

ACCELERATION DU VIEILLISSEMENT DE POLYMERES EN MILIEU MARIN ET COUPLAGE IMMERSION/CHARGEMENT

Peter Davies,

Service Matériaux et Structures, IFREMER Centre de Brest, BP70, 29280 Plouzané

Téléphone : 02 98 22 47 77

peter.davies@ifremer.fr

Mots clés : Immersion, Eau de mer, Elastomère, Adhésif, Composite.

1. INTRODUCTION

Les matériaux à base de polymères trouvent de très nombreuses applications en milieu marin, Figure 1.

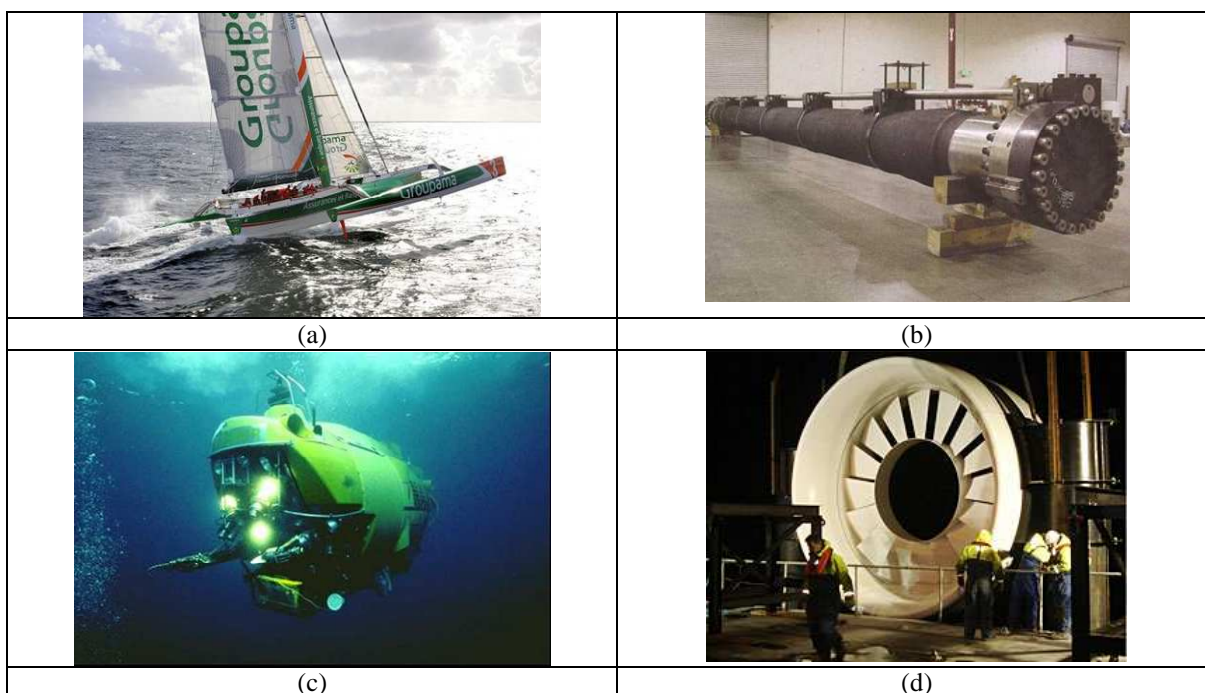


Figure 1. Applications de polymères et composites en milieu marin :

a) Bateau de course, b) offshore riser en composite, c) sous-marin océanographique, d) énergie marine, hydrolienne.

Des élastomères sont employés comme joints, amortisseurs et protection d'instrumentation, les adhésifs se trouvent dans l'assemblage d'éléments de bateaux de plaisance et d'autres structures maritimes (Davies 2011), les composites sont employés pour les bateaux (Smith 1990, Davies et Lemoine 1992, Davies 2012a), les structures offshore (Baldwin et al 1997, Gibson 2003) ainsi que de nombreuses structures sous-marines (Lemière 1992, Mouritz et al 2001). Plus récemment, on constate un intérêt croissant pour les composites dans les structures d'énergie marine renouvelable (Ifremer 2008). Un point commun à toutes ces applications est la nécessité de répondre à un cahier des charges mécaniques pendant 20 ans ou plus. Afin de garantir cette durée de vie en service, il est essentiel de disposer d'outils fiables quantifiant la cinétique de dégradation en environnement marin.

