

# Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil: expérimentation multi-échelle et analyse statistique

Wendlamita Zombré

## ► To cite this version:

Wendlamita Zombré. Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil : expérimentation multi-échelle et analyse statistique. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1106 . tel-02312031

## HAL Id: tel-02312031 https://theses.hal.science/tel-02312031

Submitted on 11 Oct 2019

**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.



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de L'Université Claude Bernard Lyon 1

**Ecole Doctorale** N° 162 (Mécanique-Energétique-Génie Civil-Acoustique)

Spécialité de doctorat : Science des matériaux Discipline : Génie civil

Soutenue publiquement le 09/07/2019, par : (Wendlamita Serge Christian Zombré)

# Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil : Expérimentation multi-échelle et analyse statistique.

## Devant le jury composé de :

Benzarti, Karim Directeur de recherche IFSTTAR Rapporteur Ghorbel, Elhem Professeur Université de Cergy-Pontoise Rapporteure **Bigaud**, David Professeur **Université Angers** Examinateur Ferrier, Emmanuel Professeur Université Lyon1 Examinateur Curtil, Laurence Professeur Université Lyon1 Directrice de thèse Michel, Marie Maitre de conférences Université Lyon1 Co-directrice de thèse

## **REMERCIEMENTS**

C'est avec joie que je profite de l'occasion qui m'est offerte ici de remercier un certain nombre de personnes qui ont contribué à mon travail de recherche et m'ont ainsi permis d'aboutir à l'élaboration et à la soutenance de ce mémoire.

En tout premier lieu, je souhaite remercier la professeure Laurence Curtil qui m'a accordé sa confiance en acceptant de diriger ma thèse et avec qui je prends toujours autant de plaisir à travailler. Que ce soit en groupe de travail ou même en dehors, les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués ont été d'une importance inestimable pour ma production scientifique et sociale. Avec la même énergie, je souhaite remercier Marie Michel, ma co-directrice de thèse qui n'a ménagé aucun effort pour faciliter mon intégration dans le laboratoire mais surtout pour le grand investissement scientifique qui m'a permis d'atteindre mes objectifs. Je me souviens de notre course vélo versus tramway , de la candeur de son garçon, frère jumeau de ma thèse, de tous ces moments qui m'ont montré qu'au-delà de son professionnalisme, elle est une personne avec un grand cœur tout comme Laurence.

Mes remerciements vont ensuite au Laboratoire des Matériaux Composites pour la Construction (LMC<sup>2</sup>) avec en particulier son responsable Pr Emmanuel Ferrier, qui a été mon professeur de matériaux à l'INSA et pour qui j'ai une grande admiration depuis le premier jour de notre rencontre. Il m'a permis de travailler avec des personnes tout aussi admirables que j'éviterai de lister dans une démarche exhaustive de peur d'oublier des noms. Je leur dis à tous : merci ! Je pense en particulier à Nadège, à Carmelo et à Laurent qui ont investi beaucoup de leur temps pour mes expériences. Je souhaite remercier les techniciens du laboratoire Manu et Nono qui m'ont appris les rudiments de l'expérimentation des composites.

Merci à tous les doctorants, compagnons de galères, frères et sœurs d'âme avec qui j'ai partagé de bons moments. Merci en particulier à Chuyen qui m'a apporté une aide ouvrière précieuse lors de ma dernière année expérimentale. Merci à tous les membres du personnel qui contribue à la dimension chaleureuse de ce laboratoire.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet MICRO pour le suivi du vieillissement de composites conventionnelles et innovants et le développement de méthodes probabilistes afin de répondre à la problématique de durabilité et aux exigences environnementales évolutives. Il est financé par l'Agence Nationale de Recherche (ANR). Merci à tous les membres du projet pour leur investissement. En exclusivité, je souhaite remercier le coordonnateur du projet Dr Karim Benzarti et son thésard Robert avec qui nous avons tout partagé depuis le début de ma thèse. Il en va de même pour Jocelyne Galy, experte en matériau, qui nous a été d'une grande aide en analyse de transition vitreuse. Je ne peux terminer ce volet sans remercier avec toute l'énergie adéquate le Pr David Bigaud et son partenaire Hassein Riahi dont les conseils m'ont toujours donné une excellente orientation dans mes travaux.

Finalement, un grand merci à mes parents, à mes 4 grandes sœurs qui m'ont toujours soutenu.

## RESUME

Le patrimoine bâti est vaste et vieillissant. Dans la démarche européenne, les responsabilités des maîtres d'ouvrages et gestionnaires d'infrastructures se traduisent par la nécessité d'assurer la pérennité des ouvrages et de les sécuriser pendant toute leur durée de service. Il est donc impératif de savoir évaluer l'état de santé du patrimoine existant, et de réhabiliter/requalifier les structures déficientes. Dans cette optique, les techniques de réparation originales faisant appel à des matériaux composites innovants sont une alternative intéressante. Cela permet de minimiser l'impact du chantier sur les conditions d'exploitation de l'ouvrage, et garantit la sécurité, la fiabilité, la durabilité des procédés pour satisfaire aux exigences des usagers.

Cette garantie de la pérennité des ouvrages passe nécessairement par une meilleure connaissance de la durabilité des ouvrages requalifiés. Un aspect qui sera étudié tout au long de notre travail à différentes échelles conformément au projet MICRO « Matériaux Innovants Composites pour la Réparation d'Ouvrages : Approche fiabiliste du dimensionnement pour leur requalification et la prédiction de leur durabilité », financé par l'Agence Nationale de la recherche (ANR). Le projet MICRO vise à débloquer les derniers verrous limitant l'utilisation de ces matériaux de renforcement en abordant les problématiques suivantes :

- Meilleure appréhension de la durabilité et de la fiabilité de ces procédés constructifs à travers une analyse multi-échelle et une approche probabiliste.

- Anticipation des évolutions probables de la règlementation européenne, en proposant un système de renforcement composite innovant à empreinte environnementale réduite, basé sur l'utilisation de constituants naturels ou biosourcés et dépourvus de composés CMR.

Dans le cadre du projet MICRO, les matériaux de renforcement suivants ont été considérés :

- le système couramment utilisé sur chantier : tissu de fibres de carbone / résine d'imprégnation époxy (procédé de référence),

- des systèmes innovants et plus écologiques : tissus de fibres de lin / polymères « verts » (résine thermodurcissable de type époxy biosourcée).

L'analyse multi-échelle est nécessaire compte tenu de l'hétérogénéité des composites. La compréhension des mécanismes de dégradation à l'échelle du système renforcé est connue pour passer par la connaissance des mécanismes dans les constituants de ce système à des échelles plus petites.

Le développement d'une méthode probabiliste se justifie par le fait que les matériaux composites à matrice polymère ont des lois de comportement à long terme qui restent encore mal connues limitant toute écriture de modèles déterministes simplifiés. En effet, les performances, en termes de durabilité, de ces systèmes hétérogènes dépendent de plusieurs mécanismes complexes pouvant être antagonistes ou agir en synergie.

L'objectif final du projet de recherche MICRO est de fournir aux maîtres d'ouvrages tous les éléments scientifiques et techniques d'aide à la conception et au dimensionnement des réparations par composites, en respectant l'approche semi probabiliste des Eurocodes et en cherchant à satisfaire aux exigences performantielles de sécurité, fiabilité, durabilité et qualité imposées dans la nouvelle démarche Européenne.

Notre thèse s'insère dans le cadre de ce projet avec 2 objectifs principaux :

• **Objectif 1** : présenter un état de l'art sur les matériaux composites en général et essentiellement sur les problématiques de durabilité des matériaux composites à fibres longues et matrice thermodurcissable utilisés dans un environnement génie civil.

L'étude bibliographique a permis de situer le contexte de l'étude, de valider le choix des composites PTRF comme moyen de renforcement des structures et de mieux connaître les paramètres influant sur les performances mécaniques et physico-chimiques de ce système : technique de mise en œuvre, propriétés des fibres, des matrices et d'interface fibre/matrice, porosité et conditions environnementales pendant le durcissement des composites.

Afin de simuler le vieillissement naturel, la méthode de vieillissement accéléré hygrothermique a pu être sélectionnée au regard de son impact plus néfaste sur ces types de composites. Sur cette base, nous avons synthétisé les travaux de durabilité et dressé les indicateurs qui ont été systématiquement étudiés dans la deuxième partie de la thèse soient les paramètres liés à la cinétique de sorption et de désorption, la température de transition vitreuse, la mutation des chaines polymères lors de dégradation thermo-oxydative, les indicateurs mécaniques pertinents dans l'établissement de normes tels que les caractéristiques du composite en traction simple, au cisaillement interlaminaire, et les caractéristiques du système renforcés vis-à-vis de l'arrachement et du cisaillement des joints collés.

Cette étude bibliographique a également permis de sélectionner les modèles aptes à prédire la durée de vie de ces matériaux. Les modèles présentés sont divers avec chacun des avantages et des limites d'utilisation. Nous avons sélectionné a priori les modèles inspirés de lois physiques pour prédire la performance. Dans notre cas d'étude (vieillissement hygrothermique), les modèles physiques les plus adéquats sont : le modèle d'Arrhenius et le modèle d'Eyring généralisé comme par exemple celui de Peck.

• **Objectif 2** : appréhender le problème de la durabilité par une approche expérimentale phénoménologique multi-échelle.

Pour ce faire, nous avons défini la méthodologie de notre étude, ainsi que les méthodes, matériels et techniques d'analyses qui en découlent.

Le matériel d'étude est un carbone/époxy bidirectionnel non équilibré en masse (70% /30%) réticulé à l'ambiante et mis en œuvre par moulage au contact.

Six vieillissements hygrothermiques obtenus par croisement entre les températures (20°C, 40°C et 60°C) et les humidités (50%, 75% et immersion) à diverses échéances ont été réalisés au cours de l'étude.

Après identification des divers indicateurs, nous avons réalisé des analyses physico-chimiques (absorption-désorption, DSC, TMA, Infrarouge, DMA et Tomographie) ainsi qu'un suivi des caractéristiques mécaniques (traction, cisaillement interlaminaire, pull-out et double cisaillement) afin de définir les différents mécanismes de dégradation des propriétés mécaniques et physicochimiques des matrices polymères, des interfaces fibres-matrice, des joints de colle à l'interface composite-structure renforcée au cours du vieillissement pour le système classique Carbone/Epoxy.

Ces indicateurs ont été analysés statistiquement afin de valider plus rigoureusement les tendances qui ont été observées.

Concernant l'étude du suivi de masse, nous avons montré qu'en chaleur sèche et en chaleur peu humide, il y a des pertes de masses probablement attribuées à de la dégradation thermique. En milieu aqueux, l'hydrophilie du composite est réduite pour des températures élevées et la cinétique de sorption suit un modèle de Langmuir assimilable à un modèle Fickien pour les températures élevées. Ces constats ont été attribués à la synergie de la dégradation thermique et la post-réticulation qui entrent en compétition avec la plastification que subit le matériau.

L'étude de la température de transition vitreuse par différentes méthodes d'analyse a révélé les limites de chaque méthode et prouvé la faible tenue thermique de la résine. La diminution de la Tg a été attribuée à cette instabilité thermique en chaleur sèche et chaleur peu humide, à la plastification pour la condition 20°C-immersion et à la combinaison dégradation thermique/ plastification pour les milieux aqueux aux températures plus élevées.

L'analyse des spectres de réponses infra-rouge a confirmé l'absorption d'eau et la liaison des molécules d'eau au réseau et la détection de mutation causée par la dégradation thermooxydative.

L'analyse des clichés tomographiques n'a pas révélé qualitativement des différences entre les divers vieillissements. Cependant, l'analyse quantitative a permis de constater une augmentation de la porosité globale après vieillissement pour les températures élevées prouvant de probables démixtions. Une analyse approfondie a permis de comprendre que l'évolution de la porosité est principalement attribuée à une augmentation des vides localisés aux interfaces indiquant la zone de fragilité dans le composite.

Le suivi des indicateurs mécaniques de performance par le vieillissement accéléré a été réalisé puis comparé à 1 an de vieillissement naturel. L'antagonisme des différents mécanismes de dégradations a été mis en évidence dans le cas de traction simple et du cisaillement interlaminaire. Il ressort que la plastification est le mécanisme qui affecte le plus les performances des composites carbone/époxy. Pour les températures élevées, il semble que la post-réticulation en densifiant le réseau a amélioré les cohésions interfaciales, ce qui a inhibé l'impact de la dégradation thermique sur les performances mécaniques. En comparant avec le vieillissement naturel, on a pu remarquer que le vieillissement en milieu aqueux était plus dégradant de façon générale et accélérait convenablement la dégradation en milieu naturel. En particulier, les tendances observées ne suivent pas des évolutions qui permettent d'apprécier trivialement la chute de performance par des modèles de prédiction.

A la recherche d'une optimisation à proposer, nous avons étudié l'influence du conditionnement après vieillissement et avant test notamment pour les conditions (40°C-IW), (60°C-75%HR) et (60°C-IW). Il a été retenu que pour la traction simple, le post-conditionnement a une légère influence et les variations dépendent aussi des conditions de fabrication. Le post-conditionnement a un effet plus marqué sur le cisaillement interlaminaire qui est plus sensible aux propriétés de la résine.

La qualité de l'adhérence composite/béton a été évaluée par des tests d'arrachement. Les fortes disparités entre les résultats rendent les interprétations délicates. Mais il a été mis en évidence que la post-réticulation semblent améliorer la cohésion tandis que la plastification est très néfaste pour la stabilité du joint de colle accélérant de façon excessive la dégradation en comparaison avec le vieillissement naturel. Cette instabilité a également été prouvée par les tests de double cisaillement où le délaminage était observé dès les premières échéances de vieillissement. La longueur d'ancrage est réduite et un modèle prenant en compte le temps a été proposé pour la condition de vieillissement choisie (60°C-immersion). En revanche, cette plastification adoucit la rupture vue la déformabilité accrue du joint. Dans cette condition, le

suivi de la contrainte élastique limite semble être un indicateur pertinent pour le suivi de la durabilité car il simule convenablement le vieillissement naturel.

La dernière partie du travail a consisté à proposer un traitement statistique des données pour valider tout d'abord les tendances observées expérimentalement, apporter plus d'informations et discuter sur le choix des modèles de prédiction. Bien que très apprécié par la communauté, l'utilisation des modèles physiques n'est pas systématique car elle suppose des performances dégénératives, ce qui en pratique n'est pas le cas. Une approche physique a été proposée sur la base de données épurée afin de respecter les conditions d'écriture du modèle. Le modèle choisi pour prédire la résistance ultime en traction est conservateur mais a le mérite d'être utilisable pour des études de fiabilité. L'enrichissement bayésien pourra être utilisé pour démontrer l'avantage qu'il peut conférer dans les études de fiabilité.

Des perspectives de travail ont été proposées à l'issue de ce travail et feront l'objet de la suite du projet ANR MICRO.

Mots clés : Composites réticulés à l'ambiante, durabilité hygrothermique, exposition naturelle, diffusion, transition vitreuse, observations microscopiques, analyses FTIR, indicateurs mécaniques, analyse statistique, modélisation analytique.

## ABSTRACT

Built heritage is vast and aging. In the European approach, the responsibilities of building owners and infrastructure managers are reflected in the need to ensure the durability of the works and to secure them throughout their service life. It is therefore imperative to know how to evaluate the health status of the existing heritage, and to rehabilitate the deficient structures. In this respect, the original repair techniques using innovative composite materials are an interesting alternative. This minimizes the impact of the construction site on the operating conditions of the structure, and guarantees the safety, reliability and durability of the processes to meet the users' requirements.

This guarantee of the sustainability of the structures necessarily requires a better knowledge of the durability of the requalified works. An aspect that will be studied throughout our work at different scales in accordance with the MICRO project "Innovative Composite Materials for the Repair of Structures: Reliability approach of the dimensioning for their requalification and the prediction of their durability", financed by the National Agency of research (ANR). The MICRO project aims to unlock the last locks limiting the use of these reinforcing materials by addressing the following issues:

- Better apprehension of the durability and reliability of these constructive processes through a multi-scale analysis and a probabilistic approach.

- Anticipation of the probable evolutions of the European regulation, by proposing an innovative composite reinforcement system with a reduced environmental footprint, based on the use of natural or biosourced constituents and without CMR compounds.

As part of the MICRO project, the following reinforcement materials were considered:

- the system commonly used on site: carbon fiber fabric / epoxy impregnation resin (reference process),

- Innovative and more ecological systems: fabrics of flax fibers / "green" polymers (thermosetting resin of biosourced epoxy type).

Multi-scale analysis is necessary given the heterogeneity of the composites. The understanding of the system-wide degradation mechanisms is known to go through the knowledge of the mechanisms in the constituents of this system at smaller scales.

The development of a probabilistic method is justified by the fact that polymeric matrix composite materials have long-term behavior laws that are still poorly understood, limiting any writing of lifetime models. Indeed, the performance, in terms of durability, of these heterogeneous systems depends on several complex mechanisms that can be antagonistic or act in synergy.

The final objective of the MICRO research project is to provide project supervisors all the scientific and technical elements to help in the design of composite repairs, while respecting the semi-probabilistic approach of Eurocodes and seeking to meet the performance requirements of safety, reliability, durability and quality imposed in the new European approach.

Our thesis is part of this project with 2 main objectives:

• **Objective 1**: present a state of the literature on composite materials in general and essentially on the durability issues of long-fiber composite composites and thermosetting matrix used in a civil engineering environment.

The bibliographic study made it possible to situate the context of the study, to validate the choice of the PTRF composites as a means of reinforcement of the structures and to better know the parameters influencing the mechanical and physicochemical performances of this system: technique of setting fiber properties, matrix and fiber / matrix interface, porosity and environmental conditions during hardening of composites.

In order to simulate natural aging, the accelerated hygrothermal aging method has been selected in view of its more harmful impact on these types of composites. On this basis, we synthesized some sustainability works and drew up the indicators that were systematically studied in the second part of the thesis, namely the parameters related to the kinetics of sorption and desorption, the glass transition temperature, the mutation of the chains polymers during thermooxidative degradation, the relevant mechanical indicators in the establishment of standards such as the characteristics of the composite in tensile test , in interlaminar shear test, and the characteristics of the system reinforced by pull-out and double shear tests.

This bibliographic study has also made it possible to select the models able to predict the lifespan of these materials. The models presented are diverse with each of the advantages and limitations of use. We have selected prior models inspired by physical laws to predict the performance. In our case study (hygrothermal aging), the most appropriate physical models are: the Arrhenius model and the generalized Eyring model such as Peck model.

• **Objective 2**: to understand the problem of sustainability through a multi-scale phenomenological experimental approach.

So, we defined the methodology of our study, as well as the methods, materials and analysis techniques. The study material is a non-equilibrium (70% / 30%) unbalanced bidirectional carbon / epoxy that is crosslinked at room temperature and made by hand layup process.

Six hygrothermal aging obtained by crossing between temperatures (20°C, 40°C and 60°C) and humidities (50%, 75% and immersion) at various times were carried out during the study. After identifying the various indicators, we carried out physicochemical analyzes (absorption-desorption, DSC, TMA, Infrared, DMA and Tomography) as well as a follow-up of the mechanical characteristics (tensile, interlaminar shear, pull-out and double shear).

These indicators were analyzed statistically to more rigorously validate the trends that were observed. Regarding the study of mass monitoring, we have shown that in dry heat and in low humidity, there are losses of masses probably attributed to thermal degradation. In aqueous media, the hydrophilicity of the composite is reduced for high temperatures and the sorption kinetics follow a Langmuir model comparable to a Fickian model for high temperatures. These findings have been attributed to the synergy of thermal degradation and post-cure that compete with the plasticization that the material undergoes.

The study of the glass transition temperature by different methods of analysis revealed the limits of each method and proved the low thermal resistance of this resin. The decrease in Tg was attributed to his thermal instability in dry heat and low humidity heat, to plasticization for the 20°C immersion condition and to the thermal degradation / plasticization combination for aqueous media at higher temperatures.

Analysis of infrared response spectra confirmed water uptake, linking of water molecules to the network, post-curing and mutation detection caused by thermo-oxidative degradation.

The analysis of the tomographic images did not qualitatively reveal differences between the various ages. However, the quantitative analysis showed an increase in the global porosity after aging for the high temperatures proving probable demixing. An in-depth analysis permits to understand that the evolution of the porosity is mainly attributed to an increase in the localized voids at the interfaces indicating the zone of weakness in the composite.

The monitoring of mechanical performance indicators by accelerated aging was carried out and then compared to 1 year of natural aging. The antagonism of the various mechanisms of damage has been demonstrated in the case of simple traction and interlaminar shear. It appears that plasticization is the mechanism that most affects the performance of carbon / epoxy composites. For high temperatures, it appears that post-cure by densifying the network has improved interfacial cohesion, which has inhibited the impact of thermal degradation on mechanical performance. Comparing with natural aging, it was noted that aging in an aqueous condition was more generally degrading and aqueous conditions accelerated well the degradation in a natural environment. In particular, the trends observed do not follow evolutions that permit to write simplified prediction models.

In search of an optimization to propose, we studied the influence of conditioning after aging and before test especially for the conditions (40°C-IW), (60°C-75% RH) and (60 °C-IW). It has been retained that for the simple traction, the post-conditioning has a slight influence and the variations also depend on the manufacturing conditions. Post-conditioning has a stronger effect on interlaminar shear which is more sensitive to the properties of the resin.

The quality of the composite / concrete adhesion was evaluated by pull-out tests. The strong disparities between the results make the analysis delicate. But it has been shown that the postcure seems to improve the cohesion whereas the plasticization is very harmful for the stability of the bonded joints accelerating excessively the degradation in comparison to the natural aging. This instability has also been proven by the double shear tests where the delamination was observed from the first maturities of aging. The anchor length is reduced and a time-sensitive model has been proposed for the selected aging condition ( $60^{\circ}$ C-immersion). On the other hand, this plasticization softens the failure due to the increased deformability of the joint. In this environmental condition, the monitoring of the elastic limit stress seems to be a relevant indicator for the monitoring of the durability because it simulates the natural aging with reasonable differences.

The last part of our work consisted in the proposal of a statistical treatment of the data in order to validate firstly the trends observed experimentally, to bring more information and to discuss on the choice of the models of prediction. Although, physical model is very appreciated by the community, it is not systematically applicable. Indeed, it assumes degenerative performance, which in practice is not the case. A physical approach has been proposed on the refined database in order to respect the writing conditions of the model (degenerative trends). The model chosen to predict the ultimate tensile strength is conservative but applicable for reliability studies. Bayesian enrichment can be used to demonstrate the advantage it can confer in reliability studies.

Work prospects have been proposed at the end of this work and will be the subject of the ANR MICRO project.

Key words: Cold-curing Carbon/epoxy, hygrothermal durability, natural exposure, diffusion, glass transition, microscopic observations, FTIR analyzes, mechanical indicators, statistical analysis, analytical modeling.

# SOMMAIRE

Remerciements	2
Résumé	3
Abstract	7
Sommaire	11
Introduction générale – problématique de la thèse	13
CHAPITRE 1 Contexte- Etat de l'art	16
1. Principales causes de dégradation des ouvrages en béton	17
1.2. Les principales causes chimiques de dégradations des ouvrages en béton	18
1.3. Les principales causes physiques et mécaniques de dégradation :	19
2. Maintenance des ouvrages endommagés	23
3. Généralités sur les matériaux composites	25
3.4. Les matrices organiques	26
3.5. Les fibres de renforts	33
3.6. Le composite PTRF utilisé en renfort externe	38
4. Durabilité des polymères renforcés de fibres (PTRF)	50
4.7. Le vieillissement hygrothermique	51
4.8. Les méthodes de vieillissement : naturel versus accéléré	72
4.9. Tenue au vieillissement des FRP : Etat de l'Art	74
5. Modèles prédictifs des performances	82
5.10. Modèle d'Arrhenius	83
5.11. Modèle non-linéaire du chemin de dégradation basé sur le taux de réaction ([Escobar Meeker, 2006])	et 85
5.12. Modèle physique de réactions chimiques cumulables [Escobar et Meeker, 2006]	86
5.13. Modèle d'Eyring [Escobar et Meeker, 2006]	87
5.14. Modèle d'Eyring généralisé [Escobar et Meeker, 2006]	87
5.15. Modèles mathématiques statistiques	88
6. Introduction à la fiabilité	90
CHAPITRE 2 Méthodologie-Méthodes-Matériels-Techniques d'analyse	95
1. Intérêts d'une approche multi-échelle et multi-physique	96
1.1. Approche multi-échelle	96
1.2. Approche multi-physique	98
2. Méthodes de vieillissement et programme expérimental	99
2.1. Méthodes de vieillissement	100

2.2. Programme expérimental	. 103
2.3. Présentation des matériaux de l'étude	. 105
3. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse statistique	. 108
3.1. Techniques expérimentales de caractérisation	. 108
3.2. Méthodes d'analyses statistiques	. 127
CHAPITRE 3 Analyse des résultats expérimentaux	. 145
1. Résultats des études physico-chimiques	. 146
1.1. Absorption-désorption	. 146
1.2. Transition vitreuse	. 156
1.3. Analyse en spectrométrie infrarouge	. 163
1.4. Analyse par tomographie aux rayons X	. 167
2. Résultats des essais mécaniques sur résine et composite	. 174
2.1. Traction simple (TS)	. 174
2.2. Cisaillement interlaminaire (CIL)	. 186
3. Caractérisation mécanique de l'interface béton-composite	. 191
3.1. Arrachement pull-out ou pastillage (PAS)	. 191
3.2. Double cisaillement béton/composite (DC)	. 197
4. Analyses statistiques et discussion sur les modèles de durée de vie	. 208
4.1. ANOVA sur les différents indicateurs et ACP	. 208
4.2. Modèles de durée de vie	. 216
Conclusion générale	. 222
Références bibliographiques	. 226
Liste des figures	. 239
Liste des tableaux	. 243
ANNEXES	. 245
Annexe 1 : Quelques polymères et leurs applications	. 246
Annexe 2 : Chimie du polymère	. 249
Annexe 3 : Conditions climatiques de Villeurbanne	. 259
Annexe 4. Tables récapitulatives des données pour étude statistique	. 261
Annexe 5. Tests de Kruskal-Wallis et ajustement de la distribution de la porosité	. 263
Annexe 6. Résultats détaillés des acp	. 270

## INTRODUCTION GENERALE – PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Le patrimoine bâti est vaste et vieillissant. Depuis 1995, une méthodologie spécifique appelée IQOA- Image Qualité Ouvrage d'art, est utilisée par les services de l'Etat pour évaluer la santé structurelle des 12 000 ouvrages du réseau routier national non concédé. Les données statistiques publiées par le Service d'études sur les transports, les routes et leurs aménagements (Sétra) en 2012 montrent que :

- 23% des ponts nécessitent un entretien spécialisé urgent,
- 5% nécessitent des travaux de réparation liés à une altération de la structure,
- environ 1% présente une déficience structurelle grave nécessitant des travaux de réparation urgents.

Les évaluations successives menées depuis 1995 révèlent par ailleurs une détérioration progressive de la situation, liée à de nombreuses causes dont les principales sont :

- Les erreurs de conception et/ou d'exécution,
- La modification des conditions d'exploitation,
- Le vieillissement des matériaux et structures,
- Une mauvaise estimation des sollicitations de type accidentel ou encore le durcissement des normes et réglementations.

Dans la démarche européenne, les responsabilités des maîtres d'ouvrages et gestionnaires d'infrastructures se traduisent par la nécessité d'assurer la pérennité des ouvrages et de les sécuriser pendant toute leur durée de service. Il est donc impératif de savoir évaluer l'état de santé du patrimoine existant, et de réhabiliter/requalifier les structures déficientes. Dans cette optique, les techniques de réparation originales faisant appel à des matériaux composites innovants sont une alternative intéressante. Cela permet de minimiser l'impact du chantier sur les conditions d'exploitation de l'ouvrage, et garantit la sécurité, la fiabilité, la durabilité des procédés pour satisfaire aux exigences des usagers.

Cette garantie de la pérennité des ouvrages passe nécessairement par une meilleure connaissance de la durabilité des ouvrages requalifiés. Un aspect qui sera étudié tout au long de notre travail à différentes échelles conformément au projet MICRO « Matériaux Innovants Composites pour la Réparation d'Ouvrages : Approche fiabiliste du dimensionnement pour leur requalification et la prédiction de leur durabilité », financé par l'Agence Nationale de la recherche (ANR) (**Figure 1**). Le projet MICRO vise à débloquer les derniers verrous limitant l'utilisation de ces matériaux de renforcement en abordant les problématiques suivantes :

- Meilleure appréhension de la durabilité et de la fiabilité de ces procédés constructifs à travers une analyse multi-échelle et une approche probabiliste.

- Anticipation des évolutions probables de la règlementation européenne, en proposant un système de renforcement composite innovant à empreinte environnementale réduite, basé sur l'utilisation de constituants naturels ou biosourcés et dépourvus de composés CMR.

Dans le cadre du projet MICRO, les matériaux de renforcement suivants ont été considérés :

- le système couramment utilisé sur chantier : tissu de fibres de carbone / résine d'imprégnation époxy (procédé de référence),

- des systèmes innovants et plus écologiques : tissus de fibres de lin / polymères « verts » (résine thermodurcissable de type époxy biosourcée).

L'analyse multi-échelle est nécessaire compte tenu de l'hétérogénéité des composites. La compréhension des mécanismes de dégradation à l'échelle du système renforcé passe par la connaissance des mécanismes dans les constituants de ce système à des échelles plus petites.

Le développement d'une méthode probabiliste se justifie par le fait que les matériaux composites à matrice polymère ont des lois de comportement à long terme qui restent encore mal connues limitant toute écriture de modèles déterministes simplifiés. En effet, les performances, en termes de durabilité, de ces systèmes hétérogènes dépendent de plusieurs mécanismes complexes pouvant être antagonistes ou agir en synergie.



Figure 1 : Démarche du projet ANR MICRO

L'objectif global du projet de recherche MICRO est de fournir aux maîtres d'ouvrages tous les éléments scientifiques et techniques d'aide à la conception et au dimensionnement des réparations par composites, en respectant l'approche semi probabiliste des Eurocodes et en cherchant à satisfaire aux exigences performantielles de sécurité, fiabilité, durabilité et qualité imposées dans la nouvelle démarche Européenne. Notre étude dans le cadre de cette thèse concerne la tâche 2 du projet dont la démarche est décrite à la **Figure 1**.

Les 2 objectifs principaux de cette thèse sont :

- **Objectif 1** : présenter un état de l'art sur les matériaux composites en général et essentiellement sur les problématiques de durabilité des matériaux composites à fibres longues et matrice thermodurcissable utilisés dans un environnement Génie Civil. Cet état de l'art fera l'objet principal du 1<sup>er</sup> chapitre de la thèse.
- **Objectif 2 (Figure 2)**: appréhender le problème de la durabilité par une approche expérimentale phénoménologique multi-échelle. En premier, il sera question d'identifier et de suivre à partir de divers indicateurs, les différents mécanismes de dégradation des propriétés mécaniques et physicochimiques des matrices polymères, des interfaces fibres-

matrice, des joints de colle à l'interface composite-structure renforcée au cours du vieillissement pour le système classique Carbone/Epoxy. Puis, ces indicateurs seront analysés statistiquement afin de valider plus rigoureusement les tendances qui seront observées. L'écriture de modèles de durée de vie sera proposée au final. Ces modèles qui décrivent la durée de vie (ou la chute de performance) permettront, à l'issu d'études ultérieures d'établir des modèles de fiabilité au sens des Eurocodes. Le système innovant ne sera pas analysé dans ce manuscrit car faisant l'objet d'une autre thèse en parallèle.

❑Meilleure conn	aissance du vieil	lissement / Validation des observat	ions expérimentales
Etab	lissement des pla	ans d'expériences optimaux généri	ques
Etude des mécanis	mes de vieillisse	ment accéléré et naturel par <mark>une ap</mark>	proche multi-échelle
Suivi des indicate	urs de durabilité	dans des conditions thermo-hydriq	ues du génie civil
Matrice (composite)	Interface fibre-matrice	Interface composite- Structures renforcées	Structures renforcées ( poutre, poteau, dalle

Figure 2: Démarche globale pour l'atteinte de l'objectif 2

Afin d'atteindre ces objectifs, l'approche adoptée est la suivante :

Tout d'abord, dans le **chapitre 1**, nous définirons le contexte de l'étude, ce qui nous permettra de nous focaliser sur les aspects de l'état de l'art jugés pertinents. Plus précisément, nous justifierons le choix des composites comme moyen de renforcement des structures et décrirons les paramètres qui ont une influence sur les performances mécaniques attendues après réticulation du composite. Puis une synthèse bibliographique sur la durabilité (vis-à-vis de l'environnement) de ce système ainsi que les modèles analytiques permettant de prédire leur performance résiduelle seront abordées.

Dans le **chapitre 2**, il sera question de définir la méthodologie de notre étude, ainsi que les méthodes, matériels et techniques d'analyses qui en découlent.

Le chapitre 3 sera consacré à l'exploitation et à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion permettra de mettre en lumière les corroborations ou non avec l'état de l'art, pour proposer in fine des perspectives qui serviront de bases à des études ultérieures.

## **CHAPITRE 1**

**CONTEXTE- ETAT DE L'ART** 

Comme expliqué en introduction, ce chapitre permettra de comprendre à partir de l'état de l'art les différents mécanismes de vieillissement des composites et leurs conséquences sur la tenue mécanique. Dans un premier temps, nous définirons le contexte dans lequel s'insère cette étude en explicitant plus clairement les causes des dégradations des ouvrages en béton et les solutions courantes de réparations. Ceci permettra d'introduire la notion de matériau composite qui fera l'objet d'une synthèse. Celle-ci regroupe des discussions sur les familles courantes de composites, les fibres de renfort, les matrices polymères, et les multiples paramètres (conditions de mise en œuvre, nature des constituants ...) qui démontrent la complexité d'une étude de durabilité des composites. Cette complexité sera aussi justifiée, dans le paragraphe suivant, par une synthèse des études de durabilité issue d'approches théorico-expérimentales et expérimentales. Puis, les tentatives d'écritures de modèles de prédiction seront abordées en apportant un regard critique sur la pertinence de ces derniers. Enfin, le dernier paragraphe par l'introduction de la fiabilité permettra de mieux appréhender la finalité de notre étude.

#### 1. Principales causes de dégradation des ouvrages en béton

La dégradation d'un ouvrage est la traduction d'une évolution lente et irréversible de ses variables d'état, conduisant à la diminution des marges nécessaires de sûreté pour assurer son bon fonctionnement.

L'étude du comportement pathologique des ouvrages en béton armé, en béton précontraint, en acier, ou en bois, met en évidence des endommagements de matériaux et de structures dus principalement à des erreurs de conception, à des modifications de conditions d'exploitation, au vieillissement des matériaux. Pour la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement aux ouvrages en béton armé ou précontraint et à leur dégradation.

S'il est évident que le béton représente le meilleur matériau de construction sur le plan du rapport qualité / prix, il est non moins certain qu'il est sujet à des dégradations au cours du temps. Des études ont montré que cette dégradation admet une forte croissance au fil des années [Hémond, 1994]. Il est important de souligner que cette tendance tend à diminuer depuis dans la normalisation européenne [NF EN 206, 2014] de l'approche l'introduction performantielle des bétons. Cussigh et Rougeau [Cussigh et Rougeau, 2008] ; LCPC [LCPC, 2010], Allahyari [Allahyari, 2017] décrivent plus en détail l'approche performantielle en mettant en exergue des modèles physico-chimiques de dégradation du béton, des tests de caractérisations orientés sur les indicateurs de durabilité et les limites à respecter . Cette approche consiste à fixer des exigences en termes de performances basées sur des indicateurs généraux ou spécifiques de durabilité. Elle diffère de l'approche prescriptive utilisée jusque-là par son concept axé sur la durabilité et non sur les moyens. Dans tous les cas de figure, la construction en masse d'ouvrages d'art, de grands immeubles et d'installations industrielles, a laissé place à des opérations de maintenance qui, souvent, se traduisent par la nécessité de renforcement des structures. En Europe, dans le cas particulier des ouvrages d'art, le budget de maintenance est estimé en moyenne entre 3000 et 6000 euros par ouvrage et par an [PIARC, 2012]. Le Setra [SETRA, 2013] a par ailleurs estimé qu'en France, le coût de remise à neuf pour le parc d'ouvrages d'art du réseau national représente 800 millions d'euros (en excluant les ouvrages spécifiques de type viaduc à travées indépendantes à poutres précontraintes et les ponts à haubans). Ce chiffre permet de comprendre que nombreux sont les exemples de telles opérations. Le paragraphe suivant présente de facon non exhaustive les principales causes de dégradations des ouvrages en béton.

#### 1.2. Les principales causes chimiques de dégradations des ouvrages en béton

La carbonatation du béton et les pluies acides : Ce sont des attaques chimiques du béton. La carbonatation du béton par le gaz carbonique de l'air (CO<sub>2</sub>) est un phénomène naturel. Au cours de la prise et du durcissement, les constituants du ciment se combinent avec l'eau pour former des produits hydratés de caractère basique. Il s'en suit une série de mécanismes qui augmentent la porosité du matériau. Le gaz carbonique contenu dans l'air peut alors se retrouver dans les vides par diffusion et se combiner avec les produits hydratés, formant ainsi du carbonate de calcium.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

Le milieu basique (pH 12 à 13) se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 9. Si, en plus, l'atmosphère est chargée d'anhydride sulfureux ou d'acide nitrique (pluies acides) et que le béton était à l'origine de mauvaise qualité (faible compacité par exemple), le béton voit sa résistance mécanique diminuer par décapage des couches superficielles et son niveau d'alcalinité chuter d'avantage **[Drouet, 2010]**. Toutefois, il est important de souligner que cette dégradation se stabilise au fil du temps **[Zeitschrift et al., 2016]**.

- L'action des chlorures : L'action des chlorures est spécifique à certains environnements dans lesquels peut se trouver le béton comme les ouvrages soumis aux sels de déverglaçage, situés sous terre ou en site maritime (zone de marnage, surfaces soumises aux embruns). Les ions chlorures peuvent pénétrer par diffusion ou migrer par capillarité à l'intérieur du béton. Il est important de souligner que selon la composition du béton, le béton peut luimême être une source de chlorure (sable de plage, eau de gâchage contenant des chlorures etc.). C'est aussi une attaque chimique mais elle n'a pas d'incidence directe sur le béton.
- L'alcali-réaction : Le phénomène d'alcali-réaction résulte de l'action des alcalins solubles contenus dans le béton sur une certaine forme de silice réactive des granulats, en présence d'eau en quantité suffisante. Cette pathologie peut apparaître dans les parties d'ouvrages les plus sévèrement exposées à l'humidité, en général au bout de quelques années (voire plusieurs dizaines d'années). On observe la formation d'un gel gonflant (silicate alcalin) qui peut provoquer, en particulier, au cœur du béton, des déformations et une microfissuration du matériau. Les contraintes expansives génèrent, si elles dépassent la résistance en traction du béton, un décollement à l'interface pâte-granulats et la formation de microfissures qui se matérialisent en surface par un faïençage à mailles plus ou moins larges ou en étoile ou une fissuration orientée selon la direction des aciers. On peut aussi observer des exsudations blanches formées de calcite, des gels translucides, de pustules ou cratères avec des éclatements localisés en forme de petits cônes résultant de la réaction de gros granulats superficiels. En France, le phénomène d'alcali-réaction est depuis plusieurs années maîtrisé, il est maintenant possible de prévenir grandement le risque d'alcali-réaction dans les bétons et éviter en amont tout désordre.
- L'action sulfatique externe : La source des sulfates est issue du milieu extérieur (sels de déverglacage, eaux sulfatiques, sols, atmosphère). La portlandite contenue dans le ciment réagit avec les sulfates pour former le gypse secondaire qui, à son tour, forme de l'ettringite en réagissant avec l'aluminate de calcium. Le gonflement se manifeste dans la couche de surface et se traduit par une fissuration et un éclatement superficiel du béton favorisant la pénétration d'agents agressifs [Guanshu, 1994].

La corrosion des aciers du béton armé : Les causes de la corrosion des armatures peuvent être d'origine physique ou chimique. Mais le phénomène de corrosion relève de la chimie. En règle générale, le béton d'enrobage fournit une barrière physique et une protection chimique due à son alcalinité. Mais la carbonatation du béton diminuera l'efficacité et/ou la stabilité de la couche passive (couche protectrice) de l'acier. Ce phénomène est appelé la dépassivation de l'acier. Si la structure renferme en outre de l'eau et de l'oxygène, les armatures commenceront à rouiller. Les produits de corrosion formés vont occuper un volume plusieurs fois supérieur à celui de l'acier, ce qui conduira à une fissuration et à un effritement du béton. La corrosion opère d'autant plus vite que l'enrobage de béton est faible et que la structure est exposée aux chlorures [Morandeau, 2005]. Dans ces cas de figure, les ions chlore participent à la dégradation locale de la couche passive de l'acier dans un premier temps. Dans un second temps, débute ce qu'on appelle une corrosion par piqures et conduit à des désordres sur les ouvrages (Figure 3).



*Figure 3 : Etat avancé de corrosion des armatures d'une passerelle piétonne (crédit photo D. Poineau)* 

## 1.3. Les principales causes physiques et mécaniques de dégradation :

L'action du gel-dégel et des sels de déverglacage : Les mécanismes de dégradation du béton sont liés à l'alternance de cycles répétés de phases de gel et de dégel L'endommagement par le gel se présente sous deux formes : l'endommagement interne et l'écaillage décrit par Pigeon [Pigeon, 1984]. L'endommagement interne se manifeste par la formation de microfissures (feuilletage parallèle aux parois) au sein du matériau. Ses résistances mécaniques se trouvent ainsi diminuées et les phénomènes de transfert (i.e. perméabilité, coefficient de diffusion) augmentés. L'écaillage se manifeste par un endommagement superficiel. En plus d'une dégradation esthétique de l'ouvrage, ce phénomène augmente sensiblement la perméabilité de surface et réduit l'épaisseur de recouvrement des aciers. Il favorise ainsi l'intrusion de substances délétères au sein du matériau et augmente le risque de corrosion des armatures. Notons que l'écaillage est favorisé et amplifié par la présence de sels de déverglaçage. En effet, l'épandage des sels de déverglaçage permet de faire fondre la neige et la glace. De ce fait, le choc thermique

qui en résulte provoque des tensions excessives et des fissures à la surface du béton. En outre, les chlorures contenus dans ces sels peuvent pénétrer jusqu'aux aciers et accélérer leur corrosion [Zeitschrift et al., 2016].

Le **Tableau** 1 récapitule les principales actions de dégradations physico-chimiques et leurs effets sur le béton armé.

	Attaques en interne du béton	Corrosion des armatures	Attaques en surface du béton	Références
Alcali-réaction	Gonflement		Fissuration	[Poyet, 2003]
Action sulfatique interne	Gonflement		Fissuration	[Divet, 2001]
Action sulfatique externe	Gonflement		Fissuration	[Ragoug, 2016]
Action thermomécanique du gel-dégel	Gonflement interne Pression hydraulique		Ecaillage	[Fabbri, 2006]
Choc thermique des sels de déverglacage			Ecaillage	[Fabbri, 2006]
Carbonatation	alcalinité diminue	Dépassivation de l'acier corrosion	Décapage	[Drouet, 2010]
Action des chlorures	Gonflement	Corrosion par piqures		[Saillio, 2013]

Tableau 1 : Récapitulatif des altérations physico-chimiques avec quelques références<br/>pour approfondissement

**Les actions mécaniques :** elles peuvent avoir des origines physico-chimiques par exemple avec le gel-dégel mais en général, les normes les classent comme des groupes d'actions résultant d'erreurs de la conception, de l'exploitation et de la réalisation. Les dégradations d'ordre mécanique se caractérisent par la taille des fissures. Toutefois le béton est « normalement » fissuré déjà à l'état de service. Les fissures « normales » sont liées au fonctionnement du matériau béton armé et ne sont pas préjudiciables. La norme Eurocode 2 [Eurocode 2, 2005] énonce d'ailleurs au niveau de son article 4.4.2.1 : « la fissuration est presque inévitable dans les structures de béton soumises à flexion, effort tranchant, torsion ou traction résultant soit d'un chargement direct, soit de déformations gênées ou imposées ». Ces fissures dites normales sont les fissures ayant une ouverture inférieure à 0,2 à 0,3 mm et plus généralement des fissures ayant jusqu'à 0,4 mm d'ouverture dépendant de la classe d'exposition de l'ouvrage. Les autres fissures sont des fissures dites « anormales » et peuvent être provoquées par de mauvaises dispositions constructives (mauvaise disposition de l'armature, mauvaise composition du béton), les effets de la température, les charges agissant sur la structure. Ces fissurations anormales ont pour conséquences l'altération de la rigidité de structure porteuse et la formation d'articulations non désirées, en provoquant un changement de flux de forces et du système statique. Elles favorisent également la pénétration des facteurs de corrosion (humidité, CO<sub>2</sub>, chlorures...). Dans ce paragraphe, nous ferons abstraction de la fatigue et le fluage, bien que ce soient des phénomènes mécaniques très courants qui se combinent très souvent aux autres facteurs de dégradations.

Erreurs de conception ou d'exécution : lorsque dûes à un dimensionnement des ouvrages (stabilité, conditions de résistances, hypothèses de départ), ou lorsque les erreurs sont liées à l'exécution de la structure (phase de chantier), il est assez habituel que le résultat qui en découle soit néfaste à l'intégrité des ouvrages.

Dans le premier cas, ces erreurs sont à l'origine, généralement, d'un mauvais dimensionnement des sections et d'une disposition non satisfaisante des armatures qui se traduisent par des localisations de fissures ou des ruptures non acceptables. De nombreux ponts présentent des désordres induits par des mauvais dimensionnements vis-à-vis de la résistance en flexion et de l'effort tranchant. Une évaluation imparfaite des conditions de sollicitations cycliques des ouvrages et des lois de comportement en fatigue des matériaux est susceptible de remettre en cause les résultats de calcul et le dimensionnement pour une durée de vie escomptée. Il est également possible de citer l'incidence d'une mauvaise identification des lois de comportement des armatures, passives ou actives, des bétons, sous des actions combinées (fatigue, corrosion) sur la stabilité des ouvrages et sur l'apparition de zones d'endommagement.

Les erreurs d'exécution, qui sont susceptibles de justifier une intervention au niveau de l'ouvrage, sont imputées à des imperfections de coffrage, des défauts de bétonnage, des incohérences du ferraillage ou des conditions non satisfaisantes de décoffrage. Après une étude statistique de plus d'un millier de dossiers de sinistres, Delefosse [Delefosse, 2011] classe et commente ces diverses erreurs, à partir de leur origine, ou de leur cause. Il fait ressortir la rareté de ces erreurs, qui parfois peuvent être qualifiées de grossières et/ou d'élémentaires. Il montre que les désordres les plus graves ont pour cause l'oubli des principes fondamentaux, et/ou des règles les plus simples, et pourraient être aisément évitables.

Charges accidentelles et modification des conditions d'exploitation ou d'utilisation des ouvrages : l'évolution des conditions de chargement est souvent induite soit par la modification des charges réglementaires sur essieux des véhicules en ce qui concerne les ouvrages d'art ou les parkings, soit plus globalement par une modification de la fréquence des sollicitations qui s'exercent. Il faut aussi évoquer la nécessité, dans certains cas, de prendre en considération des sollicitations climatiques et accidentelles qui avaient été sousestimées lors de l'exécution de l'ouvrage. L'apparition de ces endommagements d'origines diverses (Figure 4), peut parfois nécessiter d'effectuer des réparations afin d'augmenter la durée de vie des ouvrages et leur assurer une plus grande fiabilité. Des travaux récents de modélisation ont été réalisés sur l'effet de la température extérieure sur les ponts en béton [Yang et al., 2016], des charges explosives [Pan et al., 2017] ; [Wang et al., 2014].



Figure 4 : conséquences d'un choc de bateau sur le tablier d'un pont en béton armé (crédit photo CETE de Lyon)

#### Effets du feu

Le béton ne brûle pas et ne se consume pas. Il résiste au feu jusqu'à des températures pouvant dépasser les 800°C pendant une courte durée,. C'est l'une des raisons pour laquelle il est largement utilisé pour la réalisation des structures porteuses des bâtiments et des ouvrages de Génie Civil. Malgré ce bon comportement face à un incendie, les performances du béton peuvent être plus ou moins affectées en fonction de :

- la température maximale atteinte
- la durée de l'incendie

- la composition du matériau et sa microstructure (porosité, rapport eau/ciment, nature du liant, air entraîné, ou la nature des granulats).

Deux types de désordres peuvent généralement apparaitre : la chute de la résistance mécanique [Fares, 2009] et l'écaillage de surface. Lors d'un incendie ou d'un choc thermique, l'eau interstitielle se transforme en vapeur et, si cette vapeur ne peut pas s'échapper suffisamment rapidement, la pression de vapeur génère des contraintes de traction supérieure à la traction du béton. Cela provoque un écaillage. Cet écaillage progresse vers le cœur du matériau tant que l'incendie n'est pas maîtrisé et tant que la température du béton reste élevée. Plus le béton a une perméabilité et une porosité réduite, plus les destructions sont importantes [Khaliq et Waheed, 2017]. A partir d'une température de l'ordre de 300°C, la chute de la résistance à la compression commence à être significative. Cela est due aux transformations microstructurales et minéralogiques qui ont lieues au sein du matériau comme expliqué par le consortium Cimbéton [Cimbéton, 2008]. L'autre désordre constaté, l'éclatement du béton, est un phénomène encore à l'étude. Il concerne plus particulièrement les bétons compacts. On rencontre plus souvent le phénomène d'éclatement dans les bétons à hautes performances que pour les bétons ordinaires, pour Phan [Phan et al., 2001] ce serait dû au développement de pressions de fluides dans la porosité de la pâte de ciment et des granulats, ainsi qu'à des contraintes liées à des gradients thermiques.

#### 2. Maintenance des ouvrages endommagés

Le choix de la méthode de réparation et des matériaux à mettre en œuvre est défini en fonction de la nature et de l'importance des désordres constatés, en tenant compte des critères économiques des matériaux de construction, des conditions de chantier et des contraintes de site.

Les différentes techniques de réparation/renforcement structurels correspondent à l'adjonction d'armatures complémentaires [Guide FABEM 7, 2011], à la projection de béton fibré ou non fibré, au collage de tôles en acier suivant le procédé L'Hermite [L'hermite, 1967], à l'application d'une précontrainte additionnelle par câbles métalliques ou à l'utilisation de plastiques et matériaux composites dans le [Guide FABEM 8, 2012] (Figure 5).

La maintenance des ouvrages de Génie Civil consiste à les protéger en assurant une meilleure étanchéité ou en limitant la corrosion, à les réparer en cherchant à compenser les pertes de rigidité ou de résistance dues à la fissuration, à les renforcer en améliorant les performances et la durabilité des ouvrages [Calgaro et Lacroix, 1997]. C'est un problème de plus en plus préoccupant dans la mesure où le coût des ouvrages neufs est de plus en plus élevé et les conditions de réparation de plus en plus difficiles.



#### Figure 5 : Techniques courantes de réparation/renforcement : adjonction d'armatures (a), projection de béton (b), collage par tôles métalliques (c), précontrainte additionnelle (d) [Hamelin, 1997]

Il y a une vingtaine d'années, l'une des techniques les plus répandues pour la réparation des désordres structurels des structures en béton armé était le placage extérieur en acier. Toutefois, pour des réparations sur de grandes surfaces, l'utilisation de cette méthode est limitée par un

inconvénient majeur lié à la difficulté de manipulation des plaques en acier compte tenu de leur poids, ainsi que les problèmes de corrosion.

Ces difficultés, ajoutées aux besoins de renforcement de bâtiments dans certaines régions à risque sismique ont favorisé la recherche et le développement de l'utilisation de fibres de carbone, pour et leur aptitude renforcer les structures du Génie Civil. Ainsi, les matériaux composites, grâce à leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur faible poids propre, leurs très bonnes performances vis-à-vis de la corrosion au formage et au moulage, sont des matériaux particulièrement intéressants pour remplir les fonctions de confortement des ouvrages de Génie Civil [Hamelin, 2002].

La technique de réparation/renforcement des structures de Génie Civil en béton par composites collés est aujourd'hui couramment utilisée en France même si elle l'est encore plus en Amérique et au Japon. Elle constitue l'un des principaux outils permettant d'augmenter la durée de vie des parcs d'ouvrages en béton. En conséquence, depuis la fin des années 80, au Japon et en Suisse, cette technique de réparation est apparue en remplacement aux tôles métalliques. Les tissus composites moins lourds (1/5 de la densité de l'acier), ont une résistance élevée à la traction (avec haut module d'élasticité), à la corrosion, et à la fatigue, une faible conductivité thermique et sont plus faciles à mettre en œuvre [Luyckx, 1999]. Le tissu en fibre de carbone peut être aisément découpé sur place à la forme désirée. De plus, la neutralité électromagnétique des matériaux composites peut être intéressante dans certaines structures spéciales comme celles abritant les équipements d'imagerie magnétique.

Outre cette technique de composites collés, il existe d'autres nombreuses possibilités d'utilisation des composites dans le volet structurel des ouvrages et pour ne citer que quelquesuns d'entre eux :

- La technique Near Surface Mounted (NSM) qui a été utilisée ces dernières années dans le cas de renforcement de poutres fléchies. Elle consiste en l'insertion de renforts de polymères renforcées de fibres de carbone (CFRP) dans des gravures, effectuées préalablement dans le béton d'enrobage des surfaces tendues, remplies de résines époxydiques pour la fixation [Merdas et al., 2011].
- La précontrainte additionnelle par matériaux composites qui sont généralement des systèmes pultrudés carbone/Epoxy mis en tension [Guide FABEM 8, 2012]. Ce procédé est très similaire à la NSM, mais diffère en deux points. Premièrement, il est n'utilisée que pour les structures précontraintes ou nécessitant de la précontrainte. Deuxièmement, il est beaucoup plus généraliste en ce sens qu'il est possible de faire de la précontrainte additionnelle en extérieur. Dans tous les cas, il appartient au marché français de fixer les exigences à respecter car, à ce jour, de tels dispositifs relèvent de brevets et non d'un agrément technique [Guide FABEM 8, 2012].
- L'utilisation des TRC (textile reinforcement concrete) composites à matrices cimentaires, dans divers types de renforcement comme par exemple les structures maçonnées existantes.

Pour la suite de l'étude et notamment sur les problématiques de durabilité, nous nous intéressons uniquement au collage extérieur par des composites FRP. Mais pour une meilleure appréhension de ces problématiques, il est important de s'orienter dans un premier temps sur les généralités des matériaux composites.

#### 3. Généralités sur les matériaux composites

Un matériau composite peut être défini comme étant un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés (caractéristiques mécaniques, propriétés thermiques, durabilité, masse volumique, prix...) que les composants seuls ne possèdent pas [Berthelot, 1996]. Au sens structural, il est généralement constitué de deux composants, une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice qui assure la cohésion de la structure et le transfert de charges entre les renforts. A ces deux composants principaux peuvent s'ajouter des adjuvants qui permettent de modifier l'aspect, ou les caractéristiques du matériau (Figure 6).



Figure 6 : Représentation schématique d'un matériau composite Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés [C.A.R.M.A, 2004]

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en 2 familles en fonction de la nature de la matrice.

- Les composites à matrices organiques (CMO) dont la composition chimique comprend au moins une liaison Carbone-Hydrogène. On distingue essentiellement 3 groupes que sont les composites :
  - ➢ à matrice thermodurcissable,
  - ➢ à matrice thermoplastique,
  - ➢ à matrice élastomère.
- Les composites à matrices minérales (CMMi), dont la composition chimique ne contient aucune liaison C-H, parmi lesquels on distingue les composites :
  - ▶ à matrice céramique,
  - ➢ à matrice métallique,
  - ▶ à matrice cimentaire.

D'après Chatain [**Chatain**, **2001**], les composites à matrice organique constituent un sousensemble des plastiques, très diversifié, en extension constante, permettant actuellement des solutions nombreuses et facilement adaptables aux exigences d'un cahier des charges. Certains de ces matériaux ont été mis à l'épreuve depuis plus de 60 ans. Ce retour d'expérience et cette flexibilité font que les composites à matrice organique représentent de nos jours 99% des matériaux composites (sans inclure les matériaux classiques de construction tel que le bois, le béton et le béton armé qui sont des composites fortement utilisés). En faisant une synthèse de quelques travaux sur les composites, il est possible de classifier plus finement la nature des différentes matrices et d'en donner quelques exemples (**Figure** 7).



Figure 7 : Classification des principaux matériaux composites selon la nature de la matrice [Gornet, 2008], [Aucher, 2009], [Chevalier, 2014]

Dans le domaine du Génie Civil, les CMO sont de nos jours assez répandus. L'application des élastomères est limitée et concerne en général les fondations dans les zones sismiques ou pour des applications spéciales nécessitant une grande souplesse. Ce sont les thermodurcissables et les thermoplastiques qui sont les plus employés aussi bien en collage qu'en isolation. **Dans la suite de la recherche bibliographique, nous nous intéresserons exclusivement à ces 2 groupes de CMO.** 

## 3.4. Les matrices organiques

#### 3.4.1. Comparaison thermodurcissable/thermoplastique

En ce qui concerne la réparation et/ou le renforcement par collage l'utilisation des composites à matrice thermodurcissable présente un avantage par rapport aux autres groupes. Les raisons qui motivent la préférence des thermodurcissables aux thermoplastiques par les acteurs du renforcement sont décrites dans ce paragraphe.

Les thermodurcissables (TD) sont des polymères à structure amorphe qui se présentent généralement sous forme liquide plus ou moins visqueuse et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par chauffage ou par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification.

Quant aux **thermoplastiques (TP)**, ce sont des polymères qui se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) et que l'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement.

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre sans pression, ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrices et qui continuent à être le plus souvent employés.

La différence essentielle entre ces deux types de polymères est la nature des phénomènes physiques assurant leur cohésion.

Gendre [Gendre, 2011] explique que cette différence fondamentale est à l'origine de propriétés bien distinctes. Ces différences sont résumées dans le Tableau 2.

Matrices	TD	ТР
Etat de base	Liquide visqueux à polymériser	Solide
Stockage	Réduit	Illimité
Mouillabilité des renforts	Aisée	Difficile
Moulage	Chauffage continu/durcisseur	Chauffage+ refroidissement
Cycle	Long (polymérisation)	Court
Tenue au choc	Limitée	Assez bonne
Tenue thermique	Bonne	Réduite (sauf nouveau TP)
Chutes et déchets	Perdus ou utilisés en charges	Recyclables
Conditions de travail	Emanations de solvants	Propreté

 Tableau 2: Principales différences entre les TD et les TP [Berreur et al., 2002]

Ce constat nous permet d'établir un tableau comparatif (**Tableau** 3) prenant en compte des critères mécaniques, environnementaux et pratiques dans un contexte de réparation ou de renforcement d'ouvrages en Génie Civil.

# Tableau 3 : Comparaison dans un contexte réparation/renforcement des propriétés des matrices thermoplastiques et thermodurcissables (•Mauvais ; •• Assez-bien ; ••• Bien)

Matrice	Résistance	Rigidité	Préservation de l'environnement	Conservation	Mise en forme et utilisation (Génie Civil)
Thermoplastique	••	•	••	•••	•
Thermodurcissable	•••	•••	•	••	•••

De cette analyse, il ressort que de nos jours, pour de la réparation et du renforcement en Génie Civil, les thermodurcissables sont plus appropriés que les thermoplastiques. Quelques de thermodurcissables et thermoplastiques sont définis ainsi que leurs applications dans le domaine du génie civil en **annexe 1**.

Cependant, dans les deux cas de figure (TD ou TP), face aux énormes quantités produites chaque année à partir de ressources fossiles, et malgré l'attrait certain qu'ils représentent, le tribut à payer en termes d'environnement s'avère de plus en plus lourd. Ce système industriel a atteint un stade où il n'est plus compatible avec un développement durable. Pour cela, une

alternative prometteuse réside dans l'utilisation de matériaux plastiques bio-sourcés, c'est à dire issus de ressources naturelles (végétales ou animales) [Bonnafous, 2010].

L'avantage de faire appel à l'utilisation de composites issus de la biomasse permet, à l'inverse de ceux provenant de ressources fossiles (contenant du bisphénol A toxique pour l'environnement), d'inclure le produit d'utilisation au sein du cycle biologique (ou cycle du carbone) et donc ainsi de diminuer son impact sur l'environnement.

Les objectifs de cette alternative, selon Vink [Vink et al., 2010] sont de :

- ✓ Diminuer l'utilisation de ressources fossiles (préservation des stocks et indépendance des pays producteurs),
- ✓ Diminuer l'émission de gaz à effet de serre,
- ✓ Minimiser la consommation d'énergie sur l'ensemble du cycle de vie du produit,
- ✓ Valoriser les produits issus de l'agriculture et de la faune.

L'essentiel à retenir est que les plastiques diffèrent en plusieurs points : il n'existe pas de classement qui fera un consensus universel. Une préférence peut trouver son sens dans un contexte bien précis. En effet, même à des températures relativement élevées, les thermodurcissables présentent des qualités mécaniques supérieures aux thermoplastiques et permettent une mise en œuvre plus simple des composites, notamment pour des applications Génie Civil. Néanmoins, les thermoplastiques excellent sur le plan de la conservation, de la minimisation de la production de déchets, de la rapidité de leur cycle de fabrication. Des ouvrages [Reyne, 1992], [Regazzi, 2013] prédisent que les thermoplastiques remplaceront au fil des années les thermodurcissables. Le fait est qu'aujourd'hui, la facilité de mise en œuvre, la bonne adhérence des renforts aux résines thermodurcissables, la recherche et le développement de solutions alternatives de réduction d'impact environnemental telles que les travaux de développement des thermodurcissables bio-sourcés, font que ces matériaux sont toujours les plus répandus dans le collage en Génie Civil. En Génie Civil, les principaux thermodurcissables utilisés sont les résines époxydes, les résines polyesters, les résines vinylesters et les résines polyuréthannes thermodurcissables (PUR). Le choix de la résine pour cette étude s'est porté sur les époxydes car ce sont les plus utilisés en matière de collage en Génie Civil.

#### 3.4.2. Les époxydes

#### a) Chimie des époxydes

#### • Formulation :

Choisis pour l'étude, ce sont des thermodurcissables, mono ou bi-composants, de consistance liquide ou pâteuse pouvant contenir des charges, des adjuvants, des pigments. Ils résultent le plus couramment de la polyaddition ou polycondensation de l'épichlorhydrine sur un polyphénol (monophénols et diphénols) pour former une base époxydique : le diglycidyléther de bisphénol A ou DGEBA (base la plus courante, A pour acétone) (**Figure** 8). Cette réaction n'est autre que le mélange de prépolymères comportant au moins deux groupements époxy ou oxyrane. Elle se fait généralement dans un milieu alcalin (présence de soude par exemple) et dans ce cas on parle de polymérisation par polycondensation.



#### Figure 8 : Synthèse des résines à base de bisphénol A [Bardonnet, 1992]

#### • Classification non exhaustive des résines phénoliques :

La viscosité des résines époxy augmente avec l'indice n (degré de polymérisation) qui dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A, pour le DGEBA :

- Si n < 1: la base est liquide ; le cas de l'Epoxy TFC.
- Si 1 < n < 1,5: la base est très visqueuse.

Si n > 1,5: la base devient solide.

On distingue deux classes de résines en fonction :

- Du durcissement à chaud (supérieur à 80°C) ou à l'ambiante (à partir de 20°C) ;
- De la tenue en température (120-130°C ou 180-200°C).

#### • A propos de la réticulation :

Pour des applications Génie Civil, le durcissement se fait en priorité à température ambiante nécessitant la présence d'un agent pour actionner la réticulation. Si cet agent peut être de type anhydride, isocyanates, phénols, polysulfides etc, il s'agit le plus souvent d'un durcisseur de type amine (de fonctionnalité au moins égale à 3). Ces molécules ont un atome d'hydrogène actif qui permettra l'ouverture du cycle oxyrane et par suite la réaction entre la résine et le durcisseur (**Figure** 9). Ceci conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel stable et donc infusible. La stœchiométrie du mélange résine époxyde/durcisseur joue un rôle très important sur les propriétés physiques de l'adhésif. En effet, un excès d'un des réactifs (résine ou durcisseur) mènera à une chute de la tenue en température du réseau et des propriétés physiques, sans oublier la forte chute de la résistance chimique liée à une diminution de la densité de réticulation et à la présence de groupements polaires [**Hamerton et al., 1998**]. Des adjuvants supplémentaires peuvent être présents dans le mélange réactionnel afin d'améliorer les propriétés du polymère thermodurcissable, ou du composite final.



Figure 9 : Mécanisme simplifié et schématique de la réticulation DGEBA + Amine [Bardonnet, 1992]

Il est manifeste que les deux autres groupes époxydiques qui subsistent pourront réagir sur d'autres molécules d'amine et l'on conçoit que les liaisons vont se développer dans les trois dimensions.

Pour les pièces massives, la quantité de chaleur dégagée par le thermo-durcissement de la résine doit être cédée en un temps suffisamment long. Sinon, si la formule est très réactive, il y aura un pic exothermique, d'où des tensions internes voir des fissures. Par contre, dans le cas de la stratification sur chantier en hiver, on choisira ces formules réactives, pour que le froid n'empêche pas le liant de réticuler. Le choix du durcisseur dépend de la température à laquelle on met en œuvre la résine. En Génie Civil, les valeurs admissibles de la température sont souvent distribuées autour de la température ambiante de la région (généralement entre 5°C et 50°C selon Freyssinet International).

Il existe d'autres types de famille de résine époxydiques en fonction de la nature du durcisseur amine à savoir :

- Les époxydes cycloaliphatiques qui sont plus rigides et thermiquement résistants. Toutefois la présence de cycle rend la résine très visqueuse et le temps de polymérisation très long. De plus, la plupart des molécules de type cycloaliphatique sont de nos jours reconnues cancérigènes.
- Les époxydes phénols novalaques qui contrairement aux résines DGEBA, ont une fonctionnalité qui dépend de l'indice moyen de polymérisation, ce qui permet d'augmenter la rigidité et par suite la résistance thermique. On pourra se reporter à l'étude synthétique de Gaussens [Gaussens, 2010] pour plus de détails.

Les adjuvants que l'on peut retrouver dans ce type de résine sont variés : Les plus importants sont les charges minérales (silice, carbonate de calcium, carbonate de magnésium ...), les flexibilisateurs et plastifiants, les diluants réactifs et les solvants, et les colorants. La silice est la plus utilisée des charges car elle procure de meilleures performances mécaniques. On utilise parfois la céramique comme charge pour conduire plus efficacement la chaleur qui se crée lors de la réticulation afin d'éviter des gradients de température. Les flexibilisateurs et les plastifiants améliorent la résistance au choc (résilience). Si les premiers possèdent des groupes époxydiques qui participent au réseau tridimensionnel, les seconds, n'étant pas fixés, ont tendance à migrer ce qui augmente le risque de vieillissement. Les diluants et les solvants, à de faibles proportions, permettent de diminuer la viscosité sans trop abaisser les propriétés thermiques. Les solvants contrairement aux diluants s'évaporent après application. On les préfère pour des applications en couches minces par exemple imprégnation de tissus fibreux ou

pour l'imprégnation d'une surface poreuse. Le solvant augmente aussi la durée de vie en pot car tant qu'il n'est pas évaporé, il retarde la réticulation.

De façon plus générale, les principaux aspects chimiques des polymères thermodurcissables à savoir la notion de rigidité, de flexibilité, de densité de réticulation, de température de transition vitreuse sont définis en **annexe 2.** 

#### b) Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Les propriétés d'ordre physico-chimique et mécanique des thermodurcissables sont nombreuses. En particulier, pour des études sur les critères de performances dans les applications structurelles, les chercheurs s'intéressent à 2 champs de propriétés : les propriétés mécaniques (traction, cisaillement, compression, flexion, résistance au choc), et les propriétés physico-chimiques (dureté, masse volumique, température de transition vitreuse, température de fragilité, température limite d'utilisation, coefficient de dilatation, hydrophilie, retrait, composition de la structure partant des échelles macromoléculaires à nanoscopiques ...). Le **Tableau** 4 résume les gammes de propriétés mécaniques et physico chimiques des principales résines utilisées en Génie Civil.

- ✓ Du fait de la polymérisation sans départ de produit tiers (eau par exemple), les époxydes ont des valeurs de retrait assez faibles [Bardonnet, 1992].
- ✓ Les températures de transition vitreuse des époxydes sont généralement plus élevées par rapport aux autres résines. Ceci est dû à la présence de cycles aromatiques (les unités phénylènes) dans cette résine qui sont garantes de stabilité lors d'une exposition à haute température [Gaussens, 2010]. Cependant, pour des applications à températures ambiantes, il n'est pas exclu de trouver sur le marché des formulations avec des températures de transition vitreuse proches de 60°C voire 50°C. Ces valeurs sont dues à la température de réticulation qui se fait à l'ambiante.
- ✓ Les résines époxy une fois durcies présentent des propriétés mécaniques et chimiques encore plus intéressantes que les polyesters ou les vinylesters. Dans Cetim [Cetim, 2006], les auteurs décrivent les avantages des résines époxy qui en font aujourd'hui la famille de résine structurale la plus utilisée en Génie Civil : leur performance mécanique (sauf à l'impact), leur bonne adhésion aux renforts fibreux, leur relative facilité de mise en œuvre, leur coût, et leur stabilité dans le temps. On les préfère en tant que matrices et adhésifs structuraux et on les considère comme l'une des meilleures matrices anticorrosives de composites adaptés aux réparations ou renforcement d'ouvrages extérieurs. Et même si les systèmes époxy peuvent se révéler sensibles à l'hydrolyse, ils sont connus pour être plus résistants à l'hydrolyse que les matrices polyester ou vinylester.

# Tableau 4 : Propriétés mécaniques et physico-chimiques des principaux thermodurcissables employésen Génie Civil ([C.A.R.M.A, 2004], [Biron, 1960], [Hamelin, 2002], [Cognard, 2002], [Biron, 2001],[Gay, 2005] et données issues de certains fabricants).

	Normes	Polyester	Vinylester	Epoxyde (DGEBA)	Polyuréthane thermodur	Formo phénolique
Contrainte à la rupture en traction $f_m$ (MPa)	NF T 51-034	80	75	20-90	18-50	70
Allongement à la rupture en traction (%)	NF T 51- 034	1-3	3-6	1-3	7-14	2,5
Module d'élasticité de traction $E_m$ (GPa)	NF T 51-034	2,8-4	2,5-3,3	3-10	0,7-7	3
Contrainte à la rupture en cisaillement $ au_{ad}$ (MPa)	variée	10-20		10-35	6-20	6-12
Module d'élasticité cisaillement <i>G<sub>ad</sub></i> (GPa)		1,4		1,6		1,1
Contrainte à la rupture en compression $f_{m,c}$ (MPa)	NF EN ISO 604	150-180	115-127	140-150		150-300
Module d'élasticité compression	ASTM D 695		2,2-2,4			
<i>E<sub>m,c</sub></i> (GPa)						
Contrainte à la rupture en flexion $f_{m,f}$ (MPa)	NF EN ISO 178	50-125	124-140	58-98		30-50
Module de flexion $E_{m,f}$ (GPa)	NF EN ISO 178	3-4,5	3,1-3,8		2-2,9	3-7
<b>Résistance au choc</b> (kJ/m <sup>2</sup> )	ISO 179	5-15		7-10		
Dureté		35-60 Barcol	35-40 Barcol	85-120 Rockwell échelle M	20-90 Shore échelle A	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	NF T 51-063	1100- 1300	1120-1340	1100-1400	1050-1350	1300-1400
T° de transition vitreuse (°C)			125-185	60-225		
Température de fragilité (°C)				-80 à -56	-90 à -55	
T°max d'utilisation sans contrainte (°C)		90-140	90-140	70-200	70-130	120-160
<b>Coef de dilatation thermique</b> (10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )	ASTDM D 696	6-12	5-7	0,5-10		1-7
Résistance au feu (classement UL 94)		HB-V0	HB-V0	HB-V0	HB-V0	HB-V0
Absorption d'eau en 24h (%)	NF T 51- 166	0,1-2,5		0,1-0,3	0,1-1,5	0,1-0,5
Retrait (%)	NF T 51-401	7-9	6-7	0,1-0,4	0,2-0,5	0,4-0,7

## 3.5. Les fibres de renforts

## 3.5.1. Classification des renforts

#### • Classification des renforts selon la nature

Les fibres supportent la majorité des contraintes mécaniques et assurent la résistance et la rigidité du composite. Elles travaillent essentiellement en traction. On peut les classer en trois grandes familles suivant leur nature : les fibres synthétiques, les fibres artificielles et les fibres naturelles (**Figure** 10)



*Figure 10 : Classification des fibres selon leur nature [Baley, 2013] ; [Caramaro et Némoz, 2003]* 

De nos jours, les fibres synthétiques dominent le marché industriel (pour les applications structurelles) à cause des performances mécaniques et physico-chimiques élevées qu'elles confèrent au système composite.

Les fibres artificielles provenant de matières premières naturelles sont surtout utilisées dans le cadre de la mode et des loisirs (lunettes, vêtements, cartes à jouer etc. ...). Elles sont le plus souvent combinées avec des fibres naturelles classiques.

Les fibres naturelles classiques proviennent soit des végétaux, des animaux ou des minéraux. Si on les trouve à l'état naturel, pour une application en produit fini elles subissent néanmoins divers traitements d'optimisation. Dans le secteur du renforcement en Génie Civil, les recherches sont menées en priorité sur les fibres de lin [Regazzi, 2013] ; [Ngo, 2017] ; [Hallonet et al., 2015], de chanvre [Bonnafous, 2010] et de basalte [Shi et al., 2014]; [Wang et al., 2017], qui présentent des performances mécaniques proches des fibres de verre et des propriétés physico-chimiques parfois meilleures.

Les fibres naturelles utilisées dans les composites sont principalement dérivées de fibres végétales. Parmi les fibres naturelles, les fibres à base de tige comme le lin, le kénaf, le jute, le

chanvre et les fibres à base de feuilles comme l'abaca rotin et le sisal sont considérées comme intéressantes pour leurs propriétés spécifiques et leur compatibilité avec les composites [**Drazl** et al., 2004]. Parmi ces fibres, les propriétés mécaniques de la fibre de lin de haute qualité sont presque équivalentes à celles de la fibre de verre E classique pour le renforcement composite. De plus, les fibres de lin sont disponibles sur le marché pour un coût deux fois moins élevé que celui de la fibre de verre E classique [Liang et Hota, 2013].

#### • Classification des renforts selon la longueur des fibres

Selon la longueur des fibres, on peut distinguer trois grands types de renforts (Figure 11) :

- Les fibres longues ou continues
- Les fibres courtes
- Les particules, ou charges de renfort

Tous ces renforts sont inclus au sein d'une matrice qui répartit les efforts entre eux et les protège des agressions extérieures. En outre, lorsque les renforts sont des fibres, celles-ci peuvent être soit orientées dans une direction précise, soit disposées aléatoirement.



Figure 11 : Schématisation de fibres : a) fibres longues, b) fibres courtes, c) particules [Gendre, 2011]

Les fibres longues ont un meilleur comportement mécanique comparativement aux deux autres types et permettent de privilégier une direction de renforcement en les orientant. Les fibres courtes permettent surtout une disposition aléatoire et sont surtout combinées aux thermoplastiques qui peinent à être renforcés par des fibres longues. Les particules ont pour la plupart des formes arrondies et sont plus utilisées avec les élastomères.

#### • Classification des renforts selon l'architecture

Cette classification concerne essentiellement les fibres longues. Les structures composites sont anisotropes. La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée. Les fibres peuvent se trouver sous forme de mèches, de tissus ou de mats.

Il existe différentes géométries et textures de renforts :

• Les mats : pour lesquels les fibres sont aléatoirement dispersées dans le plan du renfort. Ils sont faciles à mettre en œuvre et permettent de mouler des géométries complexes. Les taux de fibres obtenus sont en revanche faibles ce qui limitent la plupart de leurs propriétés mécaniques par rapport aux renforts tissés.

