

Influence de la fraction amorphe rigide sur le comportement à rupture de composites Carbone/PPS

Influence of the Rigid Amorphous Fraction on the thermo-mechanical behavior of Carbon/PPS composites

Estève Ernault¹, Benoit Vieille¹, Nicolas Delpouve¹, Juan-Daniel Pujols Gonzalez¹, Laurent Delbreilh¹

1 : Normandie Univ, UNIROUEN Normandie, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux
76800 St Etienne du Rouvray

e-mail : esteve.ernault@univ-rouen.fr, benoit.vieille@insa-rouen.fr, nicolas.delpouve1@univ-rouen.fr, juan-daniel.pujols_gonzalez@insa-rouen.fr, laurent.delbreilh@univ-rouen.fr

Résumé

Ce travail consiste à étudier l'influence de la fraction amorphe rigide (FAR) sur les propriétés mécaniques du polysulfure de phénylène (PPS) pur et le comportement mécanique à rupture (ténacité notamment) d'un composite carbone/PPS. La première partie de l'étude a consisté à obtenir des échantillons de PPS pur plus ou moins enrichis en FAR. Ces échantillons sont ensuite testés mécaniquement grâce à des analyses mécaniques dynamiques. Les résultats obtenus sur la matrice pure montrent que les mécanismes associés à la FAR dans la matrice PPS sont transposables et observables dans des composites stratifiés C/PPS à renfort tissé. Ces stratifiés possèdent une séquence d'empilement à plis orientés $[(+/-45^\circ)]_7$ dont la réponse mécanique globale est pilotée par la matrice. La condition de recuit (230°C sous air pendant 576h) s'avère être la plus favorable à l'amélioration de la rigidité axiale du composite mécanique (doublée par rapport à l'état vierge !), et se traduit également par une augmentation significative (de l'ordre de 60%) de la ténacité à rupture translaminaire.

Abstract

This work consists in studying the influence of FAR on the mechanical properties of pure PPS and the fracture mechanical behaviour (through the quantification of tenacity, in particular) of a carbon/PPS composite. The first part of the study consisted in obtaining samples of pure PPS more or less enriched in FAR. These samples are then mechanically tested using dynamic mechanical analyses. The results obtained on the pure matrix show that the mechanisms associated with the FAR in the PPS matrix are transposable and observable in C/PPS laminated composites with woven-fibers reinforcement. These laminates have a $[(+/-45^\circ)]_7$ stacking sequence whose overall mechanical response is controlled by the PPS matrix. The annealing condition (230°C under air for 576 hours) is the most favorable for improving the axial rigidity of the mechanical composite (doubled compared to the virgin state!), and also results in a significant increase (around 60%) in the translaminar toughness.

Mots Clés : vieillissement thermique, thermoplastique, fibres de carbone, ténacité, rupture translaminaire

Keywords : thermal ageing, thermoplastic, carbon fibers, toughness, translaminar failure

1. Introduction

1.1 Contexte

Les composites à matrice thermoplastique (TP) haute performance présentent des propriétés (e.g. comportement à l'impact, tolérance au dommage, tenue au feu) et des caractéristiques de mise en œuvre (temps de cycles courts, réversibilité) très pertinentes pour des applications dans l'industrie aéronautique. Parmi les TPs envisagés, le polysulfure de phénylène (PPS) est une matrice thermoplastique thermostable semi-cristalline particulièrement prometteuse pour des pièces de structures secondaires ou primaires.

Classiquement, un polymère semi-cristallin peut être décrit par un modèle à deux phases composé d'une phase amorphe X_{FAM} et d'une phase cristalline X_C tel que :

$$X_{FAM} + X_C = 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Comme de nombreux polymères semi-cristallins (constitués d'une phase cristalline et d'une phase amorphe) étudiés dans les années 90, le PPS doit être décrit par un modèle à trois phases [1] :

$$X_{FAM} + X_{FAR} + X_C = 1 \quad (\text{Eq. 2})$$

Cette description se distingue du modèle à 2 phases par le fait qu'une partie de la phase amorphe ne relaxe pas à la transition vitreuse. Cette troisième phase est appelée Fraction Amorphe Rigide (FAR) en opposition à la fraction amorphe mobile (FAM). En pratique, le taux de FAR peut être modifié par des traitements thermiques de type recuit (maintien à haute température pendant différentes durées) dans un four à vide primaire ou secondaire (pour limiter les phénomènes d'oxydation à haute température). L'influence de la FAR sur les propriétés mécaniques de semi cristallins a été étudiée essentiellement via des Analyses Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA) [2-5]. A notre connaissance, très peu d'études se sont intéressées de manière spécifique à l'influence des conditions de traitement thermique sur les propriétés et le comportement mécanique à rupture de matériaux composites à matrice polymère semi-cristalline [6].

Dans un polymère semi-cristallin soumis à un vieillissement thermique, les phases amorphes et cristallines ne s'oxydent pas de la même façon [7]. La phase amorphe, moins compacte, permet à l'oxygène de pénétrer au sein de la structure macromoléculaire, facilitant ainsi une réaction avec la structure chimique. Cette oxydation s'opère principalement lors de longues durées d'exposition à haute température, entraînant à terme la coupure des chaînes macromoléculaires, le réarrangement et la modification de la phase amorphe. Dans certains cas, ce réarrangement augmente le taux de cristallinité du polymère [8]. La phase cristalline, plus stable et plus compacte, s'oxyde plus difficilement. En revanche, elle est plus résistante, plus rigide et présente un comportement plus fragile que la phase amorphe. En raison du vieillissement thermique, la morphologie de la phase cristalline est modifiée, synonyme de dégradation des propriétés mécaniques du polymère.

