



HAL
open science

Durabilité des assemblages collés du génie civil : effets du vieillissement hygrothermique aux échelles micro- et macroscopiques.

David Gonzales

► **To cite this version:**

David Gonzales. Durabilité des assemblages collés du génie civil : effets du vieillissement hygrothermique aux échelles micro- et macroscopiques.. Génie chimique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21664 . tel-00659380

HAL Id: tel-00659380

<https://theses.hal.science/tel-00659380>

Submitted on 13 Jan 2012

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 : D.U. 1664

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°490

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CLERMONT-FERRAND II
Spécialité : Chimie physique

Par **David GONZALEZ**

D.E.A. Chimie, option Matériaux

**DURABILITE DES ASSEMBLAGES COLLES DU GENIE CIVIL :
EFFETS DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE AUX
ECHELLES MICRO- ET MACROSCOPIQUES**

Soutenue à huis clos le 29 juin 2006, devant la commission d'examen.

Président : Pr. Claude Gilles **DUSSAP**
Examineurs : Pr. Laurent **GONON**, Directeur
Dr. Karim **BENZARTI**, Co-directeur
Pr. Jean-Pierre **OLLIVIER**, Rapporteur
Pr. Mike **READING**, Rapporteur
Dr. Hélène de **BAYNAST**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été le fruit d'une collaboration entre le service Physico-Chimie du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) de Paris et le Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique (LGCB) de Clermont-Ferrand.

Je voudrais tout d'abord remercier Laurent Gonon, Karim Benzarti et Hélène de Baynast qui ont assuré la direction de cette thèse. Ils ont su me transmettre leur expérience et leur rigueur scientifique.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à MM. Jean Pierre Ollivier et Mike Reading, rapporteurs pour leur lecture attentive du manuscrit.

Je tiens à remercier M. Daniel André, directeur du service Physico-Chimie des Matériaux du LCPC, et Claude Gille Dussap, directeur du LGCB, qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire respectif.

Je remercie également pour leur soutien quotidien, leur gentillesse et leur accueil tous les membres du service Physico-Chimie des Matériaux et du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique avec lesquels j'ai passé trois années très agréables. Merci tout particulièrement à Nicolas Barberis pour les nombreuses heures passées devant la machine de traction, Etienne Massieu pour l'analyse thermique et Claude Laporte pour sa disponibilité.

Enfin, je remercie profondément Thierry, Elise, Manu, Stéphane et Xavier pour les rires, les discussions, le chocolat et leur amitié tout simplement.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION ET OBJECTIFS	8
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
1. MATERIAUX HYDRAULIQUES ET RESINES EPOXYDES : CONSTITUANTS DE BASE DES ASSEMBLAGES COLLES DU GENIE CIVIL.....	13
1.1. Les matériaux hydrauliques : pâtes de ciment et béton	13
1.1.1. Composition minérale des ciments.....	14
1.1.2. Hydratation du ciment Portland	18
1.1.3. Microstructure des pâtes de ciment durcies (PCD).....	24
1.1.4. Propriétés physiques et mécaniques des matrices cimentaires.....	35
1.1.5. Vieillissement et comportement à long terme des PCD	43
1.2. Les adhésifs époxydes du Génie Civil	54
1.2.1. Formulation des systèmes époxydes.....	55
1.2.2. Copolymérisation avec les durcisseurs aminés.....	58
1.2.3. Propriétés mécaniques et viscoélastiques des réseaux époxydes.....	62
1.2.4. Vieillissement et comportement à long terme des adhésifs époxydes	66
2. ZONES INTERFACIALES MATRICE CIMENTAIRE/POLYMER.....	77
2.1. « Aspects microscopiques » du collage.....	77
2.1.1. Généralités sur les mécanismes d'adhésion.....	77
2.1.2. Cas particulier de l'adhésion sur matériaux poreux et cimentaires.....	81
2.2. « Aspects macroscopiques » : Adhérence et propriétés mécaniques des assemblages collés.....	95
2.2.1. Mode de rupture des assemblages collés	95
2.2.2. Tests de caractérisation de l'adhérence.....	97
2.3. Vieillissement des assemblages collés.....	104
2.3.1. Aspects microscopiques.....	104
2.3.2. Aspects macroscopiques.....	106
CHAPITRE II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	112
1. MATERIAUX.....	113
1.1. CONSTITUANTS DE L'ASSEMBLAGE	113
1.1.1. Systèmes époxydes.....	113
1.1.1.1. Prépolymère époxyde	113
1.1.1.2. Durcisseur aminé	114
1.1.1.3. Plastifiant	114
1.1.2. Pâtes de ciment durcie	115
1.2. ASSEMBLAGES COLLES	116
2. OUTILS D'INVESTIGATION.....	116
2.1. METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES MATERIAUX	116
2.1.1. Caractérisation microstructurale des constituants (adhésifs et pâtes de ciment).....	116
2.1.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC-MDSC).....	116
2.1.1.2. Spectrométrie mécanique dynamique (DMA)	118
2.1.1.3. Porosimétrie par intrusion de mercure.....	120
2.1.1.4. Adsorption gazeuse – Méthode BET	120
2.1.2. Caractérisation locale de la microstructure dans la zone interfaciale.....	121

2.1.2.1. Micro-analyse thermique	121
2.1.2.2. Spectroscopie photothermique infrarouge à transformée de Fourier à champs proche.....	132
2.1.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	135
2.2. MOYENS DE CARACTERISATION MECANIQUE MACROSCOPIQUE.....	137
2.2.1. Caractérisation des adhésifs par test de traction uniaxiale.....	137
2.2.2. Caractérisation des assemblages collés par test de clivage	137
2.2.2.1. Fabrication des éprouvettes	137
2.2.2.2. Déroulement de l'essai.....	139
3. PROCEDURES DE VIEILLISSEMENT ACCELERE.....	140
3.1. IMMERSION	141
3.2. EXPOSITION EN ATMOSPHERE SATUREE EN HUMIDITE.....	141
3.3. MESURE DE LA PRISE EN EAU DES ECHANTILLONS	141
CHAPITRE III : CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES CONSTITUANTS ET DES INTERFACES ADHESIF/ PATE DE CIMENT : INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	142
1. ETUDE DES MATERIAUX CONSTITUTIFS : RESINE EPOXYDE ET PATE DE CIMENT	143
1.1. LES SYSTEMES EPOXYDES.....	143
1.1.1. Définition des mélanges réactifs étudiés.....	143
1.1.1.1. Influence du taux de plastifiant	143
1.1.1.2. Optimisation des cycles de cuisson	146
1.1.2. Caractérisation des systèmes non vieillis.....	149
1.1.2.1. Caractérisation par DSC	149
1.1.2.2. Caractérisation par micro-analyse thermique.....	149
1.1.2.3. Caractérisation viscoélastique	151
1.1.3. Influence du vieillissement hygrothermique.....	153
1.1.3.1. Cinétique de sorption d'eau	154
1.1.3.2. Evolution des propriétés thermiques.....	157
1.1.3.3. Evolution des propriétés viscoélastiques	163
1.2. LES PATES DE CIMENT DURCIES	168
1.2.1. Caractérisation de la structure poreuse.....	169
1.2.2. Caractérisation texturale par la méthode BET	171
1.2.3. Prise en eau au cours du vieillissement hygrothermique.....	171
2. ETUDE DES ZONES INTERFACIALES ADHESIF/PATE DE CIMENT	172
2.1. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE INITIALE.....	173
2.1.1. Caractérisation par micro-analyse thermique.....	173
2.1.2. Caractérisation d'un mélange pâte de ciment/ polymère par DSC	183
2.1.3. Caractérisation par microscopie électronique	186
2.1.4. Caractérisation par spectrométrie photo-thermique	190
2.1.5. Bilan sur la microstructure des zones interfaciales	193
2.2. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE : CARACTERISATION PAR MICRO-ANALYSE THERMIQUE	194
3. BILAN DU CHAPITRE III.....	201

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MECANIQUE MACROSCOPIQUE DES ASSEMBLAGES COLLES ET INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE	204
1. CARACTERISATION PREALABLE DES ADHESIFS EN TRACTION UNI-AXIALE	205
1.1. COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES MATERIAUX NON VIEILLIS	205
1.2. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES ULTIMES DES ADHESIFS.....	207
2.CARACTERISATION DES ASSEMBLAGES COLLES PAR TEST DE CLIVAGE	213
2.1. CARACTERISATION DES ASSEMBLAGES INITIAUX – REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS	213
2.2. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES ULTIMES DES ASSEMBLAGES	222
<i>2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques.....</i>	<i>222</i>
<i>2.2.2. Analyse EDX des faciès de rupture.....</i>	<i>226</i>
<i>2.2.3. Réversibilité du vieillissement – Essais de désorption.....</i>	<i>231</i>
<i>2.2.4. Interprétation des résultats</i>	<i>232</i>
3. BILAN DU CHAPITRE IV	234
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	235
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	239
ANNEXE 1	255
ANNEXE 2	257
ANNEXE 3	259

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Dans le domaine du Génie Civil, l'assemblage de structures est traditionnellement réalisé par des techniques de connexion mécanique, comme le boulonnage, le rivetage ou le soudage. Ces méthodes ont permis la réalisation d'ouvrages d'art imposants et durables, mais présentent néanmoins des inconvénients de taille, à savoir :

- l'existence de zones de concentrations de contraintes au niveau des points d'assemblage,
- les risques de corrosion des éléments de connexion métalliques,
- un alourdissement notable des structures assemblées.

Les progrès réalisés dans le domaine de la formulation des adhésifs ont permis au collage de s'imposer comme une technique alternative pour la réalisation d'assemblages structuraux à hautes performances mécaniques. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles, en permettant par exemple:

- une répartition homogène des contraintes sur l'ensemble de la surface de contact,
- la suppression des problèmes de corrosion grâce à l'utilisation d'adhésifs polymères,
- un allègement important des structures.

Cependant, si le collage structural s'est banalisé dans des secteurs de haute technologie comme l'aéronautique et l'automobile, il est encore marginal dans le domaine du Génie Civil. En effet, les applications actuelles du collage concernent essentiellement la réparation et le renforcement des ouvrages endommagés (collage de renforts rigides externes métalliques ou en matériaux composites), ou encore la fixation de parements sur des structures préexistantes. Il existe bien des projets d'assemblage structural par collage, notamment pour la réalisation des connexions de ponts mixtes béton/acier ou pour l'assemblage d'éléments préfabriqués en béton fibré, mais le développement industriel de cette technique se heurte encore à de puissantes barrières psychologiques. En effet, la durabilité à long terme des assemblages collés reste encore mal maîtrisée et les maîtres d'œuvre préfèrent souvent recourir à des techniques de connexion mécanique déjà éprouvées. Il semble donc capital d'améliorer les connaissances sur les mécanismes de vieillissement de ces assemblages de manière à affiner les outils de prédiction et de dimensionnement.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un vaste projet de recherche sur « le collage en Génie Civil » mené au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées depuis 2001. Elle a pour objectifs principaux de mieux cerner les mécanismes de vieillissement des assemblages dans les conditions usuelles de service, ainsi que les conséquences de ces endommagements sur les propriétés mécaniques.

Ce travail s'appuie sur une démarche multiéchelle qui permet d'aborder le problème de manière distincte à l'échelle locale de l'interface, et à l'échelle globale de l'élément de structure :

- une approche microscopique vise dans un premier temps à décrire la microstructure de la zone interfaciale entre l'adhésif et le substrat cimentaire, et à évaluer localement l'impact des vieillissements hygrothermiques,
- une approche macroscopique consiste ensuite à caractériser le comportement mécanique à la rupture d'assemblages collés massifs, et à suivre l'évolution des propriétés ultimes au cours des vieillissements,

Il s'agit ensuite, dans un troisième temps, d'analyser le comportement macroscopique des assemblages à la lumière des phénomènes mis en évidence à l'échelle microscopique, puis de dégager les paramètres physico-chimiques les plus déterminants vis à vis de la durabilité.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Un état de l'art sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques ainsi que sur le vieillissement hygrothermique des matériaux constitutifs des assemblages collés étudiés (adhésifs époxydes et les pâtes de ciment) est d'abord proposé. Ensuite, après une présentation synthétique des théories générales de l'adhésion, les connaissances actuelles sur la microstructure et sur les propriétés physico-chimiques de la zone interfaciale dans les assemblages collés sont exposées (pénétration de la résine dans le substrat cimentaire, interactions entre phases, mécanismes de vieillissement particuliers). Enfin, une dernière partie aborde le comportement mécanique des assemblages collés et les méthodes d'essais associées ;

- le second chapitre est dédié à la présentation des matériaux utilisés dans cette étude, ainsi qu'à la description des techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique et mécanique ;
- le chapitre III concerne l'étude microstructurale des matériaux constitutifs et des assemblages collés. On s'attachera en particulier à affiner la description de la structure interfaciale dans les assemblages à l'aide d'outils d'investigations innovants, puis à évaluer les modifications ou endommagements locaux induits par le vieillissement hygrothermique ;
- enfin, dans le dernier chapitre, un test de caractérisation mécanique par clivage est développé et évalué pour la détermination des propriétés ultimes des assemblages, et pour le suivi des propriétés au cours du vieillissement accéléré. Les résultats sont interprétés en fonction des données issues de l'approche microscopique.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
--

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractéristiques générales des matériaux impliqués dans les collages du Génie Civil, matériaux cimentaires et les adhésifs. Nous nous intéresserons particulièrement aux aspects microstructuraux et tenterons de cerner les relations entre la microstructure et les propriétés physiques ou mécaniques de ces matériaux. Nous aborderons également les mécanismes de vieillissement susceptibles de modifier la microstructure et les propriétés de ces constituants dans les conditions de service.

La seconde partie de cette étude bibliographique sera consacrée aux interactions entre le substrat cimentaire et l'adhésif polymère. Les approches physico-chimiques et mécaniques visant à caractériser ou à décrire ces zones interfaciales bénéficieront d'une attention particulière. Nous aborderons également les mécanismes de vieillissement spécifiques aux assemblages collés.

1. Matériaux hydrauliques et résines époxydes : constituants de base des assemblages collés du Génie Civil

1.1. Les matériaux hydrauliques : pâtes de ciment et béton

Les bétons sont des matériaux complexes et évolutifs [1]. Ils sont constitués :

- d'une phase continue, la matrice cimentaire, formée au cours de la réaction d'hydratation entre un liant hydraulique (le ciment) et l'eau de gâchage,
- d'une phase dispersée, constituée de granulats calcaires ou siliceux répartis dans la matrice cimentaire. Ces granulats forment le squelette inerte du béton et contribuent en grande partie à la résistance mécanique du matériau.

Dans les bétons à hautes performances (BHP), l'introduction de « fines » (particules de diamètre inférieur à 60 μm) ou « d'ultrafines » (particules de diamètre inférieur à 2 μm) permet d'obtenir une distribution continue du squelette granulaire sur plusieurs échelles de grandeur, et ainsi d'optimiser les performances mécaniques,

- d'adjuvants spécifiques, qui sont incorporés dans la formulation afin de modifier le comportement rhéologique du béton frais (agents réducteurs d'eau, plastifiants, accélérateurs/retardateurs de prise) ou d'améliorer la durabilité et les performances du matériau durci.

La Figure I-1 récapitule les principaux constituants qui entrent dans la composition du béton.

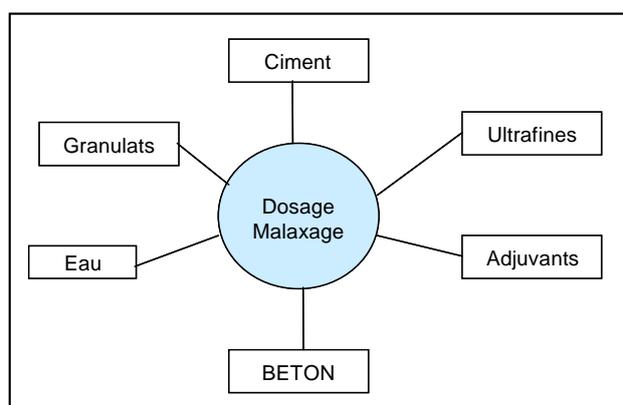


Figure I-1 : Constituants entrant dans la formulation des bétons

La structure des bétons étant complexe et pouvant varier d'une gâchée à l'autre, il semblait judicieux de choisir pour cette étude des matériaux hydrauliques de référence plus simples, tels que les pâtes de ciment durcies (PCD) qui correspondent à la phase cimentaire dépourvue

de granulats. Ce choix permet en effet de disposer d'un matériau quasi-homogène et de s'affranchir des aléas liés à la répartition granulaire.

Les paragraphes suivants s'attacheront donc plus particulièrement à décrire la composition minérale des ciments, les réactions d'hydratation qui gouvernent la formation de la matrice cimentaire, ou encore la structure et les propriétés physiques/mécaniques des pâtes de ciment durcies.

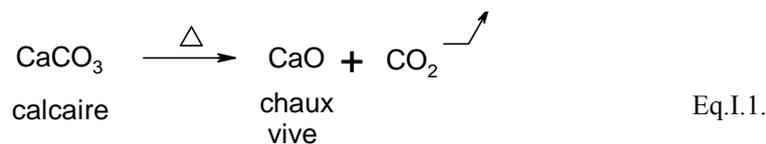
1.1.1. Composition minérale des ciments

Le liant hydraulique le plus communément utilisé est le ciment Portland artificiel, dont le procédé de fabrication est représenté sur la Figure I-2. Il est constitué de deux composants principaux : le clinker et le gypse.

1.1.1.1. Le clinker

Le clinker constitue la phase réactive du ciment Portland. Il est synthétisé à partir de chaux (CaO) et de silice (SiO₂) provenant respectivement du calcaire (CaCO₃) et de l'argile.

Les matières premières extraites des carrières (calcaire et argile) sont dosées, broyées et mélangées de façon intime. Le mélange résultant, appelé « le cru », est ensuite cuit dans un four à 1450°C. A cette température, le calcaire est décarbonaté selon la réaction Eq.I.1. et se transforme en chaux vive.



La chaux peut alors réagir avec les éléments argileux de manière à former des oxydes réactifs: les silicates et les aluminates. Le mélange est alors rapidement refroidi jusqu'à température ambiante (trempe) afin d'obtenir des granules de clinker de quelques millimètres à quelques centimètres de diamètre.

Le clinker est principalement constitué de quatre phases minérales, qui sont répertoriées dans le tableau I-1 [2].

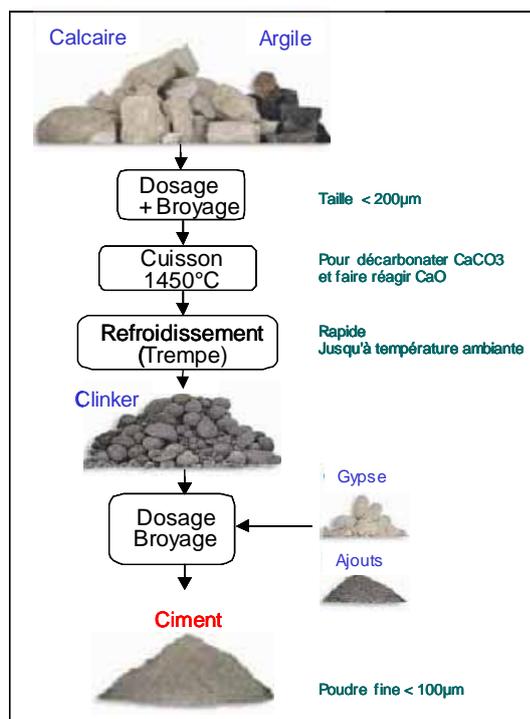


Figure I-2 : Description des étapes de fabrication du ciment Portland

Tableau I-1 : Les phases minérales du clinker, d'après [2].

Phases minérales	Appellation cimentière	Composition chimique	Notation cimentière *	Teneur moyenne dans le clinker (% massique)
Silicate bicalcique	Belite	2CaOSiO_2	C_2S	~ 20-25%
Silicate tricalcique	Alite	3CaOSiO_2	C_3S	~ 60-65%
Aluminate tricalcique	-	$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	C_3A	~ 8-12%
Alumino ferrite tétracalcique	Celite	$4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	~ 8-10%

* La notation cimentière permet de simplifier les formules des compositions chimiques. Chaque lettre représente un oxyde: C pour CaO , S pour SiO_2 , A pour Al_2O_3 , F pour Fe_2O_3 et H pour H_2O .

La composition minérale théorique (ou potentielle) du clinker peut être calculée par la méthode de BOGUE [3], qui permet d'exprimer les teneurs en phases minérales (silicates,

aluminates) en fonction de la composition chimique du ciment. Les équations de Bogue s'expriment de la manière suivante:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_3S = 4,07(CaO) - 7,60(SiO_2) - 6,72(Al_2O_3) - 1,43(Fe_2O_3) - 2,85(SO_3) \\ C_2S = 2,87(SiO_2) - 0,75(3CaOSiO_2) \\ C_3A = 2,65(Al_2O_3) - 1,69(Fe_2O_3) \\ C_4AF = 3,04(Fe_2O_3) \end{array} \right. \quad \text{Eq.I.2.}$$

où les termes entre parenthèses représentent les fractions massiques des différents oxydes du ciment.

1.1.1.2. Le gypse

Dans la dernière étape de la fabrication du ciment Portland, les granules de clinker sont dosés, puis finement broyés avec du gypse (sulfate hydraté de calcium ou $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), la teneur finale en gypse étant de l'ordre de 5%.

Le sulfate de calcium joue un rôle important pour réguler la prise du ciment au cours du processus d'hydratation, en contrôlant la vitesse de réaction de l'aluminate tricalcique C_3A avec l'eau. Sans cet ajout de gypse, la maniabilité du béton frais serait fortement réduite.

1.1.1.3. Les ajouts

Les ajouts sont des charges minérales qui sont incorporées dans la formulation de certains ciments. Il peut s'agir de charges inertes chimiquement, ou de composés présentant une activité hydraulique et/ou pouzzolanique.

Leur utilisation comporte plusieurs avantages :

- un avantage technique, car l'incorporation de particules très fines permet d'améliorer la maniabilité du béton frais, d'augmenter la résistance mécanique et chimique du béton durci, et parfois de limiter la fissuration à chaud,
- un avantage économique, car les ajouts sont en général des déchets ou des sous-produits industriels nettement moins coûteux que le ciment lui-même,

- un avantage écologique. La production du ciment Portland nécessite un apport énergétique élevé et engendre des dégagements de gaz à effet de serre. Le remplacement d'une partie du ciment par des ajouts réduit donc l'impact environnemental.

Les ajouts couramment rencontrés dans les ciments sont les suivants :

- les fillers calcaires (inertes)
- les pouzzolanes naturelles ou synthétiques (activité pouzzolanique)
- les laitiers de hauts fourneaux (propriétés hydrauliques latentes)
- les cendres volantes issues des centrales thermiques (activité pouzzolanique faible)

Les ciments sont classifiés selon leur teneur en ajouts (norme NF EN 197-1). Le tableau I-2 regroupe les différents types de ciments commercialisés en France, d'après [4].

Tableau I-2: Classification des ciments en fonction de la nature et de la teneur des ajouts [4].

Dénomination	Type	Rapport des constituants principaux (%)	
Ciment Portland	CEM I	100 Clinker	
Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-LL	6 Calcaire	94 Clinker
Ciment Portland composé	CEM II/B-M (S-V)	21 Cendres volantes	79 Clinker
Ciment de haut fourneau	CEM III/A	36 Laitier	64 Clinker
	CEM III/B	66 Laitier	34 Clinker
	CEM III/C	81 Laitier	19 Clinker
Ciment composé	CEM V/A	18 Cendres volantes, 18 Laitier	64 Clinker



1.1.2. Hydratation du ciment Portland

Le mélange et le malaxage du ciment et de l'eau de gâchage conduisent à la formation de la pâte de ciment fraîche. L'eau remplit deux fonctions principales:

- une fonction physique, en permettant l'écoulement et le moulage du béton frais,
- une fonction chimique, car elle contrôle le processus d'hydratation et la prise progressive du béton.

L'hydratation du ciment fait référence à l'ensemble des réactions entre les phases minérales (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) et l'eau de gâchage. Ces réactions sont exothermiques et sont responsables de la prise et du durcissement des matériaux cimentaires. Le matériau passe alors de l'état de suspension de particules flocculées à celui de solide viscoélastique. L'hydratation du ciment est un processus complexe, car les réactions des divers constituants se déroulent simultanément selon des cinétiques variables, et il peut y avoir des interférences entre les réactions.

L'hydratation met en jeu un mécanisme de « dissolution - précipitation » qui a été proposé pour la première fois par Le CHATELIER en 1887 [5] :

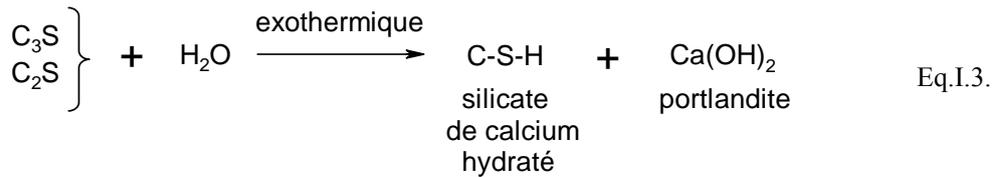
- dès le contact avec l'eau, les espèces du ciment anhydre (légèrement soluble) passent en solution dans la phase aqueuse pour former des ions calcium (Ca^{2+}), des ions hydroxydes (OH^-), des ions silicates ($SiO_4H_2^{2-}$) ou aluminates ($Al(OH)_4^-$, AlO_2^-), et des ions sulfates (SO_4^{2-}),
- les ions en solution se combinent alors en composés hydratés lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont dépassés.

Les paragraphes suivants décrivent les différentes réactions d'hydratation du ciment [2, 6-9].

Hydratation des silicates:

Au contact de l'eau, les C_3S et les C_2S s'hydratent (réaction Eq.I.3). Les C_3S font prise et durcissent rapidement, et sont donc responsables de la résistance à court terme de la matrice cimentaire. Les C_2S réagissent plus lentement (cinétique 10 à 20 fois moins rapide) et contribuent ainsi au gain de résistance à plus long terme.

Les deux silicates C_3S et C_2S conduisent à la formation du même hydrate C-S-H. Au microscope, le C-S-H se présente sous forme de feuillets très minces qui s'enroulent sur eux-mêmes en formant des tubes creux. Pendant la phase de prise, cette cristallisation aciculaire recouvre progressivement les grains anhydres et leur donne un aspect dit en « hérisson » [2]. On observe rapidement une diminution du rapport Ca/SiO_2 qui passe d'une valeur de 3 pour C_3S à une valeur inférieure à 2 pour les C-S-H. L'excès de calcium se retrouve alors sous forme de portlandite $Ca(OH)_2$ qui cristallise sous forme de plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés.

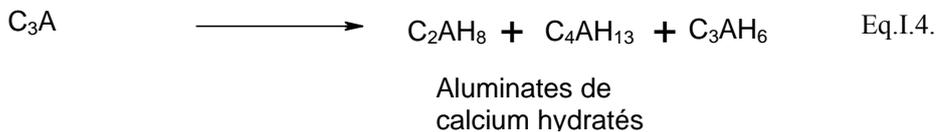


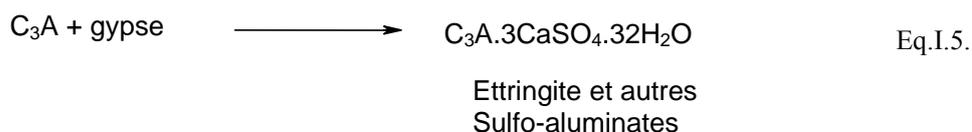
Hydratation des aluminates:

Les aluminates tricalciques sont des composés très réactifs. En l'absence de gypse dans le ciment, le C_3A réagit de façon quasi-instantanée (Eq.I.4.) en formant des aluminates de calcium hydratés qui cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales (C_3AH_8 et C_4AH_{13}) ou de cristaux cubiques (C_3AH_6). Cette précipitation éclair des aluminates peut ainsi bloquer l'hydratation des autres constituants du clinker.

En présence de gypse (Eq.I.5), les C_3A réagissent d'abord pour former un trisulfo-aluminate de calcium (ettringite de formule $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), qui cristallise sous forme d'aiguilles prismatiques à base hexagonale. Lorsque tout le gypse est consommé, le C_3A restant réagit avec l'ettringite précédemment formé pour donner des monosulfo-aluminates de calcium, puis des aluminates hydratés.

L'hydratation de C_3AF produit les mêmes hydrates que C_3A , avec une simple substitution de Al par Fe.





Le Tableau I-3 regroupe l'ensemble des composés majoritaires ou minoritaires formés au cours des réactions d'hydratation du ciment.

Tableau I-3 : Composés formés par les réactions d'hydratation du ciment, d'après [2].

Hydrates simples ou hydroxides	Composés hydratés binaires	Composés hydratés ternaires
Portlandite $Ca(OH)_2$	Silicates de calcium hydratés $C-S-H$ ou $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	Galhénite hydratée C_2ASH_8
Hydroxide d'aluminium $2Al(OH)_3$	Aluminates de calcium hydratés · C_4AH_{13} · C_2AH_8 · C_3AH_6	Sulfoaluminates et mono-sulfoaluminate de calcium hydratés
Acide silicique $SiOH_4$		Ettringite $3CaO, Al_2O_3, 3CaSO_4, 32H_2O$

Cinétique du processus d'hydratation :

GAIDIS et GARTNER [6], ainsi que SCRIVENER [7] distinguent 5 étapes successives dans la cinétique de réaction:

- *la période de pré-induction* immédiatement après le gâchage (dure quelques minutes),
- *la période dormante* (quelques heures),
- *la prise ou période d'accélération* (quelques heures à quelques jours),
- *la période de ralentissement* (en jours), et
- *la période de durcissement* qui continue tout au long de la vie de l'ouvrage.

HEWLETT [8] et TAYLOR [9] ont décrit les processus chimiques et physiques mis en jeu pour chacune des étapes de la réaction d'hydratation. Ces données sont synthétisées dans le Tableau I-4.

La Figure I-3 montre quant à elle, les variations de la vitesse d'hydratation (ou de l'exothermie du système) en fonction du temps, et permet d'identifier clairement les cinq étapes de réaction précédemment citées.

Tableau I-4 : Les principales étapes de l'hydratation du ciment, d'après [8-9].

Période	Processus chimique	Processus physique
<i>Pré-induction</i>	Dissolution rapide des constituants du ciment, formation d'une couche de C-S-H en surface des grains (~1 nm) et formation d'ettringite	Fort dégagement de chaleur (1 ^{er} pic thermique)
<i>Dormante</i>	Augmentation rapide du pH et de la teneur en Ca ²⁺ de l'eau de gâchage, induisant un ralentissement de la dissolution des constituants. Formation lente de C-S-H et d'ettringite et sursaturation en chaux de la phase aqueuse	Inertie thermique – Augmentation lente de la viscosité
<i>Prise ou accélération</i>	Accélération de la dissolution des constituants du ciment grâce à la diminution de la teneur en Ca ²⁺ par formation de Ca(OH) ₂ . Hydratation de C ₃ S pour donner du C-S-H et de la portlandite, croissance de C-S-H en périphérie des grains	Augmentation du flux thermique, solidification et diminution de la porosité
<i>Ralentissement</i>	Epuisement du gypse et formation de monosulfo-aluminate de calcium par la réaction des ions sulfates (provenant de l'ettringite) avec le reste des aluminates. Accélération de l'hydratation des C ₃ S et C ₂ S.	Deuxième pic thermique et diminution de la porosité
<i>Durcissement</i>	Ralentissement des réactions car les grains anhydres sont recouverts d'hydrates de plus en plus épais. La cinétique de diffusion des espèces réactives devient très lente.	Diminution du flux thermique et de la porosité

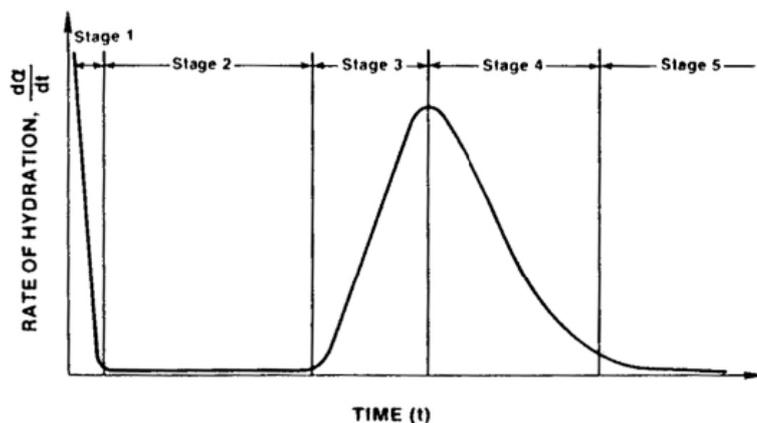


Figure I-3 : Evolution de la vitesse d'hydratation en fonction du temps, d'après [6-7]:
 ① préinduction, ② période dormante, ③ prise, ④ ralentissement, ⑤ durcissement.

BERNARD [9] et SOROKA [10] ont également étudié le processus de structuration du matériau cimentaire au cours de l'hydratation. La Figure I-4 montre les évolutions des teneurs en eau, en porosité et en hydrates au cours des différentes périodes du processus réactionnel, ainsi que les conséquences sur les propriétés mécaniques. Il apparaît que le module et la résistance mécanique de la pâte de ciment augmentent de façon importante pendant la phase de prise, en raison du remplissage progressif des espaces inter-grains par les hydrates formés. Cette tendance se poursuit ensuite tout au long de la période de durcissement, mais avec une cinétique beaucoup plus lente.

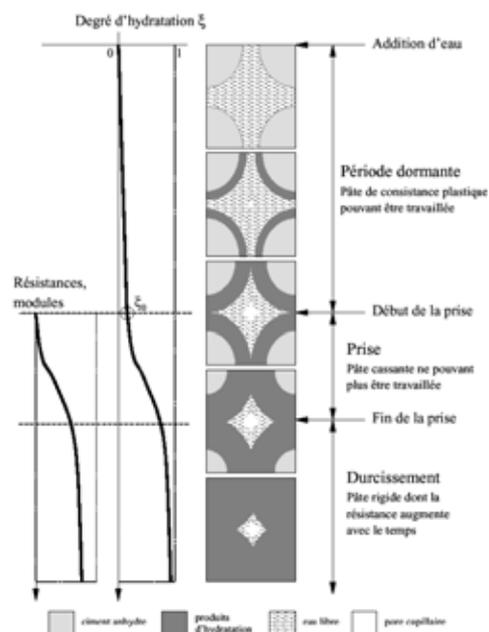


Figure I-4 : Structuration de la pâte de ciment, d'après BERNARD et SOROKA [9-10]

Les quantités d'hydrates C-S-H et portlandite formés au cours de l'hydratation dépendent essentiellement du rapport eau/ciment (ou E/C) utilisé lors du gâchage, et du temps de réaction. Le rapport E/C nécessaire pour obtenir une hydratation complète du ciment est de 0,38 [1,12]. Pour les rapports inférieurs, le volume de pâte disponible est insuffisant pour contenir les produits d'hydratation et il subsiste donc des grains de ciment anhydres. Pour les rapports E/C supérieurs à 0,38, l'ensemble des grains peut s'hydrater mais le volume disponible est tel qu'il subsiste toujours des pores capillaires dans la pâte de ciment durcie.

De manière générale, une pâte de ciment durcie ordinaire comporte :

- 50 à 70% d'hydrates C-S-H, jouant un rôle important sur les propriétés mécaniques du matériau,
- 25 à 27% de portlandite, ayant peu d'influence sur la résistance mécanique mais jouant un rôle important en ce qui concerne la durabilité du matériau.