2. ENVIRONNEMENT MARIN

L'environnement marin comporte un ensemble de sollicitations, et notamment :

- Immersion dans l'eau de mer
- Températures entre -10 et +50°C
- Exposition UV
- Effets biologiques
- Chargements mécaniques.

Ces sollicitations agissent ensemble, le couplage est toujours présent même si aujourd'hui il est rarement pris en compte.

3. ACCELERATION DU VIEILLISSEMENT

Afin d'obtenir une idée de la stabilité d'un système polymérique dans un temps raisonnable, il faut accélérer le vieillissement. En ce qui concerne la diffusion d'eau de mer dans des polymères on s'appuie le plus souvent sur une élévation de la température d'immersion, Figure 2. Cette approche a ses limites, il faut surtout éviter les transitions du polymère qui risquent d'introduire des mécanismes de dégradation à température élevée qui ne seront pas représentatives de ce qui se passerait à plus long terme à température plus faible.

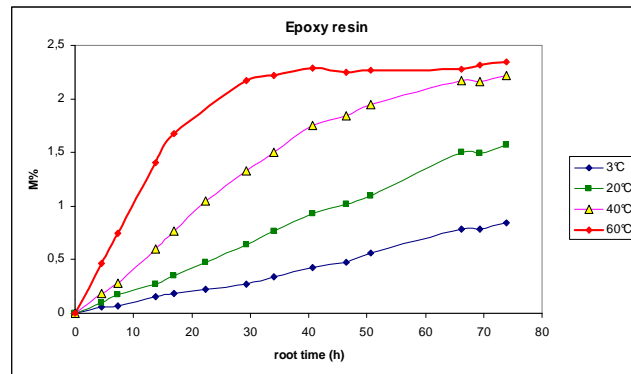


Figure 2. Accélération de la diffusion d'eau de mer dans une résine époxy par élévation de température.

Cette approche s'applique également aux matériaux composites mais nécessite une prise en compte de l'anisotropie de la diffusion (Springer, 1981).

Mean weight gains, composite panels, 8 year immersion

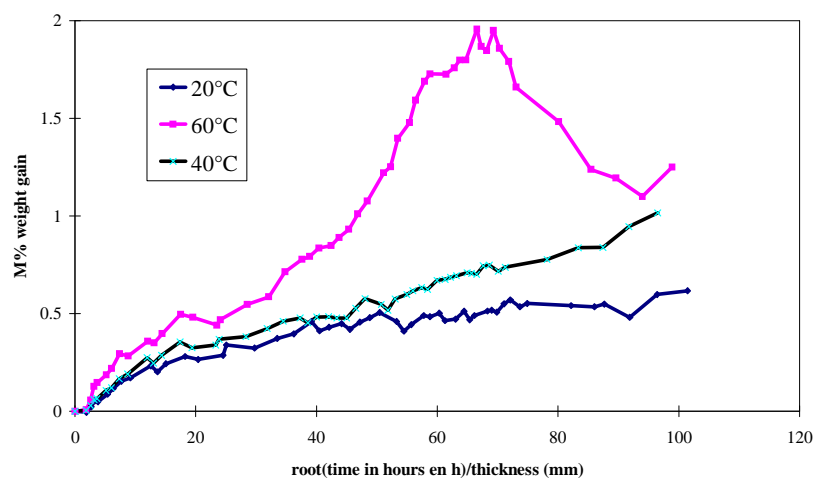


Figure 3. Accélération de la diffusion d'eau dans un composite verre/époxy par élévation de température, immersion pendant 8 ans.

La Figure 3 montre une augmentation puis une chute de masse pour un vieillissement en immersion à 60°C. La chute correspond à l'hydrolyse de la résine, (une époxy à durcisseur anhydride), à température élevée. Dans ce cas particulier, l'accélération de ce mécanisme de dégradation a permis d'établir la durée de vie (Davies et Choqueuse, 2008), mais a nécessité presque 10 ans d'étude.

On peut également accélérer le vieillissement en augmentant le niveau de chargement mécanique mais la réponse non-linéaire de la plupart des polymères rend cette approche plus délicate.