2. Matériaux et méthodologie expérimentale

2.1 Matériaux étudiés

Le matériau étudié est un composite à matrice PPS renforcée par des fibres de carbone. Le renfort, fourni par Toray, est un tissu équilibré selon un motif satin de 5 (T300 3K 5HS). La résine est fournie par Ticona (Fortron 0214). Le taux volumique des constituants est de 50%, soit un taux massique de 42% pour la matrice. Le matériau se présente sous la forme de plaques stratifiées de 7 plis possédant une séquence d'empilement à plis orientés $[\pm 45]_7$. Avec un tel drapage, qui permet d'obtenir une réponse mécanique en traction pilotée par la matrice, l'influence de la FAR sur le comportement de la matrice et donc du composite est plus aisément observable. Enfin, les températures caractéristiques du C/PPS sont les températures de transition vitreuse $T_g=95^\circ\text{C}$ et de fusion $T_m=235^\circ\text{C}$ [9].

2.2 Essais de vieillissement thermique

Afin de faire varier le taux de FAR dans des éprouvettes de PPS pur et de composites C/PPS, ces dernières ont été placées dans un four à vide primaire ou secondaire (plus ou moins oxydant donc) à

différentes températures de recuit (115°C-230°C) et pendant différentes durées (20h, 576h, 1417h). Seul le recuit à 230°C a été réalisé sous deux atmosphères (air et vide).

2.3 Analyse Mécanique Dynamique (DMA) de la matrice PPS

Les propriétés viscoélastiques ont été caractérisées grâce à la DMA Q800 (TA instruments) en utilisant des échantillons rectangulaires (35 x 12 x 2 mm) adaptés à une sollicitation en flexion à double encastrement. Des balayages en températures ont été réalisés de 28°C à 200°C ou 250°C à une vitesse de chauffe de 2 K.min⁻¹ avec une amplitude de 15 µm et une fréquence de 1 Hz. Les analyses sont réalisées à température et environnement contrôlés.

2.4 Essais de traction à haute température sur composite C/PPS

La caractérisation du comportement mécanique à haute température est réalisée à l'aide d'une machine uniaxiale servo-hydraulique MTS, équipée de mors hydrauliques et d'une cellule de force d'une capacité de 100kN. Les essais de traction sont réalisés à 120°C au moyen d'une enceinte thermique. Cette température d'essai vise à reproduire les conditions en service d'une pièce de nacelle de moteur d'avion. Les éprouvettes sont découpées, par jet d'eau à partir de plaques de 600x600mm² d'épaisseur 2.2 mm, selon deux géométries : traction monotone à rupture (Fig. 1a) et ténacité translaminaire (Fig. 1b).

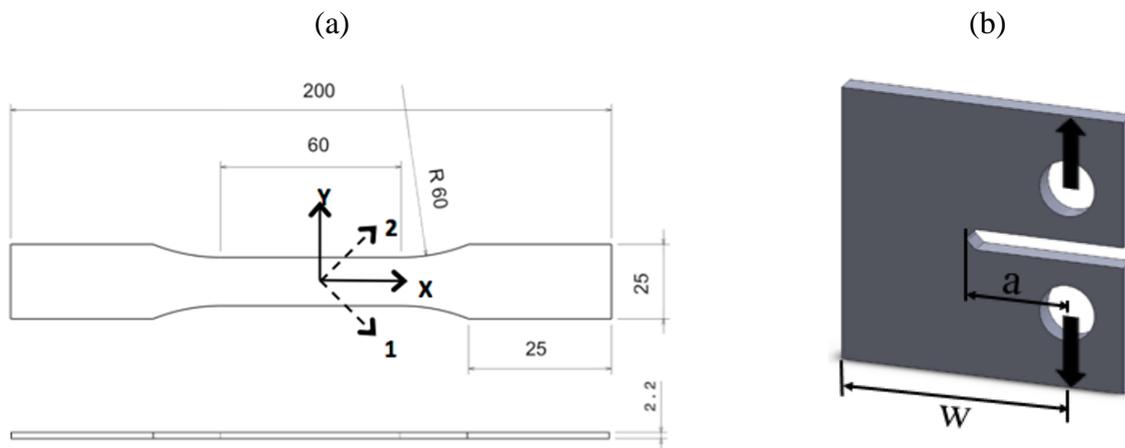


Fig. 1. Géométrie des éprouvettes de traction permettant la caractérisation du comportement à rupture du C/PPS : (a) essais de traction monotone à rupture (b) mesure de ténacité translaminaire [10]

Les éprouvettes de ténacité de type traction compacte présentent un rapport $a/w = 0,45$. La ténacité translaminaire critique en mode I peut alors être estimée à partir de ce rapport et de l'expression suivante [11] :

$$K_{Ic} = \sigma_{appliquée} \sqrt{\pi a} \cdot F(a/w) \quad (\text{Eq. 3})$$

Où $F(a/w)$ est une fonction de correction géométrique définie par la relation suivante dans le cas d'une géométrie de traction compacte :

$$F(a/w) = \frac{2 + a/w}{(1 - a/w)^{3/2}} [0,086 + 4,64 \cdot a/w - 13,32 \cdot (a/w)^2 + 14,72 \cdot (a/w)^3 - 5,6 \cdot (a/w)^4] \quad (\text{Eq. 4})$$

2.5 Mesures de champs par Corrélacion d'Images Numériques

Une technique de Corrélacion d'Images Numériques (CIN) bidimensionnelle a été utilisée pour suivre l'évolution du champ de déformation axiale lors du comportement à rupture. Une caméra CCD monochrome Grasshopper 3 permet l'acquisition des images numériques en pleine résolution (1920×1200 pixels), avec une fréquence de 162 images par seconde. Les champs de déformation Green-Lagrange sont calculés avec le logiciel VIC-2D (société Correlated Solutions).