- Les unidirectionnels (UD) : dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère. Taux de déséquilibre très grand.
- Les tissus : se composent de fils de chaîne (placée dans la longueur) et de trame perpendiculaire entre eux. Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise (Figure 12).
  - **Toile ou taffetas :** chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement. Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais est peu déformable pour la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.
  - Satin taille n x n : Chaque fil de chaîne passe au-dessus de plusieurs (n-1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissu présente une forte masse spécifique.
  - Sergé m x n : Chaque fil de chaîne passe au-dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au-dessus de (m) fils de chaîne. Armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonne densité de fils.



Figure 12 : Les principaux types d'armures[Hagège, 1998]
Retenons que les fibres les plus couramment utilisées en application industrielle sont les fibres longues de carbone, de verre et d'aramide. Malgré un coût très élevé, les fibres de carbone restent les fibres les plus utilisées pour le renforcement structurel des ouvrages de Génie Civil, car elles présentent les performances mécaniques les plus intéressantes associées à une faible densité. Les acteurs de la construction s'intéressent davantage aux tissus de fibres végétales afin d'anticiper les contraintes des futures réglementations environnementales.

Le choix des fibres du projet MICRO s'est porté sur les fibres de carbone définies comme « conventionnelles » et les fibres de lin définies comme « alternatives ». Cependant, dans ce manuscrit, nous traiterons essentiellement de la partie conventionnelle.

#### 3.5.2. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone en particulier celles utilisées en renforcement de polymère sont devenues prépondérantes sur le marché de l'aéronautique, de l'automobile, des sports et autres applications industrielles en raison de 4 paramètres qui sont optimisés par rapport aux matériaux conventionnels tels que les métaux :

- Forte résistance
- Fort module
- Faible densité
- Faible coût

Au fur et à mesure de la chute du coût du carbone, son application s'est étendue au marché des travaux publics.

#### (a) Chimie des fibres de carbone

Ce paragraphe synthétise les travaux de Chung **[Chung, 1994]** sur la structure de la fibre de carbone et sa synthétisation industrielle.

On appelle fibre de carbone, toutes fibres ayant au moins 92 % de carbone en proportion de masse. Les fibres de carbone peuvent avoir une structure cristalline, semi-cristalline ou amorphe. Sa forme cristalline est similaire à la structure du graphite (Figure 13). Dans le plan x-y, les liaisons entre les atomes de carbone sont covalentes et métalliques ce qui confère la faculté de bien conduire l'électricité et la chaleur dans ce plan. Entre couches de divers plans x-y (autrement dit suivant z) du fait des liaisons qui sont de type Van der Waals, il devient un isolant thermique et électrique. La variété de type de liaisons hors plan et dans le plan explique son caractère anisotrope. En effet, le module d'élasticité est très élevé dans le plan x-y et faible perpendiculairement à ce plan. Les couches du plan x-y dites « solides » bien que n'étant pas forcément planes tendent à être parallèles à l'axe de la fibre (x). Cette orientation préférentielle de la cristallographie est connue des textures fibreuses. De ce fait, on conçoit que le module d'élasticité est élevé dans le sens de la fibre et faible dans le sens perpendiculaire. Il en va de même pour la conduction électrique et thermique. En revanche, le coefficient d'expansion thermique est faible suivant l'axe de la fibre. Plus les couches dans le plan x-y sont parallèles à l'axe des fibres et plus les fibres présentent de meilleures propriétés (taux plus élevé de carbone, module plus élevé, coefficient plus faible d'expansion thermique et diminution des contraintes de cisaillement interne). La fibre de carbone amorphe n'admet pas de couches parallèles et par conséquent son module et sa résistance sont plus faibles. Son seul avantage est d'être isotrope.



# Figure 13 : Structure en cristal du graphite en similitude à la structure de la fibre de carbone idéale [Chung, 1994]

(b) Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Le Tableau 5 est une synthèse des caractéristiques principales fibres de renfort.

Tableau 5 : Propriétés mécaniques et physico-chimiques des principales fibres de renfort utilisées en Génie Civil(synthèse des travaux [Hamelin, 2002], [C.A.R.M.A, 2004] et [C.A.R.M.A, 2006])

	Verre E	Verre R	Aramide (kevlar 49)	Carbone HR	Carbone HM	Basalte (Albarrie)
<b>Diamètre du filament</b> (µm)	3-30	3-30	12	7	6,5	8-17
<b>Contrainte de rupture en</b> <b>traction</b> ( <i>MPa</i> )	3 450	4400	3620	3 200	2500 - 4000	4840
Allongement à la rupture (%)	2,4	4	2,2	1,3	0,6	3,1
Module d'élasticité longitudinal (MPa)	72400	86000	124000	230000	500000	89000
<b>Module de</b> <b>cisaillement</b> ( <i>MPa</i> )	30000		12000	50 000	20000	
Coefficient de poisson	0,22	0,22	0,35	0,2	0,2	0,3
<b>Densité</b> ( <i>kg/m<sup>3</sup></i> )	2500	2140	1 440	1 750	1 650	2 800
<b>Coefficient dilatation</b> <b>thermique</b> (10 <sup>-6</sup> )	5	3	-2 long 59 radial	[-0,6 ; -0,2]	[-1,2;-0,1]	8
Température de fusion (°C)	850	990	480	2 500	2 500	820

En résumé, dans le secteur du Génie Civil pour du renforcement ou de la réparation structurelle, les matrices de composite les plus utilisées restent **les thermodurcissables pour** plusieurs raisons pratiques et les fibres de renfort adéquates restent **les fibres longues conventionnelles** pour leur excellente performance mécanique. Leur association est ce qu'on appelle **polymère thermodurcissable renforcé de fibres longues (ou PTRF).** 

#### 3.6. Le composite PTRF utilisé en renfort externe

Dans le cas de la réparation et du renforcement des ouvrages d'art, les PTRF les plus utilisés sont les thermodurcissables (époxyde, vinylester, polyester) [ISMRA, 1994] renforcés de fibres longues (carbone haut module, carbone haute résistance, aramide haute résistance, aramide haut module, verre E et R) [Hamelin, 2002]. Quant aux composites bio-sourcés, des études se sont intéressées à la caractérisation des composites à base de fibres végétales et de leur utilisation pour le renforcement des structures en béton armé. Scida et al [Scida et al., 2013] ont ainsi montré qu'il est possible d'atteindre pour un biocomposite époxy/tissu de lin un niveau de contrainte mécanique en traction de 300 MPa, proche de celui d'un composite époxy/verre. Concernant les composites à fibres de basalte, bien que la majorité des recherches soient orientées sur le renfort interne (utilisation d'armatures composites), des investigations ont été aussi menées ces dernières années sur ces types de fibres utilisés en renfort externe. Les auteurs s'accordent pour affirmer qu'il y a une amélioration des performances des pièces renforcées [Serbescu et al., 2006]; [Serbescu et al., 2008].

La **Figure** 14 permet de juger de l'intérêt, en termes de rigidité et de résistance spécifique couplées, d'utiliser les matériaux composites hautes performances en substitution de l'acier.



Figure 14 : (a) Propriétés spécifiques de systèmes composites par rapport à l'acier; (b) différentes lois de comportements des fibres [Hamelin, 2002] ;[Baley, 2002]

On est tenté de dire qu'une résine admettant de bonnes propriétés mécaniques renforcée par des fibres très résistantes serait la meilleure combinaison possible. Ceci est une façon limitée d'analyser le problème car la seule question qu'on pourrait se poser à ce niveau est : à quelles proportions doivent être les constituants ? Or il ressort d'autres problématiques en plus du taux de renfort, non moins importantes à savoir l'influence de la mise en œuvre, les propriétés d'adhérence aux interfaces, la compatibilité résine/renfort (propriétés d'imprégnation, rhéologie etc...), la qualité du substrat. En outre, les performances des composites PTRF dépendent des conditions environnementales lors de la mise en œuvre et au-delà (cas du vieillissement qui sera abordé plus loin).

#### 3.6.1. Influence de la technique de mise en œuvre

De façon générale, les techniques de mise en œuvre sont diverses et peuvent être classés en 3 groupes :

- Manuel : moulage au contact, moulage sous vide, infusion, prepegs
- Semi-automatique : RTM, BMC etc...
- Automatique : enroulement filamentaire, pultrusion etc...

Pour la conception de pièces composites en l'occurrence dans le domaine industriel, le choix du procédé de fabrication est en général déterminé par le nombre de pièces à produire, leur forme et leur taille (**Figure** 15). La compression, l'injection et le RTM sont les procédés les plus utilisés pour les grandes séries, tandis que le drapage manuel et le RTM sous vide sont réservés aux cadences inférieures à 1000 pièces par an. L'enroulement filamentaire, le spiralage et la centrifugation sont les méthodes idéales pour les pièces de révolution. La longueur des fibres de renfort, la durée du cycle de fabrication et la complexité de la pièce ont aussi une influence sur le choix du procédé.



Figure 15 : Qualité des pièces et vitesse de production en fonction de la technique de mise en œuvre. [Chevalier, 1997]

Dans le domaine du Génie Civil, en remplacement du collage des tôles en acier, de nombreuses recherches ont été menées sur la faisabilité du procédé de collage de composite. On pourra se reporter aux travaux de Chaussadent [Chaussadent, 2006] qui exposent un bilan de recherche au LCPC sur le renforcement par collage des composites et aux travaux de Chataigner [Chataigner, 2016]. Ces travaux mettent en évidence le collage de composite en externe par deux procédés de réalisation du renforcement/réparation.

#### • Le système avec une cure in-situ (Figure 16.a)

Deux processus différents peuvent être utilisés pour mettre en place des matériaux composites sur la surface du béton :

- le tissu sec peut être appliqué directement sur de la résine primaire répandue sur la surface du béton, suivi de l'application d'une couche de fermeture.

- le tissu peut être pré-imprégné avec la résine dans une machine adaptée, puis déposé avant polymérisation sur la surface du béton.

#### Le système préfabriqué (cas des pultrudés) (Figure 16.b)

Ce processus consiste à pré-fabriquer des bandes ou des joncs qui sont installés, une fois durcis, sur la surface du béton en utilisant un matériau de scellement. L'avantage de cette

méthode est la facile extrapolation des résultats obtenus par le collage de tôles d'acier à ceux obtenus avec des produits pultrudés également collés, la technique du renforcement restant la même.

Ces **deux procédés** dérivent de la technique du « moulage au contact » déjà approuvée dans d'autres domaines d'applications.



(a) stratification au contact



(b) collage de plats pultrudés

#### Figure 16 : Exemples de réparation par matériaux composites à matrice polymère

Le moulage au contact pour la stratification in situ s'effectue soit avec un tissu sec soit avec un prepeg ou avec des bandes ou joncs obtenus par **pultrusion** puis scellé ensuite in situ. Ces techniques ont une influence notable sur le produit final qu'il convient d'estimer.

Les prepegs et les composites pultrudés du fait de leur qualité (bonne maîtrise des proportions renfort/résine, bonne pégosité, faible porosité, bonne reproductibilité) ont de meilleures performances mécaniques par rapport aux stratifiés moulés au contact avec tissu sec. Le principal inconvénient du pultrudé est son caractère fortement anisotrope car très souvent la méthode utilisée permet d'obtenir une seule direction de renfort. De plus, sa rigidité ne lui permet pas de s'adapter à tous les supports.

Les prepegs sont difficiles à conserver car l'agent catalyseur de la polymérisation est déjà inclus dans le tissu. De nos jours, les avancées scientifiques permettent d'avoir des prepegs qui réticulent sans chauffage, mais le problème de conditionnement se pose toujours [Luyckx, 1999]. Aussi, il nécessite un apport de chaleur pour accélérer la réticulation sur chantier. La qualité du moulage au contact dépend fortement de l'habileté de l'opérateur. Cependant, il reste toujours utilisé dans le renforcement sur chantier. Son principal avantage est une manipulation très facile sur chantier avec une absence de matériel lourd à déplacer. Un tableau de notation de ces différentes méthodes, le Tableau 6, est proposé au regard des divers avantages et inconvénients.

Tableau 6 : Tableau comparatif des conditions de mise en œuvre (•Mauvais ; •• Assezbien ; ••• Bien)

	qualité	Coût	Stockage/Mise en œuvre	Isotropie du composite
Moulage au contact	•	•••	•••	••
Prepegs	••	••	•	••
Pultrusion	•••	••	•••	•

### 3.6.2. Influence des propriétés d'interfaces

L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Son étude relève du domaine de la chimie. L'adhérence est la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. Son étude relève du domaine de la mécanique.

Le scellement (bonne adhésion + bonne adhérence) du composite au béton est un aspect très important du renforcement car il conditionne le transfert de charge entre le composite et la structure réparée/renforcée. Si les adhésifs structuraux se révèlent efficaces, il faut noter que certaines précautions doivent être prises en compte pour assurer un collage de qualité. Cette notion de « qualité » peut paraitre ambiguë. Pour comprendre cela, rappelons quelques théories du collage qui présentent les mécanismes élémentaires mis en jeu dans un processus de collage :

• La théorie de l'ancrage mécanique (Mechanical interlocking) formulée par Mc Bain et Hopkins en 1926 et validée par divers travaux comme ceux de Packam et Johnston [Packam et Johnston, 1994] : c'est l'un des premiers modèles proposé pour caractériser les assemblages collés. Il suppose que l'adhésion résulte de la pénétration de la résine (bonne mouillabilité de la surface) dans les anfractuosités (porosité, rugosité, microcavités) de la surface avant sa solidification ce qui permet de constituer de nombreux points d'ancrage après polymérisation. La porosité et la rugosité de la surface de collage sont généralement des facteurs favorisant la tenue mécanique d'un assemblage. Plus la rugosité augmente, plus la surface de contact réelle entre adhésif et substrat est importante. Cependant, une forte rugosité associée à un mauvais mouillage ne favorise pas la pénétration et conduit à des interfaces de faible résistance [Kim et al., 2010].



Surfaces trop lisses: pas d'ancrage



Rugosité optimale: ancrage efficace



Rugosité trop importante: concentration de contraintes dans les cavités restées vides

# Figure 17 : Modèle de l'ancrage mécanique. La colle doit mouiller parfaitement la surface du solide (image du milieu) afin d'éviter le piégeage (image de droite) de bulles d'air [Monternot et al., 1978]

• La théorie de l'adsorption thermodynamique ou du mouillage : ce modèle explique à des échelles moléculaires et macroscopiques l'intérêt d'un bon mouillage et de la viscosité de l'adhésif. En effet, elle considère que les liaisons interatomiques (type covalentes, ioniques ou métalliques) et intermoléculaires (Van der Waals, liaison hydrogène ...) entre les deux surfaces sont responsables de l'adhésion d'un assemblage collé. Ces forces se corrèlent aux énergies libres interfaciales qui permettent d'écrire l'équilibre énergétique à l'interface (substrat/liquide). En effet, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface plane, celle-ci adopte une configuration minimisant l'énergie du système, rendant compte des interactions entre liquide et solide (Figure 18). La goutte s'étale avec un angle  $\theta$  sur la surface du solide.



Figure 18 : Etalement d'une goutte sur un substrat solide [Bruneaux, 2004]

• Le modèle de faible cohésion : il s'agit plus ici d'une théorie de la rupture des interfaces que d'un modèle d'adhésion. Dans le cas d'une forte cohésion de l'assemblage, la rupture n'a généralement pas lieu à l'interface, mais dans une couche voisine de faible cohésion. Bikerman [Bikerman, 1967] postule donc dans les années soixante l'existence d'une interphase d'épaisseur finie entre les deux matériaux. Cette couche de faible cohésion, due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air), de substances étrangères, de produits de réactions, de la discontinuité entre les phases, constitue une zone de transition et présente des gradients de propriétés et de structure. Cette théorie permet de se placer à une échelle très fine car elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires (Figure 19).



Figure 19 : Couches de faible cohésion du modèle de Bikerman d'après [Roy, 1994] (données numériques [Benzarti et Chaussadent, 2004])

• Le modèle d'adhésion chimique : cette théorie est fondée sur l'idée que l'adhésion entre deux solides est d'autant plus forte que ces deux surfaces développent à leurs interfaces des réactions chimiques donnant lieu à des liaisons de valence (covalentes ou ioniques) (Figure 20).



*Figure 20 : Représentation schématique de liaison chimique entre deux substrats* [*Awaja et al., 2009*]

Il est cependant aussi difficile d'obtenir ce type de liaison naturellement par simple assemblage des substrats. Pour cela, des agents de couplages ou promoteurs d'adhésion sont souvent utilisés pour favoriser l'établissement de ces liaisons comme par exemple l'utilisation du traitement par des silanes pour les fibres de verre et même pour les métaux.

Tous ces modèles tout comme d'autres théories telles que le modèle de diffusion/interdiffusion, ou encore le modèle du facteur dissipatif pris un à un ne permettent pas de comprendre les mécanismes d'adhésion de façon globale. Cependant la communauté a cherché à concilier ces mécanismes élémentaires pour tenter d'expliquer l'adhésion comme illustré sur la **Figure** 21.



Figure 21 : Décomposition du processus de collage suivant les principaux mécanismes d'adhésion mis en jeu, d'après [Schindel-Bidinelli, 1992]

En résumé, un collage de qualité repose essentiellement sur ces principales conditions :

- ✓ Bonne rugosité de surface
- ✓ Bonne viscosité de la résine pour un bon mouillage de la surface
- ✓ Propreté de la surface

- ✓ Existence de sites réactifs à la surface du substrat pouvant créer des liaisons intermoléculaires et aussi des liaisons de valence avec le joint.
- ✓ Augmentation de la température et de la pression de collage pour accélérer la diffusion de la colle à travers les matériaux à joindre etc...

Le respect de ces conditions passe par l'utilisation d'une colle adaptée au support et un support ayant subi un traitement de surface adéquat. Pour le béton, le traitement est essentiellement mécanique par décapage ou abrasion, ce qui est déconseillé pour des supports métalliques, ces derniers étant préférentiellement traités au plasma ou chimiquement. Il ressort de toutes ces études que la qualité d'un collage réside dans la connaissance de la nature des matériaux à lier et de ce fait des divers traitements d'optimisation à réaliser.

#### 3.6.3. Influence des propriétés fibres/matrice et du traitement d'interface

Le choix d'une association entre un renfort et une matrice est très délicat et ce travail reste du ressort des chimistes. Le choix de la matrice est très important car si les performances à long terme du composite en dépendent exclusivement, certaines performances à court terme en dépendent relativement. En ce qui concerne la rigidité et la résistance, le choix des fibres est déterminant. Dans le cas où la déformation à la rupture de la matrice est inférieure à celle des fibres, pour une sollicitation en déplacement imposé, la matrice ne permet pas de bénéficier totalement du renfort des fibres. D'autre part pour une tenue à long terme (fatigue, fluage), le rôle de la matrice devient alors très important tant le comportement viscoélastique dépend essentiellement de cette dernière (Figure 22).



Figure 22 : Courbes schématiques contrainte-déformation des différents constituants d'un composite unidirectionnel sollicité en traction longitudinale : (a)  $\varepsilon_f > \varepsilon_m$  ---(b)  $\varepsilon_f < \varepsilon_m$  [Gay, 2005].

Aussi le comportement mécanique (traction, flexion, cisaillement, compression, choc) du PTRF, qu'il soit renforcé de fibres continues unidirectionnelles ou multidirectionnelles, de fibres coupées courtes ou longues, ou encore de particules sphériques, est sensible à l'état de la liaison renfort/matrice. Cette liaison est appelée interface fibre/matrice. Si elle assure le transfert de charge entre les fibres, elle conditionne aussi l'intégrité du composite vis-à-vis du vieillissement humide [Bergeret et Krawczak, 2012]. L'interface n'a pas une épaisseur nulle. En effet, il a été constaté la présence d'une région différente en structure et en composition au voisinage immédiat de la jonction renfort/matrice (Figure 23). Il s'agit d'une zone où localement les propriétés commencent à être différentes de celles du renfort en masse. La liaison entre la fibre et la matrice dépend de l'arrangement atomique, de la conformation moléculaire et de la constitution chimique de la fibre et de la matrice. Les propriétés morphologiques de la

fibre et la diffusivité des éléments dans chaque constituant influent également sur la nature de cette zone, ce qui fait que l'interface est propre à chaque système fibre / matrice. L'amélioration de l'adhésion passe par le traitement de cette zone. Des traitements pour améliorer la compatibilité fibre/matrice par des agents de couplage en surface des fibres améliorent l'adhésion fibre-matrice par la création de liaisons hydrogène et chimique. Parmi ces agents de couplage, les silanes, aussi utilisés avec les fibres de verre, et le MAPP (anhydride maléique de polypropylène) sont très souvent mentionnés [**Xie et al., 2010**].



Figure 23 : Schématisation Interface/interphase [Sethi et Ray, 2015]

Dans les cas de chargements, les renforts à haute résistance supportent la charge mécanique appliquée, tandis que la matrice la redistribue et la transfère d'une fibre à l'autre au travers de l'interface, sous réserve que l'adhésion renfort/matrice soit parfaite. L'interface au sens large contribue donc à la transmission des efforts mécaniques quoique l'amélioration d'une interface par ensimage ou par traitement de surface des fibres n'agisse pas proportionnellement sur toutes les propriétés mécaniques.

En effet, les propriétés gouvernées par le facteur fibre (modules et propriétés longitudinales à la rupture en traction et en flexion) sont relativement peu influencées par les variations de la qualité de l'interface renfort/matrice, alors que les propriétés gouvernées par le facteur matrice au sens large, incluant la notion d'interphase (propriétés à la rupture en traction et en flexion dans le sens transversal, en compression, cisaillement plan et interlaminaire) en sont extrêmement dépendantes (**Figure** 24). Cependant, il a été constaté une diminution de la ténacité avec l'amélioration des liaisons à l'interface (**Figure** 25). L'introduction de liaisons faibles ou d'une interphase souple peut en revanche permettre d'accroître l'absorption d'énergie à l'interface renfort/matrice. Le choix d'un agent de couplage approprié peut constituer un remarquable compromis entre ces deux aspects. L'interface devient ainsi l'élément pondérateur de la matrice qui peut modifier volontairement certaines propriétés.



■ non traité 🖾 traitement de surface 🛽 traitement de surface et coating epoxy





Figure 25 : Effet du traitement de surface de fibres sur les caractéristiques mécaniques sensibles à l'interface d'un matériau unidirectionnel verre/époxy [Bergeret et Krawczak, 2014]

#### 3.6.4. Influence du type de renfort et de la porosité dans le composite

• **Taux de renforts** : dans un matériau composite, on définit la fraction volumique des fibres v<sub>f</sub>, de la résine v<sub>m</sub> et éventuellement des vides v<sub>v</sub>. Pour un test uniaxial de traction par exemple, il est possible de prédire analytiquement le module d'élasticité du composite à partir des modules des constituants. La loi des mélanges s'écrit :

$$E_{comp} = v_f \cdot E_f + v_m \cdot E_m \quad \text{avec} \quad v_m = 1 - v_f \tag{1}$$

La teneur en fibres conditionne le mode de rupture à l'échelle fibre-matrice : pour un échantillon ayant un faible taux volumique de fibres, la rupture d'une fibre entraine celle de la fibre voisine, tandis que pour un taux de fibres élevé, la rupture d'une fibre entraine une décohésion de l'interface fibre-matrice (**Figure** 26) ce qui se traduit par un déchaussement de fibres dans ce dernier cas.



# Figure 26 : Modes de rupture suivant le taux volumique de fibres [Rochardjo et al., 1997]

• Orientation des fibres : Keck et Fulland [Keck et Fulland, 2016] ont étudié l'influence du taux de renfort et de l'orientation des fibres sur les composites lin UD/Epoxy (Figure 27) et ont conclu à une diminution significative des contraintes de traction et du module de Young pour les taux de renforts décroissants et pour les orientations de fibres à 45° et 90° par rapport à l'axe de chargement.



Figure 27: a) Module de Young; b) Contrainte de traction [Keck et Fulland, 2016]

Toutefois le module de Young semble moins affecté par le changement d'orientation que les contraintes, ce qui peut s'expliquer par le fait que les propriétés transverses sont en partie gouvernées par la matrice qui est isotrope [Keck et Fulland, 2016].

Pour les composites UD en général, il a été démontré que les propriétés transverses à la fibre sont faibles. Sous des charges de fatigue, la matrice est soumise à une fatigue contrôlée par la déformation (strain-controlled fatigue) qui est d'autant plus forte à cause de la présence des fibres [Talreja, 1987]. En effet, la disposition transversale des fibres génère des contraintes et des déformations locales élevées à leur proximité, ce qui a pour conséquence de fragiliser la résine plutôt que de la renforcer [Ehrenstein, 2006].

En ce qui concerne le cisaillement à l'interface des plis (cisaillement interlaminaire), des tests de flexion 4 points menés sur des composites verre/époxy ont montré une augmentation de la ténacité interlaminaire avec la diminution du taux de fibres. Cet effet est causé par la dissipation de l'énergie de déformation plastique dans la couche interlaminaire plus épaisse et riche en résine dans les composites à plus faible teneur en fibres [**Davies**, **2005**].

• Porosité du composite : s'il est communément admis par les chercheurs qu'un pourcentage volumique de porosité iso-reparti compris entre 0,5% et 1% suivant le matériau n'a pas d'influence sur le comportement mécanique, la porosité reste un problème que les praticiens veulent à tout prix minimiser. Dans le milieu de l'aéronautique, il est admis qu'une pièce structurale comportant un taux volumique de porosité supérieur à 2% soit rebutée. En effet, pour des taux de porosité plus élevés, les propriétés mécaniques sont affectées de manière significative et en particulier le cisaillement interlaminaire (ILSS). En effet, cette propriété est très sensible aux inclusions gazeuses. La diminution moyenne de l'ILSS a été estimée en moyenne à 6% pour 1% de taux de porosité dans les stratifiés carbone/époxy [Ledru, 2009]. Cependant, des disparités sont couramment rencontrées entre les différents

travaux qui corrèlent porosité et performance mécanique. En effet, les techniques expérimentales diffèrent le plus souvent, ce qui ne permet pas d'avoir une reproductibilité convenable. L'étude porosité vs ILSS, proposée par Wisnom [Wisnom et al., 1996], permet de mettre en évidence l'initiation des fissures à partir des porosités suffisamment grandes (Diamètre > 0,2 mm). Les résultats présentés montrent aussi que la présence de porosité diminue la surface de contact entre fibres et matrices, favorisant la rupture. En outre, bien que d'influence moindre, une augmentation du taux volumique de porosité entraine une diminution des propriétés mécaniques en traction, en compression, et en cisaillement plan du composite. La répartition de la porosité, la taille et la forme des pores ainsi que leur taux volumique sont des paramètres qui influencent les performances du matériau [Ledru, 2009]. La porosité est en moyenne plus élevée pour les systèmes à durcisseur amine, en raison de la viscosité plus élevée du mélange réactif.

#### 3.6.5. Influence de la température et de l'humidité lors de la stratification

La stratification in-situ à température ambiante est influencée par lemilieu environnant. La notion à analyser dans ce volet est la cure de la résine (matrice et/ou joint). Elle correspond à l'ensemble des mécanismes intervenant lors du durcissement du renfort. Une excellente cure correspond à l'atteinte au bout d'un certain temps (appelé temps de cure), d'un degré de cure (ou de réticulation) offrant au système la performance mécanique attendue aux températures d'utilisation. Des recherches menées sur l'influence de la température du milieu lors du durcissement ont montré que pour des températures basses, la cinétique de cure était fortement ralentie. Moussa et al [Moussa et al., 2012] ont montré avec un adhésif époxy (Sikadur 30), qu'entre 5 et 10°C, un temps de durcissement de plusieurs jours est requis pour atteindre environ 80% de durcissement contre 95% en moins de 24 heures à 25°C. Cette tendance a été confirmée par Lee et Michel [Lee et al., 2018]. Ils ont démontré par ailleurs que les propriétés mécaniques se développent de manière similaire, cela signifie que l'assemblage adhésif n'est pas encore structurellement efficace pendant cette période. Dans la plupart des cas, de tels intervalles de temps ne sont pas acceptables pour le simple collage d'éléments structuraux. Pour accélérer le durcissement et augmenter le degré de réticulation, le joint doit donc être conçu de telle sorte qu'il puisse être chauffé et/ou que la chaleur de durcissement ne puisse pas se dissiper facilement. Toutefois, la température de cure T<sub>cure</sub> ne doit pas excéder une température limite T<sub>cure</sub> correspondant à la température à laquelle la résine serait totalement réticulée si elle était durcie à cette température. La résistance en traction et le module d'élasticité de la résine dépendent de la densité de réticulation : évolution croissante jusqu'à T<sub>curex</sub> et évolution décroissante à partir de T<sub>cure</sub>. En sus, une bonne connaissance de la résine doit être indéniable car il a été montré que la température limite de chauffe (au-dessus de laquelle la résine se dégrade) et le temps de chauffe optimal dépendaient de la composition du polymère [Carbas et al., 2013]. La plupart des fournisseurs (Sika, Freyssinet etc...) recommandent pour les époxy un temps de cure de 7 jours à température ambiante (Tableau 7). Concernant l'effet de l'humidité, les chercheurs ont conclu à une diminution des performances de la résine lors de la cure avec l'augmentation de l'humidité relative du milieu, ceci pouvant être réversible ou irréversible si la dégradation est physique ou chimique [Verdu, 2013].

Colle	Sans appareil de chauffage SIKA Carbodur		Avec appareil de chauffage SIKA Carbodur			
Température	+10°C	+25°C	+60°C	+70°C	+80°C	
Sikadur -30	7 jours	3 jours	4 heures	3 heures	2 heures	
Sikadur -30 LP	****	7 jours	6 heures	4 heures	2 heures	

Tableau 7:	<b>Informations</b>	sur la cure	de deux tv	vpes de c	olle SIKA	<mark>/Sika, 1998</mark>	37
I WOICHW / .	injointations		ac active ty	pes ac c	Une Sinni	<b>Num</b> , 1770	1

En outre le collage ne doit pas se faire sur une surface admettant une température en dessous du point de rosée (**Figure** 28).



Figure 28 : Détermination du point de rosée avant stratification du composite sur un support à l'aide du diagramme de l'air humide [Sika, 1998]

Les fournisseurs donnent une plage de température et d'humidité à respecter en fonction de la résine. Généralement, pour des applications de collage en Génie Civil, la température de service de la résine est comprise entre  $5^{\circ}$ C et  $50^{\circ}$ C.

En pratique, le pourcentage volumique et massique du renfort et de la résine sera défini par l'applicateur conformément à la formulation sélectionnée pour la réparation de l'ouvrage en béton [AFGC-Group, 2011]. En règle générale, la fraction volumique des fibres est égale à environ 50-70% pour les bandes préfabriquées et environ 25-35% pour les composites stratifiés au contact. Dans le cas des lamelles préfabriquées, les propriétés des matériaux sont calculées en fonction de la surface en coupe transversale totale et sont généralement fournies par le fabricant. Pour des études de durabilité, la plupart des normes et recommandations d'applications standardise des valeurs types à respecter. Dans les calculs de dimensionnement du renforcement par collage extérieur, les composites de renfort sont habituellement utilisés comme des matériaux homogènes, dont les propriétés sont considérées constantes que l'on considère un ou plusieurs plis. Dans les faits, rarement plus de 3 couches de tissus sont utilisées pour des raisons à la fois de cohésion interne et de transmission de l'effort aux plis supérieurs, mais aussi par souci de facilité d'application. L'ingénieur privilégiera dans ce cas d'utiliser un renforcement plus performant ou un tissu avec un grammage initial plus élevé [Hallonet, 2016].

Les matériaux composites utilisés aujourd'hui trouvent leurs limites sur des ouvrages trop dégradés, présentant des réseaux de fissures trop importants ainsi que dans les conditions d'environnement ou de mise en œuvre où l'hygrométrie et la température sont extrêmes. Dans ces cas-là, les performances d'adhérence et de collage constituent des facteurs limitants. Quoi qu'il en soit, les matériaux composites s'imposent aujourd'hui dans la panoplie des techniques incontournables pour le renforcement de structures. Toutefois, la réalisation de tests préalables et d'épreuves de convenance reste fondamentale avant le lancement de tout chantier.

### 4. Durabilité des polymères renforcés de fibres (PTRF)

Comme le soulignent Bathias [Bathias, 2009] ou Gates [Gates, 2000], les matériaux composites à matrice organique ne se corrodent pas comme les métaux mais ils vieillissent. On parle généralement de vieillissement des matériaux lorsqu'il s'agit de mécanismes d'évolution lente et irréversible dans le temps de sa composition ou de sa structure. Cette modification peut être due à une instabilité propre du matériau, une interaction avec l'environnement, des sollicitations mécaniques, ... ou une combinaison de ces différents effets donnant lieu à des couplages multi-physiques [Colin et al., 2005] ; [Fayolle et al., 2005] ; [Lafarie-Frenot, 2006].

La durabilité est l'aptitude d'un système à durer, elle est synonyme de longévité. Estimer une durabilité passe par la mise en évidence d'un critère de fin de vie qui définit implicitement ou explicitement la durée de vie du système. Ces informations sont primordiales afin d'assurer avec efficacité les services pour lesquels le système est mis en œuvre. La rupture d'un matériau sous l'effet d'un choc, sa combustion, sa dissolution dans un solvant, sa dilatation systématique sous l'effet d'une variation de température, sa radiolyse ou sa photolyse éclair sous l'effet d'une irradiation intense ne sont pas considérées comme des vieillissements, car il s'agit de phénomènes soit réversibles, soit rapides et donc qui ne posent pas de problème de prédiction de durée de vie.

Les principaux facteurs généralement rencontrés durant la durée de vie des pièces et étudiés de près par les industriels du fait de leur impact sur la tenue du matériau au cours du temps sont : la température [Hancox, 1998]; [Schieffer et al., 2002]; [Park et al., 2010], le cyclage thermique [Lafarie-Frenot et al., 2006], l'humidité [Fayolle et al., 2005]; [Mortaigne, 2005]; [Weitsman, 2000], l'oxygène [Lafarie-Frenot et al., 2004] ; [Colin et al., 2005] ; [Gigliotti et al., 2011], la lumière, les espèces chimiques et nocives (carburant, liquide de dégivrage, gaz d'échappement...) en contact avec la pièce, la pression, les efforts appliqués (fatigue, contraintes) et les endommagements subis (impacts, chocs). Ces facteurs sont souvent sévérisés en laboratoire, c'est ce qu'on appelle le vieillissement accéléré (VA).

En Génie Civil, la fiabilité d'un matériau se juge à partir de sa tenue mécanique. Or certains types de vieillissement n'ont pas un impact marqué sur l'intégrité mécanique d'un système de renfort employé dans les conditions habituelles d'utilisation. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement aux types de vieillissement censés modifier la réponse mécanique du matériau. Cela permet donc d'écarter des processus de vieillissement tels que les radiations et rayonnements, les vieillissements dus à des espèces chimiques spécifiques (produits d'entretien, carburant...). L'ensemble de l'expertise mécanique (fluage, fatigue, choc thermique, ...) sera également exclu en gardant cependant à l'esprit que les vieillissements mécaniques et physico-chimiques sont souvent intimement liés et que des couplages peuvent avoir lieu. En excluant ces méthodes de vieillissement accéléré, il reste les méthodes de vieillissement lié à l'humidité et à la température dont quelques exemples sont décrits dans le **Tableau** 8.

	Type de contrainte	Conditions expérimentales		
	Hygrométrique	Eau (20°C)		
Contraintes séparées	Thermique	Air (50 °C)		
	Chimique (*)	Solution Alcaline SA (20°C)		
	Hygrothermique	Eau (50° C)		
Contraintes couplées	Thermochimique	Solution Alcaline SA (50°C)		
	Air-Eau	Air (50°C) – Eau (50°C)		
Cycles (**)	Gel-Dégel	(-20 °C) – (+ 20 °C)		
	Gel-Eau	(-20°C) – eau (20°C)		

Tableau 8 : Différentes procédures de vieillissement accéléré (VA) appliquées aux<br/>composites

Dans le cadre de notre étude, la durabilité des systèmes PTRF sera discutée au regard des mécanismes de dégradation inhérents à l'exposition hygrothermique, mais aussi au vieillissement naturel. Le vieillissement hygrothermique regroupe deux facteurs : la température et l'humidité qui entrainent des vieillissements physiques et chimiques parfois intimement liés [Fayolle et al., 2005]; [Gates, 2000]. Ce type d'exposition, en plus d'être le plus prépondérant dans le BTP, est aussi rapporté par divers travaux [Cromwell et al., 2011] ; [Benzarti et al., 2011]; [Wang et al., 2018]; [Simar, 2014] comme générant des dégradations relativement importantes des PTRF carbone sur les performances mécaniques. C'est pourquoi il est le plus souvent utilisé dans ce contexte comme type de vieillissement accéléré afin de simuler rapidement les baisses de performances attendues en vieillissement naturel. En effet, cette accélération vise une plus sévère dégradation d'un système composite ou l'un de ses constituants afin d'obtenir à des temps plus courts des conclusions sur les endommagements censés survenir, en milieu naturel, à des temps plus longs. Le vieillissement naturel a aussi fait l'objet de multiples investigations [Marouani et al., 2012] ; [Duigou, le et al., 2012] ; [Belec et al., 2015]; [Nishizaki et al., 2005]. Supposés simuler les conditions environnementales réelles, les essais de vieillissement naturel sont habituellement pris comme niveau de vérification par rapport à la condition accélérée.

Pour les composites PTRF, la résine et les zones interfaciales restent les plus affectées par le vieillissement. Les fibres naturelles subissent toutefois des dégradations dans un environnement humide. Une revue de la littérature a permis de décrire les différents types de vieillissement dans un milieu à humidité et température contrôlées et dans le milieu naturel ainsi que les mécanismes inhérents.

#### 4.7. Le vieillissement hygrothermique

Le vieillissement hygrothermique est le siège de nombreux mécanismes physico-chimiques qui peuvent intervenir plus ou moins simultanément.

# 4.7.1. Le vieillissement par relaxation structurale appelé couramment vieillissement physique

Les thermodurcissables, du fait de leur structure amorphe, présentent des caractéristiques propres à l'état vitreux. En particulier, ils subissent des évolutions de leur état structural,

lorsqu'ils sont maintenus au cours du temps à une température inférieure à Tg. En effet, lorsqu'un matériau vitreux se trouve dans un état hors de l'équilibre, ces modes de configuration sont figés. Mais au cours du temps, les propriétés du système évoluent et le matériau tend à s'approcher de la situation d'équilibre métastable. Ces évolutions appelées communément relaxation structurale influent sur les propriétés globales de la matrice polymère (comportement mécanique, thermique) et par la suite du composite.

Les processus de relaxation structurale (au sens large) ne nécessitent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T, contrainte  $\sigma$ ) ; le matériau n'est pas le siège de transfert de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée [Fayolle et Verdu, 2005].

A l'échelle moléculaire, la relaxation structurale dans les polymères peut être décrite, comme la transformation progressive des conformations les moins stables en conformations plus stables. Il en résulte à l'échelle morphologique, un tassement des chaînes, mais qui n'affecte que la troisième ou quatrième décimale de la densité. Cependant, le volume libre ainsi réduit contribue fortement à la mobilité moléculaire. On va donc observer une variation des propriétés dépendant de la mobilité moléculaire.

Dans le cas des résines époxydes à haute température de transition vitreuse, pour des températures proches de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire comprises entre **Tg** - **50°C et Tg**, la réorganisation des chaînes sera plus facile et le vieillissement physique sera important [**Chaussadent**, **2006**]. La plupart des colles structurales utilisées dans le Génie Civil sont mises en œuvre à la température ambiante et, de ce fait, présentent des températures de transition vitreuse relativement proches de l'ambiante. Le vieillissement physique sera donc un phénomène non négligeable pour ces adhésifs.

Les principales modifications de propriétés liées au vieillissement physique sont les suivantes [Hutchinson, 1995]:

- en ce qui concerne le comportement viscoélastique en cisaillement ou en traction, les modules de conservation G' et E' semblent augmenter linéairement avec le logarithme du temps de vieillissement, alors que l'amplitude du pic de l'angle de perte (tan δ) décroît,
- en fluage, la réponse du matériau polymère est décalée vers les temps longs, de même que le phénomène de relaxation de contrainte,
- en élongation ou en flexion, les ruptures se produisent pour des sollicitations de plus en plus faibles au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente. Cette diminution de la résistance en flexion et en traction traduit une fragilisation du matériau,
- le seuil de plasticité augmente avec le temps, de même que l'amplitude de rhéoramollissement (diminution de la contrainte au seuil d'écoulement plastique).

Fayolle et al [Fayolle et al., 2005] à l'issu d'études sur des résines réticulés à hautes températures démontrent que l'effet du vieillissement physique augmente avec la durée de vieillissement. Le VRS est indépendant de l'atmosphère, peut se supersposer aux à d'autres vieillissements de causes thermiques. Il n'entraîne pas de variations de la masse moléculaire et de la composition.

### 4.7.2. L'absorption et les dégradations physiques inhérentes

L'absorption est un phénomène ou processus physique (mais aussi chimique) dans lequel des atomes, molécules ou ions pénètrent dans une phase gazeuse, liquide ou solide. Particulièrement dans notre contexte, cette définition fait ressortir l'aspect à la fois physique et chimique de l'effet de l'eau sur le composite. Dans certains cas, les vitesses de prise ou de perte de masse

suivent une loi de type Arrhenius du fait de leur activation thermique : dans ces cas, la température devient le paramètre pilotant l'accélération des essais de vieillissement. Les essais de gravimétrie donnent accès à des informations moyennes concernant la diffusion/réaction de substances au sein d'un matériau sans toutefois donner d'indications sur les mécanismes mis en jeu sur l'évolution des propriétés. La détermination de l'absorption d'eau au cours d'un vieillissement hygrothermique peut se faire en suivant les recommandations de la norme [NF EN ISO 62, 2008]. La sensibilité et la précision d'une balance usuelle de laboratoire (0,1 mg) sont généralement suffisantes pour un échantillon de masse voisine de 1 g ou supérieure. Pour les déterminations discontinues (retrait de l'enceinte d'exposition, pesée, retour à l'enceinte), on veillera à ce que le temps de pesée soit d'au moins un ordre de grandeur inférieur à L<sup>2</sup>/D (L étant l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion). Dans certains cas particuliers, on peut être amené à utiliser des méthodes plus élaborées (mais pas nécessairement plus précises que la gravimétrie), telles que la RMN, la spectroscopie diélectrique ou les dosages chimiques (méthode de Karl-Fischer), ces derniers étant nécessaires lorsque la teneur en eau est très faible, par exemple  $w_m < 0.1$  % en masse. Ainsi, il faut retenir que compte tenu de la grande diversité des plastiques et composites et du type d'utilisation voulu, les protocoles peuvent varier.

#### Le processus d'absorption :

Tout processus d'absorption de solvant dans les polymères résulte d'une séquence de deux étapes distinctes : 1) dissolution du solvant dans la zone superficielle, 2) diffusion du solvant vers le cœur de l'échantillon (dans la direction du gradient de concentration).

#### ✤ La dissolution

On appelle dissolution le processus physico-chimique par lequel un corps est dissous. Concrètement, lors de la dissolution, les atomes, ions ou molécules de l'espèce dissoute se dispersent et interagissent avec les molécules des autres espèces en présence. Cette interaction est appelée la solvatation. La capacité à se dissoudre est appelée la solubilité. Le paramètre de solubilité  $\delta$  qui prend son fondement scientifique en thermodynamique permet donc de déterminer l'affinité d'un corps donné pour un autre corps. Il est en effet l'image d'une densité d'énergie de cohésion et intègre dans sa définition la capacité que possède un matériau ou un fluide à établir des interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogène ou liaisons dipolaires.

#### **\*** La diffusion et la concentration à l'équilibre

On distingue une grande variété de modes de remplissage parmi lesquels ceux schématisés sur la **Figure** 29.



# Figure 29 : Exemples de modes de « remplissage » d'un échantillon dans le sens de l'épaisseur L [Fayolle et Verdu, 2005]

Les chiffres sur la **Figure** 29 indiquent des temps croissants de 0 à 4. Les trois cas de cette figure peuvent être expliqués comme suit :

- (1) La dissolution est plus lente que la diffusion (cela n'est en général vrai que dans les échantillons très minces (films, fils)). Alors la vitesse globale de remplissage est gouvernée cinétiquement par la dissolution. Dans ce cas, la concentration moyenne (c'est-à-dire la quantité de solvant absorbée par échantillon) augmente linéairement avec le temps.
- (2) La diffusion est plus lente que la dissolution et la pénétration du solvant n'entraîne pas de changement d'état du polymère.
- (3) La diffusion est plus lente que la dissolution mais ici la pénétration du solvant entraîne un changement d'état du polymère, qui est caoutchoutique en amont du front de diffusion et vitreux en aval. Alors, on peut décrire la diffusion comme résultant du déplacement du front de diffusion vers le cœur. Ce déplacement est généralement proportionnel au temps de contact.

Les cas (1), (2) et (3) peuvent être rencontrés, à la même température, pour le même couple polymère-solvant. On peut passer du cas (2) ou (3) au cas (1) en diminuant l'épaisseur de l'échantillon et on peut passer du cas (2) au cas (3) en augmentant l'activité du solvant, par exemple sa pression partielle en milieu gazeux ou sa concentration en milieu liquide.

Lorsque l'on étudie les contraintes induites en régime transitoire de diffusion, le premier problème à résoudre est la détermination de la concentration de l'eau (solvant) à tout instant et en tout point du matériau. Pour cela, il faut choisir un modèle cinétique de diffusion et en déterminer les paramètres, ce que l'on fait généralement à partir des courbes gravimétriques d'absorption ou de désorption. En supposant que la pénétration du solvant dans l'épaisseur de matériau n'entraîne pas de réaction chimique ou d'endommagement physique irréversible, cas (2), on va observer une augmentation de masse (c'est-à-dire de concentration de solvant E dans le composite) dans l'échantillon selon une cinétique ayant l'allure de la **Figure** 30.a. Cette cinétique standard obéit à la loi de Henry représentée par la **Figure** 30.b.



Figure 30 : (a) Allure d'une courbe d'absorption (b) Isotherme de sorption de Henry

#### • La concentration à l'équilibre

La concentration à l'équilibre  $C_{\infty}$  équivaut à la limite de la prise de masse correspondant à une égalité des potentiels chimiques du fluide dans le polymère et dans le milieu.

### La loi de Henry s'écrit :

$$C = S. p \tag{2}$$

où C est la concentration du solvant dans le composite, S son coefficient de solubilité et p sa pression partielle.

On peut aussi écrire :

$$C_{\infty} = S. p_s = \frac{\rho. w_{\infty}}{M_s} \tag{3}$$

Et

$$w_{\infty} = \frac{m_{\infty}}{1 + m_{\infty}} \tag{4}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau à l'équilibre,  $w_{\infty}$  est la fraction massique à l'équilibre,  $M_s$  la masse molaire du solvant,  $m_{\infty}$  le gain relatif de masse.  $C_{\infty}$  est la concentration maximale que peut atteindre le solvant dans le polymère et c'est aussi la concentration quand la pression de vapeur du solvant est égale à la pression de vapeur saturante.

Cette notion de pression de vapeur saturante doit être prise au sens large car si elle est décrite explicitement pour les milieux gazeux (par exemple forte humidité relative 95%), elle permet d'expliquer le mécanisme de l'absorption en milieux liquides (en immersion). Dans ce second cas, l'explication est la suivante. Dans le solvant pur (par exemple, composite en immersion dans l'eau), une molécule de solvant qui pénètre dans le composite doit d'abord rompre les interactions qu'elle a établies avec les autres molécules de solvant, ce qui revient à vaporiser le solvant [Fayolle et Verdu, 2005]. Ceci est d'autant plus vrai en l'absence d'interactions comme l'extraction d'espèces solubles par le liquide et si le polymère n'est ni poreux ni fissuré. Sinon le solvant pourra s'écouler directement dans le volume pénétrable et complexifier la description du mécanisme. C'est pourquoi en l'absence de complication, (solubilisation d'une partie du matériau, fissuration...), on obtient des valeurs comparables de  $C_{\infty}$  en essai d'exposition en atmosphère saturée ou en immersion dans l'eau.

Si le solvant contient un soluté insoluble dans le composite (par exemple, cas de l'eau salée), le potentiel chimique du solvant dans le liquide diminue, donc la pression de vapeur saturante du solvant va diminuer et la concentration d'équilibre du solvant dans le composite diminuera d'autant. C'est pourquoi, en l'absence d'interactions composite-soluté, l'eau pure est plus « agressive » vis-à-vis des matériaux polymères que l'eau contenant des espèces dissoutes insolubles dans le polymère.

La concentration suit aussi un modèle arrhénien d'où :

$$C = C_0 \cdot e^{\frac{-H_c}{R.T}} \tag{5}$$

avec  $H_c = H_{solubilité} + H_{vapeur \, saturante}$ 

Il faut noter que plus l'interaction solvant-composite est forte et plus l'enthalpie  $H_{solubilit\acute{e}}$  tend à être négative avec une valeur absolue élevée alors que l'enthalpie  $H_{vapeur sat}$  est positive. Cela signifie que la concentration à l'équilibre a tendance à augmenter avec la température lorsque les interactions sont faibles et elle peut diminuer avec T lorsque les interactions sont fortes. Dans le cas de l'absorption avec l'eau, l'effet de la température est donc fonction de la nature chimique du polymère. Il existe des modèles semi-empiriques qui approximent la concentration à l'équilibre  $C_{\infty}$  de l'humidité dans un composite où l'absorption se fait principalement dans la matrice, nous retiendrons la suivante :

$$C_{\infty} = a. HR^b \tag{6}$$

Avec HR = humidité relative ambiante, a une constante dépendant du matériau et de la température et b un exposant généralement voisin de l'unité (sauf complications liées à une démixtion).

Par exemple, pour les polyépoxy des on trouve dans la littérature 0,049 < a < 0,066 et 1 < b < 1,8.

#### • Les modèles de diffusion

Le modèle de diffusion correspondant aux cas simples (concentration à l'équilibre faible avec typiquement prise de masse de quelques pourcents, température d'essai loin de Tg et en absence de sites établissant des interactions fortes avec le solvant) peut être décrit par la **seconde loi de Fick pour une dimension (1D)** :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \, \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{7}$$

Avec *C* la concentration dans le composite, *x* abscisse dans l'épaisseur ( $x \in [0, L]$ ), *D* (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) le coefficient de diffusion caractéristique du couple matériau-pénétrant et de la température.

Ce modèle peut être défini par deux grandeurs : **la diffusivité**, relative à la vitesse de pénétration du solvant dans le polymère, et **la concentration à l'équilibre du composite du solvant** dans le cas d'une absorption sans endommagement. Ces deux paramètres sont facilement observables sur les courbes de sorption qui relient la prise de masse totale de l'échantillon au temps d'exposition : la diffusivité est la pente à l'origine de la courbe lorsque celle-ci est représentée en fonction de la racine carrée du temps et la saturation est la valeur de l'asymptote horizontale vers laquelle la prise de masse tend à l'infini (voir **Figure 3**0.a).

Dans le cas le plus simple, *D* est constant à température donnée, mais il existe une grande variété d'autres cas où *D* varie au fur et à mesure que le solvant pénètre dans le matériau car il modifie les propriétés physiques de ce dernier. En effet, dans le cas des polymères vitreux présentant des groupements polaires, des complications peuvent apparaître à cause de la plastification du réseau ou de l'agrégation des molécules d'eau [**Pritchard et Speake**, **1987**].

Le coefficient de diffusion D est indépendant de l'hygrométrie relative mais augmente assez vite avec la température, généralement selon la loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation souvent de l'ordre de 30 à 60 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le coefficient de diffusion dépend du couple matériau/solvant et de la température. Dans un état physique donné, il peut généralement être considéré que le coefficient de diffusion suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_d}{R.T}} \tag{8}$$

L'énergie d'activation *E<sub>d</sub>* varie avec l'épaisseur du matériau [Verdu, 2012b].

Avec, pour les polymères vitreux [Van Krevelen, 2009] :

$$log D_0 \approx a + b. \frac{E_d}{R.T}$$
<sup>(9)</sup>

où R constante des gaz parfaits ( $R \approx 8,314 \text{ J.mol}^{-1}$ .K<sup>-1</sup>);  $E_d$  énergie d'activation de la diffusion (en J.mol<sup>-1</sup>)  $a = -9,0 \pm 0,8 \text{ m}^2.\text{s}^{-1} b = 10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .K<sup>-1</sup>

La Figure 31 illustre le modèle de diffusion 1D (dans l'épaisseur) :



Figure 31 : Illustration de la diffusion 1D

En admettant les hypothèses suivantes :

- la diffusion s'opère dans un support homogène délimité par 2 plans parallèles d'axe x,
- les plans ont pour abscisses 0 et h suivant x,
- − la diffusion s'effectue suivant *x*,
- -à l'instant initial, la concentration  $c_0$  du support est homogène,
- la concentration à l'interface  $c_1$  est constante au cours de la diffusion.

Alors la solution de l'équation différentielle précédente est déterminée par l'expression de la concentration c(x, t) dans l'espace au cours du temps t ci-dessous [Crank, 1975] :

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \exp(\frac{-\pi^2 D \cdot t \cdot (2n+1)^2}{h^2}) \cdot \sin(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{h})$$
(10)

où D est le coefficient de diffusion et  $c_1$  la concentration à l'équilibre.

La quantité totale de substance diffusée dans l'échantillon est alors régie par la relation suivante :

- $-M_t$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant t
- $-M_{\infty}$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp(\frac{-\pi^2 D \cdot t \cdot (2n+1)^2}{h^2})$$
(11)

On démontre que dès les premiers instants de l'absorption, cette écriture simplifiée :

$$\frac{\Delta(\frac{M_t}{M_{\infty}})}{\Delta(t^{1/2})} = \frac{4}{h} \cdot \sqrt{\left(\frac{D}{h}\right)}$$
(12)

Ou encore pour  $\frac{M_t}{M_{\infty}} \le 0.5$ :

$$D = \frac{\pi}{16} \cdot \frac{h^2}{t} \left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)^2 \tag{13}$$

On remarquera que le temps au bout duquel l'équilibre est atteint est de l'ordre de  $h^2/D$ .

Pour rappel, cette résolution suppose une diffusion homogène uni-axiale dans le sens de l'épaisseur. Cela sous-entend 2 hypothèses, à savoir :

- $\checkmark$  Les autres dimensions de l'éprouvette sont grandes devant l'épaisseur *h*.
- ✓ L'éprouvette est isotrope et uniphasique

En pratique, ce sont des conditions qui ne sont pas toujours évidentes notamment dans le cas des joints massifs chargés, des résines époxy avec un excédent de sites hydrophiles, des composites (hétérogènes et anisotropes).

Dans les matériaux hétérogènes (matrice chargée, composite), on peut, en général, considérer qu'une des phases (charges minérales, fibres) est imperméable.

Dans le cas des composites, la vitesse de diffusion n'est pas la même suivant chaque direction (**Figure** 32). On observe une diffusivité plus importante dans la direction parallèle aux fibres.



*Figure 32 : Définition des trois axes de diffusion dans un composite unidirectionnel à fibres continues.* 

Il a été démontré que la vitesse de pénétration est plus grande dans les disques (pénétration suivant la direction des fibres) que dans les plaques (pénétration perpendiculaire aux fibres)[Mercier, 2007]. On peut écrire dans des cas simples :

$$C_{\infty} = C_{\infty r} \cdot \varphi_r \tag{14}$$

Avec :

 $C_{\infty}$ : concentration absorbée à l'équilibre dans le composite,

 $C_{\infty r}$ : concentration absorbée à l'équilibre dans la résine seule,

 $\varphi_r$ : fraction massique de résine.

$$D_1 = D_r, D_2 = D_3 = k. D_r (1 - V_f)$$
(15)

Avec :

 $D_1$ : coefficient de diffusion suivant la direction des fibres,

 $D_r$ : coefficient de diffusion de la résine.

 $D_2 = D_3$  coefficient de diffusion normal aux fibres,

 $V_f$ : fraction volumique de fibres (indiquant l'influence du taux de fibres dans les modèles de diffusion)

k: facteur fonction de  $V_f$ , issu des calculs d'homogénéisation

Il existe de même une relation entre les masses à saturation (résine et composite) et le taux de fibres [Loos et al., 1980] :

$$\frac{M_{\infty r}}{M_{\infty}} = \frac{\rho_t}{(1 - V_f).\,\rho_r} \tag{16}$$

Avec  $\rho_t$  la densité du composite et  $\rho_r$  la densité de la résine.

On trouve dans la littérature [Mercier, 2007] pour des tissus UD, des rapports tels que :

$$\frac{D_1}{D_2} = 3 à 7$$
 (17)

Ce rapport est d'environ 1/2 dans le cas de tissus bidirectionnels.

En plus de dépendre de la structure du composite, le mécanisme d'absorption dépend aussi de la polarité de la matrice. Dans les faits, notamment pour les matrices époxydes réticulées par amines présentant un excès de groupes époxydes, deux sortes de molécules d'eau vont coexister dans la matrice au cours de l'absorption [Zhou et Lucas, 1999] :

- Des molécules libres qui vont occuper l'espace disponible dans les nanocavités de la résine et qui représentent la majorité de l'eau absorbée par le polymère. Lors du séchage, toutes ces molécules vont pouvoir être désorbées,
- Des molécules liées qui vont se fixer par liaisons hydrogène ou dipolaires sur les sites hydrophiles des chaînes de polymère (c'est une réaction d'hydrolyse). Certaines de ces liaisons vont être trop fortes pour être rompues au cours du séchage et une quantité d'eau résiduelle va être piégée au sein du réseau.

De ce fait, pendant la diffusion, d'autres mécanismes peuvent entrer en jeu et il n'est plus possible d'assimiler la cinétique de sorption à un processus fickien. Par conséquent la relation polymère/solvant ne peut plus être approchée par la loi de Henry. D'autres modèles permettent de déterminer la concentration en solvant dans le polymère à l'équilibre en fonction de la pression partielle du solvant dans le milieu (ou par exemple en fonction de l'humidité relative dans le cas de l'eau). Parmi ces modèles, les plus courants sont (**Figure 33**) :

#### Langmuir [Langmuir, 1918] :

$$C = \frac{A.p}{1+B.p} \tag{18}$$

Sorption duale [Vieth et al., 1976] :

$$C = S.p + \frac{A.p}{1+B.p} \tag{19}$$

Flory-Huggins[Nikitas, 1984]:

$$\ln a_s = \ln \frac{p}{p_s} = \ln v + (1 - v) + \chi (1 - v)^2$$
<sup>(20)</sup>

A et B sont des constantes d'affinité polymère/eau et sont fonction de la température. p est la pression partielle du solvant, S la solubilité du solvant dans le polymère,  $\chi$  coefficient d'interaction polymère-solvant et  $a_s$  l'activité du solvant, v la fraction volumique du solvant.



Figure 33 : Allures de quelques isothermes de sorption

Ces modèles en fonction de la nature des mécanismes peuvent être modifiés afin de prendre en compte des mécanismes supplémentaires [**Bruneaux**, **2004**] à savoir :

• Prise en compte de l'adsorption de molécules d'eau dans les nanocavités de la structure du polymère à l'état vitreux.

- Prise en compte de l'absorption d'eau par établissement de liaisons hydrogène avec le polymère
- Prise en compte de la dépendance avec l'histoire du polymère
- Prise en compte de l'effet plastifiant dû à la concentration d'eau dans le milieu

De même, au niveau de la cinétique de diffusion on fait appel à des **modèles de diffusion plus complexes**, qui peuvent combiner ces divers changements. Par exemple, on peut citer le modèle de Weitzmann qui est utilisé lors d'un comportement fickien non linéaire traduisant une masse à saturation évolutive.

D'autres modèles cinétiques sont illustrés sur la Figure 34 :

0. La diffusion Fickienne [Fick, 1995] dont l'isotherme de sorption suit une loi de Henry.

1. Le modèle de Langmuir ou modèle pseudo-fickien.

2. La diffusion Fickienne plus une non linéarité pouvant être due à une réaction chimique réversible ( [Yagoubi, El et al., 2012] [Gac, Le et al., 2014] ou à la relaxation du polymère [Piccinini et al., 2006] ou bien à un couplage fort de diffusion assistée par l'état mécanique [Sar et al., 2012].

3. La diffusion Fickienne suivie d'une accélération de la cinétique synonyme de grandes dégradations et endommagement mécanique du polymère (démixtion ou grande fissuration), comme proposé par Leger [Leger et al., 2010].

4. La diffusion Fickienne suivie d'un phénomène chimique irréversible comme par exemple l'hydrolyse du réseau macromoléculaire [**Tcharkhtchi et al.**, **2000**].



Figure 34 : Variation de masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps. Synthèse des modèles de diffusion [Weitsman, 1991]

On pourra se reporter pour plus de détails sur la synthèse de certains spécialistes pour la théorie **[Fayolle et Verdu, 2005]** et la modélisation de ces différents modèles **[Mortaigne, 2014]**.

On retiendra que l'absorption est un mécanisme en 2 étapes : dissolution puis diffusion. C'est la diffusion qui est systématiquement étudiée dans les études de durabilité. Le modèle le plus simple est le cas fickien qui suppose une diffusion linéaire jusqu'à saturation sans endommagement du réseau de polymère, mais le plus souvent dans les composites, ce modèle présente certaine limite liée soit à la nature de la matrice (hydrophile-hydrophobe, chargée ou pas etc...) et la présence des fibres qui influence la diffusion. Plusieurs modèles ont été proposés prenant en compte plus ou moins les diverses dégradations.

A présent que le concept d'absorption est défini, il est intéressant de faire une synthèse des probables dégradations causées par celle-ci.

#### Phénomènes physico-chimiques inhérents à l'absorption (vieillissement humide)

On évoquera dans ce point, les mécanismes de dégradation principaux enclenchés par la présence d'humidité (forte humidité relative et immersion) et éventuellement leur effet sur les propriétés du composite, et de la matrice en particulier.

En effet, la pénétration des molécules d'eau dans le réseau peut induire simultanément plusieurs phénomènes, qui constituent globalement **le vieillissement humide**. Ces phénomènes sont :

Une plastification du réseau : l'eau va se fixer sur les sites hydrophiles du polymère et rompre des liaisons physiques inter ou intramacromoléculaires (Figure 35). Il en résulte une augmentation de la mobilité des chaînes [Luo, S. et al., 2002], qui se traduit naturellement par une diminution de la température de transition vitreuse [Zhou et Lucas, 1999]; [Fernandez et Chiang, 2002]. Le phénomène de plastification s'accompagne généralement d'une diminution importante des propriétés mécaniques de l'adhésif [Ivanoka et al., 2000]; [Nogueira et al., 2001] (contrainte au seuil de plasticité, module d'élasticité), mais aussi d'une augmentation notable de la ductilité. Cette dégradation est très courante dans les résines hydrophiles (époxydes, polyamides etc...). La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation. Cette hypothèse est souvent contredite par certaines études qui montrent clairement que la chute de Tg n'est que partiellement réversible. Il y aurait une dégradation irréversible du réseau réticulé par plastification [Bao, 2001]; [Ivanova, 2001].



Zones hachurées : groupements polaires.



• Un gonflement du réseau : C'est une dégradation qui survient avec l'initiation de la plastification. En effet, la rupture des liaisons physiques va conduire également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise encore l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère (Figure 36). Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration [Mercier, 2007]. On parle alors de gonflement différentiel, qui est plus important au niveau des composites du fait de l'hétérogénéité de la structure. Ce dernier devient vite un problème en entrainant la décohésion fibres/matrice lorsque le taux de gonflement est important (typiquement plusieurs pour-cent en volume). On peut considérer, au moins en première approximation, que les volumes du polymère et du solvant sont additifs. Connaissant le gain de masse et la masse volumique de l'eau, on pourra donc estimer le

taux de gonflement. Lorsque le taux de gonflement est faible (typiquement <3 % en volume), l'analyse devient plus compliquée car on ne peut plus négliger l'existence d'une fraction éventuelle de solvant occupant les microvides du polymère et ne participant donc pas au gonflement. Dans ce cas, des mesures de masse volumique à l'état gonflé sont recommandées. L'approche physique pour évaluer le gonflement est la suivante :

Soit  $\rho_p$ ,  $\rho_s$  et  $\rho$  les masses volumiques du polymère sec, du solvant et du mélange polymère solvant à l'équilibre. On peut écrire :

$$V = Vp + Vs + \Delta V \tag{21}$$

Avec  $V_{p}$ ,  $V_s$  et V volumes respectifs du polymère, du solvant et du mélange,  $\Delta V$  variation de volume liée à l'interaction polymère-solvant qui peut être négative (contraction) ou positive (dilatation).

Soit, pour une prise de masse m (en g/g) :



Figure 36 : Processus de gonflement du réseau [Verdu, 2013]

Dans la pratique, on reconnait **la plastification** par la diminution de la température de transition vitreuse [**Boll et al., 1985**]; [**Marty et al., 2012**], du seuil de plasticité de la matrice et d'une augmentation de l'énergie de rupture en cisaillement interlaminaire du composite [**Zhong et Joshi, 2015**]; [**Liu et al., 2016**]. En plus de cela, **le gonflement** présente des problèmes d'instabilité dimensionnelle [**Fayolle et Verdu, 2005**].

• Une dégradation chimique du réseau par réaction d'hydrolyse que nous aborderons plus loin.

Le principal moyen utilisé par la communauté scientifique pour vérifier un endommagement du système au cours de l'absorption est « la désorption » (**Figure** 37). Pour des conditions « non dégradantes », c'est à dire dans le cas d'une cinétique fickienne, il apparaît une cinétique semblable pour les trois étapes (cas a). On retrouve quasiment la masse initiale après séchage et la cinétique demeure fickienne pour un second vieillissement, en raison de l'absence de dégradation significative. Si par contre les conditions sont plus sévères et que la cinétique d'absorption est de type (1) ou (3) (**Figure** 34), la cinétique de séchage (cas b) peut alors être plus rapide que l'absorption et surtout un deuxième cycle d'absorption plus rapide que le premier. Après une dégradation chimique entrainant une perte de masse, celle-ci est remarquable à la désorption (cas c). Après séchage, la chute du module de Young E d'une résine époxy présente soit un recouvrement total pour certains systèmes, soit un recouvrement très partiel de sa valeur initiale [**Mercier**, **2007**].



Figure 37 : Cycle typique de sorption pour différents cas [Mercier, 2007]

Les cas de dégradations physico-chimiques à l'interface substrat/composite : la zone interfaciale entre le polymère et le substrat est la zone où s'établissent préférentiellement des liaisons physiques ou chimiques polymère/substrat. Cette zone peut constituer une voie de diffusion de premier choix pour l'eau par phénomène de capillarité [Zanni et Shanahan, 1995]. En effet, l'énergie de surface du substrat peut être assez élevée pour que les interactions eau/substrat se forment au détriment des interactions polymère/substrat. Cet effet peut être particulièrement marqué lorsque la surface du substrat présente des sites polaires hydrophiles [Bruneaux, 2004]. Aussi, ce phénomène peut être favorisé par l'utilisation de substrats cimentaires: la présence d'ions alcalins à la surface du substrat augmente la pression osmotique et l'humidité du matériau cimentaire peut alors migrer vers l'interface [Tu et Kruger, 1996]. Les différents mécanismes de diffusion sont illustrés sur la Figure 38.



Figure 38 : Diffusion de l'eau dans les joints collés [Bruneaux, 2004]

En effet, à la surface du substrat, la résine va pouvoir jouer le rôle d'une membrane entre le milieu extérieur et les irrégularités du matériau où l'eau va pouvoir se condenser. La présence d'impuretés à la surface du substrat et l'existence de phénomènes de gonflement différentiel entre la colle et le substrat sont à l'origine de gradients de concentration et d'une pression osmotique élevée entre l'interface et le reste de la résine. Ceci entraîne une accumulation d'eau qui va fragiliser la zone interfaciale [**Bowditch**, **1996**]. Les risques de décohésion au niveau de l'interface seront donc plus importants.

#### 4.7.3. La migration d'adjuvants

Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants), ces dernières ont tendance à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques (milieu extérieur/composite). Il est aussi possible qu'à l'état initial, le composite ait un excès d'adjuvant (concentration supérieure à la concentration d'équilibre), ce qui peut initier aussi une exsudation des globules d'adjuvants.

Ces phénomènes d'échange matériau-milieu dépendent eux aussi des paramètres thermodynamiques (T,  $\sigma$ ) mais ils dépendent aussi de la composition du milieu (pression partielle ou activité de l'espèce migrante). Les processus diffusionnels vont, ici, souvent jouer un rôle important. Bien entendu le matériau est le siège de transferts de masse même si, dans le cas de faibles concentrations, ils peuvent être difficiles à caractériser par gravimétrie. Plus précisément, le processus est symétrique du processus d'absorption de solvant. Ce dernier peut être décrit comme la séquence de deux actes élémentaires : la dissolution à l'interface milieumatériau et la diffusion. Dans le cas de la migration d'adjuvant, il y a d'abord départ des molécules proches de l'interface (passage dans l'environnement), puis diffusion du cœur vers la surface (dans la direction du gradient de concentration). En fonction de l'épaisseur du matériau, la migration est gouvernée soit par l'évaporation (matériau très fin), soit par la

diffusion (matériau plus épais). La traversée de l'interface pour le milieu extérieur peut se produire de diverses manières :

- Evaporation de l'adjuvant ;
- Extraction par le milieu (eau par exemple) ;
- Consommation par des organismes vivants (dégradation biochimique)

#### **Remarques importantes :**

- L'extraction par l'eau est causée par la plastification du réseau de polymère. Ceci facilite la diffusion des adjuvants.
- Le cas de la consommation par des êtres vivants peut être rencontré lors de l'utilisation de matériaux exposés en milieu naturel à l'abri des UV solaires (matériaux enterrés ou immergés en milieu fluvial ou marin).
- La diffusion est fickienne si l'adjuvant est à faible concentration, sinon le coefficient de diffusion dépend de la concentration d'adjuvant.

La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.). Verdu [**Verdu**, **2000**] explique que le phénomène d'extraction, éventuellement peu important par lui-même, peut contribuer à raccourcir considérablement les durées de vie en vieillissement naturel si les adjuvants en cause sont des stabilisants.

### 4.7.4. La démixtion

La démixtion se définit comme étant le processus qui entraine la séparation d'un mélange supposé homogène en au moins deux phases. Les constituants, jadis miscibles, deviennent non miscibles. Elle survient à la suite d'un phénomène qui initie la perte d'équilibre thermodynamique du milieu. Elle peut être **rapide**, comme par exemple dans le cas de démixtion par choc thermique, par surpression ou **lente** dans le cas de la démixtion par choc hydrolytique. La démixtion dans le cas des composites concerne essentiellement les systèmes eau-polymère et adjuvant-polymère.

Démixtion par choc thermique : Elle survient dans les cas où la concentration à l'équilibre dépend de la température. Ainsi, sur la Figure 39, lors d'un refroidissement brutal, le composite impose une nouvelle concentration d'équilibre w₂ inférieure à la première alors que la phase (adjuvant ou eau) est toujours dans le matériau à la concentration initiale. Il en résulte un excès (w₁-w₂) d'eau ou d'adjuvant par rapport à l'équilibre. Le temps de passage de T₁ à T₂ étant nettement plus court que le temps caractéristique de la diffusion (≈L²/D) pour l'épaisseur L considérée, l'excès d'eau n'a pas d'autre voie que de se séparer du polymère pour former une deuxième phase. Ce cas reste très peu fréquent pour les époxy réticulées par amine.



Figure 39 : Diagramme de phase d'un mélange polymère-solvant : démixtion sous l'effet d'une baisse de température [Fayolle et Verdu, 2005]

La courbe de la **Figure** 39 correspond à la concentration d'équilibre. Le système initialement à l'équilibre au point A, est brutalement refroidi à la température T2 où la concentration d'équilibre est C2 < C1. Alors, l'excès d'eau (éventuellement d'adjuvant) par rapport à l'équilibre va se démixer du polymère.

Les variations de la pression hydrostatique peuvent produire les mêmes effets que les variations de températures.

• Démixtion par choc hydrolytique : Elle peut survenir lors d'expositions isothermes en immersion à des échelles de temps nettement supérieures à la diffusion [Verdu, 2013]. Les courbes de variation de masse avec le temps d'exposition sont très caractéristiques. On observe les phases cinétiques suivantes (Figure 40) :

- absorption d'eau : le système atteint l'équilibre au voisinage du temps  $t_1$  et conserve cet équilibre jusqu'au temps  $t_2$ ;

- démixtion : au temps *t*<sub>2</sub>, on observe le début de la démixtion du mélange polymère-eau

- propagation de fissures : les microcavités formées au temps  $t_2$  croissent en taille jusqu'au temps  $t_3$ ;

- coalescence du réseau de fissures, lesquelles débouchent dans le bain au temps  $t_3$ , et début d'un processus de perte de masse rapide. À ce stade, les propriétés mécaniques ont généralement chuté d'une façon catastrophique.



Figure 40 : Allure d'une courbe de variation de masse avec le temps d'exposition dans le cas d'un endommagement induit par dégradation hydrolytique [Verdu, 2013]

Dans le cas d'un stratifié, l'anisotropie mécanique favorise la propagation de fissures parallèles à la surface (et aux couches de renfort), on a alors formation d'une cloque (**Figure** 41).



Figure 41 : Schématisation des étapes successives de la formation d'une cloque [Verdu, 2013]

L'hydrolyse est le précurseur de cette dégradation physique. Premièrement, par la formation des petites molécules organiques (acides, alcools), elle crée un déséquilibre de potentiels polymères/molécules organiques (alcools, acides), les produits organiques vont quitter le polymère et former des microcavités. La propagation est aussi due à une différence de potentiel chimique mais cette fois-ci entre l'eau dans le bain et l'eau dans la microcavité. La poche semiperméable est soumise à de la pression osmotique, les molécules organiques à l'intérieur voulant équilibrer le milieu du bain. L'hydrolyse produit continuellement des petites molécules, qui se dissolvent préférentiellement dans les poches d'eau, la pression osmotique augmente donc régulièrement jusqu'à ce que la contrainte au front de fissure atteigne la valeur seuil audelà de laquelle la fissure se propage. Toutefois, cette propagation se traduit par une augmentation du volume de la cloque, rapidement remplie par l'eau, ce qui entraîne une diminution temporaire de la concentration en solutés organiques et donc une diminution temporaire de la contrainte jusqu'à la valeur seuil à laquelle la propagation s'arrête. Cependant l'hydrolyse continue à générer des molécules organiques, de sorte que la concentration en solutés finit par ré-augmenter, d'où un nouveau cycle de propagation-arrêt. Le caractère cyclique de la fissuration osmotique a bien été mis en évidence par les observations microscopiques : les fissures se présentent sous la forme de disques avec des franges concentriques, chacune correspondant à un cycle propagation-arrêt [Sargent et Ashbee, 1984]. Ce type de dégradation concerne plus les polyesters, les époxy étant plus stables.

#### 4.7.5. L'hydrolyse

L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse [Verdu, 2012a].

$$X - Y \sim \xrightarrow{+ H_2 0} \sim X - OH + HY \sim , \text{ ou simplement } \acute{e}poxy + eau \longrightarrow diol$$

$$\frac{dC_{diol}}{dt} = k_H \cdot C_{\acute{e}poxy} \cdot C$$

$$(23)$$

Où  $C_{diol}$ ,  $C_{époxy}$  et *C* sont respectivement les concentrations en fonctions diol, en fonction époxy et en eau dans la matrice, et  $k_H$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse.

Ce phénomène est relativement peu fréquent pour les adhésifs époxydes dans les conditions environnementales usuelles. Par ailleurs, il est lent à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années). Cependant, il peut être accéléré lorsque l'on combine humidité et forte température ou lorsqu'un collage est réalisé sur un substrat en béton, les zones interfaciales peuvent se retrouver dans un milieu alcalin propice aux réactions d'hydrolyse [**Bruneaux**, **2004**]. Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation (**Figure** 42, courbe I).