4. EXEMPLES DE PREDICTION DE DUREE DE VIE AVEC ET SANS COUPLAGE

Historiquement, ceux qui se sont intéressés au comportement de polymères et composites en milieu marin n'ont pas pris en compte les couplages entre paramètres vieillissants. Le premier exemple ci-dessous, celui des élastomères, illustre cette approche : On accélère les essais en augmentant la température de l'eau et on essaie de quantifier le facteur d'accélération avec une loi de type Arrhénius. Dans les deuxième et troisième exemples un couplage faible est identifié, en suivant l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la prise en eau des échantillons d'adhésif et de composite. Ceci permet d'estimer l'évolution des propriétés résiduelles en fonction du temps d'immersion.

4.1 Approche traditionnelle. Ex. Elastomères

Pour certaines pièces en polyuréthane (PU), notamment des grilles de sélectivité de pêche développées récemment pour remplacer des grilles métalliques, Figure 4a, on demande une durée de vie de 5 ans en service. Une campagne d'essais a été réalisée afin d'assurer celle-ci comprenant des essais accélérés (immersion à différentes températures) au laboratoire, et des essais d'immersion en mer (Figure 4b). Les détails ont été présentés ailleurs (Loaec et al, 2006, Davies et Evrard 2007).

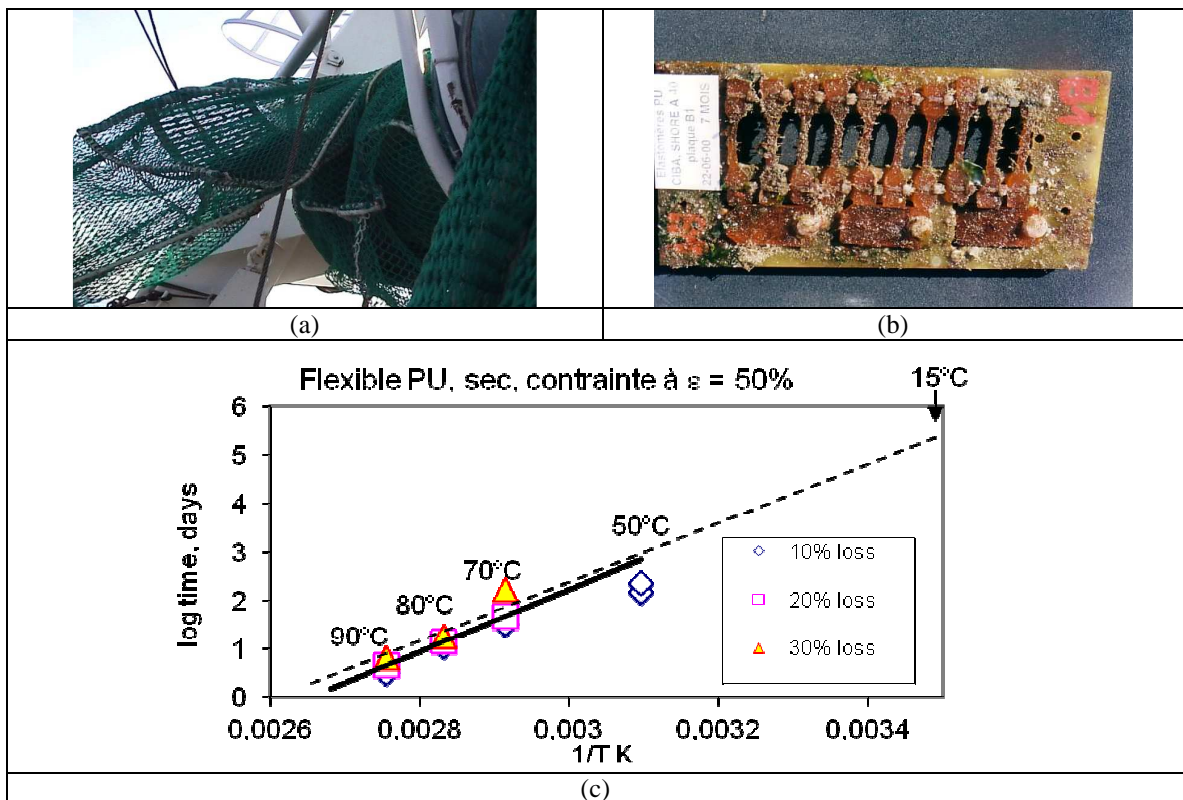


Figure 4. Exemple Elastomère.

a) Grille de pêche en PU, b) Eprouvettes après 7 mois d'immersion en mer, c) exemple de résultats

Pour les essais au laboratoire, on trace la prise en eau ainsi que les propriétés en traction (mouillé et après séchage) en fonction du temps, Figure 4c. Des essais en mer, qui indiquent une très bonne tenue des propriétés dans le temps, ont permis de valider les résultats, mais introduisent d'autres facteurs de variabilité (température variable, bio-salissures, chargement mécanique dû aux courants...).