3. Résultats et discussion

3.1 Quantification de la FAR dans le PPS pur

Une étude calorimétrique préalable [9] de la présence et de la formation de RAF dans le PPS (Fig. 2) a permis d'identifier des conditions de traitement thermique permettant d'enrichir ou non des échantillons de PPS en RAF : 115°C et 230°C. Ceci étant incontournable afin de pouvoir évaluer si la FAR dans le PPS pur a une influence sur ses propriétés mécaniques et par extension sur celles d'un composite C/PPS. Par ailleurs, une température de recuit défavorable à la formation de FAR a été identifiée. En effet un recuit réalisé à partir d'une température de recuit de 235°C semble permettre de se rapprocher d'un modèle à deux phases. A 115°C et à 230°C, le taux de FAR augmente lorsque le temps de recuit augmente [9]. Enfin, à l'instar du taux de cristallinité, le taux de FAR est plus important à 230°C qu'à 115°C pour un temps de recuit donné.

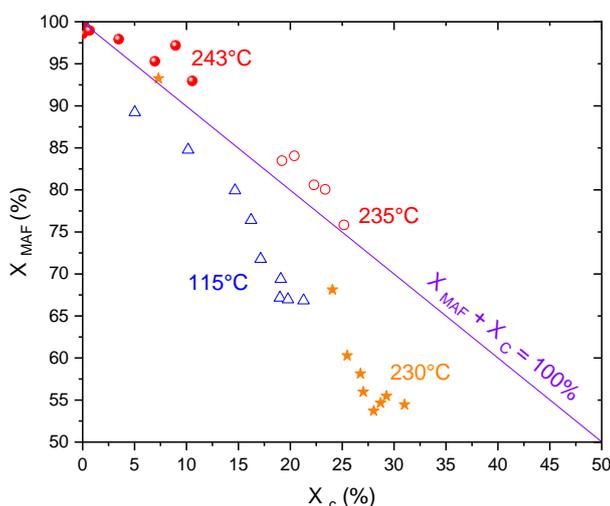


Fig. 2. Evolution du taux de Fraction Rigide Amorphe dans un polymère PPS pur recuit à différentes températures [9]

3.2 Essais de DMTA

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques du PPS pur plus ou moins enrichi en FAR, les essais DMA ont été réalisées de 30°C jusqu'à 200°C (Fig. 3). L'évolution du module en fonction de la température permet de montrer un décalage de la signature mécanique de la transition vitreuse (T_α) vers les hautes températures avec l'augmentation du temps de recuit. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en analyses thermique (DSC à modulation de température (MT-DSC), DSC à balayage rapide) qui révèlent une augmentation de la température de transition vitreuse pour un temps de recuit croissant. De plus, le signal en facteur de perte ($\text{Tan}\delta$) permet d'observer une diminution et un élargissement du pic associé à la transition T_α , avec le temps de recuit. On peut noter par ailleurs que le taux de cristallinité X_c reste relativement constant pour les différentes conditions de recuit. Il est alors possible d'attribuer les changements observés au taux croissant de FAR.

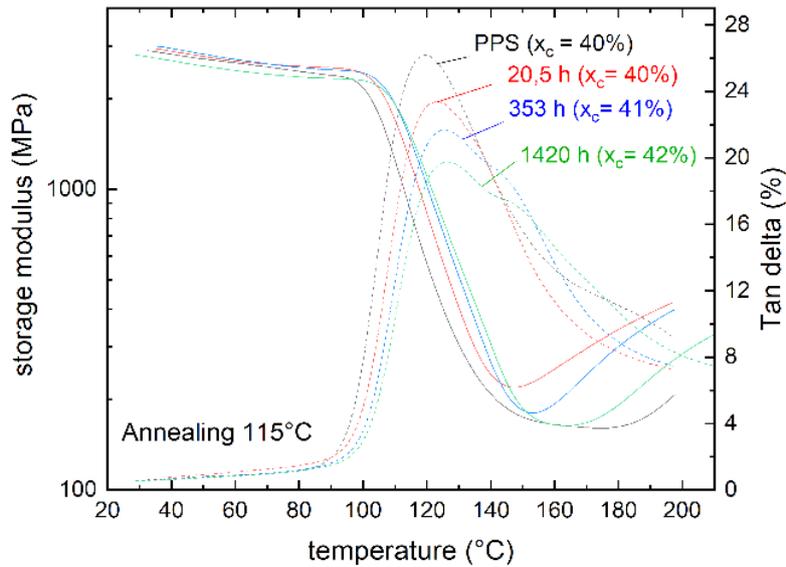


Fig. 3. Influence du temps de recuit sur le module de conservation et le facteur de perte du PPS pur recuit à 115°C

