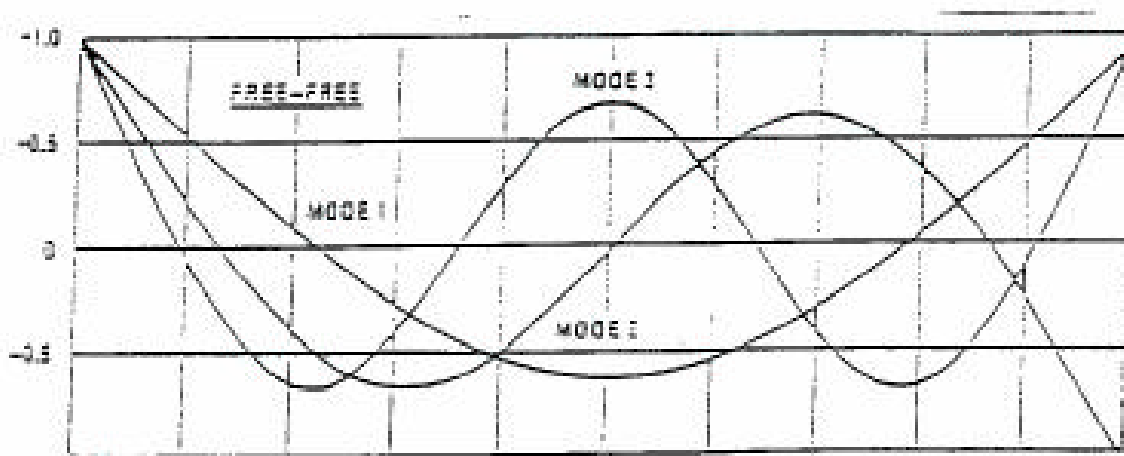


Figure A.III.1 : Modes de vibration I, II et III d'une poutre isotrope libre dans l'espace.

## ANNEXE 4

### ANALYSES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

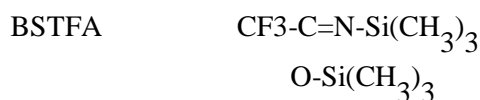
Les analyses chimiques du liquide contenu dans les cloques sont menées afin d'identifier les produits de dégradation au sein du matériau. Un processus d'extraction des composés en phase aqueuse est mis au point, ainsi que les conditions opératoires pour permettre une détection par spectrométrie de masse.

#### MODE OPERATOIRE

Deux types d'essais complémentaires sont réalisés : l'analyse de l'eau environnante en contact avec un échantillon donné, et l'analyse des produits issus d'une cloque, sachant que pour ce dernier cas, la quantité de produits secs obtenu est très faible. Une dérivation des produits polaires est indispensable dans la mesure où les pics de composés polaires sont très mal résolus.

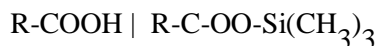
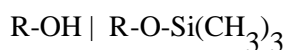
**EAU ENVIRONNANTE:** 50 ml d'eau environnante sont acidifiées par HCl concentré jusqu'à pH=4, puis 10 g de NaCl sont ajoutés à la solution. Le mélange est extrait par un solvant polaire, l'acétate d'éthyle (50 cm<sup>3</sup>) CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée, puis concentrée à 2 ou 3 cm<sup>3</sup> à l'évaporateur rotatif. La solution est ensuite silylée pendant 12 heures avec 200 ml de BSTFA (Bis (Triméthylsilyl)trifluoroacétanamide) afin de mettre éventuellement en évidence des glycols et des acides.



Le principe consiste à silyler une fonction alcool de la manière suivante (111;112) :

BSTFA



La présentation pour un même échantillon de chromatogrammes obtenus avant et après silylation démontre l'importance de cette dérivation.

#### ANALYSE DE LA PHASE AQUEUSE DES CLOQUES :

La phase aqueuse est prélevée dans plusieurs cloques d'un même matériau à l'aide d'une microsiringue. 100 à 300 mg d'extraits secs sont ainsi obtenus et une dérivation est effectuée sur ce résidu sec.