1.1.3. Microstructure des pâtes de ciment durcies (PCD)

La connaissance de la structure des matériaux cimentaires est essentielle pour comprendre le comportement et les propriétés physiques ou mécaniques des pâtes de ciment durcies. Nous aborderons ici la structure des hydrates, la répartition de la porosité et les différents états de l'eau dans cette structure.

1.1.3.1. Morphologie des principaux hydrates

La phase solide d'une pâte de ciment durcie (PCD) est constituée de grains de ciment plus ou moins hydratés. La texture du matériau est extrêmement fine et divisée en raison de la nature colloïdale des composés C-S-H, mais comporte également des éléments plus grossiers tels que les cristaux de portlandite ou d'ettringite.

Les silicates de calcium hydratés C-S-H

La phase C-S-H (ou gel de C-S-H) est l'hydrate principal du ciment Portland, responsable de la structuration de la pâte de ciment durcie. Cette dénomination générale regroupe plusieurs variétés de silicates de composition $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_y$ où les valeurs de x et y dépendent de la teneur en calcium et en silicium dans la phase aqueuse [13]. La phase C-S-H est caractérisée par le rapport molaire entre la quantité de calcium et de silicium (rapport C/S), qui est généralement compris entre 1,5 et 1,9 dans les pâtes de ciment [9].

Les C-S-H présentent une grande surface spécifique (caractéristique des gels colloïdaux) et une porosité d'environ 28 %. La morphologie du gel serait peu influencée par le type de ciment utilisé ou par le rapport E/C [14-15].

La littérature s'accorde actuellement à décrire la structure des C-S-H selon une organisation multi-échelle (Figure I-5.) [16]:

- les hydrates seraient constitués d'agglomérats de taille micrométrique, résultant de l'assemblage de particules plus fines (100 à 200 Å de diamètre),
- ces particules seraient des cristallites lamellaires, eux-mêmes constitués d'un nombre limité de feuillets (moins de 10, et généralement 2 à 3),
- à l'échelle nanométrique, chaque feuillet serait constitué d'une double couche de calcium en coordinence pseudo-octaédrique, encadrée par deux chaînes de silicium en

coordinance tétraédrique. Cette structure serait assez proche de celle d'un silicate minéral naturel, la tobermorite [17].

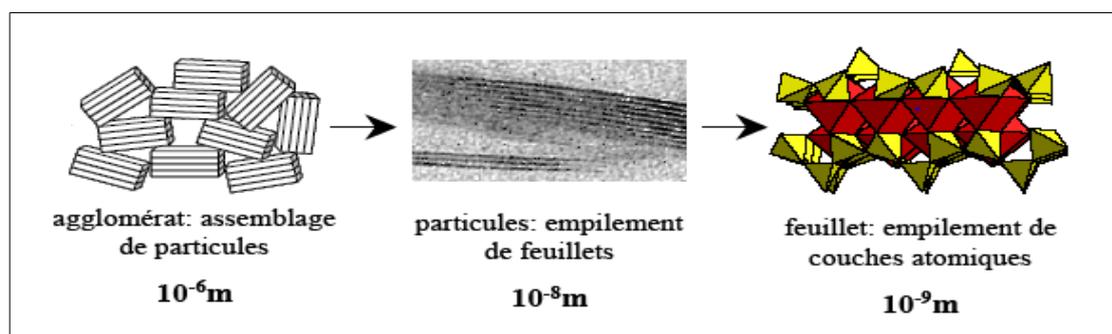


Figure I-5. Structure des C-S-H à différentes échelles d'observation, d'après MINET [16]

A l'échelle micrométrique, les agglomérats de particules de C-S-H peuvent présenter des morphologies variées. Ainsi, à partir d'observations microscopiques, DIAMOND [18] et TAYLOR [9] ont identifié les quatre types morphologiques suivants :

- **Type I**, majoritaire aux premiers âges de l'hydratation, constitué de fibres de moins de $2\ \mu\text{m}$,
- **Type II**, nids d'abeilles, forme alvéolaire
- **Type III**, majoritaire aux temps longs, avec une structure plus massive formée par agrégation de grains de $300\ \text{nm}$,
- **Type IV**, structure dense et amorphe qui n'est observée que pour les pâtes vieilles.

Les C-S-H de Types I et II cristallisent au début de la prise, dans l'espace disponible entre les grains anhydres. Les types III et IV sont les hydrates tardifs (ou hydrates internes) qui peuvent occuper la place des grains anhydres initiaux. Les différentes formes du gel C-S-H sont présentés sur la Figure I-6 [19].

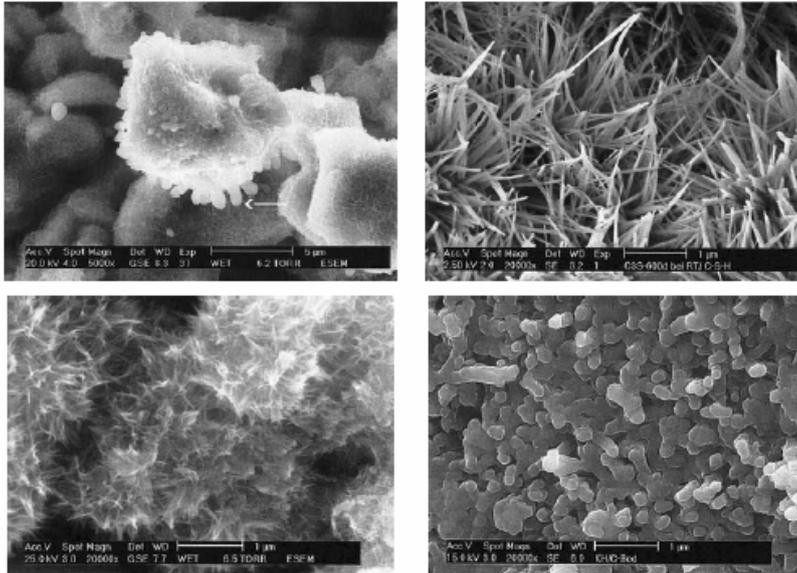


Figure I-6: Diversité des formes du gel C-S-H., source : STARK et al [19].

La portlandite

La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est la seule phase solide présente sous forme relativement pure dans la pâte de ciment durcie, et ne comporte en général que de petites quantités d'ions étrangers. Elle cristallise sous forme de plaquettes hexagonales qui peuvent être massives (Figure I-7.a), et se retrouve dans l'espace situé entre les grains de ciment partiellement hydratés. En raison de la grande taille de ses cristaux, la portlandite présente une faible surface spécifique.

La portlandite peut également se développer sous une forme amorphe lorsque l'espace entre grains de ciment est trop réduit pour permettre la cristallisation.

L'ettringite

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale (Figure I-7.b) rayonnant autour des grains de ciment anhydre. La forme et la taille de l'ettringite dépendent directement de la nature des ions de la phase interstitielle, de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de la température.

Dans certains cas, la formation d'ettringite peut s'accompagner de gonflement. Plusieurs explications peuvent être à l'origine de ce phénomène: expansion par croissance cristalline, gonflement lié à l'absorption d'eau par les particules d'ettringite [20], gonflement lié à la

pression de cristallisation de l'ettringite, expansion par pression osmotique sur une membrane semi-perméable entre la phase interstitielle et la surface des grains anhydres, gonflement par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté [21].

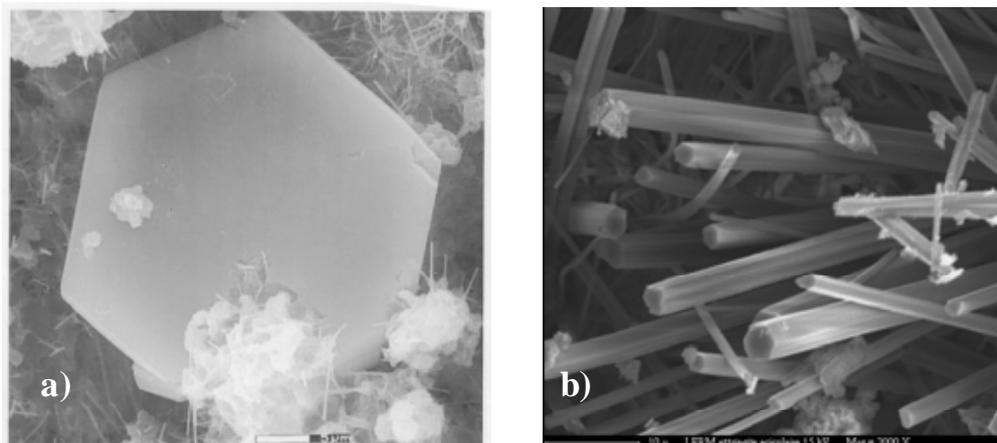


Figure I-7 : Observation en microscopie électronique à balayage (a) d'une plaquette hexagonale de portlandite [22] et (b) d'ettringite aciculaire (sous forme d'aiguilles) [23]

1.1.3.2. Modèles microstructuraux

La structure exacte des hydrates C-S-H étant encore mal connue, divers modèles ont été développés dans la littérature pour tenter d'expliquer les propriétés des matériaux cimentaires. Les modèles les plus importants ont été décrits par WITMANN [24].

Dans un premier modèle, POWERS et BROWNYARD [25] décrivent le gel de ciment comme une substance rigide constituée d'un assemblage de particules de taille colloïdale, elles-mêmes constituées de deux à trois feuillets élémentaires (Figure I-8). La cohésion entre particules est assurée par l'eau adsorbée et par des liaisons ioniques. Les auteurs définissent alors deux catégories de porosités dans ce matériau : *les pores de gel* (de diamètre moyen $1,5 \cdot 10^{-9}$ m) et les *pores capillaires* (diamètres compris entre 10^{-9} et 10^{-6} m), ces derniers étant les vestiges des espaces occupés par l'eau de gâchage. La principale critique du modèle est l'impossibilité d'expliquer la réversibilité du séchage ou du fluage et l'influence de la teneur en eau sur la résistance ou le module élastique de la pâte de ciment. En effet, l'eau adsorbée dans les espaces interfoliaires est supposée liée fortement aux feuillets du gel et ne peut être éliminée qu'à une humidité relative très faible. Cette perte d'eau est alors irréversible.

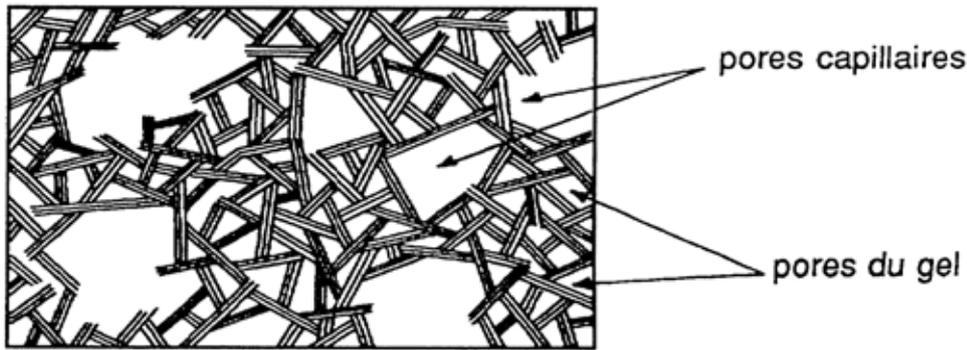


Figure I-8: Représentation schématique de la structure du gel de ciment, d’après POWERS [25].

FELDMAN et SEREDA [26] ont ensuite remis en cause le modèle de POWERS et BROWNYARD en ce qui concerne les pores de gel. Dans leur modèle, ces auteurs considèrent les particules de gel comme des feuillets « froissés » constitués de 2 à 4 couches moléculaires (Figure I-9). L’espace entre les feuillets est alors variable et dépend des pressions exercées sur le système. De manière générale, les feuillets sont capables d’avoir des mouvements relatifs les uns par rapport aux autres, et la pénétration ou le départ d’eau des espaces interfoliaires sont alors possibles.

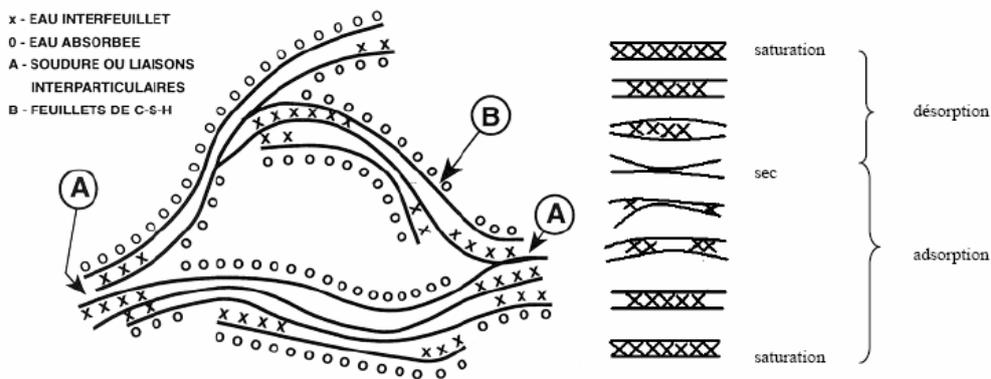


Figure I-9: Représentation schématique de la microstructure du gel de C-S-H selon le modèle de FELDMAN et SEREDA [26].

Dans une tentative d’unifier les différents modèles, DIAMON et al [27] ont suggéré un nouveau modèle de la microstructure de la pâte de ciment durcie. Dans ce modèle, on distingue d’une part les pores entre les particules de gel, et d’autre part les pores inter- et

intra-cristallites à l'intérieur même des particules de gel (Figure I-10). A la surface des pores inter-cristallites se trouve l'eau adsorbée physiquement en mono-couche moléculaire (analogie avec le modèle de POWERS), tandis qu'à l'intérieur de ces pores se trouve l'eau qui peut être éliminée par séchage.

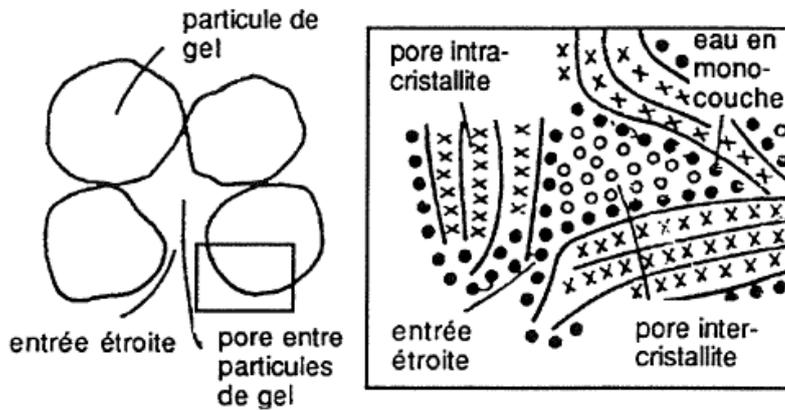


Figure I-10: Modèle simplifié de la structure du gel de ciment selon DAIMON et al. [27].

1.1.3.3. Description du milieu poreux

Les caractéristiques du réseau poreux jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires, ainsi que sur la pénétration d'agents extérieurs et sur le transport de matière (liquide, gaz) en leur sein.

Caractéristiques générales des milieux poreux

Les milieux poreux, à l'état naturel, sont constitués de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Les propriétés physiques du milieu dépendent fortement des fractions volumiques de ces phases et de leur arrangement spatial.

Dans le cas des milieux consolidés tels que les pâtes de ciment, bétons, ou roches, la porosité constitue une caractéristique intrinsèque du matériau (pour un état d'endommagement donné).

La porosité totale est définie par le rapport entre le volume total des pores (V_{vide}) et le volume total ou volume apparent du matériau (V_{total}), selon l'expression :

$$Porosité\ totale : \quad w = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \quad Eq.I.6.$$

L'ensemble des pores est constitué de :

- pores interconnectés qui forment un espace continu dans le milieu poreux et participent au transport de fluide,
- pores aveugles ou bras morts, qui sont connectés uniquement par une voie. Ils sont accessibles aux fluides extérieurs mais ne participent pas au transport,
- pores isolés qui ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

La porosité ouverte rassemble les deux premières catégories de pores. Dans le cas des matériaux cimentaires, la proportion volumique de pores isolés est en général négligeable, l'ensemble de la porosité est considérée comme ouverte [28].

Par ailleurs, **les teneurs en eau (θ) et le degré de saturation (S_r)** du milieu sont définis par les relations suivantes :

$$\text{Teneur en eau volumique : } \theta = \frac{V_{eau}}{V_{total}} \quad \text{Eq.I.7.}$$

$$\text{Degré de saturation : } S_r [\%] = \frac{V_{eau}}{V_{vide}} \times 100 \quad \text{Eq.I.8.}$$

La surface spécifique d'un matériau poreux comprend la surface externe ainsi que la surface interne développée par le solide. Elle tient compte des irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse. C'est donc un indicateur de la finesse de division de la texture du matériau. Il s'agit d'un paramètre important pour les matériaux poreux, dans la mesure où elle conditionne les phénomènes d'adsorption (d'eau en particulier). La surface spécifique d'une PCD totalement hydratée est généralement très élevée (jusqu'à $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et 80% de cette surface provient du gel C-S-H [15]. Sa valeur peut être déterminée par technique d'absorption gazeuse, en utilisant la méthode BET (du nom des auteurs Brunauer, Emmet et Teller 1938). Cette méthode consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé (en général l'azote) nécessaire pour former un film mono-moléculaire à la surface du solide.

Répartition poreuse

Les pâtes de ciment présentent une structure poreuse complexe, répartie sur plusieurs échelles de grandeur entre le millimètre et le nanomètre [29-30] (Figure I-11).

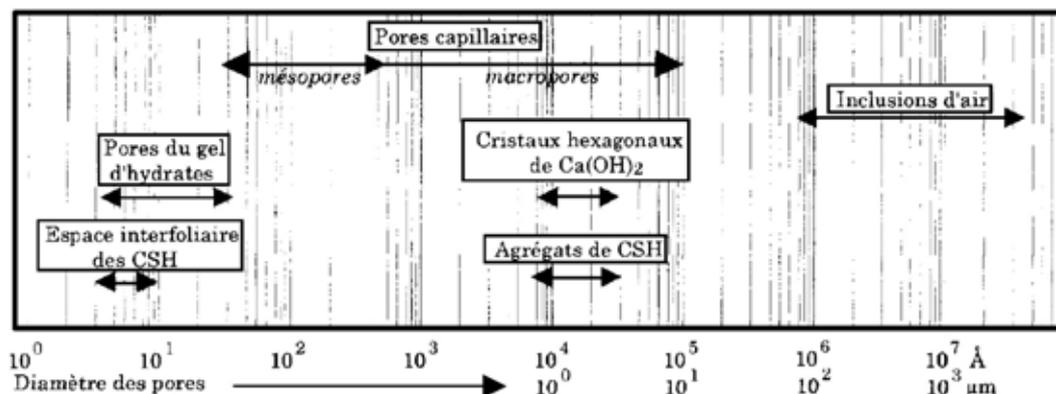


Figure I-11 : Répartition dimensionnelle des pores dans les pâtes de ciment. Source GUENOT-DELAHAIE [29], d'après van BREUGEL [30]

Les grands pores ont un diamètre supérieur à $5\ \mu\text{m}$ et sont généralement de forme sphérique, contrairement aux pores capillaires plus petits. Ils sont constitués de pores d'air accidentels liés à la non élimination de l'air lors du compactage (diamètre pouvant atteindre plusieurs millimètres), et de pores d'air entraîné ou occlus (de diamètres généralement compris entre 50 et $200\ \mu\text{m}$). Ces grands pores affectent de façon importante la résistance et la perméabilité de la pâte de ciment durcie. Ils peuvent être observés par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les pores capillaires représentent l'espace non occupé par les composés solides de la pâte de ciment durcie, c'est-à-dire par les grains de ciment résiduels et par les produits d'hydratation. Le volume et la taille de ces capillaires sont déterminés par la distance initiale entre les grains de ciment anhydre dans la pâte fraîche (c'est-à-dire par le rapport E/C) et par le degré d'hydratation. Les pores capillaires sont subdivisés en trois classes de taille, selon leur influence sur les propriétés de la pâte durcie (Tableau I-5). Les *macropores* sont essentiellement présents dans les pâtes jeunes ou les pâtes ayant un rapport E/C élevé, tandis que les *méso- et micro-pores* (liés aux porosités inter- et intra-cristallites des hydrates) sont prédominants dans les pâtes bien hydratées ou ayant un faible rapport E/C.

Tableau I-5 : Caractéristiques des pores et influences sur les propriétés de la PCD, d'après [31]

Classification	diamètre	Méthodes d'analyse	Origine	Influence sur les propriétés de la PCD
Grands pores	> 5 µm	Microscopie optique ou électronique	air entraîné air occlus excès eau de gâchage	limitent la résistance & la durabilité
Pores capillaires				
- macropores	> 50 nm	Porosimétrie mercure	restes des espaces intergrains initiaux	contrôlent perméabilité & durabilité
- mésopores	2,6 – 50 nm	Porosimétrie mercure Adsorption/désorption de gaz	restes des espaces intergrains initiaux + pores associés aux agrégats de C-S-H.	effets capillaires : création de contraintes lors du séchage
- micropores	< 2,6 nm	Adsorption/désorption de gaz Thermoporométrie	porosité des feuillets de C-S-H	effets de disjonction possibles au séchage et à l'humidification

Plusieurs techniques permettent de caractériser la porosité capillaire :

- **la porosimétrie au mercure** est particulièrement adaptée à l'étude des macro- et mésopores, car elle permet de détecter des cavités de diamètres compris entre 4 nm et 300 µm. La Figure I-12 montre par exemple les distributions de tailles de pores obtenues par cette technique pour des pâtes réalisées avec différents rapports E/C, d'après VERBECK et al [32]. Deux pics de distribution sont visibles pour chaque type de pâte, traduisant bien l'existence de plusieurs modes poreux capillaires.
- **l'adsorption gazeuse et la thermoporométrie** sont plus adaptées à la caractérisation des pores les plus fins, de diamètres compris entre 2 et 50 nm.

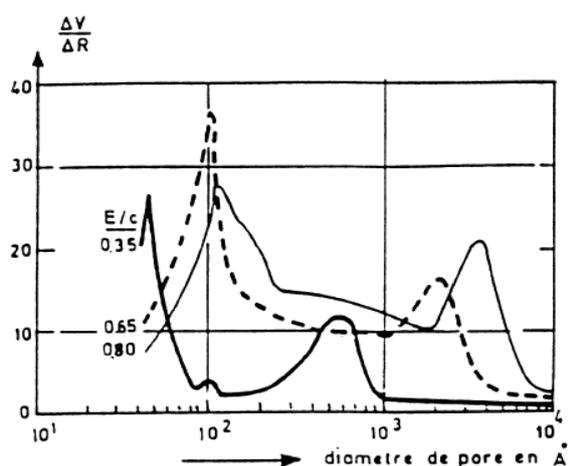


Figure I-12 : Courbes de distribution des tailles de pores pour des PCD ayant des rapports E/C de 0,35, 0,65 et 0,8 (obtenues par porosimétrie au mercure), d'après VERBECK et al [32]

1.1.3.4. L'eau dans la matrice cimentaire

Les pores présents dans la matrice solide de la pâte de ciment sont tous plus ou moins remplis d'eau. Cet état hydrique dépend du degré d'hydratation du matériau, de l'humidité relative du milieu poreux et de la taille des pores considérés.

L'eau présente dans la PCD est un constituant à part entière de la microstructure. Elle peut être classifiée en différentes catégories selon son degré d'interaction avec la phase cimentaire [3,15]. On distingue ainsi à énergie de liaison croissante:

- ***l'eau libre***: elle n'est pas soumise aux forces d'attraction des surfaces solides. Elle se trouve principalement dans les pores capillaires de dimension supérieure à 10 μm ,
- ***l'eau capillaire*** est constituée de la phase condensée remplissant le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques. Elle obéit aux lois de la capillarité.
- ***l'eau adsorbée en couches moléculaires*** sur la surface solide des pores, sous l'action des forces intermoléculaires de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Cette eau adsorbée est donc soumise à des champs de force superficiels émanant du solide. L'eau adsorbée comprend l'eau liée par liaison hydrogène aux hydroxyles des hydrates (énergie de liaison de 20 à 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'eau de solvation des cations situés à la surface du solide

- *l'eau chimiquement liée* correspond à l'eau consommée au cours de la réaction d'hydratation du ciment, et se retrouve dans la structure des hydrates formés. On distingue l'eau hydroxylique (hydroxyles OH liés chimiquement à des atomes Si ou Ca) et l'eau moléculaire (de cristallisation par exemple).

Les conditions d'équilibre de l'eau dans la structure des matériaux cimentaires régissent les mécanismes de retrait. Localement, la connaissance du comportement de l'eau dans le réseau poreux permet de prédire le séchage et le mouillage du matériau.

BAZANT et NAJJAR [33] ont ainsi proposé de modéliser le réseau poreux par un système de cônes (Figure I-13). En augmentant l'humidité relative de 0% à 100%, le remplissage du système implique deux phénomènes: *l'adsorption de surface* et *la condensation capillaire*:

- dans le cas A, des molécules d'eau introduites dans le système vont s'accrocher aux parois et diminuer le niveau d'énergie de la surface du solide. *C'est l'adsorption libre*.
- sur une surface plane, l'eau est adsorbée jusqu'à une épaisseur de 5 molécules d'eau (1,5 nm). Dans les zones où la distance entre deux particules de C-S-H est inférieure à deux fois cette épaisseur (zone 1 du cas B), l'adsorption ne peut se produire librement. Dans ces régions, que POWERS [34] appelle *zones d'adsorption gênée ou empêchée*, l'eau est sous une certaine pression, dite d'écartement ou de disjonction, qui s'oppose aux forces d'attraction entre les particules maintenant la structure du squelette. Cette eau est ainsi un élément structurel capable de transmettre localement les contraintes.
- la *condensation capillaire* (cas C) apparaît lorsque l'humidité relative permet la création d'un ménisque dans le pore (loi de Kelvin-Laplace). En fait, cette condensation capillaire devrait apparaître pour une humidité relative très faible, mais deux restrictions existent. La première limite est celle de la germination de gouttelettes d'eau dans la vapeur afin de créer une interface liquide/vapeur. La seconde repose sur la stabilité de l'interface liquide/vapeur qui n'est assurée que si la résistance du film d'eau n'est pas dépassée (forces de Van der Waals). Ces conditions font que la condensation capillaire ne peut apparaître que pour une humidité relative importante de l'ordre de 40 à 45%.

L'équilibre thermodynamique d'un tel système nécessite l'équilibre de chacune des phases: équilibre entre l'eau capillaire et l'eau adsorbée librement, équilibre entre l'eau adsorbée librement et l'eau des zones d'adsorption gênée, équilibre entre l'eau des zones d'adsorption gênée et les liens inter-feuillets.

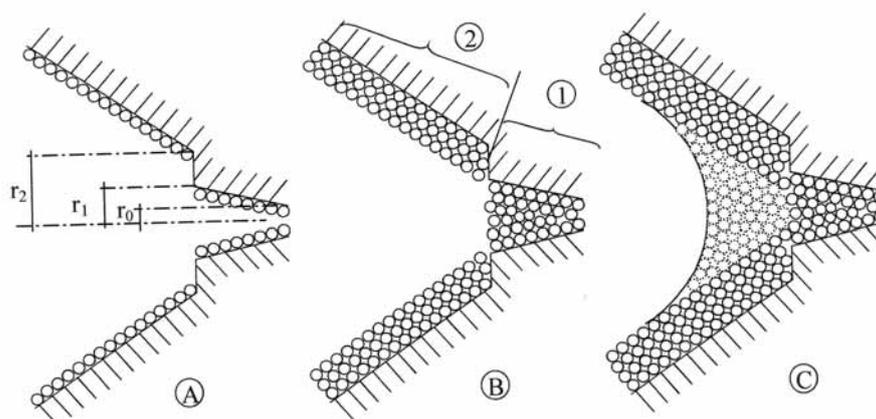


Figure I-13 : Mécanisme de remplissage de la porosité, d'après BAZANT et al [33]
 A. adsorption de surface, B. adsorption gênée dans la zone 1, C. condensation capillaire

1.1.4. Propriétés physiques et mécaniques des matrices cimentaires

Les paragraphes précédents ont permis de décrire la microstructure des pâtes de ciment, en mettant en évidence la complexité du réseau poreux et l'existence de plusieurs formes d'eau en son sein. Cette microstructure a évidemment une répercussion directe sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

1.1.4.1. Propriétés de transfert

L'eau coexiste dans la pâte de ciment sous sa phase liquide et gazeuse. L'état hydrique et les transferts de fluides dans le matériau sont fortement corrélés au gradient d'humidité relative lié à la phase vapeur, mais l'eau liquide est également concernée car l'équilibre thermodynamique entre les phases vapeurs et liquides doit être maintenu. Les transferts font intervenir des mécanismes complexes, qui se produisent de façon plus ou moins couplée [35-36], comme la *perméation*, la *diffusion*, l'*adsorption-désorption*, le phénomène de *condensation-évaporation* (Figure I-14).

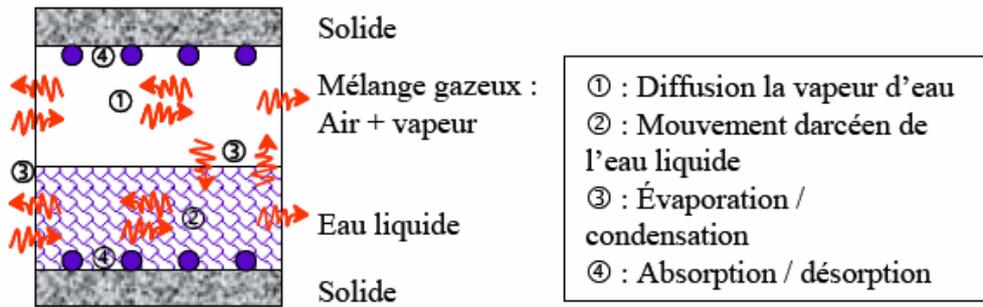


Figure I-14 : Représentation schématique des mécanismes de transport de l'eau dans une pâte de ciment, source BENBOUDJEMA [37]

Nous allons expliciter ici les phénomènes de perméation et de diffusion qui restent valables de manière générale pour le transport de matière (en dehors de l'eau) dans les milieux poreux.

La perméation (ou convection de matière), est relative à l'écoulement d'un fluide et à l'entraînement des espèces mélangées dans ce fluide. Un gradient de pression est généralement à l'origine du mouvement convectif. La convection de matière a un caractère dirigé car les chaînes de molécules s'entraînent les unes-les autres par attraction réciproque suivant le sens imposé de l'écoulement. Le flux convectif est déterminé par la vitesse du fluide vecteur donné par la loi de Darcy (Eq. I.9).

$$\vec{v} = \frac{K_f}{\eta_f} \cdot \text{grad}P_f \quad \text{Eq.I.9.}$$

avec \vec{v} , la vitesse moyenne massique de perméation dans un référentiel fixe (m.s^{-1})

K_f , la **perméabilité** de la matrice au fluide considéré (m^2).

η_f , la viscosité dynamique au fluide (Pa.s)

P_f , la pression du fluide (Pa)

La vitesse de perméation est définie par la relation :

$$|\vec{v}| = \frac{m_f}{\rho_f \cdot S} \quad \text{Eq.I.10.}$$

avec m_f , le débit massique du fluide (Kg.s^{-1}),

ρ_f , la masse volumique du fluide (Kg.m^{-3}),

S , l'aire de la section perpendiculaire à la direction de l'écoulement (m^2).

La loi de Darcy a été formulée pour décrire l'écoulement de liquide à travers un milieu poreux saturé et n'est donc pas directement applicable pour les matrices cimentaires. Pour exprimer le flux de liquide en fonction de la saturation du milieu, on fait apparaître une perméabilité équivalente :

$$K_f = K_{int} \times K_{rf}(S_f) \quad \text{Eq.I.11.}$$

avec K_{int} , la perméabilité intrinsèque du matériau dans le milieu saturé,
 K_{rf} , la perméabilité relative (comprise entre 0 et 1), qui est fonction du degré de saturation du fluide S_f .

Dans son étude, YE [38] a montré que la perméabilité à l'eau des pâtes de ciment augmente considérablement avec le volume total de porosité des matériaux (Figure I-15). Cependant ce n'est pas le seul paramètre déterminant, car on voit que pour un taux de porosité donnée, la perméabilité varie également en fonction du rapport E/C de la pâte durcie. L'auteur conclut que le degré de connectivité et la tortuosité des pores influent également sur la perméabilité.

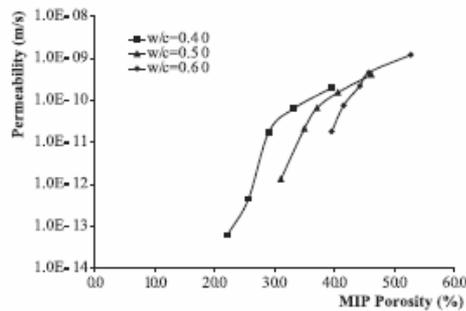


Figure I-15 : Relation entre la perméabilité à l'eau et la porosité totale (mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure) pour des pâtes de ciments ayant divers rapports E/C et âgées de 1 à 28 jours, d'après YE [38].

La diffusion est le mécanisme de déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration.

$$\vec{\varphi}_{diff} = -\rho \cdot D \cdot \vec{grad} \omega_i \quad \text{Eq.I.12.}$$

avec $\vec{\varphi}_{diff}$, le flux diffusif massique de l'espèce i (quantité transférée par unité de temps et par unité de surface perpendiculairement à la direction de transfert ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$),

ω_i , la fraction massique de l'espèce considérée,

ρ , la masse volumique de mélange (Kg.m^{-3}),

D , le coefficient de diffusion du fluide dans la matrice ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Comme la loi de Darcy, la loi de Fick a été définie à l'origine pour exprimer la diffusion dans les milieux saturés. Pour conserver cette écriture dans le cas des milieux poreux insaturés, on introduit la notion de diffusivité équivalente d'une espèce i dans un milieu polyphasique et hétérogène. Ce coefficient est fonction de la microstructure et de la composition du milieu.

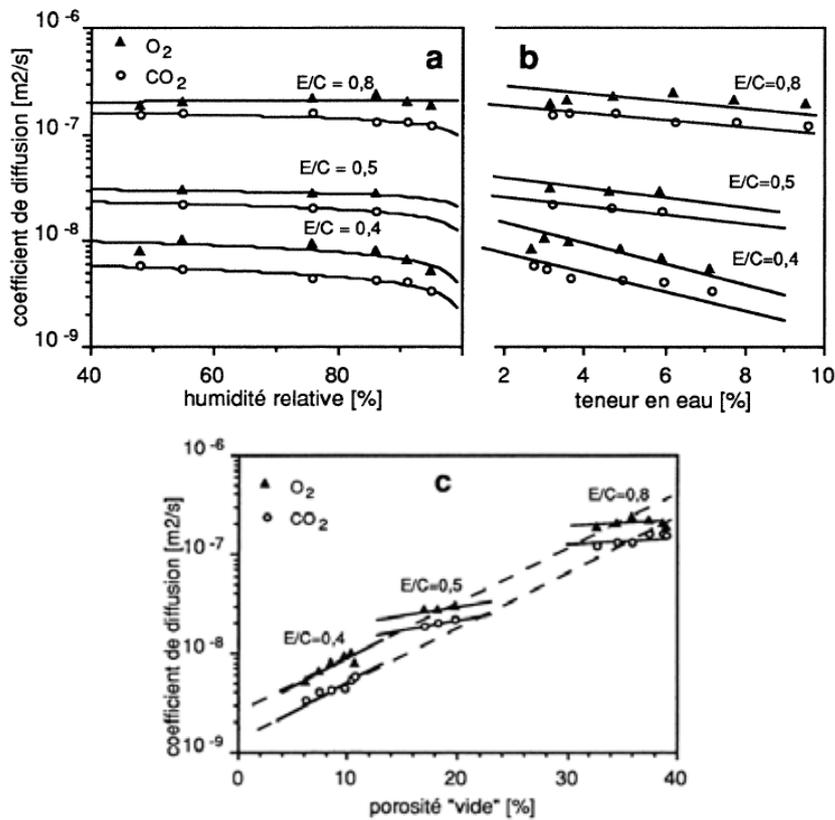


Figure I-16 : Evolutions des coefficients de diffusion de O_2 et CO_2 dans des pâtes de ciment de rapports E/C variables, en fonction (a) de l'humidité relative (b) de la teneur en eau et (c) de la porosité non remplie par l'eau. Source HOUST [31].