3.3 Essais de traction monotone à rupture

Dans un second temps, l'identification des températures et des temps de recuit permet de modifier le taux de FAR d'un composite à matrice PPS renforcée par des fibres de carbone. La question qui se pose alors est de quantifier l'influence de la FAR sur le comportement du composite, notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques. Sur la base des résultats des analyses MT-DSC sur le PPS pur, les éprouvettes C/PPS ont été recuites à différentes températures (115°C et 230°C) pendant différentes durées (20h et 576h). L'augmentation de la température et du temps de recuit rendent le comportement macroscopique en traction du C/PPS moins ductile (Fig. 4) avec notamment une diminution de la déformation axiale à rupture (-52% entre la configuration sortie d'usine et un recuit de 230°C à 576h). En revanche, la contrainte axiale à rupture est quasi-inchangée (Fig. 5). Le vieillissement thermique contribue également à rigidifier significativement le matériau avec une augmentation d'environ 100% de la rigidité axiale.

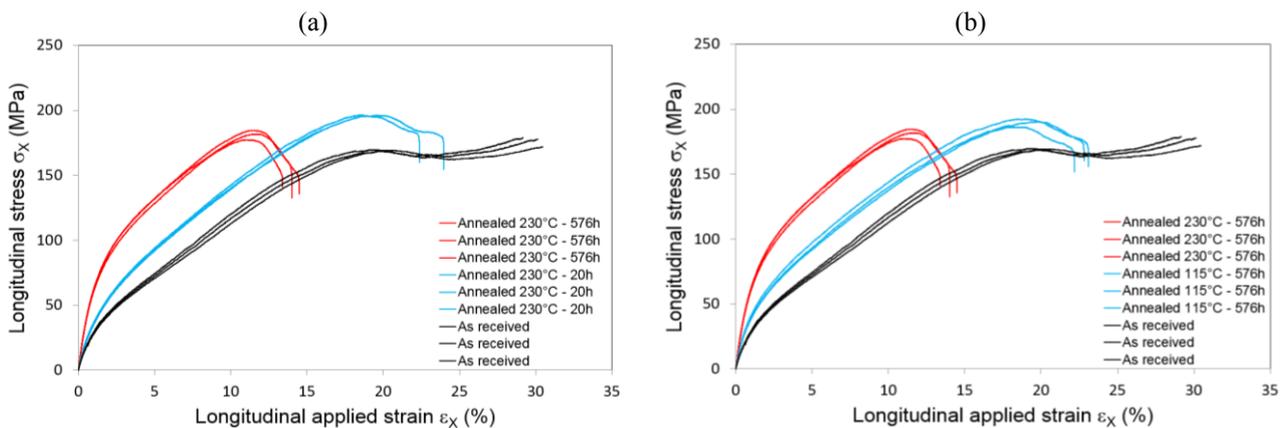


Fig. 4. Influence des conditions de recuit sur la réponse mécanique en traction du C/PPS à 120°C :
(a) Recuit à 230°C – (b) Recuit pendant 576h

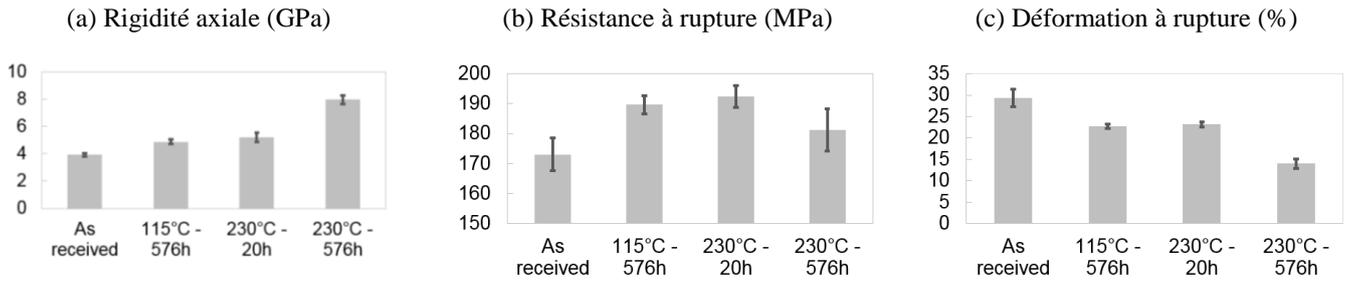


Fig. 5. Influence des conditions de recuit sur les propriétés mécaniques en traction du C/PPS à 120°C : rigidité axiale, résistance et déformation axiales à rupture

3.4 Essais de ténacité – Rupture translaminaire

Enfin, les différentes conditions de recuit (temps et température) vont conditionner les mécanismes de rupture et l'évolution de sa ténacité critique en mode mixte (drapage $[(+/-45^\circ)]_7$). Les mesures de ténacité critique ont été obtenues à partir des Equations (3-4) appliquées aux données des courbes force-déplacement (Fig. 6-7-8) relatives au comportement en traction d'éprouvettes de traction compacte [10]. A température ambiante, le comportement à rupture est globalement quasi-fragile pour toutes les configurations d'essais. A 120°C, la réponse devient élastoplastique dans la première phase du chargement puis quasi-fragile après l'initiation de la rupture. L'augmentation de la température d'essai se traduit par une diminution significative (de -20 à -40%) de la contrainte correspondant à la rupture du 1^{er} paquet de fibres, laquelle intervient plus tardivement lors d'essais à déplacement imposé (Fig. 6). On peut également souligner que la propagation de la fissure translaminaire est stable dans tous les cas.