On trouve de nombreux exemples de ce type d'approche appliquée aux matériaux composites dans la littérature, e.g. (Gellert et al, 1999, Davies et al 2001, Davies & Choqueuse, 2008). Sans l'appui d'un modèle de diffusion, cette approche reste qualitative et on se limite en général à l'introduction d'un coefficient de sécurité correspondant au rapport entre les propriétés initiales et celles mesurées après saturation en eau. Une approche phénoménologique, telle celle développée par l'équipe de Verdu et collègues à l'ENSAM (par ex. Jacques et al, 2002) permet de poser les bases chimiques de la dégradation et ainsi limiter la nécessité de recommencer à zéro quand on change un paramètre de la formulation de la résine.

4.2 Couplage faible. Ex. Adhésifs

Une étude a été réalisée pour l'industrie pétrolière afin de mieux connaître le comportement à long terme en milieu marin des adhésifs (Bordes, 2009). Cette industrie s'intéresse à l'assemblage par collage pour la réparation, notamment dans les zones où le soudage est interdit. Dans ce cadre, afin de pouvoir développer un outil couplé de prédiction de durée de vie, de nombreux essais ont été réalisés. La Figure 5 présente la démarche, la Figure 6 quelques exemples de résultats pour un adhésif époxy (voir Bordes et al, 2009).

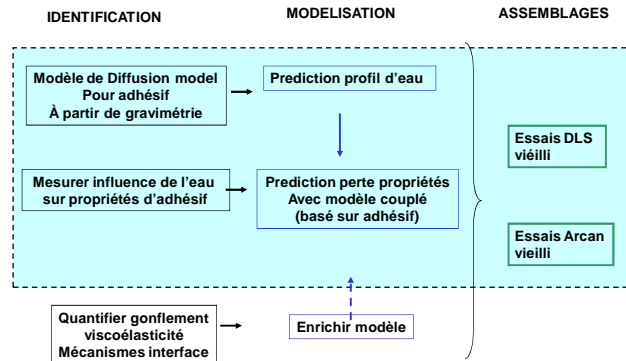


Figure 5. Développement d'un modèle couplé de prédiction de durée de vie d'un assemblage, à partir du comportement de l'adhésif.