Le coefficient de diffusion d'une espèce dans une matrice cimentaire varie en fonction du rapport E/C du matériau et donc de sa porosité. Ainsi les Figures I-16.a à I-16.c obtenues par HOUST [31] montrent que les coefficients de diffusion de l'oxygène ou du CO₂ augmentent d'un facteur de 20 à 25 lorsque le rapport E/C d'une pâte de ciment passe de 0,4 à 0,8. En revanche, pour un rapport E/C donné, on voit qu'une augmentation de l'humidité relative conduit à une diminution du coefficient de diffusion, suggérant que c'est le volume de porosité « vide » qui est déterminant et non la porosité totale (une partie étant saturée en eau). En effet, les coefficients de diffusion dans l'air sont généralement 10⁴ fois plus élevés que ceux observés dans l'eau.

1.1.4.2. Comportement mécanique des pâtes de ciment

Nous avons vu précédemment que la pâte de ciment durcie est un assemblage de particules microscopiques et constitue de ce fait un solide hétérogène. Selon VAN DAMME [39], la résistance mécanique de l'ensemble résulte de la nature des liaisons entre particules. Les différents types de liaisons à l'origine de la cohésion sont les suivants :

- les enchevêtrements de cristaux: la résistance résulte de cet enchevêtrement et de frottements entre cristaux (faible résistance à la traction),
- les ponts de matières solides : les particules sont soudées par la même matière ou par une matière différente,
- les ponts liquides : des ménisques ou films liquides assurent la liaison,
- les forces superficielles: il s'agit essentiellement des forces de Van der Waals (qui ne peuvent à elles seules être responsables de la cohésion des hydrates) ou des liaisons par pont hydrogène [39]. Ces forces sont très inférieures aux forces de liaison chimique. L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison est de 10⁻¹⁹ Joules pour la liaison chimique de valence, 10⁻²⁰ Joules pour la liaison par pont hydrogène, 10⁻²¹ Joules pour la liaison par forces de Van der Waals.

Les paramètres susceptibles de modifier la force de cohésion entre les feuillets d'hydrates sont essentiellement la nature et la teneur du liquide confiné présent dans les espaces interfeuillets, la nature des cations interfoliaires, et surtout la densité de charge des feuillets [39].

De manière générale, GRANJU et MASO [40-42] ont montré que les propriétés mécaniques d'une pâte de ciment dépendent largement de la quantité de ciment utilisée lors du gâchage (c'est-à-dire de la structure poreuse résultante), ainsi que du temps d'hydratation. Les Figures I-17.a et I-17.b montrent ainsi l'augmentation de la résistance à la compression (R_c) et du module d'élasticité (E) en fonction d'un paramètre Γ , qui représente le rapport entre la quantité de ciment et la quantité (ciment + eau). Pour une valeur de Γ donnée, les propriétés mécaniques augmentent avec le temps d'hydratation.

Il est important de noter que *les résistances en traction et en cisaillement des matériaux cimentaires sont généralement nettement inférieures à la résistance en compression* (facteur supérieur à 10).

Enfin, FELDMAN et BEAUDOIN [43] ont montré que le module d'élasticité des pâtes de ciment augmente sensiblement avec le degré d'humidité relative (Figure I-18).

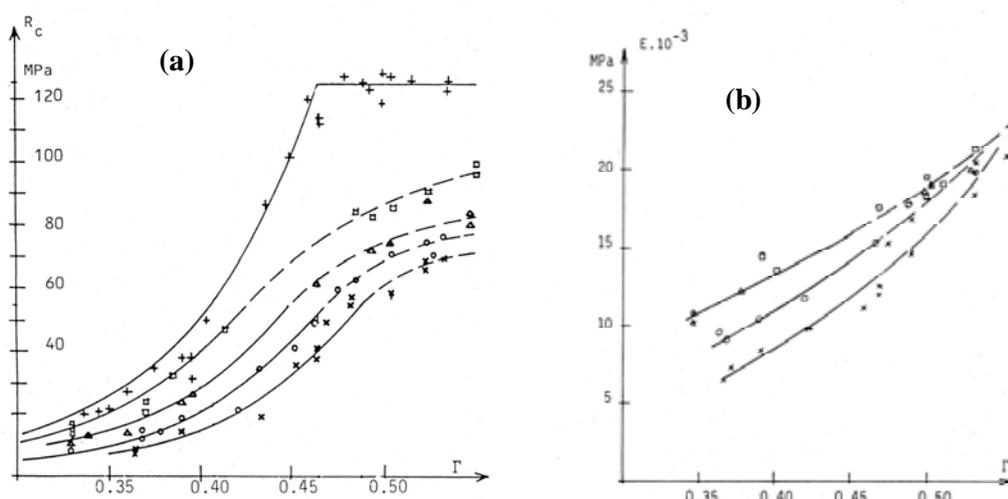


Figure I-17: Evolution (a) de la résistance en compression et (b) du module d'élasticité de pâtes de ciments en fonction du coefficient Γ défini dans le texte, d'après GRANJU et MASO [40-42]. Temps de durcissement : \times 7 jours, \circ 14 jours, Δ 28 jours, \square 56 jours, $+$ infini (> 4 ans)

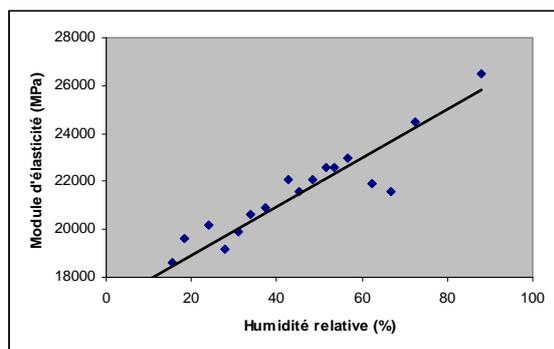


Figure I-18: Evolution du module d'élasticité en fonction de l'humidité relative pour une pâte de ciment durcie avec un rapport E/C de 0,5, d'après BEAUDOIN et FELDMAN [43].

1.1.4.3. Comportement mécanique différé – Fluage

La relation entre la contrainte et la déformation du béton est une fonction du temps. Le fluage peut être défini comme une augmentation de la déformation lors de l'application d'une charge constante et maintenue. La déformation ainsi obtenue peut atteindre *deux à trois fois la déformation élastique sous la même charge*.

La déformation de fluage est conventionnellement décomposée en deux composantes :

- **le fluage propre**, qui intervient en l'absence d'échange hydrique ou thermique entre l'éprouvette et le milieu extérieur,
- **le fluage de dessiccation**, qui est le supplément de fluage mesuré en condition de séchage.

L'analyse de la cinétique de la déformation de fluage propre des pâtes de ciments et des bétons met en évidence deux régimes cinétiques distincts [44-45].

- à court terme, la cinétique de la déformation de fluage propre est rapide pendant quelques jours après le chargement,
- à long terme, la déformation de fluage propre est caractérisée par une cinétique très lente.

Les mécanismes mis en jeu seraient différents dans les deux cas :

- **le fluage à court terme** de la matrice cimentaire serait lié à des migrations d'eau dans la structure poreuse sous l'effet des contraintes extérieures [45-46]. A l'échelle microscopique, les contraintes seraient transmises aux particules de C-S-H, ce qui

induirait localement un déséquilibre thermodynamique dans les zones d'adsorption gênée [47]. Afin de restituer l'équilibre, l'eau devrait alors migrer par diffusion depuis les couches d'eau adsorbée vers les espaces capillaires, entraînant la déformation du squelette solide (Figure I-19.a). La cinétique de ce phénomène est fortement influencée par le rapport E/C et par la composition du ciment.

- **le fluage à long terme** est attribué par certains auteurs [45, 48] à un mécanisme de relaxation de micro-précontraintes dans les zones d'adsorption empêchée (les micro-précontraintes sont générées par la pression de disjonction, et par les variations volumiques localisées induites par l'hydratation ou le séchage). La relaxation des micro-précontraintes se situerait à l'échelle des nanopores de la pâte de ciment. Certaines liaisons entre les surfaces solides, localement sur-tendues et instables, se rompraient [46] et se reformeraient ensuite dans des zones adjacentes de moindres surtensions du fait du glissement des feuillettes de C-S-H (Figure I-19.b). Les forces de liaison se relaxeraient dans le temps, et d'autres sites deviendraient alors le siège de ruptures potentielles. Ce processus en chaîne épuiserait successivement les sites de fluage activés par le chargement mécanique, conduisant au vieillissement observé pour le fluage à long terme.

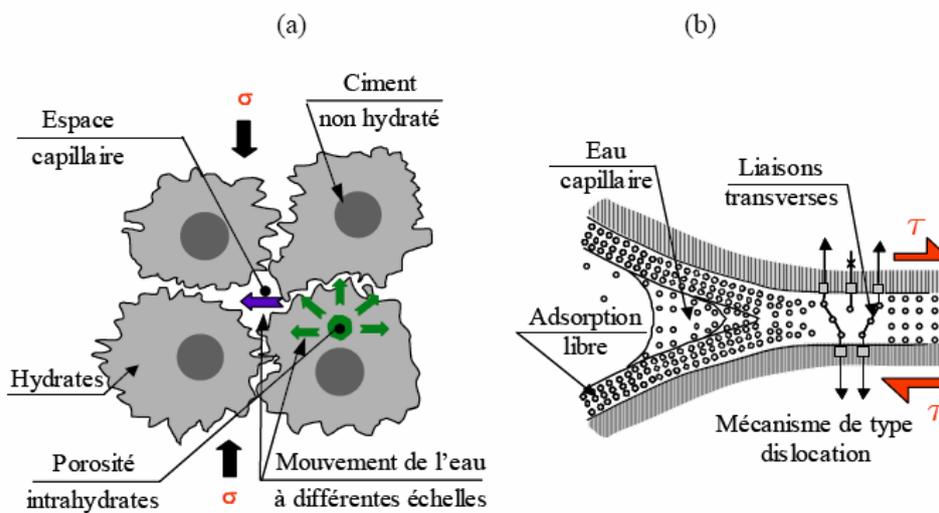


Figure I-19: Mécanismes du fluage propre à court terme (a) et à long terme (b), selon ULM et al. [45].

1.1.5. Vieillessement et comportement à long terme des PCD

Les matériaux cimentaires n'échappent pas à la loi universelle de l'évolution: ils subissent l'influence chimique du milieu extérieur et les contraintes mécaniques auxquelles on les soumet.

En l'absence de chargement mécanique, on peut classer les mécanismes d'évolution des matériaux cimentaires selon deux catégories :

- *les problèmes de fissuration liés aux sollicitations thermodynamiques (phénomène de retrait de la PCD)* ou à des circonstances accidentelles (mauvaise mise en œuvre...)
- *les évolutions microstructurales d'origine physico-chimique*, qui peuvent être liées à l'action normale de l'atmosphère ou résulter de dégradations provoquées par un milieu extérieur agressif.

1.1.5.1. Phénomènes de retrait et fissuration

La matrice cimentaire subit des variations dimensionnelles même en l'absence de chargement. Ces variations sont principalement liées à la structuration progressive du matériau (par hydratation du ciment) et au phénomène de dessiccation (évaporation de l'eau libre), ce qui se traduit soit par du gonflement, soit par du retrait. L'effet du retrait est en général beaucoup plus important: en effet, les retraits qui interviennent en cours de prise et de durcissement (premiers jours) peuvent générer la fissuration précoce du matériau, et le retrait de dessiccation couplé au fluage peut également conduire à la fissuration des structures en béton.

Les mécanismes de retrait peuvent être classés dans deux catégories [49]:

- les *mécanismes endogènes* générés par le matériau lui-même en l'absence d'échange avec le milieu extérieur (conditions adiabatiques)
- les *mécanismes exogènes* induits par des gradients hydriques ou thermiques entre le matériau et le milieu environnant.

Les composantes du retrait sont cumulatives mais présentent des cinétiques très différentes. Le retrait total peut conduire à la fissuration de la matrice cimentaire et nuire à la durabilité du matériau [2]. Les paragraphes suivants décrivent ces différents mécanismes de retrait.

Retrait endogène

Depuis les années 1900, on sait que la réaction d'hydratation d'une pâte de ciment s'accompagne d'une diminution de volume. Ceci vient du fait que le volume des hydrates formés est inférieur au volume des composants initiaux que sont l'eau et le ciment [50-51]. Ce phénomène est connu sous le nom de « *contraction le Chatelier* ».

Au départ, cette contraction est libre de se produire. Mais rapidement, le durcissement du squelette d'hydrates s'oppose à la diminution de volume qui résulte de l'hydratation. Cela crée une dépression dans l'eau interstitielle des pores capillaires qui provoque un changement de phase liquide-vapeur et conduit ainsi à une *auto-dessiccation* de la matrice cimentaire [52]. Avec l'avancement de l'hydratation, il y a alors apparition d'un réseau gazeux connecté dans les pores. La concomitance de ce réseau gazeux avec la phase liquide amène la création d'interface liquide/gaz et donc l'apparition de tensions capillaires. Celles-ci doivent être équilibrées par une contraction de la matrice cimentaire qui se traduit à l'échelle macroscopique par un retrait, qui constitue *le retrait endogène* (Figure I-20).

L'amplitude de ce retrait dépend essentiellement du rapport E/C du mélange et de la nature du ciment [15]. La diminution de volume est comprise entre 8 et 10% de la somme des volumes des constituants de ciment anhydre et d'eau [53]. Pour la pâte de ciment, il est compris entre 8 et 12% [54], ce qui conduit à un retrait linéique potentiel de l'ordre de 3 à 4%.

Les effets mécaniques du retrait endogène se font essentiellement ressentir aux premiers âges de la matrice cimentaire, avec un risque important de fissuration précoce de la structure. La cinétique devient négligeable aux temps plus longs.

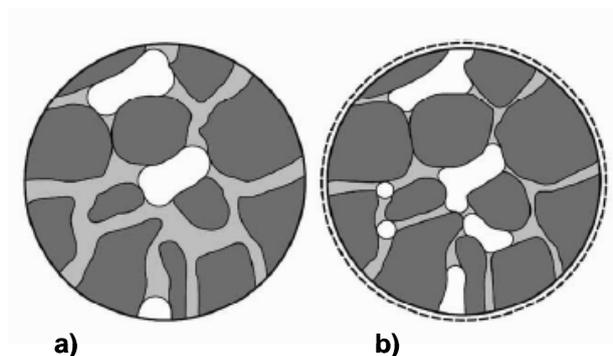


Figure I-20: Evolution de la matrice cimentaire liée au retrait endogène, d'après JENSEN et al [55]. Les schémas (a) et (b) correspondent respectivement à des degrés d'hydratation faible et élevé. (en gris foncé: la phase solide, en gris clair: la phase liquide, en blanc: la phase gazeuse).

Les retraits exogènes

Ce type de retrait dépend essentiellement du climat environnant, tel que la température et de l'humidité relative mais aussi de l'épaisseur de l'ouvrage. On distingue notamment *le retrait plastique* et *le retrait de séchage*.

Le retrait plastique intervient au très jeune âge, pendant la prise du matériau. Il est dû à l'évaporation très rapide de l'eau en surface. Sans apport suffisant d'eau (traitement de cure ou migration d'eau depuis les couches de béton sous-jacentes), celui-ci entraîne une fissuration à la surface externe de l'ouvrage. L'importance du retrait plastique est influencée par les conditions climatiques environnantes (température, humidité relative, vitesse du vent),

Le retrait de séchage (ou de dessiccation): L'humidité relative dans la porosité d'un matériau cimentaire protégé du séchage est très élevée (de l'ordre de 98%). Lors du séchage, un déséquilibre thermodynamique est engendré, provoquant un échange de vapeur d'eau de la matrice cimentaire vers le milieu extérieur. La dessiccation du milieu va créer une variation des tensions capillaires, des tensions superficielles et des pressions de disjonction. L'addition de ces mécanismes conduit à un retrait apparent de l'ordre de 200 à $1000 \mu\text{m.m}^{-1}$.

Le séchage des matériaux cimentaires est un phénomène très lent qui présente un caractère inhomogène à l'échelle de la structure [59]. La déformation liée au retrait de dessiccation est donc différentielle, c'est-à-dire plus importante dans les zones exposées au séchage où la

teneur en eau décroît rapidement (Figure I-21, étape 1 en haut). La zone en surface a alors tendance à se contracter plus que le cœur, ce qui induit des contraintes de traction en surface, et des contraintes de compression en cœur (Figure I-21, étape 1 en bas). Cela conduit de façon inévitable à un état de contrainte en peau supérieur à la résistance en traction du matériau, et de ce fait, à une microfissuration de peau.

En phase finale de séchage, l'humidité relative en cœur diminue et la zone de peau a fini de sécher (Figure I-21, étape 2 en haut). La zone de cœur a maintenant tendance à vouloir se contracter plus que la peau, induisant des incréments de contraintes de traction en cœur et des incréments de contraintes de compression en peau (Figure I-21, étape 2 en bas). Le séchage induit donc un effet structural important.

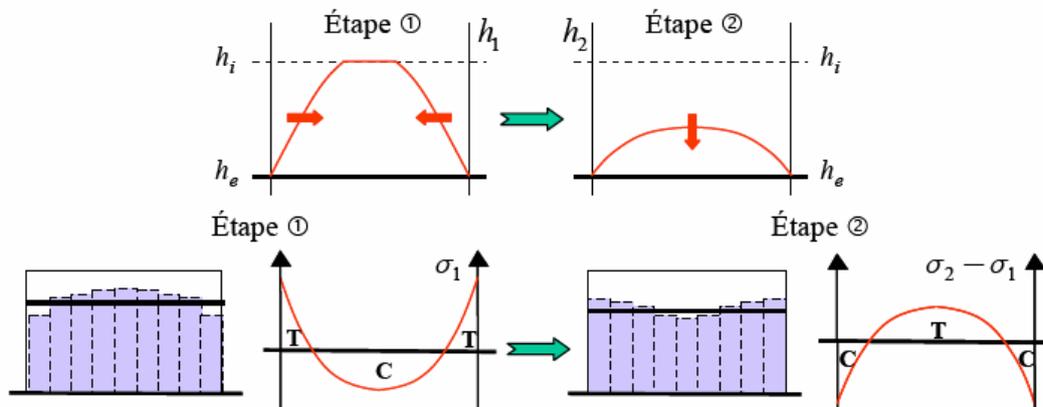


Figure I-21: Évolution du profil d'humidité relative d'une éprouvette en dessiccation (en haut). Variations des déformations et des contraintes induites par le séchage différentiel (en bas). Source [37], d'après BAZANT [57].

ULM et al [56] ont montré que la fissuration de surface est directement corrélée à la perte en eau engendrée par le séchage de la structure. Parmi les différentes propriétés des matériaux, outre la résistance en traction (qui conditionne la réponse en fissuration initiale), les propriétés hydriques (diffusivité et quantité d'eau libre accessible au séchage) sont les propriétés qui gouvernent respectivement la cinétique et l'amplitude de la fissuration due au séchage.

Le séchage a généralement une influence sur l'ensemble des propriétés mécaniques de la structure [37] :

- la fissuration en surface peut être à l'origine d'une diminution globale du module d'élasticité,
 - les propriétés mécaniques en compression et en traction sont affectées par le séchage.
- Bien que cet effet semble contradictoire d'un auteur à l'autre (peut-être en raison des

conditions d'essai), il semble que le séchage induise une augmentation de la résistance mécanique.

1.1.5.2. Dégradations liées aux agressions physico-chimiques externes

Les matériaux cimentaires sont en permanence le siège de transformations physico-chimiques du fait de leur état métastable. Les cinétiques relatives à ces phénomènes de vieillissement sont généralement lentes et leur action n'est perceptible qu'à plus ou moins long terme. La suite de ce paragraphe s'attache à décrire les principaux mécanismes qui induisent des évolutions microstructurales ou des variations de propriétés mécaniques ou physiques dans les pâtes de ciment. On occultera délibérément les processus de vieillissement spécifiques aux bétons (alcali-réaction) ou aux bétons armés (chloruration, corrosion), ainsi que les phénomènes liés aux cycles gel/dégel qui dépassent largement le cadre de cette étude.

La carbonatation

On a vu précédemment que l'hydratation du ciment conduit à la formation de la pâte de ciment, dont le milieu interstitiel est constitué d'une solution basique contenant des hydroxydes de calcium, sodium et potassium.

Lorsque la pâte de ciment sèche, l'air atmosphérique pénètre dans le système poreux plus ou moins rempli d'eau. Cet air contient en moyenne 0,03% de gaz carbonique, qui va réagir avec les hydroxydes pour former des carbonates. C'est cette réaction de neutralisation de bases (les hydroxydes) par un acide (le CO₂) que l'on appelle carbonatation. En réalité, tous les composés du ciment hydraté ou anhydre peuvent se carbonater à l'exception du gypse.

Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [31]:

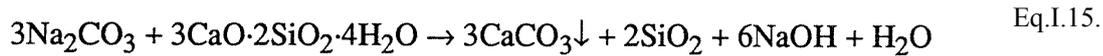
- pour l'hydroxyde de sodium



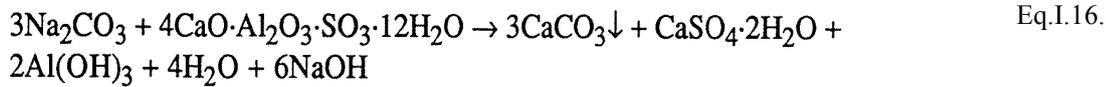
- pour la portlandite



- pour les C-S-H



- pour l'ettringite



Selon VENUAT [58], la microstructure des matériaux cimentaires est fortement modifiée par la carbonatation :

- dans une pâte non carbonatée, il existe une micro-porosité importante: les éléments fibreux de C-S-H sont reliés par des ponts de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Après carbonatation, ces fibres sont remplacées par un ensemble compact de C-S-H carbonatés et de monocristaux de calcite jointifs. Les grains de ciment non encore carbonatés sont remplacés par une carapace de calcite, ce qui a tendance à retarder leur hydratation ultérieure.
- la réaction de carbonatation de la portlandite entraîne une augmentation de volume qui se traduit par **une diminution notable de la porosité du matériau et de la surface spécifique** B.E.T. [59]
- la carbonatation n'est pas sans conséquence sur les phénomènes de diffusion et de perméation puisque la diminution de porosité entraîne un ralentissement notable des cinétiques [59].
- **le pH du milieu interstitiel diminue** de manière importante après carbonatation et peut être inférieur à 8. Ce phénomène est important dans les bétons armés, puisqu'à ce pH le métal n'est plus protégé de la corrosion.

On sait également depuis l'antiquité que la carbonatation induit un durcissement et une **augmentation des propriétés mécaniques** des matériaux cimentaires (résistances à la compression, à la traction et module d'élasticité). L'accroissement de la résistance est lent et suit le profil de pénétration de la carbonatation [31].

Ci-dessous, sont donnés quelques paramètres importants qui gouvernent la cinétique de carbonatation:

- **le rapport E/C**, qui gouverne la porosité du matériau et donc le processus de diffusion du CO_2 . Les matériaux à faible rapport E/C sont moins sensibles à la carbonatation.

- **La teneur en eau ou l'humidité relative:** lorsque le matériau est saturé en eau, la diffusion du CO_2 est considérablement ralentie car le rapport entre les coefficients de diffusion dans l'eau et dans l'air est de 10^4 . De même dans le béton sec, la réaction est inhibée car elle se produit essentiellement en solution. La Figure I-22 obtenue par VENUAT [58] montre que la vitesse de carbonatation est maximale à une humidité relative de 60%, et qu'elle est quasiment nulle dans des environnements très humides.
- **La présence de fissures** d'origine structurale ou de retrait facilitent la pénétration du CO_2 et donc la carbonatation.

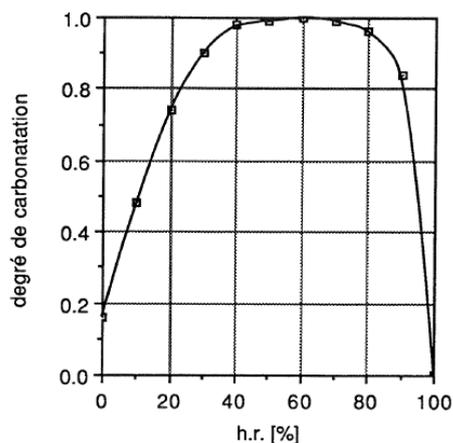


Figure I-22: Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative, d'après VENUAT [58]

En résumé, le processus de carbonatation joue un rôle plutôt positif sur les propriétés mécaniques des pâtes de ciment, mais peut nuire à la durabilité des bétons armés. Sa cinétique est quasiment négligeable en milieu humide saturé.

Le phénomène de lixiviation (ou d'hydrolyse des hydrates)

Lorsque les matériaux cimentaires sont placés dans un milieu aqueux agressif, il se produit des phénomènes physico-chimiques complexes, tels que des réactions chimiques, des processus de dissolution et des échanges de matière avec le milieu extérieur. L'ensemble de ces phénomènes est usuellement regroupé sous le nom de lixiviation.

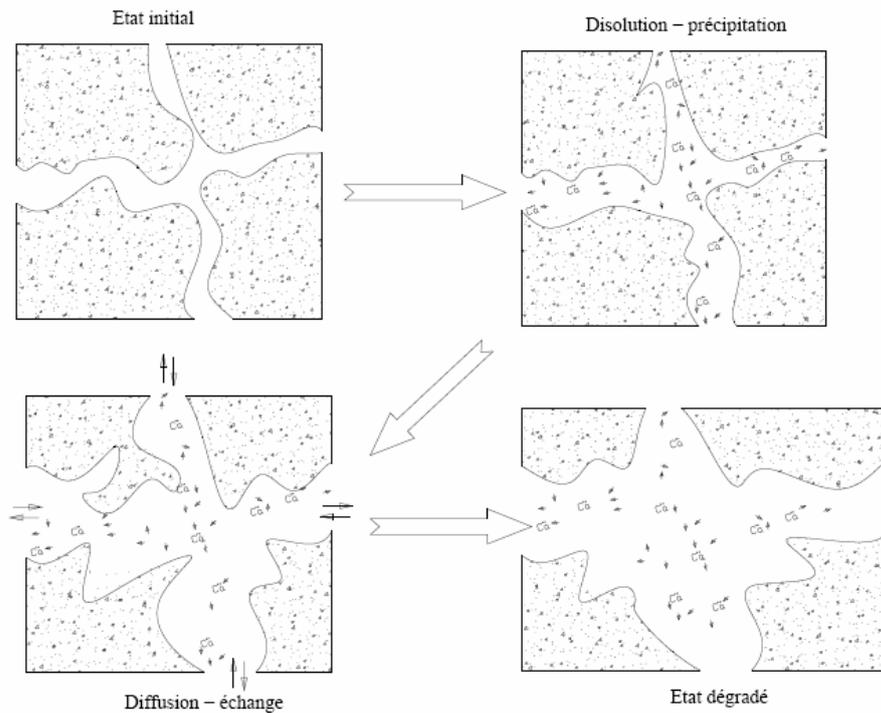


Figure I-23: Description du processus de lixiviation, d'après NGUYEN [60]

La lixiviation simple est le processus particulier de dégradation des matériaux cimentaires par l'eau (pure ou faiblement minéralisée). Comme nous le savons, la solution interstitielle est fortement basique (le pH est compris entre 12,5 et 13,5) [61]. L'eau pure (pH acide) constitue donc un environnement agressif vis-à-vis des PCD. Le mécanisme mis en jeu est décrit schématiquement sur la Figure I-23 :

- à l'origine du phénomène, l'eau en contact avec la matrice cimentaire provoque des gradients de concentration entre la solution extérieure et la solution interstitielle,
- ces gradients perturbent l'équilibre thermodynamique entre les hydrates et la solution interstitielle, et induisent des phénomènes de dissolution/précipitation de ces hydrates,
- il y a ensuite transport d'ions par diffusion (les alcalins dans un premier temps, puis Ca^{2+} , OH^- ...) depuis la solution interstitielle vers le milieu environnant.

La lixiviation du calcium est contrôlée par l'équilibre thermodynamique entre les hydrates et la solution interstitielle. La Figure I-24 compilée par TOGNAZZI [62], montre le diagramme d'équilibre du rapport Ca/Si des produits d'hydratation en fonction de la teneur en calcium de

la phase interstitielle. Les parties linéaires correspondent aux zones d'équilibre des différents hydrates :

- la zone où la concentration de calcium est élevée ($> 22 \text{ mmol.L}^{-1}$) caractérise l'équilibre de la portlandite. Ce composé se dissout pour des concentrations en calcium inférieures.
- l'équilibre des C-S-H est caractérisé par le deuxième tronçon. En faisant évoluer la concentration en Ca dans la phase interstitielle entre 22 et 2 mmol.L^{-1} , on décalcifie progressivement la structure des C-S-H dont le rapport Ca/Si passe de 1,65 à 1.
- en descendant en dessous de 2 mmol.L^{-1} la structure se rapproche progressivement de celle de la Tobermorite [9], puis lorsque tous les C-S-H sont dissous il reste des gels de silice.

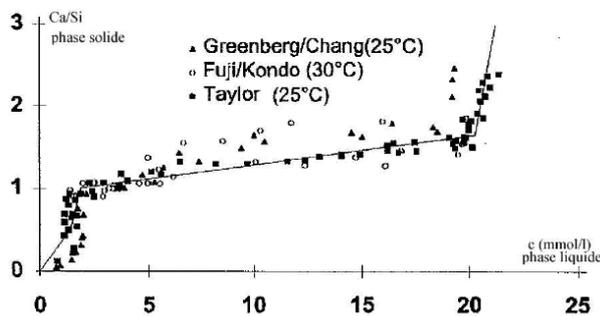


Figure I-24: Diagramme d'équilibre entre le rapport Ca/Si dans la phase solide et la concentration en calcium en solution interstitielle, d'après TOGNAZZI [62].

La lixiviation conduit donc à une décalcification progressive du matériau et à une augmentation notable de la porosité. Cette dernière favorise d'ailleurs le processus de transport de matière et entraîne une accélération de la dissolution des hydrates.

La cinétique de lixiviation dépendrait essentiellement des équilibres chimiques et de la vitesse de diffusion. L'expérience a montré que les quantités des principaux constituants lixiviés et l'épaisseur de dégradation chimique sont proportionnels à la racine carrée du temps [63].

La lixiviation peut engendrer *des modifications importantes des propriétés mécaniques* :

- CARDE et al. [64] ont réalisé des essais de compression sur des pâtes de ciment Portland ($E/C = 0,45$) dégradées dans un milieu aqueux agressif contenant du nitrate d'ammonium. La Figure I-25.a montre les courbes contrainte/déformation obtenues à différents stades d'endommagement. Les auteurs ont ainsi montré que les matériaux

complètement dégradés peuvent perdre jusqu'à 80% de leur résistance (70% après la dissolution de la portlandite et 6 % supplémentaires après la dissolution progressive des C-S-H). Il semble donc que la dissolution de la portlandite ait une influence considérable sur la résistance et le module de la pâte de ciment durcie.

- de même LE BELLEGO [65] a réalisé des essais de compression et de traction sur mortiers. L'auteur a également montré que les propriétés mécaniques des éprouvettes diminuent lorsque le taux de dégradation chimique augmente. Pour des taux de dégradation de 48%, 59% et 74%, la perte de module sécant est respectivement de 23%, 36% et 53% environ (Figure I-25.b)

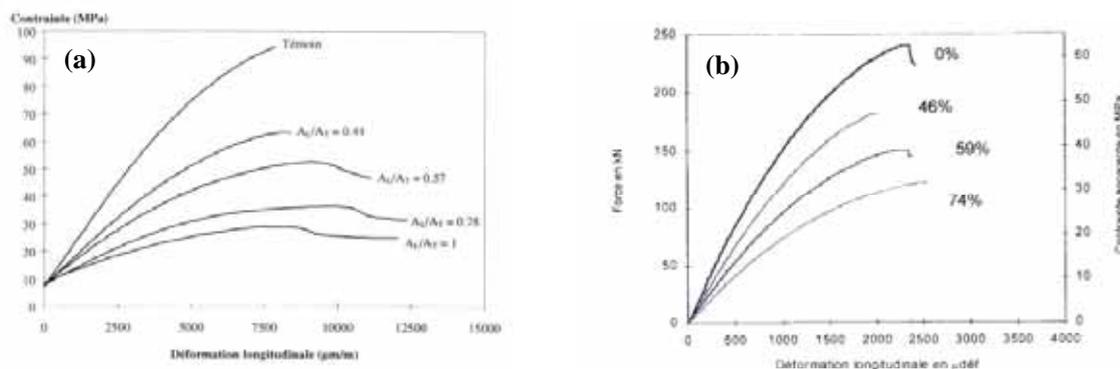


Figure I-25: Courbes contrainte/déformation en compression (a) pour une pâte de ciment CEM I E/C = 0,45 [64] ou (b) pour un mortier [65], à différents stades de dégradation.

La formation différée d'ettringite ou attaque sulfatique interne

La formation différée d'ettringite (ou DEF pour **D**elayed **E**ttringite **F**ormation) est une pathologie des matériaux cimentaires qui a fait l'objet d'un grand nombre de recherches ces dernières années.

Nous avons vu que l'ettringite est un composé qui se forme lors de l'hydratation du ciment portland. Il existe néanmoins plusieurs types d'ettringite :

- l'ettringite dite d'hydratation précoce qui se forme aux premiers âges de l'hydratation du ciment par action des sulfates du gypse sur l'aluminate tricalcique. Cet hydrate précipite dans un matériau fluide ce qui ne génère pas de contraintes et ne constitue aucun danger pour la structure,
- l'ettringite dite tardive à laquelle est associée un effet nocif. Elle se forme à partir de sulfates actifs dans un matériau durci et peut alors provoquer une expansion de toute la

masse du matériau pouvant dépasser 1 %, qui peut alors être à l'origine de dégradations importantes à l'échelle d'une structure.

L'origine exacte du phénomène reste discutée. Plusieurs auteurs [66-67] proposent un mécanisme d'expansion faisant intervenir un gonflement isotrope de la pâte de ciment dû à la formation d'ettringite micro-cristalline. D'autres auteurs pensent que l'expansion est due à la croissance d'ettringite colloïdale micro-cristalline déjà présente dans le matériau, sous l'effet d'une pression osmotique [68].