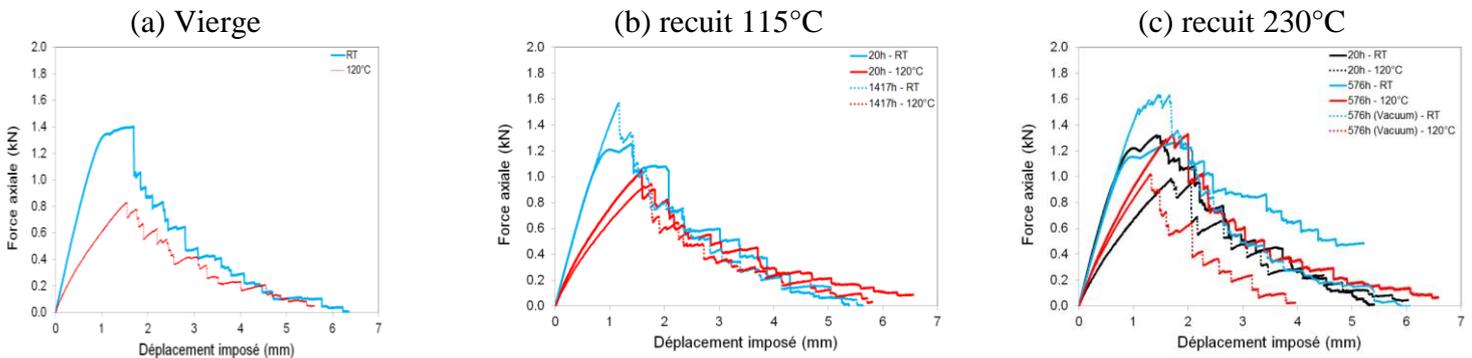


Fig. 6. Influence de la température d'essai (ambiante et 120°C) sur le comportement à rupture du C/PPS

On se focalise dans cette partie sur le comportement à 120°C, température caractéristique d'utilisation en service des composites dans une nacelle de moteur d'avion. On peut ainsi évaluer l'influence de la durée de recuit sur le comportement à rupture (Fig. 7). Un recuit à 115°C (légèrement supérieure à la température de transition vitreuse) n'induit aucune modification significative de la réponse globale. La durée du recuit à 115°C contribue à modifier faiblement la rigidité et la contrainte à rupture, phénomène déjà observé sur le C/PPS [6]. En revanche, lors d'un recuit à 230°C (légèrement inférieur à la température de fusion), l'augmentation de la durée de recuit s'accompagne d'une augmentation significative de la rigidité axiale et de la contrainte à rupture (+25%). Rappelons qu'un recuit à 230°C induit davantage de FAR qu'un recuit à 115°C et que le taux de FAR augmente avec la durée de recuit. Ces résultats suggèrent donc que le taux de FAR améliore les propriétés mécaniques.

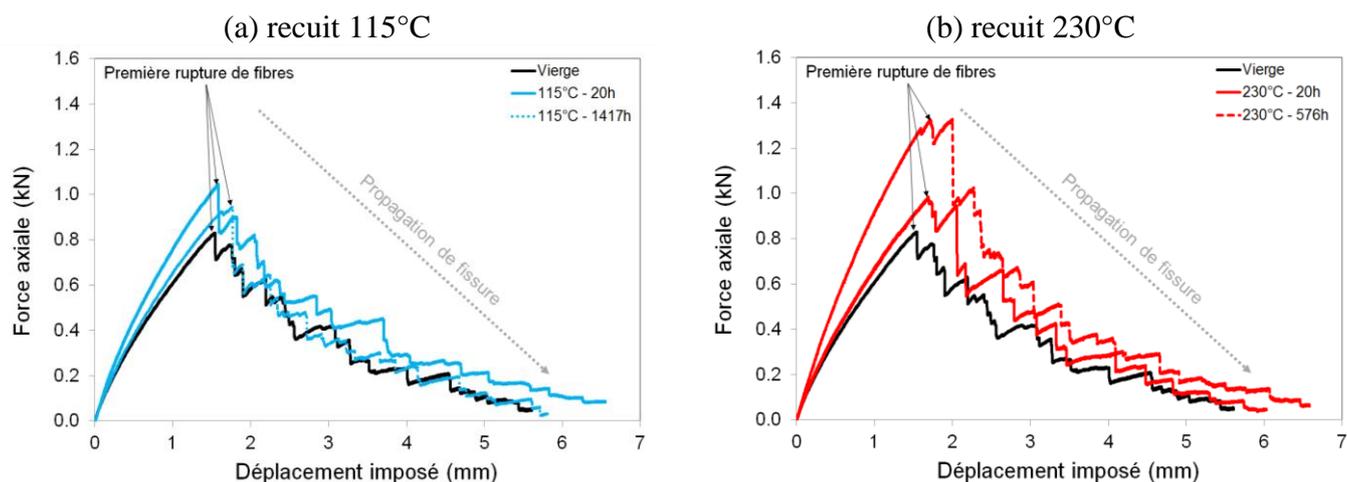


Fig. 7. Influence de la durée de recuit (20h et 576h) sous air sur le comportement à rupture du C/PPS à 120°C