# Figure 42 : Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [Verdu, 2013]

Les principaux groupements hydrolysables dans les polymères sont : les groupes esters notamment dans le cas des poly-époxy réticulés par anhydride, les groupes amides, les groupes imides, les liaisons silicones, les polyéthers [Verdu, 2002].

Il faut savoir que l'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions  $H^+$ , OH, métaux de transition, etc., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

Dans le cas des matériaux renforcés par des fibres, on observe généralement une fragilité importante de l'interface fibre-matrice, d'où l'intérêt d'une optimisation du système de couplage (agent liant et mode de fabrication).

Dans le cas des CMO avec de nombreuses liaisons hydrogène (exemple : polyamide), les propriétés mécaniques dépendent de la quantité d'eau absorbée par le matériau. L'eau intervient en détruisant les liaisons hydrogène ce qui fait chuter fortement les propriétés mécaniques.

#### 4.7.6. La thermolyse

Etymologiquement, la **thermolyse** se compose des racines grecques, **thermo** désignant la température et **lysis** dérivé de lusys qui signifie perte ou désagrégation. La thermolyse définit donc la décomposition d'un polymère sous l'effet de la chaleur uniquement. La communauté scientifique désigne formellement la thermolyse comme la décomposition en l'absence d'oxygène. Elle utilise le terme de décomposition thermo-oxydative lorsque la décomposition résulte de la combinaison des effets de la chaleur et de l'oxygène. En absence d'oxygène, un polymère solide connaît une dégradation physique et une décomposition chimique lorsqu'il est soumis à une source de chaleur. A faible température, il ne subit aucune modification structurale mais peut libérer des monomères résiduels en fonction du produit initial et/ou des adjuvants. La dégradation apparaît au-delà d'une certaine température, dite température critique (également appelée température de décomposition ou de pyrolyse). De façon générale, la littérature montre que la décomposition thermique d'un polymère est un phénomène endothermique, qui se produit avant l'inflammation, dans un intervalle compris entre 200 et 400°C.

Elle se traduit par une rupture des longues chaînes au niveau des liaisons atomiques, générant des molécules à chaînes plus courtes. Ce processus plus communément appelé craquage thermique résulte de l'agitation thermique des atomes et dépend bien évidemment de la nature de la liaison chimique, de la température et de la présence ou non d'oxygène. Aussi est-il possible de distinguer différentes réactions agissant sur la chaîne principale : les scissions aléatoires des chaînes macromoléculaires, les réactions de dépolymérisation et les réactions de réticulation. La réaction de décomposition par thermolyse définit deux principes de scissions : celles aléatoirement réparties le long de la chaîne aboutissant à des produits finaux différents des polymères de départ et celles survenant à des points spécifiques (en bout de chaînes) conduisant à la formation des monomères initiaux. Ce dernier processus est nommé réaction de dépolymérisation (ou unzipping). Il est expliqué dans la thèse de Mercier [Mercier, 2007] que la réaction de dépolymérisation conduit à une plastification du réseau, et que les molécules plastifiantes ont une structure très proche de celles des durcisseurs. Ces molécules plastifiantes migrent du cœur vers la surface de l'échantillon. En surface, ces molécules ont un comportement différent selon les conditions de vieillissement. Pendant la thermolyse, les adhésifs sont, de toute évidence, le siège de recombinaisons moléculaires. Ces recombinaisons conduisent à la formation d'une structure thermiquement plus stable. Cette espèce thermostable nécessite de l'oxygène pour être dégradée selon un mécanisme de thermo-oxydation. En réalité, pour de nombreux polymères, la dégradation thermique ne s'effectue pas selon un mécanisme unique. En effet, des modes de décomposition peuvent coexister même si en général l'un d'entre eux prédomine.

La **thermo-oxydation** ou **la décomposition thermo-oxydante** se produit en présence d'oxygène. L'oxygène de l'air, par exemple va avoir tendance à accélérer le processus de thermolyse. On retiendra que l'oxydation de façon générale est un mécanisme radicalaire en chaine. La thermo-oxydation de la matrice est influencée (stabilisation de la perte de masse) par la présence des fibres de carbones même à des températures où les fibres sont inertes.

Les températures usuelles auxquelles sont soumis les systèmes composites en Génie Civil sont relativement faibles et il est rare d'observer une thermolyse ou une thermo-oxydation. Toutefois en milieu naturel, le vieillissement photochimique peut conduire à des réactions d'oxydation dont le schéma mécanistique reste identique.

Des études sur le phénomène d'oxydation dans les polymères époxydes thermodurcissables ont rapporté que l'oxydation se traduit par une perte de masse et une réduction du volume de la matrice époxy, induisant un rétrécissement de la matrice par rapport aux fibres [Lafarie-Frenot et Rouquie, 2004]. Le processus d'oxydation conduit en surface à la formation d'une "croûte"

continue, dont l'épaisseur croît de façon temporelle vers une valeur asymptotique. La position de cette asymptote varie relativement peu avec la température ou la nature du polymère. Dans cette couche, la concentration des produits d'oxydation est maximale à la surface et diminue progressivement au sein du polymère. La formation de cette couche peut s'accompagner de l'apparition de fissures superficielles qui déportent alors le processus de dégradation vers l'intérieur d'un solide.

#### 4.7.7. La post-réticulation

Elle concerne des matériaux initialement réticulés, mais incomplètement, ce qui est le cas de la grande majorité des réticulats industriels.

À long terme, et à une exposition à des températures supérieures à la température de transition vitreuse, les groupes réactifs susceptibles de donner lieu à des pontages entre chaînes vont réagir entre eux et l'on observera une augmentation de la densité de réticulation [Carbas et al., 2014] [Jefferson et al., 2016]. Bien sûr, ce processus s'arrêtera lorsque la totalité des groupes réactifs aura été consommée et il s'en suivra une phase de dégradation avec diminution de la Tg. Les auteurs soutiennent que la thermolyse ou la thermo-oxydation sont les causes de la diminution de la Tg dans cette situation. Il a été démontré depuis plusieurs années que l'effet positif ou négatif de la post-cuisson sur les propriétés dépendait de la position de la température de postcure par rapport à une température particulière appelée  $Tg_{\infty}$  [Carbas et al., 2013]; [Carbas et al., 2014]. Elle correspond à la température de transition vitreuse de la résine totalement réticulée, autrement dit la température de transition vitreuse qui correspond à un taux de conversion  $\alpha=1$ . En dessous de Tg<sub> $\infty$ </sub>, à une température T<sub>postcure</sub>, la résistance et la rigidité de l'adhésif augmenteront à mesure que Tpostcure augmente et la Tg sera supérieure à cette température [Maljaee et al., 2017] ; [ Zhang et al., 2014]. La Tg augmente presque linéairement avec T<sub>postcure</sub> [Wu, 1992]. Le principe est le suivant : avec plus d'énergie thermique fournie au système, plus de réactions de réticulation peuvent se produire et un degré plus élevé de cure dans le réseau peut se produire. Ce réseau moléculaire devenu plus rigide et plus dense nécessitera plus d'énergie pour être mobile, par conséquent, la température de transition vitreuse augmentera. Il faut souligner que si le phénomène augmente la densité de réticulation, il augmente paradoxalement aussi la relaxation du réseau, ce qui peut avoir pour effet d'améliorer la ténacité [**Tucker et al.**, 2001]. A contrario, au-dessus de  $Tg_{\infty}$  la relaxation du réseau réticulé entraînera des pertes mécaniques importantes. En effet, il a été observé que résistance et rigidité diminuent lorsque la température de post-cure augmente et la Tg est inférieure à la température de post-cure [Ziaee et Palmese, 1999] ; [Li et al., 2004]. Son principe est le suivant : au fur et à mesure que la température de post-cure augmente, le réseau devient plus mobile, ce qui constitue une preuve potentielle de dégradation thermique pouvant survenir à des températures supérieures à Tg<sub> $\infty$ </sub>. Jusqu'à la température à laquelle la Tg<sub> $\infty$ </sub> est atteinte, il y a une augmentation progressive de Tg presque linéaire avec la T<sub>cure</sub>. Lorsque la température de cure dépasse la Tg<sub>∞</sub>, il y a une diminution progressive de la Tg.

Dans les milieux hygrothermiques à température élevée, en plus de la post-réticulation, il apparait un phénomène antagoniste à celle-ci qui entre en compétition dès le début du vieillissement. Il s'agit de la plastification. En effet, plusieurs travaux [Benzarti et Chaussadent, 2004] ; [Ghorbel, 1990] ont trouvé par étude de la Tg d'une résine époxy, que le phénomène de plastification était prépondérant au début du vieillissement tant la Tg diminuait jusqu'à une valeur seuil. Ils rapportent un phénomène de post-réticulation tardive à des temps plus long correspondant à une augmentation de Tg.
### 4.8. Les méthodes de vieillissement : naturel versus accéléré

Si le vieillissement en milieu naturel de par sa nature est censé être moins sévère que le vieillissement artificiel hygrothermique en laboratoire, les composites dans le milieu extérieur restent tout autant même soumis à des sollicitations hygrothermiques. On peut voir cela comme des séries de variation en température et en humidité. Mais, en plus de cela, d'autres types de vieillissement sont à prendre en compte. L'exposition à la lumière (principalement les UV), à l'oxygène de l'air, la présence ou non d'arcs électriques sont des facteurs extérieurs qui conduisent à un vieillissement prématuré des composites. La photo-oxydation, particulièrement spécifique à l'environnement extérieur, en particulier à la lumière naturelle, conduit à une oxydation catalysée par les irradiations UV. L'oxygène de l'air est consommé avant qu'il ne diffuse à l'intérieur du composite de telle sorte que l'oxydation est plus concentrée près de la surface. Les gradients d'oxydation peuvent causer des gradients de densité dans le matériau et conduire à des contraintes internes sur le long terme. Cependant, dans le cas des assemblages collés, seuls les bords libres sont exposés à la lumière ou aux irradiations et cela en surface. Ce qui fait que très souvent son effet est négligeable. La colonisation des systèmes composites par les bactéries est aussi une cause de dégradation en milieu naturel.

Dans le cas de cycles sorption-désorption liés à une variation cyclique de l'activité du solvant dans l'environnement (par exemple, les variations climatiques de l'humidité relative dans l'atmosphère), une couche plus ou moins importante du matériau est soumise à des cycles traction-compression et ces derniers peuvent conduire à une défaillance du matériau par fatigue [Fayolle et Verdu, 2005]. Ce phénomène peut être décrit comme une sollicitation environnementale qui peut être assimilée à une sollicitation mécanique.

En résumé, en plus de l'effet de l'humidité dans le milieu naturel, le principal mécanisme de dégradation des composites en milieu naturel est l'oxydation.

**Relation vieillissement naturel/ vieillissement accéléré** : Pour accélérer le vieillissement, dans les cas les plus courants en étude de durabilité des matériaux pour les structures, on dispose de deux voies : augmenter soit la température (diffusion plus rapide), soit l'hygrométrie relative (concentration absorbée à l'équilibre plus élevée), les deux voies pouvant être empruntées simultanément. Il s'agit du vieillissement accéléré dont le vieillissement hygrothermique fait partie. Notons que si la simulation d'un état vieilli donné implique la reproduction de la concentration globale en solvant, mais aussi celle de la distribution de cette concentration dans l'épaisseur (qui régit l'état de contrainte), alors, appliquer un temps arbitraire de vieillissement dans des conditions arbitrairement choisies n'est pas satisfaisant. Les meilleures démarches consistent à choisir les conditions d'essai en fonction de la loi de diffusion (établie expérimentalement). On peut alors jouer :

- soit sur la valeur maximale du gradient de concentration correspondant à une augmentation de l'humidité relative dans le milieu ;

- soit sur le temps nécessaire pour parvenir à l'équilibre correspondant à une augmentation de la température.

- soit en combinant les deux possibilités.

Toutefois, ce calage reste de nos jours difficiles à effectuer du fait que la simulation de l'environnement naturel (cyclique et aléatoire) est quasi-impossible. Ce principal problème contraint les chercheurs à s'orienter sur des plans d'expériences avec des conditions et des temps choisis sur la base de la littérature tout en respectant :

- Certaines limitations propres aux propriétés du matériau.

- Certaines limitations liées aux conditions d'utilisation.

- Certaines limitations propres aux approches probabilistes.

### Ces plans d'essais accélérés peuvent-ils être confrontés au vieillissement naturel ? Autrement dit, existe-t-il une corrélation entre vieillissement accéléré hygrothermique au laboratoire et vieillissement naturel ?

Peu d'auteurs ont étudié simultanément vieillissement naturel (VN) et accéléré (VA). Sen [Sen, 2015] a tenté d'établir des comparaisons entre les travaux sur vieillissement naturel de Nishizaki et al [Nishizaki et al., 2005] et sur vieillissement accéléré de Kharbari et Gosh [Karbhari et Ghosh, 2009] des résines époxy. Pour les premiers, une étude d'exposition en milieu naturel de 10 ans (tests à 1 an 3 ans 5 ans et 7 ans) a été entreprise en 1997 pour évaluer la durabilité à long terme du CFRP et de ses constituants. Par rapport aux résines, 2 types d'époxy A et B disponibles dans le commerce ont été investigués. Ils ont été exposés à trois environnements extérieurs différents représentant des conditions climatiques différentes : froid (Sherbrooke, Canada), modéré (Tsukuba, Japon) et climat subtropical côtier (Okinawa, Japon). Les tests qui ont été réalisés sont la flexion simple. Karbhari et Gosh quant à eux, ont présenté les résultats d'une étude VA sur deux ans (tests tous les 6 mois) de 5 types d'époxy soumis à quatre types d'environnement. Par contre, c'est la traction simple qui a été réalisée à ce niveau rendant la comparaison plus complexe. Toutefois, les résultats présentés sur la Figure 43 permettent de noter que les réductions sont comparables avec toutefois, une plus grande diminution de performances pour les échantillons en extérieur. D'après Sen, sans être clairement explicite, cela est probablement dû à un effet de forme. En effet, il explique que les échantillons au laboratoire doivent être plus minces que ceux en extérieur, et donc doivent admettre de plus petits gradients de concentration. Néanmoins, Sen explique, que pour les VN, on peut trouver un gain de performance après plusieurs années dû aux cycles d'amplitude variée des sollicitations environnementales qui parfois sont « avantageuses ». Ce n'est pas le cas du vieillissement accéléré dont la sollicitation est constante et pour lequel les cycles sont en général choisis pour entrainer des dégradations qui à long terme deviennent irréversibles [Tuakta et Buyukozturk, 2011].



Figure 43 : (a) Contrainte flexion à Sherbrooke ; (b) contrainte de flexion à Tsukuba ; (c) Contrainte de flexion à Okinawa (d) Contrainte de traction résiduelle à 2 ans de VA

### 4.9. Tenue au vieillissement des FRP : Etat de l'Art

Dans ce paragraphe, nous dressons un état de l'art relativement récent en ce qui concerne les travaux de durabilité. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur les travaux qui ont consisté à utiliser la méthode de vieillissement hygrothermique pour simuler les dégradations sur les résines époxy. La même démarche de synthèse sera menée pour le cas du composite conventionnel PTRF et enfin pour le système réparé/renforcé.

### 4.9.1. Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la résine époxy

- Maljaee et al [Maljaee et al., 2017] ont fait vieillir un adhésif époxy en immersion à 90°C pendant 9 mois. La Tg (DSC) a diminué avec le temps jusqu'à 7 mois. Il s'en est suivi une légère augmentation jusqu'à 9 mois. Ils ont également soumis le même adhésif à un essai cyclique (90% HR, 2 h à 10°C, passage à 50°C en 1h, 2h à 50°C, passage à 10°C en 1 h, 960 cycles). La Tg a augmenté dans un premier temps et s'est stabilisée ensuite.
- Blackburn et al. [Blackburn et al., 2015] ont testé 6 types d'époxy en immersion à 30°C et 60°C pendant 12 semaines et ont conclu à une accélération de la diffusion avec l'augmentation de la température. Ils ont aussi testé 6 types d'époxy à 100 % HR à 30°C et 60°C pendant 8 semaines et ils ont noté une augmentation de la Tg (DSC) à 60°C attribué à un effet de post-réticulation tandis que la Tg à 30°C reste inchangée.
- Goglio et Rezael [Goglio et Rezaei, 2012] ont fait vieillir une résine époxy à 100% HR et 50°C pendant 5 semaines. Le comportement diffusionnel est fickien. La contrainte ultime en traction a subi une baisse de 75% tandis que le module a subi une perte de 20%.
- Yang et al [Yang et al., 2008] ont conditionné une résine époxy à 23°C, 38°C et 60°C pendant 2 ans. Le comportement diffusionnel est bi-phasique type langmuir. Une diminution de la Tg (DMA) a 23°C a été observée assimilant ce phénomène à de la plastification. La diminution est plus forte à 38°C et 60°C. Ils observent aussi une diminution significative de la contrainte ultime en traction et du module élastique. A 2 ans, les réductions sont : 43%, 44% et 69% pour la contrainte et 36%, 40%, 68% pour le module respectivement aux températures 23°C, 38°C et 60°C.
- Silva et al [Silva et al., 2016] notent une diminution de la Tg (DMA) après 480 jours d'une résine soumise à 20°C en immersion : 38% de réduction pour la contrainte ultime en traction et 53% de réduction pour le module élastique.
- Lettieri et Frigione [Lettieri et Frigione, 2012] ont conditionné une résine époxy en humidité relative de 55%, 75% et 100% à 23°C pendant 28 jours. Le temps d'exposition a été court pour atteindre la saturation, mais ils ont pu observer une légère diminution de la Tg. Ils ont également noté une diminution du module de flexion de 8% (55HR), 5% (75HR) et 13% (100HR). Ils ont par ailleurs soumis la même résine à 23°C en immersion pour le même temps. Le module de flexion a sensiblement les mêmes pertes (15%) qu'en humidité relative 100%.

- Frigione et al [Frigione et al., 2006] ont présenté leur travaux sur le vieillissement des époxy. Cette fois, ils avaient soumis 3 différents types d'époxy en immersion à 23°C pendant 28 jours et aussi jusqu'à la saturation. La Tg a diminué pendant un certain temps, suivi d'une augmentation de celle-ci pour des temps plus longs d'immersion. Ils expliquent cela par l'existence de compétition entre 2 effets antagonistes : plastification et post-réticulation. Le module de flexion présente la même tendance. L'augmentation est toutefois plus légère et jusqu'à atteindre une valeur limite au bout d'un mois. Pour les éprouvettes saturées, ils ont noté une réduction entre 9% et 18% pour la contrainte maximum en flexion et entre 17% et 36% pour le module en flexion.
- Cabral-Fonseca [Cabral-Fonseca, 2008] a mis en évidence la variabilité du comportement diffusionnel en fonction du type d'époxy. En effet, 3 types de résine soumis en immersion pendant 18 mois, à des températures de 23°C, 40°C et 60°C ont présenté des cinétiques d'absorption différentes. Globalement, la Tg a diminué. La contrainte de traction a diminué de 44% (23°C), 39% (40°C), 60% (60°C) et le module a diminué de 48% (23°C), 15% (40°C), et 58% (60°C).
- Lin et Chen [Lin et Chen, 2005] ont conduit des essais de durabilité sur une résine à 85% HR à 85°C jusqu'à la saturation. A la saturation, la contrainte ultime a subi une perte de 30% et le module, une perte de 29%. Après séchage, la résine a recouvré une grande partie de ses performances initiales (jusqu'à 90%).

### 4.9.2. Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des PTRF

Pour des études de durabilité de composite, les propriétés les plus étudiées sont sans doute celles à l'interface fibre/matrice. En effet, il a été expliqué que les mécanismes de dégradation (sous condition hygrothermique) s'amorçaient préférentiellement dans la matrice et aux interfaces fibre-matrice considérées comme étant des chemins rapides de diffusion par capillarité (waterwicking) [Bergeret et Krawczak, 2014]. Le transport d'eau dans les vides matriciels et dans l'interphase fibre/matrice peut avoir un effet substantiel sur la diffusivité globale des matériaux composites. On estime une valeur plus élevée du coefficient de diffusion pour l'interphase (jusqu'à 10 fois) [Miettinen et al., 1999].

La dégradation de l'interface renfort/matrice a majoritairement lieu au cours de l'étape de diffusion non-fickienne du liquide au sein du matériau, lorsque celui-ci est proche de la saturation. La différence des coefficients de dilatations hygroscopiques et thermiques entre matrice, fibres et interphase est la cause de l'initiation de la dégradation. Le mécanisme de dégradation correspond à une destruction des liaisons chimiques au voisinage de la surface du renfort et à la diffusion graduelle des molécules extraites vers la matrice puis vers le milieu environnant, et donc à une apparente augmentation de l'épaisseur de l'interphase (**Figure** 44).



Figure 44 : Modèle de formation de l'interphase pour un composite verre traité silane/polymère et d'évolution de cette interphase après un vieillissement dans l'eau mettant en évidence une augmentation de l'épaisseur de l'interphase [Bergeret et Krawczak, 2014]

L'interface conditionne fortement la tenue au vieillissement des composites. Moins les fibres admettent un bon mouillage et plus les décohésions sont probables. Pour preuve, les composites verre/polymère réalisés à partir de renforts non ensimés ou désensimés présentent des chutes de propriétés mécaniques catastrophiques dès lors qu'ils sont exposés à l'eau, notamment à températures élevées [Bergeret et Krawczak, 2012]. Dans tous les cas, pour limiter la diffusion de l'eau dans le composite, il faudra assurer une interface solide qui limite autant que possible la diffusion. Sur cette règle, un système composite sera plus performant sous conditions hygrothermiques à long terme si :

- Il possède un bon agent de couplage rigide dans son ensimage. La limite de cette solution, c'est que la désorption également sera plus difficile.
- Il existe des liaisons chimiques réticulées hydrophobes à l'interface. Cela est possible par insertion d'additifs spéciaux visant à augmenter la cristallisation du composite au voisinage du renfort.
- Il possède un ensimage spécifique hydrophile ou un élastomère à l'interface qui va gonfler et retenir le front de diffusion en son sein. Cela limite le taux d'absorption dans la matrice mais aussi sa dégradation chimique. Cependant, le composite est toujours sujet au gonflement différentiel.

La *diminution de la température de transition vitreuse dans l'interphase* conduit à une baisse du module dans cette zone, qui génère **des contraintes locales** et affecte ensuite **la ténacité à la rupture**. Ceux-ci se traduisent par une haute énergie de fracture à température ambiante, mais à des performances considérablement réduites à des températures élevées [**Ray et Rathore, 2014**].

*Aux températures élevées, des contraintes thermiques sont générées à l'interface* et peuvent conduire à des microfissurations dans cette zone.

Birger et al [**Birger et al.**, **1989**] ont évalué l'effet des hautes températures sur la performance mécanique résiduelle pour une température constante de 170°C pendant 120, 240 et 626 heures avant de caractériser l'interface par un test de flexion. La résistance à la flexion et au cisaillement diminuait et devenait plus prononcée à un temps d'exposition prolongé en raison de l'affaiblissement de l'interface.

Ray [**Ray**, **2006**] a fait subir au composite verre/époxy un choc thermique (variation brusque de température de -50°C à -250°C) et a observé une augmentation de la contrainte de cisaillement interlaminaire avec le temps d'exposition. En effet, au-delà de 5 minutes, le composite subit une post-réticulation et les contraintes dues au retrait sont gratifiantes pour les performances en cisaillement interlaminaire. Elle observe des résultats similaires avec le système kevlar/époxy mais des résultats contraires avec le kevlar/ polyester en expliquant que l'interface dans le second cas n'est pas assez forte et n'arrive pas à s'accommoder avec l'expansion radiale des fibres de kevlar. En augmentant le nombre de cycle du choc thermique sur du composite verre/polyester, elle note une diminution de la contrainte maximale de cisaillement interlaminaire. Ce cas de conditionnement est appelé fatigue thermique.

Elle met aussi en évidence une dépendance entre le taux de dégradation des échantillons et la vitesse de charge et le taux de renfort [Sethi et Ray, 2015]. L'augmentation de ces paramètres augmenterait la résistance maximale en cisaillement interlaminaire. En fatigue thermique, on observe tout comme pour la fatigue mécanique une fissuration transverse da la matrice, une décohésion fibre/matrice et un délaminage.

Ces variations de température deviennent plus délétères en présence d'un environnement oxydant pouvant provoquer une oxydation de la matrice [Chocinski et al., 2009] ; [Lafarie-Frenot et Rouquie, 2004].

Des études sur les composites CFRP et GFRP, exposées à 600°C, ont montré que la résistance à la traction résiduelle et la rigidité se dégradaient fortement lorsque le composite était exposé à une température supérieure à la température de décomposition de la résine polymère. Au-delà de cette température, on n'observe plus de réduction supplémentaire de ces propriétés [Foster et Bisby, 2005].

L'humidité absorbée peut aussi causer des changements substantiels dans le module et la contrainte ultime en traction [Shen et Springer, 1976]. La réduction de la résistance et de la rigidité due à l'absorption d'humidité est attribuée à divers mécanismes d'endommagement qui peuvent inclure la fissuration de la matrice, le décollement de la fibre et la corrosion des fibres (en particulier de la fibre de verre).

Les composites Verre E / vinylester immergés dans de l'eau douce pendant une période d'environ 2 ans ont montré des réductions de 60% et 10% respectivement de la résistance en traction et de la rigidité [**Phifer**, **2003**].

Une diminution de la résistance au cisaillement interlaminaire des composites aramides / époxy avec l'absorption d'humidité a également été signalée avec la mise en évidence d'une dépendance avec la concentration d'humidité au point de rupture [**Doxsee et al.**, **1991**].

Le vieillissement des composites graphite/époxy dans l'eau bouillante, même après une exposition relativement courte de 46 heures, entraîne une réduction importante des résistances au cisaillement et à la traction [**Birger et al.**, **1989**].

Cromwell et al [**Cromwell et al., 2011**] en conditionnant en immersion à 38°C pendant 10 000 heures les PTRC (plats pultrudés et tissus moulés au contact) reportent des tendances plutôt avantageuses pour les composites. En effet, les propriétés en traction des plaques pultrudées ont augmenté avec le temps : +15% pour la contrainte et +6% pour le module. Aussi, pour les plaques moulées au contact avec les tissus carbone, les propriétés augmentent dans un premier temps puis diminuent sans toutefois revenir au niveau initial à 10 000 heures. Ils ont enregistré une augmentation de +8% pour la contrainte et de +5% pour le module. Les mêmes conditions sur des composites verres moulés au contact ont montré qu'en traction, la contrainte a certes diminué mais le module est resté inchangé. La plupart des études rapportent une diminution des propriétés mécaniques des FRP en présence d'humidité relative et d'eau (par exemple, [Abanilla et al., 2005] ; [Abanilla et al., 2006], mais d'autres observent une augmentation de la rigidité [Sciolti et al., 2010] ou même un effet négligeable [Kafodya et al., 2015]. Certains chercheurs affirment que l'absorption d'humidité affecte principalement les propriétés de la matrice, et pour cette raison les propriétés dominées par la matrice, telles que la résistance au cisaillement interlaminaire, sont plus sensibles à l'humidité par rapport aux propriétés dominées par les fibres, telles que la résistance à la traction. Cependant, d'autres chercheurs attribuent la dégradation par absorption d'humidité à l'absorption au niveau de l'interface fibre-matrice (par exemple [Woo et Piggott, 1987]; [Ramirez et al., 2008] ; [Sethi et Ray, 2015b]).

Malgré le travail intense qui a été effectué, une corrélation directe entre la teneur en humidité et la dégradation des propriétés des FRP ne peut donc être identifiée et les mécanismes de dégradation dus à l'humidité ne sont pas encore complètement compris. La littérature rapporte différents mécanismes dommageables pour chaque type de PTRF, en fonction de la nature de leurs constituants et du processus de fabrication. En effet, la quantité d'absorption d'humidité du PTRF dépend de plusieurs facteurs, notamment : le type de matrice polymère, le type de fibre, les caractéristiques d'interface fibre-matrice, l'état du PTRF (par exemple indice de vides, pré-fissuration, charge soutenue, etc.) et d'autres conditions environnementales (par exemple effets thermiques). De plus, il a été observé que le cycle absorption-désorption diminue la résistance de divers PTRF (la performance du verre/Polymère étant significativement plus affectée que celle du carbone/Polymère).

## 4.9.3. Evolution des propriétés mécaniques du joint de colle (époxy)

Sous conditions environnementales (hygrothermique) couplées ou non à des sollicitations mécaniques, **l'évolution attendue des propriétés est une détérioration progressive avec au final une décohésion du composite collé par rapport au béton**. C'est un processus complexe. En effet, étant donné la faible résistance à la traction du béton, les charges de service entraînent inévitablement des fissures qui entraînent des discontinuités. Les concentrations de contrainte à la discontinuité peuvent initier le décollement. Si l'humidité peut pénétrer l'interface affectée, les propriétés de l'époxy sont changées menant à une accélération du processus de détérioration.

La microstructure des résines époxydes à base d'amine est similaire au béton en ce sens qu'elle comprend un réseau de nano pores qui permettent à la fois la diffusion de l'eau et son stockage.

L'augmentation de la température peut affecter le taux d'absorption d'humidité car la dilatation thermique crée un volume libre supplémentaire dans la résine. Ce volume plus important peut entraîner une augmentation de l'absorption d'humidité, mais l'ampleur de cette augmentation dépend de la disponibilité des sites polaires dans le nouveau volume comme l'a souligné [Bruneaux et al., 2004].

Aussi, le gonflement induit par l'absorption d'humidité introduit des contraintes internes qui affectent la liaison d'interface fibre-matrice conduisant à la fissuration et à la séparation des fibres.

Rappelons aussi que l'absorption d'humidité entraîne un ramollissement de l'époxy (plastification) et un abaissement de sa température de transition vitreuse Tg.

L'eau absorbée dans l'époxy à son interface avec un substrat en béton réduit aussi ses forces de liaison mécanique. En outre, étant donné que les coefficients de dilatation thermique du béton et de l'époxy diffèrent d'un ordre de grandeur (dilatation graduelle), l'effet de cette différence peut dégrader davantage la liaison.

D'un autre côté, dans leur recherche sur la durabilité des renforts composites sur béton, Ferrier et al [Ferrier et al., 2001] ont testé via un essai de double-recouvrement sous température contrôlée le comportement des joints adhésifs et ont appliqué le principe de superposition temps-température afin d'extrapoler le comportement de l'interface au cours du temps. Il apparaît que le comportement en cisaillement serait directement dépendant de la température de transition vitreuse de la résine employée et que pour les systèmes de renfort usuels, les propriétés mécaniques de l'interface se dégradent considérablement au-delà de 55°C. Les systèmes avec une transition vitreuse plus faibles (<50°C) subissent un fluage bien plus marqué [Ferrier et al., 2001]. Aussi, Ferrier et Michel [Ferrier et Michel, 2012] ont testé, dans une chambre contrôlée, les éprouvettes de cisaillement à double recouvrement PTRF à différentes températures allant de -40 à 80°C. Ils ont mis en évidence une corrélation positive entre la température et la force à la rupture attestant de ce fait que le matériau a subi une postréticulation. Cela aurait eu pour effet d'améliorer la cohésion composite/béton.

De nombreuses études ont été entreprises pour quantifier la dégradation des liaisons à la fois en laboratoire et sur le terrain. Les informations rapportées proviennent généralement d'études majeures évaluant plusieurs systèmes CFRP. En général, il existe 5 questions primordiales auxquelles les chercheurs tentent de répondre :

### (a) Quel type d'environnement est le plus nocif pour le joint collé ?

Comme il a déjà été évoqué, les conditions hygrothermiques ont longtemps été reconnues comme étant très nocives pour les applications d'infrastructure en raison de leur effet néfaste sur les époxydes. A ce propos, on peut mentionner les travaux de Dolan et al [Dolan et al., 2009] qui sont plus ou moins complets. Ils ont évalué la durabilité de la liaison CFRP-béton pour quatre systèmes de stratification par moulage au contact CFRP unidirectionnels (A, B, D et E) et un système pultrudé de carbone unidirectionnel (C). Les systèmes A, B et C sont disponibles dans le commerce tandis que D et E combinent le tissu de carbone du système B avec différentes formulations d'époxy (pour des rapports de mélange 1:1 et 1:2). L'étude a consisté à évaluer la dégradation des liaisons dans douze environnements par des tests destructifs après 18 mois d'exposition : immersion dans l'eau à température élevée, exposition à une humidité élevée, alternance d'expositions humide / sèche, immersion en solution de chlorure, immersion en solution alcaline, fluage, exposition à une combinaison de rayonnement UV, fatigue, exposition à la marée extérieure, exposition solaire, exposition hygrothermique sous pression à 60°C. Le but était d'identifier les environnements qui pourraient être utilisés pour les systèmes de PTRF admissibles grâce à un protocole de test accéléré. Sur la base de leurs résultats, les chercheurs ont conclu que les deux environnements les plus critiques affectant la liaison béton CFRP étaient (1) l'immersion dans l'eau à des températures élevées et (2) l'exposition à un environnement très humide à hautes températures (condition pour lesquelles l'eau ne s'accumule pas sur la surface du joint). Ces environnements ont été sélectionnés comme appropriés pour valider de tels matériaux via des tests accélérés. Pour les deux expositions, la température élevée recommandée est de 60°C avec un temps d'exposition de 60 jours. Or les époxy qui durcissent à l'ambiante ont une température de transition vitreuse aux environs de 55°C, une température de 60°C peut être trop élevée et induire des mécanismes de dégradation chimique. Borchert et Zilch [Borchert et Zilch, 2007] ont déclaré que les recommandations techniques allemandes retiennent une limite de température de 10°C en dessous de la transition vitreuse.

### c) Quel est le degré d'impact de l'humidité sur l'interface béton/composite ?

Dans l'étude de Karbhari et Ghosh [Karbhari et Ghosh, 2009], l'effet de l'exposition environnementale sur la liaison béton-FRP a également été évalué. Ils ont effectué des tests

d'arrachement, tous les 6 mois pendant 24 mois, sur des spécimens exposés à quatre environnements différents pour évaluer la dégradation du joint :

- Immersion dans de l'eau déminéralisée à 22,8°C
- Immersion dans de l'eau déminéralisée à 37,8°C
- ➢ Immersion dans de l'eau + 5% de sel à 22,8°C
- Immersion dans de l'eau en milieu alcalin à 22,8°C.

En outre, ils ont effectué des essais sur sept types de résines époxy utilisés dans des applications de moulage au contact pour calculer leur coefficient de diffusion. En se basant sur les résultats de l'arrachement et les propriétés de diffusion, ils ont conclu que « *les résultats concernant la cinétique d'absorption et la caractérisation de la traction ne fournissent pas de corrélation directe avec l'évolution de la force d'adhérence* ». Ils ont cependant confirmé que les propriétés de diffusion. Bien qu'il n'y ait pas de corrélation directe, Myers et Muncy [Myers et Muncy, 2011] ont rapporté que les résistances au décollage étaient plus faibles lorsque le béton était saturé d'humidité lors des mesures sur chantier. Ceci a été également attesté par les résultats de tests menés par Dolan et al. [Dolan et al., 2009] dans leur étude.

Nishizaki et Kato [**Nishizaki et Kato**, **2011**] ont effectué un test en plein air dans un climat modéré pendant 14 ans et ont évalué les propriétés de liaison adhésive de quatre types de tissus de PTRFC moulés au contact (sur béton) en utilisant le test d'arrachement. Les résultats ont montré que la résistance à l'arrachement résiduel présentait une réduction significative (avec des valeurs allant de 64% à 76% de la valeur initiale). De plus, le mode de défaillance des éprouvettes exposées est toujours une rupture dans le béton.

Benzarti et al [**Marty et al., 2012**] ont testé à l'arrachement différents systèmes composite carbone collés au béton. Les conditions de vieillissement étaient 95 % HR à 40°C pendant 20 mois. Ils ont observé une diminution progressive de la contrainte d'arrachement (perte de 49% au bout de 20 mois). Le mode de rupture a évolué de cohésif dans le béton à adhésif dans le joint.

# *d) Parmi les systèmes composites, comment se situent les systèmes tissus par rapport aux systèmes avec des plats pultrudés ?*

De par le procédé de fabrication des plats qui privilégie un minimum de défauts pour un ratio contrôlé de fibres/résine, il est évident qu'en termes de performance instantanée ce dernier est meilleur par rapport aux systèmes tissus. Cette combinaison de haute résistance et de haute rigidité rend les pultrudés aptes à mieux renforcer de grandes structures telles que les ponts à poutres-caissons. Cependant, l'épaisseur de l'adhésif utilisé pour l'installation de telles plaques est beaucoup plus grande que celle utilisée pour coller les tissus PTRF. Étant donné que la liaison dépend de la détérioration de l'époxy, on peut s'attendre à ce que leurs performances sous la même exposition environnementale soient plus faibles. Les résultats de trois études différentes [**Dolan et al., 2009**], [**Grace et Singh, 2005**], [**Karbhari et Ghosh, 2009**] concluent que la dégradation du joint sous exposition environnementale est pire pour les systèmes pultrudés que pour les systèmes tissus. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Cromwell et al. [**Cromwell et al., 2011**] qui ont rapporté que leurs performances étaient comparables. Les résultats normalisés des essais de joints pour les systèmes avec plats et les systèmes avec tissu après 10 000 heures (à l'exception de la chaleur sèche où l'exposition n'était que de 3 000 heures) sont illustrés sur la **Figure 45**.



Figure 45 :Performance normalisée du joint collé soumis à différents vieillissements dans les travaux de [Cromwell et al., 2011]. (Graphique réédité dans l'étude synthétique de Sen [Sen, 2015]

Grace et Singh [**Grace et Singh**, **2005**] ont effectué des tests de flexion 3 points sur des poutres pré-fissurées renforcées pour une première série par des plats et pour une autre série par des tissus. Pendant 10 000 heures d'exposition, les conditions de vieillissements ont été :

- > 100% d'humidité (à  $38 \pm 2^{\circ}$ C),
- Eau salée,
- Solution alcaline,
- ➢ Gel-dégel,
- Dilatation thermique,
- > Chaleur sèche ( $60^{\circ}$ C).

Les résultats ont indiqué que les poutres renforcées avec les plats étaient plus sensibles aux environnements agressifs que les systèmes renforcés avec tissus. Pour le plat, les réductions ont été de :

- 32% contre 10% pour le tissu dans la condition 100% d'humidité,
- 15,6% après le gel-dégel contre aucun changement pour le tissu

- et 8% au niveau de la condition « chaleur sèche » contre 3% de gain de force pour le tissu.

Les plats ont cependant, mieux performés sous l'exposition à l'eau salée (perte de 5% et perte de 7,5% pour le tissu) et l'exposition à la solution alcaline (augmentation de 2,2% contre perte de 10% pour le tissu). Le seul mode de rupture, que ce soit pour les éprouvettes témoins ou pour les poutres exposées, est le délaminage du plat ou du tissu.

# *e) Peut-on trouver d'autres facteurs qui révèlent d'une importance capitale sur la tenue des performances ?*

Dolan et al [**Dolan et al.**, **2009**] ont rapporté que la couche primaire et la couche de fermeture en époxy affectaient les résultats, en particulier la couche primaire. Une quantité inférieure à celle recommandée par le fabricant peut entraîner une détérioration accélérée des échantillons exposés. En revanche, les échantillons témoins non exposés n'étaient pas affectés par le primaire (étude avec 80%, 100% et 200% de la couche recommandée pour le système A). Les primaires et les couches de fermeture peuvent être plus faibles en quantité dans la réparation sur chantier parce que les effets de la gravité réduisent la quantité d'époxy absorbée par le béton.

Plusieurs études ont été réalisées sur la durabilité des joints en PTRF-béton collés. La plupart d'entre eux ont rapporté une réduction de la résistance des joints collés en présence d'humidité et d'eau [Karbhari et Ghosh, 2009] ; [Dolan et al., 2009] ; [Karbhari et Engineer, 1996] ;

[Karbhari et al., 1997] [Benzarti et al., 2011]. D'autres études, cependant, ont démontré que certains systèmes peuvent présenter un comportement distinct [Cromwell et al., 2011] ; [Choi et al., 2012] ; [Kabir et al., 2016].

En définitive, on retiendra cette synthèse la difficulté d'avoir des résultats unanimes. Tandis que des études corroborent avec l'aspect théorico-expérimental du vieillissement décrit au paragraphe 4.7, d'autres dénoncent quelques limitations. L'évolution de la Tg n'est pas toujours liée à l'évolution des performances mécaniques, Les performances mécaniques ne se baissent pas toujours lors d'un vieillissement accéléré et les conditions hygrothermiques choisies en condition laboratoire simulent difficilement le vieillissement naturel. Le joint collé semble avoir une meilleure tenue mécanique avec la postréticulation, et, au contraire l'absorption d'humidité dans un joint collé est plus dégradante, que pour la résine seule.

## 5. Modèles prédictifs des performances

Les propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des systèmes adhésifs varient en service. Des échelles de temps considérables (mois, années) sont mises en jeu, incompatibles avec les objectifs de conception. Dans notre cas, l'intérêt des essais accélérés est de réduire les temps d'essai en sévérisant les contraintes climatiques (température T et humidité HR) afin de simuler le comportement à long terme. Cette réduction de temps est d'une importance capitale pour toute modélisation de prédiction puisqu'elle permet d'avoir accès à l'indicateur limite (par exemple la résistance limite à l'effort donnée par une norme) à des temps plus raisonnables. Plus précisément, elle donne accès à la relation qui existe entre la contrainte seuil  $\sigma_{seuil}$  atteinte pour un temps t et la contrainte nominale à ce temps t. Le rapport de ces contraintes est appelé facteur d'accélération (au sens de la sévérisation). Aussi, la sévérisation à partir de différents niveaux de contrainte (environnementales dans notre cas) permet au chercheur d'obtenir une panoplie de facteur d'accélération et par suite de construire un modèle de sévérisation fonction des conditions climatiques de type F (T, HR). Puisque les sévérisations sont étudiées dans le temps, il devient possible d'obtenir plus finement à chaque échéance un modèle de sévérisation qui est fonction du temps F (T, HR, temps). Par conséquent, il est possible d'accéder au temps en condition nominale, pour lequel la contrainte seuil est atteinte. On construit alors ce qui est couramment appelé un modèle de prédiction. La Figure 46 synthétise notre démarche décrite pour l'établissement d'un modèle de durée de vie.



Figure 46 : Schématisation de la perte de performance en fonction de la sévérité du conditionnement.  $D_{adm}$  est donnée par les normes et liée à l'effet de la sollicitation.

En vieillissement hygrothermique constant, les variables explicatives des modèles de prédiction des performances sont les sollicitations environnementales (T, HR), le temps (t) et éventuellement leur interaction. Si ces paramètres d'entrées sont clairement explicites dans les équations du modèle avec une écriture mathématique qui permet d'identifier et de déterminer expérimentalement des coefficients avant un sens physique (énergie d'activation, taux de réactions, coefficient de diffusion etc...), on parle de modèles physiques. Par exemple, Abanilla et al. [Abanilla et al., 2006] ont déterminé pour différents cas de vieillissement, les coefficients de diffusion et d'énergie d'activation au sens d'Arrhenius à partir d'étude de suivi d'absorption pour prouver que l'absorption qui est connue pour gouverner les phénomènes de dégradation de composites est elle-même gouvernée par un processus arrhénien. Ce qui a permis l'écriture d'un modèle basé sur le principe d'Arrhénius proposé par Karbhari [Karbhari et Abanilla, 2007]. Dans la théorie, ces modèles permettent de se limiter à 2 échéances au minimum (la condition initiale et une échéance plus tardive). En pratique, ces modèles tels qu'ils sont ne sont pas strictement applicables pour le calcul des résistances dans le cas du vieillissement de composites. La principale raison se trouve dans « la fragilité » de leur hypothèse fondamentale. En effet, ce sont des modèles qui supposent un facteur d'accélération seulement dépendant des conditions or il arrive très souvent que le facteur d'accélération soit aussi dépendant du temps. S'il est dépendant du temps, les modèles physiques ne corrèlent plus avec les données expérimentales. On utilise alors des modèles inspirés des lois physiques prenant en compte le temps.

Dans ce paragraphe, nous tenterons de décrire les modèles les plus courants inspirés par les lois physiques dans les cas de vieillissement de composites. Puis nous évoquerons les modèles mathématiques envisageables sans fondement physique.

#### 5.10. Modèle d'Arrhenius

C'est un modèle qui est utilisé lorsque le mécanisme d'endommagement est sensible à la température. Il modélise la durée de vie  $\tau$  du système comme fonction de la température *T*.

$$\tau = A. e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \tag{24}$$

Avec :

- *A* et *B* constantes positives. La loi physique identifie *B* comme le rapport  $-\frac{E_a}{R}$  dans le cas de l'absorption.

- *T* température absolue

Le facteur d'accélération (FA) d'Arrhenius entre la durée de vie  $\tau_1$  pour une température  $T_1$  et la durée de vie  $\tau_2$  pour une température  $T_2$  est :

$$FA = \frac{\tau_1}{\tau_2} = e^{B(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$
(25)

Il faut retenir que le modèle permet d'élucider les effets du premier ordre causés par la température si et seulement si la cinétique globale de dégradation est gouvernée par un processus élémentaire arrhénien :

$$k = A. \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$
(26)

Où k est le taux de détérioration,  $E_a$  est l'énergie d'activation (souvent appelé quasi-activation) associée à l'ensemble des mécanismes, R est la constante de gaz universelle, A une constante, et T est la température en Kelvin.

Ce modèle est utilisé, par exemple, en première approximation dans le cas de vieillissement hygrothermique gouverné par la diffusion.

Pour prédire la durée de vie (ou performance) à une température donnée, on peut graphiquement en passant par le logarithme de la durée de vie (ou performance) pour une température sévérisée effectuer une extrapolation.

$$\ln(\tau) = \frac{1}{T} \tag{27}$$

Il suffit alors de reporter sur un graphe les couples  $(T_i; \tau_i)$  et d'extrapoler à la température voulue.

L'utilisation de ce modèle dans le cas où on n'a accès qu'aux performances suggère d'inclure dans le modèle la notion de temps, c'est pour cela que la plupart des modèles arrhéniens combinent des termes prenant en compte le temps par exemple de type R(t) = FA.ln(t)+B avec *B* une constante.

La principale limitation de ce modèle est qu'il est incapable de suivre l'évolution des mécanismes qui varient dans le temps, par exemple un changement de l'énergie d'activation dû à un changement de phase de la matrice, ce qui est un inconvénient lorsqu'il s'agit d'extrapoler les données à court terme pour des prédictions à long terme. *FA* est lui-même fonction du temps. Dans le cas des composites, ces mécanismes sont par exemple l'endommagement interfacial qui est « time-dependent » **[Karbhari et Abanilla, 2007]**.

#### Modèles s'assimilant au modèle arrhénien :

#### Modèle de Berthelot :

$$t = A.exp(C.T) \tag{28}$$

avec t la durée de vie, A et C des constantes et T la température en  $^{\circ}C$ .

Cette expression est surtout utilisée pour décrire l'évolution sous l'effet de la température de phases condensées. Bien que chronologiquement antérieure à la loi d'*Arrhenius*, elle peut être considérée comme une forme simplifiée de la loi d'*Arrhenius* dans un domaine limité de température où l'on observe une linéarité approximative entre T et 1/T.

### Modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF) :

$$t = A. \exp\left(\frac{-a}{(T+b)}\right)$$
(29)

avec t la durée de vie, T la température et (A, a, b) paramètres du modèle.

Ce modèle est applicable seulement au vieillissement par mécanismes viscoélastiques (fluage et relaxation) dans lesquels la contrainte thermique intervient en association avec une contrainte mécanique liée à la mise en œuvre ou à l'utilisation (par exemple, joint élastomère exploité en compression)

Le raisonnement qui peut conduire à rejeter le modèle arrhenien reste valable pour toute loi de superposition temps-température, par exemple la loi WLF.

# 5.11. Modèle non-linéaire du chemin de dégradation basé sur le taux de réaction ([Escobar et Meeker, 2006])

Certains processus de dégradation chimique simples (cinétique de premier ordre) peuvent être décrits par le modèle suivant :

$$D(t,T) = D_{\infty} \times \{1 - \exp(-R_{\mu} \times FA(T) \times t)\}$$
(30)

où  $R_u$  est le taux de réaction à la température d'utilisation.

 $R_u \times FA(T)$  est le taux de réaction à une température donnée *T* et pour  $T > \underline{T}_u$ , FA(T) > 1. FA = FA (Arrhénius).

Notons à partir de l'équation que si  $D_{\infty}$  (la dégradation max estimée au palier des dégradations) > 0, D(t) augmente avec t et la défaillance survient lorsque  $D(t) > D_f$  (avec  $D_f$  une valeur limite). En résolvant l'équation  $D(t, T) = D_f$ , on peut écrire :

$$FA(T) \times t = t_u = -\left(\frac{1}{R_u}\right) \times \log\left(1 - \frac{D_f}{D_{\infty}}\right)$$
 (31)

 $t_u$  étant le temps de défaillance en condition usuelle.

## Exemple d'un modèle de chemin de dégradation mécanique fondée sur la loi d'Arrhénius : Modèle de Phani et Bose [Phani et Bose, 1987]

La force (ou tout autre caractéristique) après exposition pendant une période de temps t est donnée par :

$$\sigma(t,T) = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \cdot \left(\frac{-t}{\tau_0} \cdot exp\left(\frac{-E_d}{R.T}\right)\right) + \sigma_\infty$$
(32)

Où  $\sigma_0$  est la force initiale (ou une autre caractéristique du matériau),  $\sigma_{\infty}$  est la force asymptotique après exposition à long terme et  $\tau_0$  est une constante déterminée à partir de:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \exp\left[-\frac{E_d}{R.T}\right] \tag{33}$$

Dans lequel  $\tau$  est le temps caractéristique, qui dépend de la température.

On remarquera que  $\tau$  est l'inverse de la diffusion et par conséquent ce modèle s'appuie sur la cinétique de sorption. L'avantage par rapport aux autres modèles est qu'il prend en compte directement l'évolution de l'agressivité dans le temps. Cependant, il est très dépendant des résultats à long terme. En effet, pour une bonne estimation du modèle, la connaissance de  $\sigma_{\infty}$  exige que les résultats d'essais soient non censurés au risque d'être une valeur choisie subjectivement.

D'après Karbhari et Abanilla [Karbhari et Abanilla, 2007], dans leur étude de vieillissement sur composite carbone/époxy en immersion, l'approche d'Arrhenius pour la prédiction de la réponse s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux que l'approche de Phani et Bose, bien que les deux, dans leur forme actuelle, ne permettent pas de saisir correctement les effets des mécanismes antagonistes que sont la post-réticulation et la détérioration due à l'humidité. L'étude avait porté plus précisément sur la tenue à la traction simple, la flexion simple, le cisaillement intralaminaire et interlaminaire des composites soumis à différentes températures de vieillissement en immersion. Les auteurs soulignent que les modèles prédictifs sont encore moins précis pour l'estimation du cisaillement interlaminaire (obtenu par Short-Beam-Shear test). Cela serait dû à la complexité des mécanismes de dégradations inhérents à ce type de tests.

## 5.12. Modèle physique de réactions chimiques cumulables [Escobar et Meeker, 2006]

Considérons un modèle de chemin de dégradation chimique ayant, cette fois-ci, deux réactions distinctes contribuant à la défaillance et décrit par :

$$D(t;T) = D_{1\infty} \times \{1 - \exp(-R_{1u} \times FA_1(T) \times t\} + D_{2\infty} \times \{1 - \exp(-R_{2u} \times FA_2(T) \times t\}$$
(34)

Ici  $R_{1u}$  et  $R_{2u}$  sont les taux de réaction des deux réactions en parallèles contribuant à la défaillance. Supposons que la relation d'Arrhenius puisse être utilisée pour décrire la dépendance de la température pour ces taux, fournissant les fonctions d'accélération arrhéniennes  $FA_1(T)$  et  $FA_2(T)$ . Si les termes sont arrhéniens, le modèle lui, n'est pas arrhénien car le facteur d'accélération équivalent ne dépend pas uniquement de la température.

Pour obtenir des modèles d'extrapolation utiles pour les processus de dégradation ayant plus d'une étape, chacun avec son propre taux de réaction, il est en général nécessaire d'avoir des modèles adéquats pour les étapes individuelles importantes. Par exemple, lorsque les processus individuels peuvent être observés, il est important d'estimer l'effet de la température (ou d'autres variables accélératrices) sur chacun des taux de réactions.

La diversité des modèles (existants ou à développer) relatifs aux variables climatiques est telle qu'il n'est pas réaliste de prétendre à l'exhaustivité.

#### 5.13. Modèle d'Eyring [Escobar et Meeker, 2006]

Le modèle d'Arrhénius a été découvert à la suite d'observations empiriques, le modèle d'Eyring, lui, donne l'explication physique de l'action de la température sur la cinétique de dégradation. Sa formule est proche de celle d'Arrhenius :

$$\mathbf{k} = A_0(T). \,\mathbf{A}. \exp\left[-\frac{E_a}{R.T}\right] \tag{35}$$

où  $A_0(T)$  est fonction de la température dépendant de la dynamique de la réaction gouvernante.

Dans la littérature, on prend souvent  $A_0(T) = T^m$  avec une valeur fixe de  $m = \{0; 0, 5; 1\}$ .

Le facteur d'accélération correspond à :

$$FA = \left(\frac{T}{T_u}\right)^m \times FA(arrhenius) \tag{36}$$

 $T_u$  étant la température d'utilisation.

Lors de l'ajustement de modèles à un faible nombre de données, l'estimation de  $E_a$  dépend fortement de la valeur supposée pour m (par exemple, 0 ou 1). Cette dépendance compense l'effet que produit le changement de la valeur de m. Mais avec de grandes quantités de données, il est possible de trouver séparément m et  $E_a$  par une régression sur les données. Toutefois, si mpeut être déterminé avec précision sur la base de considérations physiques, la relation d'Eyring pourrait conduire à de meilleures extrapolations à faible contrainte. Aussi, des preuves numériques montrent que le facteur d'accélération obtenu à partir du modèle d'Eyring en supposant m connu, et en estimant  $E_a$  à partir des données, est monotone décroissant en fonction de m. Ensuite, le modèle d'Eyring donne des facteurs d'accélération plus petits et une extrapolation plus faible à température d'utilisation lorsque m>0. Lorsque m<0, Arrhenius donne un facteur d'accélération plus petit et une extrapolation conservative aux températures d'utilisation.

### 5.14. Modèle d'Eyring généralisé [Escobar et Meeker, 2006]

La relation généralisée d'Eyring étend la relation d'Eyring à plusieurs types de variables accélératrices supplémentaires en plus de la température telles que l'humidité ou la tension. Pour une variable accélératrice non thermique supplémentaire, par exemple l'humidité relative HR, le modèle, en termes de taux de réaction, peut s'écrire :

$$R(T, HR) = \gamma_0 \times T^m \times exp\left(\frac{-\gamma_1}{k \times T}\right) \times exp\left(\gamma_2 H + \frac{\gamma_3 HR}{k \times T}\right)$$
(37)

Où *H* est une fonction du paramètre non thermique. Les paramètres  $\gamma_1 = Ea$  et  $\gamma_0$  et  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  sont des caractéristiques du processus physico-chimique.

Le facteur d'accélération est :

$$FA(T,H) = \frac{R(T,HR)}{R(T_u,H_u)}$$
(38)

Ils existent des cas particuliers du modèle d'Eyring généralisé plus ou moins empiriques :

#### > Modèle de Peck :

$$FA = exp\left[\frac{Ea}{kb}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \cdot \left[\frac{HR_2}{HR_1}\right]^n$$
(39)

#### > Modèle de Guan :

$$FA = exp\left[\frac{Ea}{kb}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \cdot B\left(\frac{1}{HR_1} - \frac{1}{HR_2}\right)$$
(40)

Modèle de Lawson :

$$FA = exp\left[\frac{Ea}{kb}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \cdot B[HR_2 - HR_1]^n \tag{41}$$

Dans toutes ces relations interviennent :

 $T_1$  et  $HR_1$ : respectivement la température (K) et l'humidité relative (%) de l'état 1,  $T_2$  et  $HR_2$ : respectivement la température (K) et l'humidité relative (%) de l'état 2, n et B : les paramètres de la teneur en vapeur d'eau.

### 5.15. Modèles mathématiques statistiques

Il s'agit de tout modèle qui ne se base pas sur des théories physiques (modèle réactionnel ou processus arrhénien etc...) et dont les hypothèses de développement sont seulement conditionnées par la régression des résultats expérimentaux et certaines considérations mathématiques. Ces modèles sont pour des raisons pratiques à la fois des modèles d'aggravation et d'accélération F(t, T, HR) Pour n'en citer que quelques-uns :

• Le modèle linéaire ou log-linéaire de la forme,

$$\sigma = a.X + b \tag{42}$$

avec X étant généralement fonction du temps  $t \, . \, \langle a \rangle$  dépend implicitement ou explicitement de T et HR et représente l'aggravation.

Ce sont des modèles qui supposent une bonne corrélation linéaire entre X et  $\sigma$ . Plus il existe des données non dispersées de  $\sigma$  qui corrèlent bien avec X, plus le modèle est sûr.

Cette condition de nombre élevé de données est valable pour tous les modèles non physiques.

• En effet, la construction d'**un modèle polynomial**, par exemple un modèle quadratique du second ordre ne peut être validé que si le nombre d'essais est assez élevé. Pour cela, il faut établir au préalable un plan d'expérience basé sur un nombre optimal d'essai (suffisamment élevée pour apporter une « forte » puissance au modèle). Ce modèle peut être de la forme suivante en prenant en compte l'interaction entre température et humidité à travers le terme (*T.HR*).

$$\sigma(HR,T) = a.T^{2} + b.HR^{2} + c.T.HR + d.T + e.HR$$
(43)

• Le modèle de Weibull : il arrive que l'évolution dans le temps d'une grandeur suive des lois statistiques connues. La plus utilisée en fiabilité est la loi de Weibull. C'est une loi statistique sous forme de puissance avec 3 paramètres (ou 2) qui permettent d'obtenir les diverses situations : décroissante, constante et croissante.

Fonction de fiabilité : 
$$\mathbf{R}(t) = exp\left[-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^{\beta}\right]$$
 (44)

Fonction de défaillance : 
$$F(t) = 1 - exp\left[-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^{\beta}\right]$$
 (45)

Densité de probabilité : 
$$f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left[ \left( \frac{t-\gamma}{\eta} \right)^{\beta-1} \right] exp \left[ - \left( \frac{t-\gamma}{\eta} \right)^{\beta} \right]$$
 (46)

Taux de défaillance : 
$$\lambda(t) = \frac{\beta}{\eta} \left[ \left( \frac{t-\gamma}{\eta} \right)^{\beta-1} \right]$$
 (47)

 $\gamma$  est le paramètre de repérage qui fixe l'instant à partir duquel on étudie la fiabilité.

Si  $\gamma = 0$ : on étudie la fiabilité dès le début du vieillissement. C'est le cas de la loi à 2 paramètres. Si  $\gamma > 0$ : on étudie la fiabilité à un certain temps de vieillissement.

Les lois exponentielles et géométriques sont des cas particuliers de la loi de Weibull.

L'avantage des lois statistiques par rapport aux modèles mathématiques simples est qu'elles ont des propriétés particulières qui permettent d'aborder plus facilement les problèmes stochastiques.

Les hypothèses de bases utilisées pour la construction des modèles physiques de prédictions via des essais accélérés sont de base semi-déterministes. Des régressions sont effectuées sur

l'ensemble des données obtenues expérimentalement. Par exemple, une régression au sens des moindres carrés permet de prendre en compte l'ensemble des données et donc d'exploiter plus d'informations.

### En résumé :

- Les modèles/lois physiques sont :
  - Déterministes c'est-à-dire qu'une connaissance des moyennes des données est suffisante pour les établir,
  - Semi-déterministes lorsque l'ensemble des données participent à la construction du modèle.
  - Probabilisable au sens bayésien (avec connaissance de la loi de distribution des données).
- Les modèles inspirés de lois physiques sont semi-empiriques et sont des surfaces de réponses. Ce sont des lois d'aggravation parce qu'ils permettent de trouver des réponses à des conditions sévérisées connaissant d'autres types de conditions. Ce sont aussi des cas particuliers de la grande famille des modèles standards de vie accélérée (SVA) parce qu'ils permettent de connaitre en fonction des résultats d'essais accélérés, les performances à long terme en condition nominale et par conséquent les durées de vie (ou temps de défaillance) [Escobar et Meeker, 2006].
- Malheureusement, les fonctions mathématiques qui relient dégradation, accélération et durée sont souvent d'application limitée. En effet, les mécanismes de dégradation sont sensibles à de très faibles variations des paramètres de contrôle et l'action synergétique des facteurs de dégradation n'est pas connue avec suffisamment de précision et de certitude.
- Une alternative à l'emploi des modèles semi-empiriques sont les modèles empiriques. C'est la famille des modèles mathématiques sans fondement physique. Cette dernière famille est à employer avec précaution et seulement dans les cas où un plan d'expérience optimal est défini au préalable pour l'établissement d'une base de données suffisamment fiable d'un point de vue statistique.

Les approches pour aborder les problèmes de fiabilité sont nombreuses. Ce paragraphe a consisté à décrire les modèles physiques qui pourraient servir à la modélisation des données sous réserves de respecter certaines conditions d'applications. Les modèles non physiques sont le domaine de la régression statistique formelle et offrent un large éventail à la modélisation. Toutefois, il faut veiller à avoir un nombre suffisant de données et un plan d'expérience bien défini pour justifier les extrapolations.

## 6. Introduction à la fiabilité

Dans le passé, les règles de conception étaient basées sur les contraintes admissibles, tandis que les règles actuelles vérifient les États limites.

Cette méthode permet de distinguer différents niveaux de fiabilité à l'aide de facteurs de charge (S) et de matériau (R). Ces facteurs tiennent compte de la nature stochastique des deux actions de charge et de la résistance d'une structure. Dans le cas des composites, les effets de durabilité doivent également être pris en considération. Pour calibrer les facteurs de sécurité partiels, le retour d'expérience et les techniques probabilistes sont les plus utilisés. Étant donné que l'expérience avec les règles de conception pour les assemblages collés adhésifs structurels est limitée, l'utilisation de techniques probabilistes semble être une occasion prometteuse de

rédiger des règles de conception. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir une description correcte de la nature des composites. Une attention particulière doit être accordée à la répartition statistique de la résistance et aux effets de la durabilité.

## <u>Exemple introductif : Principe de probabilisation d'un modèle expliqué dans [Escobar et Meeker, 2006] :</u>

Les modèles énoncés plus tôt ont pour finalité de fournir des valeurs prédictives de la durée de vie (performance). Toutefois, ces valeurs sont déterministes même si le modèle est conçu à partir de l'ensemble des données. Afin de récupérer toute l'information stochastique de la résistance et l'effet de la durabilité afin d'écrire un modèle de fiabilité probabilisé, on peut procéder de la façon suivante :

Si  $t_{lim}$  = durée de vie seuil, et si  $t_u$  la durée de vie en condition nominale suit une distribution de type log-position-échelle (par exemple loi normale) représentée par une fonction  $\Phi$ , avec les paramètres  $\mu_u$  la moyenne en condition usuelle et  $\sigma$  l'écart-type, en termes de probabilité, on peut écrire ceci :

$$\Pr[t_u \le t_{lim}; T_u] = \Phi\left[\frac{\log(t_{lim}) - \mu_u}{\sigma}\right]$$
(48)

Avec  $T_u$  la température à la condition nominale.

Donc, par exemple, si on fixe une probabilité de défaillance p, alors il est possible de connaitre  $t_{lim}$  de  $T_u$  qui correspondra au temps limite pour une utilisation en condition usuelle. A l'inverse, si on a une valeur limite  $t_{lim}$ , on peut estimer la probabilité de défaillance p. Les temps décrits dans l'équation peuvent aussi être des performances.

Il est important de souligner que cette probabilisation, suppose que l'écart-type ne dépend pas du vieillissement et surtout que le facteur d'accélération ne dépend pas du temps. Il est applicable pour tout modèle physique décrit dans le paragraphe précédent. Dans le cas où les facteurs d'accélérations dépendent du temps, il existe des méthodes appelées « analyse fiabiliste par des approches temps-dépendant ».

Nous nous limiterons dans cette revue, à la probabilisation par approche temps-indépendante. Revenons tout d'abord sur le principe général de la fiabilité par états limites :

Pour vérifier un composant structurel comme un composite collé, le concepteur doit faire face à la fonction dite de l'état limite :

$$Z = S - R \tag{49}$$

Avec *S* l'effet d'action et *R* la résistance.

La probabilité d'atteindre un état limite est formulée comme suit (Figure 47) :

$$P(R < S) = \Phi(-\beta) \tag{50}$$

Avec P(R < S) est la probabilité que la résistance soit inférieure à l'effet de l'action (charge),  $\Phi$  la fonction de distribution de la distribution normale normalisée et  $\beta$  l'indice de fiabilité.

L'indice de fiabilité est une valeur formalisée du niveau de fiabilité. Pour l'état limite ultime, une cible de  $\beta = 3.8$  est définie par **[Eurocode, 1994]** ce qui correspond à une défaillance de la durée de vie avec une probabilité de 0,0001.

Les techniques probabilistes bien connues sont la simulation Monte-Carlo et la méthode de fiabilité de premier ordre (FORM). Pour des raisons de conception pratique, l'approche de facteur de sécurité partielle est la plus commode **[VanStraalen et al., 1998]**.

La méthode des coefficients partiels (**Figure** 47) prend en compte la nature stochastique des effets de sollicitation et de résistance sous forme de facteurs d'ajustement. Il s'agit, en effet, de facteurs de sécurité établis sur la base de la dispersion des mesures de sollicitation et de résistance et non arbitrairement fixés. La sureté d'une structure (ou matériau) est établie en comparant les valeurs caractéristiques de l'effet de la sollicitation  $F_k$  et de la résistance  $R_k$  par les relations :

$$\boldsymbol{\alpha}_{\boldsymbol{R}}.\,\boldsymbol{\alpha}_{\boldsymbol{F}}.\,\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{k}} \leq \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{k}} \tag{51}$$



Figure 47 : Représentation graphique de la fiabilité : méthodes des coefficients partiels

La méthodologie décrite ici est la base de plusieurs méthodes de fiabilité structurelle telles que décrites, par exemple dans **[Eurocode, 1994]**, **[ISO, 1996]**, **[Ditlevsen et Madsen, 1996]**.

Des standards fournissent  $F_k$  et  $\alpha_F$  (facteur partiel pour la nature stochastique de la sollicitation),  $R_k$  correspond à la valeur nominale du fournisseur ou peut être déduite d'un modèle de prédiction et  $\alpha_R$  (facteur partiel relatif à la résistance), obtenu par étalonnage, représente le rapport entre  $R_k$  et  $R_d$  la résistance correspondant à la probabilité la plus défavorable de rupture. Pour tenir compte de l'effet de la durabilité, on insère dans la relation liant  $R_k$  et  $R_d$  un second facteur partiel  $C_s$  déterminé à partir des modèles de durée de vie.

L'application de cette approche aux joints collés a été effectuée dans les travaux de I.J. Van Straalen [**Straalen Van et al., 1998**]. Dans l'objectif de déterminer **le facteur partiel**, une méthode probabiliste (méthode de Monte-Carlo) compare les valeurs de résistance mesurées d'assemblages à simple recouvrement acier/époxy avec les valeurs correspondantes fournies par le modèle prédictif. On trouve alors, après dépouillement statistique de tous les essais *i* :

$$R_{d,i} = 0,64. R_{predict,i} \tag{53}$$

Et d'après l'équation 52 reliant  $R_k$  et  $R_d$ , la valeur étalonnée du facteur partiel vaut 1,6.

Ensuite, en introduisant un facteur de correction dans l'équation liant  $F_k$  et  $R_k$ , il est alors possible de prendre en compte les effets du vieillissement des joints collés sur la fiabilité des critères de limite d'emploi supportée par les mêmes analyses probabilistes. Le facteur de correction doit être déterminé par étalonnage. Sans recourir à des analyses probabilistes, en première approximation, c'est le rapport entre la valeur de résistance après vieillissement à la fin de la durée de vie envisagée et la valeur de résistance initiale. A partir d'un traitement probabiliste (moindres carrés) de données de résistance d'assemblages à simple recouvrement acier revêtu polyester/adhésif polyuréthane, mesurées après des vieillissements accélérés d'une année, I.J. Van Straalen, a obtenu des courbes de régression qui lui ont permis d'étalonner ce facteur de conversion (**Figure 48**).

Les résultats obtenus (**Figure 48**) font apparaître que la diminution de résistance des joints exposés à l'extérieur est située dans la zone de sûreté par rapport à la courbe de prédiction à 10°C. Avec une résistance initiale de 5 472 N, la valeur de résistance prédite après de longues périodes de vieillissement étant égale à 3 758 N, l'assemblage est censé perdre au maximum 31% de sa résistance sous l'effet du vieillissement (d'où le facteur de conversion  $C_s = 0,69$ ).



Figure 48 : Traitement statistique semi empirique de la durabilité à long terme [Van Straalen et al., 1998] et repris dans la synthèse proposée par [Petit et al., 2006]

En particulier, il a été nécessaire de définir une relation décrivant correctement le processus de dégradation. Une relation semi-empirique d'évolution de la résistance des joints, basée sur la diffusion d'eau et activée thermiquement par une loi de type Arrhénius a été proposée :

$$R(t,T) = (R_0 - R_{inf}) \cdot e^{C \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \cdot t} + R_{inf}$$
<sup>(54)</sup>

 $R_0$  et  $R_{inf}$  représentent respectivement la résistance initiale avant vieillissement et la résistance résiduelle aux temps longs. Les valeurs des constantes A, B et C sont obtenues à partir des résultats expérimentaux de vieillissement des joints sur une période d'un an et traités par la méthode des moindres carrés.

Prenant en compte le vieillissement, l'équation 53 devient :

$$R_{d,i} = 0,44. R_{predict,i} \tag{55}$$

L'étude bibliographique a permis de situer le contexte de l'étude et de valider le choix des composites PTRF comme moyen de renforcement des structures. Puis, les paramètres influant sur les performances mécaniques et physico-chimiques de ce système ont été décrits. Ce sont la technique de mise en œuvre, les propriétés des fibres, des matrices et d'interface fibre/matrice, la porosité et les conditions environnementales pendant le durcissement des composites. Afin de simuler le vieillissement naturel, la méthode de vieillissement accéléré hygrothermique a pu être sélectionné au regard de son impact plus néfaste sur ces types de composites. Sur cette base, nous avons synthétisé les travaux de durabilité et dressé les indicateurs qui ont été systématiquement étudiés. Ce sont les paramètres liés à la cinétique de sorption et de désorption, la température de transition vitreuse, la mutation des chaines polymères lors de dégradation thermo-oxydative, les indicateurs mécaniques pertinents dans l'établissement de normes tels que les caractéristiques du composite en traction simple, au cisaillement interlaminaire, et les caractéristiques du système renforcés vis-à-vis de l'arrachement et du cisaillement des joints collés. Cette étude bibliographique a aussi permis de sélectionner les modèles aptes à prédire la durée de vie de ces matériaux. Les modèles présentés sont divers avec chacun des avantages et des limites d'utilisation. Nous sélectionnerons à priori les modèles inspirés de lois physiques pour prédire la performance. Dans notre cas d'étude (vieillissement hygrothermique), les modèles physiques les plus adéquats sont : le modèle d'Arrhenius et le modèle d'Eyring généralisé comme par exemple celui de Peck.

## **CHAPITRE 2**

## **Methodologie-Methodes-Materiels-Techniques d'Analyse**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de cette étude ainsi que les techniques d'analyses employées pour les caractériser.

Tout ceci relève d'une approche à la fois multi-échelle et multi-physique dont l'intérêt se doit d'être explicité dans un premier temps.

Ensuite, nous présenterons les différents matériaux de l'étude, en détaillant les propriétés des différents constituants du système composite et composite/béton, puis nous décrirons le plan d'expérience, et enfin nous passerons en revue les méthodes expérimentales retenues.

La première partie des analyses concernent les investigations de la physico-chimie du matériau. Il s'agit du suivi d'absorption et de la mesure de désorption d'eau afin d'en déduire les cinétiques et estimer l'hydrophilie des composites, de la température de transition vitreuse Tg pour repérer des manifestations de post-réticulation, plastification et/ou dégradation thermique, de l'analyse en spectrométrie infrarouge pour compléter les mesures de Tg, et des observations au tomographe pour observer d'éventuelles dégradations sur le plan macroscopique.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au suivi des indicateurs mécaniques, qui pour rappel, concerne les propriétés du composite, de la matrice, de l'interface résine/tissu et composite/béton. Il a été retenu les indicateurs mécaniques de performance suivants : la traction simple sur composite et résine, le cisaillement interlaminaire pour l'interface résine/composite, le test d'arrachement par traction directe (pull-off) et le test de double-recouvrement pour évaluer l'adhérence avec le béton. L'interprétation au sens statistique des résultats ainsi que la préparation des données aux modèles de prédiction nécessite d'expliciter, enfin, dans ce chapitre la démarche et les méthodes statistiques choisies.

## 1. Intérêts d'une approche multi-échelle et multi-physique

Les études portant sur le vieillissement des composites à matrice organique (CMO) sont nombreuses mais se heurtent toutefois à de nombreuses problématiques qui sont liées à la complexité et à l'hétérogénéité du matériau (propriétés différentes des composants, disposition, structure, interphases ou interfaces) à la diversité des facteurs de vieillissement environnementaux (température, humidité, pression, lumière etc...), à l'hétérogénéité de la dégradation (gradients de propriétés, phénomènes locaux, réversibilité-irréversibilité des mécanismes) et à la représentativité des vieillissements naturels (reproduction de l'environnement hostile, accélération des mécanismes, ...). Pour apporter une solution pratique à ces diverses confrontations, il a été démontré l'intérêt d'une approche fiabiliste via des modèles de prédiction probabilisés. Néanmoins, cette démarche, pour être scientifiquement rigoureuse doit s'appuyer sur la compréhension des mécanismes de vieillissement, lesquels passent par une analyse multi-échelle et multi-physique.

## 1.1. Approche multi-échelle

Les polymères renforcés de fibres sont des matériaux constitués par une matrice organique renfermant des fibres longues souvent réparties de façon optimale pour assurer la plus grande résistance dans la direction des plus grandes contraintes. D'après Chatain [Chatain, 2001], on peut alors supposer que l'analyse de leur comportement et la prévision de leurs propriétés vont faire intervenir les caractéristiques de la matrice, celles des fibres, des problèmes d'interface et des conditions de fabrication. En effet, les propriétés mécaniques des composites sont très

dépendantes des fibres employées : nature, répartition, taux, longueurs, diamètres, ensimages... Toutefois, les propriétés mécaniques, chimiques, photochimiques, thermiques sont largement affectées par celles de la matrice. En particulier concernant le vieillissement, il a été constaté que :

- les fibres (à l'exception des fibres naturelles et des fibres de verres) sont généralement peu concernées par les mécanismes de vieillissement ; les fibres de carbone, utilisées dans l'aéronautique, sont sensibles à l'oxydation, pour des températures supérieures à environ 300°C ;

- les matrices (thermodurcissables et thermoplastiques) et les joints de colle sont généralement le siège de l'attaque du milieu environnant et peuvent subir des phénomènes de dégradation assez conséquents, même aux basses températures. Les interfaces fibre/matrice, renfort/substrat et les éventuelles zones interphases (à proximité des fibres et du substrat) sont également sensibles aux agressions extérieures et peuvent constituer les sites d'amorçage des premiers endommagements (décohésions à l'interface fibre/matrice, microfissures, décollement prématuré du joint de colle...).