Néanmoins, les principaux paramètres nécessaires à l'apparition de cette pathologie sont relativement bien connus: un échauffement du matériau dépassant 65°C pendant une durée suffisante, des teneurs en sulfates, alcalins et aluminates du ciment élevées et un environnement de conservation très humide (Figure I-26) [69]. A l'heure actuelle, ce type de pathologie n'a été observé que rarement sur des bétons préfabriqués traités thermiquement et des pièces massives de béton coulées en place non traitées thermiquement.

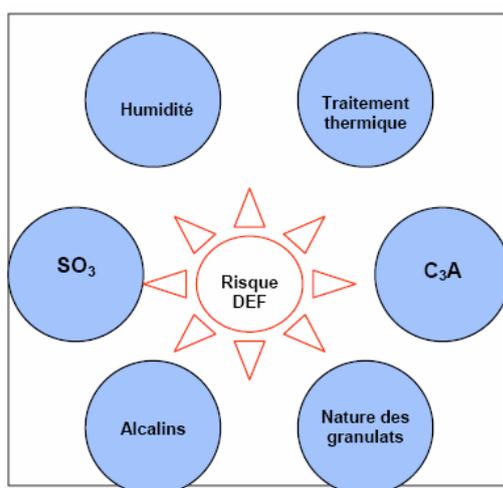


Figure I-26 : Facteurs impliqués dans la formation différée de l'ettringite, d'après [69].

1.2. Les adhésifs époxydes du Génie Civil

Les adhésifs utilisés en Génie Civil sont des adhésifs dits « structuraux », c'est-à-dire capables de conférer à un assemblage une résistance équivalente à celle des matériaux qui le constituent, tout en assurant le transfert des contraintes entre les deux substrats (résistance en cisaillement supérieure ou égale à 7 MPa). Quel que soit leur état (liquide, pâte ou bien film), ces adhésifs sont des matériaux polymères et appartiennent à l'une des catégories suivantes:

- *les thermodurcissables*, dont le réseau présente une structure tridimensionnelle infusible et insoluble. Ils présentent une rigidité élevée et de bonnes propriétés mécaniques,
- *les thermoplastiques*, constitués de chaînes linéaires. Ils sont en général moins rigides, mais présentent de bonnes propriétés aux chocs. Leur mise en œuvre se fait par thermoformage.

Une étude récente sur le collage [70] a montré que le secteur de la construction était le deuxième consommateur d'adhésifs en 2002 et représentait à lui seul 17% du marché mondial et 27% du marché Français. Les adhésifs époxydes, et dans une moindre mesure les polyuréthanes, sont les adhésifs les plus répandus dans ce secteur industriel. Ils constituaient environ 90% de la production en 1999. Pour cette raison, on s'intéressera essentiellement aux résines époxydes dans cette étude bibliographique et dans le travail d'investigation qui suivra.

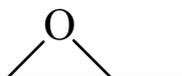
Par ailleurs, ce type d'adhésif, comme tous les polymères, présente des propriétés physico-chimiques qui évoluent dans le temps en fonction des interactions avec le milieu environnant. Des phénomènes de vieillissement sont susceptibles d'affaiblir ou de dégrader le matériau et doivent être pris en compte dans les études de durabilité. On passera donc en revue les différents mécanismes mis en jeu et on dégagera les paramètres les plus importants.

1.2.1. Formulation des systèmes époxydes

1.2.1.1. Composés réactifs de base

Les adhésifs époxydes sont la plupart du temps des systèmes thermodurcissables bi-composants, constitués d'un prépolymère et d'un durcisseur.

- **le prépolymère** peut être considéré comme la base de la résine. Il est constitué de molécules linéaires de faible masse moléculaire (oligomères), comportant au moins un groupement époxy (ou oxirane) actif à chacune des extrémités :



Des groupements réactifs hydroxyles peuvent également être présents sur les chaînes des oligomères. La fonctionnalité de ces composés est donc supérieure ou égale à 2.

Le prépolymère le plus répandu est le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) qui constitue 95% du tonnage mondial (Figure I-27). Il est obtenu par condensation, en présence de soude, du bisphénol A et de l'épichlorhydrine de glycol. Il est caractérisé par son degré de polymérisation moyen \bar{n} , par sa masse molaire \overline{Mn} , avec $\overline{Mn} = 340 + 248 \cdot \bar{n}$, et par l'indice époxyde **IE** correspondant au nombre de moles de fonctions époxyde contenues dans un kg de prépolymère. Pour les prépolymères difonctionnels, $IE = 1000 \cdot 2 / \overline{Mn}$.

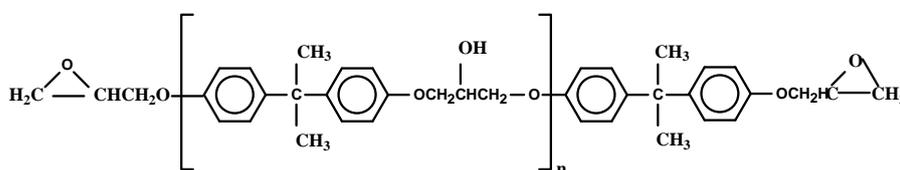


Figure I-27: Structure chimique du diglycidyléther de bisphénol A.

- **un durcisseur**, ou agent de réticulation, qui a la capacité de réagir avec les groupements fonctionnels du prépolymère par polyaddition ou polycondensation. Il existe différentes classes de durcisseurs industriels qui sont représentées sur la Figure I-28

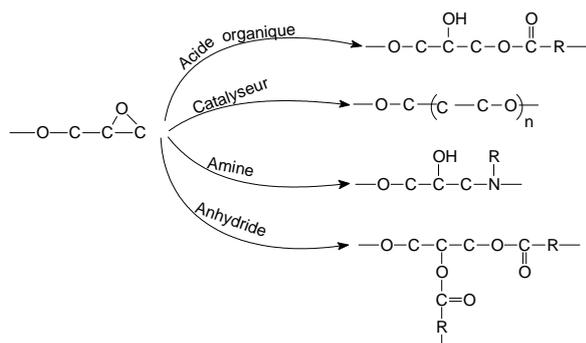


Figure I-28: Les différentes classes de durcisseurs utilisées dans les systèmes époxydes

1.2.1.2. Formulations spécifiques pour le Génie Civil

Les formulations des adhésifs époxydes destinés au Génie Civil peuvent être très différentes des compositions utilisées dans d'autres secteurs industriels (aéronautique, électronique,...). En effet, elles doivent répondre à un cahier des charges variable [71-72], dicté par les conditions de chantier et par le type d'application envisagé pour l'adhésif. Le Tableau I-6 regroupe quelques unes des contraintes prises en compte par le cahier des charges des formulateurs.

Tableau I-6: Contraintes de chantier influençant la formulation des résines

Contraintes de mise en oeuvre	Contraintes sur les propriétés d'usage
Viscosité du mélange, thixotropie (voir Figure I-29)	Rigidité ou souplesse
Aptitude à mouiller le support	Niveau de résistance mécanique
Plage de températures d'utilisation	Comportement en fatigue ou au fluage
Durée pratique d'utilisation (D.P.U.) = temps durant lequel le mélange reste assez fluide pour être manipulé	Résistance à l'humidité et aux agressions physico-chimiques du milieu environnant
Temps de réticulation en place (T.R.P.) = durée nécessaire pour que le joint atteigne une résistance mécanique donnée	Résistance au feu

En ce qui concerne les réactifs de base, ce sont les prépolymères de type DGEBA et les durcisseurs à base d'amines aliphatiques ou cycloaliphatiques qui sont les plus utilisés en Génie Civil, en raison de leur aptitude à polymériser à température ambiante.

En dehors de ces composés de base, d'autres additifs sont introduits dans les formulations afin d'ajuster les propriétés aux contraintes du cahier des charges:

- **des charges:** ce sont généralement des charges inertes, de nature inorganique (sable, calcite, talc, ciment Portland, ...) ou organique. Elles permettent d'augmenter la viscosité de l'adhésif ou d'induire une dépendance à la contrainte de cisaillement (= thixotropie). Accessoirement, elles permettent également d'abaisser le coût de revient de l'adhésif, et confèrent certaines propriétés (réduction de l'exothermie de polymérisation, diminution du fluage, augmentation de la rigidité du joint, résistance au feu, etc.),
- **des diluants:** ils permettent de réduire la viscosité pour des applications nécessitant un grand pouvoir de pénétration ou de mouillage (résines d'injection, ou primaires d'adhésion, par exemple). Il peut s'agir de diluants non réactifs (dibutylphtalate, huile de ricin), qui restent sous forme liquide dans le réseau polymère, ou de diluants réactifs (monoamines, polysulfures,...) qui participent aux réactions de polymérisation. L'utilisation de diluants non réactifs induit souvent une perte des propriétés mécaniques.
- **des flexibilisants:** ce sont généralement des molécules à longues chaînes aliphatiques, qui permettent d'améliorer la flexibilité de la résine, soit par effet de «plastification mécanique» (lubrification moléculaire), soit en neutralisant certains sites fonctionnels. Ils induisent aussi une amélioration de la tenue au choc ou au pelage, mais peuvent affecter la résistance mécanique en traction et la température de transition vitreuse.
- **des agents de ductilité:** ce sont en général des particules élastomériques, qui sont incorporées au réseau et permettent de ralentir la propagation des fissures par différents mécanismes de dissipation d'énergie.
- **des catalyseurs:** il s'agit en général de composés dérivés du phénol qui augmentent la réactivité des systèmes spécifiques destinés aux basses températures (à partir de 5°C).

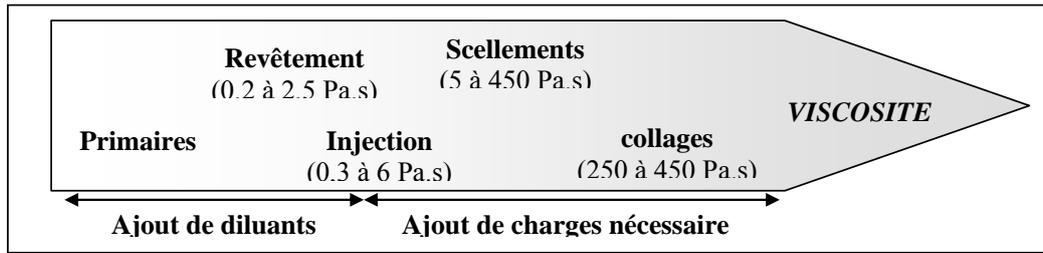


Figure I-29: Ordres de grandeurs des viscosités requises pour les applications du Génie Civil, d’après BRUNEAUX [73].

1.2.2. Copolymérisation avec les durcisseurs aminés

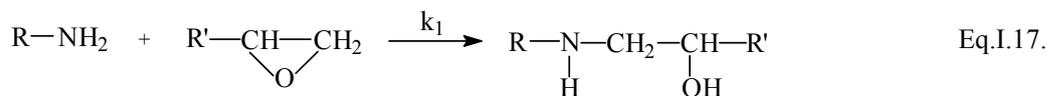
1.2.2.1. Mécanismes réactionnels

La réaction de polyaddition entre le prépolymère et les amines conduit à la formation d’un réseau tridimensionnel réticulé chimiquement. La morphologie et les propriétés du réseau final sont conditionnés d’une part par la nature des monomères initiaux (longueurs de chaînes, rigidité du squelette, encombrement stérique), et d’autre part par les mécanismes et les cinétiques de réaction.

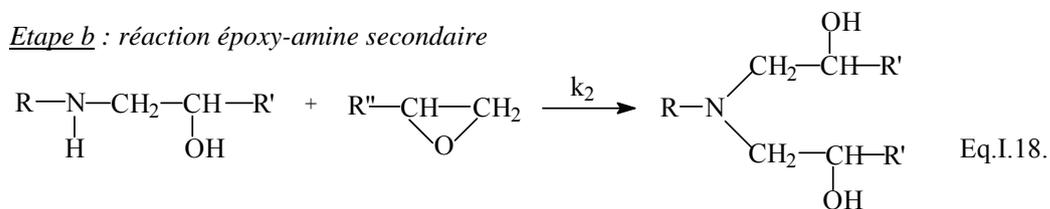
De manière simplifiée, les réactions époxy-amine sont régies par trois principes fondamentaux [74-75] :

- 1) La réaction d’une amine primaire avec un groupement époxy produit un alcool secondaire et une amine secondaire (Eq.I.17). L’amine secondaire réagit à son tour avec un autre groupement époxy pour former une amine tertiaire et un autre alcool secondaire (Eq.I.18).

Etape a : réaction époxy-amine primaire

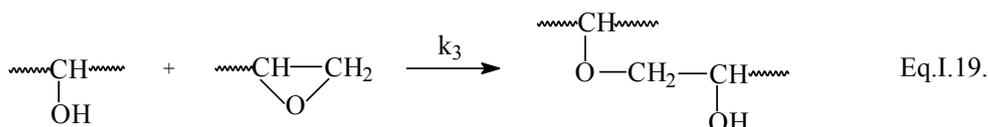


Etape b : réaction époxy-amine secondaire

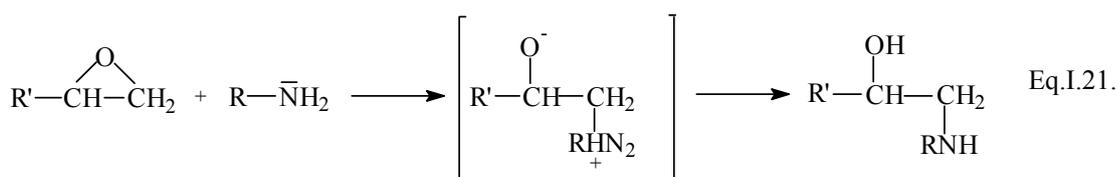
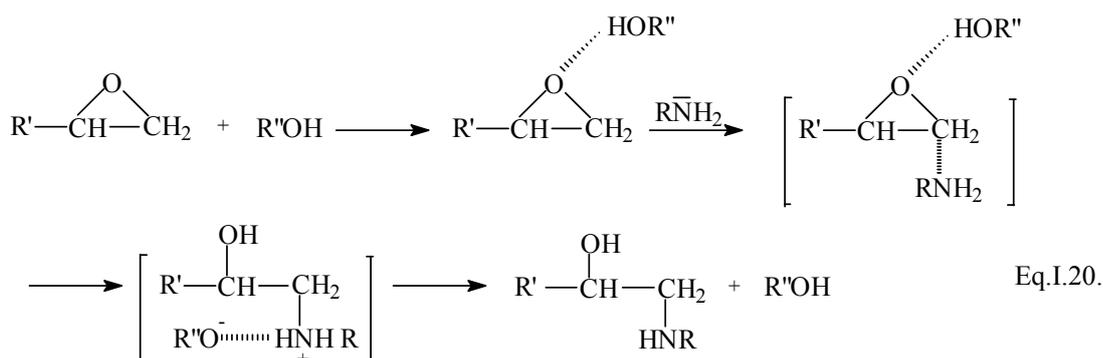


Une réaction d'éthérisation (Eq.I.19) peut se produire à haute température ($T > 150^\circ\text{C}$) pour des taux de conversions élevés ou en présence d'un excès de fonctions époxy [76,77]. Dans le cas d'un mélange stœchiométrique de monomères époxy/amine aliphatique, cette réaction est négligeable. Quant à l'amine tertiaire produite à l'étape b, elle a peu d'effet catalytique sur l'homopolymérisation de l'époxy car elle est souvent très encombrée stériquement.

Etape c : réaction d'éthérisation



- 2) La réaction se déroule selon deux mécanismes compétitifs : l'un est catalysé par les groupements hydroxyles présents initialement et par ceux générés au cours de la réaction (Eq.I.20), l'autre n'est pas catalysé (Eq.I.21). La réaction catalytique est majoritaire à basse température ($T < 100^\circ\text{C}$) [78-79].



- 3) Les fonctions oxirane d'un prépolymère époxyde polyfonctionnel sont équiréactives. En revanche, les réactivités des amines primaires et secondaires sont souvent différentes: c'est l'effet de substitution. En règle générale, l'amine secondaire est

moins réactive que l'amine primaire. Le Tableau I-7 montre également que le rapport des constantes de vitesse $r = k_2/k_1$ dépend de la nature de l'amine considérée (aliphatique > cycloaliphatique > aromatique) [80].

Tableau I-7: Réactivité des amines en fonction de leur structure moléculaire, d'après [80].

Type d'amine	Rapport des constantes de vitesse $r=k_2/k_1$
Aliphatique	0,8-1,2
Cycloaliphatique	0,5-0,8
Aromatique	0,2-0,4

Les réactions conduisent à la fois à une croissance de chaînes linéaires principales, et au pontage entre ces chaînes (Figure I-30).

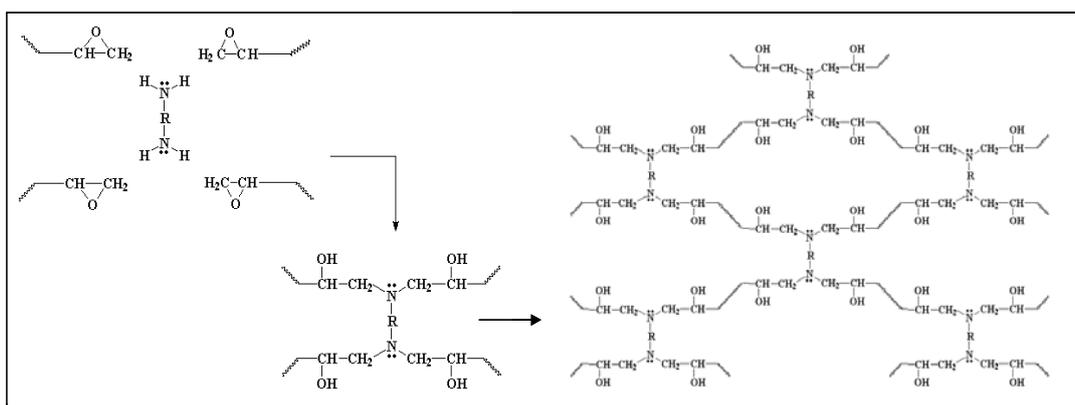


Figure I-30: Pontage des monomères et construction du réseau tridimensionnel

1.2.2.2. Formation des réseaux- Phénomène de transition vitreuse

Lors de la formation du réseau tridimensionnel, deux changements de phase peuvent se produire : la *gélification* et la *vitrification* [81-83]:

- **la gélification** traduit l'évolution du milieu réactionnel de l'état liquide à l'état caoutchoutique. Par définition, elle correspond à la formation d'une molécule tridimensionnelle de dimension infinie. Deux phases coexistent alors dans le milieu :

une phase soluble (fraction sol) constituée des monomères n'ayant pas encore réagi et une phase insoluble (fraction gel). La gélification apparaît en principe à un degré de conversion fixe et s'accompagne d'une augmentation brutale de la viscosité et de la masse molaire en poids M_w . Le degré de conversion au point de gel dépend essentiellement de la fonctionnalité des réactifs, du rapport stœchiométrique, et de la présence éventuelle de groupements à hydrogènes labiles dans le milieu (eau, acides, alcools...). La gélification ne modifie pas la cinétique de polymérisation car les réactions se poursuivent au delà du point de gel. La fraction gel continue alors à augmenter aux dépens de la fraction sol.

- **la vitrification** correspond au passage du polymère de l'état caoutchoutique à l'état vitreux et résulte en général de l'augmentation de la densité de réticulation après gélification. Elle apparaît quand la température de transition vitreuse du gel en croissance devient égale à la température de cuisson, et traduit la diminution de mobilité moléculaire liée à l'augmentation de la masse molaire, jusqu'au point où les mouvements de chaînes ne sont plus possibles. Les réactions sont alors contrôlées par les mécanismes de diffusion et leurs cinétiques sont considérablement ralenties [84].

Le phénomène de transition vitreuse caractérise la frontière entre deux états fondamentaux du matériau :

- **l'état vitreux**, aux basses températures, où le matériau est dur et cassant,
- **l'état caoutchoutique**, aux hautes températures, où le polymère est souple et extensible.

La transition vitreuse correspond à une absorption d'énergie qui permet de passer d'une mobilité moléculaire locale de faible amplitude à une mobilité à grande distance de l'ensemble des chaînes.

Les relations entre la structure chimique et la température de transition vitreuse ont été abordées au moyen d'approches cinétiques, la plus connue étant la théorie WLF (WILLIAMS, LANDEL et FERRY) ou théorie du volume libre [85]. En effet, la transition vitreuse étant due à la mobilité corrélée à grande distance des chaînes, elle ne peut se produire que si le volume non occupé ou volume libre V_f (ou $1/\rho$) est suffisant.

Ainsi, pour une température T donnée :

$$v_f(T) = v_f(T_g) + \alpha_f \cdot (T - T_g) \text{ avec } \alpha_f = (\beta_f - \beta_g) \quad \text{Eq.I.22.}$$

où α_f est la différence entre les coefficients d'expansion thermique à l'état caoutchoutique β_f et celui à l'état vitreux β_g (c.à.d. le coefficient d'expansion thermique du volume libre).

Le développement de cette théorie permet de mettre en évidence une équivalence temps/température. En effet, si on note f la fréquence de sollicitation (ou τ un temps caractéristique) et T la température, l'indice 0 caractérisant un état de référence, on aura :

$$\log(a_{T/T_0}) = \log\left(\frac{f_0}{f}\right) = \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{-c_1^0 \cdot (T - T_0)}{c_2^0 + (T - T_0)} \quad \text{Eq.I.23.}$$

où c_1^0 et c_2^0 sont des constantes caractéristiques du matériau.

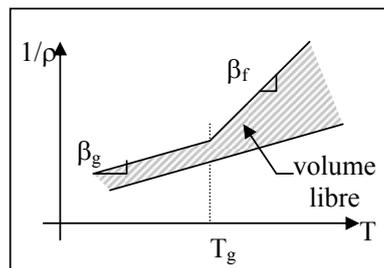


Figure I-31: Variation du volume libre avec la température

L'aspect thermodynamique du problème est décrit par la théorie de GIBBS et DI MARZIO [86], basée sur la formation d'agrégats, de coalescence et de percolation des segments en mouvement. On peut remarquer que la transition vitreuse n'est pas une transition de type arrhénien. On ne peut donc définir au mieux qu'une énergie d'activation apparente. Ce n'est pas le cas des différentes transitions secondaires dues à des mouvements isolés qui présentent des comportements arrhéliens et possèdent des énergies d'activation.

1.2.3. Propriétés mécaniques et viscoélastiques des réseaux époxydes

1.2.3.1. Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques des résines époxydes peuvent être assez variables en fonction de leur formulation. Le Tableau I-8 regroupe quelques valeurs moyennes de ces caractéristiques pour les résines utilisées en Génie Civil [87-88] :

Tableau I-8: Caractéristiques mécaniques moyennes des résines époxydes [87-88].

Propriétés	Valeurs moyennes
Résistance à la traction	20 à 90 MPa
Allongement à rupture en traction	1 à 3 %
Module d'élasticité en traction	3 à 10 GPa en fonction de la teneur en charges
Résistance à la compression	140 à 150 MPa

Lorsque les réseaux époxydes sont caractérisés à l'état vitreux (température inférieure à T_g) en traction uniaxiale, leur *comportement est généralement fragile* et l'on n'observe pas de seuil de plasticité (Figure I-32.a). Seules certaines résines qui ont été modifiées par adjonction d'extenseurs de maille ou en incorporant des élastomères présentent un comportement ductile et présentent un seuil de plasticité (Figure I-32.b) [89]. Ce n'est généralement pas le cas des systèmes utilisés en Génie Civil.

Il est important de noter que *la résistance en traction des résines époxydes est nettement supérieure à celle des matériaux cimentaires*.

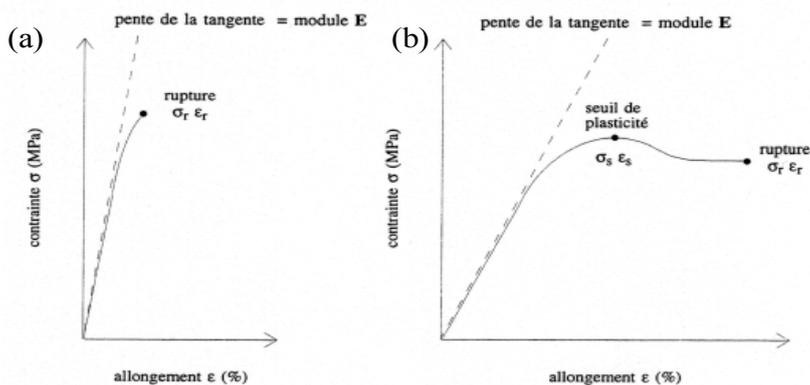


Figure I-32: Exemples de courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale (a) pour une résine époxy à comportement fragile, (b) pour un matériau ductile présentant un seuil de plasticité.

Lorsque la température d'essai dépasse la T_g du matériau, la rigidité peut chuter de plusieurs décades. Les propriétés mécaniques sont alors indépendantes de la structure moléculaire et dépendent principalement de la densité de réticulation du réseau [90].

1.2.3.2. *Comportement viscoélastique*

Les polymères, du fait de leur structure macromoléculaire, présentent un comportement viscoélastique dépendant du temps d'application de la contrainte ou de la fréquence de sollicitation.

La mobilité moléculaire dans ce type de matériau a été étudiée par de nombreux auteurs au moyen de techniques variées comme la spectrométrie mécanique, la spectrométrie diélectrique ou la résonance magnétique nucléaire (RMN du carbone 13) [91-94].

La Figure I-33 présente les relaxations mécaniques habituellement rencontrées pour les matériaux époxydes. On distingue en général :

- **les relaxations secondaires ou sous-vitreuses** (relaxations γ , β et ω), généralement situées entre -150 et $+100^\circ\text{C}$ pour une fréquence de sollicitation de 1Hz. Ces relaxations correspondent à des mobilités moléculaires localisées et limitées à quelques segments de chaînes du polymère. Les mouvements impliqués sont généralement simples et non coopératifs et peuvent être décrits par la loi d'Arrhénius. Leur énergie d'activation est faible et la fréquence d'attaque associée est proche de la fréquence de Debye. Ces vibrations élémentaires peuvent être des mouvements de groupes latéraux de la chaîne principale, des mouvements de manivelle impliquant 3 à 6 unités microstructurales de la chaîne principale, des changements conformationnels de segments spécifiques (passage d'une configuration « chaise » à une configuration « bateau », etc...),
- **la relaxation principale** ou relaxation α associée à la transition vitreuse qui est un phénomène commun à toutes les structures amorphes. Elle caractérise le passage de l'état vitreux, où la cohésion est liée aux interactions physiques, à l'état caoutchoutique régi par les lois de l'élasticité entropique et de la reptation des chaînes [95]. L'apport d'énergie thermique engendre des ruptures de liaisons physiques et les chaînes macromoléculaires acquièrent progressivement des degrés de liberté supplémentaires. La relaxation α correspond ainsi à l'apparition de mouvements corrélés à grande distance dans le polymère amorphe.

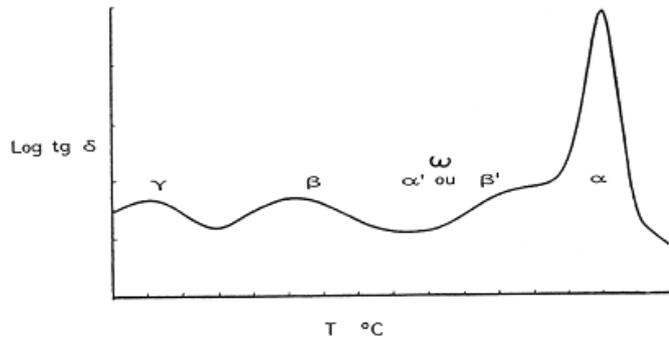


Figure I-33: Spectre mécanique dynamique des réseaux époxydiques

Lorsque le matériau est soumis à une contrainte (ou à une déformation) imposée, sa réponse est intermédiaire entre une réponse élastique (aux temps courts, simple extension des chaînes) et une réponse visqueuse (pour des temps plus longs, les chaînes vont pouvoir se réorganiser et glisser les unes par rapport aux autres). La Figure I-34 décrit ainsi les phénomènes de fluage et de relaxation qui peuvent être observés pour ce type de matériau.

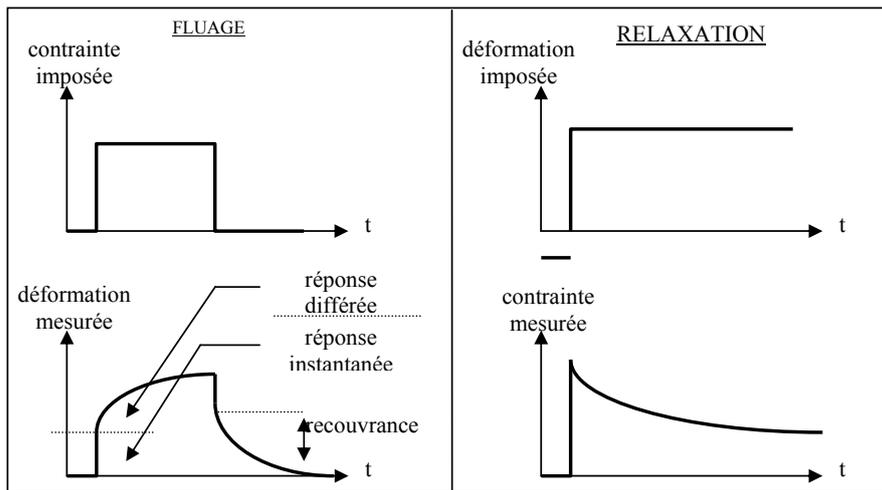


Figure I-34: Réponse viscoélastique typique des polymères réticulés. Phénomènes de fluage et de relaxation, d'après [73].

1.2.4. Vieillissement et comportement à long terme des adhésifs époxydes

Les adhésifs utilisés en Génie Civil sont exposés à l'environnement naturel et peuvent subir différents types de vieillissements, qui sont principalement attribués aux effets de la température et de l'humidité [73]. Les vieillissements de type oxydatifs ou photochimiques sont en général négligeables car le joint polymère est protégé des rayonnements par les supports cimentaires.

BRUNEAUX [73] distingue ainsi les évolutions microstructurales susceptibles d'intervenir en milieu standard (température ambiante, humidité relative modérée) et les évolutions spécifiques aux milieux humides.

1.2.4.1. Vieillissement en milieu « standard »

En milieu sec ou peu humide, les principales causes d'évolutions microstructurales des polymères sont *la poursuite du processus de réticulation et le vieillissement physique*.

Le processus de réticulation

Nous avons vu que le phénomène de vitrification conduit à un ralentissement très important de la cinétique de polymérisation (paragraphe 1.2.2.2.), cette dernière devenant alors contrôlée par la diffusion des monomères au sein du réseau. Pour les systèmes époxydes du Génie Civil qui polymérisent à température ambiante, la vitrification se produit au bout de quelques heures alors que la Tg du réseau est encore basse (proche de l'ambiante) et qu'il subsiste encore une quantité importante de monomères n'ayant pas réagi.

SADI [96] et BRUNEAUX [73] ont mis en évidence une poursuite lente du mécanisme de réticulation pendant des mois voire des années après la mise en œuvre de l'adhésif. Ainsi, la Figure I-35 obtenue par SADI à partir d'essais de calorimétrie différentielle (DSC), décrit l'évolution de la température de transition vitreuse Tg d'une résine époxyde en fonction du temps, sur une période supérieure à deux ans. La courbe montre clairement deux domaines distincts :

- un premier domaine caractérisé par une augmentation très rapide de Tg, liée à la formation du réseau tridimensionnel,

- après une vingtaine d'heures de polymérisation, la cinétique ralentit brusquement, suite à la vitrification du réseau. L'augmentation de T_g se poursuit néanmoins sur toute la durée de la campagne d'essais.

Le processus de réticulation génère donc une évolution à long terme de la structure des adhésifs du Génie Civil.

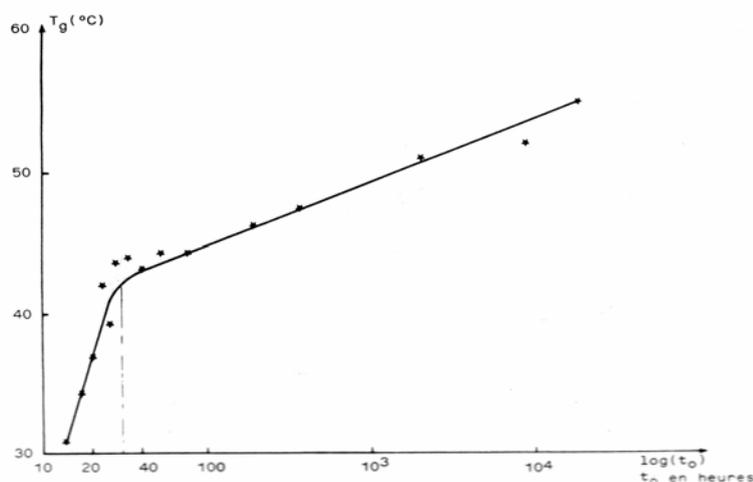


Figure I-35: Variation de T_g en fonction de l'âge d'une résine époxyde, d'après SADI [96]

Le vieillissement physique

Le vieillissement physique est directement lié à la nature viscoélastique du réseau polymère et au phénomène de transition vitreuse. Il correspond à une évolution de la configuration thermodynamique des chaînes macromoléculaires et s'accompagne de variations importantes des propriétés de l'adhésif [97]. Toutes les caractéristiques peuvent être concernées: volume spécifique, enthalpie, chaleur spécifique, propriétés mécaniques et diélectriques...

Le vieillissement possède donc un aspect thermodynamique (dépendance en température) et un aspect cinétique (dépendance en temps).

Considérons par exemple l'évolution du volume spécifique (Figures I-36 et I-37):

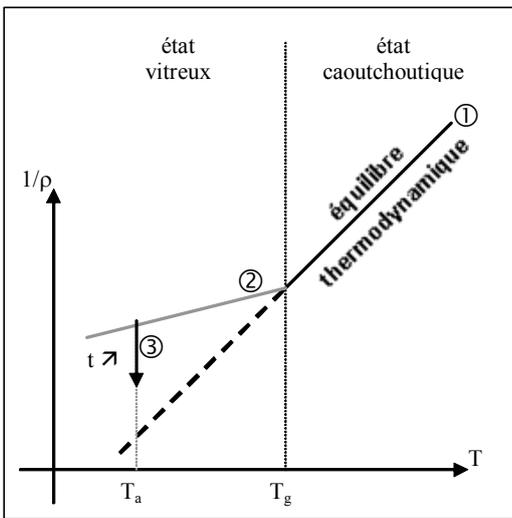


Figure I-36: Evolution du volume spécifique lors du refroidissement d'un polymère à partir de l'état caoutchoutique, d'après [73]

① On prend comme point de départ le polymère à l'état caoutchoutique ($T > T_g$) et on refroidit le matériau à vitesse constante. Tout le long de la droite d'équilibre, on passe constamment d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre.

② On atteint la température de transition vitreuse qui marque la limite entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux qui est un état figé hors équilibre. La suite du refroidissement va donc se faire le long d'une droite hors équilibre.

③ Une fois la température ambiante T_a atteinte, on maintient le polymère à température constante pendant un temps t_a .

Le réseau étant dans un état hors-équilibre thermodynamique, les chaînes macromoléculaires vont se réorganiser avec le temps pour se rapprocher de la configuration d'équilibre : c'est le vieillissement physique. Il va se traduire par une compaction du réseau, ainsi que par une évolution des propriétés physiques et mécaniques. Plus le polymère sera maintenu à la température de vieillissement T_a , plus les modifications de propriétés seront importantes.