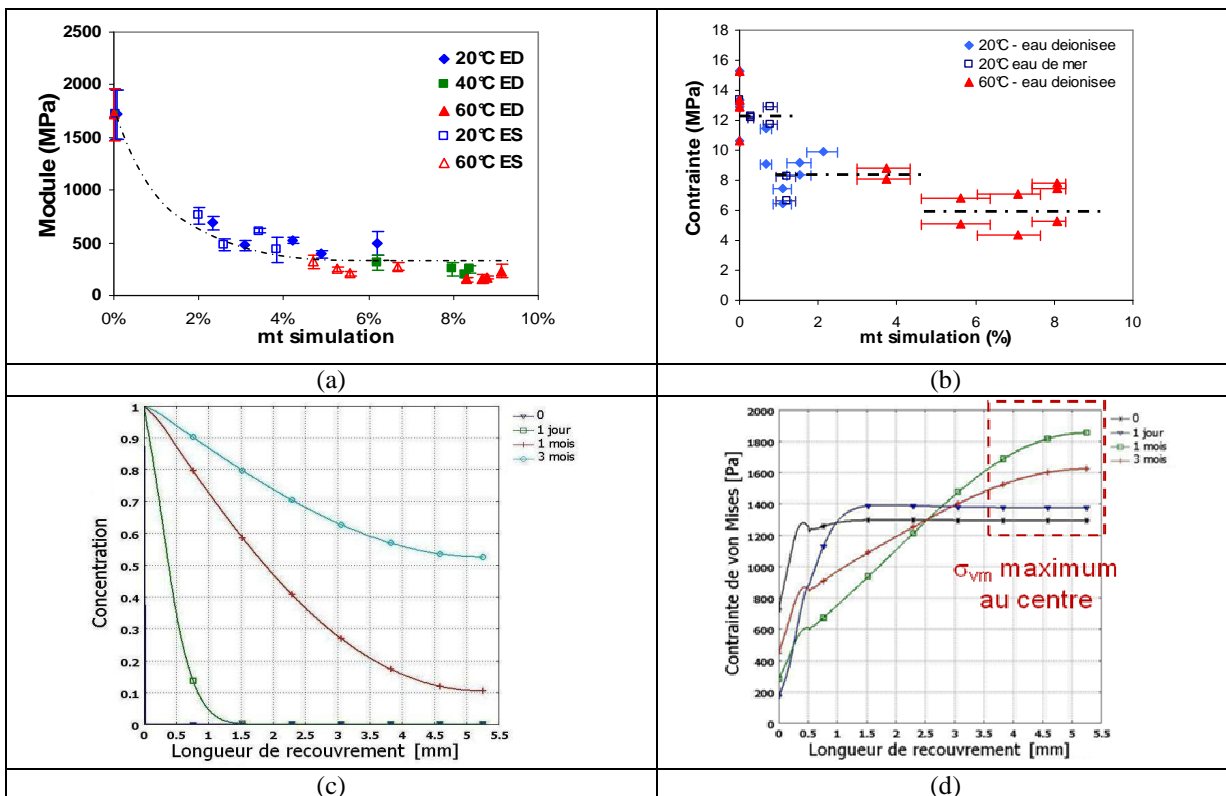


Figure 6. Etude du vieillissement d'adhésif, a) Evolution du module en traction avec prise en eau, b) Evolution du seuil d'écoulement, c) Profil d'eau, d) Influence de l'eau sur profil de contrainte.

A partir de la distribution des contraintes et le profil des seuils d'écoulement, les deux en fonction du profil de l'eau, on peut estimer la durée de vie pour une période d'immersion donnée, à condition que d'autres mécanismes (gonflement, endommagement interfacial...) n'interviennent pas avant.

Il est à noter que d'autres équipes travaillent sur cette problématique en France, par exemple, les travaux de Leger et al (2010) et la thèse en cours d'Arnaud (ENSTA Bretagne).

4.3 Couplage faible. Ex. Composites

Une étude plus récente (Boisseau 2011) a permis d'étendre cette approche aux polymères renforcés de fibres. Dans le cadre d'un projet sur la durabilité des pales d'éoliennes en composites (Boisseau et al, 2012a et 2012b, Davies et al 2012b), l'influence du type de fibre de verre renforçant une résine époxyde a été étudiée, d'abord sous chargement statique ensuite sous chargement cyclique. Les pales de ce type de structure sont immergées à faible profondeur (quelques dizaines de mètres) et subissent un chargement cyclique quasi-continu. Zanette et al (2010) présentent le chargement pour un concept d'éolienne (axe vertical) mais la plupart des études, dont celle de Boisseau, s'intéressent plutôt à des éoliennes à axe horizontal.

Le comportement des composites en fatigue est bien connu, surtout dans l'industrie éolienne (Echtermeyer et al 1996, Nijssen et al, 2007). On connaît également le danger d'une combinaison de liquide et contrainte pour l'intégrité des fibres de verre E (Price et Hull, 1987), et le phénomène de stress corrosion cracking. Par contre, peu de données existent concernant l'influence combinée de chargement cyclique et environnement humide. Weitsman a étudié cette problématique pendant plusieurs années (Weitsman et al 1991, 2009, 2012). Pauchard, dans ses travaux de thèse (2001, 2002) s'intéresse également au problème. Vauthier et al (1998) et Kotsikos et al (2000) ont présenté quelques résultats et on note un intérêt pour ce sujet pour des applications en génie civil (McBagonluri et al, 2000). En général la présence d'un environnement humide provoque une accélération du vieillissement mais les données disponibles ne permettent pas une évaluation chiffrée pour le cas d'une éolienne. Une campagne d'essais a donc été réalisée à l'Ifremer, Figure 7.