Une bonne connaissance des **polymères thermodurcissables renforcés de fibres (PTRF)** doit donc être fondée tout d'abord sur celle des renforts et des matrices, mais aussi sur leur interface. Dans le cas des PTRF collés aux ouvrages, les propriétés du substrat et de l'interface substrat/composite sont également à prendre en compte. C'est pourquoi il devient intéressant d'introduire la notion de structures multi-niveaux. En prenant l'exemple du stratifié composite à matrice thermodurcissable collé comme renfort, on distingue différentes échelles après synthèse des travaux suivants : [Roudier, 2012], [Chateau et al., 2009] :

- L'échelle « 1 » de la structure collée : le comportement est lié aux propriétés de la structure, du composite et de l'interface structure/composite à l'échelle réelle. Dans la pratique, il est difficile de mener des études à cette échelle tant elles sont coûteuses, la structure pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de mètres.
- L'échelle de la structure collée représentative : il s'agit d'une représentation à échelle réduite de la structure réelle à des fins expérimentales moins coûteuses. Le comportement est lié aux propriétés du stratifié, de l'interface composite/structure mais aussi à la structure elle-même à un niveau plus ou moins local. L'assemblage collé peut atteindre quelques dizaines de cm sans toutefois dépasser la structure réelle.
- L'échelle du stratifié : le comportement est lié à l'empilement ainsi que l'épaisseur et l'orientation de chaque pli, l'épaisseur complète réelle d'un stratifié étant en général supérieure au millimètre.
- L'échelle du pli : le comportement est inhérent au couple fibre/matrice. Généralement chaque pli possède une direction de résistance privilégiée, l'épaisseur d'un pli pouvant atteindre quelques centaines de micromètres.
- L'échelle de la fibre : Le comportement est alors lié principalement aux caractéristiques de la fibre, le diamètre d'une fibre allant de 3 à 30 micromètres.
- L'échelle morphologique (ou supramoléculaire) : qui est l'échelle des observations à l'interface fibre/matrice avec distinction de l'interphase. C'est aussi l'échelle où on observe l'arrangement spatial des chaînes telles que les fluctuations spatiales.
- L'échelle macromoléculaire : qui concerne la taille des mailles de réseau pour les polymères tridimensionnels.
- L'échelle moléculaire : qui concerne le motif monomère ou un groupement d'atomes de taille inférieure au sein de la matrice, de la fibrille ou de la zone interfaciale. On parle d'unité structurale de taille subnanométrique.

Outre ces différentes échelles, on parle souvent de **l'échelle du Volume Elémentaire Représentatif (VER)** nécessaire aux approches de la micromécanique. Le VER doit satisfaire deux conditions :

- Être plus grand que la taille caractéristique des constituants afin que leur nombre soit suffisant pour permettre une représentation statistique correcte du matériau étudié.

- Être plus petit que la taille caractéristique de la structure mécanique à homogénéiser (éprouvette composite, ou système renforcé) pour pouvoir éventuellement être remplacé par un matériau homogène équivalent lors d'un calcul de structure.

### 1.2. Approche multi-physique

En fonction de l'étude que l'on souhaite mener sur les composites (performances mécaniques, optiques, électriques, acoustiques etc...) les indicateurs de performances diffèrent. Par exemple, pour une étude de vieillissement sur les performances mécaniques, certains critères de performance deviendront plus pertinents que d'autres. Il s'agira des indicateurs de durabilité ayant une influence sur la tenue mécanique. La connaissance et la prédiction de ces indicateurs imposent de connaitre les mécanismes de dégradation inhérents au vieillissement aux différentes échelles [Mortaigne, 2014]. Ces mécanismes de dégradations relèvent de deux types de vieillissement : le vieillissement physique qui n'altère pas la structure chimique du composite et le vieillissement chimique où il y a modification de la structure chimique. Cela passe nécessairement par une analyse multi-physique (Tableau 9) pour les principaux types de processus de vieillissement et couplage.

Processus de vieillissement	Pas d'interaction avec l'environnement	Interaction avec l'environnement	Couplages physico- chimiques	Couplages mécanique + physico-chimie
Vieillissement physique	Relaxation structurale Migration d'adjuvants	Absorption de solvants	Extraction d'adjuvant en milieu liquide	"Stress-cracking" en milieu solvant Chocs hygrothermiques
Vieillissement chimique	Vieillissement thermique anaérobie	Thermo-oxydation Vieillissement photochimique Vieillissement radiochimique Vieillissement en milieu réactif Vieillissement biochimique	Vieillissement chimique avec perte de stabilisants Vieillissement chimique+ plastification	Couplage fissuration oxydation Vieillissement sous contrainte Couplage fissuration vieillissement chimique
Vieillissement mécanique	Fluage/relaxation Fatigue Usure			

## Tableau 9: Principaux types de processus de vieillissement et couplage [Fayolle et al.,2005]

Pour cela, il est incontournable de mettre en synergie plusieurs disciplines scientifiques. La **Figure** 49 illustre l'approche multi-échelle et multi-physique prise en compte dans les études de durabilité des composites collés.



Figure 49 : Représentation schématique du « multi-échelle » pour les études de durabilité des stratifiés collés (inspiré des travaux suivants : [Luo, Y. et al., 2013] ; [Roudier, 2012] ; [Bonnafous, 2010] ; [Chaussadent, 2006]).

### 2. Méthodes de vieillissement et programme expérimental

Afin de répondre aux problématiques de durabilité des PTRF, le projet ANR Micro prévoit la caractérisation des systèmes composites à travers des essais de vieillissement accéléré (VA) d'une part et en milieu naturel (VN) d'autre part.

Pour rappel, l'étude s'insère dans la tâche 2 du projet ANR Micro comprenant 2 ans de vieillissement accéléré hygrothermique et 5 ans de vieillissement naturel. Le plan d'expérience du vieillissement accéléré du projet est basé sur un nombre bien défini de croisement entre température et humidité. En effet, ce plan a été choisi suivant une matrice fractionnaire de Hoke 2x3 (visant le D-optimal). Ce type de matrice permettra de déterminer avec un minimum d'expériences une surface de réponse. Cette surface de réponse est un modèle robuste du second ordre fondé sur des principes mathématiques d'optimisation. Elle est une alternative aux modèles physiques qui peuvent se révéler inadéquats.

Pour le vieillissement accéléré, la construction à partir de la matrice de Hoke a permis de retenir les combinaisons (température, humidité) suivantes (**Tableau** 10 et **Figure** 51) :

Expérience	Modalités codées		Modalités explicites			
	Modalité de T	Modalité de H	T (°C)	RH (%)	Conditions	Dénomination
#1	-1	-1	20	50	enceinte	V1
#2	-1	1	20	100	bain	V2
#3	1	-1	60	50	enceinte	V3
#4	0	1	40	100	bain	V4
#5	1	0	60	75	enceinte	V5
#6	1	1	60	100	bain	V6

### Tableau 10 : Conditions de vieillissement



Figure 50 : Matrice des conditions de vieillissement

Ces combinaisons sont supposées sévériser la dégradation avec un certain facteur d'aggravation qui devra être modélisé dans le temps si on veut construire des modèles de durée de vie. Pour cela, des échéances sont proposées en vieillissement accéléré pour lier les facteurs d'aggravation au temps. Les échéances du vieillissement naturel sont proposées afin de se repérer par rapport à la sévérité des dégradations accélérées.

## 2.1. Méthodes de vieillissement

## 2.1.1. Le vieillissement accéléré

Les essais accélérés de vieillissement sous conditions hygrothermiques ont été conduits dans des enceintes munies chacun d'une interface digitale permettant de régler la condition hygrothermique choisie, et dans des bains remplis d'eau thermorégulée à température constante (**Figure 51**). La thermorégulation a une précision de  $\pm 0.1^{\circ}$ C pour les enceintes et de  $\pm 2^{\circ}$ C pour les bains. Le ratio épaisseur/longueur (largeur) pour les plaques de traction et de cisaillement est inférieur à 1/100 ; ce qui permet a priori de supposer que la diffusion se fait uniquement dans l'épaisseur, comme expliqué dans les travaux de Bonniau et Bunsell [**Bonniau et Bunsell**, **1981**]. Pour assurer un front de diffusion symétrique, les plaques sont disposées verticalement dans les bains et enceintes. Pour les deux systèmes composites, les conditions de vieillissement V1 (20°C-50%HR), V2 (20°C-IW) et V3 (60°C-50%HR) sont étudiées à l'Ifsttar (Paris, France) tandis que V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%HR) et V6 (60°C-IW), sont étudiées au LMC<sup>2</sup> (Lyon, France). Les composites seuls sont conditionnés séparément des bétons renforcés afin d'éviter de modifier l'alcalinité du milieu pouvant perturber le mode de dégradation attendu. De façon

générale, le choix des couplages a été guidé par la matrice de Hoke avec la volonté d'avoir une condition nominale et des conditions accélérées de façon graduelle. Le couplage nominal est le V1 (20°C, 50%HR), et les autres couplages sont dits agressifs du fait soit de leur température élevée, soit de leur humidité élevée, soit de la combinaison des 2.

### • Choix des conditions d'humidité

Les conditions d'humidité sont 50%HR, 75%HR et l'immersion.

L'immersion est considérée comme étant la plus dégradante pour sa teneur en humidité élevée. La plastification et peut être le gonflement du composite sont attendus en immersion. Vieillies à fortes température, des démixtions par choc thermique peuvent se manifester une fois le matériau sorti du bain.

La condition 75%HR est une condition intermédiaire choisie afin d'observer les diverses corrélations avec 50%HR et l'immersion. Elle correspond également à l'humidité relative ambiante de certains milieux naturels humides.

### • Choix des températures

Les températures retenues sont 20°C, 40°C et 60°C. Conformément à l'état de l'art, (voir paragraphe 4.7), la première température « 20°C » considérée comme ambiante ne devrait pas accélérer les mécanismes de dégradation, elle permettra plutôt de comparer les autres conditions à celle-ci supposée nominale. Ceci est vrai lorsque l'humidité reste dans des limites raisonnables autour de 50%. Pour un tel couplage (température/humidité)=(20°C/50%HR), un vieillissement physique supposé augmenter la rigidité et la Tg, tout en abaissant la résistance en traction, est attendu. Pour des humidités plus fortes, la dégradation sera gouvernée par la concentration de l'humidité qui pénètre le matériau et par conséquent par le niveau de l'humidité relative.

Les températures de 40°C et 60°C ont été choisies dans l'objectif d'accélérer les mécanismes de dégradation (paragraphe 4.9.2).

La température de 40°C est en dessous de la température de transition vitreuse (64°C) et n'est couplée qu'avec la condition immersion. Ceci laisse supposer que les matériaux seront soumis essentiellement à des phénomènes de dégradations physiques (réversibles préférentiellement, mais pouvant être irréversibles dans des cas de gonflement différentiel ou de fissuration par pression osmotique par exemple) comme expliqué dans le paragraphe 4.7.2. Une post-réticulation peut également se manifester à cette température.

La température 60°C est très proche de la température de transition vitreuse. Elle est couplée aux 3 conditions d'humidité de l'étude. A cette température, on s'attend aux mêmes phénomènes physiques qu'à 40°C mais aussi à une manifestation plus probable de phénomènes chimiques irréversibles bonifiants (post-réticulation) ou dégradants (thermo-oxydation, démixtion d'adjuvants). L'idée est d'étudier le composite sur ces différentes évolutions possibles tout en restant proche des températures d'applications du Génie Civil.



Figure 51 : Echantillons en vieillissement : (a) bain 40°C composite seul (b) bain 40°C béton renforcé (c) enceinte 60°C ; 50% HR (d) bain 60°C avec éprouvette de double recouvrement.

## 2.1.2. Le vieillissement naturel

Les éprouvettes soumises au vieillissement naturel sont stockées à l'extérieur du laboratoire localisé à Villeurbanne sur un portique incliné à 45° orienté Sud afin de maximiser l'effet du rayonnement (**Figure 52**) conformément à la norme. La ville de Villeurbanne bénéficie d'un climat tempéré chaud. De fortes averses s'abattent toute l'année sur Villeurbanne. Même lors des mois les plus secs, les précipitations restent assez importantes. D'après Köppen et Geiger [**Köppen et Geiger**, **2006**], le climat y est classé Cfb. Sur toute l'année 2017, Villeurbanne affiche en moyenne **11,6°C** de température et **768 mm** de précipitation (voir **annexe 3**).

Seuls les éprouvettes à l'échéance d'un an ont été exploités. Les résultats obtenus devront tout de même permettre d'observer des niveaux de décalage par rapport au vieillissement accéléré d'une part, et de valider le modèle probabiliste d'autre part.



Figure 52 : Dispositif mis en place pour le vieillissement naturel

## 2.2. Programme expérimental

Les propriétés étudiées sont le comportement des composites en traction simple, en cisaillement interlaminaire, la qualité de l'adhérence entre le composite et le béton et le comportement du joint de colle en cisaillement sur les systèmes béton/composite. Ces types de comportement sont assez courants en Génie Civil sur les structures renforcées.

Notons que tous les corps d'épreuves du projet ont été préparés et mis en vieillissement dans les différents milieux au début de la thèse. Seuls les échantillons jusqu'à l'échéance de 1 an ont été testés dans le cadre de l'étude (parties encadrées en rouge sur la **Figure 53**, la **Figure 54**, la **Figure 55**, la **Figure 56** et la **Figure 57**). Les prochaines échéances sont à la charge d'un doctorant au LMC<sup>2</sup> travaillant sur le même projet. Le plan d'expérience est décrit pour :

- La traction simple sur la **Figure 53**.
- Le cisaillement interlaminaire sur la **Figure** 54.
- L'arrachement pour le test de qualité sur la Figure 55.
- Le double cisaillement pour le comportement du joint de colle sur la Figure 56.
- Le vieillissement naturel sur la Figure 57.

### ✤ <u>VIELLISSEMENT ACCELERE</u> :



Figure 53 : Plan d'expérience pour les essais de traction simple



Figure 54 : Plan d'expérience pour les essais de cisaillement interlaminaire



Figure 55 : Plan d'expérience pour les essais d'arrachement par traction directe



Figure 56 : Plan d'expérience pour les essais de double cisaillement

Le vieillissement naturel dure **5 ans** avec des échéances annuelles. Le programme peut se résumer de la façon suivante :

## ✤ <u>VIEILLISSEMENT NATUREL</u>:



Figure 57 : Plan d'expérience pour le vieillissement naturel

A ce plan d'expérience, s'ajoutent :

- d'autres tests mécaniques complémentaires liés au post-conditionnement avant essai.

- d'autres tests mécaniques complémentaires pour la caractérisation mécanique de la résine et du béton.

- le suivi de la cinétique de sorption,

- l'évaluation de la température de transition vitreuse,
- l'observation d'éventuels changements par l'analyse spectroscopique infra-rouge,
- la micro-tomographie par rayons X,

### 2.3. Présentation des matériaux de l'étude

2 types de formulations de composites ont été retenus pour le projet ANR. Il s'agit d'un composite partiellement bio-sourcé lin/Epoxy et d'un composite carbone/époxy. Dans cette thèse, nous ne présenterons que les résultats et analyses effectués sur **le composite carbone/époxy**. L'autre formulation fait l'objet d'une autre thèse conjointe qui se déroule à l'IFSTTAR (Paris, France).

Ce composite carbone/époxy est un système obtenu par moulage au contact à partir de constituants industriels commercialisés par Freyssinet International. La résine est une époxy TFC et le tissu est le FOREVA TFC.

### 2.3.1. *La résine*

La résine est de type époxydique bi-composant Epoxy/Durcisseur amine.

Les données fournies dans cette section proviennent de l'avis technique de Freyssinet [**Freyssinet**, **2014**] et ont été confirmées par les analyses préliminaires détaillées dans les travaux de Viretto et Galy [**Viretto et Galy**, **2016**].

Le prépolymère époxy a une densité d=1,32-1,36 et est composée principalement de :

- DGEBA (fonctionnalité f=2)
- ➢ Epoxy novolac (f≥2)
- Diluant époxy (f=1)
- $\succ \text{ Charges CaCO}_3 (34\%)$

La partie durcisseur « amine » a une densité d= 1,00-1,04 et est composée de :

- ➢ Jeffamine T403 (f=6)
- ➢ Amine TETA (f=6)
- Catalyseurs dont la nature n'est pas connue

Selon l'avis technique, les proportions pour le mélange résine/durcisseur sont en masse : 100 unités de résine A pour 40 unités de durcisseur B. Il faut souligner que la durée pratique d'utilisation (DPU) des mélanges dépend de la quantité mise en œuvre (effet de masse) et de la température ambiante (thermo-activation). La vitesse de durcissement après application, liée à la température ambiante conditionne aussi le délai avant mise en service.

Les propriétés de ce mélange données dans la description du fournisseur sont synthétisées dans le **Tableau** 11 ci-contre.

	15°C	20°C	35°C	
DPU	2 h 30 min	1 h 20 min	30-35 min	
Température d'application	5 à 50°C			
Température de service en continu	<45°C			
Température max de service en pointe	oointe 60°C			
	>58 (24 h à 23°C),			
Dureté Shore D	>79 (2 jrs à 23°C)			
	>80 (7 jrs à 23°C)			
Module d'élasticité compression à 23°C et 7 jours	3400 MPa ±400 MPa			
Module d'élasticité traction à 23°C et 7 jours	2300 MPa ±200 MPa			
Adhérence sur béton (23°C et 7 jours)	> 2 MPa (TAD SATTEC)			
Transition vitreuse	64°C			
Allongement à la rupture en traction ( 23°C et 7 jours)	1,7 ± 1 %			
Allongement à la rupture en compression (23°C et 7 jours) $4 \pm 1 \%$				
Résistance à la compression (23°C et 7 jours)	89 MPa ±5 MPa			
Résistance à la traction (23°C et 7 jours)	27 MPa ±3 MPa			

Tableau 1	l : Synthèse	des propriétés de l	la résine Epoxy TFC
-----------	--------------	---------------------	---------------------

Les caractéristiques rhéologiques permettent l'application sur des surfaces verticales ou en plafond tout en assurant une imprégnation optimale du tissu FOREVA qui lui est associé. Elle peut être appliquée sur des supports tels que le béton sec ou humide.

## 2.3.2. *Le tissu*

Le tissu choisi pour être utilisé avec la résine Epoxy TFC est constitué de fibres de carbone orientées à 90° dans la chaîne et dans la trame de manière à obtenir une armure souple et déformable pouvant épouser les formes du support. Le type de tissage est un satin°4, conforme à la norme ISO 7211. Cela signifie que chaque fil de chaîne passe au-dessus de plusieurs (3) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté.

C'est un tissu bidirectionnel à sens de résistance privilégié dans la chaîne, constitué en masse de 70% de fibres dans le sens de la chaîne et de 30% de fibres dans le sens de la trame. On trouvera un récapitulatif des propriétés dans le **Tableau** 12.

Masse volumique	1,8 g/ cm <sup>3</sup>
Grammage	520 g/m <sup>2</sup>
Masse linéique 12K	800 g/1000 m
Ensimage	1.20%
Résistance à la traction	4900 MPa
Module Young E	230 GPa
Allongement à la rupture traction	2.10%

Tableau 12 :	Synthèses des	propriétés du tissu	[Freyssinet, 2014]
	~		

### 2.3.3. Le composite

Pour rester conforme aux applications chantier, la technique de mise en œuvre choisie est « le moulage au contact ». Pour une association optimale, il est recommandé de respecter la consommation suivante : 1,2 à 1,5 kg/m<sup>2</sup> de résine par couche de tissu. Par conséquent, en fonction du grammage et des dimensions du tissu, on peut estimer la quantité de résine à utiliser. Ces proportions devraient correspondre en masse à 60% de résine et 40% de renfort. Une fois constitué, le composite devrait avoir en volume 35% de résine et 65% de fibres, valeurs applicables à la section résistante effective. Les propriétés en traction résultantes de cette association après 7 jours à 23°C sont données par le fournisseur et figurent dans le **Tableau** 13

Tableau 13 : Caractéristiques mécaniques en traction du composite après réticulation de7 jours en ambiante (données Freyssinet International)

Contrainte max traction (sens chaine)	1700 MPa
Module E (sens chaine)	105 GPa
Force linéaire (sens chaine)	8,15 kN/cm
Force linéaire (sens trame)	3,50 kN/cm

Un calcul analytique de la fraction volumique réelle des fibres, basée sur les valeurs des densités et des masses des divers constituants a permis de conclure à un taux volumique de fibres f  $\approx$  20%.

En effet, la masse des tissus  $m_t$  a été prise avant le moulage au contact. La masse de composite  $m_c$  pesée à la fin de la cure permet d'estimer grossièrement la quantité de résine  $m_r$  dans le composite. A partir de la formule suivante, il est possible d'estimer le taux volumique de fibres maximal dans le composite :

$$\frac{Volume\ tissu}{Volume\ total} = \frac{m_t.\ d_t^{-1}}{m_t.\ d_t^{-1} + m_r.\ d_r^{-1}} \tag{56}$$

Avec  $d_t$  la densité des fibres et  $d_r$  la densité de la résine.

Cette formule donne une approximation du taux volumique réel puisqu'elle ne prend pas en compte le volume de vides dans le composite.
Pour le renforcement/collage du béton, seulement une couche de tissu a été appliquée. Ceci a été validé par un calcul simplifié de prédimensionnement du renfort pour le test de double recouvrement qui sera présenté plus loin dans le paragraphe (d).

# 2.3.4. *Le béton*

L'AFGC recommande pour des études de collage sur béton, une résistance en compression du béton d'au moins 40 MPa. Nous avons décidé compte tenu de cette exigence de formuler un béton C40/50.

Le type de ciment a été choisi de sorte que le béton, une fois formulé, soit très peu dégradé dans les milieux agressifs (sulfatiques et acides). Cela permettra aux indicateurs de durabilité au niveau de l'interface de ne pas être fortement influencés par une éventuelle dégradation du béton. Il s'agit du ciment CEM I 52,5 N -SR 5 CE PM-CP2 NF HTS (le Teil) de LAFARGE de référence commerciale Durabat X-trem.

La fabrication de toutes les éprouvettes de béton a duré une dizaine de jours. Période pendant laquelle nous avons enregistré de fortes variations hygrométriques d'un jour de gâchage à l'autre. Par conséquent, la quantité d'eau a été ajustée en fonction de la teneur en eau du sable et du gravier stocké en extérieur.

Toutes les éprouvettes de béton ont été conservées 28 jours en ambiante, puis entreposées à l'extérieur jusqu'au renforcement des corps avec les tissus composites.

# 3. Techniques de caractérisation et méthodes d'analyse statistique

# 3.1. Techniques expérimentales de caractérisation

# 3.1.1. Caractérisations physico-chimiques

Dans ce paragraphe, nous décrirons les essais annexes qui ont été réalisés pour la caractérisation de paramètres physico-chimiques. Il s'agit du suivi de la cinétique de sorption au cours du vieillissement par analyse gravimétrique, des observations microscopiques d'éprouvettes saines et vieillies, par clichés au micro-tomographe, du suivi de la température de transition vitreuse.

# (a) Suivi de la cinétique de sorption-désorption

L'intérêt de ce suivi est de prouver ou non l'existence d'une corrélation entre les performances et la prise de masse d'eau.

La prise en masse d'eau a été évaluée par pesées successives à l'aide d'une balance Mettler-Toledo de précision 0,001 g.

Deux plaques consituées chacune de 2 couches de tissus ont été fabriquées selon les procédés du moulage au contact (paragraphe 3). En considérant  $M_0$  la masse à l'état initial et  $M_1$  la masse après absorption, l'absorption est tout simplement :

$$absorption(\%) = \frac{(M1 - M0)}{M0}$$
(57)

En considérant toujours  $M_0$  la masse à l'état initial, et  $M_2$  la masse après désorption, alors la variation relative de masse après désorption ou eau restante (si immersion) est :

désorption (%) = 
$$\frac{(M2 - M0)}{M0}$$
 (58)

Avant de mettre en vieillissement les échantillons représentatifs du composite (25mm x 25mm, 2 couches de tissus), ces derniers sont pesés et la masse  $M_0$  est notée.

Puis après la mise en vieillissement, pour un lot d'échantillons, des mesures intermédiaires d'absorption sont prises régulièrement jusqu'à la première échéance (10 jours). Ces mesures intermédiaires doivent être plus nombreuses en début de vieillissement afin de suivre finement la cinétique de sorption. En effet, en raison de la taille des échantillons, ces derniers montrent rapidement un changement de cinétique. Après la prise des masses en continu ( $M_1$ ) jusqu'à 10 jours, on procède à la mesure de la désorption de ces éprouvettes en condition « laboratoire » (20°C-40%<HR<60%) pendant 3 semaines. On note en fin de cycle la masse de l'échantillon séché ( $M_2$ ). Plus précisément, cette masse correspond à un palier d'assèchement.

D'autres lots d'échantillons ont été également fabriqués dans le cadre du programme absorption-désorption pour les échéances 3 mois et 6 mois afin d'avoir une estimation de la quantité d'eau absorbée à des temps plus longs et du niveau de désorption correspondant. La **Figure** 58 décrit sommairement le protocole du suivi de masse.



Figure 58 : Protocole de suivi (absorption /désorption).

# (b) Suivi de la température de transition vitreuse Tg

Le suivi de la Tg a été effectué à partir de la TMA (analyse thermomécanique), de la DSC (Calorimétrie différentielle à balayage), et une partie des éprouvettes a été soumise à l'analyse calorimétrique différentielle dynamique (DSC modulée ou ADSC) et à la DMA (analyse mécanique dynamique) afin d'avoir une meilleure information sur la réversibilité du vieillissement.

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC classique) permet la caractérisation des propriétés physiques d'un échantillon du matériau, à une échelle macromoléculaire. Elle permet d'observer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique du matériau tel qu'une évolution structurale (transition vitreuse ou effet du vieillissement physique) ou une réaction chimique (réaction entre une résine époxydique et un durcisseur aminé par exemple).

En DSC, le flux de chaleur en direction et en provenance de l'échantillon et du matériau de référence est mesuré en fonction de la température alors que l'échantillon est chauffé, refroidi ou maintenu à température constante. Le signal de mesure est l'énergie absorbée ou libérée par l'échantillon en milliwatts. L'analyse DSC permet de détecter des effets endothermiques ou exothermiques, de mesurer la surface des pics (relaxation d'enthalpie par exemple), de déterminer les températures qui caractérisent un pic ou d'autres effets.

En général, **deux passages successifs** sont réalisés pour chaque échantillon. La **Figure 59** présente l'allure typique des thermogrammes obtenus pour des adhésifs époxydes.

Le thermogramme correspondant au premier passage montre généralement :

- un pic endothermique (ou pic de relaxation structurale) qui traduit un excès enthalpique du polymère lors du passage de la transition vitreuse. La présence de ce pic indique que le réseau a subi un vieillissement physique. Ce pic masque en général le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse (Tg) pouvant conduire à une détection approximative de la Tg.
- un pic exothermique qui correspond à une fin de réticulation du polymère. L'aire de ce pic est d'autant plus grande que le nombre de monomères résiduels est élevé dans le réseau.

En effectuant le second passage, on s'affranchit du phénomène de vieillissement physique et de la fin de la réticulation. Le saut de chaleur spécifique lié à la transition vitreuse est alors bien visible, et on peut déterminer la température de transition vitreuse  $Tg^{\infty}$  du matériau totalement polymérisé à partir du point d'inflexion de la courbe.



Figure 59 : Allure typique des thermogrammes obtenus en DSC classique

La machine utilisée est un calorimètre Mettler Toledo TGA-DSC3+ préalablement calibré à l'aide d'un échantillon d'indium. La masse des échantillons introduits dans les capsules est comprise entre 5 et 10 mg, et les rampes de température sont effectuées à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>. Afin d'éviter toute réaction parasite, les essais sont réalisés sous un flux de gaz inerte (azote) à 20 mL/min.

L'analyse calorimétrique différentielle dynamique (DSC modulée ou ADSC) : Les effets thermiques, dont le flux de chaleur qui réagit à de rapides variations de la vitesse de chauffe, sont appelés « réversibles » ou « inversibles ». Le terme provient de l'inversion du flux de chaleur lors du changement de signe de la vitesse de chauffe. Le flux de chaleur « réversible » est pratiquement toujours en relation avec la chaleur sensible de l'échantillon (capacité

calorifique). L'expression « réversible » n'a ici pas la même signification que « réversible en thermodynamique ». Les effets réversibles se rapportent essentiellement aux variations de la chaleur spécifique Cp de l'échantillon.

La modulation de la vitesse de chauffe génère un flux réversible de chaleur. La vitesse de chauffe modulée, localement nettement supérieure à la vitesse de chauffe moyenne, permet de mesurer même les petits effets réversibles ; en effet, la vitesse élevée de chauffe agit comme « amplificateur » (haute sensibilité). La chaleur spécifique Cp peut être calculée à partir du flux réversible de chaleur. A la différence de la méthode classique du saphir, à vitesse de chauffe constante, le flux de chaleur réversible mesuré par ADSC ne représente que le Cp débarrassé de toute composante de chaleur latente (non réversible). De plus les variations de ligne de base, rendant les mesures de Cp ou les faibles variations de celle-ci (Tg), plus difficiles à détecter, se trouvent elles aussi dans le signal non réversible. La vitesse de chauffe moyenne de l'ADSC génère, de façon analogue à la DSC classique, le « flux total de chaleur » (valeur moyenne du flux de chaleur modulé). Etant donné que la vitesse moyenne de chauffe est choisie petite, les effets sont bien séparés (haute résolution). Si l'on soustrait le flux de chaleur réversible du flux total, il reste le flux de chaleur non réversible, qui est également appelé « composante cinétique ». Le flux de chaleur des effets non réversibles est pratiquement indépendant des variations locales de la vitesse de chauffe. Il s'agit ici de processus induits par la température comme la cristallisation froide de matières amorphes ou de réactions chimiques.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique très utile pour étudier le comportement viscoélastique des polymères. Une force oscillante est appliquée à l'échantillon et la réponse du matériau correspondant à cette force est analysée. L'amplitude de la force, l'amplitude du déplacement (déformation) et le déphasage sont déterminés en fonction de la température ou de la fréquence.

L'analyse DMA permet de détecter les effets thermiques en fonction des changements dans le module ou le comportement à l'amortissement. Avec la DMA, le module complexe, le module d'élasticité (module E) et le module de perte sont déterminés à partir de la réponse du matériau à l'onde sinusoïdale. Ces modules permettent une meilleure caractérisation des propriétés du matériau car il est possible d'observer la capacité du matériau à stocker de l'énergie (E' module de stockage) et à perdre de l'énergie (E" module de perte). Avec la DMA, il est également possible d'évaluer le facteur de perte (tan d) en calculant le rapport entre les entités E' et E''. Cette grandeur renseigne sur le caractère dissipatif du matériau (amortissement). La DMA est une méthode nettement plus sensible que les autres. Pour l'étude, nous avons opté pour un mode de sollicitation traction/compression dans la direction transverse aux fibres. Le déplacement est d'amplitude 5 µm sollicité dynamiquement à une fréquence de 1 Hz. Le principe et même la finalité de cette méthode est proche de la DSC modulée qui au lieu d'appliquer une force sinusoïdale, fait intervenir une modulation de température (signal sinusoïdal) qui se superpose à la rampe linéaire de température en DSC classique. De par la modulation, la DMA permet de scinder les phénomènes réversibles (transition vitreuse), des phénomènes irréversibles (relaxation structurale, dégradations chimiques). De manière concrète pour l'adhésif époxyde considéré, ce mode d'analyse permet de séparer le phénomène de transition vitreuse (qui sera détecté par le saut de chaleur spécifique sur le signal réversible) du phénomène de relaxation structurale (qui sera visible sur le signal non réversible). Il devient ainsi possible de déterminer la Tg du polymère très facilement en réalisant un seul passage.

**L'analyse TMA** mesure la déformation et les changements de dimensions d'un échantillon en fonction de la température. En TMA, l'échantillon est soumis à force constante, croissante ou modulée (DLTMA). Si le chargement est constant, il est possible de déterminer le

comportement au fluage. Les analyses les plus importantes sont la détermination du coefficient d'expansion thermique (CTE), la transition vitreuse et le point de ramollissement des matériaux.

La machine utilisée pour la TMA est une Mettler Toledo TMA/SDTA 1 IC/600. L'échantillon est déposé entre 2 disques fins en quartz et l'ensemble est placé sur le porte-échantillon. Pour effectuer la mesure, la sonde hémisphérique est posée sur le disque supérieur. Avec un tel dispositif, on s'assure que la force appliquée égale à 0,02 N est répartie de manière régulière sur l'ensemble du matériau.

La connaissance de la Tg renseigne sur l'existence d'un phénomène de plastification, de la postréticulation ou de la thermo-oxydation. Il est l'indicateur clé pour une étude de vieillissement de plastiques organiques en milieu hygrothermique et naturel.

Pour ces analyses, les échantillons sont prélevés sur les plaques composites (vieillies ou non). Compte tenu du volume expérimental, il n'est effectué qu'une analyse pour chaque vieillissement.

# (c) Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge, permet de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon Dans notre étude, cette analyse renseigne sur la véritable nature d'éventuelles réactions chimiques que subit le polymère suite à un vieillissement. Plus précisément, nous avons utilisé le mode ATR, la réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance). Pour ce faire, on utilise un spectromètre Perkin Elmer Spectrum2 dont le nombre d'ondes est compris entre 450 et 4000 cm<sup>-1</sup>, de résolution 4 cm<sup>-1</sup>. Ce domaine de nombre d'ondes est qualifié de « moyen infrarouge » par opposition à l'analyse avec des ondes plus courtes (> 4000 cm<sup>-1</sup>) qualifié de « proche infrarouge ». L'échantillon est placé au-dessus de la sortie du faisceau et bloqué avec un piston pour assurer une distance constante entre celui-ci et la source. Un essai à blanc est effectué pour obtenir le spectre du diamant qui est ensuite retiré au spectre du polymère. Lors de l'analyse, le faisceau IR émis sur la surface du matériau est absorbé par celuici (sur une profondeur de quelques micromètres) puis une partie est réfléchie et analysée par l'appareil. L'absorption des ondes fait réagir les molécules qui peuvent subir déformations, élongations ou rotations en vibrant. Ces phénomènes se matérialisent sur le spectre par des pics appelés bandes d'absorption et sont caractéristiques de certaines liaisons courantes dans les composés organiques (O-H, C-C, C=C, N-H, etc...).

La caractérisation des bandes caractéristiques des époxydes : la spectroscopie infrarouge à moyenne portée a été largement utilisée pour la caractérisation de composés organiques et il est aisé de trouver des informations et des spectres fiables dans la bibliographie. L'interprétation peut être à la fois qualitative et quantitative par cette technique. Mais son utilisation pour les résines époxydes est assez restreinte en raison de l'emplacement dense et de l'intensité faible des bandes du noyau oxirane. Pour rappel, le groupe fonctionnel oxirane est une espèce chimique caractéristique des époxydes. Deux bandes d'absorption caractéristiques du noyau oxirane sont observées dans la gamme entre 4000cm<sup>-1</sup> et 400cm<sup>-1</sup> :

- Le premier, à 915 cm<sup>-1</sup>, est attribué à l'allongement C-O du groupe oxirane, bien que certains travaux de Dannenberg **[Dannenberg et Harp, 1956**] ont montré que cette bande ne correspond pas exclusivement à cette déformation mais aussi à un autre processus inconnu.
- La deuxième bande est située à 3050cm<sup>-1</sup> approximativement et est attribué à l'allongement C-H du groupe méthylène du noyau de l'époxy. Cette bande n'est pas très utile car son intensité est faible. Cependant, dans les monomères époxydes à faible

degré de polymérisation, il peut être utilisé comme indicateur qualitatif de la présence de groupes époxy.

En plus de la caractérisation standard des époxy, la spectrométrie infrrarouge permet de suivre la cinétique de réticulation, l'absorption d'eau et l'oxydation à travers la détection des bandes sur le spectre et l'évolution de leur aire qui renseignent sur la concentration des espèces chimiques en jeu.

La réticulation : dans notre cas d'étude, la réaction de réticulation se produit entre les groupes époxy et les diamines. Compte tenu de ces réactions chimiques, le processus peut être surveillé par l'évolution de la concentration de groupes époxy, d'amines primaires ou, dans une certaine mesure, d'amines secondaires. La concentration d'espèces est quantitativement liée à la surface de la bande d'absorption dans une certaine mesure (respect de la loi de Beer-Lambert). Compte tenu de cela, les changements de la concentration en groupes époxy peuvent être déterminés en mesurant l'aire des bandes d'absorption à environ 3050cm<sup>-1</sup> ou à 915cm<sup>-1</sup>. Néanmoins, le suivi de réticulation par IR n'est pas toujours facile, car la bande d'absorption des groupes époxy à environ 3050cm<sup>-1</sup> montre une faible sensibilité aux changements de concentration en raison de sa faible intensité intrinsèque. La bande de 915cm<sup>-1</sup> est souvent affectée par la forte présence des autres bandes (chevauchement) où elle se trouve. Cela peut induire une certaine incertitude lors des dernières étapes de la réaction lorsque la concentration en groupes époxy est faible. D'autre part, la quantification des amines primaires (entre 3500-3300cm<sup>-1</sup>) et secondaires dans les systèmes réactifs époxy / amines est rarement possible car les bandes correspondantes aux amines primaires chevauchent à la fois les bandes correspondant aux amines secondaires et celles correspondant aux groupes hydroxyles, qui sont des espèces apparaissant comme conséquence de l'avancée de la réaction chimique (à 3500cm<sup>-1</sup>).

L'absorption d'eau : la spectroscopie infrarouge présente un avantage par rapport à la gravimétrie, c'est non seulement une technique précise pour déterminer la concentration en eau, mais elle fournit également des informations au niveau moléculaire sur les interactions entre les molécules d'eau et la structure thermodurcissable. Elle peut également être utilisée pour fournir des informations sur les changements dimensionnels des spécimens. Gonzalez **[González et al., 2012]** dresse une synthèse bibliographique sur la nature des bandes caractérisant l'eau. L'eau présente trois modes de vibration actifs dans l'infrarouge correspondant à l'allongement de la liaison O-H ( $\approx 3800-3600 \text{ cm}^{-1}$  à l'état liquide) et à sa flexion (1650-1590 cm<sup>-1</sup> à l'état liquide). La position des bandes de cette molécule est particulièrement sensible aux interactions telles que les liaisons hydrogène, qui provoque leurs déplacements vers des nombres d'ondes plus petits (<3600 cm<sup>-1</sup>), permettant de distinguer les eaux libres et les eaux liées. Lorsque les molécules d'eau sont absorbées dans des résines époxydes, deux types d'eau sont couramment mis en valeur : les molécules d'eau libre hautement mobiles ( $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) et les molécules d'eau liée à des sites spécifiques par liaison hydrogène ( $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ )

**L'oxydation** : les mécanismes de formation des produits d'oxydation étant les mêmes qu'en thermo-oxydation, avec toutefois des cinétiques différentes, le suivi d'oxydation de la résine étudiée peut être effectué en suivant l'évolution des pics d'absorbance habituellement utilisés dans le suivi de la thermo-oxydation [**Ernault, 2017**]. L'apparition des pics d'absorbance entre 1660 et 1720 cm<sup>-1</sup> correspond à la modification de la liaison C=O des fonctions carbonyles. La formation de ces espèces est due à l'oxydation des CH<sub>2</sub> en position alpha d'un atome d'oxygène.

# (d) Etude de la porosité

L'intérêt des observations microscopiques dans notre étude est :

- d'analyser qualitativement la structure interne en recherchant d'éventuelles modifications entre la structure non vieillie et vieillie.
- d'analyser quantitativement en occurrence la porosité, afin d'établir d'éventuelles corrélations entre la porosité, ou le nombre de pores/taille/unité de surface avec les performances suivies.

La porosité a été évaluée à partir des radiographies obtenues par micro-tomographie RX grâce au tomographe GE Phoenix v|tome|x s du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon.

Il s'agit d'une technique de laboratoire dérivée des scanners médicaux, qui repose sur l'établissement de corrélations entre la densité d'absorption des rayons X, les densités locales du matériau, les taux de porosité et qui permet, par des observations multidirectionnelles 3D et des analyses d'images à haute résolution par ordinateurs, de situer et d'évaluer des défauts dans le volume [Krawczak, 1997]. En offrant des images directes de la microstructure, la tomographie n'est pas sujette aux difficultés de type artefact liées à un éventuel conditionnement des matériaux observés (comme les traitements de surfaces et/ou attaques chimiques en imagerie électronique à balayage). Les observations ont été effectuées sur des échantillons prélevés dans les plaques de composites destinées à la traction simple ayant pour dimensions environ 15mm x 5mm x épaisseur (avec épaisseur  $\approx 2,5$  mm). La fenêtre d'observation est de 1500 pixels x 500 pixels avec une échelle telle que 1 pixel correspond à 5 µm. L'analyse a été effectuée sur 200 clichés consécutifs.

Limites de l'interprétation :

- Seulement 2 échantillons sont prélevés par plaque ce qui ne permet pas de vérifier statistiquement l'influence de la zone de prélèvement.
- Le choix des clichés pour l'analyse est fondé sur la recherche d'un ensemble continu de clichés ne présentant pas de défauts aberrants. Pour cela, il reste subjectif.

Les plaques étant moulées au contact, il n'est pas impossible que les disparités observées quantitativement proviennent majoritairement de la méthode de fabrication et par conséquent que les tendances de la porosité soient indépendantes des facteurs temps, humidité, température.

# 3.1.2. Caractérisations mécaniques

Pour rappel, les essais mécaniques qui seront effectués à chaque temps sont la traction simple (TS) dans le sens fort du composite, le cisaillement interlaminaire par traction simple (CIL), l'essai d'arrachement à l'aide de pastilles (PAS) par traction directe et le double-cisaillement par traction simple (DC). Des essais de traction sur résine ont également été appréciés en complément du programme de l'ANR Micro.

- (a) Test de Traction simple (TS)
- Objectifs du test : Les essais de traction ont été effectués conformément à la norme ISO 527 et aux recommandations de l'AFGC, et permettent de déterminer la résistance ultime dans le sens longitudinal, le module d'élasticité et la courbe contrainte-déformation. Ils permettent aussi d'observer l'évolution des modes de rupture dans les différentes conditions de vieillissement et à différents temps.

- Chargement : L'essai est effectué sur une machine de traction universelle ZWICK/1475 équipée d'une cellule de force maximale 50 KN et d'un capteur de déplacement de la traverse. Le taux de charge est contrôlé en déplacement de 1 mm/min conformément aux normes précitées.
- Instrumentation : Une jauge de déformation est installée au centre des éprouvettes afin de suivre la déformation en fonction du chargement appliqué (Figure 60).



Figure 60 : Mise en tension de l'éprouvette avec jauge connectée : (a) photographie (b) illustration

**Exploitation** : La force maximale enregistrée permet, à partir de l'épaisseur de déterminer la contrainte réelle ultime. Il est bien connu que l'épaisseur d'un composite en l'occurrence moulé au contact présente une grande variabilité. De plus, la résine participe très peu à la reprise des efforts si bien que considérer une épaisseur réelle pour le calcul de la contrainte ultime de traction apparait inadéquat. Les chercheurs conviennent souvent de choisir pour épaisseur, celle des couches de tissus sans la résine cependant dans notre étude, l'avis technique du matériau recommande une épaisseur fictive donnée qui correspond à l'épaisseur du tissu « imprégnée » permettant d'assurer la résistance. Elle a une valeur  $e_{nette}$ = 0,48 mm pour une couche (**Figure** 61) soit pour 2 couches, une estimation simplifiée de  $e_{nette}$ = 0,96 mm.



Figure 61 : Schéma explicatif de l'aire utilisée pour les calculs de contraintes et modules-modèle d'illustration proposé par Hallonet [Hallonet, 2016].

A partir de cette épaisseur, on estime une contrainte dite « nette » Il est aussi possible de raisonner par estimation de la charge linéaire par unité d'épaisseur à la rupture (kN/cm) qui a les mêmes caractéristiques statistiques que la contrainte effective. Le module est déterminé conformément à la norme ISO 527, en prenant pour le calcul (à partir de la loi de Hooke  $\sigma$  = E.ɛ) les valeurs de contraintes aux déformations  $\varepsilon_1$ =0,05 % et  $\varepsilon_2$ =0,25 %. Les éprouvettes ayant rompu dans les mors ou par décollement de talons ont été systématiquement retirées de la base de données.

La résine a également été caractérisée en traction simple uni-axiale. La géométrie des éprouvettes de résine correspond à la norme ISO NF T 51-034 (**Figure** 62). La vitesse de chargement et la procédure d'exploitation est identique à la traction simple des composites.



Figure 62 : Géométrie éprouvette résine [AFGC-Group, 2011]

# (b) Test de cisaillement interlaminaire par traction simple (CIL)

- Objectifs : Les essais de cisaillement interlaminaire ont été effectués conformément à l'ASTM D 3165 et aux recommandations de l'AFGC, et permettent de déterminer la résistance ultime du joint de recouvrement, ainsi que le suivi du mode de rupture. Il s'agit d'un test de cisaillement interlaminaire par traction simple. Il renseigne sur la contrainte de cisaillement interlaminaire axial. C'est un test qui caractérise l'interface riche en résine entre les couches de tissus.
- Chargement : L'essai est effectué sur la machine ZWICK de cellule de force max 50 kN avec un taux de charge contrôlé en déplacement de 1 mm/min conformément aux normes précitées.
- Instrumentation : On dispose du déplacement de la traverse et de l'effort appliqué. Mais pour chaque série, au moins 2 éprouvettes ont été analysées par corrélation d'image.
- Exploitation : La force maximale enregistrée permet, à partir de la section de collage de déterminer la contrainte ultime de cisaillement. Avec la corrélation d'image, on peut tracer

plus finement les courbes de comportement du joint force (déplacement) et déterminer éventuellement l'énergie de rupture qui correspond à l'aire sous la courbe.

# (c) Test d'essais d'arrachement (PAS)

- Objectifs : Les essais d'arrachement ont été effectués conformément à la norme P18-852 et aux recommandations de l'AFGC. Ils ne permettent pas de déterminer la valeur de l'adhérence comme il est communément et erronément admis, car ils ne donnent pas d'informations sur le taux critique de restitution de l'énergie. Ils permettent plutôt d'appréhender la capacité du joint à résister à l'arrachement.
- Chargement : Les tests sont effectués à l'aide d'un dynamomètre SAITEC qui monte en charge jusqu'à 8 MPa. La vitesse de charge est comprise entre 0,05 MPa/s et 0,06 MPa/s conformément à la norme P18-852 (Figure 63).



Figure 63 : Positionnement du dynamomètre pour essai d'arrachement

- Instrumentation : Il n'y pas d'instrumentation particulière autre que l'enregistrement automatique de la contrainte maximale d'arrachement par le dynamomètre SAITEC.
- Exploitation : La contrainte ultime est directement disponible. Elle est comparable à mode de rupture égal. Sur la Figure 64, la rupture peut survenir soit dans le béton M1, soit à l'interface béton/résine (M3), soit dans le composite (M4a). M2a correspond à un mode mixte (cohésive dans le béton et délaminage à l'interface), M2b correspond aussi à un mode mixte (cohésive dans le béton et cohésive dans le béton). M4b correspond au mode mixte (cohésive dans le composite avec délaminage à l'interface) Le mode de rupture est enregistré et permet de faire des analyses qualitatives.



Figure 64 : Modes de rupture pour un test d'arrachement [AFGC-Group, 2011]

# (d) Essais de double recouvrement (DC)

Pour l'expertise approuvée du laboratoire LMC<sup>2</sup> pour les tests d'adhérence par doublerecouvrement, nous avons opté pour ce dernier afin d'étudier les propriétés de l'adhérence. Cela nous permet en plus d'avoir aisément des éléments de comparaison.

- Objectifs du test : Les essais de double recouvrement ou de double cisaillement, conformément aux recommandations de l'AFGC permettent :
- de déterminer le comportement du joint au cours du chargement,
- la résistance ultime en cisaillement du joint de recouvrement à l'interface,
- de suivre l'endommagement par l'évolution des modes de rupture,

- d'estimer la longueur d'ancrage du composite qui correspond à la longueur efficace au-delà de laquelle le renfort ne « travaille » plus.

- d'estimer le module de cisaillement,
- le comportement des contraintes locales en analyse discrète.
- ▶ <u>Instrumentation</u> : Sur les 3 éprouvettes par série, 1éprouvette est dite « totalement instrumentée » et les 2 autres sont dites « moins instrumentées ». Pour le premier cas, un réseau de 6 jauges de déformations (type KYOWA KFGS-120 ohms) espacées de 25 mm et disposées comme sur la **Figure** 65. Cette configuration vise à obtenir les déformations locales (G1----G6). Une jauge est également placée en zone libre au milieu sur l'autre face (G7). Les jauges dans la zone libre du composite informent d'une part de la symétrie des contraintes engendrées sur les 2 faces, et permettent d'obtenir le déplacement relatif du renfort *ΔL2* au niveau de l'espacement des blocs. 2 capteurs de déplacement (de type RDP 105) permettent d'enregistrer l'écartement des deux blocs *ΔL1*. Pour les éprouvettes dites

« moins instrumentées » dont l'objectif principal est d'estimer la force à la rupture, on place uniquement les jauges G1 et G7 avec éventuellement des LVDT.



Figure 65 : Géométrie et instrumentation de l'éprouvette de double recouvrement

Exploitation : L'écartement mesuré par les LVDT (écartement des 2 blocs) correspond à la somme de l'allongement  $\Delta L2$  (allongement du composite seul) et du glissement  $\Delta L$  (déformation à l'interface béton/composite) du composite sur le béton représenté sur la **Figure** 65.  $\Delta L$  correspond au glissement de l'adhésif. On le déduit tout simplement par la relation :  $\Delta L = \Delta L1 - \Delta L2$ .

La force maximale enregistrée permet, à partir de la section de collage ( les 4 régions collées) de déterminer la contrainte réelle ultime de cisaillement. Le réseau de jauges donne la déformation du renfort à différents points sur la longueur du renfort. A partir de ces valeurs, pour des valeurs de chargement prédéfinies, on peut tracer un ensemble de courbes évolutives qui illustre le profil des déformations. Ces valeurs permettent aussi de calculer les contraintes de cisaillement locales et de tracer également un profil de contraintes le long du renfort. Ces types de courbes renseignent sur des valeurs seuils de longueur (à partir d'un point instrumenté) où on ne constate plus une évolution significative de déformation ou de contrainte. Cette longueur correspond à la longueur efficace ou longueur d'ancrage efficace. Avec la corrélation d'image, on pourra tracer les mêmes courbes mais de façon plus précise car on ne sera plus limité par le nombre de jauges. Le suivi des modes de rupture permet de qualifier l'interface. Les divers modes illustrés à la **Figure** 66 sont les principales ruptures envisageables.



Figure 66 : Modes de rupture d'un essai de simple recouvrement (similaire au double recouvrement) [AFGC-Group, 2011]

Comportement global type : Le comportement global de l'interface peut être suivi en considérant la courbe de contrainte de cisaillement moyen (τ<sub>ad</sub>) en fonction de la déformation de cisaillement (ε<sub>xy,ad</sub>).



Figure 67 : Exemple courbe type du comportement global d'un joint collé [AFGC-Group, 2011]

• **Cisaillement moyen :** C'est la contrainte moyenne appliquée au joint de colle et elle est établie par la relation,

$$\tau_{ad} = \frac{F}{Surface \ de \ collage} \tag{59}$$

 Déformation moyenne : La déformation de cisaillement moyenne ε<sub>xy</sub> est calculée par la relation suivante,

$$\varepsilon_{xy,ad} = \frac{\Delta L2 - \Delta L1}{2 * t_{ad}} \tag{60}$$

Avec  $\Delta L2 - \Delta L1$  le déplacement moyen du joint de colle et  $t_{ad}$  l'épaisseur du joint de colle = 0,3 mm dans le cas de tissus moulés au contact selon les recommandations de l'AFGC.

 Module de cisaillement : Le module de cisaillement (G<sub>ad</sub>) de l'interface (en MPa) est évalué par la relation suivante :

$$G_{ad} = \frac{\tau_{ad}}{\varepsilon_{xy,ad}} \tag{61}$$

- Contrainte de cisaillement élastique : La contrainte moyenne à la limite de linéarité  $(\tau_{ad,e})$  est définie comme étant la valeur de la contrainte moyenne correspondant au début de rupture du plan de collage définie sur la courbe par une variation significative (supérieure à 10 %) de la pente initiale du diagramme ( $\tau_{ad,e}, \varepsilon_{xy,ad}$ ). Cette valeur doit être considérée pour le calcul des longueurs d'ancrage du renfort.
- **Contrainte de cisaillement ultime :** C'est la contrainte moyenne de cisaillement à la rupture

$$\tau_{ad,u} = \frac{F_{max}}{Surface \ de \ collage} \tag{62}$$

• Longueur d'ancrage efficace  $L_{eff}$ :  $L_{eff}$  est la longueur de bande composite engagée de façon active dans la liaison sollicitée dans le domaine élastique de la réponse de l'interface en cisaillement avant l'apparition des premières fissurations.  $L_{eff}$  peut se déterminer graphiquement à partir du profil de contraintes ou de déformations, ou analytiquement à partir de modèles prédictifs. Elle est déterminée semi-empiriquement comme suit :  $\tau_{ad,e}$  est la valeur moyenne du cisaillement supposé constant sur toute la longueur de collage égale à 200 mm. La longueur d'ancrage expérimentale est donnée par :

$$L_{eff,exp} = 200.\frac{R_f}{F_{ad,e}}$$
(63)

Avec  $R_f$  la résistance ultime à la traction du composite.

Contrainte maximale à l'extrémité de la plaque τ<sub>ad,max</sub> :

$$\tau_{ad,max} = \frac{N.G_{ad}}{2.t_{ad}.w} \cdot \left( -\frac{1}{E_{cm} \cdot 19600} + \frac{1}{2.E_f.A_f} \right) \cdot \left( \tanh(w.100) + \frac{1}{\tanh(w.100)} \right)$$
(64)

Avec,  $\boldsymbol{w} = \sqrt{\frac{G_{ad}.l_{ar}}{t_{ad}} \cdot \left(\frac{1}{E_f.A_f} + \frac{2}{E_{cm}.19600}\right)}$ 

Et, N : effort maximal appliqué (N) ;  $G_{ad}$ : module de cisaillement de la résine de stratification (MPa) ;  $t_{ad}$  : épaisseur de l'interface (mm) à défaut de mesure précise nous considérons une épaisseur de 0,3 mm pour un moulage au contact et une épaisseur de 1 mm pour le collage de

pultrudés;  $l_{ar}$ : largeur des renforts ;  $E_{cm}$ : module d'élasticité du béton (MPa) ;  $E_f$ : module d'élasticité du composite (MPa) ;  $A_f$ : section de composite (mm<sup>2</sup>).

 $\tau_{ad,max}$ : correspond à la contrainte moyenne ultime de cisaillement notée  $\tau_{ad,u}$  à la Figure 67.

**Contrainte locale :** Les contraintes locales le long du composite sont calculées comme la contrainte moyenne dans l'épaisseur du composite entre deux jauges de déformation de la façon suivante :

$$F = \sigma \cdot S = (E_f \cdot \varepsilon_f) \cdot (b_f \cdot t_f)$$
(65)

$$\tau = \frac{\Delta F}{\boldsymbol{b}_f \cdot \Delta \boldsymbol{x}} = \frac{\left(\boldsymbol{E}_f \cdot \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_f\right) \cdot \left(\boldsymbol{b}_f \cdot \boldsymbol{t}_f\right)}{\Delta \boldsymbol{x}} = \boldsymbol{E}_f \cdot \frac{\left(\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_f\right) \cdot \left(\boldsymbol{t}_f\right)}{\Delta \boldsymbol{x}}$$
(66)

Avec  $\tau$  la contrainte locale,  $b_f$  la largeur du composite,  $t_f$  l'épaisseur du composite,  $E_f$  le module élastique du composite,  $\Delta \varepsilon_f$  la déformation du composite entre les deux jauges et  $\Delta x$  la distance entre les deux jauges.

La contrainte locale est une estimation de la contrainte entre 2 jauges.

Il faut savoir que le concept de longueur efficace est également défini par la distribution des contraintes le long du composite comme étant la longueur d'ancrage pour laquelle les contraintes tendent vers zéro. La bande de composite située avant la longueur efficace reprend donc la totalité de la charge jusqu'au début de la rupture ou du décollement. Après l'initiation du décollement, on note une augmentation de la longueur d'ancrage efficace. Toutefois, les nouvelles valeurs n'ont pas d'intérêts pratiques.

Profil de contraintes et de déformation : Il est possible de tracer les déformations ou les contraintes en fonction de la distance à l'extrémité chargée et en fonction du chargement appliqué. La carte correspondant à plusieurs chargements s'appelle « profils de déformations ou de contraintes » selon que l'on choisit comme caractéristique les déformations et les contraintes. Il est ensuite possible en fonction de ces profils de repérer la longueur d'ancrage efficace. Par convention, c'est la distance qui correspond à la position où on note une déformation égale à 10% de la déformation maximale lorsque le système est soumis à 50% de la force de rupture.



Figure 68 : Exemple de profil de déformation CFRP/béton [Ferrier et al., 2010]

Se baser sur le profil de contraintes (ou de déformation) peut sembler rapide pour la détermination de la longueur efficace, mais les résultats de contraintes locales (des déformations) ne sont pas toujours très précis. En effet, les contraintes-déformations mesurées le long du composite peuvent montrer des variations brusques en raison de l'hétérogénéité du béton et de la nature discrète des fissurations. Une jauge de déformation placée au-dessus d'une fissure subira une plus grande déformation qu'une jauge située au-dessus d'un agrégat. Et par conséquent les courbes obtenues peuvent varier considérablement entre les différents tests [**Zhang et al., 2005**].

#### 3.1.3. Fabrication des corps d'épreuves

#### • Eprouvettes de traction simple :

Les éprouvettes de traction ont été confectionnées à partir de plaques composites formés à partir d'un empilement de 2 couches de tissu de même orientation. Ces éprouvettes ont été préparées conformément à la norme ISO 527 et aux spécifications AFGC. Pour réduire la quantité de matériaux utilisés dans le projet, l'épaisseur des éprouvettes a été réduite à 2 mm (contre une épaisseur de 4 mm recommandée par la norme). Les plaques ont une épaisseur moyenne de 2,3  $\pm$  0,3 mm. La forte variabilité de l'épaisseur, ainsi que du taux de renfort est fréquente pour les composites moulés au contact. 4 ou 5 échantillons ont été respectivement découpés dans les stratifiés CFRP préparés pour les tests de traction et de cisaillement interlaminaire, comme illustré à la **Figure** 69.



Figure 69 : Plan de découpe des plaques composites traction

Avant la mise en vieillissement, une réticulation en condition laboratoire (20°C, 44%HR) de 21 jours a été respectée.

Le protocole de préparation et de conditionnement est le suivant :

- ✓ A l'échéance, sortie des plaques 200 mm x 350 mm des milieux de vieillissement, et essuyage pour retirer l'eau en surface pour les plaques immergées.
- Pesée des plaques immédiatement après essuyage en supposant que la cinétique de désorption n'est pas largement entamée.
- ✓ Découpe des bords sur 50 mm environ conformément au plan de découpe. En effet, afin de s'affranchir des effets de bord (notamment la mauvaise imprégnation au niveau des bords et la capillarité incontrôlée pour les plaques en immersion), le pourtour de toutes les plaques de stratifié a été retirée sur une largeur de 50 mm environ. La découpe s'est faite à l'aide d'une scie sur table diamantée refroidie à l'eau.

- ✓ Collage des talons composite verre/époxy prémoulés de 50 mm de largeur sur la nouvelle géométrie de plaques 100 mm x 250 mm. Les talons ont une épaisseur de 2 mm en moyenne. Le collage s'est fait avec une résine époxy rigide EPONAL 380 durcissant en 24 heures (dureté shore 80 dès le 2<sup>ème</sup> jour).
- ✓ Séchage du collage, puis découpage le jour suivant de la plaque en éprouvette de 25mm x 250mm, et mise en place des jauges de déformation et/ou préparation de la surface pour la corrélation d'image.

# • Eprouvettes de cisaillement interlaminaire :

Les considérations vis-à-vis des normes, la fabrication, la préparation et le conditionnement des échantillons du cisaillement interlaminaire s'apparentent au cas de la traction simple à quelques exceptions. Seule la géométrie des plaques et des éprouvettes ainsi que leur nombre diffèrent du cas de la traction simple. 8 spécimens ont été découpés dans les plaques après retrait des pourtours (**Figure** 70).



*Figure 70 : Géométrie et plan de découpe des plaques composites cisaillement interlaminaire* 

Conformément au guide AFGC, il faut disposer d'environ 14 mm de longueur de collage tout en assurant au niveau des rainures, une longueur de 3 mm et une profondeur équivalente à l'épaisseur d'une couche de tissu imprégnée. Ce guide, surtout adapté aux études de qualité s'est inspirée de la norme américaine **ASTM D 3165 95** qui reconnait que pour des études de recherche, il n'est pas obligatoire de respecter la longueur de collage type et la largeur de la rainure. En plus, obtenir une rainure de 3 mm conformément à la norme suppose l'utilisation d'un outil spécial (comme par exemple une scie diamantée) afin de rainurer. Toutefois, il faut noter que la profondeur de la rainure n'est pas toujours maitrisée car les plaques ont des épaisseurs variables et l'utilisation de ces outils est manuelle. Choisir une rainure plus large que nous appellerons « espacement » a permis de fabriquer les plaques par empilement plus juxtaposition. Plus précisément, 2 couches sont empilées mais chaque couche correspond à 2 morceaux de tissus juxtaposés avec un espacement de 10 mm. Ce choix améliore aussi à la fois notre temps de fabrication et les conditions de fabrication.

Le protocole de préparation et de conditionnement est le suivant :

Le principe est le même que pour la traction, seules les dimensions sont différentes :

- ✓ La géométrie de la plaque est 300mm x 290mm. Après découpe des pourtours, elle est de 200mm x 190mm.
- ✓ Les talons ont une largeur de 25mm au lieu de 50mm.

✓ Les éprouvettes ont une dimension de 25mm x 190mm avec 14mm en moyenne de longueur de recouvrement.

#### • Eprouvettes dallettes collées :

Le substrat à renforcer est une dallette en béton C40/50 de dimensions 300mm x 300mm x 50mm.

La préparation de surface est effectuée par décapage via abrasion avec une meuleuse. La dallette est ensuite dépourvue de toute impureté résiduelle par dépoussiérage dans un premier temps au jet d'air et par brossage métallique sous filet d'eau dans un second temps. Elle est ensuite laissée au moins 3 jours pour séchage, puis dépoussiérée à nouveau, le jour du collage. La surface du béton doit présenter une cohésion superficielle supérieure ou égale à 1,5 MPa.



Figure 71 : (a) Schéma annoté d'une dalle renforcée et carottée pour le test, (b) photo d'une dalle préparée avec les pastilles collées.

- ✓ Sur la surface préparée, est collé par les techniques du moulage au contact, un tissu de fibres de carbone (Figure 71 a).
- ✓ On réalise ensuite sur la face renforcée au minimum 5 carottages de diamètre 50 mm et de profondeur 3-5 mm à l'aide d'un trépan de carottage.
- ✓ Le lendemain, on colle des pastilles en aluminium de diamètre 50 mm sur les carottes de même diamètre (Figure 71 b). Le collage se fait avec de l'EPONAL 380.

#### • Eprouvettes double-cisaillement :

L'éprouvette de béton seule est constituée de 2 blocs de béton de dimensions 140mm x 140mm x 260mm espacés par du polystyrène d'épaisseur 40mm (**Figure** 72).



Figure 72 : (a) Moules comprenant le coffrage classique, les tiges filetées et le polystyrène de séparation, (b) 3 éprouvettes double-recouvrement coulées et durcies.

Après coulage du substrat, on prépare la surface avec la même procédure que les dallettes sur les 2 faces opposées où poser le renfort.

- ✓ 2 tissus sont ensuite collés de part et d'autre sur ces faces et ont des dimensions de 60mm x 440mm. Ils sont centrés de sorte à symétriser la géométrie et par la suite le chargement (Figure 73).
- ✓ Ensuite, pour le test, collage de jauges sur le renfort (le même type que pour la traction simple), et/ou préparation de surface pour la corrélation d'image.
- ✓ L'éprouvette est ensuite conditionnée dans la salle de machine en ambiante et testée le lendemain.



#### Figure 73 : Géométrie d'une éprouvette double cisaillement

#### Pré-dimensionnement de la largeur de la bande de composite :

Pour une largeur de bande de composite de 60 mm avec une couche de tissu soit 0,48 mm d'épaisseur nette, la rupture du système s'est produite pour une force de 40 kN. La force appliquée ne peut aller au-delà de cette valeur puisqu'il y a fissuration du béton et rupture de l'interface avant la rupture du composite. La force est subie par le composite comme une contrainte de traction, ainsi la contrainte est calculée selon :

$$\sigma_u = \frac{F}{ep.\,b_f} \tag{67}$$

Or selon les recommandations de l'AFGC [AFGC-Group, 2011], les tests devraient être dimensionnés de façon à solliciter le renfort en partie centrale à 70% de la contrainte à rupture du composite  $\sigma_u$ . Un calcul inverse calibré permet de trouver l'épaisseur théorique et par suite le nombre de plis.

$$ep = \frac{F}{0.7.\,\sigma_{\mu}.\,b_f}\tag{68}$$

 Tableau 14 : Prédimensionnement des dimensions de la bande de composite

$\sigma_u$	$b_f$	ep <sub>théorique</sub>	Nb plis	$ep_{nette}$
(MPa)	(mm)	(mm)		(mm)
694	60	0.33	1	0.48

#### 3.2. Méthodes d'analyses statistiques

Les méthodes d'analyse statistique ont été utilisées pour différentes finalités :

- faciliter l'interprétation des résultats,

- valider statistiquement les tendances

#### 3.2.1. L'analyse de variance ANOVA

#### Intérêts :

L'analyse de variance sera effectuée seulement sur les indicateurs mécaniques où les données suivent a priori une loi normale. Elle a été aussi conduite sur toutes les données en considérant 3 facteurs explicatifs : temps, température, humidité. L'objectif est d'observer l'effet de chaque facteur et leurs interactions et de proposer la forme du modèle quadratique adéquat.

Les informations de ce paragraphe proviennent des synthèses de cours de statistiques libre accès de l'université de Lyon 2 présenté par Rakotomalala [**Rakotomalala**, **2013**] et de l'ouvrage de probabilités de Saporta [**Saporta**, **2011**].

# **<u>Définition</u>** :

En statistique, l'analyse de la variance (terme souvent abrégé par le terme anglais ANOVA : analysis of variance) est un modèle statistique utilisé pour comparer les moyennes d'échantillons. Ce modèle permet de savoir si une ou plusieurs variables dépendantes (appelées aussi variables endogènes ou variables à expliquer) sont en relation avec une ou plusieurs variables ou facteurs dites indépendantes (ou variables exogènes ou variables explicatives). On parle d'analyse à un facteur lorsque l'analyse porte sur un modèle décrit par un seul facteur de variabilité, sinon on parle d'analyse à deux facteurs ou d'analyse multifactorielle.

# Principe :

La première étape d'une analyse de la variance consiste à écrire le modèle théorique en fonction de la problématique à étudier. Il est souvent possible d'écrire plusieurs modèles pour un même problème, en fonction des éléments que l'on souhaite intégrer dans l'étude.

Le modèle général s'écrit :

$$y_{ijk\dots} = \mu + f(i, j, k, \dots) + \varepsilon$$
<sup>(69)</sup>

avec  $y_{ijk...}$  variable à expliquer,  $\mu$  une constante, f une relation entre les variables explicatives et  $\varepsilon$  l'erreur de mesure. On pose l'hypothèse fondamentale que l'erreur suit une loi normale :  $\varepsilon = \mathcal{N}(0, \sigma^2)$ .

# Hypothèses fondamentales :

La forme générale de l'analyse de variance repose sur le test de Fisher et donc sur la normalité des distributions et l'indépendance des échantillons.

- Normalité de la distribution : on suppose, sous l'hypothèse nulle, que les échantillons sont issus d'une même population et suivent une loi normale. Il est donc nécessaire de vérifier la normalité des distributions et l'homoscédasticité (homogénéité des variances, par des tests de Bartlett ou de Levene par exemple). Dans le cas contraire, on pourra utiliser les variantes non paramétriques de l'analyse de variance (ANOVA de Kruskal-Wallis ou ANOVA de Friedman).
- Indépendance des échantillons : on suppose que chaque échantillon analysé est indépendant des autres échantillons. En pratique, c'est la problématique qui permet de supposer que les échantillons sont indépendants. Un exemple fréquent d'échantillons dépendants est le cas des mesures avec répétitions (chaque échantillon est analysé plusieurs fois). Pour les échantillons dépendants, on utilisera l'analyse de variance à mesures répétées ou l'ANOVA de Friedman pour les cas non paramétriques.

# Hypothèse à tester :

(co)

L'hypothèse nulle correspond au cas où les distributions suivent la même loi normale. L'hypothèse alternative est qu'il existe au moins une distribution dont la moyenne s'écarte des autres moyennes :

$$\left\{egin{array}{ll} H_0 \ : \ m_1=m_2=\ldots=m_k=m \ H_1 \ : \ \exists (i,j) ext{ tel que } m_i
eq m_j \end{array}
ight.$$

#### Décomposition de la variance :

La première étape de l'analyse de la variance consiste à expliquer la variance totale sur l'ensemble des échantillons en fonction de la variance due aux facteurs (la variance expliquée par le modèle), de la variance due à l'interaction entre les facteurs et de la variance résiduelle aléatoire (la variance non expliquée par le modèle).  $S_n^2$  étant un estimateur biaisé de la variance, on utilise la somme des carrés des écarts (SCE en français, SS pour Sum Square en anglais) pour les calculs et l'estimateur non biaisé de la variance  $S_{n-1}^2$  (également appelé carré moyen ou CM).

L'écart (sous-entendu l'écart à la moyenne) d'une mesure est la différence entre cette mesure et la moyenne :

$$e = y_{ijk\dots-\bar{y}} \tag{70}$$

La somme des carrés des écarts SCE et l'estimateur  $S_{n-1}^2$  se calculent à partir des formules :

$$SCE = \sum_{ijk...} (y_{ijk...} - \overline{y})^2 \tag{71}$$

$$S_{n-1}^2 = \frac{SCE}{n-1}$$
(72)

Il est alors possible d'écrire la somme des carrés des écarts totale  $SCE_{total}$  comme étant une composition linéaire de la somme des carrés des écarts de chaque variable explicative  $SCE_{facteur}$  et de la somme des carrés des écarts pour chaque interaction  $SCE_{interaction}$ :

$$SCE_{total} = \sum_{i} SCE_{facteur_i} + \sum_{ij} SCE_{interaction_{ij}}$$
 (73)

Cette décomposition de la variance est toujours valable, même si les variables ne suivent pas de loi normale.

#### Test de Fisher :

Par hypothèse, la variable observée y<sub>i</sub> suit une loi normale. La loi du  $\chi^2$ à k degrés de liberté étant définie comme étant la somme de k variables normales au carré, les sommes des carrés des écarts SCE suivent des lois du  $\chi^2$ , avec DDL le nombre de degrés de liberté :

$$SCE \sim \chi^2(DDL)$$
 (74)

La loi de Fisher est définie comme le rapport de deux lois du  $\chi^2$ . Dans le cas de l'hypothèse nulle H<sub>0</sub>, le rapport entre deux estimateurs non biaisés de la variance  $S_{DDL}^2$  doit donc suivre une loi de Fisher :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{\frac{SCE_1}{DDL_1}}{\frac{SCE_2}{DDL_2}} \sim F(DDL_1, DDL_2)$$

$$(75)$$

Si la valeur de F n'est pas compatible avec cette loi de Fisher (c'est-à-dire que la valeur de F est supérieure au seuil de rejet), alors on rejette l'hypothèse nulle H<sub>0</sub> : on conclut qu'il existe une différence statistiquement significative entre les distributions. Le facteur de variabilité ne sépare pas la population étudiée en groupes identiques. La valeur de seuil de rejet  $F_{\alpha}(DDL_1, DDL_2)$  est précalculée dans les tables de référence, en fonction du risque de première espèce et des deux degrés de libertés  $DDL_1$  et  $DDL_2$ .

#### Tests « post-hoc » :

L'analyse de variance permet simplement de répondre à la question de savoir si tous les échantillons suivent une même loi normale. Dans le cas où l'on rejette l'hypothèse nulle, cette analyse ne permet pas de savoir quels sont les échantillons qui s'écartent de cette loi.

Pour identifier les échantillons correspondants, on utilise différents tests « post-hoc » (ou tests de comparaisons multiples, MCP pour Multiple Comparison Test). Ces tests obligent en général à augmenter les risques de l'analyse (en termes de risque statistique). Il s'agit d'une généralisation à k populations du test t de Student de comparaison de moyennes de deux échantillons avec ajustement de l'erreur (FDR, FWER, etc.) Par exemple : les tests LSD de Fisher, les tests de Newman-Keuls, les tests HSD de Tukey, les tests de Bonferroni et Sheffé.

#### Cas particulier 1 : ANOVA à 1 facteur

Également appelé one-way ANOVA, l'analyse de la variance à un facteur s'applique lorsque l'on souhaite prendre en compte un seul facteur de variabilité. Par exemple, dans notre étude le facteur explicatif peut être la combinaison température/humidité/temps avec des modalités (T3V1, T3V2...T6V5, T6V6...T12V5...) et les facteurs à expliquer sont les indicateurs (physico-chimiques ou mécaniques).

**Notation :** Considérons *I* échantillons Y<sub>i</sub> d'effectifs n<sub>i</sub>, issu des *I* populations qui suivent *I* lois normales  $\mathcal{N}(\mu_i, \sigma^2)$ ) de même variance. Chaque individu s'écrit y<sub>ij</sub>, avec  $i \in [1; I]$  et  $j \in [1; n_i]$ . L'effectif total est  $N = \sum_{i=1}^{I} \frac{1}{n_i}$ .