Le vieillissement physique est un phénomène réversible. Pour faire disparaître ses effets sur le réseau polymère, il suffit en effet de chauffer le matériau au-dessus de T_g , dans le domaine d'équilibre thermodynamique. Ainsi, si l'on chauffe le polymère précédent à la même vitesse que celle utilisée pour le refroidir (Figure I-37) :

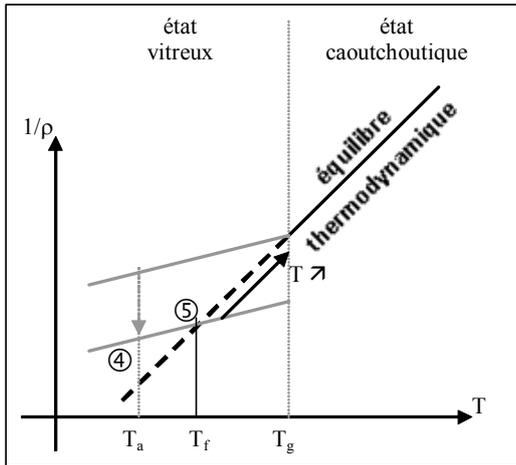


Figure I-37: Evolution du volume spécifique lors d'une montée en température du polymère à partir de l'état vitreux, d'après [73]

④ On va suivre une droite hors équilibre qui aura la même pente que la droite du refroidissement du fait que l'on travaille à la même vitesse.

⑤ On rejoint la droite d'équilibre thermodynamique à une température T_f inférieure à T_g : il s'agit d'une température de transition vitreuse fictive. En effet, au-dessus de cette température, on repasse à l'état d'équilibre (état caoutchoutique).

Le vieillissement physique est d'autant plus important que la température de vieillissement se trouve proche de la transition vitreuse. Si l'on est très en dessous de T_g , les effets du vieillissement physique seront négligeables car la mobilité moléculaire réduite ne permettra pas aux chaînes de se réorganiser. Par contre, pour des températures proches de T_g (comprises entre $T_g - 50^\circ$ et T_g), la réorganisation des chaînes sera plus facile et le vieillissement physique sera important. La plupart des adhésifs structuraux utilisés dans le Génie Civil présentent des T_g relativement proches de la température de service (ambiante). Le vieillissement physique sera donc un phénomène non négligeable pour ce type de matériaux.

Les principales modifications de propriétés liées au vieillissement physique sont les suivantes [90, 98-99]:

- en cisaillement et en traction, les modules de conservation G' et E' représentant l'énergie accumulée sous forme élastique, augmentent linéairement avec le logarithme du temps, alors que l'amplitude du pic de l'angle de perte ou amortissement du matériau ($\tan \delta$) décroît. L'augmentation du module E' est liée à la densification du réseau tandis que la diminution de $\tan \delta$ est attribuée à la réduction de la mobilité moléculaire. Le matériau présente également un comportement plus fragile, avec une diminution de l'allongement à la rupture.

- en fluage, la réponse du matériau est décalée vers les temps longs, de même que le phénomène de relaxation de contrainte.

Le vieillissement peut être facilement mis en évidence au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage [97,100]. En effet, les thermogrammes DSC des échantillons vieillis présentent un pic endotherme juste avant le phénomène de transition vitreuse. Ce pic traduit la relaxation d'enthalpie du matériau vieilli lors du retour à l'équilibre au passage de T_g , et son intensité augmente avec la durée de vieillissement.

1.2.4.2. Vieillissement en milieu humide.

Lorsqu'un polymère est exposé à un milieu particulièrement humide, la diffusion d'eau au sein du matériau engendre des modifications microstructurales du réseau, qui se répercutent indirectement sur l'ensemble des propriétés physiques et mécaniques.

Une étude du vieillissement humide commence donc généralement par une détermination de la cinétique d'absorption, car celle-ci peut fournir des informations précieuses sur le mode d'interaction entre le réseau et les molécules d'eau, et sur les dégradations éventuelles.

L'absorption d'eau par un polymère résulte d'une part, de l'existence de pores de taille moléculaire (nanocavités) au sein du réseau, et d'autre part, de l'affinité de la matrice avec l'eau (groupements polaires des chaînes macromoléculaires). Selon ZHOU et LUCAS [101], ainsi que APICELLA et al. [102], **deux types de molécules d'eau** peuvent coexister dans le matériau:

- **des molécules libres qui vont occuper le volume libre** disponible dans les nanocavités et qui représentent la majorité de l'eau absorbée par le polymère. Lors du séchage, toutes ces molécules vont être désorbées,
- **des molécules liées qui vont se fixer par liaisons hydrogène ou dipolaires** sur les sites hydrophiles des chaînes polymères. Certaines de ces liaisons sont trop fortes pour être rompues lors du séchage et une quantité d'eau va rester piégée au sein de la matrice.

Une méthode d'étude simple et pratique consiste à immerger un échantillon de polymère dans l'eau (ou dans une solution aqueuse) à température constante. L'évolution de la

masse de l'échantillon est ensuite déterminée en fonction du temps. Plusieurs types de courbes peuvent être obtenues (Figure I-38) :

- dans le cas (a), le système atteint un équilibre, c'est le cas de la diffusion purement Fickienne. On considère qu'il n'existe que des interactions physiques réversibles entre le polymère et l'eau. Le comportement du matériau peut être décrit par deux quantités : *la concentration en eau à l'équilibre* qui caractérise l'affinité du polymère avec l'eau, et *le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre* qui est lié à la fois à l'épaisseur de l'échantillon et au coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère,
- dans le cas des courbes (b) et (b'), aucun équilibre n'est atteint. La masse augmente continuellement ou diminue après un maximum. Ceci traduit l'existence d'un processus irréversible : endommagement (gonflements différentiels, osmotiques), réaction d'hydrolyse ou extraction d'une fraction soluble,
- lorsque les processus irréversibles sont plus lents que la diffusion, le comportement décrit dans les courbes (c) et (d) (fissuration osmotique) est observé.

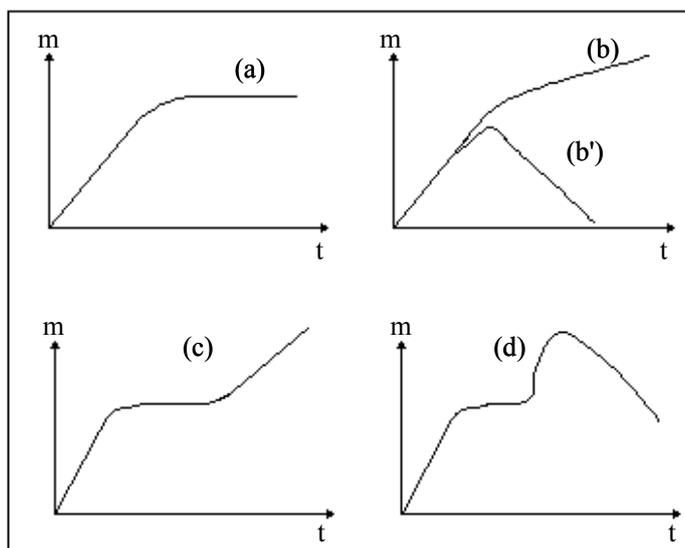


Figure I-38 : Courbes usuelles d'évolution de masse lors de vieillissements humides

Plusieurs auteurs ont étudié par cette méthode, la prise de masse d'échantillons de polymère immergés dans diverses solutions aqueuses : eau distillée, solution alcaline représentative du milieu cimentaire ($0,23 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH et $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, avec un $\text{pH} \sim 13,5$), ou solution saline représentative du milieu marin ($0,58 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl) [73, 103-106].

BRUNEAUX [73] a ainsi observé que pour les résines utilisées en Génie Civil, la cinétique d'absorption ne suit pas toujours un comportement Fickien, la prise d'eau à saturation pouvant être plus élevée que celle prévue par la loi de diffusion classique. Pour ces systèmes, l'auteur a montré que l'absorption dépend à la fois :

- **de la nature des charges** contenues dans la formulation de l'adhésif, et en particulier de leur degré d'hydrophilie,
- **de la nature de la solution d'immersion**. La divergence par rapport à la loi de Fick serait importante en milieu alcalin et peu marquée dans l'eau distillée. La saturation serait également atteinte beaucoup plus rapidement en environnement alcalin. Certains adhésifs contenant des charges calcaires hydrophiles pourraient ainsi prendre jusqu'à 10% en masse lors d'une immersion dans la solution alcaline représentative du milieu béton.

L'auteur a également proposé une modélisation spécifique de la cinétique de sorption basée sur un couplage entre les phénomènes de diffusion d'eau et d'absorption complémentaire par relaxation de chaînes.

NOGUEIRA et al [106] et CHIN et al.[103] ont montré que la cinétique de sorption est fortement affectée par la température, puis mis en évidence le comportement arrhénien du coefficient de diffusion des adhésifs.

Par ailleurs, il est admis que le vieillissement humide induit des effets importants sur les propriétés des adhésifs époxydes, en particulier :

- **un phénomène de plastification du réseau**. L'eau se fixe sur les sites hydrophiles du polymère et rompt des liaisons physiques inter ou intramoléculaires. Il en résulte une augmentation de la mobilité des chaînes [106-107], qui se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse [109-110]. NOGUEIRA et al. [106] et ZANNI et al. [111] ont montré que ce phénomène de plastification s'accompagne d'une diminution importante des propriétés mécaniques du polymère (contrainte à la rupture, module d'élasticité), mais aussi d'une augmentation de la ductilité. BRUNEAUX [73] a d'ailleurs remarqué que l'évolution des propriétés mécaniques avec la teneur en eau peut être décrite par une loi de type exponentielle (Figure I-39).

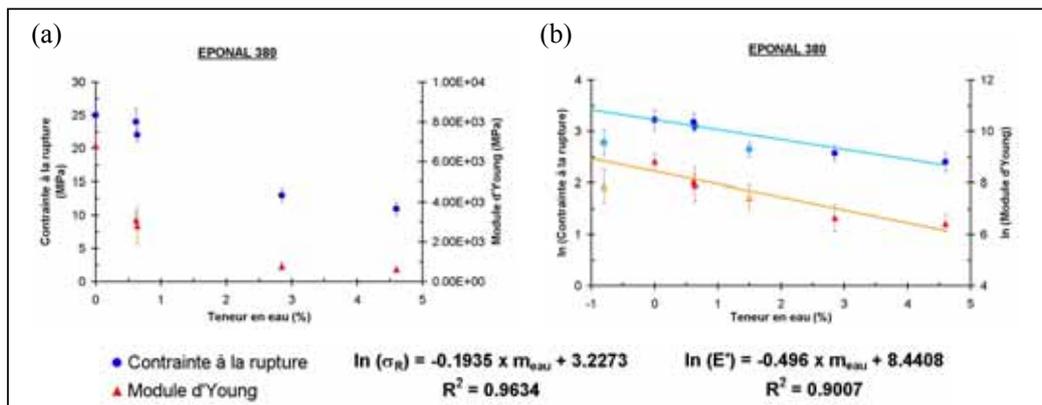


Figure I-39: Evolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture d'une résine époxyde en fonction de la teneur en eau : (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique de l'ordonnée, d'après BRUNEAUX [73].

COLOMBINI et al [112] ont étudié les effets de l'absorption d'eau sur les propriétés viscoélastiques d'un système époxyde DGEBA/ MCDEA, et mis en évidence une augmentation et un élargissement de l'amplitude du pic de $\tan\delta$ des relaxations α et β , attribués à l'augmentation de la mobilité moléculaire et des temps de relaxation.

- **un gonflement du réseau:** la rupture des liaisons physiques conduit également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère. Dans les résines époxydes, ce gonflement n'est pas homogène et génère des contraintes mécaniques supplémentaires. XIAO et SHANAHAN [105] ont montré que le gonflement des résines époxydes n'est pas totalement réversible après séchage, car le vieillissement hygrothermique induirait des modifications irréversibles de la structure macromoléculaire.
- **éventuellement, une dégradation du réseau par réaction d'hydrolyse.** Ce phénomène est peu fréquent pour les adhésifs époxydes dans les conditions usuelles de service. Cependant, lorsqu'un collage est réalisé sur un substrat en béton, les zones interfaciales peuvent se trouver dans un milieu alcalin propice aux réactions d'hydrolyse. DAMIAN et al. [113] ont étudié le vieillissement hygrothermique de différents systèmes époxydes à base de DGEBA. L'évolution de la prise en eau de films minces en fonction du temps met en évidence une diminution de la masse des échantillons après quelques heures de vieillissement, attribuée principalement à la migration du plastifiant (dibutylphtalate). L'étude des systèmes sans plastifiant révèle

aussi une perte de masse des échantillons induite par hydrolyse des liaisons éther, puis la formation de composés phénoliques susceptibles de migrer hors du matériau.

Dans le cas des réseaux époxydes dont la *réticulation est incomplète*, BOCKENHEIMER et al [114-116] ont montré que l’immersion en milieu aqueux induit les phénomènes particuliers suivants :

- au cours des premières heures de vieillissement, la T_g du matériau mesurée par DSC chute d’une dizaine de °C en raison du phénomène de plastification précédemment cité,
- au cours de jours suivants, on observe une ré-augmentation progressive de T_g ainsi qu’une diminution du pic exotherme de post-cuisson sur les thermogrammes DSC (Figure I-40). Une analyse complémentaire en infrarouge montre également une diminution progressive de la concentration en groupement époxydes résiduels au cours de cette période.

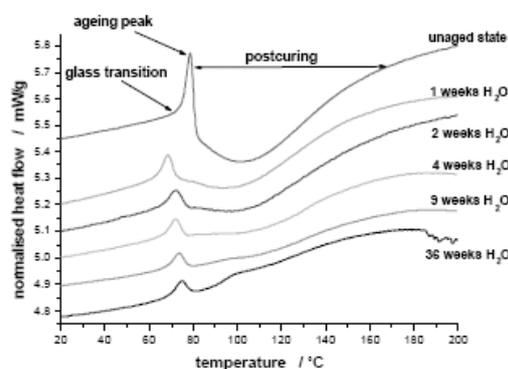


Figure I-40: Thermogrammes DSC d’un adhésif époxy sous-réticulé, à l’état initial ou après des périodes de vieillissement de 1 à 36 semaines dans l’eau déminéralisée à 40°C, d’après [116].

Selon les auteurs, le phénomène de plastification initial faciliterait la mobilité moléculaire des réactifs piégés dans le réseau sous-réticulé et relancerait le processus de polymérisation avec une cinétique assez rapide, d’où l’augmentation de T_g observée dans un second temps. Le vieillissement hygrothermique induirait donc une post-réticulation du réseau, jusqu’à consommation totale des réactifs. Lorsque l’échantillon vieilli est séché, l’analyse DSC montre que la valeur de T_g devient alors identique à celle du matériau totalement réticulé.

BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX CIMENTAIRES ET LES ADHESIFS

Cette première partie de l'étude bibliographique consacrée aux partenaires du collage que sont la matrice cimentaire et l'adhésif époxyde, nous a permis de mieux appréhender les microstructures respectives de ces matériaux, puis de cerner l'influence des caractéristiques microstructurales sur les propriétés physiques/mécaniques ou sur la durabilité.

Les pâtes de ciment présentent une microstructure complexe résultant de l'hydratation des grains de ciment initiaux, et du développement de divers hydrates dans les espaces intergrains (principalement les C-S-H et la portlandite). L'eau est un composant à part entière du matériau, entrant à la fois dans la composition des hydrates et présente sous forme liquide au sein du réseau poreux. Le rapport E/C choisi lors de la mise en œuvre affecte de manière importante la texture poreuse et les propriétés physico-mécaniques. Le comportement mécanique instantané des matériaux cimentaires est de type fragile, avec une résistance en traction très faible par rapport à la limite en compression. Un comportement différé en fluage peut également être observé. Différents phénomènes peuvent faire évoluer la microstructure et les propriétés dans le temps: ce sont principalement les mécanismes de retraits qui engendrent des fissurations, et les processus physico-chimiques induits par un environnement extérieur agressif (carbonatation, hydrolyse des hydrates, réaction sulfatique). Néanmoins, en milieu humide neutre, l'évolution lente du processus d'hydratation conduit souvent à une amélioration des propriétés mécaniques.

Les adhésifs époxydes utilisés en Génie Civil sont des formulations complexes intégrant divers additifs (charges minérales, plastifiants). Leur polymérisation à température ambiante avec les durcisseurs aminés conduit à la formation d'un réseau réticulé tridimensionnel, présentant une T_g relativement basse ($< 60^\circ\text{C}$). Le comportement mécanique instantané de ces adhésifs est fragile comme celui des pâtes de ciment, mais la résistance en traction est nettement supérieure.

Dans les conditions normales d'utilisation (environnement extérieur), l'adhésif peut subir différents types de vieillissement qui vont altérer la structure physique ou chimique du réseau polymère. Les principaux phénomènes observés sont: la fin de réticulation du polymère, le vieillissement physique (réversible) et le vieillissement humide (partiellement réversible), ce dernier induisant un effet de plastification notable qui se traduit par une diminution

importante de T_g et des propriétés mécaniques du réseau. Dans le cas des réseaux sous réticulés, le vieillissement humide tend à relancer le processus de polymérisation du fait de l'augmentation de mobilité moléculaire.

La suite de l'étude bibliographique est maintenant consacrée aux interactions entre la phase cimentaire et le polymère, ainsi qu'à l'étude des zones interfaciales.

2. Zones interfaciales matrice cimentaire/polymère

2.1. « Aspects microscopiques » du collage

Bien que le collage soit utilisé par l'homme depuis plus de 30 siècles, les mécanismes qui gouvernent l'adhésion entre deux matériaux collés restent complexes et partiellement méconnus. Plusieurs théories ont été développées afin de décrire les différents processus mis en jeu. Aucune ne permet d'expliquer à elle seule le phénomène global d'adhésion, car celui-ci résulterait plutôt de la superposition de plusieurs mécanismes élémentaires.

La première partie de ce paragraphe présente les principales théories de l'adhésion dans le cas général de deux matériaux mis en contact (un solide quelconque et un liquide).

La seconde partie est consacrée de manière plus spécifique aux mécanismes d'adhésion sur substrats poreux et cimentaires.

2.1.1. Généralités sur les mécanismes d'adhésion

Théorie de l'accrochage mécanique.

La théorie mécanique proposée par Mc BAIN et HOPKINS [117] résulte essentiellement d'un phénomène d'ancrage mécanique lié à la pénétration de l'adhésif dans les pores et aspérités du substrat. MONTERNOT et al [118] ont montré qu'une rugosité importante favorise cet ancrage mécanique par augmentation de l'aire de contact à l'interface, mais ceci n'est valable que si le mouillage du support est assuré au niveau des aspérités. Ce mouillage dépend à la fois de la géométrie des aspérités et des propriétés rhéologiques de l'adhésif. En effet, si la résine ne remplit pas entièrement les aspérités, il se forme des bulles d'air qui engendrent des sur-contraintes et fragilisent le collage. Il existe donc une rugosité optimale du support (Figure I-41).

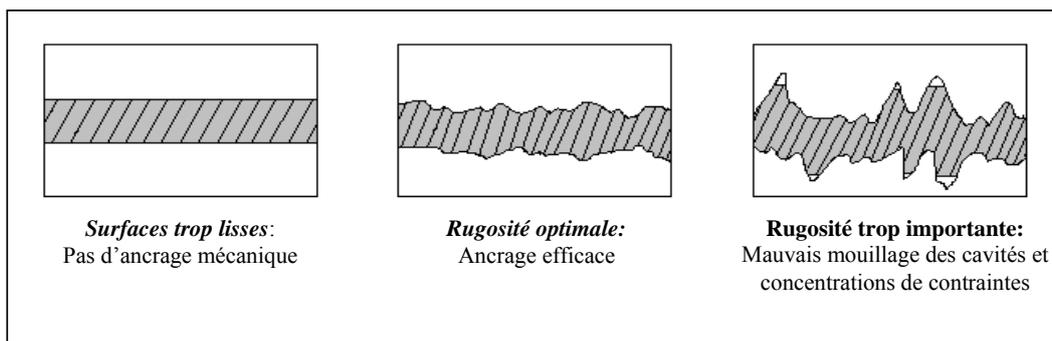


Figure I-41 : Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, d'après [118]

Théorie de l'adsorption

Cette théorie met en jeu des forces interatomiques et/ou intermoléculaires à l'interface entre deux matériaux en contact. Les forces les plus communément rencontrées sont les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les liaisons chimiques. Ces interactions peuvent être classifiées en fonction de leur énergie de liaison (Tableau I-9):

- les interactions les plus fortes sont **les liaisons primaires** qui regroupent les liaisons ioniques et covalentes.
- les moins fortes sont les **liaisons secondaires** ou intermoléculaires.

L'ensemble de ces forces conduit en théorie à des adhésions pouvant atteindre une centaine de MPa. Mais la présence de vides d'air, de défauts, de singularités géométriques et de toute autre hétérogénéité dans le matériau fait chuter en pratique cette résistance des forces d'adhésion.

Dans de nombreux cas, seules des forces interfaciales secondaires sont mises en jeu. La simple création de liaisons hydrogène permet d'améliorer de manière importante le niveau d'adhésion.

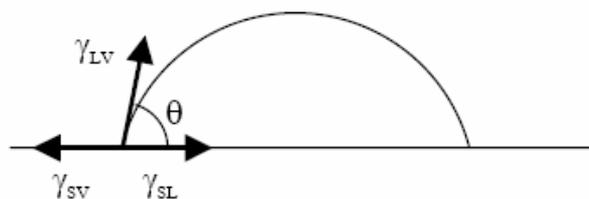
Tableau I-9: Energie de liaison des forces d'adhésion, d'après COGNARD [119].

Type de liaison	Energie (kJ.mol ⁻¹)
<i>Liaisons primaires</i>	
Liaisons ioniques	600-1000
Liaisons covalentes	60-700
<i>Liaisons secondaires</i>	
Liaisons hydrogène	jusqu'à 40
Liaisons de van der Waals :	
- interactions permanentes dipôle-dipôle	4-20
- interactions dipôle-dipôle induit	inférieure à 2
- forces de dispersion de London	0,08-40

Modèle thermodynamique ou théorie du mouillage

Ce modèle développé par SHARPE et SCHONHORN [120] repose sur le phénomène de mouillage caractérisant l'aptitude de l'adhésif à établir un contact intime avec l'adhéré, et conditionnant la création de liaisons secondaires avec le substrat (liaisons de Van der Waals ou interactions spécifiques de type liaisons hydrogène ou acide-base de Lewis). Bien que de faibles énergies et de courte portée, ces forces compensent plus ou moins la disparition des forces de cohésion internes de la colle lors de l'augmentation de l'aire de contact avec le substrat.

Les forces secondaires et les énergies libres de surface et d'interface (γ) des surfaces en contact sont liées. Ces énergies sont elles-mêmes directement liées au travail thermodynamique réversible d'adhésion, W_a , entre le substrat et l'adhésif.

**Figure I-42 :** Goutte de liquide en équilibre sur une surface solide

Le dépôt d'une goutte de liquide sur la surface plane d'un solide permet d'apprécier la mouillabilité de ce solide pour le liquide donné. La condition d'équilibre de la goutte sur la ligne de contact entre les trois phases (liquide, solide et vapeur) est décrite par l'équation de YOUNG :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{Eq.I.24.}$$

avec θ , l'angle de contact liquide/solide

γ_{SV} , l'énergie libre de surface du solide en contact avec la vapeur du liquide

γ_{LV} , l'énergie libre de surface du liquide en contact avec sa vapeur

γ_{SL} , l'énergie libre interfaciale

Par ailleurs, on a la relation :

Eq.I.25.

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e,$$

avec γ_S , l'énergie libre de surface du solide dans le vide, qui sert de référence

π_e est la pression d'étalement du liquide sur le solide due à la présence de vapeur.

Le travail thermodynamique réversible d'adhésion W_a correspond au travail nécessaire pour séparer une unité de surface des deux phases constituant une interface. Il est défini par l'équation de DUPRE [121] :

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Eq.I.26.}$$

La combinaison des relations Eq.I.24 et Eq.I.26 fournit l'équation de YOUNG-DUPRE :

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) + \pi_e \quad \text{Eq.I.27.}$$

Un bon mouillage, caractérisé par un angle de contact θ nul ou très petit, permet donc d'obtenir une valeur élevée de l'énergie d'adhésion W_a .

Modèle des couches 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. BIKERMAN [122] introduit donc la notion d'interphase entre les matériaux. Cette couche de faible cohésion, due à la présence d'imperfections provenant de la mise en œuvre (bulles d'air, ...) et à la discontinuité entre les phases, constitue une zone de transition définie par des gradients de propriétés et de structure (Figure I-43).

Ce modèle permet de se placer à une échelle très fine puisqu'elle décrit l'interface en termes d'interactions moléculaires.

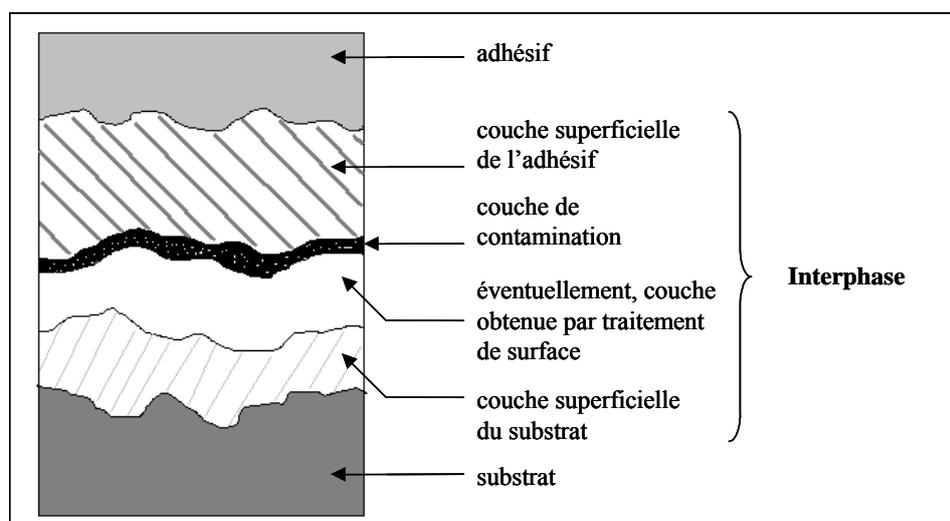


Figure I-43: Couches de faible cohésion du modèle de BIKERMAN [122]

2.1.2. Cas particulier de l'adhésion sur matériaux poreux et cimentaires

L'adhésion en milieu poreux résulte d'un mécanisme en plusieurs étapes faisant appel aux mécanismes élémentaires précédemment cités: la première étape correspond à l'établissement du contact entre matériaux et à la pénétration de la résine dans les microporosités du substrat, la seconde correspond à la création de liaisons physiques ou chimiques susceptibles d'assurer la pérennité de l'assemblage. Ces aspects sont abordés dans les paragraphes suivants, de même que les techniques expérimentales qui permettent de les caractériser.

2.1.1.1. Pénétration de l'adhésif dans le substrat poreux

Le phénomène de capillarité est considéré comme le moteur de la pénétration d'un liquide dans un milieu poreux. En effet, lors du dépôt du liquide, des gradients de pression se créent à la surface du substrat et sont à l'origine de la pénétration de l'adhésif [123, 124]. Le mode de pénétration va évidemment dépendre de paramètres relatifs à la microstructure du substrat, mais également de certaines propriétés physiques du liquide.

Il existe une littérature importante sur la pénétration des résines dans les matériaux poreux, notamment dans le domaine de la réparation et de la consolidation des pierres naturelles et des monuments historiques [125-129]. Dans ce type d'applications, ce sont des résines époxydes solvantées à très faible viscosité qui sont appliquées sur les monuments dégradés. L'objectif est de remplir au maximum la porosité et les défauts de la pierre afin d'obtenir une consolidation satisfaisante du matériau. Les auteurs ont montré que la profondeur de pénétration dépend à la fois :

- de **la texture poreuse du substrat** (porosité totale et taille des pores). Ainsi, ALESSANDRINI et al [126] ont montré que la résine pénètre beaucoup plus facilement dans des grès ou des tuffs très poreux que dans des marbres denses, en raison des intenses flux convectifs de matière liés à la porosité,
- de **la polarité ou des propriétés de surface du substrat**. DOMASLOWSKI [127] a en effet réalisé des expériences de montée capillaire en mettant en contact différentes pierres naturelles avec une solution de résine époxyde. Des montées capillaires plus importantes ont été observées avec des grès contenant 22% de porosité qu'avec des calcaires beaucoup plus poreux. L'auteur en a conclu que les propriétés de surface sont au moins aussi importantes que la porosité vis à vis du transport de matière,
- de **la viscosité de la solution** et de sa **concentration en résine** époxyde [128]

Des problèmes particuliers de « migration inverse » sont observés dans ce type d'application utilisant des résines solvantées. En effet, une fois que la solution a pénétré dans le substrat, l'évaporation du solvant tend à faire remonter la résine vers la surface, ce qui engendre localement une concentration élevée en groupements époxydes [129].

Pour les applications spécifiques liées au collage sur matériaux cimentaires, on utilise généralement des résines non solvantées nettement plus visqueuses que celles utilisées pour la

conservation des monuments, et qui présentent parfois un caractère thixotrope marqué permettant de faciliter la mise en œuvre. Néanmoins une pénétration substantielle de l'adhésif dans le réseau poreux du béton est tout de même observée [123, 130-132]. Selon MUNGER et VINCENT [132], la qualité de l'adhésion par ancrage mécanique d'un revêtement sur un support cimentaire serait d'ailleurs proportionnelle à la profondeur de pénétration de la résine. De manière analogue à ce qui est observé pour l'imprégnation des pierres naturelles, les propriétés du substrat cimentaire et de la résine vont ici également avoir une influence notable sur la profondeur de pénétration :

- **la rugosité et la porosité du support cimentaire** contribuent toutes deux à augmenter l'aire de contact effective et favorisent l'ancrage mécanique. A ce titre, les traitements de surface du support par sablage ou jet d'eau sont déterminants pour optimiser la rugosité de surface [133],
- **L'eau présente dans le substrat** a une influence néfaste sur la pénétration de la résine, le drainage par capillarité étant impossible lorsque les pores sont saturés en eau. Il est intéressant de noter que les charges contenues dans l'adhésif (aux propriétés hydrophiles comme le calcaire ou la silice) jouent un rôle important car elles absorbent partiellement l'humidité de surface du support et contribuent à améliorer la qualité de l'adhésion [134],
- **la viscosité de la résine** est un paramètre essentiel qui gouverne le flux capillaire dans la porosité du béton. Plus elle est faible, plus le flux de convection (ou flux darcéen) est intense et la profondeur de pénétration importante [135]. Des primaires d'adhésion, ayant une consistance très fluide et contenant des monomères époxydes de faible masse moléculaire, sont d'ailleurs parfois employés pour favoriser la pénétration [133].

Récemment, BACKELANDT [123] a développé une méthodologie permettant d'étudier la pénétration d'une résine époxyde dans une pâte de ciment durcie. Trois techniques différentes ont été évaluées:

- un pigment fluorescent a été introduit dans la formulation de l'adhésif, et la profondeur de pénétration de cet adhésif dans le substrat a ensuite été évaluée par microscopie optique sous éclairage ultraviolet,
- la zone de pénétration a également été observée en microscopie électronique à balayage, en mode de détection des électrons secondaires,

- enfin, une troisième méthode d'analyse par microsonde électronique a permis d'obtenir le profil de concentration de l'élément carbone caractéristique de l'adhésif à l'intérieur de la pâte de ciment (Figure I-44), et de déterminer ainsi la profondeur de pénétration.

Les trois méthodes proposées confirment la présence d'une zone de transition et semblent fournir des résultats concordants quant à la profondeur de pénétration, comme en témoigne la Figure I-45.

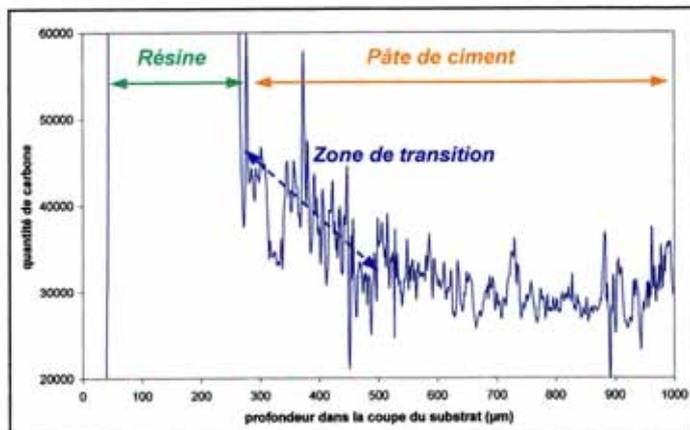


Figure I-44 : Profil de concentration de l'élément carbone caractéristique de l'adhésif époxyde dans un échantillon de pâte de ciment durcie, d'après BACKELANDT [123].

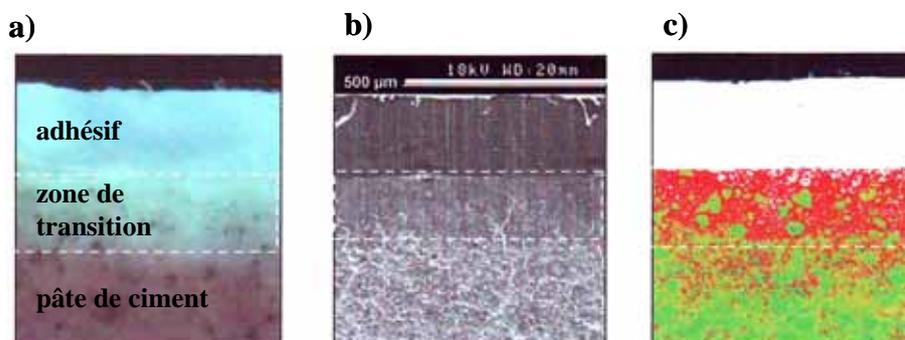


Figure I-45 : Comparaison de trois modes d'observation de la zone de pénétration de l'adhésif dans la pâte de ciment : (a) microscopie optique sous éclairage UV, (b) microscopie électronique à balayage, (c) microsonde électronique (cartographie de l'élément carbone, en rouge) [123].

Grâce à ces différentes techniques, BACKELANDT a étudié en détail l'influence des paramètres pré-cités (*porosité du substrat, la teneur en eau du substrat, et la viscosité de la résine époxyde*) sur la profondeur de pénétration de la résine dans la pâte de ciment. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I.10 et confirment les tendances déjà évoquées.

Cet auteur a finalement proposé un outil numérique permettant de décrire le processus de pénétration d'une résine époxyde bi-composant dans un substrat cimentaire. Le modèle considère un flux unique de résine, et intègre la présence d'eau dans le milieu au travers des expressions de la pression capillaire et de la perméabilité du réseau poreux. Les simulations numériques obtenues au moyen de cet outil seraient cohérentes avec les données expérimentales.

Tableau I-10 : Influence de différents paramètres sur la profondeur de pénétration d'une résine époxyde dans une pâte de ciment durcie, d'après BACKELANDT [123].

	<i>Substrat de porosité 33%</i>		<i>Substrat de porosité 42%</i>	
	<i>sec</i>	<i>humide</i>	<i>sec</i>	<i>humide</i>
<i>Résine fluide</i>	130 μm	60 μm	190 μm	90 μm
<i>Résine visqueuse</i>	65 μm	50 μm	100 μm	55 μm

2.1.1.2. Interactions physico-chimiques entre le polymère et le substrat

Une fois que le polymère a pénétré dans la structure poreuse du substrat, des interactions physico-chimiques sont susceptibles de s'établir entre la surface minérale et certains groupements organiques de la résine. Au cours des dernières années, de nombreux travaux de recherche ont visé à établir la nature exacte de ces interactions. Les polymères considérés dans ces études dépassent largement le cadre restreint des systèmes époxydiques.