On peut également évaluer l'influence de l'environnement du recuit (air ou vide) sur le comportement à rupture (Fig. 8 et Fig. 9). Pour un temps de recuit court (e.g. 20h), la température de recuit a peu d'influence sur les propriétés et la réponse mécanique. Pour évaluer l'influence de l'atmosphère sur les propriétés, des conditions favorisant la formation de FAR (température de recuit de 230 °C et temps de recuit de 576h) ont été choisies. Par rapport au matériau vierge, un recuit à 230°C sous air pendant 576h permet d'observer une amélioration des propriétés mécaniques et de la ténacité (+60% environ). Sous vide, un recuit à 230°C pendant 576h se traduit par une diminution de 25% de la ténacité en mode I (Fig. 9). Les conditions de recuit les plus favorables à l'amélioration des propriétés mécaniques et de la ténacité du C/PPS sont donc l'augmentation de la durée du recuit, une température de recuit proche de 230°C, et une atmosphère oxydante. La première rupture de paquets de fibres intervient alors pour des niveaux de déplacement imposé similaire mais des niveaux de charge mécanique plus élevés. Il est à noter que sous atmosphère oxydante des réactions de transformation de la phase amorphe telles que la réticulation peuvent s'opérer localement et se coupler à la formation de FAR. L'augmentation des propriétés mécaniques rapportée ici peut donc résulter de modifications structurales conjuguées, parmi lesquelles l'augmentation du taux de FAR.

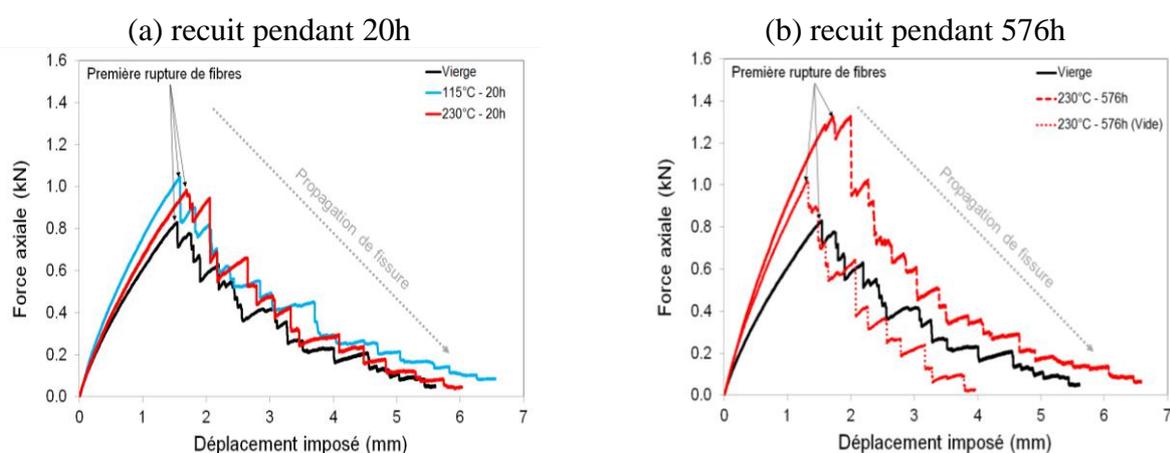


Fig. 8. Influence de la température de recuit (115°C et 230°C) sur le comportement à rupture du C/PPS à 120°C

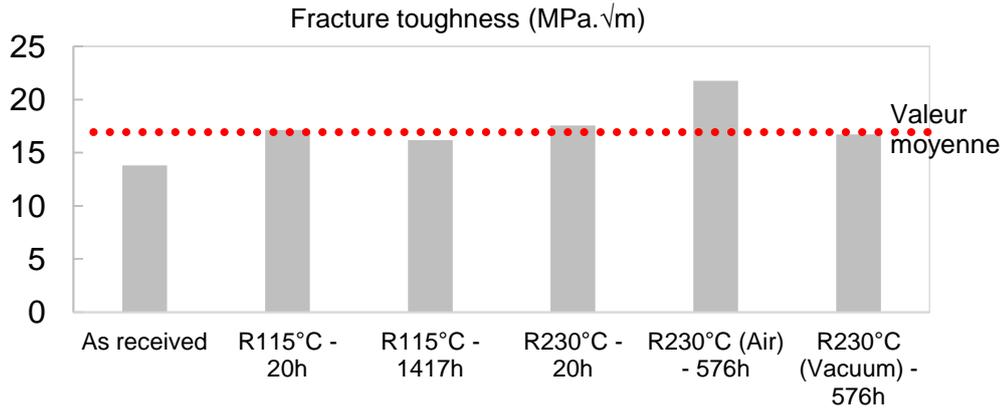


Fig. 9. Influence de la température sur la ténacité en mode I du C/PPS à 120°C

En mettant en œuvre une technique de Corrélation d'Images Numériques, la position du front de fissure peut être estimée au cours du chargement, de sorte qu'il est possible d'estimer l'évolution de la longueur de la fissure translaminaire en traction. Le champ de confiance correspondant au facteur de convolution (indicateur sigma) de chaque motif du mouchetis dans la région d'intérêt permet de localiser, via un algorithme implémenté dans le code de calculs scientifiques Scilab, la discontinuité du champ de déplacement induit lors de la croissance de la fissure. La localisation des zones endommagées et non endommagées est associée à une fonction R_T : $R_T=0$ dans la zone non endommagée, $R_T=1$ pour les zones où la rupture des fibres intervient en traction et $R_T=-1$ pour les zones où la rupture des fibres intervient en compression. Dans le cas présent, la fissure translaminaire résulte principalement d'une rupture en traction des fibres (Fig. 11). On observe ainsi que les zones de chevauchement des paquets de fibres sens chaîne et sens trame sont des zones de concentration de contraintes où se localise l'endommagement (rupture des fibres en traction) de façon préférentielle. La rupture translaminaire des fibres en traction se produit alors de manière non auto-similaire i.e. dans un plan à 45° par rapport au plan de l'entaille initiale [12].