Le modèle s'écrit :

$$y_{ij} = \alpha_i + \epsilon_{ij} \tag{76}$$

Dans ces conditions, on montre que la somme des carrés des écarts (et donc la variance) peut être calculée simplement par la formule :

$$SCE_{total} = SCE_{facteur} + SCE_{residu}$$
 (77)

La part de la variance totale  $SCE_{total}$  qui peut être expliquée par le modèle ( $SCE_{facteur}$ , aussi appelée variabilité inter-classe, SSB ou Sum of Square Between class) et la part de la variance totale qui ne peut être expliquée par le modèle ( $SCE_{residu}$  aussi appelée variabilité aléatoire, variabilité intra-classe, bruit, SSW ou Sum of Square Within class) sont données par les formules :

$$SCE_{\text{facteur}} = \sum_{i=1}^{p} n_i (\overline{y_i} - \overline{y})^2$$
(78)

$$SCE_{\text{residu}} = \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \overline{y_i})^2$$
(79)

<u>Analyse des résidus</u> : Il est toujours possible que le modèle ne soit pas correct et qu'il existe un facteur de variabilité inconnu (ou supposé a priori inutile) qui ne soit pas intégré dans le modèle. Il est possible d'analyser la normalité de la distribution des résidus pour rechercher ce type de biais. Les résidus, dans le modèle, doivent suivre une loi normale  $\mathcal{N}(0, \sigma^2)$ . Tout écart significatif par rapport à cette loi normale peut être testé ou visualisé graphiquement (**Figure** 74) :



Figure 74 : Analyse des résidus

Test de Fisher :

Par hypothèse, la variable observée suit une loi normale. La loi du  $\chi^2$  à degrés de liberté étant définie comme étant la somme de variables normales au carré, les sommes des carrés des écarts suivent les lois du  $\chi^2$  suivantes, avec le nombre de niveaux du facteur de variabilité et le nombre total d'individu :

$$SCE_{\text{facteur}} = \sum_{i=1}^{p} n_i (\overline{y_i} - \overline{y})^2 \sim \chi^2 (DDL_{\text{facteur}}) \qquad \text{avec } DDL_{\text{facteur}} = \sum_{i=1}^{p-1} 1 = p-1$$
(80)

$$SCE_{\text{residu}} = \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \overline{y_i})^2 \sim \chi^2 (DDL_{\text{residu}}) \quad \text{avec } DDL_{\text{residu}} = \sum_{i=1}^{p} (n_i - 1) = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_p - 1) = n - p$$
(81)

Les variances s'obtiennent en faisant le rapport de la somme des carrés des écarts sur le nombre de degrés de liberté :

$$S_{\text{facteur}}^{2} = \frac{SCE_{\text{facteur}}}{p-1} = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^{p} n_{i} (\overline{y_{i}} - \overline{y})^{2}$$
(82)

$$S_{\text{residu}}^{2} = \frac{SCE_{\text{residu}}}{n-p} = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_{i}} (y_{i}^{j} - \overline{y_{i}})^{2}$$
(83)

La Loi de Fisher étant définie comme le rapport de deux lois du  $\chi^2$ , le rapport suit donc une Loi de Fisher :

$$F = \frac{S_{\text{facteur}}^2}{S_{\text{residu}}^2} = \frac{\frac{SCE_{\text{facteur}}}{p-1}}{\frac{SCE_{\text{residu}}}{n-p}} \sim F(p-1, n-p)$$
(84)

La table d'ANOVA (Tableau 15) permet de résumer les calculs nécessaires

Source de la variance	Sommes des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variance	F	p-value
Inter-classes	$SCE_{ m facteur}$	$DDL_{ m facteur}$	$S^2_{ m facteur} = rac{SCE_{ m facteur}}{DDL_{ m facteur}}$	$F = rac{S_{ m facteur}^2}{S_{ m residu}^2}$	$P_{H_0}(F>F_{obs})$
Intra-classe	$SCE_{ m residu}$	$DDL_{ m residu}$	$S^2_{ m residu} = rac{SCE_{ m residu}}{DDL_{ m residu}}$		
Total	$SCE_{ m total}$	$DDL_{\mathrm{total}}$			

Tableau 15 : Résumé des termes à calculer

#### Cas particulier 2 : ANOVA à 2 ou plus de 2 facteurs

Le principe est globalement le même que l'ANOVA à un facteur. Seulement, il faudra également tenir compte des interactions entre les facteurs. Par exemple, supposons que les facteurs explicatifs sont cette fois le temps, la température et l'humidité, l'intérêt de cette analyse est de pouvoir confirmer statistiquement les effets individuels de chaque facteur et aussi des possibles interactions sur les indicateurs mécaniques.

Le modèle théorique s'écrit :

$$Y_i = \mu + \sum_j \alpha_j + \sum_{j,k} \gamma_{jk} + \epsilon_i$$
(85)

Avec  $\alpha_i$  l'effet du j<sup>e</sup> facteur et  $\gamma_{ik}$  l'interaction entre le j<sup>e</sup> et le k<sup>e</sup> facteur.

#### Limites de l'ANOVA :

Les calculs d'analyse de la variance comme, d'ailleurs, l'emploi du test t de Student-Fisher ou du test F de Snédécor ne sont strictement valables que si les populations échantillonnées **sont distribuées selon la loi de Laplace-Gauss.** 

Or, le plus souvent, cette condition n'est qu'approximativement réalisée : la distribution de Laplace-Gauss n'est qu'un modèle théorique, et revêt, par rapport aux distributions réelles, le même degré d'abstraction que les figures géométriques par rapport aux objets réels.

Ainsi, on s'exposerait, au contraire, à des erreurs grossières en étendant ces tests à des données (durée de vie d'une structure) dont la distribution est fortement asymétrique.

Cependant, de nombreuses simulations ont montré que l'analyse de variance est peu sensible à la non-normalité des populations-parents et à l'inégalité des variances. Il suffit en pratique d'éviter son emploi lorsque les distributions des populations-parents sont de forme très différente de l'une à l'autre (en cloches à dissymétries de sens opposés par exemple) surtout sur de petits échantillons. Il est souvent difficile de contrôler la validité des hypothèses de normalité et d'égalité des variances (données peu nombreuses). Il est souvent préférable de tenir compte de l'ensemble des informations dont on dispose *a priori* au sujet des catégories de variables. De même l'hypothèse d'égalité des variances est secondaire lorsque les effectifs sont égaux. Quand les différentes conditions ne sont pas satisfaites, on peut essayer de s'en rapprocher en essayant de normaliser ces données en leur substituant une variable auxiliaire (par exemple : log de X). Si cette façon de faire ne donne pas satisfaction, on utilisera les tests non-paramétriques.

# 3.2.2. Le test non paramétrique de Kruskal-Wallis

Le test de Kruskal-Wallis est un test non paramétrique à utiliser en présence de k échantillons indépendants, afin de déterminer si les échantillons proviennent d'une même population ou si au moins un échantillon provient d'une population différente des autres.

Le test de Kruskal-Wallis est souvent utilisé comme une alternative à l'ANOVA dans le cas où l'hypothèse de normalité n'est pas acceptable. Il permet de tester si k échantillons (k>2) proviennent de la même population, ou de populations ayant des caractéristiques identiques, au

sens d'un paramètre de position (le paramètre de position est conceptuellement proche de la médiane, mais le test de Kruskal-Wallis prend en compte plus d'information que la position au seul sens de la médiane).

#### Principe du test de Kruskal-Wallis

Si on désigne par Mi le paramètre de position l'échantillon i, les hypothèses nulle  $H_0$  et alternative  $H_a$  du test de Kruskal-Wallis sont les suivantes :

- $H_0: M1 = M2 = ... = Mk$
- $H_a$ : il existe au moins un couple (i, j) tel que  $Mi \neq Mj$

Le calcul de la statistique K du test de Kruskal-Wallis fait intervenir comme pour le test de Mann-Whitney le rang des observations, une fois les k échantillons (ou groupes) mélangés. K est défini par :

$$K = \frac{12}{N(N+1)} \times \sum_{i=1}^{k} [R_i^2 - 3(N+1)]$$
(86)

où ni est la taille de l'échantillon i, N la somme des ni, et Ri la somme des rangs pour l'échantillon i parmi l'ensemble des échantillons. Lorsqu'il y a des ex aequo, on utilise les rangs moyens pour les observations correspondantes.

La p-value associée à une valeur donnée de K peut être estimée par la méthode asymptotique : la p-value est obtenue grâce à une approximation de la loi de K par une loi du  $Khi^2$  à (k-1) degrés de liberté. Cette approximation est fiable, sauf lorsque N est petit.

Si la p-value est telle que l'on doit rejeter l'hypothèse  $H_0$ , alors au moins un échantillon (ou groupe) est différent d'un autre. Afin d'identifier quels échantillons sont responsables du rejet de  $H_0$ , il est possible d'utiliser une procédure de comparaisons multiples.

Il est possible de coupler le test de Kruskal-Wallis avec le test complémentaire de comparaison de Dunn **[Dunn, 1963].** Dunn propose une méthode basée sur la comparaison des moyennes des rangs, ces derniers étant ceux utilisés pour le calcul du K, en utilisant une distribution normale asymptotique pour la différence standardisée de la moyenne des rangs.

#### 3.2.3. L'analyse en composantes principales ACP

Dans notre étude, l'ACP sera conduite pour visualiser les liens entre les différents indicateurs mécaniques, physico-chimiques par rapport aux conditions et échéances. L'analyse en composantes principales est utilisée généralement comme une étape dans une série d'analyse. Par exemple, on peut utiliser des composantes principales avant une analyse de régression afin d'éviter la multicolinéarité ou de réduire le nombre de prédicteurs par rapport au nombre d'observations.

# **Définition** [Husson et al., 2009], [Husson, 2014] :

L'analyse **en composantes principales** (ACP), ou *principal component analysis* (*PCA*) en anglais, permet d'analyser et de visualiser un jeu de données contenant des individus décrits par plusieurs variables quantitatives.

C'est une méthode statistique qui permet d'explorer des données dites multivariées (données avec plusieurs variables). Chaque variable pourrait être considérée comme une dimension différente. Par exemple, s'il y a plus de 3 variables dans le jeu de données, il pourrait être très difficile de visualiser les données dans un "hyper-espace" multidimensionnel.

L'information contenue dans un jeu de données correspond à la variance ou l'*inertie totale* qu'il contient. L'objectif de l'ACP est d'identifier les directions (i.e., *axes principaux* ou composantes principales) le long desquelles la variation des données est maximale.

L'ACP synthétise l'information de variance en seulement quelques nouvelles variables appelées **composantes principales**. Ces nouvelles variables correspondent à une combinaison linéaire des variables originelles. Le nombre de composantes principales est inférieur ou égal au nombre de variables d'origine.

En d'autres termes, l'ACP réduit les dimensions d'une donnée multivariée à deux ou trois composantes principales, qui peuvent être visualisées graphiquement, en perdant le moins possible d'information.

# Intérêts :

L'étude ACP sera employée pour différentes investigations :

- Dans un premier temps l'« ACP 1 » va consister à considérer dans l'analyse tous les indicateurs. Les indicateurs manquants à un TiVj donné seront exclus de l'analyse. Cela permet d'étudier les différentes corrélations qui peuvent exister entre ces indicateurs et d'observer, à la différence de l'ANOVA, les regroupements par classe des différents vieillissements en se basant sur l'ensemble des données mécaniques et physico-chimiques.
- Puis une seconde analyse « ACP 2 » sera effectuée seulement sur les données V4, V5 et V6 qui disposent davantage d'essais complémentaires (porosité, performance de la résine seule, DSC classique, FTIR, qui ont été exclusivement effectuée pour ces conditions).
- Ensuite, les conditions en immersion seront également analysées seules (ACP 3) afin de mieux observer l'effet de la température sur le vieillissement humide. En effet, il a été remarqué que l'humidité est la principale cause de dégradation des matériaux. Inclure les autres conditions (chaleur sèche, condition ambiante) pourrait biaiser les résultats en attribuant principalement les modifications des propriétés à l'humidité.

# Principe :

On applique habituellement une ACP sur un ensemble de N variables aléatoires  $X_1, ..., X_N$  connues à partir d'un échantillon de K réalisations conjointes de ces variables.

$$\overline{x_k} = \frac{1}{I} \cdot \sum_{i=1}^{I} x_{ik} \tag{87}$$

$$s_{k} = \sqrt{\frac{1}{I} \sum_{i=1}^{I} (x_{ik} - \overline{x_{k}})^{2}}$$
(88)

L'ACP s'intéresse à des tableaux de données rectangulaires avec des individus en lignes et des variables quantitatives en colonnes. :



Figure 75 : Tableau de données type ACP

Dans notre cas d'étude, on peut avoir par exemple, la variable « indicateur calculé » k pour l'individu « groupe T3V4 ». L'ACP permet de réaliser 2 types d'études graphiques :

- Etude en colonnes des variables : cette analyse servira à rechercher des liaisons entre les indicateurs. On cherche à savoir quelles sont les variables qui apportent une information identiques « multi colinéarité des variables ». L'ACP permettra de visualiser les différentes corrélations.
- Etude en lignes des individus : Elle permettra également de trouver des similitudes ou différences entre les différents individus (ici les groupes TiVj) au regard de toutes les valeurs moyennes des indicateurs. On répond à la question « quand dit-on que 2 individus ou groupes d'individus se ressemblent en faisant une partition des individus ? ».

L'ACP résume et hiérarchise l'information contenue dans un jeu de données et pour se faire elle fournit une visualisation du tableau de données par des graphiques simples (**Figure** 76).



Figure 76 : Représentation schématique 3D du tableau de l'ACP

Si *K* est supérieure à 3, il est impossible de représenter graphiquement les données brutes.

**Etude des individus :** Pour une visualisation géométrique, l'ACP introduit la notion de ressemblance qui permet non plus d'étudier le nuage de point des individus mais la forme de ce nuage sur un espace 2D à partir de la distance au carré des écarts entre individus.

$$d^{2}(i,i') = \sum_{k=1}^{K} (x_{ik} - x_{i'k})^{2}$$
(89)

Pour étudier la forme du nuage, il est utile de centrer les données pour mieux interpréter les graphes. Il faut également réduire les données afin que toutes les variables, lorsqu'elles n'ont pas la même unité ou la même échelle puissent être comparées entre elles.

$$x_{ik} \to \frac{x_{ik} - \overline{x_k}}{s_k} \tag{90}$$

L'objectif de l'ACP sera de fournir une image synthétique du nuage de points qui soit la plus fidèle possible, qui permet d'avoir une idée juste de la distance entre individus. Cela revient à trouver un sous-espace qui résume au mieux les données à l'aide de l'inertie. L'inertie est similaire à la notion de dispersion. C'est une variance généralisée à plusieurs dimensions.

#### Comment ajuster le nuage des individus ?

Trouver le 1<sup>er</sup> axe (facteur) qui déforme le moins possible le nuage. Si on note Hi la projection d'un individu i sur un axe, O le centre de gravité d'un nuage. (iHi)<sup>2</sup> est l'écart entre un individu et sa projection sur un axe. Cette distance doit être minimisée. Cela revient d'après le théorème de Pythagore à maximiser (OHi)<sup>2</sup>. Par conséquent, sur tous les individus, cela revient à chercher le facteur pour que ∑<sub>i</sub>(OHi)<sup>2</sup> soit maximale.



Figure 77 : Représentation du principe de la projection

- Trouver le meilleur plan ensuite revient à trouver un second axe perpendiculaire au premier et qui maximise  $\sum_i (OHi)^2$ .
- Par conjecture, il est possible de trouver les autres axes qui maximisent l'inertie. En pratique la recherche des axes revient à diagonaliser la matrice de corrélation. Le vecteur qui explique le plus d'inertie du nuage est le premier vecteur propre. De même le deuxième vecteur qui explique la plus grande part de l'inertie restante est le deuxième vecteur propre, etc. De plus, la variance empirique expliquée par le k-ième vecteur propre vaut λ<sub>k</sub> la valeur propre associée.

#### Comment interpréter le graphe des individus ?

- Lorsque sur le graphe, 2 points sont proches, ces individus se ressemblent fortement au regard des variables. Inversement lorsqu'ils sont extrêmes et opposés, alors ils ont deux comportements différents. Si la symétrie d'opposition est par rapport au second axe, donc si les points se trouvent le long du 1<sup>er</sup> axe, cela signifie que l'opposition est plus certaine puisque le 1<sup>er</sup> axe fidélise le plus les distances entre individus. La question est ensuite de savoir ce qui les oppose vis-à-vis des variables. Si la raison est connue, dans des cas d'études où l'état de l'art est bien fourni alors l'explication devient évidente. Sinon, il est possible de raisonner à partir des variables.
- Pour cela, il faut récupérer les coordonnées sur chaque axe de tous les individus. L'ensemble des coordonnées par axe constitue un vecteur F à I coordonnées. On calcule ensuite, pour chaque variable (chaque colonne), les coefficients de corrélation entre cette variable x<sub>k</sub> et les vecteurs F1 et F2. Les points Ax<sub>k</sub> de coordonnées r (F<sub>.1</sub>, x<sub>k</sub>) et r (F<sub>.2</sub>, x<sub>.k</sub>) sont ensuite représentés sur un plan orthonormé inclus dans un cercle de rayon 1. On appelle cette figure le cercle des corrélations. Si la variable x<sub>.k</sub> est très liée positivement à F.1 (≈ +1), cela signifie que la variable x<sub>.k</sub> est liée aux coordonnées sur F.1. Ainsi cela veut dire que les individus qui ont de faibles valeurs pour x<sub>.k</sub> ont de faibles valeurs sur l'axe 1. Inversement, si la corrélation est forte et négative (≈ −1), cela signifie que les individus qui prennent de fortes valeurs pour x<sub>.k</sub> prennent de faibles valeurs sur l'axe 1. Ceci est également vrai pour l'interprétation via l'axe 2. On peut donc déterminer les principaux facteurs de variabilité.

#### **Etude des variables :**

Pour rappel, dans le nuage des variables, une variable est un point à I dimensions donc un vecteur de I coordonnées. Illustrons ce nuage dans le cas d'un espace à 3 dimensions. k et l sont des variables (**Figure** 78).



Figure 78 : Visualisation dans l'espace 3D de points positivement corrélés

L'angle  $\theta_{kl}$  entre 2 variables peut être étudié à partir du cosinus de l'angle.

$$\cos(\theta_{kl}) = \frac{\langle x_{.k}, x_{.l} \rangle}{\|x_{.k}\| \|x_{.l}\|} = \frac{\sum_{i=1}^{l} x_{ik} x_{il}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{l} x_{ik}^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{l} x_{ij}^2}}$$
(91)

Puisque les x sont centrées, on peut dire que  $\cos \theta_{kl}$  est le coefficient de corrélation entre les variables k et l.

$$\cos\theta_{kl} = r(x_k, x_l) \tag{92}$$

De plus, si les variables sont réduites, la longueur de chaque vecteur de variable est de 1 et se trouve sur une hypersphère de rayon 1.

Pour plusieurs dimensions, il est aussi impossible de représenter tout le jeu de données graphiquement. Il faut passer par un ajustement du nuage des variables.

#### Comment ajuster le nuage des variables ?

On recherche les facteurs orthogonaux à partir de la maximisation de la somme des corrélations entre le facteur v1 et chacune des variables. Rappelons que le facteur est une variable et le vecteur qui passe par l'origine et ce point est l'axe (factoriel). Autrement dit, le premier axe issu de v1 est l'axe qui est plus lié au sens des corrélations au carré à l'ensemble des variables. Cet axe maximise la somme des corrélations entre cet axe et chacune des variables x<sub>k</sub>.

$$v1 \to \operatorname*{argmax}_{v1 \in \mathbb{R}^l} \sum_{k=1}^{K} r(v1, x_k)^2$$
(93)

• On recherche ensuite un second axe orthogonal au premier axe qui permet de bien synthétiser le reste de l'information qui n'a pas encore été résumé par le premier axe et ainsi de suite pour les autres axes.

L'ajustement du nuage des variables est la même représentation que le graphe des cercles de corrélation. Il a été vu que ce graphe aide à interpréter les individus. Il est d'après cet ajustement une représentation optimale des nuages des variables et est aussi une visualisation de la matrice des corrélations entre variables. Cependant, il faut noter que sur le graphe des cercles de corrélations, l'interprétation des angles n'est possible que si les variables sont bien projetées. Par exemple, sur la **Figure** 79, on voit que D et E sont bien projetés car les angles dans l'espace et sur le plan sont sensiblement égaux. En revanche, A, B et C sont mal projetés. En ACP normée, plus une variable est projetée vers le bord du cercle, mieux elle est représentée. Par ailleurs, deux variables bien représentées et proches l'une de l'autre sont corrélées positivement tandis que deux variables qui s'opposent sont corrélées négativement. Une orthogonalité entre deux variables traduit l'absence de corrélation linéaire.



Figure 79 : Visualisation des projections des points de l'espace sur le plan de l'ACP

#### Aide à l'interprétation :

• Le pourcentage d'inertie (information) expliqué par chaque axe ou par un plan : Si 2 axes suffisent à représenter Pi %> Pi\_lu d'inertie, alors on admet que ces axes permettent de bien résumer les données. Pi\_lu se lit dans le**Tableau** 16. On estime que sur 10 000 ACP construites avec i individus et k variables indépendantes, 95% des valeurs des premiers plans sont inférieures Pi\_lu. Si la valeur du pourcentage calculée est inférieure à la valeur lue, cela signifie que le plan d'ACP n'explique pas plus que ce que l'on aurait eu avec des variables indépendantes et donc synthétise mal l'information.

# Tableau 16 : Pourcentage d'inertie si indépendance entre variables : quantile à 95% du pourcentage d'inertie des 2 premières dimensions de 10000 ACP obtenu avec des variables indépendantes

	Nombre de variables												
nbind	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5	96.5	93.1	90.2	87.6	85.5	83.4	81.9	80.7	79.4	78.1	77.4	76.6	75.5
6	93.3	88.6	84.8	81.5	79.1	76.9	75.1	73.2	72.2	70.8	69.8	68.7	68.0
7	90.5	84.9	80.9	77.4	74.4	72.0	70.1	68.3	67.0	65.3	64.3	63.2	62.2
8	88.1	82.3	77.2	73.8	70.7	68.2	66.1	64.0	62.8	61.2	60.0	59.0	58.0
9	86.1	79.5	74.8	70.7	67.4	65.1	62.9	61.1	59.4	57.9	56.5	55.4	54.3
10	84.5	77.5	72.3	68.2	65.0	62.4	60.1	58.3	56.5	55.1	53.7	52.5	51.5
11	82.8	75.7	70.3	66.3	62.9	60.1	58.0	56.0	54.4	52.7	51.3	50.1	49.2
12	81.5	74.0	68.6	64.4	61.2	58.3	55.8	54.0	52.4	50.9	49.3	48.2	47.2
13	80.0	72.5	67.2	62.9	59.4	56.7	54.4	52.2	50.5	48.9	47.7	46.6	45.4
14	79.0	71.5	65.7	61.5	58.1	55.1	52.8	50.8	49.0	47.5	46.2	45.0	44.0
15	78.1	70.3	64.6	60.3	57.0	53.9	51.5	49.4	47.8	46.1	44.9	43.6	42.5
16	77.3	69.4	63.5	59.2	55.6	52.9	50.3	48.3	46.6	45.2	43.6	42.4	41.4
17	76.5	68.4	62.6	58.2	54.7	51.8	49.3	47.1	45.5	44.0	42.6	41.4	40.3
18	75.5	67.6	61.8	57.1	53.7	50.8	48.4	46.3	44.6	43.0	41.6	40.4	39.3
19	75.1	67.0	60.9	56.5	52.8	49.9	47.4	45.5	43.7	42.1	40.7	39.6	38.4
20	74.1	66.1	60.1	55.6	52.1	49.1	46.6	44.7	42.9	41.3	39.8	38.7	37.5
25	72.0	63.3	57.1	52.5	48.9	46.0	43.4	41.4	39.6	38.1	36.7	35.5	34.5
30	69.8	61.1	55.1	50.3	46.7	43.6	41.1	39.1	37.3	35.7	34.4	33.2	32.1
35	68.5	59.6	53.3	48.6	44.9	41.9	39.5	37.4	35.6	34.0	32.7	31.6	30.4
40	67.5	58.3	52.0	47.3	43.4	40.5	38.0	36.0	34.1	32.7	31.3	30.1	29.1
45	66.4	57.1	50.8	46.1	42.4	39.3	36.9	34.8	33.1	31.5	30.2	29.0	27.9
50	65.6	56.3	49.9	45.2	41.4	38.4	35.9	33.9	32.1	30.5	29.2	28.1	27.0
100	60.9	51.4	44.9	40.0	36.3	33.3	31.0	28.9	27.2	25.8	24.5	23.3	22.3

- Variables supplémentaires quantitatives : ces variables ne servent pas à construire les axes mais peuvent aider à l'interprétation. On réalise pour cela une projection des variables sur le cercle des corrélations comme pour les variables classiques.
- Variables supplémentaires qualitatives : on considère les modalités des variables qualitatives. On projette chaque modalité au barycentre des individus qui prennent la modalité sur le graphe des individus.
- Qualité de représentation d'une variable et d'un individu : Elle est mesurée pour la variable par le cos<sup>2</sup> de l'angle entre une variable et son projeté sur le plan ou sur un axe. Pour un individu, on calcule également le cos<sup>2</sup> de l'angle entre (Oi) et (OHi). Le cos<sup>2</sup> est calculé par axe. En faisant la somme sur les 2 axes principaux, on obtient la qualité de représentation de cette variable (ou individu) dans le plan factoriel. Si la valeur est proche de 1 alors la grandeur est très bien représentée dans le plan.
- Contribution d'une variable (ou d'individu) à la construction d'un axe s :

Variable 
$$Ctr_{s}(k) = \frac{r(x_{.k}, v_{s})^{2}}{\sum_{k=1}^{K} r(x_{.k}, v_{s})^{2}}$$
 (94)

$$Ctr_{s}(i) = \frac{F_{is}^{2}}{\sum_{i=1}^{l} F_{is}^{2}}$$
 (95)

Individu

Avec Vs le facteur s, Fis le vecteur de coordonnées de l'individu sur l'axe factoriel s.

Cela permet de savoir si la construction d'un axe est fortement influencée par un individu ou une variable. Il se peut que lui seul (individu ou variable) contribue à la construction de l'axe et par conséquent sans cet individu (variable) on peut avoir un axe différent. Il est important d'en connaitre les raisons, puis éventuellement reprendre les analyses sans la grandeur à forte contribution pour voir si les axes changent.

- **Description automatique des dimensions par les variables quantitatives** lorsque le nombre des variables est très grand : on calcule les corrélations entre chaque variable et la dimension. On fait un tri et on conserve les coefficients de corrélation significativement différents de 0. Cela permet de savoir quelle variable décrit le mieux la dimension.
- Description automatique des dimensions par les variables qualitatives lorsque le nombre des variables est très grand : on utilise pour ce faire, la méthode d'analyse de variance. La variable à expliquer est Fs (les cordonnées des individus sur l'axe s) en fonction de la variable qualitative. Si on a plusieurs variables qualitatives, on construira une ANOVA par variable qualitative. Ainsi, on construit un test de Fisher pour savoir si la liaison est significative entre les coordonnées des individus sur l'axe Fs et la variable ; puis des tests de Student pour tester les différences entre la moyenne par modalité et la moyenne générale.

#### **Remarques** :

L'ACP ne mesure que des liens linéaires entre variables. Avant de conclure sur l'existence ou l'absence de relations entre variables, il est donc utile d'examiner l'allure de leurs nuages de corrélation.

*En résumé, rappelons les différents milieux de vieillissement et les échéances avec leur dénomination dans le tableau ci-dessous :* 

Température	Humidité			
(°C)	(%)	Désignation		
20	50	V1	Echéance	s Désignation
20	immersion (IW)	V2		
40	immersion (IW)	<b>V</b> 4	0 mois	ТО
60	50	V3	3 mois	Т3
60	75	<b>V</b> 5	6 mais	Тб
60	immersion (IW)	<b>V6</b>	0 mois	10
Climat tempéré Europe (s	VN	12 mois	T12	

# Tableau 17 : Conditions de vieillissement accéléré (VA) ou naturel (VN)

*Au cours de ce chapitre, nous évoquerons plus particulièrement 4 cas de vieillissement, c'està-dire ceux effectués au LMC<sup>2</sup>, en grisé et rouge dans ce tableau.* 

Ce plan est issu d'une matrice de Hoke optimal.

*Le matériel d'étude est un carbone/époxy bidirectionnel non équilibré en masse (70% /30%) réticulé à l'ambiante et mis en œuvre par moulage au contact.* 

L'ensemble des essais qui ont été réalisés au cours de l'étude sont récapitulés ci-dessous dans le Tableau 18 résumant l'approche multi-échelle et multi-physique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les coordonnées GPS de Villeurbanne sont : 45° 46' 18.998" N 4° 53' 24.615" E.
Type de test	Conditions	Échéance	Nombre d'épr./ série	Information sur l'échantillon			
Analyses physico-chimiques							
Cinétique Sorption/désorption	Tous les Vi	T=10 jours, T3, T6	2	Échantillons VER (25mm x 25mm x ep mm)			
DSC, TMA, Infrarouge	V4, V5, V6	T0 <sup>2</sup> , T3, T6, T12	1	prélèvement sur composite			
DSC modulée	Tous les Vi	T0, T3, T6, T12	4	prélèvement sur composite			
DMA	Tous les Vi	T12	1	prélèvement sur composite			
Tomographie rayons X	V4, V5, V6	T0, T3, T6	1	prélèvement sur composite			
		Essais mécaniques					
Traction simple (TS)	V1, V2, V3 V4, V5, V6	T0, T3, T6, T12	5	Voir ISO 527			
Traction simple (TS)	VN	T12	5	Voir ISO 527			
Traction simple sur résine	V4, V5, V6	Т0, Т3	5 pour T0 3 pour T3	Éprouvette haltère Voir ISO 527			
Complémentaire traction simple sur composite	V « labo »	T12 Vieillissement en conditions « laboratoire »	5				
Complémentaire traction simple sur composite	V4, V5, V6	T12 avec séchage en ambiante avant test, T12 avec test après sortie	5	Eprouvettes post conditionnées différemment ISO 527			
Cisaillement interlaminaire (CIL)	V1, V2, V3 V4, V5, V6	T0, T3, T6, T12	8	ASTM D 718			
Cisaillement interlaminaire (CIL)	VN	T12	8	ASTM D 718			
Arrachement (PAS)	V1, V2, V3 V4, V5, V6	T0, T3, T6, T12	5	AFGC 2010			
Arrachement (PAS)	VN	T12	5	AFGC 2010			
Arrachement sur béton seul	Tous les Vi	T0, T3, T6, T12	3-5	AFGC 2010 testé au verso des dallettes			
Double recouvrement (DC)	V1, V2, V3 V4, V5, V6	T0, T3, T6, T12	3	AFGC 2010			
Double recouvrement (DC)	VN	T12	3	AFGC 2010			

# Tableau 18 : Récapitulatif du plan d'essais

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Temps correspondant au temps initial de vieillissement c'est-à-dire après 21 jours de réticulation en ambiante

# **CHAPITRE 3**

# **ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

L'ensemble des résultats obtenus à partir du programme expérimental détaillé précédemment est présenté dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous commenterons les résultats des analyses physico-chimiques puis dans un second temps les résultats des essais mécaniques.

Les essais mécaniques à chaque échéance ont permis de noter des évolutions sur les performances du composite, de la résine et de l'interface béton-composite au cours du vieillissement. Pour chaque essai mécanique, leur interprétation sera réalisée à la lumière des résultats de la physico-chimie. L'analyse des résultats repose sur 2 aspects :

- Une approche phénoménologique basée sur :
  - une appréciation visuelle des dégradations (coloration, déformation, mode de rupture),
  - la mise en évidence des mécanismes physico-chimiques qui entrent en jeu au cours du vieillissement et qui va permettre l'interprétation des tendances des indicateurs mécaniques.
- **une approche statistique** qui permettra de comparer d'un point de vue probabiliste l'effet des différents vieillissements d'une part, et les liaisons (corrélations) qui peuvent exister entre les indicateurs d'autre part.

# 1. Résultats des études physico-chimiques

Tout d'abord, nous analyserons les résultats de l'étude de suivi de masse par absorptiondésorption effectuée sur des échantillons de composites et de résine.

Ensuite, nous commenterons l'évolution de la température de transition vitreuse obtenue par les analyses thermomécaniques sur échantillons de composites prélevés sur les plaques.

A partir des spectres obtenus par spectrométrie infrarouge, nous tenterons d'expliquer, à l'échelle du réseau macromoléculaire, les changements qui s'opèrent lors du vieillissement.

Enfin, les observations par tomographie aux rayons X permettront, d'une part de mettre en évidence la présence ou non de microfissurations, et d'autre part d'étudier la porosité aussi bien qualitativement que quantitativement.

# 1.1. Absorption-désorption

Nous avons suivi l'évolution de masse de nos échantillons par la méthode gravimétrique.

# (a) Suivi de masse

La **Figure** 80 présente les courbes de d'absorption des échantillons PTRF. L'échelle du temps en abscisse est exprimée en racine carrée du temps en heure. Conformément au processus expérimental, pour garantir la détection des changements de cinétique, les courbes de sorption des échantillons PTRF ont été évaluées finement sur une période de 10 jours (soit 15,5 h<sup>1/2</sup>) dans les divers environnements de vieillissement. Pour V2 (20°C-IW), les mesures en continue ont été prises plus longtemps, pendant 2 semaines (18,3 h<sup>1/2</sup>) en raison de l'impossibilité d'identifier à 10 jours le changement de linéarité comme dans les autres cas.



Figure 80 : Cinétiques de sorption des composites soumis aux 6 conditions de vieillissement

#### • Analyses préliminaires (sur la base du suivi d'absorption pendant 10 ou 14 jours) :

On constate que :

- Les variations de masse sont négligeables en condition ambiante ( $20^{\circ}C-50\%$ ) et en condition ( $60^{\circ}C-50\%$ ).

- A (60°C-75 %), la masse à la saturation reste faible (moins de 1%). Elle se situe entre les conditions 50%HR et l'immersion. Un palier de saturation est rapidement atteint à 7 h<sup>1/2</sup>. La variation de masse s'inverse après ce temps. Ce constat sera discuté plus loin.

- A (20°C-IW), la cinétique de sorption reste inchangée au bout de 10 jours comme après 14 jours.

- Dans le cas des éprouvettes immergées :

- ✓ La partie initiale des courbes est linéaire et présage une diffusion fickienne ou pseudofickienne.
- ✓ Plus la température est élevée, plus la cinétique de sorption (pente de la partie linéaire) est élevée, ce qui confirme un effet « accélération » de la température sur les phénomènes de diffusion de l'eau dès les premiers instants [Blackburn et al., 2015]
- ✓ Cependant, pour des temps plus longs, l'allure des courbes devient moins linéaire. Cette allure suggère pour l'ensemble de la cinétique une diffusion de Langmuir ou modèle pseudo-fickien (Figure 34 courbe (1) *[Weitsman, 1991]*) (présence de réaction chimique irréversible et/ou relaxation du polymère).

# • Analyse avancée (sur la base de la poursuite du suivi d'absorption jusqu'à 6 mois) :

Afin de mieux comprendre le comportement diffusionnel à long terme, la **Figure** 81 présente le suivi de la masse absorbée jusqu'à 6 mois dans nos 4 cas de vieillissement (humidité relative élevée et immersion).

On retiendra ceci pour tous les cas « immersion » :

- Il est confirmé que la diffusion est de type Langmuir et que la vitesse de diffusion est positivement corrélée avec la température jusqu'à un certain temps. Par contre, au-delà de ce temps limite qui est approximativement entre 2 semaines et 1 mois d'immersion (abscisse entre 18 et 26), la vitesse de diffusion est corrélée négativement avec la température.
- Les éprouvettes immergées changent de comportement diffusionnel une fois que l'absorption atteint w= 2,5%. Cette limite sera « improprement » appelée absorption à la saturation Fickienne.
- Le comportement après l'absorption à la saturation Fickienne est dépendant de la température. Plus la température est élevée et plus la seconde partie de la courbe peut être assimilée à un palier de saturation. Ce constat est particulièrement pertinent à (60°C-IW). Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait qu'en plus de la relaxation, il subsiste :
  - Une thermolyse ou thermo-oxydation qui entraine une diminution de la masse. Ce vieillissement pourra être mis en évidence dans l'analyse FTIR.
  - Une post-réticulation qui densifie le réseau de polymère et inhibe l'absorption.

Par conséquent, les processus chimiques les plus aptes à justifier ce phénomène sont la post-réticulation ou la thermo-oxydation. Dans tous les cas, cette réaction chimique « température-dépendante » entre en compétition avec la plastification. Si la plastification (relaxation) semble empêcher la stricte saturation (au sens Fickien) en créant une non linéarité de Langmuir, la réaction, elle, ralentit la cinétique de sorption en imposant un équilibre prématuré. La Tg donnée par l'avis technique est de 64°C ce qui conforte, d'après l'état de l'art, l'idée d'une manifestation de densification du réseau de polymère et donc d'une **post-réticulation aux températures très proches de Tg.** 

Pour les échantillons non immergés :

- Maintenus à (60°C-75%), cette diffusion est conforme à la courbe (4) de la Figure 34 [Tcharkhtchi et al., 2000].



Figure 81 : Cinétique de sorption des composites soumis à 4 conditions de vieillissement jusqu'à 6 mois

Une autre représentation (en histogramme) de la sorption mettant en évidence les variations de masse à 10 jours, 3 mois et 6 mois dans toutes les conditions permet de mieux appréhender les conclusions énumérées plus tôt (Figure 82) :

- Pour les coupons immergés (Figure 82.a), les conclusions explicitées précédemment sont facilement identifiables. La masse à saturation M<sub>sat</sub> ne semble pas être atteinte car il y a une continuelle augmentation de l'absorption d'eau jusqu'à 6 mois. De plus, cette augmentation est « température-dépendante » Plus la température est élevée, plus l'augmentation dans le temps est réduite.
- On n'observe pas de tendance notable pour les coupons non immergés (Figure 82.b). Il semble y avoir des pertes de masse pour les conditions (60°C-50%) et (60°C-75%). À (60°C-50%), la température semble sécher le matériau car l'écart-type entre les 2 éprouvettes testées est de l'ordre de 0,2 %, à la différence de la condition (60°C-75%), pour laquelle une compétition entre absorption et perte de masse est enregistrée.



Figure 82 : Suivi de masse : (a) variation de masse après conditionnement pour les coupons immergés (b) variation de masse après conditionnement pour les coupons non immergés

# • <u>Analyses avancées complémentaires (sur la base des désorptions à chaque échéance)</u> :

Pour notre analyse, seule la dernière mesure de désorption M2 a été prise en compte. Cette dernière permet de calculer les départs d'eau « libre » (état de désorption après 3 semaines de séchage en ambiante M2 – masse après absorption M1).

La **Figure** 83.a représente les variations d'eau avec M1-M2 (en %) en fonction de chaque condition et échéance. Même si la cinétique de désorption n'est pas affectée, le graphe met en évidence un effet thermique :

A 3 mois, il semble y avoir une corrélation négative entre la température et les départs d'eau probablement due à la post-réticulation qui inhibe la diffusion des molécules d'eau au sein du réseau pendant l'absorption. Toutefois, ce constat peut également être attribué à une réaction thermique type dégradation thermique notamment pour les températures plus élevées. Ce résultat avait été démontré avec les résultats de l'absorption. Il y a une dépendance entre la quantité absorbée (Figure 83.a) et la quantité d'eau libérée.

- A 6 mois, les tendances absorption vs température sont différentes de celles à 3 mois. En particulier, les éprouvettes présentent des départs d'eau plus importants qu'à 3 mois en raison d'une plus grande quantité absorbée. Cependant, indépendamment de l'absorption, les départs d'eau semblent plus importants à mesure que la température est élevée. Cette facilité qu'ont les éprouvettes dans ces types de milieu à perdre plus de masse est probablement due aux mêmes phenomènes irréversibles mis en évidence avec l'étude d'absorption. L'information complémentaire obtenue dans cette analyse est que ces réactions chimiques n'inhibent pas seulement la prise de masse, mais favorisent les pertes de masse au cours de la désorption.
- Pour mieux appréhender la compétition des phénomènes en jeu, une analyse est aussi effectuée sur les différences de masses (état de désorption après 3 semaines de séchage en ambiante M2 état initial M0). Ceci renseigne sur l'eau restée piégée à la fin de la désorption. Cette grandeur sera improprement appelée « eau liée ». Les valeurs sont présentées sur la Figure 83.b pour les éprouvettes immergées et sur la Figure 83.c pour les éprouvettes non immergées.

A (60°C-IW), la quantité d'eau liée est la plus faible (**Figure** 83.b). A 60°C, les sites susceptibles de stocker de l'eau liée semblent se réduire, et cela se confirme aussi dans le temps. Le mécanisme thermique responsable de ces phénomènes réduit le caractère hydrophile du matériau. Le constat inverse à 20°C et 40°C en immersion est sans doute lié à une plus forte relaxation par plastification. La **Figure** 83.c montre un état inchangé pour 20°C-50% HR et 60°C-50% HR par rapport à l'état de masse après conditionnement. La perte de masse à 60°C-75% HR est identique à celle à 60°C-50% HR. Il y a donc une réversibilité de l'absorption à 75% HR. Les pertes de masse par rapport aux éprouvettes avant vieillissement montrent une irréversibilité liée à la température. Cette irréversibilité est principalement attribuée à des dégradations thermiques.



# Figure 83 : (a) Départ d'eau (b) variation de masse après désorption cas immergés (c) variation de masse après désorption cas non immergés.

La comparaison entre les désorptions et les absorptions maximales aux échéances permet de constater qu'à 3 mois, la plastification accélère la désorption puisqu'il existe une corrélation négative entre la température du milieu et les résultats de désorption. Un raisonnement inverse permet de souligner la manifestation plausible d'un mécanisme thermique inhibant la désorption et antagoniste à la plastification à savoir la post-réticulation. En revanche, à 6 mois on observe les mêmes tendances (absorption/désorption) à 20°C et à 40°C. Cela montre que la post-réticulation a un effet limité dans le temps. En particulier, la forte désorption pour une faible absorption à 60°C peut révèler la manifestation d'une dégradation thermique.

L'eau qui reste après la désorption renseigne sur l'hydrophilie du composite. Elle est fortement engagée aussi bien à 20°C qu'à 40°C attestant que l'hydrophilie est plus dépendant de l'aptitude à la plastification qu'à la post-réticulation. La faible « eau liée » confirme une manifestation de pots-réticulation. En revanch, la diminution dans le temps, de cette eau liée confirme la manifestation de dégradation thermique, plus prédominant sur le long terme.

#### (b) Les paramètres de diffusion

Lors du vieillissement en milieu aqueux, la cinétique d'absorption dépend de la température de vieillissement par rapport à la Tg initiale. Dans tous les cas, cette cinétique peut être décrite par un modèle basé sur un couplage des théories d'absorption par diffusion Fickienne et par relaxation des chaînes macromoléculaires [Bruneaux, 2004] ou encore par un modèle de type Langmuir. Des études [Bruneaux, 2004] ont montré qu'il est possible d'assimiler pour le calcul des paramètres de diffusion, la cinétique de sorption à une diffusion Fickienne 1D.

Les courbes de sorption permettent aussi de déduire quantitativement le coefficient de diffusion D, le coefficient de diffusion intrinsèque  $D_0$  et l'énergie d'activation de la diffusion  $E_d$ .

On détermine la masse d'eau absorbée à la saturation à la fin de la partie linéaire, ce qui permet d'estimer le coefficient de diffusion D suivant la formule simplifiée obtenue par résolution de l'équation de la diffusion 1D [**Crank**, **1975**] (voir paragraphe 4.7) :

$$D = \frac{\pi}{16} \cdot \frac{h^2}{t} \left(\frac{M_t}{M_{\infty}}\right)^2 \tag{13}$$

Il faut s'assurer que :  $\frac{M_t}{M_{\infty}} > 0,5.$ 

 $M_t$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'instant t.

 $M_{\infty}$  est la masse totale de la substance diffusée dans la plaque à l'équilibre.

h est l'épaisseur du coupon.

Le **Tableau** 19 présente les coefficients de diffusion D et l'absorption maximale à la saturation Fickienne *abs*.

Tableau 19 : Récapitulatif : absorption maximale et coefficient de diffusion

Conditions		Absorption abs(%)	Diffusion D (10 <sup>-6</sup> mm²/s)
60°C-75%	V5	0.74%	4,87
20°C-IW	V2	2.56%	0,24
40°C-IW	V4	2.52%	14,2
60°C-IW	V6	2.53%	20,9

La masse à la saturation Fickienne est indépendante de la température et est principalement conditionnée par l'humidité relative du milieu.

La diffusion est contrôlée principalement par la température même si on peut noter un effet de l'humidité relative. En effet, la diffusion à V5 (60°C-75%) reste inférieure à la diffusion à V6 (60°C-IW) et même celle à V4 (40°C-IW) confirmant l'hypothèse d'un effet non négligeable de l'humidité du milieu sur le coefficient de diffusion.

Ensuite, par une méthode de régression, les paramètres intrinsèques ont été évalués :  $D_0$  le coefficient de diffusion type du composite qui ne dépend pas en théorie de la température et  $E_d$ , l'énergie d'activation, peuvent être estimés de manière approximative.

L'équation simplifiée pour réaliser ce calcul est celle de la loi d'Arrhenius 1D (voir équation 8 au paragraphe 4.7) :

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_d}{R.T}} \tag{8}$$

$$\leftrightarrow \ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_d}{R.T}$$
(96)

$$\leftrightarrow \quad Y = A + \frac{1}{T} \cdot B \tag{97}$$

$$\leftrightarrow Y = A + X.B \tag{98}$$

Avec 
$$A = \ln(D_0)$$
  
 $B = \frac{-E_d}{R},$   
 $Y = \ln(D)$   
 $X = \frac{1}{T}$ 

En représentant le nuage de points (1/T, ln(D)) (**Figure** 84), on obtient la droite de régression correspondante de type : Y = A + X.B dont on déduit  $D_0$  et  $E_d$  (**Tableau** 20) :



Figure 84 : Régression pour estimation de D0 et Ed

Α	$D_0 (mm^2/s)$	В	Ed (kJ.mol <sup>-1</sup> )
22,943	9,20.10 <sup>9</sup>	-11 033	92

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de la régression

Un suivi de masse pour la résine a été effectué mais seulement avant vieillissement à T0 et à 3 mois. L'idée était d'une part de vérifier succinctement si les constatations pour le composite sur la masse à la saturation étaient applicables également pour la résine et d'autre part de rechercher une corrélation entre la prise d'eau et la contrainte à la rupture de traction de la résine. La **Figure** 85 présente les variations de masse entre T0 et 3 mois de vieillissement sous V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%), V6 (60°C-IW).



Figure 85 : Variation de la masse après vieillissement (résine)

- La prise de masse est logiquement plus importante en immersion qu'à 75 % HR.

- Par contre, pour les éprouvettes immergées, on constate clairement une différence de prise de masse entre les températures 40°C et 60°C. Elle est plus faible à 60°C à cause de la post-réticulation qui inhibe la prise d'eau ou à cause d'une dégradation thermique.

Un modèle analytique quadratique a été estimé et les valeurs prédictives sont résumées dans le **Tableau** 21. En particulier, le modèle prédit une absorption maximale pour V2 (20°C-IW) et une désorption pour la condition V3 (60°C-50%). Si l'absorption à V2 (20°C-IW) semble en accord avec l'étude du suivi d'absorption sur le composite, la forte perte de masse à V3 (60°C-50%) parait aberrante (même s'il ne s'agit que de la résine seule). Il faudra donc retenir que les extrapolations peuvent être délicates. En effet, malgré la grande précision de ce modèle pour les données expérimentales, à cause du nombre peu élevé de données utilisées pour la modélisation, et du changement de nature de la résine en fonction des couplages humidité/température, il se peut que des conditions non prises en compte limitent l'utilisation du modèle.

$Abs = -0,071 \ + \ 5,7 \times 10^{-4} \times \ T(^{\circ}C) \ + \ 1,31 \times 10^{-3} \ - \ 3 \times HR(\%) \ - \ 1,6 \times 10^{-5} \times \ T^{2}$					
T (°C)	HR(%)	abs exp (%)	abs prédit (%)	$\Delta Abs(\%)$	
20	50		0,0%		
60	50		-2,9%		
60	75	0,4%	0,4%	0,0%	
20	100		6,5%		
40	100	5,8%	5,7%	-0,1%	
60	100	3,7%	3,7%	0,0%	
20	75		3,2%		

La **Figure** 86.a illustre la surface de réponse absorption en fonction de l'humidité et de la température à partir des données expérimentales. En comparaison, la **Figure** 86.b donne les mêmes informations mais à partir d'un modèle établi à partir de la base des données.



Figure 86 : Surface de réponses obtenues à partir des données expérimentales (a) et à partir d'un modèle quadratique (b)

En ce qui concerne les fibres, un suivi de la prise d'eau a montré une invariance de la masse vis-à-vis des conditions.

#### En résumé de l'absorption-désorption :

L'état de l'art a démontré que de façon générale, lors du vieillissement en milieu aqueux, la cinétique d'absorption dépend de la température de vieillissement par rapport à la Tg initiale. Dans tous les cas, cette cinétique peut être décrite par un modèle basé sur un couplage des théories d'absorption par diffusion Fickienne et par relaxation des chaînes macromoléculaires [Bruneaux, 2004]. Par simplification, nous assimilerons pour le calcul des paramètres de diffusion, la cinétique de sorption à une diffusion Fickienne 1D.

La température accélère la diffusion comme l'ont démontré les expériences et en accord avec la bibliographie, mais il est constaté qu'à long terme, elle décélère la diffusion.

En résumé, et pour raisonner en termes de mécanismes, lors les premiers jours d'immersion la diffusion est thermo-activée principalement. A 3 mois l'effet de la plastification est inhibé aux températures élevées. Il y a manifestation de post-réticulation tardive prédominante. A 6 mois, les 2 phenomènes antagonistes sont en compétition aux températures élevées. A 40°C, la plastification prédomine à nouveau sur la post-réticulation tandis qu'à 60°C, cette plastification prédomine mais à moindre mesure. Toujours à 60°C, une dégradation thermique se produit.

La masse à saturation n'est censée varier qu'avec la concentration en humidité du milieu. Or, dans le cas de résines commerciales chargées et réticulées à l'ambiante, **sous l'effet d'une température à 60°C**, le réseau de polymère peut vite devenir le siège de changements complexes et **modifier l'hydrophilie du matériau**. D'après nos analyses, ceci a été constaté sur les composites et aussi sur la résine seule. Les fibres de carbone n'ayant montré aucune variation massique, cela confirme que le changement provient de la résine et de l'interface. Si cette résine est le siège des principaux changements, la compréhension des manifestations à l'échelle macromoléculaire des réseaux, par analyse de la transition vitreuse devient pertinente. De plus, l'interface fibre-matrice peut subir des modifications au cours du temps et en fonction des conditions de vieillissement. Par conséquent, les observations en tomographie aux rayons X permettront de rechercher une corrélation éventuelle entre la porosité et les vieillissements.

# 1.2. Transition vitreuse

L'analyse de la transition vitreuse et en particulier la détermination de la température de transition vitreuse est un point essentiel dans l'étude de la durabilité de tout polymère et composite à base de résine thermodurcissable. Au cours du vieillissement, les températures qui permettent la compréhension des phénomènes de vieillissement de l'étude sont définies dans le tableau suivant :

Températures caractéristiques	Désignation	Définition		
Température de cure	T <sub>cure</sub>	La température soumise au matériau pendant la réticulation		
Température de transition vitreuse	Tg	La température de transition vitreuse après réticulation à l'ambiante		
Température de transition vitreuse maximale	$T_{g0}$	La température de transition de la phase liquide à la phase solide pendant une réticulation qui offre un degré maximal de réticulation, on dit que le taux de conversion avoisine 100%		
Température de post-cure	T <sub>post-cure</sub>	Une fois le matériau réticulé, c'est la température correspondant à une étape supplémentaire de réticulation. On parle de post-réticulation		
Température de transition vitreuse finale	T <sub>gf</sub>	La température de transition vitreuse après post- réticulation		

Tableau 22 : Températures caractéristiques pour la compréhension des phénomènes devieillissement

Ce paragraphe a pour objectif de faire ressortir les informations acquises en ce qui concerne ces différents phénomènes à partir d'analyses en DSC classique, DSC modulée, TMA et DMA sur tout ou partie des échantillons selon la technique utilisée.

#### (a) Interprétation des analyses DSC classique

La DSC classique a été effectuée tout d'abord sur :

- la résine non réticulée,
- la résine réticulée en ambiante pendant 21 jours (soit à T0)
- les échantillons uniquement testés au LMC<sup>2</sup> c'est-à-dire pour les conditions V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW) aux différentes échéances.

La DSC réalisée sur la résine non réticulée renseigne principalement sur une valeur approchée de la  $T_{g\infty}$  dès la première chauffe (de 25°C à 200°C) à une vitesse de 10°C/min (**Figure** 87). On trouve  $T_{g0} \approx 120$  °C. La seconde chauffe aurait dû faire ressortir la  $T_{g\infty}$ . Cependant, elle montre clairement une  $T_g$  (38°C) inférieure à une  $T_g$  attendue après conversion totale (autour de 120

°C). Cette baisse de Tg est de toute évidence due une dégradation thermique au cours du premier passage. On peut penser que certains constituants des adhésifs commerciaux se dégradent à haute température en DSC (probablement les plastifiants), ce qui entraînerait une diminution de la densité de réticulation [**Bruneaux et al., 2004**].



Figure 87 : Courbes DSC de la résine non réticulée

La DSC effectuée sur les échantillons à T0 a révélé un changement de pente correspondant à la Tg du matériau réticulé et marquant aussi l'histoire thermique à T=  $54^{\circ}$ C (**Figure** 88).





Dans le cas des éprouvettes vieillies (V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW)), la 1<sup>ère</sup> chauffe a consisté en une montée en température allant de 25°C à 85°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La température 85°C a été choisie à 20°C au-dessus de la Tg annoncée dans l'avis technique afin de visualiser l'événement thermique (Recommandations AFGC et ASTM E 1356).

Après la sortie du milieu de vieillissement, les échantillons ont été conservés dans des sacs plastiques en ambiante pendant au moins une semaine. Ainsi, pour chaque condition et toutes les échéances, la  $T_g$  de la première chauffe qui renseigne sur l'état du matériau après chaque histoire thermique (vieillissement) a été évaluée et comparée aux autres afin de mieux appréhender les phénomènes de vieillissement qui ont lieu (**Figure** 89). L'analyse de ce graphe est complexe puisque les résultats attendus par l'état de l'art sont largement discrédités :

- Le seul constat en adéquation avec l'état de l'art [Verdu, 2013]; [Maljaee et al., 2017] est la baisse de Tg dès 3 mois de vieillissement témoignant ainsi de l'effet du vieillissement hygrothermique sur les composites.
- A 3 mois, d'après l'état de l'art, le conditionnement (60°C-75%HR) devrait présenter une Tg supérieure aux autres conditions analysées pour sa température élevée et sa plus faible humidité relative, or les Tg diffèrent peu suivant les conditions. L'effet de postréticulation n'est pas mis en évidence.
- De plus, pour des temps plus longs, il semble y avoir une diminution de Tg à (60°C-75%HR) tandis que les éprouvettes en immersion admettent une hausse de Tg. L'effet de dégradation thermique à température proche de Tg est mis en évidence. Ces manifestations concernent habituellement les résines peu stables thermiquement et très rarement les époxydes. Il semblerait que cette résine époxyde commerciale avec les divers additifs de nature non communiquée semble être instable à des températures de l'ordre de 60°C.
- L'échantillon de 12 mois vieilli à (40°C-IW) a post-réticulé. Cette observation semble aberrante et liée à un problème de conservation. Une Tg plus grande que les échantillons à T0 est nécessairement liée à une post-réticulation. Mais, l'échantillon mal conservé a dû sécher et a pu recouvrir partiellement sa chute de Tg due à la plastification. Maintenu pendant 12 mois à 40°C, sa densité de réticulation a probablement augmenté ce qui explique cette hausse anormale de Tg. Cette hypothèse sera à confirmer avec les autres analyses (DSC modulée et TMA).
- Il semble également que la chaleur en immersion est moins dégradante que la chaleur en humidité relative peu élevée voire sèche. Il est possible de penser que la démixtion de certains flexibilisants soit plus importante en milieu peu humide.



Figure 89 : Température de transition vitreuse par condition (V4, V5, V6) et échéance (3, 6 et 12 mois)

#### (b) Dépouillement des analyses DSC modulée

La DSC modulée a permis de scinder les phénomènes réversibles (transition vitreuse) des phénomènes irréversibles (vieillissement physique, dégradation thermique). Un exemple est montré à la **Figure** 90.



Figure 90 : Courbes réversible et non réversible d'un échantillon (3 mois, 60°C, IW)

De cette manière, la transition vitreuse est supposée plus précise que celle obtenue par la DSC classique et l'aire du premier pic au niveau de la courbe irréversible indique le niveau de vieillissement physique. Par conséquent, pour tous les échantillons de l'étude, les Tg ont été évaluées et synthétisés sur la Figure 91 et l'aire du pic (enthalpie) est présentée à la Figure 92.

#### Interprétations de la Tg (Figure 92) :

- La diminution de Tg dans le temps des échantillons vieillis à (20°C-50%HR) est difficilement interprétable puisque d'après l'état de l'art, en condition nominale, la Tg est supposée légèrement augmenter dans le temps. L'hypothèse de dégradation des échantillons pendant l'analyse, compte tenu de la faible stabilité thermique du matériau, pourrait expliquer de telles variations.
- A 3 mois, les Tg (50°C environ) différent peu suivant les conditions, exceptée pour la condition (60°C-50%HR) où le réseau semble avoir été considérablement dégradé (Tg=40°C). L'hypothèse d'une forte dégradation thermique en chaleur sèche est confirmée. La baisse de Tg constatée à 3 mois à (60°C-50%HR) semble se stabiliser dans le temps. Le réseau a sûrement atteint une dégradation limite sous cette condition.
- Dans les autres conditions (V5, V2, V4 et V6), la baisse progressive de Tg dans le temps décrit l'effet du facteur temps dans le vieillissement. En particulier, entre 3 mois et 6 mois, l'accélération des dégradations est plus forte dans les conditions « immersion » en comparaison avec la condition (60°C-75%HR). Cette observation permet de valider l'effet prédominant de la plastification sur la baisse de Tg. Les accélérations observées sont indépendantes de la température.
- A 12 mois, il semble que la diminution de la Tg soit dépendante de la température. Plus la température est élevée, plus forte est la baisse de la Tg. Dans cet essai, aucune postréticulation tardive n'est confirmée comme dans le cas de la DSC classique. Au

contraire, il semblerait que même à 40°C pour des temps longs, la tenue thermique du matériau est fortement éprouvée. Rappelons que la DSC modulée est considérée plus sensible que la DSC classique et par conséquent les résultats observés dans cet essai seront considérés plus fiables.



Figure 91 : Températures de transition vitreuse obtenues par DSC modulée

#### Interprétations de l'aire du pic enthalpique (Figure 92) :

L'aire du pic enthalpique repérée sur la courbe des phénomènes irréversibles est supposée décrire l'ampleur du vieillissement structural subi par les échantillons au cours de l'étude.

Compte tenu des tendances, il est difficile d'identifier clairement les manifestations physiques en jeu. Globalement, il semble que la plastification inhibe le vieillissement physique (VRS). Si des études précises n'ont pas été menée sur le rapport plastification/vieillissement physique, c'est parce qu'il est évident que ce sont 2 phénomènes antagonistes. Les 2 phénomènes sont deux types de relaxation distincts. Tandis que le vieillissement physique augmente la rigidité du réseau par relaxation structurale isotrope, la plastification a un effet contraire par relaxation volumétrique. L'effet de la température sur le vieillissement physique n'a pas pu être confirmé.



Figure 92 : Aire des pics endothermiques obtenue par DSC modulée

#### (c) Dépouillement des analyses TMA

La TMA a été effectuée sur les conditions étudiées au LMC<sup>2</sup> (V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW)) seulement pour toutes les échéances (**Figure** 93). Il faut retenir que la TMA a été effectuée sur des éprouvettes composites non préparées (sans polissage), donc ayant une surface irrégulière. De plus, la différence de dilatation thermique entre les fibres et la résine peut rapidement conduire à des erreurs d'estimation des phénomènes viscoélastiques. La comparaison directe de Tg avec les autres méthodes est donc délicate, en revanche il est possible de comparer les tendances lorsque les variabilités ne sont pas élevées. La dégradation de la Tg dans le temps est ici confirmée similairement à la DSC modulée. En outre, la dégradation thermique rapide à 60°C, en humidité peu élevée est aussi mise en évidence avec la plus grande baisse de Tg constatée dès 3 mois à (60°C-75%) similairement à la DSC classique. A partir de ces échantillons analysés, l'effet de la plastification ne semble pas prédominer dès 6 mois par rapport à la dégradation thermique contrairement à l'analyse par DSC modulée.



Figure 93 : Températures de transition vitreuse obtenues par TMA

#### (d) Interprétation des analyses DMA

La DMA a été réalisée seulement pour les échantillons à 1 an de vieillissement accéléré pour toutes les conditions. Les températures correspondant à la relaxation des modules de perte (maximum du module de perte) soulignent les dégradations du réseau (**Figure** 95). Exceptées les conditions « nominale » et (60°C-50%), les tendances observées sur la **Figure** 95**Figure** 95 sont les mêmes que pour la DSC modulée. Les analyses qui y sont résumées mettent en avant que l'humidité et le couplage humidité/température est plus néfaste que la température en chaleur sèche. Toutefois, il faut retenir que la DMA présente le même inconvénient que la TMA et son interprétation sur des composites reste délicate.



Figure 94 : Evolution du module de perte E'' en fonction de la température (T12)



Figure 95 : Température correspondant au pic du module de perte (T12)

#### En résumé de la transition vitreuse :

- Globalement, les matériaux vieillis subissent une dégradation de leur réseau dès 3 mois. Les pics des courbes Figure 94 sont décalés vers de faibles valeurs selon que le milieu est plus sévère. Ce constat avait été démontré par Ghorbel[Ghorbel, 1990] sur des composites verres/époxy.
- La DSC, DSC modulée et TMA mettent en évidence la baisse rapide de la Tg à 60°C. A cette température (60°C), plus l'humidité est faible, plus rapide est la dégradation. Dans les premiers mois, la baisse de la Tg est principalement causée par une dégradation thermique. Cependant, à long terme, le paramètre « humidité » devient prédominant. Et, au final, après 1 an de vieillissement accéléré les couples V4 et V6 sont les plus dégradants. Par conséquent, à long terme, la baisse de Tg est pilotée par la dégradation thermique et la plastification irréversible. Cette interprétation est validée par les analyses DMA.

#### 1.3. Analyse en spectrométrie infrarouge

L'analyse en spectrométrie infrarouge en mode ATR a été effectuée pour la caractérisation des espèces chimiques présentes dans la résine époxy à T0 et après vieillissement. L'analyse quantitative des époxy dans la gamme spectrale utilisée n'est pas envisageable car les multiples chevauchements de certaines bandes, leur relative faible intensité et leur insensibilité aux variations des concentrations réelles augmentent les erreurs d'intégration d'aires.

Les tests ont été effectués sur les échantillons de résine prélevés sur des plaques au temps T0 avant vieillissement puis pour les conditions V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW) à 3 mois et à 12 mois. La gamme spectrale étudiée est 4000-500 cm<sup>-1</sup>. Elle est représentée à titre d'exemple sur la **Figure 96** pour le temps T0 et de façon plus détaillée, les bandes utilisées pour la caractérisation des résines et durcisseurs sont résumées dans le **Tableau 23**.



*Figure 96 : spectre infrarouge à T0 de la résine époxy avec identification des principales bandes* 

	DGEBA		
bande (cm <sup>-1</sup> )	attribution des bandes		
3500	Allongement O-H*		
3057	Allongement des C-H du noyau de l'oxirane**		
2965-2873	Allongement des C-H des CH <sub>2</sub> et des CH aromatiques ou aliphatiques***		
1608	Allongement des C=C des noyaux aromatiques***		
1509	Allongement des C-C des noyaux aromatiques		
1036	Allongement du C-O-C des éthers		
915	Allongement C-O du groupe oxirane**		
831	Allongement C-O-C du groupe oxirane		
772	rotation des CH <sub>2</sub>		
	AMINES		
3500-3300	Bandes combinées (allongement symétrique et antisymétrique) des N-H des amines primaires		
3500-3300	Bande unique pour l'allongement des N-H des amines secondaires		
1650-1500	Déformation des N-H des amines primaires****		
1580-1490	Déformation des N-H des amines secondaires		
	CHARGES		
712, 875, 1459	Perturbations des liaisons C-O du CaCO <sub>3</sub>		
	BANDES LIES AU VIEILLISSEMENT		
3600, 3300	Respectivement eau liée, eau libre		
1740	Modification de la liaison C=O des fonctions carbonyles		

Tableau 23 : Bandes caractéristiques de la résine Epoxy dans la ga	imme spectrale
moyenne portée [González et al., 2012]	-

La présence des groupes hydroxyles (bande à 3500 cm<sup>-1</sup>) n'est pas détectable sur les spectres de la **Figure** 97. Or, en raison de l'absorption d'eau, cette bande devrait être plus intense. La bande la plus proche est détectée autour de 3300 cm<sup>-1</sup>. Cette bande unique semble correspondre à l'allongement des O-H mais peut être attribuée à l'allongement des N-H des amines secondaires ou encore aux liaisons hydrogène qui vont se créer au cours de l'absorption. La difficulté de la technique infrarouge réside dans l'obtention des caractéristiques de bandes pures des différentes fonctions chimiques étudiées. Compte tenu de la proximité de la plupart des groupes époxy, un léger décalage de certaines fonctions chimiques peut être observé et résulter

sur des chevauchements de pics **[Régnier et al., 1999]**. Dans tous les cas, une augmentation de l'aire de cette bande doit signifier soit une réticulation, soit une augmentation de l'absorption.

- La bande des groupes époxy à 3050 cm<sup>-1</sup> est en général de très faible intensité et encore plus faible dès 3 mois dans toutes les conditions testées. Sa diminution en condition V4, V5 et V6 peut témoigner d'une **post-réticulation**. Mais de par son intensité faible, l'interprétation quantitative est délicate.
- Au cours d'une réaction de thermo-oxydation, d'autres bandes apparaissent. Il s'agit de la plage 1650-1590 cm<sup>-1</sup> pour les molécules d'eau en mode vibration flexion et de la plage 1720-1660 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la modification de la liaison C=O des fonctions carbonyles. La formation de ces espèces est due à l'oxydation des CH<sub>2</sub> en position alpha d'un atome d'oxygène [González et al., 2012]. Sur certains spectres notamment après vieillissement, ces bandes apparaissent plus ou moins. Les échantillons n'étant pas les mêmes, rechercher une tendance dans le temps est délicat. Dans notre étude, dès 3 mois, on peut noter l'apparition d'une bande à 1740 cm<sup>-1</sup> dans tous les cas vieillis que l'on peut assimiler à la modification de la liaison C=O des fonctions carbonyles (Figure 98). Avec réserve, on peut attester la manifestation d'une thermo-oxydation dans ces conditions. L'apparition de la bande 1644 cm<sup>-1</sup> à T12V5 confirme que les résines ont été le siège d'une thermo-oxydation même si le pic à 1740 cm<sup>-1</sup> est assez faible.
- Les bandes 1603 cm<sup>-1</sup> et 1577 cm<sup>-1</sup> (Figure 98)) correspondent à la déformation des liaisons N-H des amines. Il est difficile de préciser s'il s'agit d'amines primaires ou secondaires mais il est plus pertinent d'attribuer cela à des amines secondaires. En effet, à 12 mois, il est difficile de concevoir la présence d'amines primaires au même titre qu'à T0. Cependant, l'exploitation quantitative des bandes entre 3500-3000 cm<sup>-1</sup> pour les amines est limitée en raison de leur position dans le spectre. En effet, l'allongement N-H est très proche de la bande d'absorption forte O-H (une quantité minimale d'eau perturbe l'intensité), tandis que la bande de déformation est située dans une région où de nombreux signaux correspondant à des liaisons organiques apparaissent [González et al., 2012].
- La bande 1450 cm<sup>-1</sup> correspond à la modification des liaisons C-O du CaCO<sub>3</sub>, attestant la présence de charges de carbonate de calcium.

```
(a) 60°C-75%HR
```

(b) 40°C-IW



Figure 97 : Spectres FTIR T0-T3-T12 sur la gamme 4000-2500 cm-1





(f) 60°C-IW



Figure 98 : Spectres FTIR T0-T3-T12 sur la gamme 2000-1400 cm-1

# En résumé de l'analyse en spectrométrie infrarouge :

La manifestation conjointe de la thermo-oxydation, de la post-réticulation et de l'absorption que subit le composite d'étude à ces conditions a été mise en évidence.

# 1.4. Analyse par tomographie aux rayons X

Les finalités de cette analyse en tomographie sont :

- Evaluer la porosité du composite étudié
- Rechercher une tendance entre la porosité et le temps de vieillissement accéléré,
- Rechercher une tendance entre la porosité et les différentes conditions

Les méthodes d'investigation sont à la fois qualitatives et quantitatives.

#### • Analyse qualitative :

La **Figure** 99 montre les clichés tomographiques pour un échantillon T0 et des échantillons vieillis à V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW) jusqu'à 3 mois. On observe des variations de niveau de gris qui dépendent de l'intensité du signal, dictée par la capacité d'absorption de chaque matériau présent. On observe les vides, les fibres, la résine et les charges contenues dans la résine. Ces clichés montrent de la porosité à 3 niveaux distincts :

- dans la résine où les vides sont majoritairement circulaires

- dans les fibres marquant un défaut d'imprégnation à cœur. Les pores sont aussi circulaires mais peuvent être de forme plus allongée.

- à l'interface entre les fibres longitudinales et les fibres transversales où les pores sont allongés.

En cas de dégradations, il est généralement possible d'observer des microfissurations indiquant des mécanismes de diffusion, de retrait ou encore de post-réticulation, dans notre cas les clichés n'ont montré aucune différence visuelle apparente entre les éprouvettes quelles que soient la condition et le temps. Autrement dit, on note :

- Une absence de microfissuration apparente
- Une absence de changement important de la morphologie des pores.
- Une absence d'évolution visible de la quantité des pores.



Figure 99 : Clichés tomographiques. Echelle : 1 pixel = 5µm

# • Analyse quantitative :

L'analyse quantitative doit compléter l'interprétation qualitative. Elle a consisté à déterminer la densité de vides à partir d'un traitement d'image de chaque cliché, puis d'estimer dans un premier temps la porosité moyenne de l'échantillon. Puis dans un second temps, une analyse de la distribution des pores selon leur taille et leur indice de circularité a été menée. Cette seconde analyse renseigne sur le nombre de pores au cm<sup>2</sup> selon les tranches d'aires des pores et selon leur circularité c.

$$c = 4.\pi.\frac{Surface}{P\acute{e}rim\acute{e}tre^2}$$
(99)

La formule est inspirée de celle renseignant sur la circularité des bassins versants en hydrologie [**Bendjoudi et Hubert**, **2002**]. En l'absence de normes précisant une valeur limite de circularité dans le cas de la porosité, nous considérerons que les pores de circularité c>0,8 ont une forme quasi-ronde et les pores de circularité<0,8 seront dit allongés. En effet, plus la circularité est petite et plus la porosité est allongée (**Figure** 100). Une circularité c=1 représente un cercle parfait.



Figure 100 : Illustration de 2 types de circularités de macropores observé sur un cliché : N°718 repérée dans la résine avec c=0,9 et N°778 repérée à l'interface fibre/matrice c=0,22.



Figure 101La Figure 101 donne les valeurs moyennes de la porosité pour chaque échantillon. Le cadre en rouge désigne les valeurs de la porosité à T0. La principale interrogation concerne les corrélations possibles entre la porosité et les facteurs (temps, température et humidité).



*Figure 101 : Valeurs de la porosité pour le composite carbone/époxy pour différentes séries* 

- On constate une augmentation de la porosité après 3 mois de vieillissement dans les 3 cas.
- Par contre, pour des temps longs quelles que soient les conditions, il semble y avoir une diminution de la porosité. Cette diminution est plus forte pour les conditions à températures élevées.

- A température élevée identique (60°C) et à humidité variable, on constate que la porosité est plus faible en immersion qu'en humidité relative 75%.
- En immersion pour des températures autour de Tg (40°C et 60°C), on constate que dans un premier temps (3 mois) les porosités des échantillons soumis à 60°C sont les plus élevée. Cette tendance s'inverse à des temps plus longs.

La **Figure** 102 présente des graphes de distribution d'aire de pores au cm<sup>2</sup> pour une éprouvette T0 dans les 2 cas de circularité. En abscisse, ce sont les aires minimales, limites inférieures de la plage. Les aires de moins de 25  $\mu$ m<sup>2</sup> correspondent aussi à la taille d'une fibrille qui compose le tissu, raison pour laquelle nous avons écarté des analyses toutes les aires inférieures y compris 25  $\mu$ m<sup>2</sup>.



Figure 102 : Distribution selon l'aire de la porosité dans un échantillon non vieilli T0 et T6V6 (6mois, 60°C-IW) pour les 2 familles de pores

L'analyse des résultats permet de noter les points suivants :

- On lit, en rouge, sur le graphe a (T0 circularité c>0,8) et sur le graphe b (T0 circularité c<0,8) le nombre de pores moyen en cm<sup>2</sup> : respectivement p = 1800 pores/cm<sup>2</sup> et p = 227 pores/cm<sup>2</sup>. Ces valeurs correspondent à la valeur moyenne du nombre de pores répondant au même critère de circularité par unité de surface. Pour tous les cas étudiés, on a pu noter que les pores circulaires (c>0,8 mm) étaient au moins 6 fois plus nombreux que les pores allongés (c<0,8 mm).</li>
- la distribution des pores arrondis (c>0,8) suit une distribution statistique de Korczak ou loi d'échelle bien connue des carbone/époxy en aéronautique [Ledru, 2009]. Plusieurs phénomènes physiques liés à une création de vides au sein d'un matériau par diffusion

de l'air sont caractérisés par cette loi d'échelle. Les composites de l'étude se définissent bien dans ce cadre puisque la croissance de ce type de porosité lors de la polymérisation serait due à la diffusion de molécules gazeuses. Cette loi est décrite de la façon suivante : le nombre N(Ap>a) de pores (avec 'Ap', l'aire de la porosité supérieure à une taille fixée et notée 'a'), est calculé à partir de l'équation 100 appelée distribution de Korczak

$$\mathbf{N}(\mathbf{A}\mathbf{p} > \mathbf{a}) = F. a^{-b} \tag{100}$$

Avec 
$$N_j = N_{total} - \sum_{i=1}^j N_i$$
 (101)

*F* une constante appelée facteur d'échelle et *b* un coefficient caractéristique (facteur de forme) de la distribution pouvant s'apparenter à la dimension fractale de la distribution.

a= aire limite minimale,  $N_j$  ou N est le nombre de pores/cm<sup>2</sup> ayant une aire supérieure à a.

- les pores de circularité c>0,8 localisés dans la résine sont, en effet, principalement de petite taille (entre 25  $\mu$ m<sup>2</sup> et 500  $\mu$ m<sup>2</sup>). Ce constat est directement lié à la méthode de fabrication qui est artisanale. Le mélange des constituants de la résine a été effectué sans dégagement des bulles d'air.

- Les pores allongés c<0,8 mm sont en majorité de grande taille (plus de 30% ont une surface supérieure à 5 000  $\mu$ m<sup>2</sup>).

Dans le cas des pores arrondis, il a été possible de trouver **les constantes F et b** dans l'équation de Korczak. La méthode graphique d'ajustement a été utilisée. Pour cela, la première étape a consisté à la linéarisation de l'équation (100). Ensuite, les droites sont tracées et les valeurs de F et b sont obtenues par régression. Les graphes de régression pour les échantillons T0 et T6V6 sont présentés à la **Figure** 103. L'ensemble des calculs peut être trouvé en **annexe 5**. Le **Tableau** 24 présente l'ensemble des résultats obtenus par ajustement pour toute la série étudiée.



Figure 103 : Ajustement linéaire pour trouver F et b (exemple pour T0 et T6V6) Tableau 24 : Synthèse des résultats de l'ajustement

	R <sup>2</sup>	ln(F)	F	b
Т0	0.91	8.304	4040	0.4
T3V4	0.91	8.0062	2999	0.4
T3V5	0.87	8.9499	7707	0.5
T3V6	0.85	8.528	5054	0.5

	R <sup>2</sup>	ln(F)	F	b
T6V4	0.91	9.2769	10688	0.7
T6V5	0.9	8.5604	5221	0.5
T6V6	0.92	9.9531	21017	0.6
T12V4	0.83	8.5678	5260	0.6
T12V5	0.8	8.739	6242	0.6
T12V6	0.82	9.022	8283	0.6

Le paramètre F désigne le paramètre d'échelle et le paramètre b, la forme de la distribution.



Figure 104 : (a)-Facteur d'échelle et (b)- facteur de forme par conditions

Le facteur d'échelle (**Figure** 104.a) indique un ordre de grandeur du nombre moyen de pores circulaires. Aucune tendance ne se profile suivant les facteurs temps et conditions environnementales. Il faudra seulement retenir que les nombreux pores circulaires sont synonymes d'une absence de dégazage lors du mélange résine/durcisseur et que les mélanges effectués manuellement peuvent être la cause de cette absence de tendances « franches ».

L'analyse de ce graphe (**Figure** 104.a) à la recherche de tendances vis-à-vis du temps et/ou des conditions n'est pas concluante.