Interactions spécifiques de type acide-base ou hydrogène

Les surfaces cimentaires peuvent être considérées comme des surfaces oxydées, en raison de la présence de silicates. Selon McNAUGHT [136], les oxydes de surface peuvent interagir avec des composés organiques polaires par mécanisme acide ou basique (Eq.I.28 et I.29).

Le mécanisme acide fait intervenir la réaction suivante :



avec X = structure silicate sous-jacente
 HOR , un acide (carboxylique par exemple)

Si le composé organique est une base (amine NH_2R , par exemple) le mécanisme d'interaction basique avec la surface oxydée est décrit par la relation :



OLIVA et al [137] et BAETA NEVES et al [138] ont également étudié les propriétés thermodynamiques de surface de pâtes de ciment par chromatographie gazeuse en phase inverse (ou IGC pour *inverse gaz chromatography*). Ils ont notamment montré que ces substrats cimentaires présentent un caractère amphotère très marqué, et qu'ils sont capables d'interagir fortement avec toutes les gammes de sondes spécifiques organiques, que ce soit les acides de Lewis, les bases de Lewis ou les sondes aromatiques (bases faibles). De ce fait, ils sont également capables d'interagir avec les adhésifs dont les constituants présentent une activité acide/base. Ces études ont également montré que le rapport E/C de la pâte de ciment affecte le nombre de sites de sorption accessibles aux composés organiques. En effet, une diminution du rapport E/C conduit à une moindre intensité des interactions acide-base entre la surface et les sondes spécifiques. Les auteurs attribuent cet effet à l'influence de la texture microporeuse du substrat.

BAETA NEVES et al [139] et BENZARTI et al [140] ont également étudié les interactions entre des matériaux cimentaires et un adhésif époxyde par spectroscopie ESCA. Les spectres ESCA haute résolution de l'azote N1s obtenus pour des échantillons de pâtes de ciment recouverts de durcisseur aminé présentent une forme très asymétrique (Figure I-46) qui suggère l'existence de différents types d'amines sur la surface minérale. Une déconvolution du signal met ainsi en évidence la présence de 3 composantes :

- une composante principale, centrée à 399,8 eV, qui est attribuée aux groupements amines libres (pic A sur la Figure I-46),

- la seconde contribution, centrée à 401,5 eV, est attribuée à des amines qui interagissent par liaison H avec la surface du substrat (pic B),
- la dernière composante (pic C) pourrait être liée à un phénomène de protonation qui est encore mal identifié.

Cette analyse fournit donc une preuve directe de l'existence d'interactions donneur-accepteur entre la surface minérale et le durcisseur. Par contre, ce type d'interaction n'a pas été détecté entre le substrat et le prépolymère DGEBA de l'adhésif.

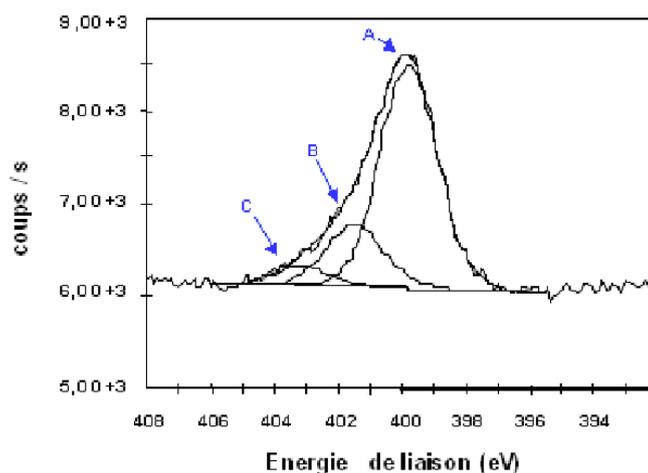


Figure I-46: Déconvolution du signal ESCA haute résolution de l'azote N1s pour une pâte de ciment recouverte de durcisseur (A= amines libres, B= liaisons hydrogène, C= protonation), d'après [140].

Réactions chimiques polymère/ ciment

De nombreux auteurs ont cherché à mettre en évidence l'existence de liaisons chimiques entre les polymères et les matériaux cimentaires. La plupart de ces études ne concernent pas la problématique du collage mais plutôt la caractérisation des bétons hybrides modifiés aux polymères. Ce type de béton est couramment utilisé en construction car il présente certains avantages par rapport au béton conventionnel, en particulier une meilleure résistance mécanique, une perméabilité à l'eau plus faible ainsi qu'une meilleure résistance aux produits chimiques et aux cycles gel-dégel [141,142]. Il existe deux catégories de béton modifié aux polymères :

- le béton imprégné de résine (ou PIC pour *polymer impregnated concrete*), obtenu par imprégnation d'un béton préfabriqué avec un monomère à faible viscosité (sous forme liquide ou gazeuse). Ce dernier est ensuite polymérisé sous l'action d'agents

physiques (rayonnement ultraviolet ou chaleur) ou chimiques (catalyseurs). Les monomères les plus utilisés pour l'imprégnation font partie des familles acryliques et vinyliques : méthacrylate de méthyle (MMA), styrène, acrylonitrile, acétate de vinyle [136] ;

- *le béton modifié par adjonction de polymère (ou PMC pour polymer modified concrete)*, est fabriqué en incorporant directement le polymère dans la formulation du béton lors de la mise en œuvre. Les interactions physiques et chimiques entre le polymère et la pâte de ciment liquide sont alors susceptibles d'interférer avec le processus d'hydratation des grains de ciment. Pour ce type d'application, plusieurs types de polymères sont employés [143]:
 - des latex, constitués de particules de copolymères dispersées en milieu aqueux (diamètres compris entre 0,05 et 5 μm). Les plus utilisés sont les latex acryliques, en particulier ceux à base de poly(éthylène-vinyl acétate) ou EVA, de poly(acrylique ester) ou PAE, et de polyacétate de vinyle ou PVAc. L'adjonction de produits émulsifiants permet par ailleurs d'assurer la stabilité de la dispersion.
 - des polymères hydrosolubles, les plus courants étant les dérivés de cellulose, l'alcool polyvinylique ou PVA, le polyacrylamide.

Pour le cas particulier des bétons modifiés par ***adjonction de polymères acryliques***, OHAMA [142] a proposé un modèle simplifié, amélioré récemment par BEELDENS et al [144], qui décrit le mode d'interaction entre la phase organique et la phase cimentaire en cours d'hydratation. Selon ce modèle, le polymère formerait un film autour des grains de ciment et retarderait la réaction d'hydratation. Les différentes étapes menant à la formation de la matrice mixte polymère/ciment sont présentées sur la Figure I-47 :

- la première étape correspond au mélange des composants (polymère, grains de ciment, agrégats) et au début de l'hydratation ;
- dans l'étape 2) une fraction des particules de ciment se dépose à la surface des grains de ciment et des agrégats. Des particules de polymère peuvent coalescer et former un film à la surface de certains grains, retardant ou inhibant la réaction d'hydratation de ces grains;

- à l'étape 3), les particules de polymère flocculent et peuvent coalescer pour former un film. Dans la phase interstitielle liquide, les hydrates précipitent, ce qui conduit à la formation d'un composé mixte organique/inorganique ;
- la dernière étape correspond à la poursuite des processus d'hydratation et de formation du film polymère. La fraction de particules polymères qui est encore présente dans la dispersion devient confinée au niveau des pores capillaires et à l'interface agrégat/matrice. C'est cette fraction qui contribuerait le plus à l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau.

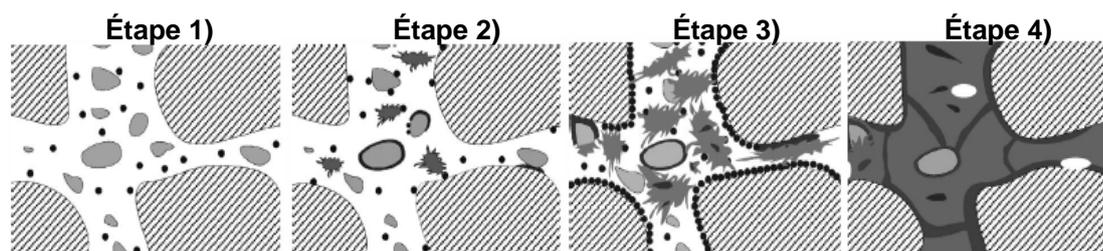


Figure I-47: Modèle simplifié expliquant la formation d'une matrice mixte polymère/ciment
 • particules de polymère, ○ ciment anhydre, ⊘ agrégats, ★ produits d'hydratation

Plusieurs études ont par ailleurs mis en évidence de manière directe ou indirecte l'existence de liaisons chimiques entre la phase cimentaire et différents polymères acryliques, comme les latex styrène-acrylate [145-147], le PMMA [148], l'EVA [149], le PAE [150], le PVAc [151-152] et le PVA [151-154], ou encore avec des dérivés cellulosiques [155,156]. Les différents auteurs ont utilisé des approches multi-techniques basées sur la spectroscopie infrarouge, les méthodes d'analyses thermiques (calorimétrie différentielle à balayage DSC, ATG/ATD) et l'analyse cristallographique par diffraction des rayons X (XRD). Ces caractérisations ont montré que dans les systèmes additivés de polymère:

- la cinétique d'hydratation du ciment est globalement ralentie,
- les groupements carboxylates (RCOOR') du polymère acrylique sont partiellement hydrolysés dans le milieu alcalin et forment des anions (RCOO^-) détectables par spectroscopie IRTF,
- la quantité et le degré de cristallinité des hydrates formés (notamment la portlandite) sont plus faibles que dans les matériaux de référence sans polymère. Ceci indiquerait qu'une partie des ions de la solution interstitielle (en particulier les ions Ca^{2+}) réagirait avec le polymère pour former des composés hybrides organique/inorganique.

Ces effets sont révélateurs d'une réaction chimique entre le polymère acrylique et les produits d'hydratation du ciment, qui conduirait à la formation de complexes métalliques par création de liaisons ioniques. Il se formerait en particulier des *complexes ou des sels de calcium* [142, 146].

Le mécanisme proposé par LARBI et al [146] est le suivant :

- les groupements carboxylates du polymère (qui comportent des liaisons ester) subissent d'abord une hydrolyse alcaline ou saponification (Eq. I.30),
- les radicaux carbonyles ainsi formés peuvent alors réagir avec la portlandite et former des complexes selon la réaction (Eq. I.31)

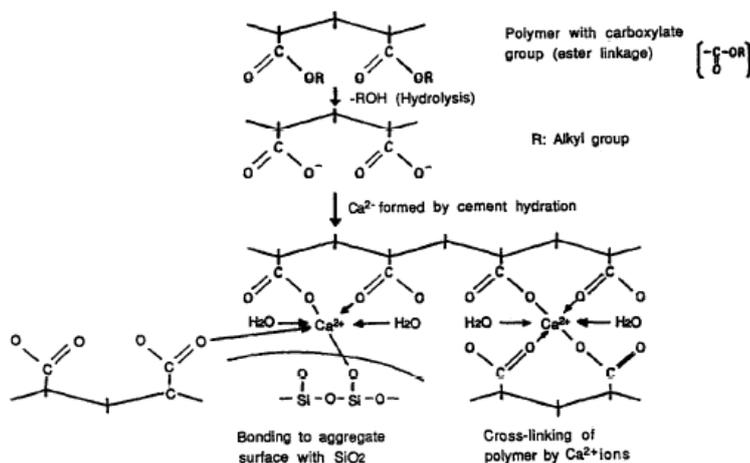
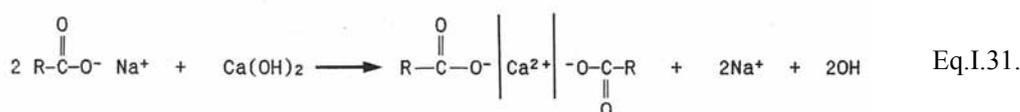
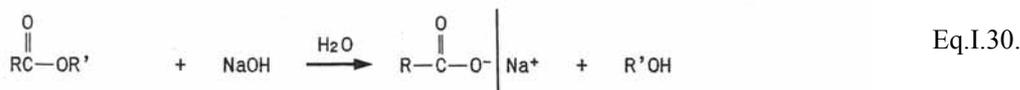


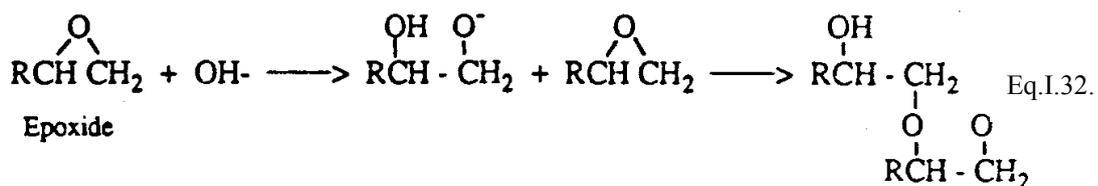
Figure I-48: Réaction entre les polymères acryliques (comportant des liaisons ester), le ciment Portland et les agrégats, selon OHAMA [142].

En revanche, la littérature fournit très peu d'informations sur les interactions chimiques entre les *systèmes époxydes* et les matériaux cimentaires.

Plusieurs études basées sur l'utilisation de la spectroscopie infrarouge, de l'analyse thermique et de la cristallographie, n'ont pas réussi à mettre en évidence de liaison chimique forte entre ces constituants [123,136]. Selon Mc NAUGHT [136], cela ne veut pas dire qu'il n'existe pas de telles interactions: en effet, ces travaux ont tous été réalisés avec un prépolymère de type DGEBA, molécule qui ne comporte qu'une faible concentration en fonctions réactives (chaîne relativement longue et seulement deux fonctions époxy par molécule). Cet auteur explique que l'intensité des interactions DGEBA/ciment pourrait être trop faible au regard de la sensibilité des appareillages utilisés. Pour contourner ce problème, la solution serait d'étudier les interactions entre les substrats cimentaires et des molécules époxy à chaînes très courtes comme le propylène oxyde, mais ce travail n'a pas été réalisé.

Mc NAUGHT ajoute que la réaction la plus probable entre un adhésif époxy et le milieu cimentaire serait liée à l'attaque des cycles époxy par les ions OH⁻ produits par l'hydratation du ciment. La polymérisation se ferait alors selon la réaction en chaîne autocatalysée Eq.I.32.

L'existence de cette réaction semble confirmée par les travaux de OHAMA et al [157], qui ont mis au point un mortier modifié par une résine époxy sans durcisseur. Ces auteurs ont montré que le prépolymère DGEBA est capable de polymériser sous la seule action des alcalis ou des ions OH⁻ provenant de l'hydroxyde de calcium formé lors de l'hydratation du ciment. Cependant, la cinétique de la réaction Eq.I.32 serait très lente à température ambiante, et la mise en œuvre du mortier modifié nécessiterait un autoclavage à 120°C pour accélérer le processus.



Enfin, il est intéressant de noter que des réactions chimiques ont été mises en évidence entre des systèmes époxy et certaines surfaces métalliques oxydées ou hydroxylées [136, 158-162].

Un parallèle peut être fait avec les matériaux cimentaires qui comportent des oxydes métalliques de surface, mais rien n'a été démontré pour ce cas précis.

ROCHE et al [158, 159] ont ainsi montré par différentes techniques spectroscopiques et par des analyses thermiques que les monomères diamines réagissent avec la couche d'oxyde métallique du substrat et dissolvent partiellement cette couche superficielle. Les ions métalliques diffuseraient alors à travers le mélange polymère (époxy + diamine) et formeraient des complexes organométalliques par coordination avec les groupements amines (chélate ou ligand). A des concentrations supérieures au produit de solubilité, ces complexes cristalliseraient sous forme de fines aiguilles formant ainsi une couche cristalline à la surface du substrat. Les complexes métal-diamine seraient insolubles dans le milieu polymère et induiraient localement une séparation de phase au cours de la polymérisation à température ambiante. Ces interactions auraient une influence notable sur les propriétés mécaniques de l'interface.

BARTHES LABROUSSE et al [160, 161] et FAUQUET et al [162] ont également mis en évidence par spectroscopie ESCA l'existence d'interactions entre la surface d'un substrat aluminium et les systèmes époxydes (et en particulier les groupements amines du durcisseur). Les différents types de réactions envisagés sont présentés sur la Figure I-49.

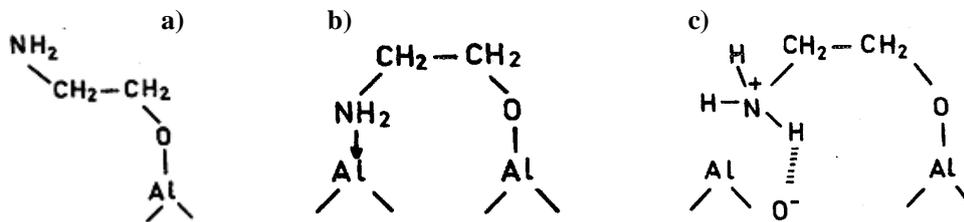


Figure I-49: Modes d'interactions possibles entre les fonctions amines et les surfaces aluminium : a) groupes amines libres, b) coordination entre les groupes NH_2 et les ions aluminium c) protonation des amines sur les sites acides de surface (au sens de Brönsted) [160]

2.1.1.3. Interface/interphase entre l'adhésif et le substrat

Les différentes interactions physico-chimiques décrites dans le paragraphe précédent peuvent modifier localement la structure du réseau époxy au voisinage du substrat, et conduire à la

formation *d'une véritable interphase* possédant des propriétés physiques et mécaniques différentes de celle du polymère massique.

Plusieurs études ont montré l'existence d'une telle interphase au voisinage de substrats métalliques [158-159, 163-165].

D'après ROCHE et al [158, 159], la formation de complexes métal-diamine au voisinage d'un substrat d'aluminium ou de titanium modifierait localement la structure du réseau époxyde, et induirait la création d'une interphase polymère pouvant atteindre 200 à 400 microns d'épaisseur. Cette zone serait caractérisée par un gradient de la température de transition vitreuse, la valeur de T_g étant minimale à proximité immédiate du substrat et augmentant progressivement pour atteindre celle du polymère massique loin du substrat.

HÄBLER et al [163,164] ont également observé ce type interphase polymère au voisinage d'un substrat aluminium oxydé. En revanche, ils rapportent des valeurs de T_g plus élevées à l'intérieur de l'interphase que dans le polymère massique. Il n'y a donc pas de consensus sur les caractéristiques physiques de l'interphase.

BOCKENHEIMER et al [165] ont proposé un mécanisme différent pour expliquer la formation de l'interphase dans le cas d'un substrat aluminium oxydé. Selon ces auteurs, le durcisseur amine est adsorbé préférentiellement sur les particules d'oxydes d'aluminium par interactions acide/base. La première couche moléculaire est donc caractérisée par une forte densité de groupements amines chimisorbés (Figure I-50). La formation du réseau époxyde se ferait ensuite par croissance de chaîne à partir de ces groupements chimisorbés ; il en résulterait une densité de chaînes élevée et une mobilité moléculaire réduite à proximité du substrat. A distance croissante de l'interface, la densité des chaînes polymères diminuerait progressivement, ce qui se traduirait par une augmentation graduelle de la mobilité moléculaire. Ce phénomène serait à l'origine du gradient de propriétés.

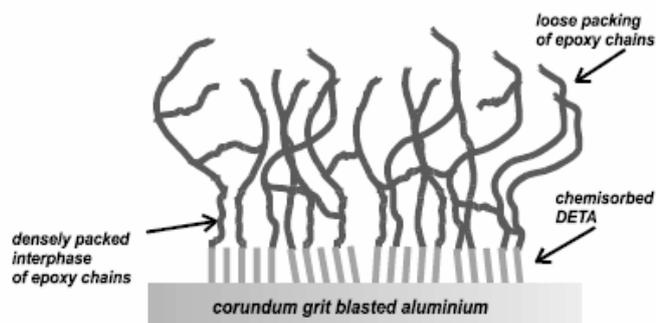


Figure I-50: Description de la structure du réseau époxyde à proximité d'un substrat aluminium oxydé, d'après BOCKENHEIMER et al [165].

Le développement de nouvelles techniques d'analyses permet depuis peu de caractériser in situ les zones interfaciales dans les matériaux polyphasés. L'une de ces techniques, *la micro-analyse thermique* (ou μ TA), a été appliquée avec succès à l'étude des phénomènes interfaciaux dans les mélanges de polymère [167-169], dans les films polymères multicouches [170], dans les matériaux composites [163,171-172] ou encore dans les assemblages collés [163-164, 173]. Cet appareillage est basé sur le principe de la microscopie à force atomique (AFM), la pointe conventionnelle AFM étant remplacée par une sonde thermique en fil de wollaston. La technique μ TA permet de réaliser deux types d'analyses :

- en mode microscopie, elle permet de visualiser le profil topographique ou le contraste de conductivité thermique à la surface d'un échantillon. Ceci fournit des informations sur la répartition géométrique des phases dans le matériau polyphasé,
- en mode analyse thermique locale, la pointe de mesure peut être positionnée à un endroit précis de l'échantillon (et en particulier au niveau de la zone interfaciale) avec une résolution spatiale inférieure au micron. Une rampe de température peut alors être appliquée, et le signal pénétrométrique de la pointe permet d'identifier les températures de transition du matériau au niveau du point de contact. Ce type d'analyse a permis de mettre en évidence des gradients de propriétés (variation de T_g par exemple) dans les zones interfaciales de certains matériaux polyphasés, ce phénomène étant le plus souvent attribué à l'existence d'interactions chimiques ou physiques entre phases [163, 171-173].

Récemment, BENZARTI et al [174] ont réalisé une étude exploratoire visant à évaluer l'intérêt de la technique de μ TA pour la caractérisation d'une interface époxy/matrice

cimentaire. Les auteurs ont d'abord optimisé le protocole expérimental d'analyse (paramétrage de l'appareil et conditions de préparation des échantillons). Ils ont ensuite effectué des analyses thermiques locales systématiques dans les zones interfaciales, mettant en évidence une interphase polymère avec un gradient décroissant de T_g à partir du bord du substrat jusqu'au polymère massif (Figure I-51). Cette technique présente donc un intérêt certain pour l'étude microstructurale de nos matériaux.

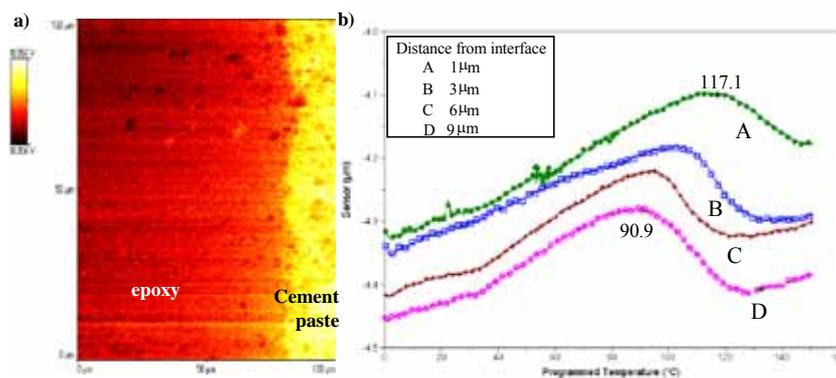


Figure I-51: a) Contraste de conductivité thermique à l'interface époxy/pâte de ciment, b) analyses thermiques locales dans le polymère, à différentes distances du substrat cimentaire, d'après [174].

2.2. « Aspects macroscopiques » : Adhérence et propriétés mécaniques des assemblages collés

Après avoir abordé la microstructure à l'interface entre le support cimentaire et l'adhésif, on aborde à présent la caractérisation mécanique des assemblages collés à l'échelle macroscopique. Des rappels sur les mécanismes de rupture sont d'abord proposés, puis on décrira ensuite les tests mécaniques qui permettent d'évaluer la qualité de l'adhérence et les propriétés à la rupture des assemblages.

2.2.1. Mode de rupture des assemblages collés

De manière générale, la rupture correspond à la séparation de deux corps initialement solidaires. La fissuration est le plus souvent amorcée à partir d'une entaille ou d'un défaut préexistant. Sa vitesse de propagation et son aspect dépendent des propriétés du (des)

matériau(x), des contraintes internes au système et de celles exercées sur celui-ci par le milieu extérieur (température, forces appliquées...), de la géométrie du (des) solide(s).

Selon IRWIN [175], les mouvements possibles des lèvres de la fissure sont des combinaisons de trois modes indépendants (Figure I.52):

- le mode I, ou mode par ouverture, qui correspond à un écartement relatif des deux surfaces de la fissure par ouverture angulaire,
- le mode II, qui fait référence à un cisaillement plan,
- le mode III, ou mode de cisaillement anti-plan, qui correspond à un glissement transversal des deux surfaces de la fissure, en sens opposés, mais cette fois dans une direction parallèle au front de la fissure.

Le mode I est considéré comme le plus sévère en terme d'extension de la fissure ; cependant, une fois amorcée et pour des sollicitations mixtes ou des géométries complexes, la fissure a tendance à bifurquer, et reste donc rarement rectiligne (2D) ou plane (3D).

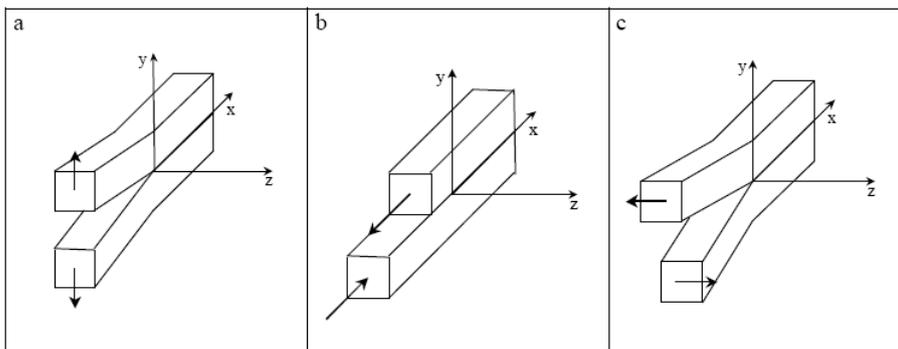


Figure I-52: Représentation schématique des modes de déplacement des surfaces de fissures (a) mode d'ouverture (mode I), (b) mode de cisaillement plan (mode II), (c) mode de cisaillement anti-plan (mode III).

Dans le cas des assemblages collés, on peut également distinguer différents modes de rupture en fonction de l'endroit où intervient la fissuration (Figure I-53) :

- la rupture peut être confinée dans l'un des deux substrats ou dans l'adhésif, ce qui signifie que la cohésion d'un de ces matériaux est plus faible que l'adhésion entre constituants. On parle alors de *rupture cohésive*.
- la rupture peut intervenir à l'interface et on parle alors de *rupture adhésive ou interfaciale*. Cependant, la rupture se fait parfois non pas à l'interface *stricto sensu*,

mais très proche de celle-ci. On parle de rupture dans l' « interphase » car la proximité d'une interface peut être synonyme de gradient de propriétés.

- la rupture peut également être *mixte* si elle est cohésive par endroit et adhésive à d'autres.

La localisation précise de la fissure (par microanalyse X des faciès de rupture) est très utile pour identifier précisément le mode de rupture.

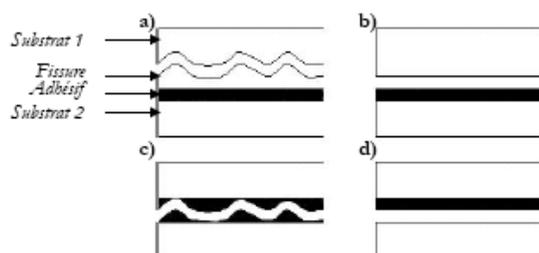


Figure I-53: Mode de rupture des joints collés (a) rupture cohésive dans le substrat, (b) et (d) rupture adhésive à l'interface, (c) rupture cohésive dans l'adhésif.

2.2.2. Tests de caractérisation de l'adhérence

Les joints collés peuvent être sollicités de différentes manières : traction, cisaillement, pelage, flexion, clivage. Il existe de ce fait différentes techniques qui permettent d'évaluer le niveau d'adhérence et les propriétés mécaniques des assemblages collés. Dans la plupart des cas, le facteur limitant est la résistance du béton, qui est jusqu'à dix fois inférieure à celle de l'adhésif (en traction ou en cisaillement).

Ce paragraphe décrit les principaux tests mécaniques disponibles en dégageant leurs avantages et inconvénients respectifs. Les résultats importants de la littérature concernant les assemblages collés réalisés à partir de supports cimentaires sont également présentés.

- **test de traction directe sur assemblages collés (norme NFP 1871).** Ce test nécessite la fabrication d'éprouvettes spécifiques (Figure I-54): deux prismes de béton sont d'abord collés au moyen d'un adhésif, l'épaisseur du joint étant contrôlée à l'aide de cales. Des éprouvettes cylindriques sont ensuite obtenues par carottage de l'assemblage précédent. Les extrémités de chaque éprouvette sont coiffées par des

casques métalliques scellés qui assurent la fixation de l'ensemble sur la machine d'essai. L'assemblage est ensuite sollicité en traction avec une vitesse de déplacement imposée de 2mm/min jusqu'à la rupture, ce qui permet d'évaluer sa résistance mécanique.

PAILLERE *et al* [176] ont utilisé ce test pour étudier l'adhérence des résines époxydes sur supports en béton secs ou humides. Lorsque le collage est réalisé sur béton sec, la rupture est toujours cohésive dans le support (en raison de la faible résistance en traction du béton) et la valeur de la contrainte à la rupture correspond à celle du béton (avec une dispersion importante des résultats). Ce test ne permet donc pas d'évaluer la résistance intrinsèque de l'interface pour un collage réalisé sur support sec.

En revanche, lorsque le collage est réalisé sur béton humide, les ruptures observées sont de type mixte ou adhésive, ce qui dénote un affaiblissement significatif de la liaison interfaciale. Dans ces conditions, les auteurs soulignent que la présence de charges minérales siliceuses ou calcaires dans la formulation de l'adhésif joue un rôle bénéfique ; en effet, ces charges absorbent en partie l'humidité de surface du support cimentaire et permettent ainsi de réduire la perte d'adhérence, comparativement à un collage réalisé au moyen d'un adhésif non chargé.

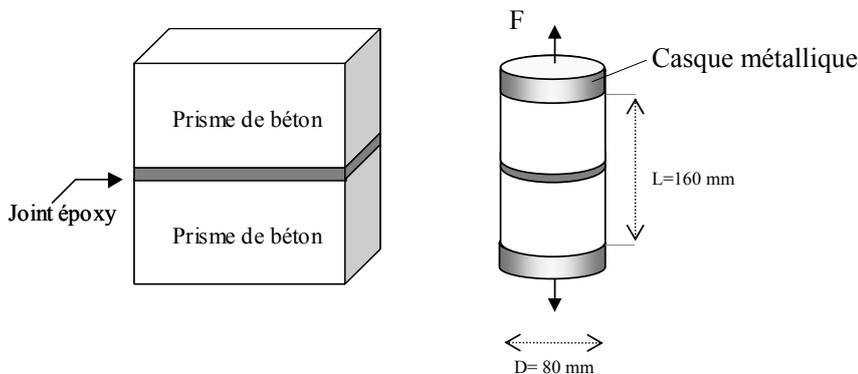


Figure I-54: Réalisation des éprouvettes pour le test de traction directe, d'après [176]

- **test d'arrachement ou pull-off test** (norme ASTM D 4581-85) Ce test est préconisé par l'industrie du Génie Civil en raison de sa grande facilité d'utilisation sur chantier comme en laboratoire. Il est principalement utilisé pour évaluer l'adhérence des peintures ou des revêtements sur les substrats cimentaires comme le béton [177, 178].

L'essai consiste à coller un plot métallique sur la peinture ou sur le revêtement recouvrant le substrat, à l'aide d'un adhésif époxyde ou méthacrylate. Une entaille est créée par carottage autour de la zone d'essai afin d'isoler le revêtement de cette zone et d'éviter le transfert latéral de contrainte du revêtement vers le substrat (Figure I-55). Un effort de traction est ensuite appliqué à l'aide d'une machine d'essai ou d'un vérin, jusqu'à arrachement du plot. Connaissant la force à la rupture et la section de collage du plot, il est alors possible d'évaluer la résistance à l'arrachement qui est sensée caractériser le niveau d'adhérence du revêtement sur le support. Malheureusement, la rupture intervient le plus souvent dans le béton et les valeurs de résistance présentent une forte dispersion.

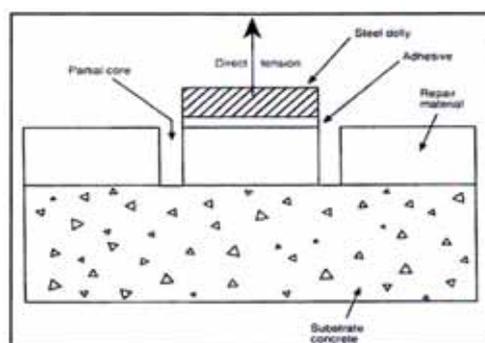


Figure I-55: Description du test d'arrachement, d'après [123]

Récemment, BACKELANDT [123] a montré à l'aide d'une modélisation par éléments finis, que l'entaille réalisée par carottage autour du plot engendre une forte concentration de contrainte en son extrémité. La fissuration serait donc initiée en fond d'entaille et se propagerait ensuite dans le substrat et non pas à l'interface. D'autre part, la grande dispersion des résultats serait principalement liée à des défauts d'alignement du dispositif expérimental. L'auteur propose donc d'améliorer le test d'arrachement, d'une part en supprimant la réalisation de l'entaille autour du plot, et d'autre part en rajoutant un système de cardan sur la machine d'essai afin de corriger les éventuels problèmes d'alignement.

A l'aide de ce test « optimisé », BACKELANDT a étudié l'influence de la profondeur de pénétration de la résine dans des pâtes de ciment sur la contrainte d'arrachement (Figure I.56). Pour des profondeurs inférieures à 100 μm , la rupture serait mixte (interface + substrat) et la résistance de l'assemblage serait directement proportionnelle à la profondeur de pénétration.

Au delà de ce seuil critique de 100 μm , la rupture serait cohésive dans le substrat et la contrainte d'arrachement correspondrait à celle du support cimentaire.

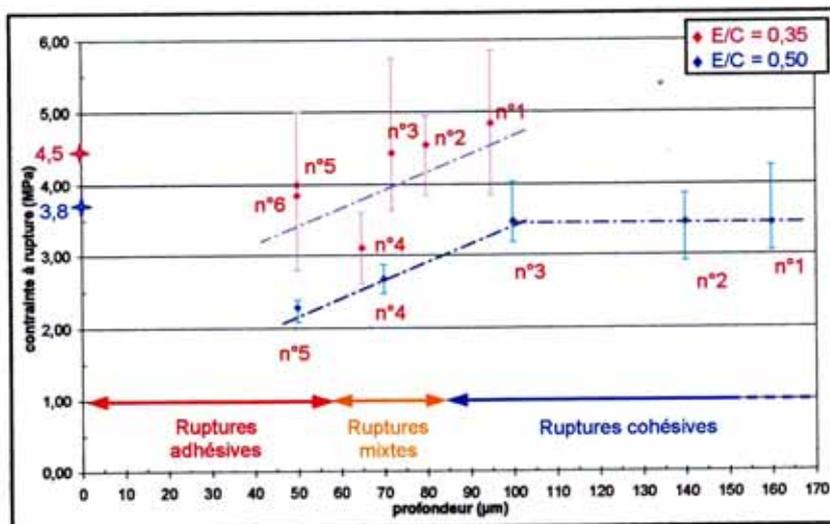


Figure I-56: Contrainte d'arrachement en fonction de la profondeur de pénétration de la résine (pour deux types de substrats avec rapports E/C de 0,35 et 0,5), d'après BACKELANDT [123].