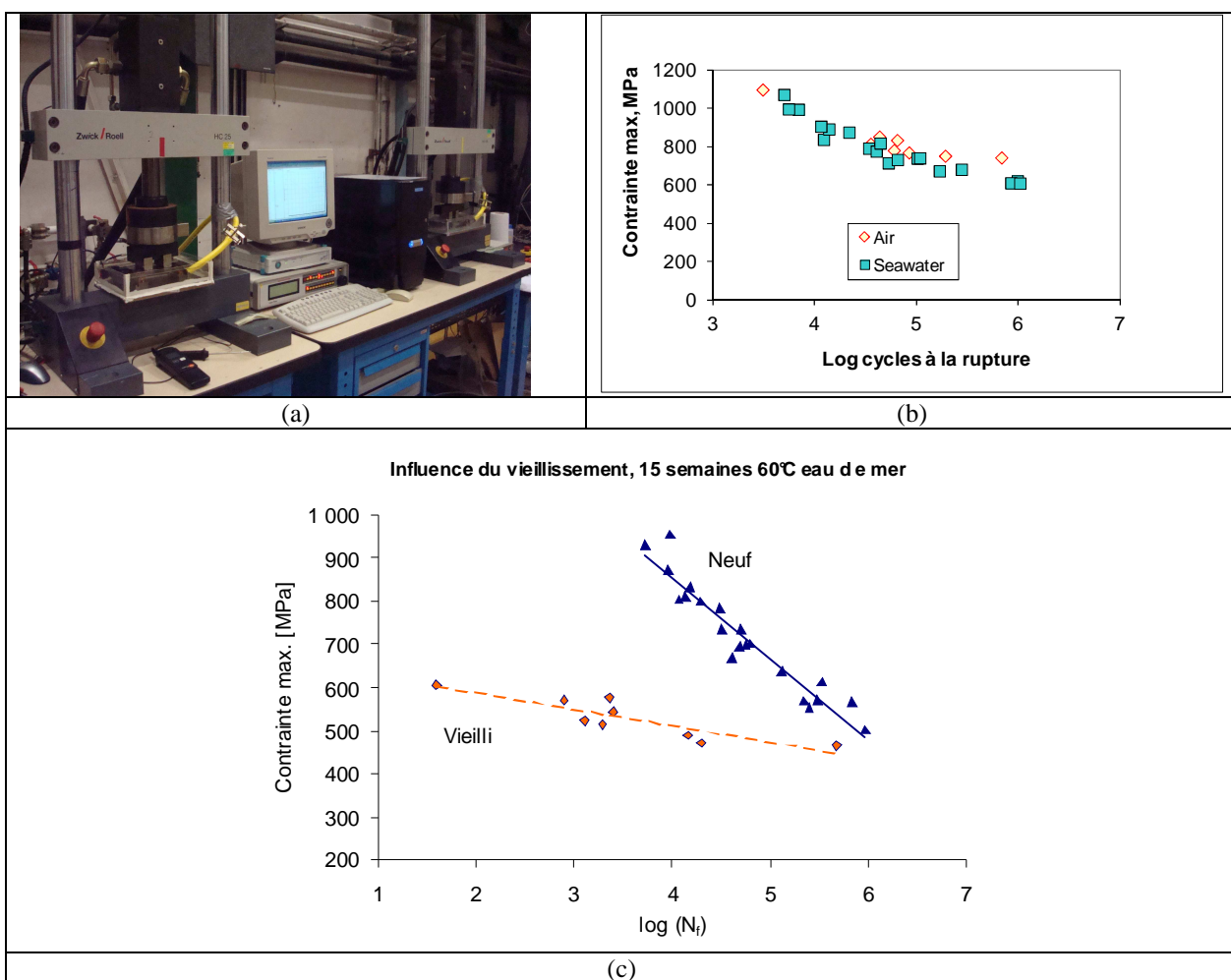


Figure 7. Vieillissement de composites verre/époxy et chargement cyclique, a) Montages flexion 4 points dans l'eau de mer, b) Courbes S-N composite neuf, dans l'air et dans l'eau de mer, c) Courbes S-N composite neuf et vieilli (saturé en eau de mer).

5. CONCLUSIONS

Il y a de très nombreuses applications de polymères et composites en milieu marin. Ces matériaux subissent des chargements sévères dans un milieu hostile et il est indispensable, d'abord pour des raisons de sécurité mais également pour des raisons économiques, de développer des outils prédictifs fiables permettant de minimiser le risque d'endommagement.

Cette présentation a décrit très brièvement trois exemples d'études récentes, d'autres projets en cours sont focalisés sur le comportement à long terme des mousses syntactiques (Choqueuse, 2012), des biocomposites (LeDuigou et al, 2009) et des fibres et cordages (Derombise et al, 2011).