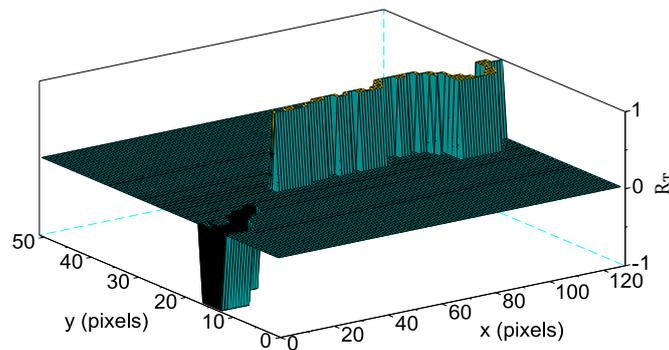


Fig. 10. Localisation du front de fissure à partir des données issues de la CIN

Les faciès de rupture observés dans les différentes configurations d'essais sont similaires. Cela suggère que l'influence des conditions de recuit, quantifiable du point de vue des propriétés (rigidité, résistance, ténacité) et de la réponse mécaniques, ne se traduit pas du point de vue de la fissuration macroscopique dans la mesure où la fissure translaminaire suit un chemin identique imposé par les zones de chevauchement. En revanche, la différence de comportement à rupture, et notamment la ténacité en mode I (+60%), observée entre un matériau C/PPS vierge et un matériau recuit à 230°C pendant 576h sous air peut être analysée plus finement via la technique de suivi du

front de fissure introduite précédemment. On constate que la première rupture de fibres intervient quasiment pour le même déplacement appliqué (Fig. 12).

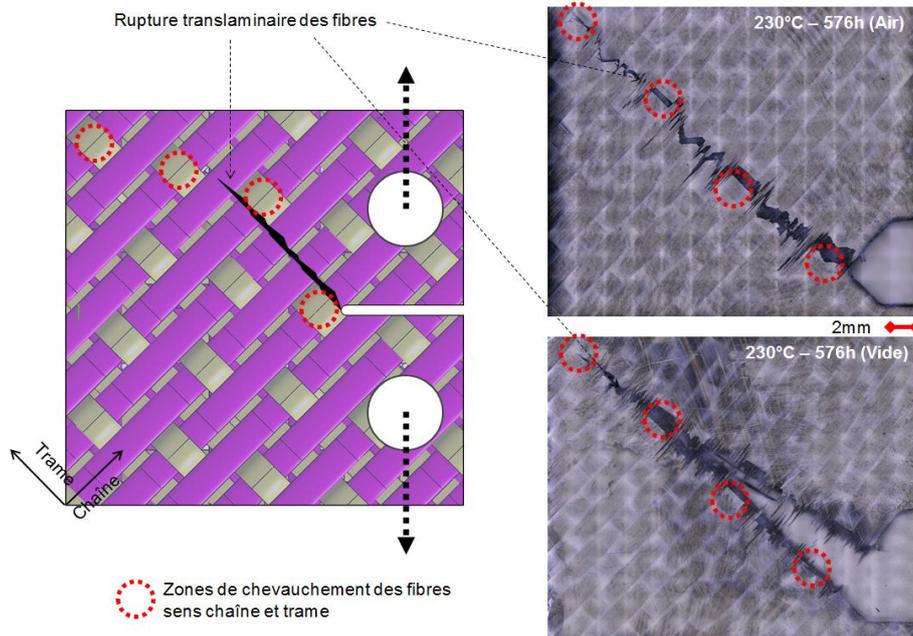


Fig. 11. Influence de la température sur la ténacité en mode I du C/PPS dans les conditions de recuit les plus favorables à la formation de FAR

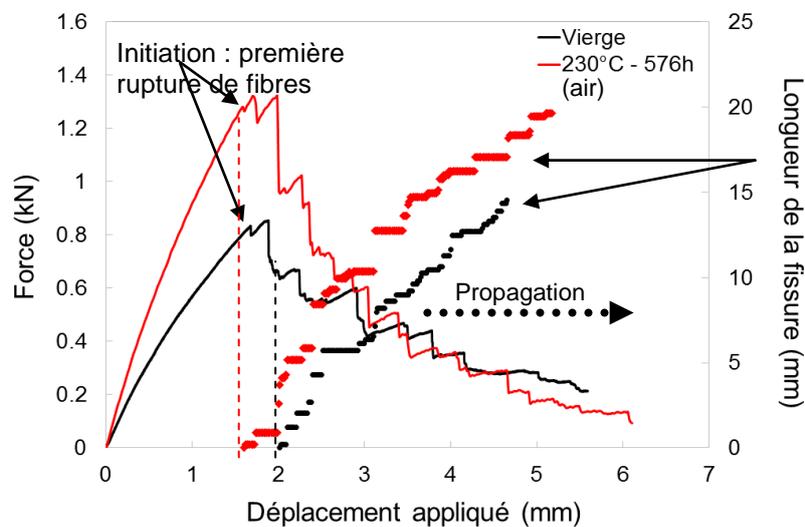


Fig. 12. Comparaison d'un échantillon de C/PPS non recuit et d'un échantillon de C/PPS recuit à 230°C sous air pendant 576h : évolution de la longueur de fissure en fonction du déplacement