Le facteur de forme indique la forme de la distribution. Ce facteur (**Figure** 104.b) ne suit pas non plus de tendances claires même si on note une augmentation générale du paramètre b dans le temps. Cela signifie que les distributions sont de plus en plus étalées vers la droite avec une plus grande quantité de pores de petites tailles. L'explication physique est délicate car les échantillons sont différents et les tendances ne sont pas claires. Les seules comparaisons fiables que l'on puisse faire ici sont les tendances entre les différents graphes. Par exemple, une augmentation du facteur de forme des pores circulaires n'entraine pas forcément une augmentation de la porosité générale. Il n'existe pas non plus de tendances entre le facteur de forme et la porosité générale.

# En résumé de l'analyse par tomographie :

Globalement, il semble que le vieillissement modifie la fraction volumique des pores. Théoriquement, une augmentation de la porosité pourrait être due à des démixtions probablement par choc thermique vue l'instabilité de cette résine aux températures étudiées. Au regard des températures, la réduction de la porosité semble être liée à une post-réticulation qui par relaxation volumétrique et amélioration de l'interface tend à réduire le volume de vides. Cependant, retenons que qualitativement, il n'a pas été possible de repérer des fissurations. Aussi, l'étude de la corrélation entre la porosité et la post-réticulation n'est pas systématique dans la littérature et vues les variabilités induites par le procédé de fabrication, toute interprétation est délicate. Si on peut estimer que les tendances ont une explication théorique, il faudrait réaliser plus d'essais pour la validation expérimentale. Les analyses statistiques permettront de savoir s'il y a une dépendance entre les différents paramètres estimés à la suite de l'étude de la porosité et d'autres indicateurs physico-chimiques.

# 2. Résultats des essais mécaniques sur résine et composite

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux résultats des essais de traction simple sur la résine, de traction simple sur composite et du cisaillement interlaminaire. L'interface béton/composite est ensuite analysée à partir des résultats des 2 tests décrits dans le chapitre 2 à savoir le test d'arrachement par traction directe et de double cisaillement par traction simple. Dans chaque cas, les graphes sont tout d'abord commentés et les conclusions sont infirmées ou confirmées par une analyse de variance. Au final, un test de corrélation de tous les résultats physico-chimiques et mécaniques est effectué.

#### 2.1. Traction simple (TS)

#### 2.1.1. Traction simple sur résine

La traction simple sur résine a permis d'apprécier la dégradation subie par la résine seule et d'évaluer ensuite l'écart par rapport aux valeurs obtenues sur composite pour la contrainte et le module d'élasticité.

Les courbes contrainte-déformation (Figure 105.a) montrent :

- un comportement quasi-linéaire à T0 et une répétabilité des essais,

- la contrainte estimée est en moyenne égale à  $30 \pm 2$  MPa.
- et le module d'élasticité est de  $3,4 \pm 0,4$  GPa.

Le comportement linéaire ne semble pas changer après vieillissement. La **Figure** 105.b et la **Figure** 105.c représentent respectivement la contrainte et le module nets normalisés par rapport à la valeur à T0. Le rectangle rouge correspond à l'écart-type des résultats à T0.



Figure 105 : Résultats traction simple résine : (a) contrainte-déformation de 3 éprouvettes haltères à T0, (b) Contrainte normalisée à 3 mois par condition de VA (c) Module normalisé à 3 mois par condition de VA

Les effets de l'humidité et de la température sont notables dès 3 mois sur les différents indicateurs.

- Pour les contraintes, les diminutions sont comprises entre 35% et 65% selon la sévérité du milieu de vieillissement.
- Pour les modules, les diminutions sont plus importantes et comprises entre 50% et 70%.

Les milieux en immersion sont les plus dégradants. Les températures élevées entrainent aussi des baisses de performances. En immersion, plus la température est élevée et plus la dégradation est accélérée. Ces différents processus de vieillissement accélèrent bien la dégradation de la résine. La dégradation thermique ainsi que l'absorption sont les paramètres qui affectent la résine. Cependant, les tendances à 3 mois de la température de transition vitreuse sont différentes de celles des performances mécaniques. Ce constat démontre la complexité à justifier les chutes mécaniques à partir de la température de transition vitreuse seule. Le suivi de masse a permis en complément de rendre compte de l'effet de l'humidité et d'éventuelles pertes de masses qui complètent les informations obtenues par l'évolution de la Tg (essentiellement due à la dégradation thermique dans un premier temps). Il sera question de vérifier par la suite si les différents indicateurs de performances suivent les mêmes tendances.

# 2.1.2. Traction simple sur composite

Le **Tableau** 25 synthétise les valeurs de la contrainte nette  $\sigma_u$ , le module d'Young net *E* et la déformation ultime nette  $\varepsilon_u$  obtenues à l'instant initial T0 et à 3, 6 et 12 mois de vieillissement accéléré. Une légère différence non significative peut être observée entre les valeurs d'indicateur obtenues par les deux laboratoires à T0 (**Figure** 106). La reproductibilité, définie comme le rapport entre les valeurs LMC<sup>2</sup> et les valeurs IFSTTAR, est de 0,93 pour la résistance, 0,99 pour le module et 0,92 pour la déformation ultime. Comme ce biais reste plutôt limité, la fiabilité du processus de caractérisation des indicateurs n'a pas été mise en doute.

Les évolutions de ces indicateurs sont présentées sur la **Figure** 107. Elles sont toutes normalisées par les résultats obtenus à T0 par laboratoire. Le rectangle rouge représente la valeur de référence à T0 avec son écart type.

		Cantaninta	Madala	
Conditions	Durée	Contrainte	Niodule	Deformation
		$\sigma_u$	E	Еи
		(MPa)	(GPa)	(%)
Baseline LMC <sup>2</sup>	T0	$1424\pm137$	$94,1\pm8,5$	$1{,}50\pm0{,}05$
<b>Baseline Ifsttar</b>	10	$1520\pm146$	$94,6\pm6,3$	$1,\!62 \pm 0,\!19$
V1 (200C 500/ HD)	3 mois	$1563\pm74$	$89,5 \pm 5,2$	$1,\!77\pm0,\!06$
VI (20°С-50% ПК)	6 mois	$1475\pm\!\!120$	$93{,}8\pm9{,}7$	$1{,}58\pm0{,}27$
	12 mois	$1579 \pm \ 100$	$103 \pm 2,8$	$1,43 \pm 0,15$
	3 mois	$1411\pm198$	81,4 ± 2,4	1,86 ± 0,12
V2 (20° C-IW)	6 mois	$1340\pm92$	$80,8\pm8,1$	$1,\!67\pm0,\!17$
	12 mois	$1103\pm92$	$86 \pm 2,0$	$1,2 \pm 0,1$
V2 ((000 500/ HD)	3 mois	$1635\pm78$	93,4 ± 11,6	$1,\!77\pm0,\!23$
V3 (60°C-50% HK)	6 mois	$1558\pm68$	$98,\!4\pm5,\!3$	$1{,}59\pm0{,}14$
	12 mois	$1506\pm118$	93,9 ± 5,1	$1,5 \pm 0,1$
	3 mois	$1300\pm9,\!5$	$78 \pm 11,2$	1,39 ± 0,21
V4 (40°C-1W)	6 mois	$1320\pm52$	$79 \pm 1,8$	1,63
	12 mois	$1268\pm74$	69,4 ± 5,5	$1,78 \pm 0,2$
N5 ((000 750/ HD)	3 mois	$1270\pm81$	84,2	1,66
V5 (60°C-75% HR)	6 mois	$1363\pm85$	$83,2 \pm 2,7$	$1,\!60\pm0,\!10$
	12 mois	$1527\pm47$	85,5 ± 3,4	$1,82 \pm 0,11$
	3 mois	$1285\pm84$	75,6 ± 1,8	1,69 ± 0,07
V6 (60°C-IW)	6 mois	$1285\pm129$	$86 \pm 1,1$	1,66
	12 mois	$1357\pm72{,}5$	$74,\!4\pm4,\!7$	$1,79 \pm 0,23$

# Tableau 25 : Indicateurs VA comportement à la traction simple

Т



Figure 106 : Résultats à T0 de la traction simple-comparaison des 2 sites



Figure 107 : Evolution des différents indicateurs VA traction simple au cours du temps : (a) Contrainte nette normalisée (b) Module net normalisé (c) Déformation nette normalisée

Globalement, jusqu'à 1 an, le composite soumis à la condition nominale V1 (20°C-50%) ne perd pas en performance. Une hausse de rigidité caractéristique d'un vieillissement physique peut être notée, toutefois les Tg ne confirment pas cela. Il est plus juste d'attribuer ces évolutions à la variabilité des échantillons.

- À T3 pour V3 (60°C-50%), les échantillons présentent la valeur la plus élevée de résistance et de module ultimes. Il est difficile de conclure à un effet prédominant de post-réticulation puisqu'il a été démontré la manifestation de dégradation thermique plus prononcée en chaleur sèche. Toutefois, l'augmentation de la performance à 3 mois s'explique par une meilleure cohésion des fibres à la matrice sous l'effet de la température qui a pu être observée visuellement après rupture. Ce mécanisme de renforcement de cohésion interfaciale pourrait être dû à une post-réticulation au second ordre (observée par les analyses FTIR) et expliquer la stabilité du matériau à la traction jusqu'à 1 an.

- À V5 (60°C-75%), à 3 mois, la contrainte nette diminue d'environ 10% sous l'effet d'une dégradation thermique combinée à une légère plastification. Mais le PTRF a tendance à récupérer sa résistance initiale progressivement jusqu'à 1 an. Dans cette condition de vieillissement, le PTRF perd en rigidité à partir de 3 mois sans la recouvrir même à 1 an attestant d'une dégradation thermique et d'une légère plastification irréversible.

- Pour les échantillons immergés, la différence de performance avec les résultats à T0 est plus importante.

- A V2 (20°C-IW), la résistance à la traction diminue avec la durée de vieillissement, ce qui n'est pas le cas à 40°C et 60°C en immersion. Pour ces derniers, on peut s'attendre à la manifestation de phénomènes antagonistes : plastification, dégradation thermique versus post-réticulation alors qu'à 20°C, le vieillissement en immersion est dominé par la plastification.

- A V6 (60°C-IW), la différence de performance avec les résultats à T0 est plus importante. Si la plastification et la dégradation thermique pilotent la dégradation mécanique du composite à 3 mois, il semble qu'une post-réticulation tardive se manifeste également et limite cette dégradation.

- La déformation nette ultime est plus élevée pour les composites soumis à des couplages élevés de température et d'humidité. Elle augmente avec le temps, montrant qu'au fur et à mesure, **le module est plus affecté que la contrainte**.

En traction simple sur des composites carbone/époxy, les éprouvettes subissent une complexité de mécanismes internes qui se soldent par une « rupture brutale » dans la majorité des cas. Ce constat suggère que les dommages commencent par des microfissures dans la matrice, ce qui affaiblit le processus de transfert de charge et provoque la destruction par décohésion aux interfaces matrice/fibre et/ou décohésion des couches de tissus.

La **Figure** 108 montre les modes de rupture typiques pour les échantillons testés à T0 et après 3 mois d'exposition. Le mode de rupture des éprouvettes à T0 est de type « explosif » ou rupture mixte, avec un déchaussement nettement perceptible des fibres.



Figure 108 : Eprouvettes traction simple rompues à T0 et T3

Pour les spécimens vieillis, des différences significatives sont notées entre les modes de fracture des échantillons exposés à haute température (60°C) et aux autres températures indépendamment du niveau d'humidité relative.

- À la température de vieillissement de 60°C, le plan de rupture des échantillons vieillis est plus net et aucune décohésion interlaminaire n'est observée.
- Cette remarque n'est pas valable pour les échantillons exposés aux températures de 40°C et 20°C qui présentent un état de ruine très similaire à celui des échantillons testés à T0.

Cette analyse suggère une meilleure cohésion interfaciale des spécimens conditionnés à 60°C qui permet à la matrice de résister à de forts taux de transfert de charge sans « exploser ». Ceci s'explique par un changement d'état physico-chimique de la matrice et de l'interface qui améliore la cohésion de celle-ci au tissu. Notons que cette cohésion améliorée n'est pas garante d'une meilleure tenue mécanique mais elle permet aux échantillons vieillis d'assurer une certaine stabilité de performance par rapport aux échantillons en immersion à 20°C. On peut aussi remarquer la différence de couleur entre les éprouvettes suivant la température. Elle vire d'une couleur jaune très claire (couleur de la résine non vieillie) de T0 et des éprouvettes restées à 20°C vers du jaune orangé de plus en plus ambré à mesure que la température est élevée. La coloration jaunâtre à orangée est connue pour révéler des manifestations de thermo-oxydation au sein des composites.

En comparaison avec le comportement en traction simple de la résine seule, les remarques suivantes ont été établies :

#### - pour les contraintes :

Les conditions (40°C-IW), (60°C-75%HR) et (60°C-IW) dégradent aussi bien le composite que la résine seule dès 3 mois. La résine seule est plus atteinte dans ces conditions avec des diminutions de 35%, 50% et 60% à V5 (60°C-75%), V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW) respectivement. Le composite se dégrade également mais en prenant en compte les écart-types, les valeurs à T0 et à T3 se chevauchent légèrement. On observe une diminution moindre des contraintes ultimes de 12% à V5 (60°C-75%), de 10% à V4 (40°C-IW) et de 11% à V6 (60°C-IW) pour 3 mois de VA.

#### - <u>pour les modules</u> :

Les modules sont plus affectés que la contrainte ultime par les vieillissements dans les 3 cas à (60°C, 75%HR), (40°C, IW) et (60°C, IW) pour 3 mois de VA et en particulier pour les conditions en immersion. On remarque une baisse de rigidité de 50 %, 78 % et 77 % au niveau de la résine respectivement à (60°C, 75% HR), (40°C, IW) et (60°C, IW) contre 10%, 18% et 20% pour le composite.

Dans les 2 cas, les éprouvettes immergées sont les plus affectées de façon générale confirmant l'effet d'accélération liée à l'humidité.
#### Influence du conditionnement avant essai :

A la recherche d'une corrélation entre les performances mécaniques et l'état hydrique des échantillons, il a été décidé de mettre en place des essais de confortation à 1 an. A cet effet, après un an, d'autres plaques complémentaires provenant des bains V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW), de l'enceinte V5 (60°C-75%) et de la salle du laboratoire où sont réticulées tous les composites de l'étude ont été testées.

Les échantillons ont été préparés suivant 4 protocoles :

- les échantillons à partir d'une plaque entière provenant de la salle du laboratoire
- les échantillons provenant des milieux de vieillissement V4, V5 et V6 préparés et testés immédiatement à la sortie des milieux.
- les échantillons provenant des milieux de vieillissement V4, V5 et V6 préparés et testés 2 jours après la sortie des milieux.
- les échantillons provenant des milieux de vieillissement V4, V5 et V6 préparés et testés après 3 semaines de désorption.

Afin d'évaluer, **l'effet de la variabilité des plaques**, notamment pour **les cas en immersion**, les échantillons ont été préparés à partir de plaques provenant de 2 séries différentes (série 1 fabriquée en été, série 2 fabriquée en hiver, opérateur différent). Pour la suite, il conviendra d'appeler les 2 séries T12\_1 et T12\_2 (12 comme 12 mois et 1 pour été ou 2 pour hiver).

Pour résumer, il y a 5 plaques différentes à partir desquelles sont fabriqués et répartis les échantillons en lots (**Tableau** 26).

T12_1 = 1ère série (opérateur 1, été)	T12_2 = 2ème série (opérateur 2, hiver)
V4	V4
*	V5
V6	V6

#### Tableau 26 : Plan d'expérience

Afin de ne pas perturber l'absorption des éprouvettes remises en vieillissement, le suivi de masse a été envisagé uniquement pour les éprouvettes en désorption. Conformément à l'étude de la cinétique de sorption (paragraphe 1.1), il a été admis que 3 semaines étaient largement suffisantes pour atteindre un quasi-palier de saturation (car le temps caractéristique évalué en moyenne est de 7 jours). Le suivi de masse a alors permis de représenter la cinétique de désorption et la perte de masse obtenue après 3 semaines sur la **Figure** 109.



Figure 109 : Cinétique de désorption des éprouvettes du protocole avec un temps de séchage de 3 semaines

L'analyse de la figure fait ressortir 2 points intéressants :

- Premièrement, au niveau de la plaque T12\_1, les éprouvettes immergées (V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW)) montrent des pertes de masse et des vitesses de désorption différentes selon la température. Ce résultat a été observé sur les échantillons vieillis à 3 mois puis désorbés lors de l'étude du suivi de masse sur petits échantillons (paragraphe 1.1). Pour la série T12\_2, les cinétiques sont quasiment confondues, comme dans le cas des cinétiques de désorption à 6 mois des petits échantillons. Ces tendances ont été attribuées à une plastification plus importante à long terme et à un effet thermique plus rapide qui affecte l'hydrophilie du composite. Au vu de ces résultats (cinétique différente pour un même temps), il semble que la compétition de ces phénomènes soit influencée par d'autres facteurs. Les 2 séries étant différentes, on peut penser à la différence de porosité ou la proportion des constituants du composite.
- Deuxièmement, les plaques de la série 2 semblent libérer plus d'eau que les plaques de la série 1. Ceci conforte l'hypothèse d'autres facteurs liés directement à la fabrication des plaques (défaut, Tg initial, quantité de résine ...).

La question que l'on se pose maintenant est de vérifier s'il y a corrélation entre ces « états hydriques » et les performances mécaniques résumées à la **Figure** 110.



Figure 110 : Contraintes nettes de traction. (Sec=séché, j+2=testé selon le protocole expérimental initial, sat=saturé)

#### Analyses et interprétations :

- Globalement, les éprouvettes dans les milieux immergés V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW) montrent une relation entre le post-conditionnement et la contrainte nette. Mais, les tendances des éprouvettes dans V6 (60°C-IW) de la série T12\_1 ne permettent pas de confirmer cette remarque. L'étude de la désorption avait montré une différence de comportement entre les 2 séries liée à la variabilité des plaques. Cette même variabilité semble être la cause de ces tendances contradictoires.
- Les éprouvettes dans V5 (60°C-75%) montrent une chute de performance liée au postconditionnement. Les éprouvettes immédiatement testées sont les plus dégradées comme pour les autres cas. La très faible désorption et les conclusions du suivi d'absorption laissent penser que le facteur qui a contrôlé la chute de performance est la température même si ces effets sont probablement combinés à l'humidité. De plus, dès la sortie de l'enceinte, les éprouvettes pouvaient être facilement fléchies témoignant un passage en phase caoutchoutique précurseur d'une dégradation thermique.
- Les éprouvettes dans V4 (40°C-IW) soumises à une post-réticulation moindre, et une plastification conséquente restent les plus affectées par rapport à l'état hydrique. En revanche, ces éprouvettes témoignent d'une certaine réversibilité une fois sèche ce qui n'est pas le cas pour V5 et V6.

Dans cette analyse, les phénomènes antagonistes dus à l'humidité et à la température sont mis en exergue sous un autre angle. En effet, les composites à la plastification prédominante révèlent des chutes de performances directement liées à l'état hydrique. Ces derniers montrent un certain regain de performance après séchage. Par contre, les composites à la postréticulation + dégradation thermique importante montrent des tendances moins prononcées des performances au regard de l'état hydrique. **Le maintien à des températures qui permettent la post-réticulation du matériau réduisent le vieillissement.** 

#### Comparaison entre vieillissement naturel et accéléré :

Le vieillissement naturel sur le site de Villeurbanne a été analysé pour la durée t=1 an. Les informations sur le climat annuel de 2017 et 2018 de Villeurbanne peuvent être consultées en **annexe 3** (source Météo France). La **Figure** 111, la **Figure** 112 et la **Figure** 113 comparent les

performances mesurées à T12 de toutes les conditions VA et VN ainsi que la condition initiale T0. Le facteur d'accélération correspond au rapport VN/VA pour un même temps donné (ici 12 mois). Les facteurs d'accélération sont présentés dans le tableau à droite du graphe.



Facteur d'accélération (FA)						
V1 (20°C-50%)	0.98					
V3 (60°C-50%)	1.01					
V5 (60°C-75%)	0.96					
V2 (20°C-IW)	1.35					
V4 (40°C-IW)	1.19					
V6 (60°C-IW)	1.09					

Figure 111 : Contraintes ultimes à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisées par la contrainte à T0.



Facteur d'accélération (FA)						
V1 (20°C-50%)	1.11					
V3 (60°C-50%)	1.22					
V5 (60°C-75%)	1.33					
V2 (20°C-IW)	1.51					
V4 (40°C-IW)	1.53					
V6 (60°C-IW)	1.52					

Figure 112 : Module longitudinal net à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisé par la contrainte à T0.



Facteur d'accélération (FA)					
V1 (20°C-50%)	0.98				
V3 (60°C-50%)	0.94				
V5 (60°C-75%)	0.73				
V2 (20°C-IW)	1.10				
V4 (40°C-IW)	0.74				
V6 (60°C-IW)	0.74				

Figure 113 : Déformation ultime à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN. normalisée par la contrainte à T0.

#### Analyses et interprétations :

**Contraintes** : Les contraintes estimées après vieillissement naturel n'ont indiqué aucune évolution, ni par rapport au temps initial, ni par rapport à la condition nominale V1 (20°C-50%) à 12 mois. Les facteurs d'accélération traduisant l'effet du vieillissement accéléré sur le composite confirment une absence d'accélération (ou de décélération) pour ces conditions tant la valeur est très proche de 1. Il en est de même pour V3 (60°C-50%). Les milieux « immersion » présentent une accélération de la dégradation confirmant ainsi l'effet prédominant de l'humidité sur la dégradation des composites. Sans tenir compte du chevauchement des écart-types, il est intéressant de remarquer que le facteur d'accélération (FA) de V1 (20°C-50%) est légèrement inférieur à 1 indiquant que le vieillissement physique à température constante est moins dégradant que l'effet de l'alternance de certains cycles d'humidité et de température (VN Lyon).

Une plastification maintenue pendant 12 mois sans possibilité de post-réticulation (20°C, immersion) est une condition plus dégradante que les aléas climatiques rencontrés par les matériaux exposés au climat naturel. En immersion, plus la température est élevée et plus l'accélération de la dégradation est réduite.

#### Modules :

Les composites après 1 an de vieillissement naturel ont connu une rigidification par rapport à T0 et à la condition nominale V1 (20°C-50%). Ce constat a été vérifié par plusieurs auteurs [**Bruneaux**, **2004**], [**Savvilotidou et al.**, **2017**], [**Carbas et al.**, **2014**] qui expliquent que cela est dû à la relaxation structurale du polymère associée à une polymérisation progressive.

A l an, toutes les conditions évaluées sont sévères pour le composite en termes de rigidité avec une sévérité étroitement liée à la concentration en humidité. Le maintien à une température élevée semble également avoir un effet néfaste.

#### **Déformations :**

Les composites VN ont connu une certaine augmentation du module, sans se dégrader en termes de contraintes. En revanche, leur déformation semble être négativement affectée ; ce qui témoigne d'une augmentation de la rigidité sans perte de performances globales. L'humidité quant à elle, agit comme un facteur d'augmentation de la déformabilité si la température est

élevée. Par contre, elle augmente aussi la fragilisation de la matrice causant des ruptures prématurées.

Il est possible d'affirmer que dans les milieux humides, l'augmentation de la température semble stabiliser le matériau (forte déformabilité, faible fragilisation). Par contre, dans les milieux où les mécanismes sont uniquement gouvernés par la plastification (V2 (20°C-IW)) la tenue mécanique du matériau n'est plus assurée (forte fragilisation, faible déformabilité, faible rigidité).

En	résumé	des	essais	de	traction	(Tableau 27	):

#### Tableau 27 : Conclusion analyses des résultats

Conditions	L'essentiel de l'analyse
Conditions à 50% HR	<ul> <li>✓ Une certaine stabilité mécanique (contrainte, module, déformation) dans le temps. On observe une meilleure stabilité à température élevée (60°C) traduisant un effet de post-réticulation.</li> <li>✓ A 20°C, les modules augmentent au cours du temps traduisant un vieillissement physique.</li> </ul>
Condition 60°C 75% HR	<ul> <li>On note des changements importants sur les performances mécaniques globales : diminution, puis augmentation traduisant une manifestation d'effets antagonistes type plastification + dégradation thermique au début, effet de la post-réticulation à l'interface améliorant la cohésion fibre/matrice (observable sur les faciès de rupture).</li> <li>En effet, l'augmentation de la déformation est due à une meilleure cohésion fibre/matrice (par post-réticulation) qui limite le déchaussement prématuré. La stabilité du module après 3 mois décrit l'antagonisme entre la plastification et la dégradation thermique versus la post-réticulation.</li> </ul>
Conditions d'immersion	<ul> <li>✓ Les changements sont importants dans le temps.</li> <li>✓ Les modules diminuent au cours du temps traduisant une plastification de la matrice.</li> <li>✓ Les diminutions du module s'accompagnent globalement de diminutions de contraintes ce qui correspond à une fragilisation de la matrice et de l'interface fibre/matrice et initient des ruptures prématurées.</li> <li>✓ L'augmentation de la déformation à la rupture est due à la relaxation de la matrice (plastification) et traduit une meilleure déformabilité du composite.</li> <li>✓ Globalement plus la température est élevée, et moins les performances chutent : effet de la post-réticulation.</li> </ul>

Conditions	L'essentiel de l'analyse						
Influence du conditionnement avant essais	Dans cette analyse, les phénomènes antagonistes dus à l'humidité et à la température sont mis en exergue sous un autre angle. En effet, les composites à la plastification prédominante révèlent des chutes de performances directement liées à l'état hydrique. Ces derniers montrent un certain regain de performance après séchage. Par contre, les composites à la post-réticulation et dégradation thermique importantes montrent des tendances moins prononcées des performances au regard de l'état hydrique. <b>Le maintien à des températures qui permettent la post-réticulation du matériau réduit le vieillissement</b>						
Comparaison entre vieillissement naturel et accéléré	<ul> <li>✓ Contraintes : Une plastification maintenue pendant 12 mois sans possibilité de post-réticulation (20°C, immersion) est une condition plus dégradante que les aléas climatiques rencontrés par les matériaux exposés au climat naturel. En immersion, plus la température est élevée et plus l'accélération de la dégradation est réduite.</li> <li>✓ Modules : A 1 an, toutes les conditions évaluées sont sévères pour le composite en termes de rigidité avec une sévérité étroitement liée à la concentration en humidité. Le maintien à une température élevée semble également avoir un effet néfaste</li> <li>✓ Déformations : Il est possible d'affirmer que dans les milieux humides, l'augmentation de la température semble stabiliser le matériau (forte déformabilité, faible fragilisation). Par contre, dans les milieux où les mécanismes sont uniquement gouvernés par la plastification (V2 (20°C-IW)) la tenue mécanique du matériau n'est plus assurée (forte fragilisation, faible déformabilité, faible rigidité).</li> </ul>						

## 2.2. Cisaillement interlaminaire (CIL)

Un coefficient de variation maximal de 15% par plaque a été considéré comme seuil d'acceptabilité pour ces tests. La reproductibilité entre les 2 laboratoires est aussi supposée acceptable (plus de 90%). Les résultats des tests sont résumés dans le **Tableau** 28.

La rupture survient par décollement total du joint de recouvrement, comme le montre la **Figure** 114. La **Figure** 115 présente les évolutions de la résistance ILS, le rectangle rouge étant la valeur de référence et son écart type.

Conditions	Durée	ILS $ au_u$ (MPa)		
Baseline LMC <sup>2</sup>	- 770	$12.5 \pm 1.2$		
<b>Baseline IFSTTAR</b>	10	$12.6 \pm 1.1$		
	3 mois	$12 \pm 1.4$		
V1 (20°C-50% HR)	6 mois	$12.8\pm0.5$		
	12 mois	$13.2 \pm 1.6$		
	3 mois	9.9 ± 1.1		
V2 (20°C-IW)	6 mois	11.2± 0.7		
	12 mois	$9.6 \pm 1.0$		
	3 mois	12.7±1.1		
V3 (60°C-50% HR)	6 mois	13.7±1		
	12 mois	$13.4\pm1.8$		
	3 mois	$10.3\pm0.8$		
V4 (40°C-IW)	6 mois	13.7±1		
	12 mois	$11.1 \pm 2.7$		
	3 mois	$12.3 \pm 1.8$		
V5 (60°C-75% HR)	6 mois	$13 \pm 1.5$		
	12 mois	$14.2 \pm 2.4$		
	3 mois	12 ± 1.3		
V6 (60°C-IW)	6 mois	14.1 ± 2		
	12 mois	$13.7 \pm 1.4$		

Tableau 28 : Indicateur VA pour le testCIL



20 °C

50% RH

V1

60 °C

50% RH

V3

60 °C

75% RH

V5

Figure 115 : Evolution de l'indicateur VA CIL

20 °C

IW

V2

40 °C

IW

V4

60 °C

IW

V6

Analyses et interprétations : En tenant compte des écart-types et en ce qui concerne les spécimens âgés de 3 mois, ceux exposés aux conditions d'immersion à 20°C (V2) et à 40°C (V4) perdent en résistance, tandis que les autres conditions de vieillissement ne montrent aucun effet significatif. L'absorption d'eau semble être un facteur explicatif, car les spécimens exposés à V2 (20°C-IW) et à V4 (40°C-IW) sont ceux qui présentent les plus fortes absorptions d'eau selon l'étude de la cinétique de sorption. En ne tenant pas compte des écarts-types, il est intéressant de remarquer qu'en général, les chutes de performances des composites ont lieu lorsqu'ils sont soumis à une humidité relative élevée ou en condition immergée. Ceci prouve l'effet prédominant de la forte humidité dès les premiers mois en dépit de la forte température qui entraine des dégradations thermiques. Plus il y a de l'humidité et plus la dégradation est forte. Inversement, plus la température est élevée et moins la dégradation est forte. Comme pour les analyses de la traction ou de l'absorption, il est possible d'observer dès 3 mois la manifestation de 2 phénomènes antagonistes, lié à la température et à l'humidité.

En revanche, après 6 mois de vieillissement et sans tenir compte des écarts-types, la résistance au cisaillement augmente pour toutes les conditions de vieillissement, de façon plus évidente pour V3 (60°C-50%), V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%) et V6 (60°C-IW) où les températures sont assez proches de la Tg. Comme cela a été démontré dans le cas de la traction, un effet de

post-cuisson prédominant à long terme permet d'expliquer une augmentation des performances. Mais à la différence de la traction, on enregistre dans le cas du CIL un dépassement de la résistance initiale à T0.

Globalement, jusqu'à 1 an, comme pour la traction simple, (20°C, IW) est la condition la plus défavorable. La plastification du réseau sans possibilité de post-densification est une condition très hostile aux composites. Le conditionnement à 60°C pendant une longue période à une humidité relative ambiante V3 (60°C-50%) mène à une légère détérioration de l'interface alors que les éprouvettes soumises à V5 (60°C-75%) ont de meilleures performances à long terme. Le maintien à une température élevée dans une ambiance « sèche » peut conduire à des dégradations comme observé par les analyses en DSC modulée. Cependant, cette détérioration du réseau n'explique pas la différence significative observée entre V3 (60°C-50%) et V5 (60°C-75%). Pour comprendre cela, il faut chercher les relations entre les performances de traction et de CIL qui montrent déjà des différences entre ces 2 conditions. En effet, il est observé au niveau de la traction une meilleure déformabilité et performance globale pour les éprouvettes issues de V5 (60°C-75%) tandis que V2 (20°C-IW) plus rigide, devient légèrement plus fragile. Cette hausse de déformabilité combinée à une certaine stabilité de la contrainte et de la rigidité explique les augmentations de la résistance au cisaillement des conditions V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW) également.

Au final, en ce qui concerne les spécimens exposés au vieillissement humide et à des températures élevées (40°C et 60°C), les évolutions de résistance CIL semblent être contrôlées par des phénomènes antagonistes comme pour les performances de traction à savoir : i) un processus de plastification de la matrice et des zones interfaciales induisant une diminution de la résistance ; ii) Une post-réticulation sans fragilisation de la matrice qui tend à augmenter cette valeur de résistance. Alors que la plastification prédomine à long terme. Cette plastification à long terme, lorsqu'elle se manifeste en même temps que la post-réticulation semble améliorer la déformabilité pendant que la post-réticulation limite la chute de la rigidité. Ce phénomène est à l'origine de l'amélioration des performances pour les cas immersions à haute température.

#### Influence du post-conditionnement avant essai :

Afin d'appréhender l'effet de la réversibilité des mécanismes (effets thermiques+ hydriques) sur les performances, il a été réalisé des essais complémentaires à 1 an pour (40°C-IW), (60°C-75%) et (60°C-IW). Cela a consisté à tester pour chaque condition deux éprouvettes immédiatement après la sortie des bains ou de l'enceinte supposant ainsi que la cinétique de désorption n'est pas entamée et que l'effet réversible de la température subsiste toujours. Les résultats sont illustrés graphiquement sur la **Figure** 116.



*Figure 116 : Variation de la résistance entre 2 types de conditionnement d'essai : Visualisation de la réversibilité* 

Sans tenir compte du chevauchement des écart-types, on remarque principalement 2 types de changements entre les résultats issus du test instantané et du test standard (c'est-à-dire après 2 jours de séchage) : -les éprouvettes immergées ont des performances plus élevées après 2 jours de séchage, ce qui n'est pas le cas pour les éprouvettes dans (60°C-75%). Cela met en évidence la réversibilité non négligeable de l'effet de l'humidité d'une part et d'autre part interpelle sur la nature des mécanismes à (60°C-75%). Des interprétations peuvent être énumérées sans toutefois, expliquer pleinement ces tendances mais on doit considérer le fait qu'il peut exister de la variabilité au sein d'une plaque. De plus, il y a peu de données pour statistiquement interpréter la différence de tendance entre (60°C-75%) et les autres (40°C-IW) et (60°C-IW)

En faisant abstraction de ces limites, et en considérant les écart-types, il est observé que les écarts ne sont pas significatifs sauf pour (60°C, IW). La différence drastique entre les 2 conditionnements, de la performance des éprouvettes dans V6 (60°C-IW) est due au maintien de l'échantillon à la température de 60°C supérieure à la Tg ce qui fait passer le matériau temporairement dans une phase caoutchoutique ou « rubbery-like » connue pour la baisse de performance qu'elle entraine. Le fait de stocker à l'ambiante les échantillons V6 (60°C-IW) pendant 2 jours avant de les tester, entraîne une hausse des performances, cela s'explique par le retour de la phase caoutchoutique à la phase vitreuse, mais aussi par la désorption partielle qui a conduit à une réversibilité de la plastification. En effet, Savvilotidou et al [Savvilotidou et al., 2017] avaient démontré la réversibilité de la plastification vis-à-vis de la cure de la résine sur du composite carbone/époxy. Une fois le composite sec, le matériau reprend sa cure sans réel endommagement.

Les valeurs du test instantané (60°C-75%), (40°C-IW), (60°C-IW) montrent une tendance de dégradation de la résistance en fonction de la température et de l'humidité (60°C-75) > (40°C-IW) > (60°C-IW). Or, pour les valeurs standards, il n'y pas de tendances monotones, les éprouvettes à (60°C-IW) ayant connu une augmentation significative de la performance après 2 jours de post-conditionnement.

#### Comparaison entre vieillissement naturel et accéléré :

Tout comme la traction simple, le vieillissement naturel sur le site de Villeurbanne a été analysé pour la durée t=1 an (Figure 117). Tout d'abord, les résultats montrent une forte variabilité des résistances. Cette variabilité peut traduire des gradients d'endommagement liés à l'hétérogénéité du vieillissement naturel. En effet, les niveaux d'expositions aux intempéries diffèrent sur la plaque. Il n'est donc pas exclu que les absorptions et post-réticulation ne soient pas homogènes. Ensuite, les composites soumis au vieillissement naturel subissent une dégradation très importante. Cette baisse significative est plus importante que dans tous les cas de vieillissements accélérés. Cette tendance est différente du cas de la traction simple. D'après l'état de l'art, les chercheurs ne s'accordent pas sur les tendances à observer en vieillissement naturel. Sen [Sen, 2015] compare vieillissement naturel et accéléré et remarque que le vieillissement naturel est plus dégradant que le vieillissement accéléré. Cela serait dû, selon lui, à un effet de forme car le vieillissement naturel était analysé sur des échantillons plus grands à l'échelle 1 ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Il explique qu'en revanche, à long terme il n'est pas exclu que les variations cycliques soient amélioratrices des performances en vieillissement naturel. Cette assertion à 1 an n'est pas vérifiée puisque les tendances sont différentes dans notre étude. Au contraire, il est possible de penser que ce sont les variations cycliques qui sont à l'origine de cette forte dégradation. En plus de cela, l'explication la plus plausible est l'état hydrique de l'échantillon le jour de la préparation des tests. En effet, les mesures d'absorptions n'ont pas été prises mais la semaine avant la préparation des éprouvettes (semaine du 04-11 juin 2018) jusqu'au jour du test, le site du vieillissement naturel a connu un climat pluvieux. Les facteurs d'accélération FA indiquent par ailleurs des « décélérations » pour chaque condition accélérée. Le mécanisme le plus probable est une plastification combinée aux fortes concentrations de contraintes locales causées par les cycles absorption/désorption.



Facteur d'accélération (FA)						
V1 (20°C-50%)	0.64					
V3 (60°C-50%)	0.67					
V5 (60°C-75%)	0.56					
V2 (20°C-IW)	0.88					
V4 (40°C-IW)	0.67					
V6 (60°C-IW)	0.61					

Figure 117 : Contrainte à la rupture CIL à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisée par la contrainte à T0

#### En résumé des essais de cisaillement interlaminaire :

La performance de l'interface est relativement stable en ambiante. L'humidité induit une plastification qui dégrade fortement l'interface interlaminaire. Les températures élevées postréticulent le matériau, ce qui à long terme rehausse les performances des éprouvettes plastifiées.

L'influence du post-conditionnement avant essai montre que la combinaison des effets réversibles et irréversibles sur le cisaillement interlaminaire suit la théorie du vieillissement hygrothermique tout comme dans le cas de la traction simple sur résine seule. Les évolutions du comportement au cisaillement interlaminaire sont connues pour être contrôlées par les performances de la résine [Bergeret et Krawczak, 2014].

La comparaison entre vieillissement naturel (VN) et accéléré permet de dire que le VN a fortement dégradé le composite. L'interface interlaminaire est donc plus affectée par les contraintes cycliques que par le vieillissement hygrothermique constant. Ceci n'est pas le cas pour la traction simple pour lequel le comportement des composites est plus stable en exposition extérieure. Les gradients de contraintes engendrés par les cycles absorption/désorption, l'oxydation par exposition aux UV et la fatigue thermique (min – 5 °C max 35 °C) sont les causes les plus probables. La forte pluviométrie enregistrée induisant des états hydriques « néfastes » peut aussi être une cause de la forte chute de performance.

## 3. Caractérisation mécanique de l'interface béton-composite

#### 3.1. Arrachement pull-out ou pastillage (PAS)

Afin de suivre l'évolution de l'adhérence entre béton et composite, nous avons opté pour le test d'arrachement par traction directe. C'est un test d'adhérence qui étudie en premier lieu la qualité de l'adhérence. Il est ensuite possible si la rupture survient dans l'adhésif d'estimer quantitativement la performance de l'adhésif.

Les résultats des essais d'arrachement sont présentés dans le **Tableau** 29 et le récapitulatif des performances est illustré sur la **Figure** 119.

I

		σu (MPa)	mode de rupture
Baseline LMC <sup>2</sup>	710	3,31 ±0,29	M1
<b>Baseline IFSTTAR</b>	10	$4,77 \pm 0,48$	M1
	3 mois	3,93 ±0,18	M1
V1 (20°C-50% HR)	6 mois	4,68 ±0,22	M1
	12 mois	4.64 ±0.11	M1
	3 mois	2,02 ±0,18	M3
V2 (20°C-IW)	6 mois	$2,10\pm 0,10$	M3
	12 mois	$2.08\pm0.08$	M3
	3 mois	$4,07 \pm 0,32$	M1
V3 (60°C-50% HR)	6 mois	3,86± 0,19	M1
	12 mois	$3.77\pm\!0.08$	M1
	3 mois	$3,04{\pm}0,44$	M3
V4 (40°C-IW)	6 mois	$2,13 \pm 0,15$	M3
	12 mois	2.45 ±0.11	M3
	3 mois	$3,55\pm0,30$	M1
V5 (60°C-75% HR)	6 mois	$3,72 \pm 0,34$	M1
	12 mois	4.16 ±0.13	M1
	3 mois	$2,\!63{\pm}0,\!29$	M3
V6 (60°C-IW)	6 mois	2,93±0,24	M3
	12 mois	1.28±0.38	M3

## Tableau 29 : Indicateurs VA pour test d'arrachement et mode de rupture type



a) Failure type 1 (in the concrete) (b) Failure type 2a (in the concrete with partial peeling of the composite) (c) Failure type 2b (mixed fracture in the concrete and composite) (d) Failure type 3 (delamination of the composite) (e) Failure type 4a (cohesive rupture in the composite)

(f) Failure type 4b (fracture in the composite accompanied by partial delamination)

Type M1





Figure 118 : Mode de rupture observée



Figure 119 : Contraintes d'arrachement : (a) contraintes à T0 par site (b) Evolution de la contrainte d'arrachement et mode de rupture

Pour ce test, le biais entre T0 de Ifsttar et T0 de LMC<sup>2</sup> est assez significatif (environ 30% de différence), de sorte que l'interprétation des résultats même s'ils sont normalisés par site reste délicate. C'est un essai qui est connu pour sa forte variabilité. Cependant, lorsque l'on catégorise les échantillons en 2 groupes, immergés et non immergés, les résultats suivent les mêmes tendances que dans les autres tests. 2 types de modes de défaillance ont été obtenus en fonction des conditions de vieillissement. Une rupture cohésive du béton (M1) a été observée pour les échantillons exposés à l'ambiante et à V5 (60°C-75%), tandis que la rupture des échantillons immergés s'est initiée par décollement du composite (M3) à la surface de béton. Il s'agit d'une rupture adhésive probablement due à la dégradation des liaisons chimiques à l'interface béton / composite, un mécanisme expliqué et développé par de nombreux auteurs. Ce dernier mode de défaillance s'accompagne d'une réduction significative des valeurs de résistance à l'arrachement. V2 (20°C-IW) est la condition la plus défavorable. Cependant, à 1 an, V6 (60°C-IW) devient une condition très dégradante pour le système tout en entrainant une augmentation de la variabilité de la performance. Encore une fois, une interprétation infaillible à ce constat n'est pas possible étant donné que pour chaque condition correspond un seul corps d'épreuve. Or ces corps d'épreuves, pour rappel, proviennent d'un moulage au contact sur dalle en béton dont la surface est traitée manuellement. A notre avis, la diminution drastique des performances à V6 (60°C-IW) pourrait provenir d'une accélération soudaine de la dégradation due à un gonflement en phase caoutchoutique dans le joint de colle plastifié.

Une attention particulière peut être portée pour les tendances des éprouvettes issues de V5 (60°C-75%) qui subissent une plastification moindre et une post-réticulation importante. On remarque une augmentation de la contrainte dans le temps. Par les essais de cisaillement interlaminaire, il a été prouvé, dans cette condition, l'amélioration de la déformabilité sans forte fragilisation du composite à long terme. Malgré une rupture cohésive et donc directement liée à la qualité du béton, on peut affirmer que la post-réticulation semble être liée à cette augmentation de la résistance.

Afin d'apprécier quantitativement la performance de l'adhésif (type M3), les résultats correspondant aux éprouvettes avec rupture adhésive sont représentés à la **Figure** 120.



Figure 120 : Evolution de la contrainte à l'arrachement pour V2, V4 et V6

Que ce soit en considérant pour une condition donnée, l'évolution de la résistance dans le temps, ou que l'on considère pour un même temps la résistance par condition, on n'observe aucune tendance claire. Ce qui peut ressortir à travers ce graphe, c'est la forte dégradation dès 3 mois qui se stabilise après 3 mois pour V2 (20°C-IW) jusqu'à 1 an. Il est aussi possible de noter que la condition V2 (20°C-IW) n'est pas très différente de V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW) sauf à 12 mois. Cela met en relief, pour ces essais, l'effet prédominant de l'humidité sur la température. En revanche, V4 (40°C-IW) et V6 (60°C-IW) présentent des changements non monotones à chaque temps. Ceci pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs comme la dégradation thermique, la post-réticulation, la qualité du surfaçage mais également par une probable dénaturation du béton. En effet, même si la rupture a eu lieu par délaminage du composite, la nature du béton est connue pour avoir une influence sur l'interface béton/composite [**Bruneaux et al., 2004**] [**Ferrier et al., 2010**].

Un essai d'arrachement par traction directe a été effectué au verso des dallettes afin d'observer d'éventuelles tendances (maturation ou dégradation du béton,) liées au béton seul. La **Figure** 121 représente les différentes contraintes mesurées pour chaque condition. Le trait rouge représente la résistance moyenne du béton à T0.

Les dénominations TiVj sont les valeurs des éprouvettes testées au ième mois après la sortie du milieu Vj. La dénomination TiVjV correspond à la même éprouvette testée au verso soit sur le béton directement. Par exemple T3V4 signifie test sur la face composite de la dallette sortie après 3 mois du milieu V4 (40°C-IW) et T3V4V correspond à la même dallette mais testée au verso sur la face sans composite collé.





V3 (60 °C, 50% HR)

6

5

V4 (40 °C, IW)









dallettes

En général, la résistance du béton des éprouvettes immergées qui étaient dans les bains (V2 (20°C), V4 (40°C) et V6 (60°C)) est plus grande que la valeur à T0 probablement due à une maturation des dallettes. En toute logique, après une rupture de type M3 ((20°C, IW), (40°C, IW) et (60°C, IW)), la résistance est toujours inférieure à résistance de la dallette correspondante au verso.

Les valeurs de résistance à l'arrachement du béton des éprouvettes soumises à une température élevée à HR ambiante (60°C-50%) ont légèrement diminué probablement à cause d'une dégradation du béton sous cette condition.

Dans V1 (20°C-50%) comme dans V5 (60°C-75%), le béton ne semble pas avoir subi de changement au fil du temps. En effet, V1 (20°C-50%) correspond au milieu ambiant et V5 (60°C-75%) est un milieu avec des facteurs antagonistes pour le béton : une température élevée qui peut dégrader superficiellement le béton et une humidité relative élevée qui peut l'améliorer. Dans les 2 cas, les résistances à l'arrachement au recto sont proches de celles au verso. Dans le cas de V5 (60°C-75%), il est important de souligner, encore, l'amélioration progressive de la résistance à l'arrachement du système composite/béton (partie renforcée). Sans tenir compte des écarts-types, on remarque que la valeur moyenne au recto est toujours supérieure ou égale à la valeur moyenne au verso laissant croire que le composite collé a amélioré la résistance à l'arrachement. L'explication vient du fait que dans cette condition (60°C-75%), la pénétration de l'eau est assez faible (humidité relative et non immersion, épaisseur grande de la dallette) pendant que la température du milieu post-réticule la résine densifiant ainsi le réseau de polymère. Il s'en suit un meilleur collage et comme expliqué plus tôt une bonne déformabilité sans forte fragilisation améliorant les performances de la résine.

#### Comparaison entre vieillissement naturel et accéléré :

Les résultats du vieillissement naturel à 1 an (Figure 122) ont montré une amélioration de la résistance à l'arrachement associée à une rupture cohésive. Rappelons que les comparaisons pour ce test entre différentes éprouvettes restent délicates tant les variabilités sont importantes et que les valeurs des résistances en rupture cohésive sont directement liées à la qualité du béton. Des remarques évidentes qui découlent de cette comparaison sont alors peu nombreuses mais il est possible d'affirmer que les conditions de vieillissement accéléré susceptibles de représenter fidèlement ce vieillissement naturel sont les conditions où la rupture des corps d'épreuves reste cohésive. Par conséquent, les conditions d'immersion sont « trop agressives ». Notons aussi que la valeur de la résistance est similaire à celle de l'arrachement pour la dallette dans V5 (60°C-75%). Exceptée la maturation probable du béton suite aux fortes humidités séquentielles à l'extérieur, l'hypothèse d'une post-réticulation améliorant le collage est moins évidente. Il est plus opportun de penser que la forte résistance à l'arrachement est liée à la qualité du béton et à l'absence d'absorption conséquente du joint de colle. En revanche, cette faible absorption est contradictoire aux effets d'un climat pluvieux qui ont lourdement affecté les échantillons du cisaillement interlaminaire. L'hypothèse de Sen [Sen, 2015] sur l'effet de forme prend alors tout son sens dans ce cas. En effet, les corps d'épreuve sont 20 fois plus épais que les plaques du cisaillement interlaminaire. De plus, le béton malgré sa porosité ne diffuse pas rapidement l'eau qu'il absorbe vers le joint car il n'est pas immergé, et en plus, les réactions permettant une maturation optimale ne sont pas encore achevées ; il est donc pratiquement impossible au joint de colle de stocker les molécules d'eau dans son réseau. Les analyses des facteurs d'accélération permettent de noter que V1 (20°C-50%) et V3 (60°C-50%) sont les conditions qui dégradent le matériau de façon réaliste (diminutions de contraintes + rupture cohésive). Pour ces processus de vieillissement, retenons que même si les valeurs sont obtenues



VA

sur la partie renforcée, les dégradations ou améliorations constatées sont fortement liées à la qualité du béton.

Figure 122 : Contrainte d'arrachement à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisée par la contrainte à T0

VA

VA

#### En résumé des essais d'arrachement pull-out :

VA

VN

VA

VA

Comme les tests précédents, celui-là met aussi en jeu des corps d'épreuve fabriqués comme ils pourraient l'être sur chantier. Toutes ces considérations devraient permettre d'assurer une étude fiabiliste réaliste. Seulement à la recherche de ce réalisme, la résistance à l'arrachement (liée à la qualité du béton non curé de façon optimale, absence de post-cuisson de la résine) a induit d'importantes variabilités. Même s'il est parfois possible de contrôler voire de prédire les changements de qualité du béton, et d'assumer que les changements de la résine font partie du comportement réel, ces variabilités limitent les possibilités de comparaison entre processus de vieillissement. En plus de cela, la comparaison entre 2 types de ruptures différentes n'est seulement possible que qualitativement.

*L'étude a permis de retenir que les conditions très dégradantes dès 3 mois sont les cas d'immersion quelle que soit la température. En immersion (V2 (20^{\circ}C), V4 (40^{\circ}C), V6 (60^{\circ}C)), en plus de la plastification du joint de colle, le béton poursuit sa maturation ce qui complique l'arrachement cohésif. Les valeurs des résistances en rupture cohésive (V1 (20^{\circ}C-50\%), V3 (60^{\circ}C-50\%), V5 (60^{\circ}C-75\%)) sont proches de celles du béton.* 

La chaleur humide de type V5 (60°C-75%) semble être une condition améliorant la résistance à l'arrachement du béton jusqu'à 1 an. La suite de l'étude permettra de savoir si cette tendance est la même jusqu'à 2 ans.

En perspective, pour appréhender les mécanismes qui affectent directement le joint et établir des modèles statistiquement fiables de dégradation, il faudra réaliser des essais complémentaires avec du béton curé de façon optimale. **Ces essais ont permis de déterminer que les conditions en immersion sont trop agressives**. Il faudra soit envisager d'autres conditions de vieillissement notamment de la chaleur humide et de la chaleur sèche soit réduire les durées de vieillissement en immersion.

#### 3.2. Double cisaillement béton/composite (DC)

Hallonet [Hallonet, 2016] a effectué un bilan sur les essais de cisaillement béton/composite :

- Les contraintes de cisaillement présentent un maximum à l'extrémité chargée du composite et diminue selon une exponentielle décroissante en s'éloignant du bord du support jusqu'à une valeur minimale ou jusqu'à s'annuler si la longueur d'ancrage est suffisante ( $\rightarrow$  existence d'une longueur d'ancrage efficace).

- Le comportement en cisaillement de l'interface du béton avec les composites FRP (cisaillement moyen- déformation de cisaillement) se caractérise par une loi non linéaire avec un domaine initial linéaire élastique.

- L'augmentation de la rigidité du composite augmente la charge à rupture tout en réduisant significativement la ductilité de l'interface (rupture plus fragile), et augmente la longueur d'ancrage efficace nécessaire pour atteindre la charge à rupture maximale.

Le comportement du joint par des tests de double recouvrement a été apprécié sur des éprouvettes soumises aussi à des conditions naturelles (site Villeurbanne) et en accéléré pour seulement la condition V6 (60°C-IW). En raison de la lourdeur du test comparativement aux autres essais du projet, nous avons opté pour un seul mode de vieillissement en accéléré. La condition V6 (60°C-IW), avant le début du programme et par l'état de l'art, était supposée être la plus dégradante, ce qui a guidé ce choix. Les échéances discutées ici sont : le temps 0, 3 mois, 6 mois et 12 mois en vieillissement accéléré V6 (60°C-IW) et 12 mois en vieillissement naturel. Pour la condition accélérée, on note une dégradation importante du joint de colle dès 3 mois avec une constance jusqu'à 12 mois. Le mode de rupture avant vieillissement est une rupture cohésive dans le béton (Figure 123.a). Dès 3 mois de vieillissement, ce mode de rupture est connu dans le cas de faible cohésion entre le béton et le composite en lien avec l'état du joint. La Figure 124 illustre la diminution de la résistance du système aux efforts au cours du temps.





Figure 123 : Modes de rupture : (a) Rupture type par fracture dans le béton sur éprouvettes non vieillies (b) Rupture type par délaminage du composite pour les éprouvettes soumises à V6

b)



## Ces constats entrent en corrélation avec les essais d'arrachement qui ont montré que l'humidité est le problème majeur dans les joints.

Les allures du comportement global du joint en cisaillement montrent 2 voire 3 phases (**Figure** 125). Un domaine élastique noté « e », un domaine non linéaire de transition où les endommagements irréversibles sont initiés. Ce domaine est noté « a » et un palier élastoplastique noté « u »



Figure 125 : Comportement type du joint époxy en cisaillement

Les indicateurs (contraintes, déformations) issus de l'analyse du comportement global du joint en cisaillement ainsi que les informations pertinentes obtenues à partir des données expérimentales sont résumés dans le **Tableau 30**.

RECAPITULATIF DOUBLE CISAILLEMENT										
	Charge à la rupture (N)	Contrainte ultime traction (MPa)	γe (%)	τ <sub>e</sub> (MPa)	γa (%)	τ <sub>a</sub> (MPa)	γu (%)	τ <sub>u</sub> (MPa)	L <sub>ancrage</sub> (mm)	Mode de rupture
T0_1	51 250	890	0.52	0.69	1.65	1.51	4.1	2.13	>100	cône béton
T0_2	35 100	608	0.1	0.61	0.77	1.14	2.17	1.45	50	cône béton
T0_3	36 575	635	0.04	0.63	0.78	1.29	2.45	1.51	50	cône béton
Т3	19 800	343	0.11	0.43	0.55	0.7	0.82	1.4	45	Délaminage
T6	17 200	300	0.78	0.38	1.79	0.64	2.7	0.71	*	Délaminage
T12_1	20 600	360	0.08	0.28	0.68	0.78	1.35	0.86	50	Délaminage
T12_2	18 700	325	Difficilement exploitable						Délaminage	

Tableau 30 : Synthèse des résultats expérimentaux double-cisaillement béton/Carbone-Epoxy

Les contraintes et déformations à chaque fin de phase sont représentées en histogrammes afin de conclure sur d'éventuelles tendances (Figure 126).

(b)



Figure 126 : Evolution des différents indicateurs obtenus à partir des comportements globaux

Les graphes de contraintes de cisaillement (Figure 126.a) montrent une diminution dans le temps de la capacité du joint à résister. Une **attention particulière** peut être portée sur la contrainte ultime élevée à T3. Cette valeur de 1,4 MPa est proche de celle de T0 tandis que les contraintes élastiques et élasto-plastiques sont assez similaires quelle que soit la durée de vieillissement. Ceci est dû à une meilleure résistance du joint dans la phase post-initiation de l'endommagement par rapport aux éprouvettes plus vieillies. Un tel effet est probablement causé par la température qui post-réticule le matériau, ce qui intensifie les forces d'adhésion tandis que l'humidité en plastifiant le matériau justifie la perte de résistance dans le domaine élastique. L'analyse des déformations (Figure 126.b) à T3 vis-à-vis des conclusions sur les contraintes permet de noter une rigidification du joint tant les valeurs de déformations sont faibles. Ceci confirme l'hypothèse de la post-réticulation à T3. A T6 et T12, les déformations plus élevées qu'à T3 associées à des contraintes relativement faibles indiquent une plastification

qui prédomine à toutes les phases du comportement. Cette plastification provoque des décollements prématurés mais de façon moins brutale qu'à T0 ou T3.

L'analyse plus fine à partir du réseau de jauges et des capteurs de déplacement a permis :

- d'évaluer la symétrie des déformations via la symétrie des courbes contraintes/déformations des jauges centrales

- d'évaluer la symétrie des sollicitations via la symétrie des déplacements

- de déterminer à chaque échéance les profils de déformations indiquant la longueur d'ancrage et l'initiation de l'endommagement,

- d'établir les courbes contraintes de cisaillement-déformation retraçant le comportement global du joint au cisaillement longitudinal,

Analyses et interprétations :

• Les graphes de la **Figure 127** fournissent l'information relative à la symétrie des sollicitations à travers la symétrie de la déformation des renforts et la symétrie des déplacements de part et d'autre de l'éprouvette. Certains capteurs de déplacement sont restés bloqués pendant les essais, raison pour laquelle leurs données n'ont pas été représentées sur les graphes. La symétrie des sollicitations renseigne sur la répartition des charges et donc de la symétrie de leur transfert du béton au composite en passant par le joint. Quant à la symétrie des déformations, elle apporte l'information sur la répartition des déformations longitudinales des tissus uniquement. En toute rigueur, une asymétrie des déplacements entraine une asymétrie des déformations.



**Eprouvette 3 mois** 



Eprouvette 6 mois







*Figure 127 : (à gauche) Courbes contrainte/déformation via les 2 jauges situées au milieu du renfort ; (à droite) Courbes force/déplacement via les 2 capteurs de déplacement* 

Les graphes montrent une faible asymétrie pour les éprouvettes à T0 et une asymétrie plus prononcée à T3. Cette asymétrie signifie une mauvaise répartition uniforme du chargement de part et d'autre des recouvrements. Les gradients de contraintes dues au vieillissement semblent en être la cause. En particulier, à T3, le joint de la face gauche est devenu moins rigide que le joint de la face droite. Ceci renseigne déjà sur l'hétérogénéité du vieillissement.

Une attention particulière peut être portée sur les pics observés vers la fin du chargement (**Figure 127**). **Ces pics sont annonciateurs de rupture** car ils notifient l'initiation de microfissurations et/ou de décollement local. Pour une rupture finale cohésive dans le béton, le pic intervient au niveau des valeurs élevées des indicateurs (cas T0) et la phase post-pic est croissante et brève. Par contre, l'annonce d'une rupture adhésive se fait par l'apparition du pic au niveau des valeurs relativement basses des indicateurs (40 kN pour les ruptures cohésives contre 15 KN pour les ruptures adhésives). La phase post-pic est plus longue et peut être croissante (cas des T6 et T12) ou croissante puis décroissante (cas du T3). Ces 2 comportements indiquent une redistribution des contraintes après l'initiation de l'endommagement avec une meilleure capacité du joint (devenu moins rigide) à absorber l'énergie de rupture. Dans tous les cas, cette baisse de rigidité s'accompagne d'une baisse de performance du système (l'interface en particulier) qui finit par rompre par décollement du composite.

• Les graphes de la **Figure 128** montrent pour chaque temps de vieillissement les profils de déformations (à gauche) et le comportement du joint de colle en cisaillement (à droite). Pour rappel, Les valeurs « clés » du comportement du joint en cisaillement sont répertoriés dans le **Tableau 30**, puis représentés en histogramme à la **Figure** 126. Ils ont déjà été soumis à une analyse détaillée. L'analyse des courbes comportementales permet de remarquer aussi les pics annonciateurs de rupture notamment pour les éprouvettes vieillies. Cela traduit une initiation du décollement qui a entrainé une chute instantanée de la résistance.



Figure 128 : (à gauche) Profil de déformations ; (à droite) comportement global en cisaillement du joint

Concernant les profils de déformations, l'exploitation permet de remarquer que la longueur d'ancrage à T0 est de 50 mm sur une longueur collée de 200 mm Logiquement, cette longueur est décalée vers des valeurs plus faibles dans le cas des éprouvettes vieillies puisque la rupture est prématurée. Toutes les valeurs des longueurs d'ancrage sont données dans le **Tableau 30**.

• Il est possible de modéliser la longueur d'ancrage à partir de la formule analytique semiempirique suivante :

$$Leff = 200.\frac{R}{F_{ad,e}}$$
(103)

#### . Avec $F_{ad,e}$ la charge à la limite élastique et R la résistance ultime du composite à la traction

Ce modèle semi-empirique standard décrit relativement bien les longueurs d'ancrages obtenues graphiquement. Globalement la longueur d'ancrage diminue avec le temps. Il est donc possible de prendre en compte l'effet du temps. Nous proposons dans un premier temps, sans considération particulière, une extension de ce modèle prenant en compte l'effet du temps pour ce type de vieillissement. (**Figure** 129) :

Longueur d'ancrage ( $60^{\circ}C$  immersion) =  $76 - 5,8.\ln(temps)$ Avec Longueur d'ancrage en cm et temps en jours.



*Figure 129 : Modèle log estimant le modèle semi-empirique avec prise en compte du temps* 

L'effet du temps observé à partir du modèle est directement lié à ses paramètres d'entrées :

$$Leff, \exp(t) = 200. \frac{R(t)}{F_{ad,e}(t)}$$
(104)

Une analyse des résistances ultimes en traction simple R(t) dans les conditions V6 (60°C-IW) avait permis de se rendre compte que l'évolution dans le temps de cette grandeur ne suit pas une tendance monotone (paragraphe 2.1.2). Ces résistances sont relativement constantes. Les paramètres  $F_{ad, e}$  et R étant explicites dans le modèle, il est possible d'affirmer que le temps

affecte au même degré la longueur d'ancrage que  $F_{ad,e}$  la charge maximale à la limite élastique du joint en cisaillement. Les valeurs de  $F_{ad,e}$  représentées à la **Figure** 130 confirment cela. Le modèle logarithmique obtenu par régression (méthode des moindres carrés) permet d'écrire :

$$F_{ad,e}(t) = 15670 - 1371.\ln(temps) \tag{105}$$

Avec  $F_{ad, e}$  en N, et *temps* en jours, et donc d'écrire une seconde proposition de modèle mieux paramétré prenant en compte le temps de vieillissement.



$$Leff, \exp(t) = 200. \frac{R(t)}{15670 - 1371. \ln(t)}$$
(106)

Figure 130 : Modélisation de Fad, e la charge maximale à la limite élastique du joint en cisaillement

En résumé, toutes les caractéristiques observées (résistance, rigidité, longueur d'ancrage efficace) sont fortement dégradées dès 3 mois. L'eau a fortement dégradé le joint de colle en s'infiltrant de différentes manières (Figure 38) sans que l'effet post-réticulation due à la température (60°C) ne puisse compenser la détérioration. La stabilité des performances après 3 mois prouvent un ralentissement du vieillissement dans le temps et l'existence de performances minimales. D'un point de vue physico-chimique, les causes probables d'une constance des performances après vieillissement sont liées à 2 phénomènes :

- à la saturation du joint par l'humidité et par conséquent à la diminution dans le temps des sites hydrophiles. On parle d'auto-ralentissement de la plastification.

- à la température induisant une post-réticulation qui réduit les sites hydrophiles et améliorent la cohésion interfaciale béton/composite.

#### Comparaison entre vieillissement accéléré et naturel :

Après 12 mois de vieillissement naturel, la charge à la rupture est en moyenne de 35 000 N et les éprouvettes ont rompu par fracture dans le béton. Ces résultats sont similaires aux éprouvettes à T0. La longueur d'ancrage a été estimée graphiquement à 75 mm (Figure 131.a). Les déformations et les contraintes repérées sur la courbe de comportement (Figure 131.b) sont comparées avec la condition T0 et T12VA. Elles sont présentées sur la Figure 132.



Figure 131 : (a) Profil de déformation (b) courbe contrainte-déformation



Figure 132 : Evolution des différents indicateurs obtenus à partir des comportements globaux

Les contraintes limites de l'éprouvette à T12 VN sont plus faibles par rapport à celle de T0 tandis que les déformations caractéristiques semblent plus élevées. La diminution des contraintes traduit une dégradation due au vieillissement naturel liée directement à l'interface. Les déformations variant peu, attestent d'un faible changement de déformabilité. Toutefois, la déformation élasto-plastique relativement plus grande pour T12VN qu'à T0 peut témoigner un certain adoucissement du comportement du joint. **II semble que le joint ait subi des modifications par vieillissement structural connu pour affecter le seuil de plasticité en réduisant les contraintes.** Dans ce type de vieillissement, on s'attend à une augmentation, de la rigidité ce qui n'est pas le cas. Il est aussi en général admis dans la littérature que le vieillissement oxydant a peu d'incidence sur le collage des composites sur des corps épais.

Les facteurs d'accélération entre T12VN et T12VA ont été estimés et permettent d'observer une dégradation plus accélérée à T12VA avec diminution de performance à tous les niveaux des indicateurs (**Tableau 30**). Les diminutions globales des performances sont probablement liées à de la plastification, mais surtout aux effets dégradants des cycles thermiques et d'absorption/désorption connus pour générer des contraintes parasites.

Facteur d'accélération	Contrainte	Déformation
Elastique e	1.07	3.75
Elasto-plastique a	1.32	2.60
Ultime <i>u</i>	1.40	2.36

Tableau 3	1:	facteur d	l'accélération	entre	T12VN et	T12VA
I ubicun J	· · .	<i>juciem</i> u	accentation	cinic		

## En résumé des essais de double cisaillement :

Toutes les caractéristiques observées (résistance, rigidité, longueur d'ancrage efficace) sont fortement dégradées dès 3 mois. L'eau a fortement dégradé le joint de colle en s'infiltrant de différentes manières (Figure 38) sans que l'effet post-réticulation due à la température (60°C) ne puisse compenser la détérioration. La stabilité des performances après 3 mois prouvent un ralentissement du vieillissement dans le temps et l'existence de performances minimales. D'un point de vue physico-chimique, les causes probables d'une constance des performances après vieillissement sont liées à 2 phénomènes :

- à la saturation du joint par l'humidité et par conséquent à la diminution dans le temps des sites hydrophiles. On parle d'auto-ralentissement de la plastification.

- à la température induisant une post-réticulation qui réduit les sites hydrophiles et améliorent la cohésion interfaciale béton/composite.

Le système a vieilli en exposition à l'extérieur sous l'effet des contraintes environnementales cycliques et du vieillissement. La valeur de la contrainte élastique à 12 mois en VN est entre celle à 6 mois en VA et à 12 mois en VA, ce qui montre que le protocole de vieillissement proposé décrit bien la baisse de performance de cet indicateur. En plus, c'est un indicateur qui décroit avec le temps et donc qui peut faire l'objet de prédiction de durée de vie.

## 4. Analyses statistiques et discussion sur les modèles de durée de vie

Les données utilisées pour les analyses statistiques sont regroupées dans des tableaux en **annexe** 4.

## 4.1. ANOVA sur les différents indicateurs et ACP

## 4.1.1. *ANOVA*

Cette analyse résume les résultats présentés dans les graphes précédants et permettra d'aborder d'un point de vue statistique les effets des facteurs temps, température et humidité sur les performances mécaniques.

L'analyse ANOVA a été conduite sur l'ensemble des résultats TiVj en considérant 3 facteurs : humidité, température et temps et l'effet des facteurs ont été résumés dans le **Tableau** 32.

Contrainte ultime	HR, HR*T*temps, T*temps, T, T*HR, HR*temps, temps
Module net	HR, HR*T*temps, T*temps, T, T*HR, HR*temps, temps
Déformation ultime	HR, HR*T*temps, T*temps, T, T*HR, HR*temps, temps
Contrainte cisaillement	HR, HR*T*temps, T*temps, T, T*HR, HR*temps, temps
Contrainte arrachement	HR, HR*T*temps, T*temps, T, T*HR, HR*temps, temps

 Tableau 32 : Influence des facteurs sur la variation des indicateurs



L'objectif est de visualiser la pertinence des effets au sens statistique. Les facteurs très influents à peu influents correspondent à des facteurs qui expliquent la différence entre au moins une série et les autres séries. Pour l'ensemble des caractéristiques à quelques exceptions près, l'humidité HR et la température T sont globalement des facteurs explicatifs de la variabilité. Par exemple, on peut lire que le temps n'affecte pas directement les propriétés comme la résistance à la rupture, le module ou la déformation, mais que c'est un facteur qui impacte en synergie avec les autres facteurs. Ce qui est moins le cas pour la contrainte de cisaillement interlaminaire et la contrainte d'arrachement où le temps indépendamment des autres facteurs explique les variations de ces indicateurs.

Intéressons-nous en particulier aux facteurs n'ayant aucune influence ; en d'autres termes, n'expliquant aucune variabilité au sens statistique. Pour l'ensemble des caractéristiques, « l'effet du temps » seul n'explique pas les tendances exceptées pour la contrainte en cisaillement interlaminaire et à l'arrachement. On peut noter une conséquence importante à cette analyse :

Les performances mécaniques ne sont pas en corrélation directe avec les performances physicochimiques. En effet, des analyses précédentes il ressortait que les phénomènes physicochimiques (augmentation de l'absorption, diminution de la Tg, apparition de mécanismes d'oxydation) ont une corrélation avec le facteur temps seul (même s'il existe aussi des interactions). Si les mécanismes physico-chimiques peuvent expliquer globalement les tendances, il reste difficile de considérer l'ensemble des données physico-chimiques pour écrire des modèles de prédiction de performances mécaniques.

## 4.1.2. *Etude ACP*

Les 2 analyses ANOVA et ACP ont complété et corroboré les informations obtenues par analyse détaillée dans le paragraphe précédent. L'ACP offre une vision globale des corrélations à partir des valeurs moyennes, mais a le mérite de présenter des coordonnées décorrélées qui peuvent être exploitées pour des études de régression. L'intérêt de l'ANOVA est de prendre en

compte l'ensemble des données et de permettre d'observer l'influence des interactions du 3<sup>ème</sup> ordre. Ces 2 analyses sont complémentaires.

#### (a) ACP sur la porosité et la Tg

Une ACP a d'abord été conduite sur les données de la porosité et la température de transition vitreuse au regard des facteurs température, humidité et temps. La **Figure 133** résulte d'une analyse ACP conduite sur les indicateurs de la porosité et la Tg en prenant comme variable active le temps, la température et l'humidité. Cela a permis de mieux analyser les tendances dans le cas de la porosité. La couleur bleue est choisie pour les variables supplémentaires, et la noire pour les variables actives.



Figure 133 : Résultats de l'ACP1- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs

Le graphe des groupes (Figure 133.a) met en évidence 3 classes d'échantillons : T0, les T3 et les T6 montrant ainsi l'effet du vieillissement sur le composite au regard de la porosité et de la transition vitreuse. Il est difficile d'attribuer cette classification à un facteur bien précis mais il semble que la distribution des pores allongés (famille A, AB et B obtenus par un test de Kruskal-Wallis) explique ces regroupements. Les analyses détaillées du test de kruskal-wallis et de l'ACP sont respectivement en annexe 5 et 6. Dans le graphe des indicateurs (Figure 133.b), un angle aigu entre 2 vecteurs est synonyme de corrélations positives, un angle obtus désigne une corrélation négative et un angle droit indique une absence de corrélation. On note que les paramètres liés à la distribution des pores circulaires (facteur de forme, facteur d'échelle) sont très dépendants du temps mais aussi liés positivement à la température et à l'humidité. Un facteur de forme élevé est synonyme d'une distribution fortement asymétrique avec une queue de distribution vers les grandes aires de pores. Autrement dit, plus le facteur de forme est grand, plus la proportion des pores circulaires de petites tailles est grande. Aussi, plus le facteur d'échelle est grand et plus la quantité dénombrée des pores circulaires est élevée. De ce fait, la dépendance de ces facteurs au temps indique une augmentation conséquente des pores circulaires de petites tailles dans le temps. Ce changement de distribution n'a pas d'incidence sur la porosité globale. En revanche, le pourcentage volumique des vides allongés liés principalement à la température et à l'humidité semble bien expliquer les variations de la porosité globale. Les caractéristiques de la distribution des pores circulaires semblent être affectées principalement par le temps tandis que la porosité globale et la porosité des vides allongés sont plus dépendantes de la température et de l'humidité indiquant ainsi une dégradation principalement influencée par la sévérisation. Aussi, la porosité totale du

composite est principalement décrite par la porosité liée aux vides allongés. Les pores allongés étant surtout concentrés à l'interface fibre/matrice et dans les fibres, plutôt que dans la résine, cela traduit une dégradation de l'interface liée aux conditions (T et HR). Quant à la Tg, sa corrélation négative avec la température et l'humidité explique les effets néfastes de la plastification et de la dégradation thermique sur la résine.

# *(b) ACP sur les indicateurs d'absorption et la Tg : Cas des éprouvettes immergées*

Cette ACP vise l'analyse des différences entre éprouvettes immergées par rapport à la température et au temps.



Les graphes sont représentés à la Figure 134.

Figure 134 : Résultats de l'ACP2- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs

Les résultats sont bien représentés sur le plan factoriel principal étant donné qu'il n'y a que 2 facteurs (temps et température). Les conditions T0, T3V5 et T6V5 (en bleu) ont été considérées comme individus supplémentaires et donc ne participent pas à la construction de l'ACP. Les analyses détaillées sont consignées en **annexe 6**. L'axe Dim1 est représenté par le temps et l'axe Dim2 par la température ce qui scinde les groupes d'individus en 3 familles suivant l'axe Dim1 (T0, T3 et T6) et 3 familles suivant l'axe Dim2 (V2, V4 et V6). Des tendances plus approfondies sont difficilement perceptibles la **Figure 134**.a tant les individus sont superposés suivant les 2 axes.

Le graphe des corrélations (Figure 134.b) permet de confirmer l'effet positif de la température sur le coefficient de diffusion. L'absorption et la désorption sont positivement corrélées entre eux et avec le temps. L'influence du temps sur la désorption est plus forte que sur l'absorption. En plus, la corrélation de la désorption avec le temps est plus forte que sa corrélation avec l'absorption. Cela confirme la présence de mécanismes accélérant la désorption dans le temps indépendamment de la prise d'eau.

Les principaux changements au niveau de l'eau liée (suivant les individus) sont attribués à la température. Plus précisément, **l'eau liée est diamétralement opposée à la température** 

**confirmant un effet de celle-ci sur l'hydrophilie**. Ce paramètre est également corrélé à l'absorption.

En immersion, le temps est le facteur qui explique au mieux les variations de la température de transition vitreuse, la température étant pratiquement sans relation avec la Tg. Cela confirme un **effet prépondérant de la plastification sur l'estimation des Tg**. L'analyse ne permet pas de différencier les réactions chimiques en cause (post-réticulation ou dégradation thermique) mais la très faible corrélation négative entre la Tg et la température laisse penser à une dégradation thermique plus sensible aux méthodes d'analyses.

### (c) ACP sur les indicateurs d'absorption et la Tg : Cas des éprouvettes immergées et température du milieu proche de Tg

L'ACP a été reconduite uniquement sur les éprouvettes immergées à température proche de la Tg initiale tant ses 2 conditions sont similaires et que l'exploitation des données brutes apportent peu d'informations.

On remarque à la **Figure** 135.a que les éprouvettes à 40°C-IW sont légèrement plus affectés par le temps que les éprouvettes à 60°C-IW. Une stabilité globale dans le temps aux températures élevées est ici mise en évidence. Le graphe des corrélations permet de noter qu'à ces conditions l'eau liée augmente avec l'augmentation de la Tg même si les corrélations ne sont pas fortes. **Cela montre l'effet d'une post-réticulation à ces températures qui réduisent l'hydrophilie.** 



Figure 135 : Résultats de l'ACP2'- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs

#### (d) ACP sur l'ensemble des résultats mécaniques et la Tg

Pour cette ACP, la construction des axes de l'ACP a été effectuée à partir de 4 facteurs : Température, humidité, temps et de l'interaction humidité/température. Les autres interactions n'ont pas été prises en compte car ils corrèlent fortement avec l'un des 3 facteurs précités. La contribution des axes dans l'explication de la variance est résumée sous formes d'histogrammes à la **Figure** 136.