L'inclusion d'un couplage faible, qui tient compte de l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques au cours du vieillissement, ne demande pas de moyens expérimentaux sophistiqués, même si l'analyse des résultats implique souvent des hypothèses fortes. Par contre, l'intégration de l'influence de la contrainte sur la diffusion s'avère plus compliquée. Perreux et Suri (1997) ont étudié l'influence d'un endommagement et mettent en évidence une forte dépendance de la diffusion.

D'autres études en cours abordent cette problématique ; (Sar et al 2012) développent les outils théoriques, et la Figure 8 présente une approche pour obtenir des données expérimentales. On emploie des caissons hyperbares à différentes pressions pour quantifier l'influence d'une contrainte triaxiale sur la reprise en eau de résines et composites.



Figure 8. Montage pour l'étude de l'influence de la pression hydrostatique sur la reprise en eau de polymères et composites. A gauche, éprouvettes dans l'eau sans pression, à droite, caisson hyperbare (600 bar), l'ensemble dans un four à 60°C.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés brièvement ici ont été réalisés en collaboration avec de nombreux partenaires, à l'Ifremer dans le Service Matériaux et Structures, et à l'extérieur (LRCCP, IFP, INSA Lyon, Université de Franche-Comté, ENSTA Bretagne, Université de Bretagne Sud, ENSAM Paris, Université de Nantes...). Le lecteur trouvera les noms des collaborateurs dans les références ci-dessous.

REFERENCES

- Baldwin DD, Newhouse N, Lo K. Composite production riser design. 29th annual offshore technology conference, OTC (1997), Houston, USA, 1997.
- Boisseau A, Etude de la tenue à long terme de matériaux composites immergés pour structures de récupération d'énergies marines, Thèse de doctorat, (2011), disponible sur <http://archimer.ifremer.fr/>
- Boisseau A, Davies P, Thiebaud F, Sea Water Ageing of Composites for Ocean Energy Conversion Systems: Influence of Glass Fibre Type on Static Behaviour, *Applied Composite Materials* 19, (2012a), 459-473
- Boisseau A, Davies P, Thiébaud F. Fatigue behaviour of glass fibre reinforced composites for ocean energy conversion systems *Applied Composite Materials*, (2012b) disponible Online First, DOI 10.1007/s10443-012-9260-0
- Bordes M, Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore, Thèse de doctorat INSA Lyon, (2009), disponible sur <http://archimer.ifremer.fr/>
- Bordes M, Davies P, Cognard J-Y, Sohier L, Sauvant-Moynot V, Galy J, Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 29, Issue 6, September (2009), Pages 595-608
- Choqueuse D, Etude expérimentale et analyse du comportement de mousses syntactiques pour grande profondeur d'immersion. Thèse de doctorat, Université de Franche Comté (2012), disponible sur <http://archimer.ifremer.fr/>
- Davies P, Lemoine L. Nautical applications of composite materials. IFREMER, editor. Proc. 3rd IFREMER Conference, 1992, Paris, France.
- Davies, P, Mazeas, F, Casari, P. Sea water aging of glass reinforced composites : Shear behaviour and damage modelling. *Journal of Composite Materials*. (2001), 35(15), 1343-72.
- Davies P, Chailleux E, Bunsell A, Grosjean F, François M, Prediction of the long term behavior of synthetic mooring lines OTC 15379, Houston, (2003)

Davies P, Evrard G, Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 92, Issue 8, (2007), 1455-1464

Davies P, Choqueuse D. Ageing of composites in marine vessels. In: Martin R, ed. Ageing of composites: Woodhead Publishers (2008).

Davies P, "Marine Industry", chapter 48 in Handbook of Adhesion Technology, edited by da Silva LFM, Ochsner A, Adams RD, Volume 2, (2011), Springer-Verlag, Berlin.

Davies P, Marine Composites, in Encyclopedia of Composites, 2nd Edition, Editors: L. Nicolais, A. Borzacchiello, publisher John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2012a), ISBN: 978-0-470-12828-2

Davies P, Boisseau A, Choqueuse D, Thiebaud F, Perreux D, Durabilité des composites pour énergie marine renouvelable, *Matériaux & Techniques*, 100, 653–663 (2012b)

Derombise G, Chailleux E, Forest B, Riou L, Lacotte N, Van Schoors L, Davies P, Long term mechanical behaviour of aramid fibres in sea water, *Polymer Engineering and Science*, (2012), 51 (7), 1366-1375.