On note cependant que la fissure croît dès la première rupture de fibres (très légère chute de la charge) dans l'éprouvette ayant subi un recuit à 230°C, tandis que la croissance de fissure débute plus tardivement dans l'éprouvette vierge. La rupture graduelle des paquets de fibres s'accompagne d'une chute de la charge mécanique supportée par l'éprouvette et de « sauts » de la longueur de fissure traduisant la reprise de la charge par les fibres voisines non-endommagées. Pour un niveau de force donné, la fissure est plus longue (0.5mm en moyenne) dans l'éprouvette vierge, confirmant que le taux de FAR contribue à améliorer les propriétés mécaniques globales du C/PPS.

4. Conclusion

A partir des conditions favorables à la formation de Fraction Amorphe Rigide (FAR) mises en évidence par une étude calorimétrique préalable menée sur un polymère PPS pur, différentes configurations de recuit (température, temps de maintien, atmosphère) ont été imposées à des matériaux composites stratifiés associant matrice PPS et renfort tissé de fibres de carbone. La présence de cette fraction au sein de la microstructure de polymères thermoplastiques semi-cristallins (tels que le PPS) est connue pour améliorer les propriétés mécaniques. L'objectif principal de cette étude visait à caractériser et à quantifier l'influence du taux de FAR dans le cas de composites stratifiés C/PPS ayant une séquence d'empilement $[+/-45^\circ]_7$ dont la réponse mécanique est pilotée par la matrice PPS. Des chargements mécaniques de type traction et traction compacte (permettant l'évaluation de la ténacité en mode I) ont été appliqués à une température de 120°C (correspondant à la température d'utilisation en service dans une nacelle de moteur d'avion). La condition de recuit (230°C sous air pendant 576h) s'avère être la plus favorable à l'amélioration de la rigidité axiale du composite mécanique (doublée par rapport à l'état vierge !), et se traduit par une augmentation significative (de l'ordre de 60%) de la ténacité à rupture translaminaire.

Parmi les perspectives envisagées, on cherchera d'une part à expliciter les mécanismes physiques responsables de cette évolution. D'autre part, on a montré si ces conditions génèrent des effets couplés de rigidification et de réticulation de la phase amorphe.

Remerciements

Ces travaux présentés dans cette étude sont issus du projet RIN (Réseau d'Intérêt Normand) FARM (Influence de la Fraction Amorphe Rigide sur les propriétés Mécaniques et physiques des polymères semi-cristallins : contexte aéronautique) financé par la région Normandie.

Références

- [1] Huo P. & Cebe P. Effects of thermal history on the rigid amorphous phase in poly(phenylene sulfide). *Colloid Polym. Sci.* 270, 840–852 (1992).
- [2] Kolesov I. & Androsch R. The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6. *Polymer* 53, 4770-4777 (2012).
- [3] Rastogi R., Vellinga W. P., Rastogi S., Schick C. & Meijer H.E.H. The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42, 2092–2106 (2004).
- [4] Scobbo J.J., Hwang C.R. Annealing effects in Poly(Phenylene Sulfide) as observed by dynamic mechanical analysis. *Polymer Eng. and Sci.* 34(23), 1744-1749 (1994).
- [5] Lee T.H., Boey F.Y.C & Loh N.L. Characterization of a fiber-reinforced PPS composite by dynamic mechanical analysis: effect of aspect ratio and static stress. *Composite Sci. and Tech* 49, 217-223 (1993).
- [6] Pantelakis S.G., Katsiropoulos C.V., Lefebure P. Effect of thermal treatment on the tensile and in-plane shear behavior of carbon fiber-reinforced poly(phenylene sulfide) composite specimens. *Journal of Applied Polymer Sci.* 107, 3190–3199 (2008).
- [7] Zuo P. Etude de l'effet du vieillissement thermique sur le comportement en fatigue du composite de poly (sulfure de phénylène) renforcé par des fibres de verre (PPS/FV). Thèse de Doctorat ENSAM-Paris Tech (2018).
- [8] Zuo P., Fitoussi J., Shirinbayan M, Bakir F, Tcharkhtchi A. Thermal aging effects on overall mechanical behavior of short glass fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites. *Polymer Eng. and Sci.* 59(4), 765-772 (2019).
- [9] Ernault E., Delpouve N. & Vieille B. Influence de la fraction amorphe rigide sur les propriétés mécaniques d'un composite Carbone/poly(phenylene sulfide). 28^{ème} colloque national Déformation des Polymères solides, La Bresse, France, 25-28 septembre 2018.
- [10] ASTM E1922 – 15, Standard Test Method for Translaminar Fracture Toughness of Laminated and Pultruded Polymer Matrix Composite Materials (2015).
- [11] Tada H, Paris PC, Irwin GR. The stress analysis of cracks handbook. Third edition. January: ASME Press; 2000.
- [12] Vieille, B., Gonzalez, J. D., & Bouvet, C. (2018). Fracture mechanics of hybrid composites with ductile matrix and brittle fibers: Influence of temperature and constraint effect. *Journal of Composite Materials* 53(10), 1361-1376.