- **Test de cisaillement indirect par compression** sur éprouvette avec plan de collage incliné (*Slant indirect shear test*). Des primes de béton sont sciés de manière à obtenir un plan incliné faisant un angle α par rapport à l'axe vertical puis assemblés à l'aide d'un adhésif. L'angle de référence est généralement de 30° , conformément à l'inclinaison des efforts rencontrés sur les joints d'ouvrages d'art. Les éprouvettes sont ensuite testées en compression [179] ou en traction [180], jusqu'à la rupture. Le test est relativement simple à mettre en œuvre. Cependant, au niveau du joint, le mode de sollicitation est mixte et le profil de contrainte longitudinale complexe. De plus, les résultats montrent que la rupture intervient principalement dans le béton et que l'angle α a une influence sur les résultats.

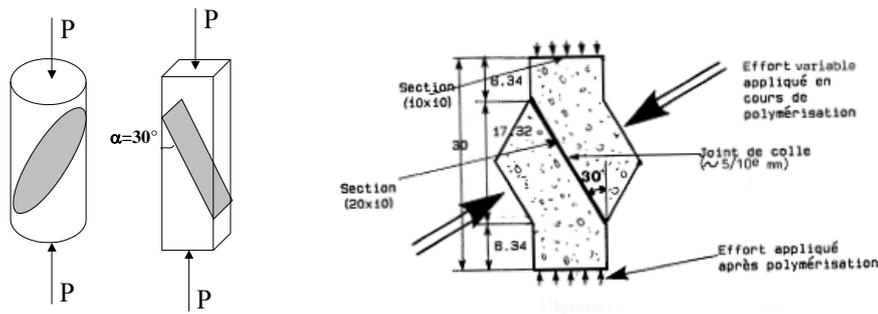


Figure I-57: Géométries d'éprouvettes pour le test de cisaillement indirect, d'après [179,180]

- **Test de décohésion par cisaillement (push-off ou pull-out test)** [181-182]. Le principe du test consiste à coller des plaques métalliques ou en matériaux composites sur un prisme de béton. Différentes configurations d'essais sont envisageables (Figure I-58). L'assemblage est ensuite sollicité en cisaillement jusqu'à la rupture. Des jauges extensométriques sont placées à intervalle régulier sur la longueur de la plaque, ce qui permet d'évaluer localement la force longitudinale transmise de la plaque à l'adhésif en fonction de la force totale appliquée. Cet essai a l'avantage, d'une part, de solliciter l'interface en cisaillement et, d'autre part, de fournir des résultats avec une faible dispersion. Cependant, le test est difficile à mettre en œuvre (éprouvettes volumineuses, implantation des capteurs délicate et onéreuse) et le profil de contrainte longitudinale le long de l'interface est complexe. La rupture intervient généralement dans le béton (à proximité de l'interface).

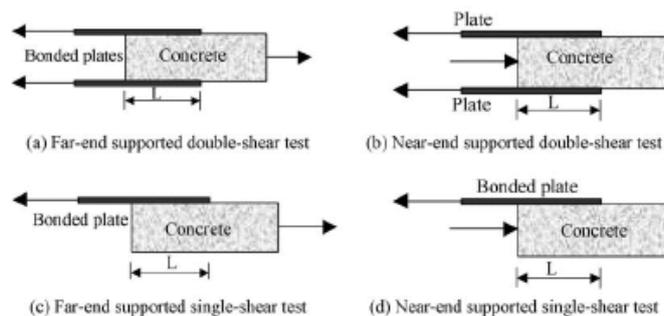


Figure I-58: Configurations d'essais pour le test de décohésion, d'après YAO et al [181]

- **Test de flexion.** Différentes configurations d'essais sont envisageables, que ce soit en flexion 3 points ou en flexion 4 points (Figure I-59). Les éprouvettes sont testées jusqu'à rupture totale de l'assemblage ou jusqu'à décohésion de l'interface, en fonction de la configuration retenue. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, mais le mode de sollicitation à l'interface est mixte.

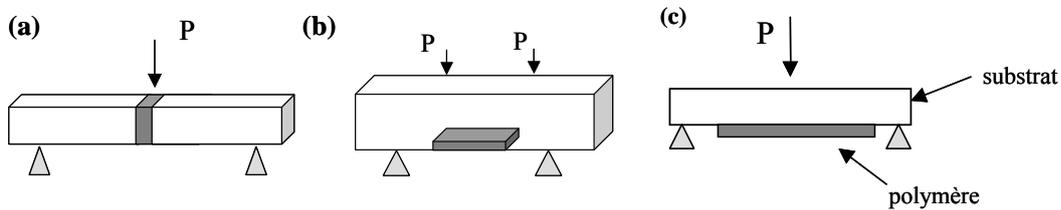


Figure I-59: Géométries d'éprouvettes pour essais de flexion. a) deux prismes collés avec joint vertical, b) prisme évidé dont la zone évidée est remplie par l'adhésif, c) prisme d'adhésif formé par moulage directement sur la face en traction du prisme de béton (norme NFP 18.851).

- **Test de clivage** par introduction du cale ou d'un coin

Méthode 1 : Wedge test

Le test consiste à introduire une cale entre deux poutres identiques assemblées au moyen d'un adhésif [183, 184] (Figure I-60 a). Les poutres se déforment en mode I, emmagasinant de l'énergie élastique. Lorsqu'on arrête le déplacement de la cale, l'énergie élastique est libérée dans le joint et conduit à la propagation d'une fissure. Au cours de la propagation, cette énergie d'adhérence joint/ substrat décroît puis la fissure cesse de se propager et atteint sa longueur d'équilibre. La propagation de la fissure et la longueur finale à l'équilibre sont enregistrées par un microscope équipé d'une caméra, puis les données sont traitées par analyse d'images. La détermination de la longueur de la fissure permet d'accéder à l'énergie d'adhérence. La méthode comporte plusieurs inconvénients :

- la vitesse d'avancement de la cale influence les résultats,
- le test est adaptée pour la caractérisation d'assemblages de lames minces (en général métalliques), mais semble difficilement applicable dans le cas de supports en béton. En effet, ce matériau étant particulièrement fragile, on peut s'attendre à une rupture des poutres lors de la déformation.

Méthode 2 : Splitting wedge test

Ce test mis au point par TSCHEGG [185] est mieux adapté aux matériaux fragiles tels que le béton. L'ouverture de l'entaille est contrôlée par le déplacement vertical d'un coin placé entre deux dispositifs de transmission à rouleau (Figure I-60 b). Le corps d'épreuve est supporté par un appui linéique situé dans l'axe d'application de la force verticale. Ce dispositif d'essai est facilement adaptable à différentes tailles et géométries d'échantillons. Il comporte deux avantages importants: la réalisation d'une entaille au niveau de l'interface permet d'initier la fissure à cet endroit, et d'autre part, la propagation de fissure intervient de manière stable et contrôlée.

Le splitting wedge test a été utilisé par plusieurs auteurs [186-189]. TSCHEGG et al [186] ont ainsi caractérisé le niveau d'adhérence à l'interface entre un béton frais et un béton ancien. HARMUTH [187] a également quantifié l'énergie de rupture de l'interface entre un béton modifié au polymère et un béton classique, puis a démontré la stabilité de la propagation de la fissure dans le cas de matériaux fragiles [188]. Plus récemment, BERTRAND et al [189] ont utilisé ce test pour évaluer l'influence de l'ajout de polysaccharides dans des mortiers de rénovation sur leur adhérence vis à vis de mortiers non modifiés.

Ce test présente un potentiel intéressant pour la caractérisation d'assemblages réalisés à partir de prismes de pâtes de ciment collés au moyen d'un adhésif époxyde, et a donc été retenu dans le cadre de cette étude. Le principe de l'essai ainsi que la géométrie des échantillons utilisés seront détaillés dans le chapitre II « Matériaux et méthodes expérimentales ».

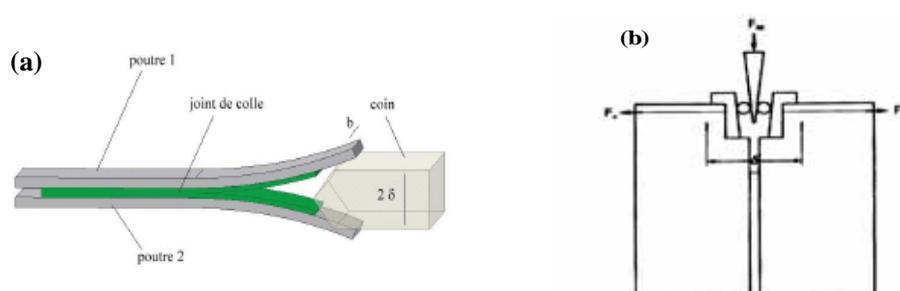


Figure I-60: Caractérisation d'assemblages collés par test de clivage. (a) wedge test (b) wedge splitting test.

2.3. Vieillessement des assemblages collés

Ce dernier paragraphe aborde les processus de vieillissement en milieu humide (ou vieillissement hygrothermique) des assemblages collés, en dissociant les mécanismes à l'échelle microscopique et les répercussions sur les propriétés macroscopiques. La littérature fournit assez peu d'information concernant le vieillissement des assemblages collés réalisés avec des substrats cimentaires, mais il existe de nombreuses études sur les assemblages de supports métalliques.

2.3.1. Aspects microscopiques

La pénétration d'eau dans un assemblage collé induit plusieurs processus de vieillissement :

- le premier est lié à l'évolution microstructurale des matériaux massiques et en particulier de l'adhésif. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2.4.2., l'eau pénètre dans le joint de colle par son épaisseur, induisant une plastification du réseau et une chute globale des propriétés mécaniques. Pour les adhésifs sous-réticulés, l'augmentation de mobilité moléculaire peut également favoriser la reprise du processus de polymérisation.
- le second est lié à l'endommagement localisé de la zone interfaciale entre le polymère et le substrat, où existent initialement des liaisons physiques et éventuellement chimiques entre les deux phases. Il met en jeu différents phénomènes :
 - la région interfaciale peut constituer une voie préférentielle de diffusion de l'eau par phénomène de capillarité [111]. 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 [119, 190, 191]. La cinétique de pénétration de l'eau à l'interface peut donc être sensiblement différente de celle qui est observée dans le polymère massique.
 - il semble exister une concentration critique C_c au delà de laquelle les molécules d'eau à l'interface peuvent provoquer la rupture de liaisons secondaires existant entre les groupements chimiques de l'adhésif et le substrat (liaisons hydrogène, les liaisons van der Waals...) [192-193] ou éventuellement l'hydrolyse des liaisons covalentes

[194] (Figure I-61). Cette concentration critique en eau est estimée à environ 1,35% pour les joints réalisés avec un adhésif époxy [195]. La vitesse de dégradation associée à ce phénomène dépendrait de la cinétique d'avancée du front de diffusion de cette concentration critique, depuis le bord du joint vers le cœur de l'assemblage [184]. Elle serait d'autant plus rapide que le pourcentage d'humidité du milieu et la température sont élevés [196,197].

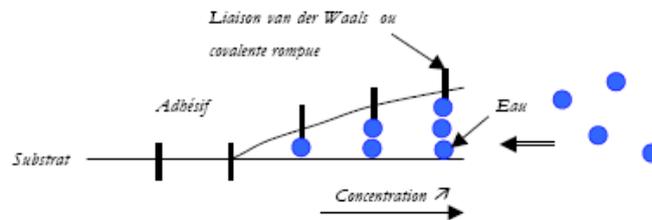


Figure I-61: description schématique de l'endommagement interfacial induit par les molécules d'eau dans un assemblage collé, d'après POPINEAU [184]

- les micro-défauts (bulles d'air, porosités) présents à l'interface peuvent également constituer des zones propices à la condensation de l'eau. En effet, ces défauts ajoutés au 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 localement une accumulation d'eau qui peut fragiliser la zone interfaciale et augmenter les risques de décohésion ou délamination [198-199] (Figure I-62). Ce phénomène peut être encore accentué lorsque le support collé est de nature cimentaire. En effet, la présence d'ions alcalins à la surface du substrat augmente la pression osmotique et favorise la migration d'humidité depuis le cœur du substrat vers l'interface.

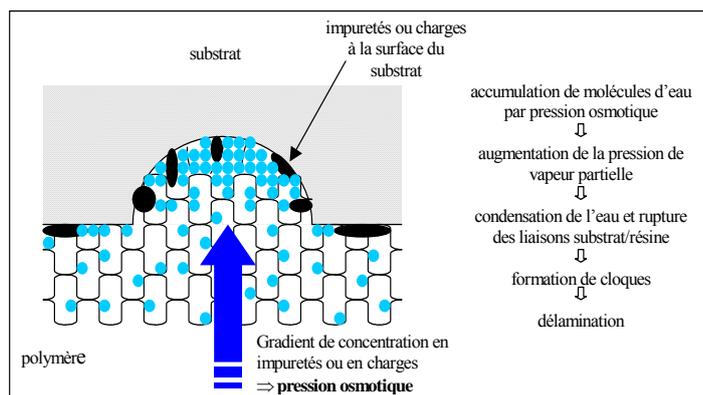


Figure I-62: Schéma montrant la formation de cloques au niveau de l'interface, d'après [73]

La Figure I-63 récapitule les mécanismes de vieillissement lié à la pénétration d'eau dans un assemblage collé.

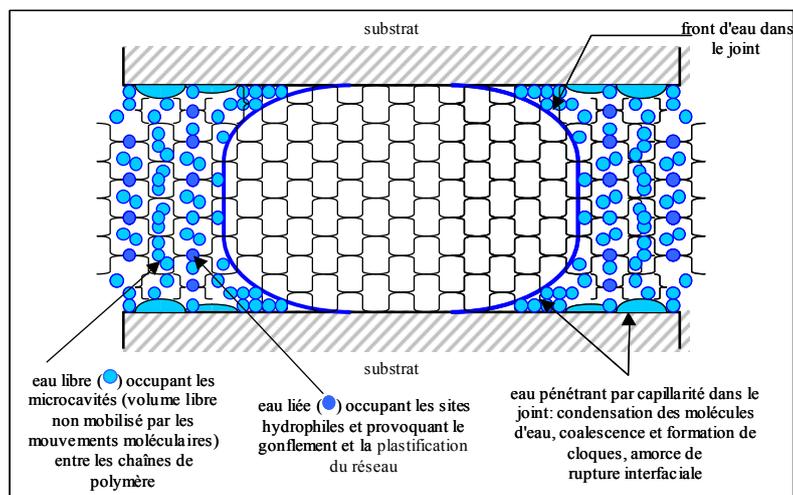


Figure I-63: Schéma récapitulatif des différents modes de pénétration de l'eau dans un assemblage collé, d'après BRUNEAUX [73]

2.3.2. Aspects macroscopiques

Il existe peu d'études concernant l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés interfaciales ou sur l'adhérence entre adhésifs et substrats cimentaires. Les quelques travaux disponibles dans la littérature sont principalement consacrés au renforcement d'ouvrage par collage de matériaux composites (tissus ou plats réalisés à partir de fibres de carbone ou de verre) et à la durabilité de ces réparations lorsqu'elles sont soumises à des vieillissement accélérés. Ce manque de données peut être attribué en grande partie à la difficulté d'évaluer expérimentalement le niveau d'adhésion entre le renfort et le substrat cimentaire.

AIELLO et al [200] ont considéré que la température et l'humidité constituent les deux principaux facteurs de vieillissement dans les conditions de service habituelles. Partant de ce postulat, ils ont étudié l'influence de ces facteurs sur la résistance de la liaison adhésive entre une colle époxy et un substrat béton. Pour mener à bien leur investigation, les auteurs ont utilisé le test mécanique de cisaillement indirect par compression sur des éprouvettes

présentant un plan de collage incliné de 30° (cf. paragraphe 2.2.2.). Ils ont effectué les caractérisations suivantes :

- des éprouvettes non vieilles ont été testées à des températures ambiantes de 23, 40 et 50°,
- des éprouvettes ont été vieilles pendant 48 heures par immersion dans l'eau distillée, puis séchées pendant 48 heures à l'air ambiant, et testées à la température de 23°C.

Les auteurs ont observé une influence marquée de la température à laquelle est effectué le test mécanique sur les propriétés de l'assemblage. En effet, la résistance mécanique chute d'environ 35% en passant de 23°C à 40°C, et de plus de 80% en passant de 23°C à 50°C. Le mode de rupture est également affecté par la température, passant d'un mode cohésif dans le béton à 23°C, à un mode adhésif à l'interface aux plus hautes températures. Ce phénomène peut être relié à la faible température de transition vitreuse T_g de l'adhésif (46°C) : en effet, lorsque la température de l'essai se rapproche de T_g , les propriétés mécaniques de l'adhésif chutent considérablement et le niveau d'adhérence est également réduit.

Les éprouvettes vieilles par immersion dans l'eau distillée et testées à la température ambiante de 23°C ont présenté quant à elles une chute de propriétés de l'ordre de 15 à 20% par rapport aux échantillons non vieillis. Cet effet a été attribué à la plastification du polymère lors du vieillissement, qui est à l'origine d'une diminution notable de T_g et d'une chute de l'adhérence interfaciale.

Ces résultats montrent qu'une augmentation de la température ou l'absorption d'une faible quantité d'eau induisent une diminution importante des performances de l'assemblage, liée à une réduction de l'écart entre la température d'essai et la T_g de l'adhésif.

FRIGIONE et al [201] ont également évalué l'impact du vieillissement humide sur les propriétés mécaniques d'assemblages constitués de prismes de bétons collés avec différentes résines époxydes, au moyen du test de cisaillement indirect. Ces auteurs ont immergé les assemblages dans l'eau distillée à 23°C et ont regardé l'évolution de la résistance du joint adhésif sur une période allant de 0 à 1 mois de vieillissement. Ils ont d'abord observé une augmentation initiale de la résistance du joint, qui a été attribuée à une relaxation des contraintes résiduelles de l'adhésif suite à la pénétration de l'eau, puis une diminution de la résistance pouvant atteindre 20% à 35 % pour les durées de vieillissement plus longues et en fonction de l'adhésif utilisé. Au bout d'un mois d'immersion, le mode de rupture des assemblages est principalement adhésif à l'interface, ce qui impliquerait un endommagement substantiel de l'interface polymère/substrat. Par ailleurs, les assemblages réalisés avec les

adhésifs qui présentent une forte absorption en eau pendant le vieillissement sont également ceux qui présentent les plus fortes diminutions de propriétés. Les auteurs expliquent que si la concentration à saturation de l'adhésif dépasse le seuil critique de 1,35% (évoqué au paragraphe 2.3.1.), le mécanisme d'endommagement interfacial est favorisé. Enfin, FRIGIONE et al ont montré qu'une augmentation de l'épaisseur du joint adhésif conduit généralement à une diminution de la performance du joint au cours du vieillissement. Cet effet résulterait d'une plus grande déformation des joints de grande épaisseur.

KARBHARI et ZAO [202] ont comparé l'influence de différents facteurs environnementaux sur la résistance en flexion 4 points de poutres de béton renforcées par des plats composites collés sur la surface en tension au moyen d'un adhésif époxyde. Les conditions de vieillissement choisies pour les corps d'épreuves étaient les suivantes :

- immersion dans l'eau distillée à 23°C,
- immersion dans une solution saline représentative de l'eau de mer,
- conditionnement à -15°C dans l'air,
- cycles gel/dégel de 24 heures.

Les auteurs ont montré que les pertes de propriétés mécaniques des corps d'épreuve après 120 jours de vieillissement étaient plus importantes pour les conditionnements en solution saline et dans l'eau distillée, avec des chutes de résistances respectives de 45 et 35%. Selon ces auteurs, les mécanismes mis en jeu sont la plastification de l'adhésif dans les deux cas, mais également une dégradation par hydrolyse du réseau époxyde dans le cas de l'immersion en milieu salin. La dégradation du plat composite lui-même contribuerait également à la chute des propriétés de l'assemblage.

CHAJES et al [203] ont réalisé une étude similaire à la précédente, en évaluant l'influence de différents facteurs sur la résistance en flexion 4 points de poutres en béton renforcées par des tissus de fibres de carbone, d'aramide ou de verre collées sur la face tendue au moyen d'une résine époxyde. Les éprouvettes ont été soumises à des vieillissements accélérés dans les conditions suivantes :

- cycles gel/dégel
- cycles humidification/séchage.

Ces auteurs ont montré que les conditions de vieillissement par cycle d'humidification/séchage induisent les plus grandes variations de propriétés mécaniques des assemblages, avec des chutes de résistances allant de 19 à 36% en fonction du type de composite utilisé. Le

vieillissement induit également un changement de mode de rupture, qui devient adhésif au niveau de l'interface, mettant ainsi en évidence une dégradation de la liaison adhésive.

MUKHOPADHYAYA et al [182] ont étudié l'influence de conditions agressives sur la liaison adhésive entre un béton et un composite à base de fibres de verre, le collage ayant été effectué au moyen d'un adhésif époxyde. Les assemblages ont été exposés à trois types de vieillissements accélérés :

- des cycles mouillage-séchage dans une solution à 5% de chlorure de sodium,
- des cycles gel-dégel à 20°C et -18 °C dans l'air,
- un processus d'immersion en solution chlorée suivie de cycles gel-dégel.

Les échantillons ont ensuite été caractérisés à l'aide du test de décohésion (push-off test, cf. paragraphe 2.2.2), afin d'évaluer la résistance résiduelle et de la comparer à celle des assemblages initiaux. Il apparaît que l'immersion en solution chlorée suivie de cycles gel/dégel est particulièrement agressive vis à vis des joints adhésifs. L'observation des faciès de rupture montre que ce protocole de vieillissement induit de larges zones de décollement entre le béton et la résine époxyde.

L'ensemble de ces études met en évidence une influence marquée du vieillissement humide sur la résistance mécanique des joints adhésifs, les propriétés pouvant varier de manière importante au bout de quelques semaines de vieillissement. Bien que le phénomène de plastification de l'adhésif soit systématiquement associé à la chute des propriétés, il semble que la dégradation de l'interface entre l'adhésif et le substrat soit le mécanisme prépondérant, particulièrement lorsque la concentration en eau est élevée.

BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ASSEMBLAGES COLLES

Cette seconde partie de l'étude bibliographique consacrée aux assemblages collés a permis :

- d'établir l'état des connaissances sur les mécanismes d'adhésion possibles entre le polymère et le substrat cimentaire et sur la structure des zones interfaciales,
- de faire le point sur les méthodes expérimentales disponibles dans la littérature pour caractériser la microstructure interfaciale et évaluer les propriétés mécaniques des assemblages,
- de décrire les mécanismes connus de dégradation des assemblages collés à l'échelle microscopique ainsi que les conséquences de ces vieillissements sur les propriétés mécaniques macroscopiques.

En ce qui concerne les mécanismes d'adhésion polymère/substrat, il apparaît que l'ancrage mécanique lié à la pénétration de l'adhésif dans la structure poreuse du support ainsi que l'établissement de liaisons physiques et éventuellement chimiques entre les partenaires sont les phénomènes prépondérants. Il est probable que la structure des régions interfaciales soit particulièrement complexe, avec une zone interpénétrée à l'intérieur du support et éventuellement un gradient de propriétés dans le polymère lié aux interactions physico-chimiques entre phases. Plusieurs outils de caractérisation semblent adaptés à l'étude de ces régions particulières, notamment la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse élémentaire, ainsi que la micro-analyse thermique. Ces techniques seront donc mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

L'examen comparatif des différentes méthodes de caractérisation mécanique des assemblages a mis en évidence l'intérêt du test de clivage « wedge splitting test », qui permet d'initier la fissuration au niveau de l'interface polymère/substrat et de propager la fissure de manière contrôlée. Cette technique sera donc utilisée pour évaluer la résistance mécanique de nos assemblages collés.

Enfin, la littérature fait apparaître deux mécanismes prépondérants qui interviennent lors du vieillissement hygrothermique des assemblages :

- d'une part, le phénomène de plastification de l'adhésif lié à la pénétration de l'humidité dans le joint, qui a déjà été évoquée pour le vieillissement de l'adhésif seul,

- d'autre part un phénomène d'endommagement interfacial, qui correspondrait à la rupture des liaisons physiques ou chimiques existant entre le polymère et le substrat. La vitesse d'endommagement associée à ce phénomène serait liée à l'avancement d'un front de concentration critique en eau le long de l'interface. Cette concentration critique, au delà de laquelle l'endommagement interfacial deviendrait prépondérant, est évaluée à 1,35% pour les joints époxy.

Un consensus semble par ailleurs se dégager, pour dire que l'humidité est le facteur environnemental le plus sévère vis à vis de la durabilité des assemblages. Certains environnements spécifiques, notamment en milieu salin, peuvent induire des dégradations additionnelles par hydrolyse du polymère.

CHAPITRE II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La première partie de ce chapitre présente les différents matériaux utilisés dans le cadre de cette étude (adhésifs, substrats cimentaires et assemblages collés) et s'attache à décrire les méthodes de préparation des divers échantillons.

Les techniques expérimentales employées pour la caractérisation de ces matériaux sont ensuite détaillées dans la seconde partie. On distinguera en particulier, les outils d'investigation physico-chimiques permettant de caractériser la microstructure des constituants (adhésif et pâte de ciment) ou de la zone interfaciale, et les tests mécaniques mis en œuvre dans l'approche macroscopique.

Enfin, les procédures de vieillissement accéléré des matériaux font l'objet d'un dernier paragraphe.

1. Matériaux

1.1. Constituants de l'assemblage

1.1.1. Systèmes époxydes

La synthèse bibliographique a montré que les adhésifs époxydes commerciaux à destination du Génie Civil sont des formulations complexes, qui comprennent au minimum un prépolymère époxyde, un durcisseur aminé et des additifs variés (diluants, plastifiants, charges). L'étude de tels systèmes peut s'avérer difficile, car la composition des produits est généralement tenue secrète par les fabricants, et parce que la teneur et la pureté des constituants peuvent varier sensiblement d'un lot à l'autre.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons donc préféré utiliser deux systèmes modèles simplifiés, basés sur un nombre limité de constituants de grande pureté, à savoir :

- un premier système, constitué uniquement d'un prépolymère époxyde et un durcisseur polyamine ;
- une seconde formulation, comprenant les mêmes produits réactifs, mais incluant en plus un plastifiant.

Ces deux systèmes peuvent être préparés de manière simple et contrôlée en laboratoire. Nous allons à présent décrire individuellement les différents constituants.

1.1.1.1. Prépolymère époxyde

Le prépolymère retenu est un mélange de molécules difonctionnelles de type diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), dont la structure chimique est présentée sur la Figure II-1. Il s'agit d'une résine liquide commercialisée par la société SHELL sous le nom de Epikote 828.

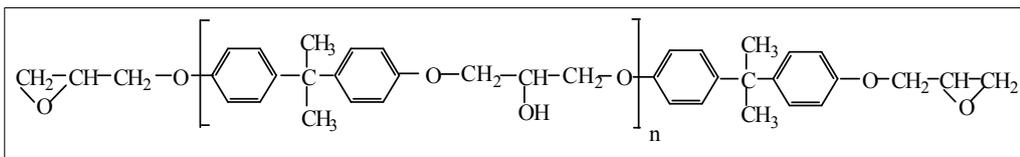


Figure II-1 : Structure chimique du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA)

Les caractéristiques du prépolymère sont les suivantes :

- degré de polymérisation moyen : $\bar{n} = 0,14$;
- masse molaire : $\overline{Mn} = 374,53 \text{ g.mol}^{-1}$, avec $\overline{Mn} = 340 + 248 \bar{n}$;

- indice époxyde (moles de fonctions époxy par kg de produit) : $IE = 5,34 \text{ mol.kg}^{-1}$;
- viscosité à 23°C , $\eta = 24,2 \text{ Pa.s}$.

1.1.1.2. Durcisseur aminé

Nous avons utilisé une amine aliphatique pentafunctionnelle, le diéthylènetriamine (DETA), dont la structure chimique est représentée sur la Figure II-2. La société ALDRICH commercialise ce produit sous une forme pure à 99%.

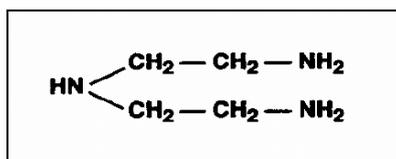


Figure II-2 : Structure chimique de la diéthylènetriamine (DETA)

Les amines aliphatiques sont particulièrement adaptées aux applications en Génie Civil car elles sont réactives à température ambiante, d'où une facilité de mise en œuvre par les opérateurs. La réaction de ce composé avec l'Epikote 828 conduit à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel insoluble et infusible (cf. chapitre I – § 1.2.2.). Le mélange est toujours effectué dans des conditions stœchiométriques.

Les caractéristiques du durcisseur DETA sont les suivantes :

- masse molaire $M_n = 103,7 \text{ g.mol}^{-1}$;
- indice d'amine (moles de fonctions amines par kg de durcisseur) $IA = 48,5 \text{ mol.kg}^{-1}$;
- densité $d = 0,955$;
- viscosité à 23°C , $\eta = 0,6 \text{ Pa.s}$.

1.1.1.3. Plastifiant

Les systèmes époxydes industriels comportent généralement des diluants ou des plastifiants, le plus souvent de type ester ou phtalate. Ces additifs permettent d'ajuster la viscosité de la résine en fonction de l'application envisagée et des conditions de mise en œuvre (cf. § 1.2.1.2 de l'étude bibliographique). Après polymérisation du réseau époxyde, les molécules de plastifiant restent piégées au sein du matériau, et contribuent à diminuer la T_g du système à travers deux mécanismes :

- en s'intercalant dans les mailles du réseau, le plastifiant rompt certaines liaisons intra- et inter-moléculaires de type Van der Waals,
- la présence de plastifiant inhibe certains groupements réactifs, ce qui tend à réduire la densité de réticulation.

Nous avons choisi d'étudier un système comportant un plastifiant, le dibutyle phtalate ou DBP, dont la formule chimique est développée sur la Figure II-3. Ce produit est commercialisé par la société MERCK sous une forme pure à 99%. Les caractéristiques de ce produit sont les suivantes :

- masse molaire $M_n = 278,85 \text{ g.mol}^{-1}$;
- densité $d = 1,05$;
- viscosité à 23°C , $\eta = 16,7 \text{ mPa.s}$.

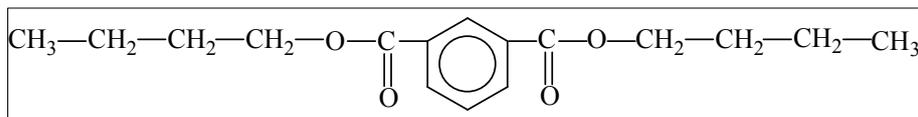


Figure II-3 : Structure chimique du dibutyle phtalate (DBP)

La teneur optimale en DBP dans le système plastifié et le cycle de polymérisation des systèmes époxy avec et sans plastifiant seront définis dans le chapitre III -§1.

1.1.2. Pâtes de ciment durcie

Pour nous affranchir des hétérogénéités inhérentes au matériau béton, nous avons utilisé des substrats cimentaires homogènes dépourvus de granulats, à savoir des pâtes de ciment durcies.

Ces matériaux ont été élaborés à partir d'un ciment Portland artificiel de type CEM I 52,5 commercialisé par la société LAFARGE et fabriqué au Havre. Lors du gâchage, trois valeurs de rapport eau/ciment (ou E/C) de 0,5, 0,4 et 0,3 ont été utilisés afin de faire varier la structure poreuse des matériaux durcis. En effet, il est bien connu que la porosité totale de la pâte de ciment durcie est d'autant plus faible que le rapport de gâchage est petit [1,2].

Les éprouvettes de pâte de ciment ont été préparées selon le protocole suivant :

- mélange eau + ciment dans un malaxeur à vitesse lente pendant 90 secondes,
- repos pendant 15 secondes, puis nouveau malaxage pendant 90 secondes,

- la pâte fraîche est alors coulée dans des moules cylindriques en polypropylène ou en téflon (diamètre 35 mm, hauteur 80 mm),
- vibration sur table vibrante pendant 30 secondes à 20Hz,
- mise en rotation des moules pendant 24 heures pour assurer l'homogénéité de la pâte au cours de la phase de prise,
- après démoulage, les éprouvettes sont ensuite emballées individuellement dans des sachets plastiques hermétiques et subissent une phase de mûrissement de 28 jours.

Dans la suite de ce document, les pâtes de ciment durcies de rapport E/C = 0,5 ; E/C = 0,4 et E/C = 0,3 seront notées respectivement **PCD 0,5** ; **PCD 0,4** et **PCD 0,3**.

1.2. Assemblages collés

Des éprouvettes spécifiques ont été réalisées pour l'étude microstructurale de l'interface adhésif/pâte de ciment et pour la caractérisation mécanique des assemblages collés. Les protocoles de fabrication de ces différents types d'éprouvettes seront détaillés par la suite dans les descriptions des techniques expérimentales.

2. Outils d'investigation

2.1. Méthodes d'analyses physico-chimiques et microstructurales des matériaux

2.1.1. Caractérisation microstructurale des constituants (adhésifs et pâtes de ciment)

2.1.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC-MDSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent une transformation ou une évolution physico-chimique du matériau.

Le principe de la technique consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau à la même température qu'un échantillon de référence. L'appareil enregistre un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur (dH/dT) nécessaire pour maintenir le matériau et la référence inerte à la même température. Il est possible de travailler en mode

isotherme (enregistrement du flux de chaleur en fonction du temps), ou en balayage de température (enregistrement du flux de chaleur en fonction de la température).

Dans le cas des polymères amorphes, cette technique permet de détecter la variation de capacité calorifique associée au phénomène de transition vitreuse. On peut ainsi déterminer la température caractéristique de cette transition, notée T_g , et la variation de chaleur spécifique ΔC_p correspondante. L'inconvénient de cette technique réside dans la nécessité de trouver un compromis adéquat entre résolution et sensibilité. En effet, une vitesse de chauffe élevée ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) favorise la sensibilité, tandis qu'une vitesse plus faible ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) améliore la résolution.

C'est pourquoi READING et al [204] ont introduit dès 1993 la modulation de température. Cette nouvelle technique, appelée DSC à température modulée et notée MDSC, permet d'augmenter très sensiblement la résolution et la sensibilité de la DSC classique. En MDSC, une oscillation sinusoïdale de la température (modulation) est superposée à la rampe de température conventionnelle. On peut ainsi appliquer à l'échantillon une vitesse de chauffe instantanée élevée qui conduit à une bonne sensibilité, tout en conservant une vitesse de chauffe moyenne faible afin d'obtenir une bonne résolution. Cette sollicitation dynamique permet d'enregistrer la réponse complexe du matériau. On peut alors déconvoluer le signal thermique recueilli en deux composantes du flux de chaleur, l'une réversible (dépendante de C_p) et l'autre non réversible (due aux phénomènes cinétiques) (Figure II-4).