Echtermeyer AT, Kensche C, Bach P, Poppen M, Lilholt H, Andersen SI, et al. Method to predict fatigue lifetimes of GRP wind turbine blades and comparison with experiments, European Union wind energy conference and exhibition; 20–24 May, (1996) Göteborg, Sweden.

Gellert E, Turkey D. Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Composites Part A*. Nov. (1999), 30(11), 1259-65.

Gibson A. The cost effective use of fibre reinforced composite offshore: HSE report 39, (2003).

IFREMER. Synthèse de l'étude prospective sur les énergies renouvelables marines à l'horizon 2030, March (2008).

Jacques B, Werth M, Merdas I, Thominet F, Verdu J, Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water *Polymer*, Volume 43, Issue 24, November 2002, Pages 6439-6447

Kotsikos G, Evans JT, Gibson AG, Hale JM, Environmentally enhanced fatigue damage in glass fibre reinforced composites characterised by acoustic emission, *Composites Part A*, 31, (2000), 969-977

LeDuigou A, Davies P, Baley C, Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites, *Polymer Degradation and Stability* Volume 94, (2009), 1151-1162

Leger R, Roy A, Grandidier JC, Non-classical water diffusion in an industrial adhesive, *Int J. Adhesion and Adhesives*, 30, (2010), 744-753.

Lemière Y. The evolution of composite materials in submarine structures. International conference on nautical construction with composite materials; 1992; Paris, France; 1992.

Loaec H, Morandau F, Meillat M, Davies P, Engineering development of flexible selectivity grids for Nephrops *Fisheries Research*, Volume 79, Issues 1-2, June 2006, Pages 210-218

McBagonluri F, Garcia K, Hayes M, Verghese KNE, Lesko JJ, Characterization of fatigue and combined environment on durability performance of glass/vinyl ester composite for infrastructure applications, *Int. J. of Fatigue* 22 (2000) 53–64

Mouritz A, Gellert E, Burchill P, Challis K. Review of advanced composite structures for naval ship and submarines. *Composite Structures*, (2001), 53(1), 21-42.

Neuman S, Marom G, Stress dependence of the coefficient of moisture diffusion in composite materials, *Polymer Composite*, 6, 1, 9-12

Nijssen RPL, VanWingerde AM, VanDelft DRV. Wind turbine rotor blade materials : Estimating service lives. *SAMPE journal*, 2007, vol. 43 (no2), pp. 7-15.

Pauchard V, Grosjean F, Campion-Boulharts H, Chateauinois A. Application of a stress-corrosion-cracking model to an analysis of the durability of glass/epoxy composites in wet environments. *Composites Science and Technology*. 2002;62(4):493-8.

Pauchard V. Etude des mécanismes de rupture des fibres dans les composites verre/epoxy sous sollicitation de fatigue longitudinale en milieu humide : Application d'un modèle de corrosion sous contrainte, Thèse Ecole Centrale de Lyon (2001).

Perreux D, Suri S, A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes, *Composites Science and Technology*, Volume 57, Issues 9–10, 1997, Pages 1403-1413

Price JN, Hull D, Effect of matrix toughness on crack propagation during stress corrosion of glass reinforced composites, *Comp. Sci & Tech.*, 28, (1987) 193-210.

Sar BE, Fréour S, Davies P, Jacquemin F, Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers - A thermodynamical approach, *European Journal of Mechanics A/Solids* 36 (2012) 38-43

Smith CS. Design of marine structures in composite materials. London: Elsevier Science Publishers (1990).

Springer GS, ed. Environmental Effects on Composite Materials (1981), Technomic Press.

Vauthier E, Abry JC, Bailliez T, Chateauinois A, Interactions between hygrothermal ageing and fatigue damage in unidirectional glass/epoxy composites, *Comp. Sci. & Tech*, 58, (1998), 687-692.

Weitsman Y. Moisture in composites : sorption and desorption. In: Reifsnider KL, ed. Fatigue of composite materials. Amsterdam, Elsevier (1991), 385-429.

Weitsman YJ, Penumadu D, Siriuk A. On the immersed and dry fatigue of carbon fiber/vinyl ester composite material. Proc. 17th International Conference on Composite Materials (ICCM17), (2009), Edinburgh, UK.

Zanette, J, Imbault, D, Tourabi, A. A design methodology for cross flow water turbines. *Renewable Energy*. (2010), 35(5), 997-1009.

Weitsman YJ, Fluid effects in polymers and polymeric composites, Springer (2012).