Un mélange contenant 100 à 200 mg d'extrait sec dans du méthoxyde de lithium 0.5 N et dans 15 ml de méthanol est chauffé à reflux pendant 2 mn. 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont ensuite additionnés puis la solution est diluée par 50 ml d'eau et extraite par 35 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée par l'eau, séchée et concentrée à 3 cm<sup>3</sup> à l'évaporateur rotatif. La réaction globale est la suivante :

#### ANALYSE

L'analyse est réalisée sur une colonne capillaire CP SIL 8 CB, (phényl méthyl silicone), de diamètre intérieur 0.32 mm et L=25 m. L'injection se fait "on column", le four est programmé de la manière suivante :

70°C pendant 1 mn;

20°C/mn jusqu'à 140°C;

4°C/mn jusqu'à 250°C;

250°C pendant 8 mn.

# I) FIGURES

Figure 1: Schéma des diverses agressions d'une coque en eau de mer.	2
Figure 2 : Schéma d'un matériau composite revêtu de gelcoat, vues en coupes transversale et longitudinale.	7
Figure 3 : Représentation de la structure tridimensionnelle d'une résine polyester insaturé orthophtalique.	7
Figure 4 : Schéma d'un matériau orthotrope.	10
Figure 5 : Illustration des phénomènes de couplage pour un stratifié orthotrope.	10
Figure 6 : Effet d'un ion sur la structure de l'eau de mer.	13
Figure 7 : Plaque de dimensions infinies soumise à une diffusion uniaxiale.	16
Figure 8 : Conditions aux limites d'une plaque soumise à une diffusion uniaxiale (vue de profil).	16
Figure 9 : Evolution du profil de concentration dans une plaque (immersion totale et unifaciale).	17
Figure 10 : Allure des courbes d'absorption d'eau pour une immersion totale et partielle.	19
Figure 11 : Expression du facteur d'effet de bords pour une plaque de dimensions finies.	19
Figure 12 : Maillage d'une plaque par la méthode des différences finies.	21
Figure 13 : Profil de concentration dans une plaque calculé par la méthode des différences finies.	21
Figure 14 : Matériau à renfort quasi unidirectionnel.	24
Figure 15 : Représentation d'un matériau constitué de deux couches .....	24
Figure 16 : Schéma de la structure du verre.	27
Figure 17 : Représentation des contraintes différentielles à l'interface dues à l'absorption différentielle.	27
Figure 18 : Schéma de la plastification.	32
Figure 19 : Principe de l'osmose.	32
Figure 20 : Structure chimique du peroxyde de méthyl-éthyl-cétone.	45
Figure 21 : Courbe de polymérisation $T^{\circ}=T(t)$ .	46
Figure 22 : Montage expérimental d'exposition unifaciale.	48
Figure 23 : Montage de flexion 4 points.	48
Figure 24 : Courbes de polymérisation des résines de structure ISO (1), ORTHO (2), ISOTHIXO (3).	57
Figure 25 : Courbes de polymérisation des gelcoats ISONPG (1), ISO (2), ISOORTHO (3).	57
Figure 26 : Thermogrammes de la résine ISOTHIXO réticulée en isotherme (a), dynamique (b).	59
Figure 27 : Chromatogramme d'une solution styrène-éthylbenzène-dichlorométhane.	61
Figure 28 : Courbe d'étalonnage du styrène.	61
Figure 29 : Evolution du taux de styrène $s(t)\%$ au cours de la polymérisation. (1) ISO, (2) ORTHO.	63
Figure 30 : Evolution du taux de styrène $s(t)\%$ au cours de la polymérisation.(1) ISO NPG, (2) ISO, (3) ISOORTHO.	63
Figure 31 : Evolution des modules de flexion $E=E(T^{\circ})$ des résines de structure ISO (1), ORTHO (2), et ISOTHIXO (3).	67
Figure 32 : Evolution des modules de flexion $E=E(T^{\circ})$ des gelcoats ISONPG (1), ISO (2), et ISOORTHO (3).	67
Figure 33 : Structure d'un stratifié quasi unidirectionnel gelcoaté. Coupes dans le sens longitudinal et dans le sens transversal aux fibres.	71
Figure 34 : Coupe de l'interface gelcoat-stratifié : vue transversale du matériau A à l'état initial.	71
Figure 35 : Coupe transversale du matériau A après 100 h d'immersion.	72
Figure 36 : Coupe transversale du matériau A après 300 h d'immersion.	72
Figure 37 : Coupe transversale du matériau A après 500 h d'immersion.	72
Figure 38 : Coupe transversale du matériau A après 800 h d'immersion.	72