Figure 136 : Contribution des axes pour l'inertie des données

On remarque que les 3 premiers axes expliquent 99% de la variance. Pour cela, la température de transition vitreuse et les indicateurs mécaniques obtenus par traction simple, cisaillement interlaminaire et arrachement ont été représentés sur les plans principaux Dim1/Dim2 (Figure 137.a) et Dim1/Dim3 (Figure 137.c). Le graphe des groupes pour Dim1/Dim2 est à la (Figure 137.b) et celui pour Dim1/Dim3 à la (Figure 137.d).



Figure 137 : (a) graphe des groupes sur le plan Dim1/Dim2 ; (b) graphe des indicateurs sur le plan Dim1/Dim2 ; (c) graphe des groupes sur le plan Dim1/Dim3 ; (d) graphe des indicateurs sur le plan Dim1/Dim3

Dans les graphes des indicateurs (cercle de corrélation), les vecteurs mal projetés (coordonnées inférieures à 0,5 sur les 2 axes) ne seront pas interprétés. On résumera alors les analyses des graphes des indicateurs par les points suivants :

- Les indicateurs mécaniques sont corrélés positivement les uns des autres, ce qui signifie que la baisse de performance obtenue par les méthodes de vieillissement proposées est générale. Le vieillissement affecte aussi bien la matrice, l'interface fibre/matrice que l'interface béton/composite.
- En particulier, les indicateurs mécaniques sont améliorés avec l'augmentation de la température, ce qui indique que globalement la dégradation thermique qui affecte la Tg est sans influence (sur le plan statistique) sur les performances mécaniques. La cause la plus évidente de cette inhibition d'effet néfaste est la manifestation simultanée d'une post-réticulation. Dans l'ordre, les indicateurs qui corrèlent au mieux avec la température sont : la contrainte CIL, le module, la résistance en traction. On observe là un passage des chutes de performances causées par des mécanismes « matrice-dépendante », vers une zone « interface fibre/matrice-dépendante ». La contrainte d'arrachement est la moins corrélée avec la température.
- Les indicateurs sont en revanche négativement corrélés avec l'humidité. Dans l'ordre, de l'indicateur le plus affecté au moins affecté, on a : la contrainte d'arrachement, la résistance ultime en traction, le module et la contrainte de CIL. Il est ici, mis en évidence, la vulnérabilité des interfaces aux problèmes d'humidité. Précisons que l'interface entre la matrice et le tissu examinée dans le cas du CIL n'est pas très affectée par l'humidité au même titre que les autres indicateurs. Cela est dû à l'augmentation de la déformabilité qui entre en compétition avec la fragilisation de la matrice. La Tg est aussi affectée avec l'augmentation de l'humidité, mais ce qui l'affecte réellement, c'est le maintien des composites dans de fortes humidités à des temps longs : problème de dégradation thermique déjà expliqué et ici confirmé.
- La déformation longitudinale est le seul indicateur qui augmente avec la température et l'humidité. La raison principale est l'inhibition de la fragilisation de la matrice par la densification du réseau de polymère associé à l'amplification de la déformabilité avec la plastification due à l'humidité.

L'axe Dim1 est fortement corrélé avec l'interaction humidité/temps et le temps, l'axe Dim2 est très corrélée avec la température et négativement corrélée avec l'humidité et l'axé Dim3 est très corrélé avec la température et l'humidité. Il ne sera pas judicieux d'interpréter exhaustivement la position des groupes actifs par rapport aux axes puisque de par leur définition, leur position dans le plan est assez logique. On peut, néanmoins remarquer l'évolution le long de Dim1 des positions des V3. Le T3V3 est très proche de T0. De plus, en général, ils sont particulièrement en retrait par rapport aux autres conditions pour le même temps. Ceci dénote d'une certaine stabilité « temporelle » du composite à cette condition. Portons aussi une attention particulière au groupe supplémentaire T12VN. Il est encadré sur l'axe Dim1 par T12V3, T12V5 et T12V1. **Cette analyse prédit que le T12VN se comporte comme un milieu hygrothermique à facteur constant avec T compris entre** 

20°C et 60°C en étant plus proche de 20 °C et HR compris entre 50% et 75% HR en étant plus proche de 50%.

#### En résumé les analyses ACP ont montré que :

- Les facteurs d'aggravation (température, humidité) et le temps sont corrélés avec les paramètres de distribution des pores localisés dans la matrice. Par contre, ces variations n'ont pas d'incidence sur la porosité volumique moyenne. C'est la porosité des pores localisés aux interfaces et dans les fibres qui est en corrélation étroite avec la porosité volumique moyenne. L'augmentation de la porosité en fonction du degré de sévérisation prouve une dégradation interfaciale fibre/matrice liée aux facteurs environnementaux. Sa diminution dans le temps indique une amélioration progressive de l'interface fibre/matrice probablement par post-réticulation.
- La classification en famille par le test de Kruskal-Wallis associé au test comparatif de Dunn (annexe 5) de la distribution des pores aux interfaces et dans les fibres permet d'établir 3 familles notées A, AB et B. Par l'ACP, ces familles se corrèlent avec les temps de vieillissement. En effet, la distribution est de type A à T0, de type B à T6 en passant par le type AB à T3.
- La manifestation de mécanismes en synergie (plastification et dégradation thermique) qui affectent la Tg est confirmée par les analyses ACP.
- Le coefficient de diffusion au début du vieillissement augmente avec la température du milieu.
- Plus le matériau absorbe de l'eau, et plus il en désorbe car l'eau absorbée est principalement libre. Cependant, il semble exister d'autres facteurs dans le temps qui accélèrent la désorption.
- En immersion, la Tg est principalement affectée par le temps. Toutefois, la température semble dégrader le réseau par dégradation thermique.
- Il n'est pas possible de conclure à une post-réticulation en s'intéressant aux liens entre température du milieu et Tg. Toutefois, l'augmentation de la Tg et la diminution de sites hydrophiles ont été démontrées par l'ACP 2', ce qui conforte l'hypothèse d'une post-réticulation en plus des autres mécanismes.
- Le vieillissement est confirmé mécaniquement à toutes les échelles (matrice et interfaces).
- La température par dégradation thermique affecte d'abord les caractéristiques mécaniques dépendant de la matrice, puis de l'interface fibre/matrice et enfin de l'interface composite/béton.
- L'humidité par plastification affecte d'abord l'interface béton/composite (effet de la pression osmotique aussi), les caractéristiques dépendant de l'interface fibre/matrice et enfin la matrice.
- Le seul indicateur qui augmente à la fois avec la température et l'humidité est la déformation longitudinale. Cela explique une meilleure déformabilité et une fragilisation réduite du composite.
- Si on assimile le vieillissement naturel à un vieillissement accéléré, l'intervalle de température donné par l'ACP serait [20°C; 40°C] et l'intervalle d'humidité [50%; 75%]. Le vieillissement accéléré (30°C- 60%HR) semble être un bon compromis.
### 4.2. Modèles de durée de vie

L'un des objectifs de notre étude est de construire des modèles de prédiction acceptables. Mais au lieu de rechercher un coefficient de correction pour tenir compte du vieillissement, nous devons rechercher la distribution de la durée de vie (ou performance) pour chaque niveau de sévérisation considérant un seuil de dégradation donné. Ces distributions devront permettre d'obtenir « LA » distribution de la durée de vie pour la condition nominale considérant le même seuil de dégradation (Schéma explicatif sur la **Figure** 138).



Figure 138 : Schéma explicatif de la démarche de prétraitement fiabiliste [Bigaud et Riahi, 2015]

- Les points  $n_i^j$  sont les résultats obtenus au temps  $t_i$  à la condition  $V_j$ . Dans cet exemple, 2 cas sont présentés. La condition sévérisée  $n_i^1$ , à la fin du programme expérimental, présente des résultats (distribution de la performance à  $t_{\text{final}}$ ) qui sont au-delà de la limite de dégradation. La condition sévérisée  $n_i^2$ , à la fin du programme expérimental, présente des résultats (distribution de la performance à  $t_{\text{final}}$ ) qui sont en dessous de la limite de dégradation. Il est possible par **traitement statistique**, d'obtenir les distributions en durée de vie exactement à la limite de dégradation dans les 2 conditions.
- Puis, par application d'un modèle standard de vie accéléré, on obtient la distribution de durée de vie en condition nominale à la même limite de dégradation. Ce modèle probabiliste de durée de vie est ensuite confronté à la durée de vie seuil (nominale) par des approches fiabilistes.
- Vu le nombre peu élevé des données expérimentaux, de l'enrichissement bayésien est prévu lors du traitement statistique.

Pour rappel, un modèle d'aggravation est une écriture mathématique qui relie les facteurs environnementaux à la performance ou la chute de performance. Un modèle inspiré d'une loi physique présente l'avantage de mettre en évidence des coefficients qui ne sont pas dénués de sens physique pouvant être déterminé expérimentalement. En revanche, les modèles physiques supposent une dégradation continue dans le temps sans possibilité de recouvrement voire de bonification. Ils supposent aussi que la dégradation augmente avec la sévérisation des conditions. Dans notre cas, en toute rigueur, le calibrage d'un modèle physique à partir de l'ensemble des données n'est pas possible tant les tendances sont non monotones dans le temps et la corrélation entre les facteurs et les performances n'est pas toujours effective. Par contre, on peut rechercher des exceptions. Certaines conditions semblent être adaptées pour un indicateur donné. C'est la condition pour laquelle cet indicateur semble se dégrader de façon continuelle dans le temps. C'est le cas :

-de la résistance et de la déformation longitudinale en traction des composites à 20°-IW,

-de la déformation longitudinale en traction des composites à 60°C-50% HR

-et de contrainte élastique de cisaillement du joint collé.

L'inconvénient d'utiliser une seule condition (sous-entendu par rapport à la condition nominale) pour évaluer les paramètres du modèle est la forte censure de l'information contenue dans les autres données.

Quant à l'intérêt du modèle mathématique notamment le modèle quadratique, c'est de permettre de tenir compte des tendances non monotones donc d'intégrer dans le modèle plus d'informations. Ce modèle rendra plus fidèlement les résultats expérimentaux par rapport aux modèles physiques mais son extrapolation est délicate. Probabiliser le modèle mathématique, c'est aussi permettre un enrichissement ultérieur des données. **Une régression non linéaire menée par la méthode des moindres carrés pour obtenir un modèle quadratique de second ordre n'a pas été satisfaisant pour tous les indicateurs mécaniques. Le meilleur coefficient de corrélation R<sup>2</sup> ne dépasse pas 0,50.** 

L'idée première était de trouver, à partir des conditions sévères, la baisse de performance en condition nominale. Cependant, les hypothèses des modèles standards de vie ne pouvant pas être respectées, il faudrait dans une première mesure, écrire un modèle qui permet de cartographier la résistance en fonction des facteurs climatiques et du temps. Nous écrirons un modèle inspiré de lois de Peck pour la simulation et prédiction des résultats de la résistance ultime à la rupture.

Après examen du graphe de la résistance à la rupture, on peut remarquer que les conditions V2 et V3 dégradent les matériaux de façon continu à partir de 3 mois. Avec 2 températures différentes et 2 humidités relatives différentes, il est possible de proposer un modèle inspiré de la loi de Peck. Aussi, l'ANOVA a montré que le temps ne peut pas être considéré explicitement dans le modèle. Ainsi afin de tenir compte de l'interaction, la constante de Peck n est directement multipliée par le temps t.

Soit l'écriture suivante :

$$\sigma(\widetilde{t,T,HR}) = exp\left[A\left(\frac{1}{T_{nominal}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \left[\frac{HR}{HR_{norminal}}\right]^{(n.t)}$$
(107)

Avec  $\sigma(t, T, HR)$ , la contrainte normalisée par rapport aux valeurs à T0. *A* et *n* sont des constantes.  $T_{nominal} = 293^{\circ}K$  et  $HR_{norminal} = 50\%$ .

A partir de l'algorithme de Gauss (inspirée par la méthode des moindres carrés), une régression non linéaire a permis de trouver n et A. Les résultats sont consignés dans le **Tableau** 33 et le **Tableau** 34.

### Tableau 33 : Estimation des paramètres

Estimation des paramètres				
Paramètre	Estimation	SE	IC à 95 %	
А	42,355	43,7697	(-50,1482;131,481)	
n	-0,0323	0,0044	(-0,0417;-0,024)	

### Tableau 34 : Inadéquation de l'ajustement

		Somme des			
Source	DL	carrés	CM	F	Р
Erreur	22	0,0951572	0,0043253		
Inadéquation de l'ajustement	4	0,0228162	0,0057041	1,42	0,268
Erreur pure	18	0,0723409	0,0040189		

Les données utilisées pour l'écriture du modèle corrèlent bien avec le modèle puisque la pvalue est de 0,268 supérieure à 0,05.

L'équation finale est :

$$\sigma(\widetilde{t,T,HR}) = exp\left[42,355.\left(\frac{1}{T_{nominal}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \left[\frac{HR}{HR_{norminal}}\right]^{(-0,0323.t)}$$
(108)

Les représentations graphiques du modèle pour quelques conditions sont présentées sur la **Figure** 139.





Une autre limite de ce modèle est qu'elle considère une dégradation sans possibilité de stabilisation. Elle reste toujours dans un domaine très conservateur, mais a le mérite d'être enrichi et probabilisé au sens bayésien ou par autre méthode d'enrichissement. Elle est cependant valable dans le cadre d'interpolation puisque elle repérsente fidèlement les résultats

expérimentaux. En plus, simuler le VN à partir de ce modèle demande d'intégrer de paramètres d'humidité et de température représentative du VN. Cela relève de connaitre le schéma variationnel du climat d'un lieu donné, et par des moyens probabilistes, choisir l'estimateur le plus pertinent pour H et T. La connaissance de la fiabilité d'un sytème en environnement extérieur dépendra essentiellement de la conaissance des aléas climatiques. Ces pistes sont en cours de développement.

Le **Tableau 35** résume les valeurs prédites de la contrainte normalisée résiduelle et la perte de performance après 2 ans de vieillissement.

Т	HR	Contrainte résiduelle à 24 mois	Performance perdue à 24 mois
20	50	100%	0%
20	55	93%	7%
20	60	87%	13%
20	65	82%	18%
20	70	77%	23%
20	75	73%	27%
20	80	69%	31%
20	90	63%	37%
20	95	61%	39%
20	100	58%	42%
40	50	101%	-1%
40	55	94%	6%
40	60	88%	12%
40	65	82%	18%
40	70	78%	22%
40	75	74%	26%
40	80	70%	30%
40	90	64%	36%
40	95	61%	39%
40	100	59%	41%
60	50	102%	-2%
60	55	94%	6%
60	65	83%	17%
60	70	78%	22%
60	75	74%	26%
60	80	71%	29%
60	85	67%	33%
60	90	64%	36%
60	95	62%	38%
60	100	59%	41%

Tableau 35 : Prédiction à 24 mois de vieillissement de la contrainte normalisée de<br/>traction

### En résumé des modèles de durées de vie :

Nous avons vu que les modèles aussi bien physiques que purement mathématiques n'apportent pas des prédictions fiables si on souhaite utiliser l'ensemble des données. Une alternative pour l'utilisation d'un modèle inspiré de lois physiques est le tri des données en considérant certaines comme inutiles et non conformes aux hypothèses de départ. En disposant d'au moins 2 conditions différentes (mais compatibles) de température et d'humidité, il a été possible de proposer un modèle de Peck dans le cas de la résistance à la traction simple. L'inconvénient de ce modèle est qu'il censure l'information contenue dans les autres résultats. Son avantage est la possibilité de générer grâce aux intervalles de confiance des paramètres, des valeurs de performance qui seront comprises dans un intervalle de prédiction. Cette possibilité de générer de tels données permet d'une part d'envisager un enrichissement de données par méthode bayésienne et d'autre part d'effectuer des tirages type monte Carlo-Chaîne de Markov afin d'évaluer la fiabilité du système. Comme ce modèle ne suppose pas de dégradation même à un temps infini en conditions nominales, il convient dans l'étude de fiabilité de choisir une condition relativement sévère mais qui reflète assez bien le milieu naturel (par exemple, 30°C-60% HR qui est la condition fictive du milieu naturel à 1 an trouvée à la suite de l'ACP3). De cette condition, il faudra générer les données qui serviront à l'étude de fiabilité connaissant le risque  $\beta$ .

# **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre à la disposition de la communauté scientifique une base de données expérimentales visant à prévoir la durabilité des composites et assemblages collés. Cette même base de données doit être interprétée suivant une analyse multi-échelle afin de mieux appréhender le vieillissement des composites.

L'état de l'art au début de notre travail a permis de mieux cerner le contexte de l'ANR Micro et de proposer une méthodologie d'étude de la durabilité. Il a aussi été utile pour le choix du modèle de prédiction.

Nous avons répertorié les causes et les conséquences des désordres courants rencontrés sur les ouvrages, ce qui nous a permis d'aborder les moyens de maintenance des ouvrages endommagés. Même si l'utilisation du collage par composite est limitée par la taille de fissures, c'est un moyen facile d'emploi et qui fait déjà ses preuves. Le verrou à son utilisation systématique est l'absence de normes traitant sa durabilité. Avant la revue de l'art concernant la durabilité, nous nous sommes intéressés aux paramètres les plus fréquents qui affectent les performances du composite, c'est-à-dire : la matrice, la fibre, leur compatibilité, la technique de mise en œuvre, les problèmes d'interfaces (fibre/matrice et béton/composite), l'orientation et le taux de renfort, la porosité et les conditions environnementales lors de la mise en œuvre.

La revue bibliographique sur la durabilité combine aspects théoriques et synthèse des études expérimentales au cours de ces 10 dernières années. Les méthodes de vieillissement (accéléré et naturel) ont été décrites. Il ressort que le vieillissement hygrothermique que l'on rencontre en exposition extérieure avec d'autres types de vieillissement, peut être accéléré en laboratoire et constituer un cas particulier de méthode de vieillissement accéléré. Les principaux mécanismes susceptibles de survenir dans ce type de vieillissement ont été expliqués, et leurs impacts sur les performances mécaniques ont été discutés au regard des études expérimentales récentes résumées dans cette partie. Dans certains cas, il est ressorti un écart important entre théorie et expérience confirmant qu'il n'existe pas de tendances unanimes. L'explication viendrait de la complexité du matériau, du type de fibre, de matrice, de sa technique de mise en œuvre qui diffère, des traitements spéciaux apportés à la résine et aux interfaces (ensimage, présence de charge, réticulation à l'ambiante, surfaçage mécanique ou non des faces à coller etc...).

Nous avons effectué une synthèse des modèles de prédictions (modèles physiques courants et modèles non physiques dits « mathématiques ») détaillant leurs propriétés particulières et les hypothèses de construction. Il ressort que les modèles physiques sont plus adaptés en présence de peu de données alors que la construction de modèles mathématiques statistiques exige un grand nombre de données et un plan d'expérience « puissant ». Ces modèles doivent être utilisés avec des moyens probabilistes pour estimer la fiabilité d'une performance dans le temps. Pour cela, une introduction à la fiabilité a été proposée où nous décrivons brièvement la méthode des coefficients partiels utilisés dans les Eurocodes, afin de mieux appréhender le concept de la fiabilité.

Une première partie du travail expérimental a consisté à identifier l'impact du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques du matériau d'étude soit un composite carbone/époxy bidirectionnel en sergé 4x4. Même si le découplage des causes est pratiquement impossible à partir des méthodes d'investigations actuelles, l'approche à plusieurs niveaux d'échelle a permis de mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques responsables de la baisse de performance.

Concernant l'étude du suivi de masse, nous avons montré qu'en chaleur sèche et en chaleur peu humide, il y a des pertes de masses probablement attribuées à de la dégradation thermique. En milieu aqueux, l'hydrophilie du composite est réduite pour des températures élevées et la cinétique de sorption suit un modèle de Langmuir assimilable à un modèle Fickien pour les températures élevées. Ces constats ont été attribués à la synergie de la dégradation thermique et la post-réticulation qui entrent en compétition avec la plastification que subit le matériau.

L'étude de la température de transition vitreuse par différentes méthodes d'analyse a révélé les limites de chaque méthode et prouvé la faible tenue thermique de la résine. La diminution de la Tg a été attribuée à cette instabilité thermique en chaleur sèche et chaleur peu humide, à la plastification pour la condition (20°C-immersion) et à la combinaison dégradation thermique/ plastification pour les milieux aqueux aux températures plus élevées.

L'analyse des spectres de réponses infra-rouge a confirmé l'absorption d'eau et la liaison des molécules d'eau au réseau et la détection de mutation causée par la dégradation thermooxydative.

L'analyse des clichés tomographiques n'a pas révélé qualitativement des différences entre les divers vieillissements. Cependant, l'analyse quantitative a permis de constater une augmentation de la porosité globale après vieillissement pour les températures élevées prouvant de probables démixtions. Une analyse approfondie a permis de comprendre que l'évolution de la porosité suivant la sévérisation est principalement attribuée à une augmentation des vides localisés aux interfaces indiquant la zone de fragilité dans le composite. Toutefois, sa diminution dans le temps semble indiquer une meilleure cohésion probablement induite par la post-réticulation.

La seconde partie du travail a consisté à suivre les indicateurs mécaniques de performance par le vieillissement accéléré puis à comparer ces résultats à 1 an au vieillissement naturel. L'antagonisme des différents mécanismes de dégradations a été mis en évidence dans le cas de traction simple et du cisaillement interlaminaire. Il ressort que la plastification est le mécanisme qui affecte le plus les performances des composites carbone/époxy. Pour les températures élevées, il semble que la post-réticulation en densifiant le réseau a amélioré les cohésions interfaciales, ce qui a inhibé l'impact de la dégradation thermique sur les performances mécaniques. En comparant avec le vieillissement naturel, on a pu remarquer que le vieillissement en milieu aqueux était plus dégradant de façon générale et accélérait convenablement la dégradation en milieu naturel. En particulier, les tendances observées ne suivent pas des évolutions qui permettent d'apprécier trivialement la chute de performance par des modèles de prédiction.

A la recherche d'une optimisation à proposer, nous avons étudié l'influence du conditionnement après vieillissement et avant test notamment pour les conditions V4 (40°C-IW), V5 (60°C-75%HR) et V6 (60°C-IW). Il a été retenu que pour la traction simple, le post-conditionnement a une légère influence et les variations dépendent aussi des conditions de fabrication. Le post-conditionnement a un effet plus marqué sur le cisaillement interlaminaire qui est plus sensible aux propriétés de la résine.

La qualité de l'adhérence composite/béton a été évaluée par des tests d'arrachement. Les fortes disparités entre les résultats rendent les interprétations délicates. Mais il a été mis en évidence que la post-réticulation semblent améliorer la cohésion tandis que la plastification est très néfaste pour la stabilité du joint de colle accélérant de façon excessive la dégradation en comparaison avec le vieillissement naturel. Cette instabilité a également été prouvée par les tests de double cisaillement où le délaminage était observé dès les premières échéances de vieillissement. La longueur d'ancrage est réduite et un modèle prenant en compte le temps a été proposé pour la condition de vieillissement choisie (60°C-immersion). En revanche, cette plastification adoucit la rupture vue la déformabilité accrue du joint. Dans cette condition, le suivi de la contrainte élastique limite semble être un indicateur pertinent pour le suivi de la durabilité car il simule convenablement le vieillissement naturel.

La dernière partie du travail a consisté à proposer un traitement statistique des données pour valider tout d'abord les tendances observées expérimentalement, apporter plus d'informations et discuter sur le choix des modèles de prédiction Bien que très apprécié par la communauté, l'utilisation des modèles physiques n'est pas systématique car elle suppose des performances dégénératives, ce qui en pratique n'est pas le cas. Une approche physique a été proposée sur la base de données censurées afin de respecter les conditions d'écriture du modèle. Le modèle choisi pour prédire la résistance ultime en traction est conservateur mais a le mérite d'être utilisable pour des études de fiabilité. L'enrichissement bayésien pourra être utilisé pour démontrer l'avantage qu'il peut conférer dans les études de fiabilité.

Quelques recommandations expérimentales et de traitement ont pu être établies à l'issue de ce travail :

- Une attention particulière doit être portée sur les essais sur éprouvettes renforcées à l'importance prépondérante afin de préparer l'implémentation des prédictions dans les codes et recommandations techniques.
- Nous recommandons d'améliorer le plan d'expérience de sorte à limiter les résultats biaisés. Cela signifie la réalisation d'essais sur le même échantillon (condition initiale puis vieillie) pour les essais non destructifs et sur la même plaque (ou même dallette) pour les essais destructifs.
- Pour les tests d'adhérence, il est recommandé de réduire les échéances en milieu aqueux afin de bien suivre la dégradation.

Plusieurs perspectives sont prévues soit dans le cadre de l'ANR MICRO soit complémentaires :

- Une étude conjointe, à laquelle nous avons participée, est menée à l'IFSTTAR sur un composite biosourcé. Elle apportera des informations qui permettront des comparaisons détaillées, ce qui mettra en lumière d'autres phénomènes qui sont restés hypothétiques dans le cadre de la thèse.
- La corrélation d'image a été réalisée pendant les tests de traction, de cisaillement et de double-cisaillement fera l'objet d'une publication.
- Les résultats à 2 ans en vieillissement accéléré et à 2 ans en vieillissement naturel doivent être pris en compte dans les études statistiques et pour affiner les modèles. Il

peut être judicieux de réaliser sur les éprouvettes vieillies une analyse au MEB afin de confirmer la dégradation des interfaces.

- Des éprouvettes ont été fabriquées afin de suivre le vieillissement naturel sur une durée plus importante (5 ans ou plus).
- Concernant l'approche statistique, il serait intéressant de poursuivre la modélisation des autres indicateurs. Il faudra intégrer dans les modèles le concept de l'enrichissement bayésien afin d'optimiser le modèle. Pour cela, il est nécessaire de dissiper les limitations de la méthode en effectuant une recherche bibliographique conséquente sur les lois de distributions a priori des indicateurs proposés dans la littérature. La difficulté de cette synthèse bibliographie est la grande variabilité des conditions d'étude, c'est pourquoi il est primordial à long terme de mettre en place une base de données informatisée des indicateurs de durabilité mise à jour continuellement et permettant de disposer directement d'informations comme les conditions de l'étude de durabilité, les méthodes utilisées et lois statistiques qui modélisent les indicateurs à un temps donné. L'analyse fiabiliste pourra ensuite être effectuée par la méthode de de Monte-Carlo plus académique, des coefficients partiels plus pratiques ou par d'autres types de méthodes de simulations des données.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

#### А

[Abanilla et al., 2006] Abanilla Maria Araceli, Vistasp M. Karbhari et Yan Li. (2006) "Interlaminar and Intralaminar Durability Characterization of Wet Layup Carbon/Epoxy Used in External Strengthening." Composites Part B: Engineering 37 (7–8):650–61.

[Abanilla et al., 2005] Abanilla Maria Araceli, Yan Li et V. M. Karbhari. (2005) "Durability Characterization of Wet Layup Graphite/Epoxy Composites Used in External Strengthening." Composites Part B 37 (2–3):200–212.

[AFGC-Group, 2011] AFGC-Group. (2011) "Réparation et Renforcement Des Structures En Béton Au Moyen Des Matériaux Composites Recommandations Provisoires." 208 p.

[Allahyari, 2017] Allahyari Ilgar. (2017) "Approche Performantielle Des Bétons: Vers Une Meilleure Caractérisation Des Indicateurs de Durabilité."

[Aucher, 2009] Aucher Jérémie. (2009) "Etude Comparative Du Comportement Composites à Matrice Thermoplastique Ou Thermodurcissable."

[Awaja et al., 2009] Awaja F M, Gilbert G, Kelly B Fox et P J Pigram. (2009) "Adhesion of Polymers." Progress in Polymer Science 34 (9):948–68.

#### В

[**Bai et al., 2018**] Bai Ruixiang, Shuanghua Bao, Zhenkun Lei, Cheng Yan et Xiao Han. (2018) "Finite Element Inversion Method for Interfacial Stress Analysis of Composite Single-Lap Adhesively Bonded Joint Based on Full-Field Deformation." International Journal of Adhesion and Adhesives 81 (November 2017) Elsevier Ltd:48–55.

**[Baldan**, **2012**] Baldan A. (2012) "Adhesion Phenomena in Bonded Joints." International Journal of Adhesion and Adhesives 38:95–116.

[Baley, 2002] Baley C. (2002) "Analysis of the Flax Fibres Tensile Behaviour and Analysis of the Tensile Stiffness Increase." Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing 33 (7):939–48.

[Baley, 2013] Baley C. (2013) *"Fibres Naturelles de Renfort Pour Matériaux Composites."* Techniques de l'ingénieur (am5130):1–17.

[Bardonnet, 1992] Bardonnet Pierre. (1992) "Résines Époxydes - Composants et Propriétés." Techniques de l'ingénieur 33 (0)

[Bathias, 2009] Bathias Claude. (2009) « Matériaux Composites, Technique et Ingénierie – Série Mécanique et Matériaux. » Editée par Dunod. 2ème.

[Béghin et al., 1952] Béghin Bertrand. (1952) "Polystyrène Expansé." Techniques de l'ingénieur.

[Belec et al., 2015] Belec L,T H Nguyen, D L Nguyen et J F Chailan. (2015) "Comparative Effects of Humid Tropical Weathering and Artificial Ageing on a Model Composite Properties from Nano- to Macro-Scale." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Elsevier Ltd:235–41.

[Bendjoudi et Hubert, 2002] Bendjoudi Hossine et Pierre Hubert. (2002) "Le Coefficient de Compacité de Gravelius: Analyse Critique d'un Indice de Forme Des Bassins Versants." Journal Des Sciences Hydrologiques 7 (6):921–30.

[Benzarti et Chaussadent, 2004] Benzarti Karim et Thierry Chaussadent (2004) "Adhesively Bonded Joints in Civil Engineering: Some Physico-Chemical Aspects Interesting Mechanical Behaviour." In Applied and Computational Mechanics, pp 91-101. Berlin.

[Bergeret et Krawczak, 2012] Bergeret Anne et Patricia Krawczak (2012) "Liaison Renfort / Matrice-Définition et Caractérisation." Techniques de l'ingénieur 33 (0):1–25.

[Bergeret et Krawczak, 2014] Bergeret Anne et Patricia Krawczak (2014) "Liaison Renfort / Matrice Comportement Des Composites." Techniques de l'ingénieur 33 (0):0–19.

[Berreur et al., 2002] Berreur L, B de Maillard et S Nösperger (2002) *"Etude Prospective Stratégique Sur Les Matériaux Composites."* L'industrie Française Des Matériaux Composites, 2002.

[Berthelot, 1996] Berthelot Jean-Marie. (1996) "Matériaux Composites: Comportement Mécanique et Analyse Des Structures." Éditée par by Masson. 2ème édition. Paris.

[Bigaud et Riahi., 2016] Bigaud David et Riahi Hassein. (2016) " Approche probabiliste-Etablissement des modèles de durée de vie. " Rapport d'avancement ANR Micro, Lyon.

[Bikerman, 1967] Bikerman JJ (1967) "Causes of Poor Adhesion: Weak Boundary Layers." Industrial and Engineering Chemistry 59 (9): pp 40-44.

[Birger et al., 1989] Birger S, A Moshonov et S Kenig. (1989) "The Effects of Thermal and Hygrothermal Ageing on the Failure Mechanisms of Graphite-Fabric Epoxy Composites Subjected to Flexural Loading." Composites 20 (4):341–48.

[Biron, 1960] Biron Michel. (1960) "Élastomères Thermoplastiques (TPE)." Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites AM 3 400:1–34.

[Blackburn et al., 2015] Blackburn B. Paige, Jovan Tatar, Elliot P. Douglas et H. R. Hamilton. (2015) "Effects of Hygrothermal Conditioning on Epoxy Adhesives Used in FRP Composites." Construction and Building Materials 96. Elsevier Ltd:679–89.

[**Boll et al., 1985**] Boll D J, W D Bascom et B Motiee. (1985) *"Moisture Absorption by Structural Epoxy-Matrix Carbon-Fiber Composites."* Composites Science and Technology 24 (4):253–73.

[Bondi, 1968] Bondi Arnold. (1968) "Physical Properties of Molecular Crystals Liquids and Glasses." Wiley, New York.

[Bonnafous, 2010] Bonnafous Claire. (2010) "Analyse Multi-Echelle Des Mécanismes d'endommagement de Composites Chanvre/Époxy à Renforts Tissés. Caractérisation de l'interface Fibre/Matrice." Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.

[Bonniau et Bunsell, 1981] Bonniau P et A R Bunsell. (1981) "A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites." Journal of Composite Materials 15 (3):272–93.

[Borchert et Zilch, 2007] Borchert K et K Zilch. (2007) "Durability, Strength and Creep of Epoxy Resins for Bonding FRP to Concrete under Environmental and Loading Conditions." In: CDCC-07 Durability and Field Applications of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composite for Consctruction, 219–26.

[Bowditch, 1996]Bowditch M R (1996) "The Durability of Adhesive Joints in the Presence of Water." International Journal of Adhesion and Adhesives 16:73–79.

[**Bruneaux**, **2004**] Bruneaux Marie-anne. (2004) "Durability of Edhesively Bonded Structures: Development of a Predictive Mechanical Modelling Taking into Account Physico-Chemical Characteristics of the Adhesive" Spécialité : Structures et Matériaux-modélisation mécanique et physico-chimique, Thèse de Doctorat.

С

[C.A.R.M.A, 2004] C.A.R.M.A. (2004) "Glossaire Des Matériaux Composite."

[C.A.R.M.A, 2006] C.A.R.M.A. (2006) "Glossaire Des Matériaux Composites d'origine Renouvelable."

[Cabral-Fonseca, 2008] Cabral-Fonseca S. (2008) "Durability of Fiber Reinforced Polymer Used in Rehabilitation of Concrete Structures (in Portuguese)." University of Minho.

[Calgaro et Lacroix, 1997] Calgaro J et R Lacroix. (1997) "Maintenance et Réparation Des Ponts." Presse de l'ENPC.

[Canard, 1993] Canard Pierre. (1993) "Polyesters Insaturés." Chimie et Physico-Chimie Des Polymères, 523-24.

[Caramaro et Némoz, 2003] Caramaro Laurence et Guy Némoz. (2003) "Fibres, Fils et Textiles à Usage Technique." Techniques de l'ingénieur, 1–8.

[Carbas et al., 2014] Carbas R. J.C., E. A.S. Marques, L F M Da Silva et A M Lopes. (2014) "Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives." Journal of Adhesion 90 (1):104–19.

[Carbas et al., 2013] Carbas R J C , L F M da Silva, E A S Marques et A M Lopes. (2013) "*Effect of Post-Cure on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives*." Journal of Adhesion Science and Technology 27 (23):2542–57.

[Carette et al., 1995] Carette Louis. (1995) "Silicones." Techniques de l'ingénieur, 1-19.

[Carrega, 2009] Carrega Marc. (1992) "Polybismaléimides."

[Cetim, 2006]Cetim. (2006) "Guide Du Collage." Bureaux d'études et Aide à La Conception, Lavoisier.

[Chataigner, 2016] Chataigner Sylvain. (2016) "Collage Structural et Matériaux Composites Pour Les Structures de Génie Civil : Contributions Théoriques et Applications." Université de Paris-Est.

[Chatain, 2001] Chatain Michel. (2001) "Matériaux Composites : Présentation Générale." Technique de l'Ingénieur, 1–11.

[Chateau et al., 2009] Chateau Camille, Lionel Gelebart, Michel Bornert, Jérome Crépin, Camille Chateau, Lionel Gelebart, Michel Bornert, Jérome Crépin et Daniel Caldemaison. (2009). "Approche Multi-échelle du Comportement Mécanique des Matériaux Composites SiC / SiC : Comportement Élastique à l'échelle du Toron." In : Neuvième Colloque en Calcul des Structures. Giens, France.

[Chaussadent, 2006] Chaussadent Thierry. (2006) "Renforcement Des Ouvrages En Béton Par Collage de Composites Bilan de Deux Opérations de Recherche Du LCPC."

[Chevalier A, 1997] Chevalier Alain. (1997) "Mise En Œuvre Des Composites Méthodes et Matériels." Techniques de l'Ingénieur, 1–34.

[Chevalier A, 2014] Chevalier Alain. (2014) "Mise En Œuvre Des Composites Méthodes et Matériels." 33 (0):0–34.

[Chevalier M., 1991] Chevalier Michel. (1991) "Phénoplastes Ou Phénols-Formols."

[Chlela et al, 2018] Chlela R, Zombré W, Quiertant M, Curtil L, et Benzarti K. (2018) "Hygrothermal ageing of flax fibre reinforced composites using a bio-based epoxy matrix for concrete strengthening."9th International Conference on Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites in Civil Engineering (CICE 2018), PARIS 17-19 july 2018.

[Chocinski et al., 2009] Chocinski Arnault L, Olivier L et Lafarie-Frenot M C. (2009) "Effects of Thermal Oxidation on an Epoxy-amine Thermoset Studied by Mechanical Spectroscopy." Materials Science and Engineering: A 521-522 (Septembre):287-90.

[Choi et al., 2012] Choi S, AL Gartner, Van Etten N, Hamilton H R et Douglas E P. (2012) "Durability of Concrete Beams Externally Reinforced with CFRP Composites Exposed to Various Environments." Journal of Composite Structures 16:10–20.

[Chung, 1994] Chung Deborah D L. (1994) "Carbon Fiber Composites." Elsevier.

[Cimbéton, 2008] Cimbéton. (2008) "Le Béton et La Sécurité Incendie." Éditée par CIMBETON. Technique, Chirat.

[Cognard, 2008] Cognard Philippe. (2002) "Colles et Adhésifs-Applications dans Le bâtiment." 1–14.

[Colin et Verdu, 2005] Colin Xavier et Jacques Verdu. (2005) "Strategy for Studying Thermal Oxidation of Organic Matrix Composites." Composites Science and Technology 65 (3–4):411–19.

[**Combette et Ernoult**, **2005**] Combette Patrick et Isabelle Ernoult. (2005) "*Physique Des Polymères: Structure, Fabrication, Emploi.*" Montréal: Presses internationales polytechniques.

[Crank, 1975] Crank J. (1975) "The Mathematics of Diffusion." Oxford University Press. Second edition.

[Cromwell et al., 2011] Cromwell J R, Harries K A et Shahrooz B M. (2011) "Environmental Durability of Externally Bonded FRP Materials Intended for Repair of Concrete Structures." Construction and Building Materials 25 (5) Elsevier Ltd:2528–39.

[**Cussigh et Rougeau**, **2008**] Cussigh F et Rougeau P. (2008) *"L'Approche Performantielle de La Durabilité Des Bétons*. " La Durabilité Des Bétons, 281–302.

D

[Davies, 2005] Davies P. (2005) "Influence of Fibre Volume Fraction on Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Glass / Epoxy Using the ENF Specimen." 65:295–300.

[**Delefosse**, **2011**] Delefosse Jean. (2011) "Pathologies Du Béton Armé-Erreurs de Conception et de Calcul. Techniques." [Deryagin et Krotova, 1948] Deryagin B V et Krotova N A. (1948) "Doklady Akademii Nauk SSSR." 61:p849.

[**DiMarzio et Gibbs**, **1964**] DiMarzio E et J Gibbs. (1964) *"On the Second Order Transition of a Rubber."* J. Res. Natl. Bur. Stds, A. Phys. Chem. A 68 (6):611–17.

[Ditlevsen et Madsen, 1996] Ditlevsen O et Madsen H O. (1996) "Structural Reliability Methods." New York: Wiley.

[**Divet**, **2001**] Divet Loïc. (2001) "Les Réactions Sulfatiques Internes Au Béton : Contribution à l'étude des mécanismes de La Formation Différée de l'ettringite."

[**Dolan et al., 2009**] Dolan C, Tanner J, Mukai D, Hamilton H et Douglas E. (2009) "*Research Report for Evaluating the Durability of Bonded CFRP Repair/Strengthening of Concrete Beams.*" Technical Data and Discussion Supporting the Draft Final Report of NCHRP Project, 12–73.

[Doxsee et al., 1991] Doxsee LE, Janssens W, Verpoest I et Meester P. (1991) "Strength of Aramid-Epoxy Composites during Moisture Absorption." Journal Reinforcment Plastics 10 (6)

[**Drazl et al.**, **2004**] Drazl L T, Mohanty A K, Burgueno R et Mishra M. (2004) "Biobased Structural Composite Materials for Housing and Infrastructure Applications: Opportunities and Challenges." NSF-PATH Housing Research Agenda Workshop, Proceedings and Recommendations. M G Syal.

[**Drouet**, **2010**] Drouet Emiline. (2010) "Impact de La Température sur la Carbonatation des Matériaux Cimentaires - Prise En Compte Des Transferts Hydriques." PhD Thesis.

[**Duigou et al., 2012**] Duigou Antoine, Bourmaud Alain, Balnois Eric, Davies Peter et Baley Christophe. (2012) *"Improving the Interfacial Properties between Flax Fibres and PLLA by a Water Fibre Treatment and Drying Cycle."* Industrial Crops and Products 39 (September):31–39.

Е

[Ehrenstein, 2006] Ehrenstein GW. (2006) "Faserverbund-Kunststoffe." ed. Munchen: hanser. Werkstoffe, Verarbeitung, Eingenschaften. Munich.

[Ernault, 2017] Ernault Estève. (2017) "Thermo-Oxydation de Résines Époxy / Amine." École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

[Escobar et Meeker, 2006] Escobar Luis A et Meeker William Q. (2006) "A Review of Accelerated Test Models." Statistical Science 21 (4):552–77.

[Eurocode, 1994] Eurocode. (1994) "ENV 1991-1: Basis of Design and Actions on Structures." Part 1

[Eurocode 2, 2005] Eurocode 2. (2005) "Calcul Des Structures En Béton - Partie 1-1 : Règles générales et Règles pour les bâtiments." Les Eurocodes, AFNOR.

F

[Fabbri, 2006] Fabbri Antonin. (2006) "Physico-Mécanique Des Matériaux Cimentaires Soumis Au Gel-Dégel." 282p.

[Fares, 2009] Fares Hanaa. (2009) "Propriétés Mécaniques et Physico-Chimiques de Bétons autoplacants exposés à une température élevée."

[**Fayolle et Verdu**, **2005**]Fayolle Bruno et Jacques Verdu. (2005) "Am3150 - Vieillissement Physique Des Matériaux Polymères." Techniques de l'ingénieur 33 (0):0–19.

[Fernandez et Chiang, 2002] Fernandez-Garcia et M Y M Chiang. (2002) "Effect of Hygorthermal Aging History on Sorption Process, Swelling, and Glass Transition Temperature in a Particle-Filled Epoxy-Based Adhesive." Journal of Applied Polymer Science 84:1581–91.

[Ferrier et al., 2010] Ferrier E, Quiertant M, Benzarti K et Hamelin P. (2010) "Influence of the Properties of Externally Bonded CFRP on the Shear Behavior of Concrete/Composite Adhesive Joints." Composites Part B: Engineering 41 (5) Elsevier Ltd:354–62.

[Ferrier et al., 2001] Ferrier E, Lagarde G et Hamelin P. (2001) "Concrete Beams Reinforced by Fibre-Reinforced Plastics: The Effect of Temperature on the Adhesive Layer." Composites Science and Technology 61 (3):425–31.

[Ferrier et Michel, 2012]Ferrier Emmanuel et Michel Laurent. (2012) "Mechanical Behaviour of Concrete – Resin - FRP Interfaces Under Temperature Ranging From - 40°C To 80°C." 1–6.

[Fick, 1995] Fick Adolph. (1995) "On Liquid Diffusion." Journal of Membrane Science 100 (1):33-38.

[Foster et Bisby, 2005] Foster S K et Bisby L A. (2005) "High Temperature Residual Properties of Externally-Bonded FRP Systems." American Concrete Institute ACI-SP230 (7):1235–52.

[Freyssinet, 2014] Freyssinet. (2014) "Avis Technique 3/14-757." 1–24.

[Frigione et al., 2006] Frigione M., Aiello M A et Naddeo C. (2006) "Water Effects on the Bond Strength of Concrete/Concrete Adhesive Joints." Construction and Building Materials2 20 (10):957–70.

G

[Gac et al., 2014] Gac Pierre Yves ,Gérard Roux, Peter Davies, Bruno Fayolle et Jacques Verdu. (2014) "Water Clustering in Polychloroprene." Polymer 55 (12):2861–66.

[Gates, 2000] Gates T. S. (2000) "Durability Assessment of Polymeric Composites for High Speed Civil Transport." In Recent Developments in Durability Analysis of Composite Systems, 387–92.

[Gaussens, 2010] Gaussens Clélia. (2010) "Solutions Adhésives et Durabilité d'une Liaison Structurale d'un Capteur Céramique Sur Un Roulement Acier."

[Gazit, 1978] Gazit S. (1978) "Dimensional Changes in Glass- filled Epoxy Resin as a Result of Absorption of Atmospheric Moisture." Journal of Applied Polymer Science 22 (12):3547–58.

[Gendre, 2011] Gendre Lionel. (2011) "Les Grandes Familles de Matériaux Composites." Paris.

[Genty et al., 2017] Genty Sébastien, Jean Baptiste Sauvage, Philippe Tingaut et Maëlenn Aufray. (2017) "Experimental and Statistical Study of Three Adherence Tests for an Epoxy-Amine/Aluminum Alloy System: Pull-Off, Single Lap Joint and Three-Point Bending Tests." International Journal of Adhesion and Adhesives 79 (Septembre) Elsevier Ltd:50–58.

[Ghorbel, 1990] Ghorbel I. (1990) "Mécanismes d'endommagement Des Tubes Verre-Résine Pour Le Transport d'eau Chaude : Influence de La Ductilité de La Matrice." Ecole des Mines de Paris

[Gigliotti, 2011] Gigliotti Marco (2011) "Vieillissement, Durabilité et Dégradation de Matériaux Composites."

[Gilbert et al., 1986] Gilbert D G, Ashby M F et Beaumont P W R. (1986) "Modulus-Maps for Amorphous Polymers." Journal of Materials Science 21 (9):3194–3210.

[Goglio et Rezaei, 2012] Goglio L et Rezaei M. (2012) "Variations in Mechanical Properties of an Epoxy Adhesive on Exposure to Warm Moisture." Journal of Adhesion Science and Technology 28 (14–15):1394–1404.

[González et al., 2012] González María, Juan Carlos Cabanelas et Juan Baselga. (2012) "Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake." Materials Science, Engineering and Technology.

[Gornet, 2008] Gornet Laurent. (2008) "Généralités sur les Matériaux Composites."

[Grace et Singh, 2005] Grace N F et Singh S B. (2005) "Durability Evaluation of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Strengthened Concrete Beams: Experimental Study and Design." ACI Structural Journal 102 (1):40–53.

[Guanshu, 1994] Guanshu Li. (1994) "Etude Du Phénomène de l'expansion Sulfatique Dans Les Bétons : Comportement Des Enrobés de Déchets Radioactifs Sulfatés." Ecole nationale des ponts et chaussées.

[Guide FABEM 7, 2011] Guide FABEM 7. (2011) "*Réparation et Renforcement Des Structures Par Armatures Passives Additionnelles*." Éditée par syndicat national des entrepreneurs.

[Guide FABEM 8, 2012] Guide FABEM 8. (2012) "Réparation et Renforcement Des Structures Par Précontrainte Additionnelle." Béton et maçonnerie.

Η

[Hagège, 1998] Hagège Raoul. (1998) "Filage Textile." Techniques de l'ingénieur.

[Hallonet, 2016] Hallonet Anne. (2016) "Développement et Caractérisation d'un matériau composite à base de fibres de lin : Application au Renforcement de Structures en béton par collage externe." Thèse de Doctorat, Université de Lyon.

[Hallonet et al., 2015] Hallonet Anne, Michel Laurent, Ferrier Emmanuel. (2015) "Comportement Mécanique d'un Polymère Epoxy Renforcé par Fibres de Lin Longues Stratifié au Contact pour le Renforcement Externe de Structures En Béton Armé." Rencontres Universitaires de Génie Civil, 9p.

[Hamelin, 2002] Hamelin P. (2002) "Renforcement Des Ouvrages d'art Par Matériaux Composites." Technique de l'Ingénieur.

[Hamerton et al., 1998] Hamerton I, Howlin B J, Jones J R, Shuyuan Liu et Barton J M. (1998) "Studies of Cure Schedule and Final Property Relationships of a Commercial Epoxy Resin Using Modified Imidazole Curing Agents." Polymer 39 (10):1929–1937.

[Hancox, 1998] Hancox N L. (1998) "Thermal Effects on Polymer Matrix Composites: Part 1. Thermal Cycling." Materials et Design 19 (3):85–91.

[Hémond, 1994] Hémond G. (1994) "Utilisation in Situ Des Polymères Liquides dans le Génie Civil." Travaux Publiques et Infrastructures (ref. article : c5435) Editions T.I.

[Husson, 2014] Husson François. (2014) "Mooc Analyse Des Données." Agrocampus.

[Husson et al., 2009] Husson François, Lê et Pagès Jérome. (2009) "Analyse de Données avec R." Presses Universitaires de Rennes.

[Hutchinson, 1995] Hutchinson J.M. (1995) "Physical Aging of Polymers." Progress in Polymer Science 20:703–60.

I

[ISMRA, 1994] ISMRA. (1994) "Guides Techniques de l'Artisan." Éditée par Chambre des Métiers de Basse-Normandie. Paris: Institut Supérieur des Métiers.

[ISO, 1996] ISO. (1996) "General Principles on Reliability for Structures" (Revision of the 1st Ed. ISO 2394:1986) IS-2394, Draft 1996.

[Ivanoka et al., 2000] Ivanoka K I, Pethrick R A et Affrosman S. (2000) "Investigation of Hydrothermal Ageing of a Filled Rubber Toughened Epoxy Resin Using Dynamic Mechanical Thermal Analysis and Dielectric Spectroscopy." Polymer 41:6787–96.

J

[Jefferson et al., 2016]Jefferson Andrew J, Arumugam V et Santulli C. (2016) "Effect of Post-Cure Temperature and Different Reinforcements in Adhesive Bonded Repair for Damaged Glass/Epoxy Composites under Multiple Quasi-Static Indentation Loading." Composite Structures 143. Elsevier Ltd:63–74.

Κ

[Kabir et al., 2016] Kabir M I, Shrestha R et Samali B. (2016) *"Effects of Applied Environmental Conditions on the Pull-out Strengths of CFRP-Concrete Bond."* Construction and Building Materials 114:817–30.

[Kafodya et al., 2015] Kafodya I, Xian G et Li Hui. (2015) "Durability Study of Pultruded CFRP Plates Immersed in Water and Seawater under Sustained Bending: Water Uptake and Effects on the Mechanical Properties." Composites Part B: Engineering 70:138–48.

[Kambour, 1983] Kambour R P. (1983) "Correlation with the Dry Crazing Resistance of Glassy Polymers with Other Physical Properties." Polym Com 24:292.

[Karbhari et Ghosh, 2009] Karbhari Vistasp M. et Ghosh K. (2009) "Comparative Durability Evaluation of Ambient Temperature Cured Externally Bonded CFRP and GFRP Composite Systems for Repair of Bridges." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 40 (9):1353–63.

[Karbhari et Abanilla, 2007] Karbhari Vistasp M. et Maria Araceli Abanilla. (2007) "Design Factors, Reliability, and Durability Prediction of Wet Layup Carbon/Epoxy Used in External Strengthening." Composites Part B: Engineering 38 (1):10–23.

[Karbhari et Engineer, 1996] Karbhari VM et Engineer M. (1996) "Effect of Environmental Exposure on the External Strengthening of Concrete with Composites – Short Term Bond Durability." Journal Reinforcment Plastics Composites 15:1194–1216.

[Karbhari et al., 1997] Karbhari VM, Engineer M et DA Eckell. (1997) "On the Durability of Composite Rehabilitation Schemes for Concrete: Use of a Peel Test." Journal of Materials Science 32:147–156.

[Keck et Fulland, 2016] Keck S. et Fulland M. (2016) "Effect of Fibre Volume Fraction and Fibre Direction on Crack Paths in Flax Fibre-Reinforced Composites." Engineering Fracture Mechanics 167. Elsevier Ltd:201–9.

[Khaliq et Waheed, 2017] Khaliq Wasim et Waheed Farhan. (2017) "Mechanical Response and Spalling Sensitivity of Air Entrained High-Strength Concrete at Elevated Temperatures." Construction and Building Materials 150 (September) Elsevier:747–57.

[Kim et al., 2010] Kim Won-Seock, II-Han Yun, Jung-Ju Lee et Hee-Tae Jung. (2010) "Evaluation of Mechanical Interlock Effect on Adhesion Strength of Polymer–metal Interfaces Using Micro-Patterned Surface Topography." International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (6):408–17.

[Köppen et Geiger, 2006] Köppen W et Geiger. (2006) "Classification de Koppen."

[Krawczak, 1997] Krawczak Patricia. (1997) "Essais Des Plastiques Renforcés." Techniques de l'ingénieur. Plastiques et Composites, 1–10.

L

[L'hermite, 1967] L'hermite R. (1967) "L'application Des Colles et Résines Dans La Construction." Annuelles. ITBTP Série Béton et Béton Armé, 239p.

[Lafarie-Frenot et al., 2006] Lafarie-Frenot M C, Rouquie S, Ho N Q et Bellenger V. (2006) "Comparison of Damage Development in C/Epoxy Laminates during Isothermal Ageing or Thermal Cycling." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (4):662–71.

[Lafarie-Frenot et Rouquie, 2004] Lafarie-Frenot M C et Rouquie S. (2004) "Influence of Oxidative Environments on Damage in C/Epoxy Laminates Subjected to Thermal Cycling." Composites Science and Technology 64 (10–11):1725–35.

[Lafarie-Frenot, 2006] Lafarie-Frenot M. (2006) "Damage Mechanisms Induced by Cyclic Ply-Stresses in Carbon–epoxy Laminates: Environmental Effects." International Journal of Fatigue 28 (10):1202–16.

[Langmuir, 1918] Langmuir Irvin. (1918) "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum." Journal of the American Chemical Society 40 (9):1361–1403.

[LCPC, 2010]LCPC. (2010) "Maîtrise de la Durabilité des Ouvrages d'art en Béton."

[Ledru, 2009] Ledru Yohann. (2009) "Etude de la Porosité dans les matériaux Composites Stratifiés Aeronautiques." Thèse d'université de Toulouse.

[Leger et al., 2010] Leger R, Roy A et Grandidier J C. (2010) *"Non-Classical Water Diffusion in an Industrial Adhesive."* International Journal of Adhesion and Adhesives 30 (8):744–53.

[Lettieri et Frigione, 2012] Lettieri M et Frigione M. (2012) "Effects of Humid Environment on Thermal and Mechanical Properties of a Cold-Curing Structural Epoxy Adhesive." Construction and Building Materials 30:753–760.

[Li et al., 2004] Li P, Yang X, Yu Y, et Yu D. (2004), Journal of Applied Polymer Science 92:1124–1133.

[Liang et Hota, 2013]Liang Ruifeng et Gangarao Hota. (2013) "Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites in Environmental Engineering Applications." Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering.

[Lin et Chen, 2005] Lin Y C et Chen Xu. (2005) "Moisture Sorption–desorption–resorption Characteristics and Its Effect on the Mechanical Behavior of the Epoxy System." Polymer 46 (25):11994–3.

[Liu et al., 2016] Liu Shufeng, Xiaoquan Cheng, Qian Zhang, Jie Zhang, Jianwen Bao et Xin Guo. (2016) "An Investigation of Hygrothermal Effects on Adhesive Materials and Double Lap Shear Joints of CFRP Composite Laminates." Composites Part B: Engineering 91. Elsevier Ltd:431–40.

[Loos et al., 1980] Loos Alfred C, Springer George S, Sanders Barbara A et Tung Randy W. (1980) "Moisture Absorption of Polyester-E Glass Composites." Journal of Composite Materials 14 (2):142–54.

[Luo S. et al., 2002] Luo S, Leisen J et Wong C P. (2002) "Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and Its Influence on Adhesion." Journal of Applied Polymer Science 85:1–8.

[Luo Y. et al., 2013]Luo Yuming, Xiaolong Jia, Gang Li, Guang Yang, Xiaoping Yang et Baiyang Liu. (2013) "Multiscale Reinforcement and Interfacial Strengthening on Epoxy-Based Composites by Silica Nanoparticle-Multiwalled Carbon Nanotube Complex." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 48. Elsevier Ltd:101–9. [Luyckx, 1999] Luyckx Jean. (1999) "Composites à Fibres de Carbone Dans Le Génie Civil." Technique de l'ingénieur, 1–10.

М

[Maljaee et al., 2017] Maljaee Hamid, Bahman Ghiassi et Paulo B. Lourenço. (2017) "Effect of Synergistic Environmental Conditions on Thermal Properties of a Cold Curing Epoxy Resin." Composites Part B: Engineering 113. Elsevier Ltd:152–63.

[Marotel, 2000] Marotel Yves. (2000) "Polyuréthannes AM3425." Techniques de l'ingénieur.

[Marouani et al., 2012] Marouani S, Curtil L et Hamelin P. (2012) "Ageing of Carbon/Epoxy and Carbon/Vinylester Composites Used in the Reinforcement and/or the Repair of Civil Engineering Structures." Composites Part B: Engineering 43 (4):2020–30.

[Marty et al., 2012] Marty C, Benzarti K, Quiertant M, Chataigner S et Aubagnac C. (2012) "Effects of Accelerated Ageing on the Adhesive Bond Between Concrete Specimens and External CFRP Reinforcements." Advances in FRP Composites in Civil Engineering, 385–89.

[Meaud et al., 2012] Meaud Charlotte (2012) "Analyse Multi-échelle des Connexions par Collage: Application aux matériaux fléchis." Thèse de doctorat, Université Lyon1

[Menges et Gitschner, 1980] Menges G et Gitschner E N. (1980) "Forum. Int. Mater. Composit. (ANRT) Lyon et ICCM3 Paris." In Pergamon Press, 25–48.

[Mercier, 2006] Mercier Julien. (2006) "Prise en Compte du Vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de Structures en Matériaux Composites." thèse de doctorat, Ecole Nationale des Mines de Paris.

[**Merdas et al., 2011**] Merdas Abdelghani, Bruno Fiorio et Nasr-Eddine Chikh. (2011) "*Etude de l'adhérence Des Joncs et Des Plats Composites Au Béton.*" dans INVACO2:INNOVATION et VALORISATION EN GENIE CIVIL et MATERIAUX DE CONSTRUCTION, 1–8 Rabat.

[Mettler, 2013] Mettler Toledo. (2013) "Analyse Thermique Des Polymères: Manuel d'application." Applications Mettler Toledo Sélectionnées 1:38.

[Michel L, 2007] Michel L. (2007) "Approches Locales et Globales Du Comportement de Dalles En Béton Armé Renforcées Par Matériaux."

[Lee et al., 2018] Lee A T, Michel M, Ferrier E. (2018) "Influence of curing conditions on the mechanicals behavior of glued joints of carbon fiber reinforced polymer composite/concrete." 9th International Conference on Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites in Civil Engineering (CICE 2018), PARIS 17-19 July 2018.

[Miettinen et al., 1999] Miettinen Varpu M ,Katja K Narva et Pekka K Vallittu. (1999) "Water Sorption, Solubility and Effect of Post-Curing of Glass Fibre Reinforced Polymers." Biomaterials 20 (13):1187–94.

[Moe et al., 2017] Moe Ole Harald, Ketil Aas-jakobsen et Jørgen Amdahl. (2017) "Analysis of Tether Anchored Floating Suspension Bridge Subjected to Extreme Environmental Loads." Procedia Engineering 199. Elsevier B.V.:3033–38.

[Monternot et al., 1978] Monternot H, D Benazet et H Ancenay. (1978) Guide Du Collage Du CETIM. Paris: L: Lavoisier.

[Morandeau, 2005] Morandeau Antoine. (2005) "Carbonatation Atmosphérique des Systèmes Cimentaires à Faible Teneur en Portlandite." Université Paris-Est.

[Morel et al., 1984] Morel E,V Bellenger et J Verdu. (1984) "*Relation Structure -Hydrophilie des Réticulats Epoxyde-Amine.*" dans 4ème JNC, éditée par Pluralis, 597–614. Paris.

[Mortaigne, 2005] Mortaigne Bruno. (2005) "Vieillissement des Composites Mécanismes et Méthodologie d'étude." Techniques De L'Ingénieur.

[**Mortaigne**, **2014**] Mortaigne Bruno . (2014) "Vieillissement des Composites Évolution des Propriétés et Modélisation." Techniques de l'ingénieur Caractérisation et Propriétés d'usage des Composites base docum (0):1–22.

[Moussa et al., 2012] Moussa Omar, Anastasios P Vassilopoulos et Thomas Keller. (2012) "International Journal of Adhesion and Adhesives Effects of Low-Temperature Curing on Physical Behavior of Cold-Curing Epoxy Adhesives in Bridge Construction." International Journal of Adhesion and Adhesives 32. Elsevier:15–22.

[Mukhtar et Faysal, 2018] Mukhtar Faisal M et Faysal Rayhan M. (2018) "A Review of Test Methods for Studying the FRP-Concrete Interfacial Bond Behavior." Construction and Building Materials 169. Elsevier Ltd:877–87.

[Myers et Muncy, 2011] Myers J J et N Muncy. (2011) "Bond Behavior of Externally Bonded Fiber Reinforced Polymer Laminates Subjected to In-Situ Service Loading and Environmental Conditioning." In: CDCC 11, Durability and Sustainability of Fibre Reinforced Polymer (FRP)" Composites for Construction and Rehabilitation 19–25.

Ν

[NF EN 206, 2014] NF EN 206. (2014). "Béton - Spécification, Performances, Production et Conformité." Europe.

[NF EN ISO 62, 2008] NF EN ISO 62. (2008) "Plastiques-Détermination de l'absorption d'eau." Europe.

[Ngo, 2017] Ngo Minh Duc. (2017) "Renforcement au Cisaillement des Poutres béton Armé par Matériaux Composites Naturels (Fibre de Lin) Renforcement au Cisaillement des Poutres Béton Armé par Matériaux Composites Naturels."

[Nguyen et Brilakis, 2016] Nguyen Bella et Ioannis Brilakis. (2016) "Understanding the Problem of Bridge and Tunnel Strikes Caused by Over-Height Vehicles." Transportation Research Procedia 14. Elsevier B.V.:3915–24.

[Nikitas, 1984] Nikitas P. (1984) "Generalized Flory–Huggins Isotherms for Adsorption from Solution." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 80 (12):3315.

[Nishizaki et Kato, 2011] Nishizaki I et Y Kato. (2011) "Durability of the Adhesive Bond between Continuous Fibre Sheet Reinforcements and Concrete in an Outdoor Environment." Construction and Building Materials 25 (2):515–22.

[Nishizaki et al., 2005] Nishizaki I, P Labossiere et B Sarsaniuc. (2005) "Durability of CFRP Sheet Reinforcement through Exposure Tests." ACI SP, 14199–1427.

[Nogueira et al., 2001] Nogueira P,C Ramirez et A Torres. (2001) "Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System." Journal of Applied Polymer Science 80:71–80.

Р

[**Packam et Johnston**, **1994**] Packam et C Johnston. (1994) "Mechanical Adhesion: Were McBain and Hopkins Right an Empirical Study." International Journal of Adhesion and Adhesives 14 (2):131–35.

[**Pan et al., 2017**] Pan Yuxin, Carlos E Ventura et Moe M S Cheung. (2017) *"Performance of Highway Bridges Subjected to Blast Loads."* Engineering Structures 151:788–801.

[Park et al., 2010] Park Sang Yoon, Won Jong Choi et Heung Soap Choi. (2010) "The Effects of Void Contents on the Long-Term Hygrothermal Behaviors of Glass/Epoxy and GLARE Laminates." Composite Structures 92 (1):18–24.

[**PETIT et al., 2006**] PETIT Jacques-Alain, Yves BAZIARD, Valérie NASSIET et Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR. (2006) "Durabilité des Assemblages Collés - Approche Prédictive Durabilité des Assemblages Collés Approche Prédictive" 33 (0)

[Phani et Bose, 1987] Phani KK et NR Bose. (1987) "Temperature Dependence of Hydrothermal Ageing of CSM-Laminate during Water Immersion." Composite Sciences Technologies 29:79–87.

[Phanl et al., 2001] Phani L T, J R Lawson et F L David. (2001) "Characteristics, Spallin, and Residual Properties of High Performance Concrete." Materials and Structures/Materiaux et Constructions 34 (March):83–91.

[Phifer, 2003] Phifer SP. (2003) "Hygrothermal Evaluation of Pultruded Polymer Composite Laminates-Experimentation, Analysis, and Prediction." Blacksburg: VA: Virginia Tech

[PIARC, 2012] PIARC. (2012) "Gestion Des Ponts En Service." LCP.

[Piccinini et al., 2006] Piccinini Enrico, Davide Gardini et Ferruccio Doghieri. (2006) "Stress Effects on Mass Transport in Polymers: A Model for Volume Relaxation." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (4):546–55.

[Pigeon, 1984] Pigeon M. (1984) "Microstructure et Résistance Au Gel Des Ciments et Bétons." Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France.

[**Poyet**, **2003**] Poyet Stéphane. (2003) *"Etude de La Dégradation des Ouvrages en Béton Atteints par la Réaction Alcali-Silice"* Hal.Archives-Ouvertes.Fr.

[**Pritchard et Speake**, **1987**] Pritchard G et S D Speake. (1987) "The Use of Water Absorption Kinetic Data to Predict Laminate Property Changes." Composites 18 (3):227–32.

R

[Ragoug, 2016] Ragoug Rim. (2016) "Attaque Sulfatique Externe Des Matériaux Cimentaires – Impact des Différents Paramètres."

[Rakotomalala, 2013] Rakotomalala Ricco. (2013) "Comparaison de Populations Tests Paramétriques." Omp, 119.

[Ramirez et al., 2008] Ramirez F A,L A Carlsson et B A Acha. (2008) "Evaluation of Water Degradation, of Vinylester and Epoxy Matrix Composites by Single Fiber and Composite Tests." Materials Science 43 (15):5230–42.

[Ramos et al., 2012] Ramos N M M, Simões M L, Delgado J M P Q et De Freitas V P. (2012) "*Reliability of the Pull-off Test for in Situ Evaluation of Adhesion Strength.*" Construction and Building Materials 31. Élsevier Ltd:86–93.

[Randidier et al., 2009] Randidier J-c G, Livier L O, Igliotti M G, Afarie M-c L et Uy D Q V U. (2009) "Modélisation de La Thermo-Oxydation Des Composites Carbone- Epoxy - Etude de l'Initiation de l' Endommagement Abstract." 19éme Congrès Français de Mécanique, 24–28.

[**Ray**, **2006**] Ray Bankim Chandra. (2006) "Effect of Thermal Shock On Interlaminar Strength of Thermally Aged Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composites." Journal of Applied Polymer Science 100 (3):2062–66.

[Ray et Rathore, 2014] Ray Bankim Chandra et Rathore Dinesh. (2014) "Durability and Integrity Studies of Environmentally Conditioned Interfaces in Fibrous Polymeric Composites: Critical Concepts and Comments." Advances in Colloid and Interface Science 209. Elsevier B.V.:68–83.

[**Regazzi**, **2013**] Regazzi Arnaud. (2013) "Contribution à l'étude du Vieillissement Couplé Thermo-Hydro-Mécanique de Biocomposite PLA/Lin." Paris, ENMP.

[**Régnier et al., 1999**] Régnier N, Fayos M, Moreau P, Lafontaine E et Mortaigne B. (1999) "*Cure Behavior and Thermal Degradation Mechanisms of Epoxy and Cyanate Resins.*" Centre Technique d'Arceuil 646:637–46.

[Reyne, 1992] Reyne Maurice. (1992) "Composites Aspects Économiques." Techniques de l'Ingénieur, 1-6.

[Rochardjo et al., 1997] Rochardjo Heru S B, Jun Komotori, Masao Shimizu et Yasushi Miyano. (1997) "Effects of the Fiber Content on the Longitudinal Tensile Fracture Behavior of Uni-Directional Carbon/Epoxy Composites." Journal of Materials Processing Technology 67 (1–3):89–93.

[Roudier, 2012] Roudier Agnès. (2012) "Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin." Thesis, 204.

[**Roy**, **1994**] Roy A. (1994) "Comportement mécanique en sollicitation monotone et cyclique d'assemblages collés composite-composite et composite-acier." Université de Poitiers , ENSAM.

S

[Saillio, 2013] Saillio Mickaël. (2013) "Bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique spécialité."

[Saporta, 2011]Saporta Gilbert. (2011) "Probabilités, Analyse Des Données et Statistique." Editions TECHNIP.

[Sar et al., 2012] Sar B E, Fréour S, Davies P et Jacquemin F. (2012) "Coupling Moisture Diffusion and Internal Mechanical States in Polymers – A Thermodynamical Approach." European Journal of Mechanics - A/Solids 36 (November):38–43.

[Sargent et Ashbee, 1984] Sargent J P et Ashbee K H G . (1984) "Very Slow Crack Growth during Osmosis in Epoxy and in Polyester Resins." Journal of Applied Polymer Science 29 (3):809–22.

[Savvilotidou et al., 2017] Savvilotidou M, Vassilopoulos A P, Frigione M et Keller T. (2017) "Development of Physical and Mechanical Properties of a Cold-Curing Structural Adhesive in a Wet Bridge Environment." Construction and Building Materials 144. Elsevier Ltd:115–24.

[Schieffer et al., 2002] Schieffer A, Maire J et Leveque D. (2002) "A Coupled Analysis of Mechanical Behaviour and Ageing for Polymer-Matrix Composites." Composites Science and Technology 62 (4):543–49.

[Schindel-Bidinelli, 1992] Schindel-Bidinelli E H. (1992) "Pratique Du Collage Industriel." Paris: Lavoisier.

[Schneider, 2003] Schneider Guy. (2003) "Résines Vinylesters A3450." Traité Plastiques et Composites, éditée par Techniques de l'ingénieur, Paris.

[Scida et al., 2013] Scida Daniel, Mustapha Assarar, Christophe Poilâne et Rezak Ayad. (2013) "Influence of Hygrothermal Ageing on the Damage Mechanisms of Flax-Fibre Reinforced Epoxy Composite." Composites Part B: Engineering 48:51–58.

[Sciolti et al., 2010] Sciolti M S, Frigione M et Aiello M A. (2010) "Wet Lay-Up Manufactured FRPs for Concrete and Masonry Repair: Influence of Water on the Properties of Composites and on Their Epoxy Components." Composite for Construction 14 (6)

[Sen, 2015] Sen Rajan. (2015) "Developments in the Durability of FRP-Concrete Bond." Construction and Building Materials 78. Elsevier Ltd:112–25.

[Serbescu et al., 2008] Serbescu A, Guadagnini M, Pilakoutas K et Taranu N. (2008) "Basalt FRP as Strengthening Material for RC Beams." Proceedings of CCC 2008.

[Serbescu et al., 2006] Serbescu A, Pilakoutas K et Taranu N. (2006) "The Efficiency of Basalt Fibres in Strenghening the Reinforced Concrete Beams." Buletinul Institutului Polytehnic Din Iasi.

[Sethi et Ray, 2015] Sethi Sanghamitra et Bankim Chandra Ray. (2015) "Environmental Effects on Fibre Reinforced Polymeric Composites: Evolving Reasons and Remarks on Interfacial Strength and Stability." Advances in Colloid and Interface Science 217. Elsevier B.V.:43–67.

[SETRA, 2013] SETRA. (2013) "Coût de Remise En État Des Ouvrages d'art. Valorisation Du Patrimoine Routier National." Rapport du Setra.

[Shen et Springer, 1976] Shen Chi-Hung et George S. Springer. (1976) "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials." Journal of Composite Materials 10 (1):2–20.

[Shi et al., 2014] Shi Jia Wei, Hong Zhu, Gang Wu et Zhi Shen Wu. (2014) "Tensile Behavior of FRP and Hybrid FRP Sheets in Freeze-Thaw Cycling Environments." Composites Part B: Engineering 60. Elsevier Ltd:239–47.

[Sika, 1998] Sika. (1998) "Renforcement par le Procédé Sika Carbodur." Cahier Des Clauses Techniques, CCT 37.

[Silva et al., 2016] Silva Patrícia, Pedro Fernandes, José Sena-Cruz, José Xavier, Fernando Castro, Delfim Soares et Vítor Carneiro. (2016) *"Effects of Different Environmental Conditions on the Mechanical Characteristics of a Structural Epoxy."* Composites Part B: Engineering 88:55–63.

[Simar, 2014] Simar Aline. (2014) "Impact Du Vieillissement Humide Sur Le Comportement d' Un Composite à Matrice Organique Tissé Fabriqué Par Injection RTM : Mise En Évidence d'un couplage entre absorption d'eau et Thermo-Oxydation de la matrice." Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aéronautique, Chasseuineil-du-Poitou.

[Simha et Boyer, 1962] Simha R et Boyer R F. (1962) "On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers." J. Chem. Phys 37:1003.

[Skinner et al., 1953] Skinner S M, Savage R L. et Rutzler I E. (1953) "Electrical Phenomena in Adhesion: Electron Atmosphers in Dielectrics." Journal of Applied Physics, 24: p 438.

Т

[Talreja, 1987] Talreja R. (1987) "Fatigue of Composite Materials." Technomic Publishing Inc. Pennsylvania.

[**Tcharkhtchi et al.**, **2000**] Tcharkhtchi A, Bronnec P Y et Verdu J. (2000) *"Water Absorption Characteristics of Diglycidylether of Butane Diol–3,5-Diethyl-2,4-Diaminotoluene Networks."* Polymer 41 (15):5777–85.

[**Teng et al.**, **2004**] Teng J G, Yao J, Wu Z S, Yuan H et Seracino R. (2004) *"Full-Range Behavior of FRP-to-Concrete Bonded Joints."* Engineering Structures 26 (5):553–65.

[**Tu et Kruger**, **1996**] Tu L et Kruger D. (1996) *"Engineering Properties of Epoxy Resins Used as Concrete Adhesives."* ACI Materials Journal 93 (1):26–35.

[**Tuakta et Buyukozturk**, **2011**] Tuakta C et Buyukozturk O. (2011) "Conceptual Model for Prediction of FRP-Concrete Bond Strength under Moisture Cycles." J Compos Construction 15 (5):743–56.

[**Tucker et al.**, **2001**] Tucker R, Compston P et Jar P-Y B. (2001) "*Effect of Post-Cure Duration on the Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Glass-Fibre Reinforced Vinylester*." Composites Part A Applied Science and Manufacturing 32 (1):129–34.

V

[Van Krevelen, 1976] Van Krevelen D. (1976) "Properties of Polymers. Elsevier."

[Van Straalen et al., 1998] Van Straalen I J J, Wardenier J, Vogelesand L B et Soetens F (1998) "Structural Adhesive Bonded Joints in Engineering – Drafting Design Rules." International Journal of Adhesion and Adhesives 18 (1):41–49.

[Verdu, 2013] Verdu Jacques. (2013) "Action de l'eau Sur Les Plastiques." Techniques De L'Ingénieur AM (3165):1–8.

[Verdu, 2002] Verdu Jacques. (2002) "Vieillissement Chimique Des Plastiques : Aspects Généraux." Techniques De L'Ingénieur, AM3151.

[Verdu, 2012a] Verdu Jacques. (2012) "Différents Types de Vieillissement Chimique Des Plastiques." Techniques de l'ingénieur AM 3 152:1–14.

[Verdu, 2012b] Verdu Jacques. (2012) "Vieillissement Oxydant Des Polymères." Éditée par by Hermes-Lavoisier. Paris.