Figure 39 : Coupe transversale du matériau A après 1000 h d'immersion.	73
Figure 40 : Coupe transversale du matériau A après 2500 h d'immersion.	73
Figure 41 : Coupe transversale du matériau A après 5000 h d'immersion.	73
Figure 42 : Coupe d'une cloque observée à l'interface gelcoat stratifié d'un matériau A vieilli 2000 h à 60°C.	75
Figure 43 : Cartographie ultrasonore d'une plaque de composite ORTHO-gelcoat ISO après 4000 h à 60°C.	85
Figure 44 : Courbes d'absorption d'eau d'une résine ISO à 60°C: (1): immersion totale; (2): immersion unificiale).	90
Figure 45 : Courbes d'absorption de la résine ISO à diverses températures.	90
Figure 46 : Courbes d'absorption de la résine ORTHO à diverses températures.	90
Figure 47 : Courbes d'absorption de la résine ISOTHIXO à diverses températures.	91
Figure 48 : Courbes d'absorption du gelcoat ISO à diverses températures.	91
Figure 49 : Courbes d'absorption du gelcoat ISONPG à diverses températures.	91
Figure 50 : Courbes d'absorption du gelcoat ISOORTHO à diverses températures.	92
Figure 51 : Profil de concentration d'eau dans un matériau A à 60°C.	97
Figure 52 : Profil de concentration d'eau dans un matériau C à 60°C.	97
Figure 53a : Evolution des contraintes de gonflement différentiel à l'interface au cours du temps pour divers matériaux (A,B,C).	99
Figure 53b : Evolution des contraintes de gonflement différentiel à l'interface au cours du temps pour divers matériaux (D,E,F).	99
Figure 54 : Temps d'apparition du cloquage $t_b(h)$ en fonction de l'épaisseur $e$ (mm) du gelcoat et à diverses températures en eau distillée. Matériau C.	103
Figure 55 : Temps d'apparition du cloquage $t_b(h)$ en fonction de l'épaisseur $e$ (mm) du gelcoat et à diverses températures en eau distillée. Matériau E.	103
Figure 56 : Evolution du rayon moyen $a(t)$ en mm ( $t$ en heures) des cloques du gelcoat d'un matériau A (60° eau distillée) pour diverses épaisseurs $e$ (mm) du gelcoat.	105
Figure 57 : Evolution de $a(t)/a_f=f(t \text{ heures})$ , rayon normalisé, pour des cloques sur un matériau A (60° eau distillée), pour diverses épaisseurs du gelcoat.	105
Figure 58 : Modélisation mécanique d'une cloque.	108
Figure 59 : Représentation du moment agissant sur la plaque, des contraintes et de la déformation en un point M.	108
Figure 60 : Représentation des contraintes radiales et tangentielles le long du rayon.	112
Figure 61 : Cloque sur stratifié ORTHO-GELCOAT ISONPG 3000 h à 60°C en eau distillée. Allure de la déformation normalisée comparée à la théorie.	114
Figure 62 : Cloque INPG sur stratifié ORTHO en eau distillée à 60°C. Evolution de l'énergie élastique $W_{el}$ au cours du temps $t$ .	114
Figure 63 : Variation de la pression interne $p(t)$ au cours du temps de vieillissement $t$ .	116
Figure 64 : Variation des contraintes au centre et au bord de la cloque (gelcoat INPG-stratifié ORTHO).	116
Figure 65 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée $w(x/a)/w_0=f(x/a)$ d'une cloque dans le stratifié A, sens longitudinal (axe $Ox$ 0°).	120
Figure 66 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée $w(z/c)/w_0=f(z/c)$ d'une cloque dans le stratifié A, sens 45°.	120
Figure 67 : Evolution de la déformée expérimentale normalisée $w(y/b)/w_0=f(y/b)$ d'une cloque dans le stratifié A, sens transversal (axe $Oy$ 90°).	120
Figure 68 : Comparaison entre $E=f(q)$ en polaire et l'ellipse supposée représenter la zone délaminée. Dans ce cas, $E_x=22 \text{ GPa}$ , $E_y=10 \text{ GPa}$ , $G_{xy}=4 \text{ GPa}$ (matériau A).	123