[Vieth et al., 1976] Vieth W R, Howell J M et Hsieh H J. (1976) "Dual Sorption Theory." Journal of Membrane Science 1:177–220.

[Vink et al., 2010] Vink E T, Davies S et Kolstad J J. (2010) "The Eco-Profile for Current Ingeo Polylactide Production." Industrial Biotechnology 6(4):212–24.

[Viretto et Galy, 2016] Viretto Amandine et Jocelyne Galy. (2016) "Rapport de Synthèse ANR Micro: Formulation d'une Résine Bio." 1–58.

[Wang, W. et al., 2014] Wang Wei, Ruichao Liu et Biao Wu. (2014) "Analysis of a Bridge Collapsed by an Accidental Blast Loads." Engineering Failure Analysis 36:353–61.

[Wang et al., 2017] Wang Zike,Saad Al-Saadi,Gang Wu,R K Singh Raman,Xiao-Ling Zhao et Guijun Xian. (2017) "Durability Study on Interlaminar Shear Behaviour of Basalt-Glass and Carbon Fibre Reinforced Polymer (B/G/CFRP) Bars in Seawater Sea Sand Concrete Environment." Construction and Building Materials 156. Elsevier Ltd:985–1004.

[Wang et al., 2018] Wang Zike, Guijun Xian et Xiao Ling Zhao. (2018) "Effects of Hydrothermal Aging on Carbon Fibre/Epoxy Composites with Different Interfacial Bonding Strength." Construction and Building Materials 161. Elsevier Ltd:634–48.

[Weitsman, 2000] Weitsman Y J. (2000) "2.11 -Effects of Fluids on Polymeric Composites-A Review." Comprehensive Composite Materials, 369–401. Pergamon, Oxford.

[Williams et al., 1955] Williams M L, Landel F et Ferry J . (1955) "*The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glassforming Liquids*." Journal of the American Chemical Society 77 (14): pp 3701-3707.

[Wisnom et al., 1996] Wisnom M R, Reynolds T et Gwilliam N. (1996) "*Reduction in ILSS by Discrete and Distributed Voids*." Composites Science and Technology 56:pp 93-101.

[Woo et Piggott, 1987] Woo M S W et Piggott M R. (1987) "Water Absorption of resins and composites II: Diffusion in carbon and glass reinforced epoxies." Composites Technology of Research 9 (4):162–66.

[Wu, 1992] Wu C. (1992) "Journal of Materials Science." Journal of Materials Science 27:2982–2959.

Х

[Xie et al., 2010] Xie Y, Hill C A S, Xiao Z, Militz H et Mai C. (2010) "Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites: A Review." Compos A : Appl Sci Manuf 41:806–819.

[Yagoubi, El et al., 2012] Yagoubi Jalal El,Gilles Lubineau,Frederic Roger et Jacques Verdu. (2012) "A Fully Coupled Diffusion-Reaction Scheme for Moisture Sorption- desorption in an Anhydride-Cured Epoxy Resin." Polymer 53 (24):5582–95.

[Yang, C. et al., 2016] Yang Changxi, Yang Liu et Yaqi Sun. (2016) "Damage Detection of Bridges Considering Environmental Temperature Effect by Using Cluster Analysis." Procedia Engineering 161:577–82.

[Yang, Q. et al., 2008] Yang Q,Xian G et Vistasp Karbhari M. (2008) "Hygrothermal Ageing of an Epoxy Adhesive Used in FRP Strengthening of Concrete." Journal of Applied Polymer Science 107:2607–17.

[Yao et al., 2005] Yao J, Teng J G et Chen J F. (2005) "*Experimental Study on FRP-to-Concrete Bonded Joints*." Composites Part B: Engineering 36 (2):99–113.

#### Ζ

[Zanni-Deffarges, M.P, Shanahan, 1995] Zanni-Deffarges, M P, Shanahan M E R. (1995) "Diffusion of Water into an Epoxy Adhesive: Comparison between Bulk Behaviour and Adhesive Joints." Journal of Adhesion and Adhesives 15:137–42.

[Zeitschrift et al., 2016] Zeitschrift Article, Persistenter Link, Ein Dienst et Eth-bibliothek Eth. (2016) "Attaques Chimiques Du Béton."

[Zhang, L. et al., 2005] Zhang Lu, Teng J G et Zhoujing Ye. (2005) "Bond-slip Models for FRP Sheets/Plates Bonded to Concrete." Engineering Structures 27:920–937.

[Zhang, Y. et al., 2014] Zhang Y,Adams R D et Lucas F M Da Silva. (2014) "Effects of Curing Cycle and Thermal History on the Glass Transition Temperature of Adhesives." Journal of Adhesion 90 (4):327–45.

[Zhong et Joshi, 2015] Zhong Yucheng et Sunil Chandrakant Joshi. (2015) "Impact Behavior and Damage Characteristics of Hygrothermally Conditioned Carbon Epoxy Composite Laminates." Materials and Design 65. Elsevier Ltd:254–64.

[Zhou, J; et Lucas, 1999] Zhou J et Lucas J P. (1999) "Hygrothermal Effects of Epoxy Resins Part II: Variations of Glass Transition Temperature." Polymer 40:5513–22.

[Zhou, J. et Lucas, 1999] Zhou J et Lucas J P. (1999) "Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy." Polymer 40:5505–12.

[Ziaee et Palmese, 1999] Ziaee S et Palmese G R. (1999) Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 37:725–744.

[Zombre et al., 2018] Zombré W, Chlela R, Michel M, Mercier J, Benzarti K, Curtil L. (2018) "Environmental durability of hand-layup carbon/epoxy composites intended for strengthening of concrete structures." 9th International Conference on Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites in Civil Engineering (CICE 2018), PARIS 17-19 July 2018.

# **LISTE DES FIGURES**

Figure 1 : Démarche du projet ANR MICRO	14
Figure 2 : Démarche alobale pour l'atteinte de l'objectif 2	15
Figure 3 : Etat avancé de corrosion des armatures d'une passerelle piétonne (crédit photo D. Poineau)	
Figure 4 : conséquences d'un choc de bateau sur le tablier d'un pont en béton armé (crédit photo CETE de Lvo	n)
5,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	, 22
Figure 5 : Techniques courantes de réparation/renforcement : adjonction d'armatures (a), projection de bétor	n. n
(b), collage par tôles métalliques (c), précontrainte additionnelle (d) [Hamelin, 1997]	23
Figure 6 : Représentation schématique d'un matériqu composite Centre d'Animation Régional en Matériqux	
Avancés [C.A.R.M.A. 2004]	25
Figure 7 : Classification des principaux matériaux composites selon la nature de la matrice [Gornet. 2008].	
[Aucher, 2009], [ Chevalier, 2014]	26
Figure 8 : Synthèse des résines à base de bisphénol A [Bardonnet, 1992]	29
Figure 9 : Mécanisme simplifié et schématique de la réticulation DGEBA + Amine [Bardonnet, 1992]	30
Figure 10 : Classification des fibres selon leur nature [Baley, 2013] : [Caramaro et Némoz, 2003]	33
Figure 10 · Schématisation de fibres : a) fibres longues (b) fibres courtes (c) particules [Gendre 2011]	34
Figure 12 : Les principaux types d'armures[Hagège 1998]	35
Figure 12 : Ecs principular types à armanes[nagege, 1990]	
1994]	37
Figure 14 : (a) Propriétés spécifiques de sustèmes composites par rapport à l'acier: (b) différentes lois de	/
comportements des fibres [Hamelin_2002] ·[Raley_2002]	38
Figure 15 : Qualité des nièces et vitesse de production en fonction de la technique de mise en œuvre. [Chevali	jor
1007]	20
Eigure 16 : Exemples de rénaration par matérique composites à matrice polymère	_ <u></u>
Figure 17 : Modèle de l'angrage méganique. La colle doit mouiller parfaitement la surface du colide (image du	. 40 ,
miliou) afin d'éviter la niégagga (imaga da draita) da bullos d'air [Montarnat et al. 1079]	і л1
Figure 18 - Etalement d'une goutte sur un substant selide [Prunequy, 2004]	. 41
Figure 18 : Etalement à une goutte sur un substrat sonde [Bruneaux, 2004]	42
Figure 19 : Couches de Jaible conesion du modèle de Bikerman à après [Roy, 1994] (données numeriques	12
[Benzarti et Chaussadent, 2004])	. 42
Figure 20 : Representation schematique de haison chimique entre deux substrats [Awaja et al., 2009]	. 43
Figure 21 : Decomposition du processus de collage suivant les principaux mecanismes à danesion mis en jeu,	40
a'apres [Schindel-Bidinelli, 1992]	_ 43
Figure 22 : Courbes schematiques contrainte-deformation des differents constituants d'un composite	
unidirectionnel sollicité en traction longitudinale : (a) $\varepsilon f > \varepsilon m$ (b) $\varepsilon f < \varepsilon m$ [Gay, 2005]	. 44
Figure 23 : Schématisation Interface/interphase [Sethi et Ray, 2015]	_ 45
Figure 24 : Influence de l'interface sur les propriétés mécaniques du carbone/Epoxy[Bergeret et Krawczak, 20	14]
	_ 46
Figure 25 : Effet du traitement de surface de fibres sur les caractéristiques mécaniques sensibles à l'interface	
d'un matériau unidirectionnel verre/époxy [Bergeret et Krawczak, 2014]	_ 46
Figure 26 : Modes de rupture suivant le taux volumique de fibres [Rochardjo et al., 1997]	. 47
Figure 27 : a) Module de Young ; b) Contrainte de traction [Keck et Fulland, 2016]	. 47
Figure 28 : Détermination du point de rosée avant stratification du composite sur un support à l'aide du	
diagramme de l'air humide [Sika, 1998]	_ 49
Figure 29 : Exemples de modes de « remplissage » d'un échantillon dans le sens de l'épaisseur L [Fayolle et	
Verdu, 2005]	. 54
Figure 30 : (a) Allure d'une courbe d'absorption (b) Isotherme de sorption de Henry	54
Figure 31 : Illustration de la diffusion 1D	57
Figure 32 : Définition des trois axes de diffusion dans un composite unidirectionnel à fibres continues.	58
Figure 33 : Allures de quelques isothermes de sorption	60

Figure 34 : Variation de masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps. Synthèse des modèles	s de
diffusion [Weitsman, 1991]	61
Figure 35 : Effets de plastification dans une macromolécule	62
Figure 36 : Processus de gonflement du réseau [Verdu, 2013]	63
Figure 37 : Cycle typique de sorption pour différents cas [Mercier, 2007]	64
Figure 38 : Diffusion de l'eau dans les joints collés [Bruneaux, 2004]	65
Figure 39 : Diagramme de phase d'un mélange polymère-solvant : démixtion sous l'effet d'une baiss	e de
température [Fayolle et Verdu, 2005]	67
Figure 40 : Allure d'une courbe de variation de masse avec le temps d'exposition dans le cas d'un	
endommagement induit par dégradation hydrolytique [Verdu, 2013]	67
Figure 41 : Schématisation des étapes successives de la formation d'une cloque [Verdu, 2013]	68
Figure 42 : Evolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction d'exposition au milieu humide [Verdu. 2013]	ו du temps 69
Figure 43 : (a) Contrainte flexion à Sherbrooke : (b) contrainte de flexion à Tsukuba : (c) Contrainte	de flexion à
Okinawa (d) Contrainte de traction résiduelle à 2 ans de VA	74
Figure 44 : Modèle de formation de l'interphase pour un composite verre traité silane/polymère et a de cette interphase après un vieillissement dans l'eau mettant en évidence une augmentation de l'é l'interphase [Bergeret et Krawczak, 2014]	'évolution paisseur de 76
Figure 45 :Performance normalisee au joint colle soumis à différents vieillissements dans les travaux	ae
[Cromwell et al., 2011]. (Graphique reedite dans l'étude synthetique de Sen [Sen, 2015]	81
Figure 46 : Schematisation de la perte de performance en fonction de la severite au conditionnemen	t. D <sub>adm</sub> est
Cigure 47 : Deprécentation graphique de la fighilité : méthodes des coefficients particle	83 02
Figure 47 : Representation graphique de la judnine : methodes des coefficients partiers	92 10091 ot
rapris dans la synthèse proposée par [Datit et al. 2006]	1990jei 02
Figure 40 : Paprécentation schématique, du « multi échelle » nour les études de durabilité des strati	95
(inspiré des travaux suivants : [Luo, Y, et al., 2013] : [Roudier, 2012] : [Bonnafous, 2010] : [Chaussa	lent. 20061).
Figure 50 : Matrice des conditions de vieillissement	
Figure 51 : Echantillons en vieillissement : (a) bain 40°C composite seul (b) bain 40°C béton renforcé	(c) enceinte
60°C ; 50% HR (d) bain 60°C avec éprouvette de double recouvrement	102
Figure 52 : Dispositif mis en place pour le vieillissement naturel	102
Figure 53 : Plan d'expérience pour les essais de traction simple	103
Figure 54 : Plan d'expérience pour les essais de cisaillement interlaminaire	103
Figure 55 : Plan d'expérience pour les essais d'arrachement par traction directe	104
Figure 56 : Plan d'expérience pour les essais de double cisaillement	104
Figure 57 : Plan d'expérience pour le vieillissement naturel	104
Figure 58 : Protocole de suivi (absorption /désorption)	109
Figure 59 : Allure typique des thermogrammes obtenus en DSC classique	110
Figure 60 : Mise en tension de l'éprouvette avec jauge connectée : (a) photographie (b) illustration	115
Figure 61 : Schéma explicatif de l'aire utilisée pour les calculs de contraintes et modules-modèle d'ill	ustration
proposé par Hallonet [Hallonet, 2016]	115
Figure 62 : Géométrie éprouvette résine [AFGC-Group, 2011]	116
Figure 63 : Positionnement du dynamomètre pour essai d'arrachement	117
Figure 64 :Modes de rupture pour un test d'arrachement [AFGC-Group, 2011]	118
Figure 65 : Géométrie et instrumentation de l'éprouvette de double recouvrement	119
Figure 66 : Modes de rupture d'un essai de simple recouvrement (similaire au double recouvrement)	[AFGC-
Group, 2011]	120
Figure 67 : Exemple courbe type du comportement global d'un joint collé [AFGC-Group, 2011]	120
Figure 68 :Exemple de profil de déformation CFRP/béton [Ferrier et al., 2010]	122
Figure 69 : Plan de découpe des plaques composites traction	123
Figure 70 · Géométrie et nlan de découre des nlagues composites cisaillement interlaminaire	124

Figure 71 : (a) Schéma annoté d'une dalle renforcée et carottée pour le test, (b) photo d'une dalle préparée avec les pastilles collées. 125 Figure 72 : (a) Moules comprenant le coffrage classique, les tiges filetées et le polystyrène de séparation, (b) 3 éprouvettes double-recouvrement coulées et durcies.\_\_\_\_\_126 Figure 73 : Géométrie d'une éprouvette double cisaillement \_\_\_\_\_\_ 127 
 Figure 74 : Analyse des résidus
 131

 Figure 75 : Tableau de données type ACP
 136
 Figure 76 : Représentation schématique 3D du tableau de l'ACP \_\_\_\_\_\_ 137 \_\_\_\_\_\_ 138 Figure 77 : Représentation du principe de la projection Figure 78 : Visualisation dans l'espace 3D de points positivement corrélés 139 Figure 79 : Visualisation des projections des points de l'espace sur le plan de l'ACP \_\_\_\_\_\_ 140 Figure 80 : Cinétiques de sorption des composites soumis aux 6 conditions de vieillissement\_\_\_\_\_\_147 Figure 81 : Cinétique de sorption des composites soumis à 4 conditions de vieillissement jusqu'à 6 mois \_\_\_\_\_ 148 Figure 82 : Suivi de masse : (a) variation de masse après conditionnement pour les coupons immergés (b) variation de masse après conditionnement pour les coupons non immergés \_\_\_\_149 Figure 83 : (a) Départ d'eau (b) variation de masse après désorption cas immergés (c) variation de masse après uesorption cas non immerges.151Figure 84 : Régression pour estimation de D0 et Ed\_\_\_\_\_153 Figure 85 : Variation de la masse après vieillissement (résine) \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 154 Figure 86 : Surface de réponses obtenues à partir des données expérimentales (a) et à partir d'un modèle quadratique (b) \_\_\_\_\_\_ 155 Figure 87 : Courbes DSC de la résine non réticulée \_\_\_\_\_\_ 157 Figure 88 : Courbe DSC de la résine durcie après 21 jours en laboratoire 157 Figure 89 : Température de transition vitreuse par condition (V4, V5, V6) et échéance (3, 6 et 12 mois) \_\_\_\_\_ 158 Figure 90 : Courbes réversible et non réversible d'un échantillon (3 mois, 60°C, IW) \_\_\_\_\_\_ 159 Figure 91 : Températures de transition vitreuse obtenues par DSC modulée \_\_\_\_\_\_ 160 Figure 92 : Aire des pics endothermiques obtenue par DSC modulée \_\_\_\_\_\_ 160 Figure 93 : Températures de transition vitreuse obtenues par TMA \_\_\_\_\_\_ 161 Figure 94 : Evolution du module de perte E'' en fonction de la température (T12)\_\_\_\_\_\_ 162 Figure 95 : Température correspondant au pic du module de perte (T12) \_\_\_\_\_\_ 162 Figure 96 : spectre infrarouge à T0 de la résine époxy avec identification des principales bandes \_\_\_\_\_\_ 163 Figure 97 : Spectres FTIR T0-T3-T12 sur la gamme 4000-2500 cm-1\_\_\_\_\_\_ 166 Figure 98 : Spectres FTIR T0-T3-T12 sur la gamme 2000-1400 cm-1\_\_\_\_\_\_ 166 Figure 99 : Clichés tomographiques. Echelle : 1 pixel = 5μm \_\_\_\_\_\_ 168 Figure 100 : Illustration de 2 types de circularités de macropores observé sur un cliché : N°718 repérée dans la résine avec c=0,9 et N°778 repérée à l'interface fibre/matrice c=0,22.\_\_\_\_\_\_169 Figure 101 : Valeurs de la porosité pour le composite carbone/époxy pour différentes séries \_\_\_\_\_\_ 169 Figure 102 : Distribution selon l'aire de la porosité dans un échantillon non vieilli T0 et T6V6 (6mois, 60°C-IW) pour les 2 familles de pores \_\_\_\_\_\_170 Figure 103 : Ajustement linéaire pour trouver F et b (exemple pour T0 et T6V6) \_\_\_\_\_\_ 171 Figure 104 : (a)-Facteur d'échelle et (b)- facteur de forme par conditions \_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 172 *Figure 105 : Résultats traction simple résine : (a) contrainte-déformation de 3 éprouvettes haltères à T0, (b)* Contrainte normalisée à 3 mois par condition de VA (c) Module normalisé à 3 mois par condition de VA \_\_\_\_\_ 174 \_\_ 176 Figure 106 : Résultats à TO de la traction simple-comparaison des 2 sites \_\_\_\_\_ Figure 107 : Evolution des différents indicateurs VA traction simple au cours du temps : (a) Contrainte nette normalisée (b) Module net normalisé (c) Déformation nette normalisée \_\_\_\_\_\_ 177 \_\_\_\_\_ 178 Figure 108 : Eprouvettes traction simple rompues à T0 et T3 \_\_\_\_\_ Figure 109 : Cinétique de désorption des éprouvettes du protocole avec un temps de séchage de 3 semaines 181 Figure 110 : Contraintes nettes de traction. (Sec=séché, j+2=testé selon le protocole expérimental initial, sat=saturé)\_\_ \_\_\_\_ 182 Figure 111 : Contraintes ultimes à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisées par la contrainte à TO. 183

Figure 112 : Module longitudinal net à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisé par la \_\_\_\_ 183 contrainte à TO. Figure 113 : Déformation ultime à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN. normalisée par la contrainte à TO. \_\_\_\_\_\_ 184 Figure 114 : CIL : Mode de rupture type \_\_\_\_\_\_ 187 Figure 115 : Evolution de l'indicateur VA CIL \_\_\_\_\_ 187 Figure 116 : Variation de la résistance entre 2 types de conditionnement d'essai : Visualisation de la réversibilité \_\_\_\_ 189 Figure 117 : Contrainte à la rupture CIL à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisée par la contrainte à T0\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_ 190 Figure 118 : Mode de rupture observée 192 Figure 119 : Contraintes d'arrachement : (a) contraintes à TO par site (b) Evolution de la contrainte d'arrachement et mode de rupture \_\_\_\_\_\_ 193 Figure 120 : Evolution de la contrainte à l'arrachement pour V2, V4 et V6 \_\_\_\_\_\_ 194 Figure 121 : Récapitulatif des résistances à l'arrachement au recto et au verso des dallettes \_\_\_\_\_ 195 Figure 122 : Contrainte d'arrachement à 1 an de vieillissement toutes conditions VA et VN normalisée par la contrainte à TO 197 Figure 123 : Modes de rupture : (a) Rupture type par fracture dans le béton sur éprouvettes non vieillies (b) Rupture type par délaminage du composite pour les éprouvettes soumises à V6 \_\_\_\_\_\_ 198 \_\_\_\_\_ 199 Figure 124 : Charge à la rupture à chaque échéance sous V6 \_\_\_\_\_ Figure 125 : Comportement type du joint époxy en cisaillement\_\_\_\_\_\_199 Figure 126 : Evolution des différents indicateurs obtenus à partir des comportements globaux\_\_\_\_\_\_200 Figure 127 : (à gauche) Courbes contrainte/déformation via les 2 jauges situées au milieu du renfort ; (à droite) Courbes force/déplacement via les 2 capteurs de déplacement \_\_\_\_\_ 202 Figure 128 : (à gauche) Profil de déformations ; (à droite) comportement global en cisaillement du joint 204 Figure 129 : Modèle log estimant le modèle semi-empirique avec prise en compte du temps \_\_\_\_\_ 205 Figure 130 : Modélisation de Fad, e la charge maximale à la limite élastique du joint en cisaillement\_\_\_\_\_ 206 Figure 131 : (a) Profil de déformation (b) courbe contrainte-déformation \_\_\_\_\_ 207 

 Figure 132 : Evolution des différents indicateurs obtenus à partir des comportements globaux
 207

 Figure 133 : Résultats de l'ACP1- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs\_\_\_\_\_\_210 Figure 134 : Résultats de l'ACP2- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs\_\_\_\_\_\_211 Figure 135 : Résultats de l'ACP2'- (a) Graphes des groupes, (b) Graphes des indicateurs \_\_\_\_\_ 212 \_\_\_\_\_ 213 Figure 136 : Contribution des axes pour l'inertie des données\_\_\_\_ Figure 137 : (a) graphe des groupes sur le plan Dim1/Dim2 ; (b) graphe des indicateurs sur le plan Dim1/Dim2 ; (c) graphe des groupes sur le plan Dim1/Dim3 ; (d) graphe des indicateurs sur le plan Dim1/Dim3\_\_\_\_\_213 Figure 138 : Schéma explicatif de la démarche de prétraitement fiabiliste [Bigaud et Riahi, 2015] 216 Figure 139 : Modèle vs expérimental 218 *Figure 145 : Relation entre le volume et la température pour un solide cristallin ou vitreux et un liquide* \_\_\_\_\_ 254 Figure 146 : Effet de la fréquence de sollicitation sur la Ta 255 Figure 147 ; Allures des variations relatives du volume spécifique  $(1/\rho)$ , du coefficient d'amortissement( tan  $\delta$ ), de chaleur massique à pression constante (Cp), de coefficient de dilatation volumique ( d) et du logarithme du module d'Young (logE) d'un polymère autour de Tg.\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_255 Figure 148 : Variation du volume libre en fonction de la température \_\_\_\_\_ 256 Figure 149 : Evolution moyenne de la température de 2017 à 2018\_\_\_\_\_\_ 259 

 Figure 150 : Heure d'ensoleillement total de 2017 à 2018\_\_\_\_\_\_
 259

 Figure 151 : Hauteur de pluie totale par saison de 2017 à 2018 \_\_\_\_\_\_
 259

 Figure 152 : Détermination des facteurs d'échelle b et de forme F par régression linéaire \_\_\_\_\_ 267

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Récapitulatif des altérations physico-chimiques avec quelques références pour approfondisseme         Tableau 1 : Récapitulatif des altérations physico-chimiques avec quelques références pour approfondisseme	ent20
Tableau 2: Principales différences entre les TD et les TP [Berreur et al., 2002]	27
Tableau 3 : Comparaison dans un contexte réparation/renforcement des propriétés des matrices	
thermoplastiques et thermodurcissables (●Mauvais ; ●● Assez-bien ; ●●● Bien)	27
Tableau 4 : Propriétés mécaniques et physico-chimiques des principaux thermodurcissables employés en G Civil ([C.A.R.M.A, 2004], [Biron, 1960], [Hamelin, 2002], [Cognard, 2002], [Biron, 2001], [Gay, 2005] et donr	énie 1ées
issues de certains fabricants)	32
Tableau 5 : Propriétés mécaniques et physico-chimiques des principales fibres de renfort utilisées en Génie	
Civil(synthèse des travaux [Hamelin, 2002], [C.A.R.M.A, 2004] et [C.A.R.M.A, 2006])	37
Tableau 6 : Tableau comparatif des conditions de mise en œuvre (•Mauvais ; •• Assez-bien ; ••• Bien)	40
Tableau 7 : Informations sur la cure de deux types de colle SIKA [Sika, 1998]	49
Tableau 8 : Différentes procédures de vieillissement accéléré (VA) appliquées aux composites	51
Tableau 9: Principaux types de processus de vieillissement et couplage [Fayolle et al., 2005]	98
Tableau 10 : Conditions de vieillissement	_ 100
Tableau 11 : Synthèse des propriétés de la résine Epoxy TFC	_ 106
Tableau 12 : Synthèses des propriétés du tissu [Freyssinet, 2014]	_ 107
Tableau 13 : Caractéristiques mécaniques en traction du composite après réticulation de 7 jours en ambian	te
(données Freyssinet International)	_ 107
Tableau 14 : Prédimensionnement des dimensions de la bande de composite	_ 127
Tableau 15 : Résumé des termes à calculer	_ 132
Tableau 16 : Pourcentage d'inertie si indépendance entre variables : quantile à 95% du pourcentage d'inert	ie
des 2 premières dimensions de 10000 ACP obtenu avec des variables indépendantes	_ 140
Tableau 17 : Conditions de vieillissement accéléré (VA) ou naturel (VN)	_ 143
Tableau 18 : Récapitulatif du plan d'essais	_ 144
Tableau 19 : Récapitulatif : absorption maximale et coefficient de diffusion	_ 151
Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de la régression	_ 153
Tableau 21 : Modèle et prédictions calculées à partir du modèle à T3	_ 154
Tableau 22 : Températures caractéristiques pour la compréhension des phénomènes de vieillissement	_ 156
Tableau 23 : Bandes caractéristiques de la résine Epoxy dans la gamme spectrale moyenne portée [Gonzále	ez et
al., 2012]	_ 164
Tableau 24 : Synthèse des résultats de l'ajustement	_ 171
Tableau 25 : Indicateurs VA comportement à la traction simple	_ 176
Tableau 26 : Plan d'expérience	_ 180
Tableau 27 : Conclusion analyses des résultats	_ 185
Tableau 28 : Indicateur VA pour le test CIL	_ 187
Tableau 29 : Indicateurs VA pour test d'arrachement et mode de rupture type	_ 192
Tableau 30 : Synthèse des résultats expérimentaux double-cisaillement béton/Carbone-Epoxy	_ 200
Tableau 31 : facteur d'accélération entre T12VN et T12VA	_ 208
Tableau 32 : Influence des facteurs sur la variation des indicateurs	_ 209
Tableau 33 : Estimation des paramètres	_ 218
Tableau 34 : Inadéquation de l'ajustement	_ 218
Tableau 35 : Prédiction à 24 mois de vieillissement de la contrainte normalisée de traction	_ 220
Tableau 39 : Principaux plastiques et champ d'application	_ 247
Tableau 40: Record de climat	_ 260
Tableau 41 : Table des résultats des paramètres physico-chimiques+ indicateurs traction simple	_ 261
Tableau 42 : Indicateurs mécaniques moyens	_ 262
Tableau 43 : Récapitulatif des valeurs des facteurs d'échelle et de forme	_ 267
Tableau 44 : Récapitulatif des valeurs propres	_ 270
Tableau 45 : Résultats sur les individus	_ 270

Tableau 46 : Résultats sur les variables	270
Tableau 47 : Récapitulatif des valeurs propres	271
Tableau 48 : Résultats sur les individus	271
Tableau 49 : Résultats sur les variables	271
Tableau 50 : Récapitulatif des valeurs propres	272
Tableau 51 : Résultats sur les individus	272
Tableau 52 : Résultats sur les variables	272
Tableau 53 : Récapitulatif des valeurs propres	272
Tableau 54 : Résultats sur les individus	273
Tableau 55 : Résultats sur les variables	273

## ANNEXES

## **ANNEXE 1 : QUELQUES POLYMERES ET LEURS APPLICATIONS**

## **Quelques thermodurcissables :**

- Les polyesters insaturés (UP) qui occupent une position dominante de nos jours par leur tonnage. Ils sont largement utilisés dans de nombreux domaines et dans le génie civil comme gel-coat, ou dans les mortiers et le ciment comme résine. Renforcées avec des fibres de verre, d'aramide ou de carbone, ces résines sont généralement utilisées dans le bâtiment pour le bardage ou les couvertures, dôme ou coupole, baraque de chantier et pour la réparation des ouvrages d'art [Canard, 1993].
- Les résines vinylesters que l'on peut considérer comme une variante des polyesters produites à partir d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeurent combustibles. Elles sont applicables dans tous les cas nécessitant des propriétés mécaniques ou/et chimiques supérieures à celles des résines polyesters. À l'heure où la consommation des résines polyesters connaît une stagnation, voire un déclin selon les années, l'on observe en France une croissance régulière (de 5 à 10 %) au cours des dernières années de la consommation des résines vinylesters [Schneider, 2003].
- Les polyépoxydes (EP) : ce sont des thermodurcissables, mono ou bi-composants, de consistance liquide ou pâteuse. Ils résultent le plus couramment de la polyaddition ou polycondensation de l'épichlorhydrine sur un polyphénol (monophénols et diphénols) pour former une base époxydique : le diglycidyléther de bisphénol A ou DGEBA (base la plus courante, A pour acétone). Cette réaction n'est autre que le mélange de prépolymères comportant au moins deux groupements époxy ou oxyrane. Elle se fait généralement dans un milieu alcalin (présence de soude par exemple) et dans ce cas on parle de polymérisation par polycondensation.
- Les polyuréthannes thermodurcissables (PUR) qui sont majoritairement transformés sous forme de mousses souples ou rigides dans l'application automobile [Marotel, 2000]. On peut citer quelques applications dans le génie civil comme adhésif structural mais aussi dans l'ensimage des fibres textiles en le combinant à de l'époxyde dans une certaine proportion.
- Les Formophénoliques (PF) sont issues de la polycondensation du phénol et du formol. Elles se caractérisent par une bonne tenue au feu, sans fumée. Elles restent fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en œuvre [C.A.R.M.A, 2004].[C.A.R.M.A, 2004]Ayant une faible résistance mécanique, elles sont moins couteuses que les époxydes, cependant en génie civil leur application se limite au collage du bois (contreplaqué, lamellé collé etc...). En mode renforcé de fibres, elles sont principalement utilisées dans l'aéronautique et les transports pour leur bonne tenue au feu et d'isolation thermique [Chevalier, 1991].
- Les silicones (SI) utilisés comme mastic structurel ou d'étanchéité, ou encore comme résine appliquée pour l'hydrofugation des façades des bâtiments [Carette et al., 1995].
- Les Polybismaléimides qui présentent de bonnes propriétés mécaniques se dégradant faiblement dans le temps et à haute température. Cependant, du fait de leur coût élevé, 3 à 5 fois les polyesters ou les époxydes largement utilisés en génie civil, leur application concerne essentiellement de nos jours le secteur de l'aéronautique, de l'électronique, de l'armement, de la mécanique, du traitement de l'information et de l'automobile[Carrega, 1992].

## **Quelques thermoplastiques :**

Les polystyrènes expansés : utilisés dans l'isolation thermique des bâtiments, protection contre l'humidité et comme remblai routier léger [Béghin et al., 1994].

- Polychlorure de vinyle (PVC) : grâce à ses propriétés très diverses, le PVC est le thermoplastique qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. En effet, il dispose d'une bonne tenue mécanique (résistance à l'abrasion, à la pression...), physique (étanchéité, auto extinguible etc...), et chimique (résistance à la corrosion ...). Le PVC est un matériau reconnu pour ses multiples avantages : inaltérable, robuste, isolant, il ne nécessite aucun entretien. Recyclable, il est parfaitement écologique pour un meilleur respect de l'environnement C'est aussi un des plus utilisés puisqu'en 1996, avec une consommation mondiale de 20 millions de tonnes dans le monde dont 830 kT en France et près de 5 000 kT en Europe de l'Ouest, il se place au second rang derrière le polyéthylène. Cette diversité de propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées en font un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité et de l'électronique, des transports et de la santé. Les 2/3 des applications en PVC ont une durée de vie de 15 à plus de 50 ans.
- Les polypropylènes (PP) qui font partie des rares thermoplastiques (thermoplastique estampable) pouvant être renforcés par des fibres longues. Les autres présentant une imprégnation de fibres plus difficiles sont contraints à être renforcés par des fibres courtes, sauf exceptionnellement par traitement préalable de la fibre (Fibre imprégnée de thermoplastique FIT) [Chatain, 2001].

Domaine d'application	Produit	Principaux polymères
Routes	Plaques translucides	Polycarbonate, poly (méthacrylate de méthyle), poly(chlorure de vinyle)
	Poteaux	Polypropylène
	Panneaux	Polyester insaturé/fibre de verre
	Remblais légers	Polystyrène expansé ou extrudé, polypropylène, poly (chlorure de vinyle)
Ouvrages d'art	Colles	Résines époxydes
	Gaine de protection (toron ou câble en acier)	Polyéthylène haute densité
	Produits de réparation	Résines époxydes, polyuréthannes, polyacrylamides, résines de méthacrylate de méthyle, polyesters insaturés, résines vinylester
	Peintures	Caoutchouc chloré, copolymère acrylique ou vinylique en émulsion aqueuse, copolymère acrylique en solution, époxydes, polyuréthannes, poly (fluorure de vinylidène), polyamide
Protection de l'environnement	Géomembranes	* Poly (chlorure de vinyle) plastifié, polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité, polyéthylène chloré
		*Bitumes modifiés aux polymères (copolymère styrène/butadiène, copolymère éthylène/acétate de vinyle)

## Tableau 36 : Principaux plastiques et champ d'application

Domaine d'application	Produit	Principaux polymères
		<ul> <li>* Élastomères : terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM), copolymère d'isobutylène et d'isoprène, polyéthylène chlorosulfoné, mélange EPDM / polypropylène</li> </ul>
	Géotextiles	Polyesters, polypropylène
	Tuyaux	Poly (chlorure de vinyle), poly(chlorure de vinyle) chloré, polyéthylène
	Câbles	Poly (chlorure de vinyle)
Bâtiment	Colles	Époxydes, mastic-colle à base de polyuréthanne, mastic silicone
	Fenêtres	Poly (chlorure de vinyle)
	Joints	Mastic polyuréthanne, mortier à base de résine époxyde, mastic élastique au silicone, mastic à base de caoutchouc polysulfure
Bâtiment	Produits d'isolation thermique	Polystyrène expansé, polyuréthanne (mousse rigide)
	Produits de réparation	Mastic à base de résines acryliques, résine époxyde d'injection, coulis époxyde pour scellements
	Produits de revêtement	Époxydes, époxy-polyuréthanne, poly(chlorure de vinyle), vinylester

### ANNEXE 2 : CHIMIE DU POLYMERE

Rigidité des polymères : c'est un paramètre qui influe sur les températures critiques du polymère tel que la transition vitreuse. Parmi la multitude des recherches menées à ce sujet, une description générale très intéressante mérite d'être signalée à savoir, celle proposée par D.W. Van Krevelen et reprise dans les travaux de Gaussens [Gaussens, 2010]. En se basant sur une approche semi-empirique, ce dernier propose de calculer la température de transition vitreuse de tout polymère à partir de la connaissance de sa composition chimique exacte. La méthode proposée consiste à décomposer la structure moléculaire du polymère en unités chimiques élémentaires de masses molaires M<sub>i</sub> et à associer à chacune d'elles un facteur constant Y<sub>gi</sub> La Tg du polymère peut alors être estimée par la somme des contributions Y<sub>gi</sub> sur le total des masses molaires des unités élémentaires constitutives du polymère :

$$T_g = \frac{\sum_i Y_{gi}}{\sum_i M_i}$$

Course altimiteres	Contribution Y <sub>gi</sub>	Masse molaire M <sub>i</sub>	
Groupes enimiques	(K.g.mol <sup>-1</sup> )	(g.mol <sup>-1</sup> )	
CH <sub>2</sub>	2.7	14	
CH-(CH <sub>3</sub> )-	8	28	
CH-(isopropyl)-	19,9	56,1	
CH-(OH)-	13	30	
CH-(OCH <sub>3</sub> )-	11,9	44,1	
CH-(CN)-	17,3	39	
-0-	4	16	
-NH-	(7)	15	
$-\langle \rangle -$	Cis (19)	82.1	
	Trans 27	02,1	
	32	76	
-0	4	16	
	28	76	
o    c	27	28	
сң,	15	42	

L'examen des données rassemblées dans le démontre que la présence de cycles aromatiques dans le squelette chimique d'un polymère permet de conférer au matériau une Tg élevée. En effet, les unités phénylènes sont caractérisées par un rapport Ygi/Mi important. Les liaisons

chimiques de haute énergie constitutives de ces cycles sont garantes de la stabilité au cours du temps des propriétés du polymère lors de son exposition aux hautes températures.

On retrouve ces groupements phénylènes dans les résines phénoliques comme le DGEBA.



Figure 4 : Formule du Diglycidylether du bisphénol A.

Cependant une trop grande rigidité est rédhibitoire pour garantir la pérennité du collage structural d'un assemblage soumis à des contraintes thermomécaniques de par la différence des coefficients d'expansion thermique des matériaux qui le constituent. Ainsi, la très grande majorité des polymères thermodurcissables sont alors constitués par un subtil équilibre de structures aromatiques et de rotules chimiques flexibles. Cette combinaison permet en effet de trouver un juste compromis entre rigidité et souplesse.

• Flexibilité des polymères : Les chainons tels que les méthylènes (–CH2-) et les ponts éther (–O-) permettent de flexibiliser une macromolécule en jouant le rôle de charnière et en éloignant les groupements réactifs ou aromatiques.



Figure 9 : Formule du Diglycidylether du bisphénol F.

Certaines résines époxydes dites souples ont un seul, voire aucun noyau aromatique. De faible Tg (< 100°C°), elles peuvent se mélanger à des résines « rigides » afin d'améliorer leur résistance au choc, donc leur ténacité et de diminuer leur viscosité pour une mise en forme facilitée. Par exemple les époxydes aliphatiques à longue chaine, obtenues à partir de polyglycol ou d'acides gras d'huiles naturelles réagissant avec de l'épichlorydrine sont des résines très souples car uniquement composées de séquences de groupements méthylènes et éthers. Cependant ces résines sont sensibles à l'humidité, manquent de dureté et ont de faibles Tg. Des exemples typiques de résines flexibles à base de polyglycol sont les résines DER 732 et 736 de Dow. A base d'acides gras, on trouve l'Epi-Rez 505 ou l'heloxy 505 (Hexion). La densité de ses résines ainsi que leurs viscosités sont faibles (entre 30 et 70 mPa.s et  $\rho\approx1.10g/cm^3$ ). La flexibilisation de systèmes rigides peut se faire par le biais d'introduction d'époxydes souples. L'ajout de ces flexibilisant n'est cependant pas sans effet sur la Tg qui va chuter. L'étude par DSC du système DER736 (époxy souple) /DER331(époxy rigide), montre que cette chute est prévisible à partir des lois de Fox ou de Gordon Taylor qui permettent d'évaluer la Tg d'un mélange de deux résines en fonction de la masse volumique de chacune.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W1}{T_{g1}} + \frac{W2}{T_{g2}}$$
$$T_g = \frac{W_1 \cdot T_{g1} + k \cdot W_2 \cdot T_{g2}}{W_1 + k \cdot W_2}$$

Avec Tg1 et Tg2 les températures de transition vitreuse des systèmes époxydes et W1 et W2 leurs pourcentages volumiques respectifs. k est une constante caractérisant l'interaction entre les deux systèmes époxydes.



Figure 11 : influence du rapport du mélange DER736/DER331 sur la Tg. Détermination de la Tg avec les formules de Fox et Gordon Tailor.

Densité de réticulation 🗡		Densité de réticulation 🔪	
résistance aux produits chimiques	*	souplesse	*
densité	*	allongement	*
résistance à la rupture	*	résistance au choc	*
rigidité	*	résistance à la fatigue	*

### • Impact de la densité de réticulation sur les propriétés des époxydes

### • Les principaux types de durcisseur associés aux époxydes

Les anhydrides, comparativement aux amines ou amides aliphatiques réagissent plus lentement avec les époxydes. Des accélérateurs, amines habituellement tertiaires ou imidazoles, sont employés pour catalyser la réaction époxyde-anhydride et accélérer la réticulation. Les anhydrides sont utilisés comme agent durcisseur lorsque de basses viscosités ainsi qu'une durée de vie en pot élevée sont désirées. Les systèmes formés peuvent avoir des Tg relativement élevées (système DGEBF/MTHPA à Tg =  $135^{\circ}$ C ; système DGEBA/NMA à Tg =  $140^{\circ}$ C), d'excellentes propriétés électriques et un retrait faible. Les polyanhydrides conduisent à des réseaux à dureté élevée et haute résistance au choc thermique. Cependant ces réseaux sont hydrolysables et forment des diacides. Ils sont également fragiles sans agent flexibilisant en comparaison des réseaux amines/époxyde. De plus, les amines étant des bases de Lewis, c'està-dire donneur d'électron, ils sont capables de former des liaisons fortes de type Acide/Base avec un acide de Lewis (récepteur d'électron) tel que les sels et métaux de transition.

Les principales familles de durcisseurs amines sont :
Les amines aliphatiques ont de faibles viscosités et permettent une réticulation à température ambiante (1 à 2 jours ou une à deux heures à 100°C pour un système DGEBA/DETA. (Diethylenetriamine). Le réseau formé aura une bonne résistance chimique, la Tg obtenue est relativement faible (Tg<120°C) pour des systèmes amines aliphatiques/DGEBA.

Les polyamides sont des polymères contenant des fonctions amides -C(=O)-NH- et résultant d'une réaction de polycondensation entre un acide carboxylique et une amine. Bien que plus couteux, ils permettent une réticulation à température ambiante et conduisent à la formation de réseaux relativement flexibles mais peu résistants à la chaleur.

Les amines aromatiques comme les DDM (Diamino Diphényle Méthane) ou DDS (Diamino Diphényle Sulfone), solides à température ambiante, ont des durées de vie en pot bien plus élevés que les systèmes précédents.

Les réactions de réticulation ont lieu à des températures supérieures à 150°C. Les réseaux formés ont une bonne résistance chimique et thermique, par exemple Tg $\approx$ 160°C pour un système DGEBA/DDM et Tg $\approx$ 190°C pour un système DGEBA/DDS ainsi qu'une bonne adhérence.

Les amines cycloaliphatiques telles que l'IPD (IsoPhorone Diamine) moins réactives que les amines aliphatiques ont, comme les amines aromatiques une durée de vie en pot élevée et des températures de réticulation supérieures à 150°C.

Les réseaux formés ont une bonne résistance thermique avec des Tg proches de celles obtenues avec les amines aromatiques et une dureté élevée. (Tg autour de 160°C pour un système DGEBA/IPD). Les réseaux DGEBA/amines cycloaliphatiques sont relativement résistants au vieillissement hygrothermique.

La réactivité des diamines augmente avec la nucléophilicité du groupement : réactivité DDS < réactivité DDM < réactivité IPD.

D'autres facteurs tels que l'encombrement stérique ou les interactions physiques entre les groupements fonctionnels influeront aussi sur la réactivité des amines de même que sur l'avancement de la réaction de réticulation. L'amine est un excellent anti-oxygène très efficace qui se colore en brun au cours de l'oxydation. Sa résistance à l'oxydation dépend de l'aromaticité de durcisseur, de la nucléophilicité des atomes d'azote ainsi que de la concentration en amine.

### • Influence des charges :

Ces propriétés dépendent, entre autres, de la bonne réticulation du système. Or cette réaction est fortement exothermique et la conductivité thermique du polymère est relativement faible (autour de 0,3W/m.K) pouvant mener à des gradients de réticulation du système, voire l'apparition de zones oxydées en cas de trop fort apport thermique. C'est pourquoi beaucoup de formules adhésives sont chargées de particules céramiques.

#### • Notion d'Etat d'équilibre-Etat hors équilibre

Les polymères contiennent un nombre élevé de macromolécules. Dans le cas des thermodurcissables, elles sont en désordre et reliées entre elles par des segments qui ont été ajoutés lors du processus de formation du réseau tridimensionnel. Le réseau polymère tridimensionnel issu des ponts de réticulation entre les chaînes macromoléculaires est donc désigné comme étant amorphe. Les polymères amorphes sont présents sous deux états distincts qui sont : l'état vitreux dit hors équilibre et l'état caoutchoutique dit état d'équilibre [Fayolle et al., 2005].

**Etat hors-équilibre (état vitreux)** : sa structure atomique est désordonnée (on dit aussi qu'il n'y a aucun ordre à grande distance) mais elle reste compacte et figée. Beaucoup d'énergie est nécessaire pour atteindre une position de moindre énergie et se rapprocher d'un état d'équilibre thermodynamique. Les chaînes moléculaires cherchent constamment à atteindre leur état d'équilibre mais le temps nécessaire pour y parvenir est très long.

**Etat d'équilibre (état caoutchoutique)** : sa structure moléculaire est semblable à celle d'un "liquide", cependant, grâce aux ponts de réticulation, le matériau garde un aspect solide. La répartition inégale du volume induit des fluctuations locales de densité qui facilitent le mouvement des chaînes. Ainsi, les variations de température au sein du matériau est du même ordre de grandeur que la vitesse de réarrangement de ses molécules ce qui permet d'obtenir l'équilibre thermodynamique en même temps que la variation de température.

Les thermodurcissables (ou thermodurs) sont de la famille des polymères amorphes vitreux.

#### • La densité de réticulation

Lors de la réticulation de la résine, les monomères de la résine vont réagir avec le durcisseur pour former un réseau tridimensionnel. Chaque site de réaction devient alors un nœud de réticulation, et la densité de ces nœuds va conditionner la cohésion interne du joint. Un réseau dense est caractérisé par une mobilité moléculaire des chaînes réduite et par une rigidité élevée. Par contre, une faible densité de réticulation conduit à un réseau lâche, dont les chaînes vont pouvoir glisser les unes par rapport aux autres. La cohésion du réseau sera faible et la résine retransmettra mal les efforts entre les assemblages. La densité de réticulation dépend principalement de la nature des constituants de la résine (masse molaire des monomères, fonctionnalité, ...) et des conditions de mise en œuvre (rapport stœchiométrique, température de cure). Ces paramètres doivent être ajustés en fonction des applications envisagées: densité de réticulation s élevée pour une rigidité et une résistance élevée de la résine. La densité plus faible pour des applications nécessitant une certaine souplesse ou ductilité de la résine. La densité de réticulation  $\overline{E}$  du réseau est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne M<sub>c</sub> entre nœuds de réticulation ou d'enchevêtrements. Elle peut être déterminée expérimentalement à partir du module E de la résine selon la formule suivante :

$$\bar{E} = \frac{3.\,\rho.\,R.\,T}{M_c}$$

Où:  $\overline{E}$  est le module à l'état caoutchoutique à 50°C au-dessus de la température de transition vitreuse,

T est la température en Kelvin,

 $\rho$  la masse volumique du matériau

Et R la constante des gaz parfaits.

Cette relation n'est valable que pour les résines ne comportant pas de charges.

• La phase de transition vitreuse

La température ordinaire de fusion ou de solidification est appelée Tf ; la température de passage à l'état vitreux (verre) est notée Tg ; pour un corps amorphe, il n'y a pas de point de fusion Tf. La transition vitreuse présente un caractère cinétique bien marqué : la température de transition vitreuse Tg varie avec la vitesse de refroidissement dT/dt. Celle-ci peut varier de 10-3 à 10-8 K/s [Combette et Ernoult, 2005]. Par exemple, en réticulant un thermodur initialement liquide, celui-ci devient, sans cristallisation une substance solide amorphe et vitreuse comme le verre. Une façon de comprendre la physique des réactions est de faire l'analogie avec les polymères qui nécessitent un refroidissement pour changer de phase (liquide vers amorphe vitreuse). En effet, lors d'une diminution prolongée de la température pour un polymère initialement à une température supérieure à la Tg, on observe expérimentalement une rupture de la pente de la courbe Volume (en fonction de la température) (Figure 140), lorsque l'on franchit une **la température de transition vitreuse : Tg**.



Figure 140 : Relation entre le volume et la température pour un solide cristallin ou vitreux et un liquide

Elle varie également avec la fréquence de sollicitation.



Figure 141 : Effet de la fréquence de sollicitation sur la Tg

Sur un plan fondamental, la transition vitreuse, marque le passage d'une mobilité coopérative (T > Tg) à une mobilité localisée (T < Tg). Elle se traduit par de fortes variations du module d'élasticité E ou du facteur d'amortissement tan  $\delta$ ; du volume spécifique  $\frac{1}{\rho}$ , et par conséquent du coefficient de dilatation volumique d, ou encore de la chaleur massique Cp (Figure B 7), .



Figure 142; Allures des variations relatives du volume spécifique  $(1/\rho)$ , du coefficient d'amortissement( tan  $\delta$ ), de chaleur massique à pression constante (Cp), de coefficient de dilatation volumique ( d) et du logarithme du module d'Young (logE) d'un polymère autour de Tg.

On retiendra que la température de transition vitreuse dépend (au second ordre) de la méthode utilisée pour la mesurer, en particulier de la vitesse de variation de la température, de la fréquence dans le cas d'essai dynamique, et du critère retenu pour la déterminer sur la courbe. Tous ces paramètres doivent donc être maintenus constants dans une étude de vieillissement. Cette connaissance de la physique du polymère permet de comprendre comment on peut mesurer la Tg et quelles sont les changements auxquels le chercheur peut s'attendre pendant des cycles de refroidissement ou de chauffage d'un polymère.

A l'échelle moléculaire, on dit que la température de transition vitreuse caractérise l'aptitude à la mobilité moléculaire des chaînes de polymère. En effet, en dessous de Tg, la cohésion du matériau est assurée par des interactions chimiques (nœuds de réticulation) mais également par des interactions physiques comme les liaisons polaires (liaisons hydrogène par exemple). Lorsque la température augmente, l'énergie apportée au réseau va permettre de franchir les barrières d'activation de certains mouvements moléculaires. A la température de transition vitreuse, toutes les interactions physiques sont rompues et on observe une mobilité des chaînes à grande distance.

La transition vitreuse est le phénomène « clef » en science des polymères. Schématiquement, Tg dépend de la rigidité des chaînes, mais celle-ci n'est affectée par le vieillissement qu'à des taux de transformation élevés. Elle dépend aussi de la taille des chaînes et de la densité de réticulation, caractéristiques qui, elles, peuvent varier significativement à des taux de transformations relativement faibles [Verdu, 2012b].

Plusieurs théories peuvent décrire et expliquer cette transition vitreuse, la plus connue étant la théorie WLF (Williams, Landel et Ferry) ou théorie du volume libre [Williams et al., 1955]. En effet, la transition vitreuse étant due aux mouvements des différents groupements des chaînes polymères, elle ne peut se produire que si le volume non occupé utilisable ou volume libre vf est suffisant.

Ainsi, pour une température T donnée :

 $V_f(T) = V_f(T_g) + \alpha_f \times (T - T_g)$ ; avec  $\alpha_f = \beta_f - \beta_g$ 

où:  $\alpha_f$  est la différence entre les coefficients d'expansion thermique de l'état caoutchoutique  $\beta_f$  et celui de l'état vitreux  $\beta_g$ , c'est-à-dire le coefficient d'expansion thermique du volume libre.



Figure 143 : Variation du volume libre en fonction de la température

Le développement de cette théorie sur son aspect cinétique permet de mettre en évidence une équivalence temps/température. En effet, si on note f la fréquence de sollicitation (ou  $\tau$  un temps caractéristique) et T la température, l'indice 0 caractérisant un état pris comme référence, alors on aura:

:

$$\log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{-c_1^0.(T - T_0)}{c_2^0 + (T - T_0)}$$

Où  $c_1^0$  et  $c_2^0$  sont des constantes caractéristiques du matériau.

En ce qui concerne l'aspect thermodynamique du problème, il est pris en compte par la théorie de [**DiMarzio & Gibbs**, **1964**] dérivée de la théorie de l'entropie de configuration qui explique que T=Tg lorsque l'entropie tend vers 0. Elle établit le lien entre la température de transition vitreuse et la concentration v en chaînes élastiquement actives(CEA). Elle introduit surtout une relation de proportionnalité entre la densité de réticulation et la rigidité des chaines ce que ne faisaient pas les théories antérieures. La relation s'écrit :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - K_{DM} \times F \times v}$$

Où  $T_{gl}$  est la  $T_g$  d'un polymère linéaire, réel ou virtuel comportant toutes les unités structurales du réseau sauf les nœuds, F est la masse molaire moyenne d'un maillon élémentaire (indéformable) de la chaîne et  $K_{DM}$  est une constante universelle.  $T_{gl}$  et F sont des paramètres liés à la rigidité de la chaîne.

Toutes ces théories permettent de justifier certaines influences observées expérimentalement

La Tg augmente avec la densité de réticulation (moins de mobilité).

L'influence de l'unité chimique de la colle sur la température de transition vitreuse : des chaînes latérales ou des molécules jouant le rôle de "rotule" (molécule d'oxygène par exemple) vont faciliter les mouvements moléculaires et abaisser la Tg, alors que des segments fortement rigides (noyaux benzoïques ou groupements polaires) vont l'augmenter.

Pour des mélanges homogènes de polymères, la Tg est comprise entre celles des deux polymères de départ et dépend des fractions de mélange de chacun.

Les transitions secondaires  $\beta$  (ou transition sous-vitreuse): Ce sont des phénomènes de relaxation qui peuvent être observés sur une plage de température inférieure à la Tg lorsqu'on chauffe la résine. Elles sont liées à la mobilité localisée (conformations locales) de segments de chaîne et par conséquent ne sont pas le siège de grandes variations des propriétés physiques.

Dans la pratique, la transition vitreuse est connue pour être une variable significative des performances mécaniques.

Aux faibles déformations, et en absence d'effets viscoélastiques, [Gilbert et al., 1986] définit en première approche, pour une phase amorphe à l'état vitreux la relation entre les propriétés viscoélastiques et la  $T_g$ :

$$K = K_0 (1 - b_e \times \frac{T}{T_g})$$
$$G = G_0 \left( 1 - b_e \times \frac{T}{T_g} \right) - \sum_{0}^{T} \Delta G_i$$
$$E = E_0 \left( 1 - b_e \times \frac{T}{T_g} \right) - \sum_{0}^{T} \Delta E_i$$

*K est le module de compressibilité*, il est lié à la densité d'énergie cohésive, et est peu sensible à la mobilité locale ; *G est le module de cisaillement*, lié à la densité d'énergie cohésive à basse température, mais fortement dépendant de la mobilité moléculaire ;

#### *E* est le module d'Young ;

**be**  $\approx 0,3$  et caractérise un effet de température indépendant de la mobilité moléculaire, analogue à la dilatation  $\Delta G_i$  et  $\Delta E_i$  sont les sauts de module à la i<sup>ème</sup> transition audessous de la température T considérée ; L'indice 0 désigne les propriétés à 0 K dépendant uniquement de la cohésion.

En utilisant le même type de relation, on pourrait écrire :

 $\mu = 0.5 - b'_e \left(1 - \frac{T}{T_g}\right) - \sum_T^{T_g} \Delta \mu_j \text{ ; où } \Delta \mu_j \text{ est le saut de coefficient de Poisson à la j<sup>ème</sup> transition secondaire au-dessus de la température T considérée. [Verdu, 2012b]$ 

25

# **ANNEXE 3 : CONDITIONS CLIMATIQUES DE VILLEURBANNE**

Les chiffres présentés dans le guide du climat sont estimés à partir des données des bulletins climatiques libres d'accès de Météo France portant sur plus d'une centaine de stations météo réparties dans toute la France Métropolitaine. Les traits verticaux « en rouge » marquent le début de l'exposition à l'extérieur et l'échéance t=1 an.

30



Figure 145 : Heure d'ensoleillement total de 2017 à 2018



Figure 146 : Hauteur de pluie totale par saison de 2017 à 2018

La commune de Villeurbanne a connu 379 millimètres de pluie en 2018, contre une moyenne nationale des villes de 433 millimètres de n°nc du classement des villes les plus pluvieuses.

	Hiver	Printemps	Eté	Automne
Soleil				
Heures d'ensoleillement	381 h	855 h	741 h	318 h
Moyenne nationale	356 h	753 h	616 h	327 h
Equivalent jours de soleil	16 j	36j	31 j	13 j
Moyenne nationale	15 j	31 j	26j	14 j
Pluie				
Hauteur de pluie	88 mm	204 mm	128 mm	130 mm
Moyenne nationale	176 mm	159 mm	168 mm	196 mm
Vent				
Vitesse de vent maximale	97 km/h	68 km/h	79 km/h	97 km/h
Moyenne nationale	191 km/h	130 km/h	126 km/h	155 km/h

### Tableau 37: Record de climat

	Villeurbanne	Record national en 2018
Températures		
Record de chaleur	29,9 °C	31,7 °C
Record de froid	-10,0 °C	-16,8 °C
Pluie		
Précipitations maximales	109 mm	413 mm
Précipitations minimales	30 mm	12 mm
Vent		
Vitesse de vent maximale	83 km/h	176 km/h

# ANNEXE 4. TABLES RECAPITULATIVES DES DONNEES POUR ETUDE STATISTIQUE

	TO	T3V5	T3V4	T3V6	T6V5	T6V4	T6V6	T3V2	T6V2
Résistance ultime	1	0,87	0,9	0,88	0,94	0,91	0,88		
Module	1	0,91	0,83	0,81	0,89	0,84	0,92		
Tg	54	50,8	48,8	50,1	41,5	42,8	41,1	51,1	40,7
Porosité %	3,3	4,0	5,6	6,0	4,0	3,6	3,7		
P(vides circulaires) %	1,43	0,06	1,14	0,34	2,28	0,06	0,79		
P(vides allongés) %	1,87	3,94	4,46	5,66	1,72	3,54	2,91		
facteur d'échelle	4040	2999	7707	5054	10688	5221	21017		
facteur de forme	0,4	0,4	0,5	0,5	0,7	0,5	0,6		
Distribution vides allongés	А	AB	AB	AB	AB	В	AB		
Thermo-oxydation	Ν	0	0	0	Ο	0	0		
absorption	0,0%	-0,28%	4,05%	3,39%	-0,51%	4,91%	3,93%	4,35%	5,01%
désorption	0,0%	0,53%	2,84%	2,62%	0,35%	3,33%	3,59%	3,30%	3,47%
Eau liée	0,0%	-0,81%	1,10%	0,68%	-0,86%	1,42%	0,20%	0,91%	1,37%
Coef. Diffusion (10-6 mm <sup>2</sup> /s)	0	4,87	14,2	20,9	4,87	14,2	20,9	0,24	0,24
temps (mois)	0	3	3	3	6	6	6	3	6
température (°C)	20	60	40	60	60	40	60	20	20
humidité (%)	45	75	100	100	75	100	100	100	100

# Tableau 38 : Table des résultats des paramètres physico-chimiques+ indicateurs traction simple

Groupe	ContrainteTra	Module	DéformationTra	ContrainteCIL	Arrachement
TO	1,00	1,00	1,00	1,00	1
T3V1	1,02	0,95	1,08	0,96	0,93
T3V2	0,98	0,86	1,15	0,79	0,42
T3V3	1,07	1,04	1,08	1,01	0,85
T3V4	0,84	0,83	1,01	0,82	0,92
T3V5	0,87	0,91	1,07	0,98	1,07
T3V6	0,88	0,81	1,12	0,96	0,79
T6V1	0,96	0,99	0,98	1,02	0,98
T6V2	0,87	0,89	0,85	0,89	0,44
T6V3	1,01	1,04	0,99	1,09	0,81
T6V4	0,91	0,84	1,10	1,10	0,64
T6V5	0,94	0,89	1,07	1,04	1,12
T6V6	0,88	0,92	1,10	1,13	0,88
T12V1	0,99	1,10	0,90	1,05	0,97
T12V2	0,75	0,83	0,81	0,76	0,44
T12V3	0,98	1,02	1,00	1,03	0,79
T12V4	0,87	0,79	1,18	0,91	0,74
T12V5	1,01	0,91	1,20	1,10	1,25
T12V6	0,93	1,03	1,18	0,98	0,39
T12VN	1,01	1,21	0,88	0,67	1,30

# Tableau 39 : Indicateurs mécaniques moyens

# ANNEXE 5. TESTS DE KRUSKAL-WALLIS ET AJUSTEMENT DE LA DISTRIBUTION DE LA POROSITE

#### A.1. Circularité > 0.8 mm

A.1.1 Comparaisons des échantillons par l	e test de Kruskal-Wal	lis bilatéral au seuil de
signification p(alpha)=0.05		

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Τ0	11	16.838	721.150	146.830	223.493
T3V4	11	11.819	958.460	150.824	282.222
T3V5	11	15.889	1311.952	229.897	393.983
T3V6	11	9.367	1062.341	177.162	318.102
T6V4	11	4.152	1924.602	246.390	574.876
T6V5	11	11.428	748.606	142.281	233.082
T6V6	11	15.357	2563.568	435.603	817.369

K (Valeur observée)	4.585
K (Valeur critique)	12.592
DDL	6
p-value (unilatérale)	0.598
alpha	0.05

#### Interprétation du test :

H0 : Les échantillons proviennent de la même population.
Ha : Les échantillons proviennent de populations différentes.
Etant donné que la p-value calculée est supérieure au niveau de signification seuil alpha=0,05, on ne peut pas rejeter l'hypothèse nulle H0.



Comparaisons multiples par paires suivant la procédure de Dunn / Test bilatéral :

	T0	T3V4	T3V5	T3V6	T6V4	T6V5	T6V6
Т0	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T3V4	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T3V5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T3V6	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T6V4	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T6V5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
T6V6	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

Non signifie qu'il n'y a pas de différence significative entre les groupes comparés.

A.1.2. Distribution proposée par Korcack de type  $Y = F \times a^{-b}$  avec a= aire limite minimale, Y est le nombre de pores/cm<sup>2</sup> ayant une aire supérieure à a. F et b sont des constantes. b représente la

Aire	Т0	T3V4	T3V5	T3V6	T6V4	T6V5	T6V6
25	894	701	1217	886	786	816	2228
500	474	383	640	450	297	406	803
1000	320	255	432	298	139	241	465
1500	240	197	286	220	82	177	275
2000	194	159	211	174	53	134	190
2500	160	133	163	141	38	101	153
3000	133	111	129	93	31	82	124

 $Linéarisation : Ln(Y) = Ln(F) - b \times Ln(a)$ 

3500	164	135	171	168	40	103	167
4000	136	115	138	102	31	85	124
4500	113	96	105	74	27	68	109
5000	34	24	32	19	8	23	31

T0	T3V4	T3V5	T3V6	T6V4	T6V5	T6V6	Aire
6.80	6.55	7.10	6.79	6.67	6.71	7.71	3.22
6.16	5.95	6.46	6.11	5.69	6.01	6.69	6.21
5.77	5.54	6.07	5.70	4.94	5.48	6.14	6.91
5.48	5.28	5.66	5.39	4.40	5.17	5.62	7.31
5.27	5.07	5.35	5.16	3.98	4.90	5.25	7.60
5.08	4.89	5.10	4.95	3.65	4.62	5.03	7.82
4.89	4.71	4.86	4.53	3.43	4.41	4.82	8.01
5.10	4.90	5.14	5.12	3.69	4.64	5.12	8.16
4.91	4.75	4.92	4.62	3.44	4.44	4.82	8.29
4.73	4.56	4.65	4.31	3.28	4.22	4.69	8.41

Linéarisation



266



*Figure 147 : Détermination des facteurs d'échelle b et de forme F par régression linéaire* 

	R <sup>2</sup>	ln(F)	F	b
Т0	0.91	8.304	4040	0.4011
T3V4	0.91	8.0062	2999	0.3871
T3V5	0.87	8.9499	7707	0.4752
T3V6	0.85	8.528	5054	0.4531
T6V4	0.91	9.2769	10688	0.6893
T6V5	0.9	8.5604	5221	0.4867
T6V6	0.92	9.9531	21017	0.6065
T12V4	0.83	8.5678	5260	0.5652
T12V5	0.8	8.739	6242	0.6087
T12V6	0.82	9.022	8283	0.5872

 Tableau 40 : Récapitulatif des valeurs des facteurs d'échelle et de forme

#### A.2. Circularité < 0.8 mm

A.2.1. Comparaisons des échantillons par le test de Kruskal-Wallis bilatéral au seuil de signification p(alpha)=0.05

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
T0	11	4.193	74.028	20.626	20.507
T3V4	11	10.779	84.039	32.453	23.947
T3V5	11	6.179	64.340	29.673	21.700
T3V6	11	10.102	142.067	52.869	42.406
T6V4	11	11.072	166.210	46.190	45.453
T6V5	11	5.635	72.991	19.332	20.333
T6V6	11	11.297	154.865	64.659	49.740

#### Annexes

K (Valeur	17.532	
observée)		Interprétation du test :
K (Valeur	12.592	H0 : Les échantillons proviennent de la même population.
critique)		Ha : Les échantillons proviennent de populations différentes.
DDL	6	Etant donné que la p-value calculée est inférieure au niveau de signification
p-value (unilatérale)	0.008	alternative Ha.
alpha	0.05	



Comparaisons	multiples par	paires	suivant l	la procédure	de Dunn	Test bilatéral :
1	1 1	1		1		

Echantillon	Effectif	Somme des rangs	Moyenne des rangs	Groupes	
T6V5	11	261.000	23.727	А	
Т0	11	278.000	25.273	А	
T3V5	11	399.000	36.273	А	В
T3V4	11	437.000	39.727	А	В
T6V4	11	492.000	44.727	А	В
T3V6	11	537.000	48.818	А	В
T6V6	11	599.000	54.455		В

# Différences significatives :

	T0	T3V4	T3V5	T3V6	T6V4	T6V5	T6V6
T0	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui
T3V4	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

T3V5	Non						
T3V6	Non						
T6V4	Non						
T6V5	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui
T6V6	Oui	Non	Non	Non	Non	Oui	Non

A.2.2. Le modèle de Korczak n'est pas adapté pour la régression de ce type de distribution.

A défaut d'un modèle de type loi Gamma, un modèle de type polynomiale (degré supérieur à 2) pourrait être envisagé, mais nous s'y voyons aucun intérêt. La discussion sur les ressemblances/dissemblances se feront directement sur la base des données expérimentales.

T6V6

1.497

1,488

14,714

# **ANNEXE 6. RESULTATS DETAILLES DES ACP**

# Résultats détaillés ACP1 : la porosité et la Tg

#### Tableau 41 : Récapitulatif des valeurs propres

	dim 1	dim 2	dim 3
Variance	2,15	0,5	0,348
% de variance	71,685	16,726	11,589
Variance cumulée (%)	71,685	88,411	100

#### Distance Dim 1 Contribution $\cos^2$ Dim 2 Contribution $\cos^2$ Dim 3 Contribution $\cos^2$ T0 3,372 -3,364 75,161 0,995 -0,234 0,014 0,005 0 2,243 0,005 T3V5 1,02 -0,095 0,06 0,009 0,949 25,619 0,864 0,364 0,127 5,439 0,771 T3V4 1,047 -0,141 0,131 0,018 -0,919 24,064 0,481 9,498 0,211 T3V6 1,168 0,629 2,63 0,29 0,102 0,297 0,008 0,979 39,404 0,702 T6V5 1,384 0,764 3,874 0,304 0,857 20,886 0,383 -0,774 24,63 0,313 T6V4 1,404 0,718 3,429 0,262 -1,011 29,126 0,519 -0,657 17,75 0,219

0.01

0.989

#### Tableau 42 : Résultats sur les individus

#### Tableau 43 : Résultats sur les variables

0,003

0

-0,159

1,036

0,011

	Dim 1	contribution	cos <sup>2</sup>	Dim 2	contribution	$\cos^2$	Dim 3	contribution	cos <sup>2</sup>
temps	0,882	36,147	0,777	-0,046	0,415	0,002	-0,47	63,438	0,221
température	0,822	31,45	0,676	0,527	55,364	0,278	0,214	13,185	0,046
humidité	0,835	32,403	0,697	-0,471	44,22	0,222	0,285	23,377	0,081
Tg	-0,78		0,609	0,077		0,006	0,59		0,349
porosité	0,266		0,071	-0,182		0,033	0,798		0,637
P.vides.circulaires.	-0,234		0,055	0,256		0,065	-0,437		0,191
P.vides.allongés.	0,333		0,111	-0,283		0,08	0,847		0,717
facteur.d.échelle	0,53		0,28	0,014		0	-0,262		0,068
facteur.de.forme	0,637		0,406	0,155		0,024	-0,45		0,202

# Résultats ACP 2 des conditions d'immersion sur les facteurs de suivi de masse et la Tg

	dim 1	dim 2
Variance	1	1
% de variance	50	50
Variance cumulée (%)	50	100

# Tableau 44 : Récapitulatif des valeurs propres

	Distance	Dim 1	contribution	$\cos^2$	Dim 2	contribution	$\cos^2$
ТО	3,24	-3		0,857	-1,225		0,143
T3V5	1,581	1		0,4	1,225		0,6
T3V4	1	-1	16,667	1	-1	0	0
T3V6	1,581	1	16,667	0,4	-1	25	0,6
T6V5	1,581	1		0,4	1		0,6
T6V4	1	-1	16,667	1	1	0	0
T6V6	1,581	1	16,667	0,4	1	25	0,6
T3V2	1,581	-1	16,667	0,4	-1,225	25	0,6
T6V2	1,581	1	16,667	0,4	1,225	25	0,6

# Tableau 45 : Résultats sur les individus

### Tableau 46 : Résultats sur les variables

	Dim 1	contribution	$\cos^2$	Dim 2	contribution	$\cos^2$
Temps	1	100	1	0	0	0
Température	0	0	0	1	100	1
Tg	-9,777		0,954	-0,026		0,001
Absorption	0,61		0,372	-0,739		0,546
Désorption	0,789		0,622	-0,324		0,105
Eau liée	0,118		0,014	-0,685		0,468
Coef.Diffusion	0		0	0,98		0,96

# Resultats ACP 2' des conditions d'immersion et T proche de Tg sur les facteurs de suivi de masse et la Tg

	dim 1	dim 2
Variance	1	1
% de variance	50	50
Variance cumulée (%)	50	100

# Tableau 47 : Récapitulatif des valeurs propres

	Distance	Dim 1	contribution	$\cos^2$	Dim 2	contribution	$\cos^2$
Т0	55,163	-3		0,003	-3		0,003
T3V5	25,04	1		0,002	-1		0,002
T3V4	1,414	-1	25	0,5	-1	25	0,5
T3V6	1,414	1	25	0,5	-1	25	0,5
T6V5	25,04	1		0,002	1		0,002
T6V4	1,414	-1	25	0,5	1	25	0,5
T6V6	1,414	1	25	0,5	1	25	0,5

# Tableau 49 : Résultats sur les variables

	Dim 1	contribution	$\cos^2$	Dim 2	contribution	$\cos^2$
Temps	0	0	0	1	100	1
Température	1	100	1	0	0	0
Tg	-0,029		0,001	-0,98		0,961
Absorption	-0,752		0,565	0,643		0,414
Désorption	0,025		0,001	0,951		0,904
Eau liée	-0,896		0,802	-0,087		0,008
Coef.Diffusion	1		1	0		0

# Résultats ACP 3 des indicateurs mécaniques et Tg

# Tableau 50 : Récapitulatif des valeurs propres

	dim 1	dim 2	dim 3	dim 4
Variance	1,971	1,03	0,969	0,03
% de variance	49,265	25,755	24,232	0,749
Variance cumulée				
(%)	49,265	75,019	99,251	100

	Distance	Dim 1	contribution	cos <sup>2</sup>	Dim 2	contribution	cos <sup>2</sup>	Dim 3	contribution	$\cos^2$
T3V1	2,43	-1,90	10,13	0,61	-0,49	1,28	0,04	-1,41	11,39	0,34
T3V2	2,06	-0,85	2,03	0,17	-1,87	18,82	0,82	-0,01	0,00	0,00
T3V3	2,25	-1,95	10,69	0,75	1,08	6,30	0,23	0,17	0,17	0,01
T3V4	1,61	-0,88	2,16	0,30	-1,08	6,33	0,46	0,78	3,53	0,24
T3V5	1,72	-1,42	5,71	0,69	0,39	0,82	0,05	0,87	4,38	0,26
T3V6	1,85	-0,90	2,29	0,24	-0,30	0,48	0,03	1,58	14,22	0,73
T6V1	2,00	-1,09	3,34	0,30	-0,21	0,23	0,01	-1,66	15,81	0,69
T6V2	1,63	0,27	0,20	0,03	-1,58	13,50	0,95	-0,25	0,37	0,02
T6V3	1,78	-1,14	3,66	0,41	1,36	9,99	0,59	-0,08	0,04	0,00
T6V4	0,99	0,24	0,16	0,06	-0,80	3,44	0,65	0,54	1,66	0,29
T6V5	1,03	0,60	0,60	0,20	2,45	2,45	0,43	2,24	2,24	0,37
T6V6	1,35	0,13	0,13	0,03	0,00	0,00	0,00	10,11	10,11	0,97
T12V1	2,28	0,78	0,78	0,05	0,67	0,67	0,02	26,84	26,85	0,90
T12V2	2,80	17,53	17,53	0,79	5,52	5,52	0,13	3,19	3,20	0,07
T12V3	2,09	0,64	0,64	0,05	19,92	19,92	0,85	1,94	1,94	0,08
T12V4	2,48	17,16	17,16	0,99	0,28	0,28	0,01	0,01	0,01	0,00
T12V5	1,92	6,00	6,00	0,58	8,28	8,29	0,42	0,09	0,09	0,00
T12V6	2,64	16,81	16,81	0,85	1,67	1,67	0,04	3,99	4,00	0,10
Т0	3,20	-2,79		0,76	-0,60		0,04	-1,33		0,17
T12VN	1,34	0,75		0,31	0,46		0,12	-0,53		0,16

Tableau 51 : Résultats sur les individus

# Tableau 52 : Résultats sur les variables

	Dim 1	contribution	$\cos^2$	Dim 2	contribution	cos <sup>2</sup>	Dim 3	contribution	cos <sup>2</sup>
Température	-0,033	0,054	0,001	0,714	49,544	0,51	0,699	50,402	0,489
Humidité	0,466	11,01	0,217	-0,631	38,673	0,398	0,618	39,343	0,381
Temps	0,876	38,964	0,768	0,348	11,768	0,121	-0,315	10,242	0,099
T*HR	0,992	49,973	0,985	0,012	0,015	0	0,011	0,013	0
ContrainteTra	-0,446		0,199	0,524		0,274	-0,315		0,099
Module	-0,181		0,033	0,622		0,387	-0,466		0,217
DeformationTra	-0,001		0	0,204		0,042	0,519		0,27
ContrainteCIL	-0,125		0,016	0,685		0,469	0,079		0,006
Arrachement	-0,368		0,136	0,517		0,268	-0,052		0,003
Tg	-0,681		0,463	-0,516		0,267	0,1		0,01

Annexes