Figure 69 : Variation des modules d'élasticité  $E_x$  et  $E_y$  (GPa) pour les matériau A et D soumis au cloquage.

130

Figure 70 : Variation de  $G_{xy}$  (module de cisaillement plan en GPa) au cours du temps  $t$  (h). Matériau A et D.

130



## II) TABLEAUX

Tableau 1 : Composition massique du verre de type E.	8
Tableau 2 : Composition de l'eau de mer.	13
Tableau 3 : Caractéristiques physiques des stratifiés.	55
Tableau 4 : Températures de transition vitreuse des stratifiés polymérisés deux mois.	58
Tableau 5 : Mesures de Tg à divers temps de polymérisation.	64
Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques des stratifiés gelcoatés en flexion et cisaillement.	65
Tableau 7 : Caractéristiques mécaniques en flexion des résines et gelcoats.	66
Tableau 8 : Classement visuel des cloques sur les stratifiés A,B,C,D,E,F,G,H,I après 3000 h à 60° en eau distillée suivant la norme ASTM.	76
Tableau 9 : Temps d'apparition (h) du cloquage pour les matériaux étudiés, à diverses températures en eau distillée.	78
Tableau 10 : Classement des défauts sur les divers matériaux en fonction des épaisseurs de gelcoat.	78
Tableau 11 : Caractéristiques thermiques des stratifiés gelcoatés (transitions vitreuses des résines de structure et des gelcoats) après post-cuisson de 2 heures à 100 °C.	.
Tableau 12 : Influence de $t_s$ sur la taille moyenne des cloques à l'interface gelcoat-stratifié (diamètre en mm) après 500 heures en eau distillée à 60°.	81
Tableau 13 : Températures de transition vitreuse des divers matériaux polymérisés 3 mois à 10°C.	81
Tableau 14 : Caractéristiques diffusionnelles des résines de structure et des gelcoats non renforcés. Ms en %, D en mm <sup>2</sup> /h (x10 <sup>3</sup> ).	92
Tableau 15 : Energie d'activation de la diffusion de l'eau (Kcal/mol.) et coefficient de déformation $\alpha_{sw}$ (cm <sup>3</sup> /g) des résines et gelcoats.	94
Tableau 16 : Caractéristiques diffusionnelles des matériaux stratifiés non gelcoatés à T=60°C, Ms %, D en mm <sup>2</sup> /h (x10 <sup>3</sup> ).	.
Tableau 17 : Taux de saturation Ms (%) et coefficient de diffusion D (mm <sup>2</sup> /h) des stratifiés gelcoatés à 60°C en eau distillée.	94
Tableau 18 : Valeurs des énergies E <sub>b</sub> en Kcal/mol pour divers matériaux (cloquage du gelcoat).	101
Tableau 19 : Valeurs des constantes K <sub>1</sub> et n pour divers matériaux (cloquage du gelcoat).	101
Tableau 20 : Expression des contraintes au centre et au bord de la cloque.	112
Tableau 21 : Variations relatives de la masse volumique et de l'épaisseur totale des matériaux après absorption d'eau (eau distillée, 60°C, 3000 heures).	124
Tableau 22 : Tableau récapitulatif des principaux produits de dégradation détectés et identifiés par spectrométrie de masse (t=3000 h).	126
Tableau 23 : Variation des modules pour les divers matériaux (A,B,C,D,E,F,G,H,I) après t=2000 heures et t=5000 heures de vieillissement en eau distillée à 60°C.	131
Tableau 24 : Variation des contraintes à rupture pour les divers matériaux en fonction du temps de vieillissement.	133