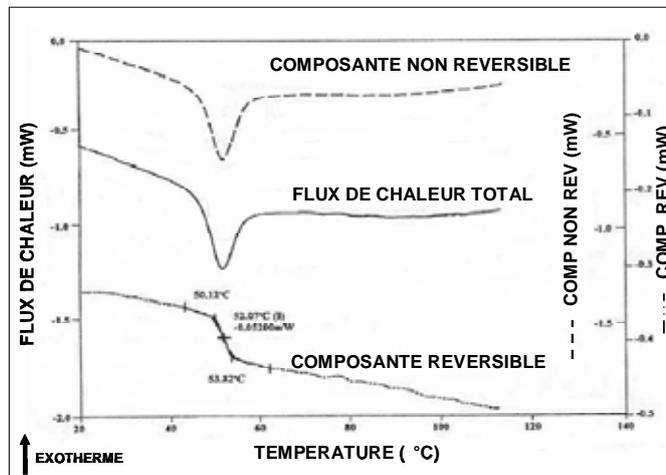


Figure II-4 : Déconvolution du signal thermique d'une résine époxyde en DSC modulée. On arrive ici à dissocier le phénomène de relaxation structurale (pic visible sur le signal non réversible) du phénomène de transition vitreuse (sur le signal réversible), d'après [205]

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un appareil TA Instruments DSC Q100, capable de fonctionner en DSC classique comme en DSC modulée :

- Les cycles de cuissons de nos systèmes modèles ont été optimisés en condition isotherme, en utilisant le mode *DSC classique*,
- Les déterminations des températures de transition vitreuse et des énergies totales de polymérisation des systèmes ont été réalisées par *DSC modulée* en balayage de température.

Ces essais ont été réalisés selon le protocole suivant :

- rampe de -80°C à 250°C à une vitesse de $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- modulation de température de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ toutes les 80 sec,

Ce protocole permet une parfaite déconvolution des signaux réversible et non réversible. Deux cycles successifs sont systématiquement réalisés afin de déterminer d'une part, les propriétés du réseau à l'issue du cycle de mise en œuvre retenu, et d'autre part, les caractéristiques de la résine totalement réticulée par chauffage à haute température.

2.1.1.2. Spectrométrie mécanique dynamique (DMA)

Les polymères présentent un comportement de type viscoélastique. Ainsi, lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique extérieure, leur réponse comporte une composante purement élastique, et une composante visqueuse dissipative qui dépend du temps. Ce comportement peut être étudié par spectrométrie mécanique dynamique (ou DMA pour *dynamical mechanical analysis*).

Cette technique consiste à appliquer à l'échantillon une déformation sinusoïdale ε^* de faible amplitude ($\sim 10^{-4}$) à une fréquence donnée, et à analyser la contrainte résultante.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{Eq. II.1})$$

avec ε_0 , l'amplitude maximale de la déformation,

ω , la pulsation liée à la fréquence de sollicitation avec $\omega = 2\pi F$, et t le temps.

La contrainte complexe résultante est déphasée par rapport à la déformation d'un angle δ .

Cette contrainte complexe σ^* s'écrit :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (\text{Eq. II.2})$$

avec σ_0 , la contrainte maximale et δ le déphasage entre la déformation et la contrainte.

Le module complexe se traduit alors par l'expression suivante :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (\text{Eq.II.3})$$

avec E' , le module élastique ou de conservation, représente l'énergie accumulée sous forme élastique réversible,

E'' , le module de perte ou de dissipation, représente l'énergie dissipée par frottements internes due au caractère visqueux des matériaux.

Le facteur d'angle de perte, qui traduit l'amortissement dans le matériau, est défini par :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq.II.4})$$

L'évolution du facteur d'angle de perte en fonction de la température permet de mettre en évidence les relaxations mécaniques associées aux mobilités moléculaires localisées ou à grande distance des chaînes du polymère. Ces relaxations se traduisent par l'apparition de pics sur les spectres expérimentaux.

La relaxation principale ou relaxation α est associée au phénomène de transition vitreuse (Cf. § 1.2.3.2. de l'étude bibliographique). La température de relaxation principale, mesurée au sommet du pic de $\tan \delta$ et notée T_α , est souvent différente de la température de transition vitreuse thermodynamique T_g mesurée par DSC en raison de l'effet de la fréquence de sollicitation mécanique (en général $T_\alpha > T_g$). De plus, on ne détecte pas les mêmes grandeurs physiques (C_p dans le cas de la DSC et mobilité moléculaire avec le DMA).

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un viscoanalyseur METRAVIB VA2000, au moyen duquel nous avons caractérisé des éprouvettes de résine parallélépipédiques (dimensions 5mm x 5mm x 40mm) en mode traction compression. Une amplitude de déplacement de 5 μ m et des fréquences de 1 ou 5Hz ont été utilisées lors des essais. Les balayages en température ont été réalisés entre l'ambiante et 200°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

La Figure II-5 présente la réponse viscoélastique caractéristique d'une résine époxyde. La relaxation principale associée à la transition vitreuse est facilement identifiable au niveau de la chute du module de conservation E' et du pic de $\tan \delta$.

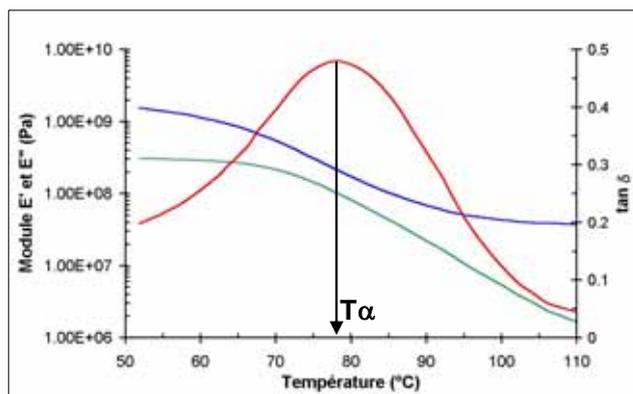


Figure II-5 : Allure des spectres viscoélastiques obtenus en spectrométrie mécanique dynamique pour une résine époxyde, à une fréquence de 5 Hz : — module élastique E' , — module visqueux E'' , — facteur d'angle de perte $\tan \delta$, d'après [73].

2.1.1.3. Porosimétrie par intrusion de mercure

La technique de porosimétrie par intrusion de mercure permet d'évaluer la distribution des tailles de pores d'une poudre ou d'un matériau massif et par intégration sa porosité ouverte. L'analyse est réalisée par intrusion de mercure sous pression dans l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à suivre les variations du volume de mercure pénétrant dans la structure poreuse en fonction de la pression appliquée. En augmentant graduellement la pression, on accède à des gammes de pores de diamètres de plus en plus petits. Ainsi, en modulant la pression entre la pression atmosphérique et 400 MPa, on accède à la distribution volumique des pores de rayons compris entre 55000 et 1,8 nm.

Les essais ont été réalisés au moyen de deux porosimètres Pascal 140 et 440 de CE Instruments, l'un permettant d'appliquer des basses pressions et l'autre des pressions plus élevées. Une description de ces appareillages est fournie en Annexe 1.

2.1.1.4. Adsorption gazeuse – Méthode BET

La technique d'adsorption gazeuse a été utilisée dans le cadre de cette étude pour évaluer la surface spécifique des substrats cimentaires. Son principe est basé sur le phénomène d'adsorption d'un gaz inerte sur la surface de l'échantillon à analyser.

A partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller ou BET (détaillée en Annexe 2), l'appareil permet de mesurer la quantité de substance adsorbable (l'azote dans la plupart des

cas) nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire uniforme. Ceci permet de remonter à la surface spécifique du matériau.

Les caractérisations texturales des pâtes de ciment durcies ont été réalisées au moyen d'un appareil de sorption gazeuse MICROMERITICS ASAP 2010.

2.1.2. Caractérisation locale de la microstructure dans la zone interfaciale

2.1.2.1. *Micro-analyse thermique*

La caractérisation microstructurale *in situ* des interfaces adhésif/pâtes de ciment s'est en grande partie appuyée sur la technique de micro-analyse thermique (ou μ TA), qui a été mise au point récemment par READING et al [206]. L'appareil utilisé est un μ TA 2990 commercialisé par la société TA Instrument, et basé sur le châssis d'un microscope à force atomique EXPLORER fabriqué par la société Thermomicroscope.

Dans la suite de ce paragraphe, nous procéderons en plusieurs étapes:

- nous rappellerons d'abord le principe de base de la microscopie à force atomique (AFM),
- puis nous décrirons le fonctionnement de la micro-analyse thermique (μ TA), qui est une technique dérivée de l'AFM,
- le protocole expérimental développé dans le cadre de cette thèse pour caractériser les régions interfaciales par μ TA sera ensuite explicité,
- enfin, la résolution latérale de la μ TA sera évaluée, de manière à vérifier que les performances de l'appareil sont en adéquation avec le protocole expérimental retenu et avec le domaine d'extension spatiale des phénomènes interfaciaux qui nous intéressent.

a) Introduction : principe de fonctionnement du microscope à force atomique

La microscopie à force atomique permet d'une part, d'obtenir des images tridimensionnelles à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature de l'échantillon (biologique, organique, minérale) et, d'autre part, de déterminer localement à l'aide d'une sonde les propriétés physico-chimiques (électriques, magnétiques, vibrationnelles...) du matériau. Le principe de fonctionnement du microscope est basé sur la détection des forces inter-atomiques

(capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) s'exerçant entre une pointe située à l'extrémité d'un levier (cantilever), de constante de raideur fixe, et la surface d'un échantillon.

Lors d'une analyse AFM, une sonde balaye la surface de l'échantillon. Elle est solidaire de dispositifs piézoélectriques (céramiques) qui permettent des déplacements fins de la pointe sur la surface de l'échantillon, dans les trois directions de l'espace : X, Y (plan de la surface) et Z (perpendiculaire à la surface). La position de la sonde est repérée grâce à un laser focalisé à l'extrémité du levier (au-dessus de la pointe). La réflexion du signal laser est collectée sur un photo-détecteur constitué de quatre cellules photoélectriques (Figure II-6). L'enregistrement en continu de la position du spot permet de suivre les mouvements de la sonde dans l'espace et de construire une image topographique de la surface analysée.

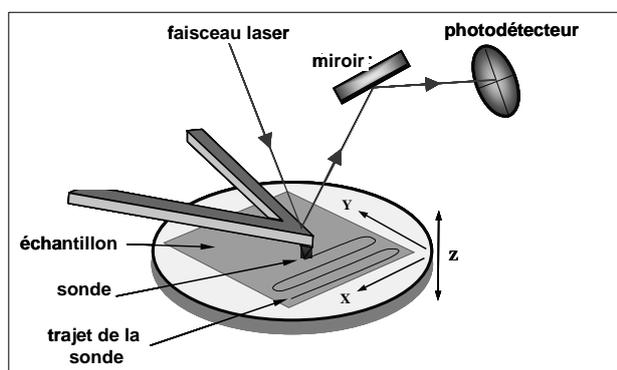


Figure II-6 : Schéma de fonctionnement d'une sonde AFM balayant une surface

b) Principe de la microanalyse thermique

En ce qui concerne la technique de micro-analyse thermique à proprement dit, la pointe conventionnelle de l'AFM est remplacée par une sonde résistive à grande capacité thermique, qui est mise en contact avec l'échantillon lors des analyses. La sonde thermique la plus commune est le fil résistif de Wollaston (Figure II-7) développé par DINWIDDIE et al.[207]. La résolution thermique d'une telle sonde est de $0,1^{\circ}\text{C}$.

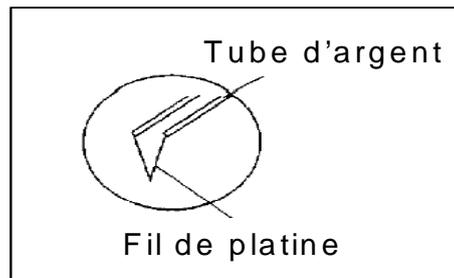


Figure II.7 : Description de la sonde résistive de type Wollaston

Par ailleurs, HAMMICHE et al. [208] ont développé récemment une technique qui permet de moduler la température appliquée à la sonde. Cette modulation de température permet :

- d'augmenter le rapport signal/bruit,
- de confiner le signal thermique près de la pointe réduisant ainsi la diffusion thermique,
- de contrôler la profondeur de diffusion de l'onde thermique.

Ce type de sonde peut-être utilisé en mode actif pour réaliser de l'imagerie, ou en mode passif pour effectuer des analyses thermiques locales. Décrivons à présent ces deux modes d'analyse.

• **Fonctionnement en mode actif – Imagerie :** la sonde balaie la surface de l'échantillon, et on enregistre à chaque instant la puissance à fournir pour maintenir la pointe (qui est en contact avec l'échantillon) à une température de consigne. Ces variations de la puissance étant liées aux variations de propriétés thermiques du matériau, l'appareil peut alors imager les contrastes de propriétés thermiques (conductivité, diffusivité) de la zone analysée. Ces données sont complémentaires aux images topographiques traditionnellement obtenues par AFM. Elles sont particulièrement intéressantes dans le cas des matériaux hétérogènes, car elles permettent d'accéder à la répartition géométrique des différentes phases.

• **Fonctionnement en mode passif – Analyses thermiques locales :** en mode passif (ou statique), la sonde est positionnée à un endroit précis de l'échantillon avec une résolution spatiale qui dépend de la qualité du dispositif piézoélectrique. Une analyse thermique locale peut alors être réalisée pour évaluer certaines propriétés thermodynamiques locales du matériau. Le principe de la mesure est illustré par la Figure II-8. L'extrémité de la sonde est chauffée progressivement à une vitesse de l'ordre de 10 à 20°C/s. Le chauffage induit d'abord une dilatation du matériau qui se traduit par une augmentation de la déflexion de la sonde

(Figure II-8.a). Au cours de la montée en température, le matériau peut ensuite subir des transformations physiques, telles que la transition vitreuse pour les polymères amorphes ou la fusion pour les matériaux cristallins. Ces transformations engendrent un ramollissement du matériau, d'où une pénétration de la pointe dans l'échantillon se traduisant par une déflexion négative sur le signal pénétrométrique (Figure II-8.b). La température de transformation (T_g ou T_f , selon qu'il s'agisse d'une transition vitreuse ou d'une fusion) est identifiée à la température de ramollissement du matériau notée T_r . Si la température augmente encore au delà de la température de ramollissement, la déflexion n'évolue plus (Figure II-8.c). En effet, on atteint la déflexion maximale autorisée par le dispositif piézo-électrique.

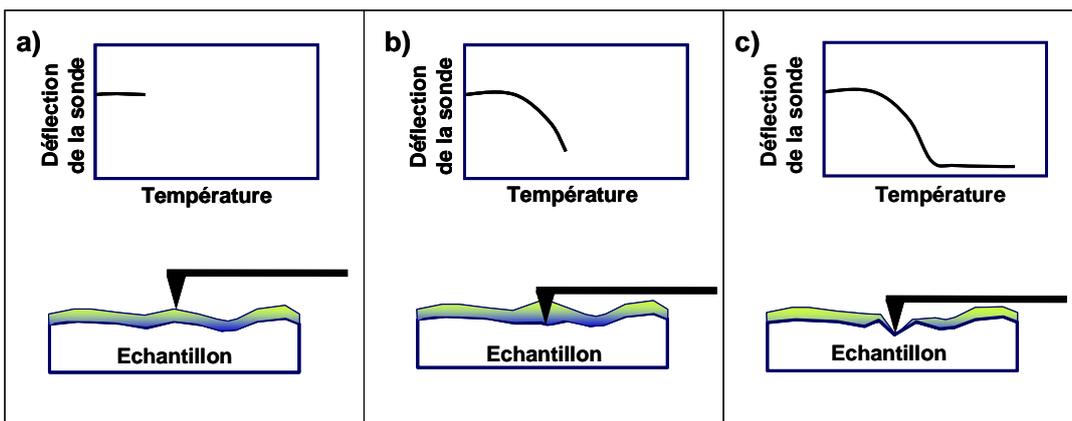


Figure II-8 : Principe d'une analyse thermique locale

Le volume exact de matière sollicitée n'étant pas défini précisément, l'amplitude du signal thermique détecté n'est pas directement caractéristique du flux de chaleur nécessaire à la transition observée. D'après les données de la littérature, la profondeur d'analyse se limite à quelques nanomètres. Le fort gradient de température induit au sein du matériau s'explique par une faible surface de contact et des vitesses de chauffe très élevées (60 fois plus importante que pour une analyse DSC classique). Ces analyses sont donc très locales contrairement à la DSC où seule une analyse en masse est possible.

c) Protocole expérimental

La technique de micro-analyse thermique décrite précédemment a été employée successivement en mode actif et mode passif afin de caractériser les régions interfaciales entre l'adhésif époxyde et les substrats cimentaires.

• **Préparation des échantillons :** des échantillons spécifiques ont été fabriqués pour ces analyses, en disposant un fragment de pâte de ciment dans le fond d'un moule en téflon, puis en versant la résine liquide dans le moule. Après polymérisation de la résine et démoulage des échantillons, il est nécessaire de polir soigneusement la surface car la reproductibilité des analyses μ TA dépend de la qualité du contact entre la sonde et l'échantillon. Cette préparation de surface a été réalisée au moyen d'une polisseuse automatique PEDEMAX de la marque STRUERS, selon le protocole suivant :

- un pré-polissage est d'abord effectué à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante (120, 200 et 1200), en appliquant une force de 50N entre la tête de l'appareil et l'échantillon. La durée de l'opération est de 3 minutes pour chacun des papiers abrasifs, et la lubrification est assurée par un filet d'eau.
- le polissage à proprement dit est ensuite réalisé au moyen d'un disque « en nids d'abeille » et d'un spray au diamant de granulométrie 9 μ m, puis de draps en laine synthétique et de sprays diamantés de granulométrie 3 et 1 μ m. La force appliquée par la tête de la polisseuse est toujours de 50 N et la lubrification est effectuée à l'éthanol. L'opération dure 5 minutes pour chacun des sprays utilisés.
- après chaque étape, les échantillons sont rincés à l'eau et à l'éthanol (sans effet sur les propriétés superficielles des matériaux), puis séchés à l'air comprimé.

L'aspect des échantillons obtenus à l'issue du polissage est présenté sur la Figure II-9. Les caractérisations μ Ta sont ensuite réalisées au niveau de l'interface époxy/pâte de ciment.

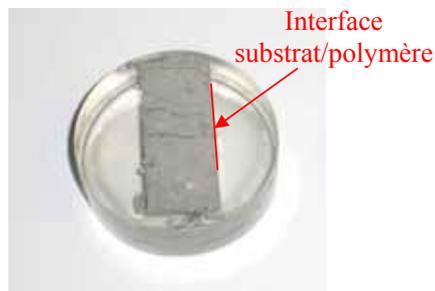


Figure II-9 : Aspect des échantillons utilisés pour les caractérisations par micro-analyse thermique

• **Conditions des analyses par μ TA :**

En mode actif (ou mode imagerie), la surface de l'échantillon proche de l'interface est balayée par la pointe de l'appareil à une vitesse de 100 μ m/s. La pointe est maintenue à une température supérieure à la température ambiante et inférieure à la Tg du matériau, afin de

bien contrôler le flux thermique et de maintenir la sonde à température constante. Une modulation de 5°C et une fréquence de 10 KHz sont appliquées au signal thermique. Ces conditions permettent d'obtenir des profils en topographie et en conductivité thermique dans des zones de 100µm×100 µm situées au voisinage de l'interface polymère/pâte de ciment.

En mode passif (ou mode d'analyse thermique locale), la pointe est positionnée sur la phase polymère de l'échantillon, en des points situés à des distances croissantes de l'interface polymère/substrat minéral. A chaque localisation, une rampe de température de 20°C à 250°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/s a été appliquée au point de contact sonde/échantillon. La force appliquée à la sonde est de l'ordre de 20nN. La sonde est étalonnée quotidiennement à l'aide d'un échantillon de PET dont la température de fusion est égale à 260°C. Lors de l'analyse des matériaux, l'enregistrement de la déflexion de la pointe en fonction de la température permet d'évaluer la température de ramollissement du polymère T_r qui est liée au phénomène de transition vitreuse (T_g). Dans la suite de ce document, on fera donc l'analogie entre T_r et la T_g des systèmes polymères étudiés.

Bien que cette analyse soit locale, la pénétration de la sonde dans le polymère génère un cratère qui peut mesurer plusieurs dizaines de microns de diamètre, en fonction de la rigidité de la résine lors du passage de la transition vitreuse et de la force appliquée sur la pointe. Nous avons par exemple obtenu des diamètres de cratères de l'ordre de 15 µm pour les échantillons réalisés avec le système époxy non plastifié EPIKOTE+DETA (Figure II-10.a) et des diamètres de 40µm pour ceux réalisés avec le système époxyde plastifié au DBP (Figure II-10.b).

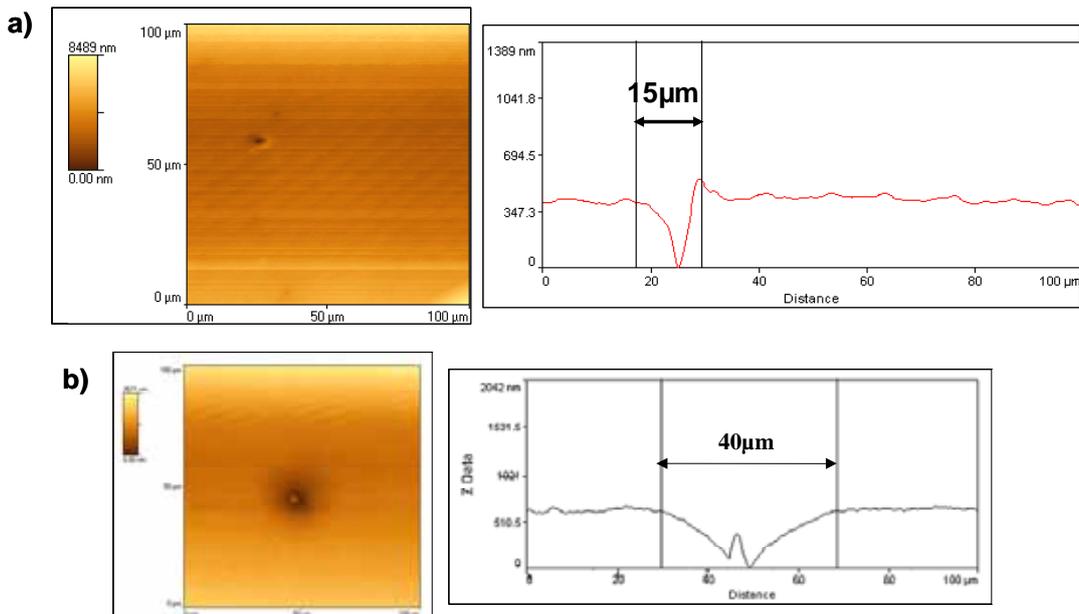


Figure II-10 : Images en mode topographie de l'impact formé sur la surface d'un échantillon lors d'une analyse thermique locale (Rampe de 20 à 250°C à 20°C/min, F = 20nA)
 a) système époxyde modèle EPIKOTE+DETA, b) système époxyde plastifié au DBP.

Il est donc nécessaire de prendre des précautions particulières lorsque l'on réalise des analyses successives en différents points de l'échantillon. La distance entre ces points doit être nettement supérieure au diamètre des cratères qui peuvent être générés en fin d'analyse, afin de garantir l'indépendance des mesures les unes par rapport aux autres. Nous avons donc choisi de déplacer les points d'analyse selon une diagonale par rapport à l'interface, avec des incréments de 50 μm selon l'axe des y et des incréments très faibles de 0,2 μm selon l'axe des x (Figure II-11). Ainsi, des points d'analyse successifs peuvent être distants de plusieurs dizaines de microns, bien que l'écart sur leurs coordonnées en x (selon la direction perpendiculaire à l'interface) soit faible.

En pratique, cette procédure nécessiterait de pouvoir déplacer la sonde sur des grandes distances (notamment selon l'axe des y), ce qui n'est pas possible en utilisant le dispositif piézoélectrique de déplacement de la sonde disponible sur l'appareil μTA (les déplacements sont confinés à l'intérieur de zones mesurant 100μm x 100μm). Pour remédier à ce problème, c'est l'échantillon qui est déplacé au moyen de platines motorisées x, y à vis micrométriques de type 126-DG Physik Instrumente, permettant ainsi un déplacement sur une distance importante avec une précision de l'ordre de 10 nm. Avec cette méthode, la pointe reste donc immobile et c'est l'échantillon qui est déplacé.

Les premières analyses sont effectuées dans le substrat cimentaire. Le point 0 de coordonnées (x_0, y_0) correspond au premier signal pénétrométrique détecté dans le polymère. L'incertitude sur la distance de ce point par rapport à l'interface est donc égale à l'incrément en x , soit $0,2\mu\text{m}$.

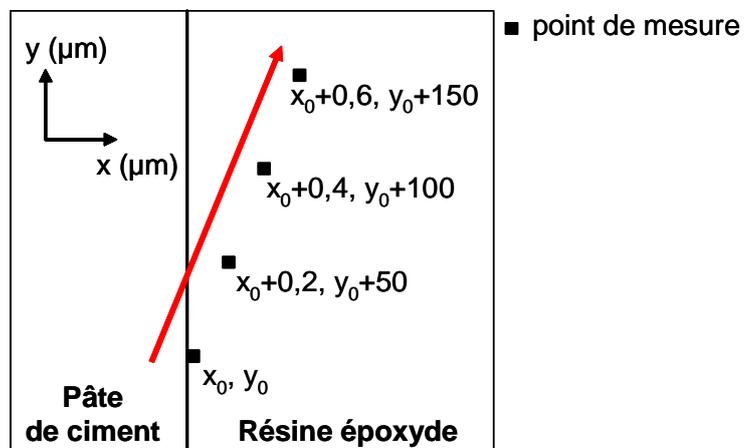


Figure II-11 : Méthodologie appliquée pour les analyses thermiques locales au voisinage de l'interface. \rightarrow axe de déplacement de l'échantillon, la sonde restant immobile.

Le système de porte échantillon avec platines motorisées et l'ensemble du dispositif d'analyse μTA sont représentés respectivement sur les Figures II-12.a et II-12.b.

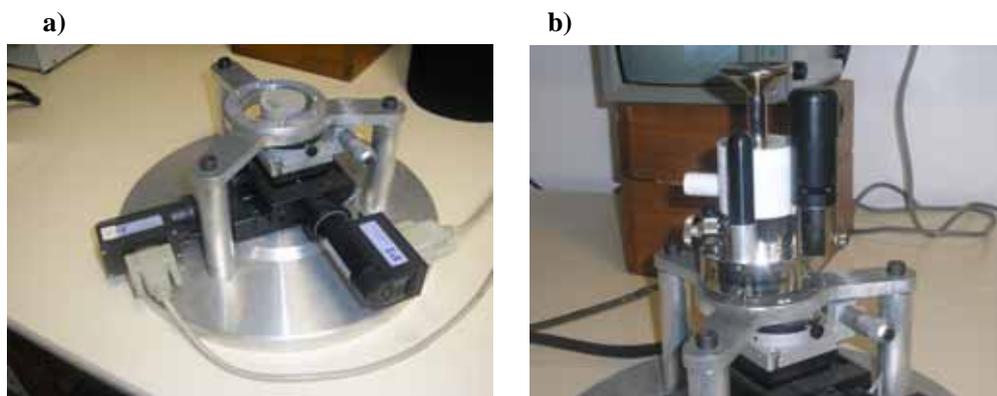


Figure II-12 : Système de porte échantillon à platines motorisées x, y (a) et ensemble du dispositif d'analyse μTA (b)

d) Résolution latérale de la technique de micro-analyse thermique

Afin de vérifier que la réalisation d'analyses thermiques locales tous les $0,2 \mu\text{m}$ dans la direction perpendiculaire à l'interface est bien cohérente avec les capacités de résolution spatiale de la technique, il nous a paru important de pouvoir évaluer la résolution latérale de la μTA .

On sait que la surface de contact effective entre la sonde thermique et la surface de l'échantillon est de $1\mu\text{m}^2$ (donnée du fabricant). Cependant, il s'agit ici de déterminer la surface de la zone sollicitée thermiquement lors d'une analyse thermique locale.

Nous avons donc considéré un film polymère bicouche composé de polyéthylène haute densité (PEHd) et de polyéthylène basse densité (PEBd). Le film a été enrobé dans un cylindre de résine époxyde. La surface de l'échantillon ainsi obtenue (Figure II-13) a ensuite été polie avec soin.

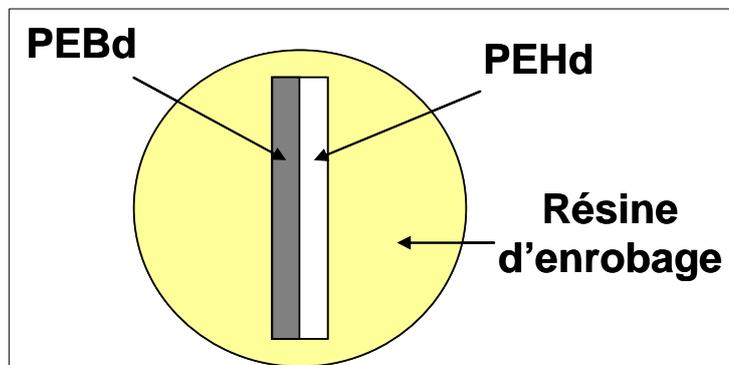


Figure II-13 : Description de l'échantillon utilisé pour déterminer la résolution latérale de la micro-analyse thermique

Des analyses thermiques locales ont été réalisées sur la section transverse de l'échantillon, en utilisant le protocole d'essai décrit précédemment sur la Figure II-11. Les mesures ont été effectuées à partir du bord du bi-couche, de la phase PEHd vers la phase PEBd. Des points remarquables situés à proximité immédiate de la zone de transition entre les deux polymères sont représentés sur la Figure II-14.

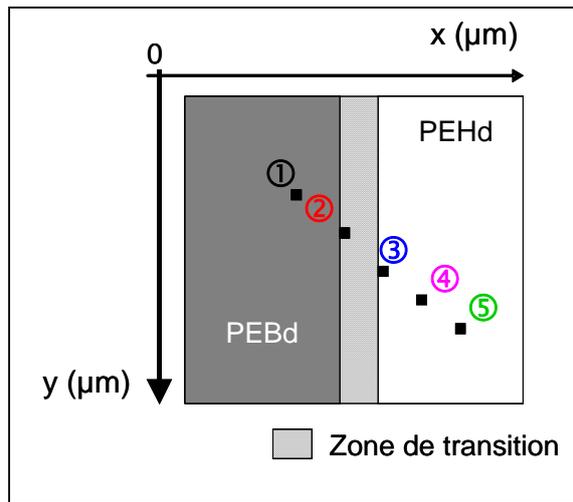


Figure II-14 : Représentation schématique du bicouche PEBd/ PEHd avec la zone de transition, et localisation des points remarquables de l'étude

Les signaux pénétrométriques de la sonde enregistrés aux points remarquables précédemment définis sont présentés sur la Figure II-15. Les valeurs des températures de fusion relevées sur ces signaux sont représentées sur la Figure II-16 en fonction de l'abscisse x des points de mesures (lorsque la valeur de x augmente, on se déplace progressivement de la phase PEBd vers la phase PEHd).

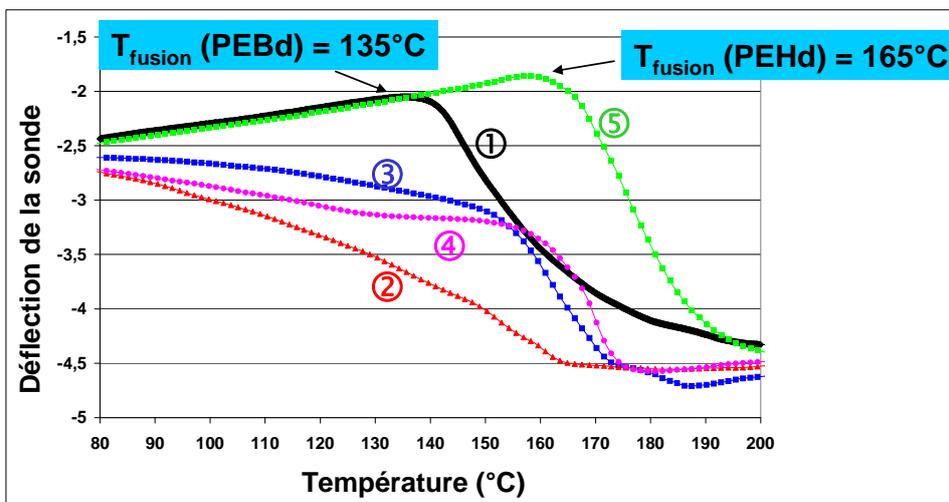


Figure II-15 : Signaux pénétrométriques (déflexion de la sonde en fonction de la température) obtenus pour cinq analyses thermiques locales remarquables

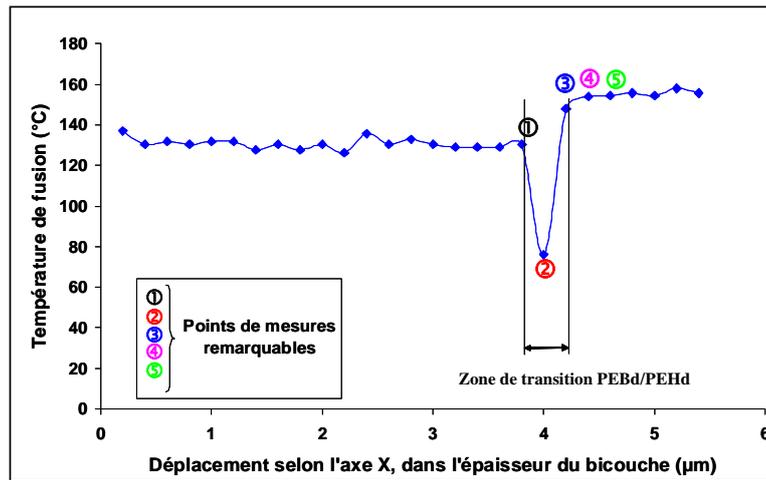


Figure II-16 : Evolution de la température de fusion en fonction de la distance entre le point d'analyse et le bord du bi-couche (déplacement selon l'axe x, du PEBd vers le PEHd)

L'examen des courbes pénétrométriques sur la Figure II-15 révèle que :

- les courbes 1 (en noir) et 5 (en vert) sont respectivement caractéristiques du comportement du PEBd ($T_f = 135^\circ\text{C}$) et du PEHd ($T_f = 165^\circ\text{C}$),
- la courbe 2 (en rouge) n'est pas significative, car l'analyse topographique indique que la surface du substrat n'est pas plane en ce point. Malgré le polissage poussé, il subsiste en effet une petite marche d'escalier au niveau de l'interface, ce qui tend à réduire localement la surface de contact (et donc les transferts de chaleur) entre la sonde et l'échantillon. Le signal pénétrométrique au point 2 n'est donc pas représentatif de la réponse du matériau,
- les températures de fusion données par les courbes 3 (courbe bleue) et 4 (courbe mauve) sont proches de la température de fusion du PEHd.

Le déplacement nécessaire pour passer d'un signal représentatif du PEBd à un signal représentatif du PEHd en traversant l'interface est égal à $0,4 \mu\text{m}$ (différence d'abscisses entre les points 1 et 3). On peut donc considérer que la résolution latérale de la technique de microanalyse thermique est inférieure $0,4 \mu\text{m}$ (c'est-à-dire comprise entre 0 et $0,4 \mu\text{m}$). Notre protocole d'analyse préconisant de réaliser des analyses locales successives par incrément de $0,2 \mu\text{m}$ dans la direction perpendiculaire à l'interface (axe des x) est donc justifié. Par ailleurs, cette résolution latérale est également compatible avec la mise en évidence d'un gradient de propriétés de l'adhésif époxyde au voisinage du substrat cimentaire, qui s'étendrait sur une distance de l'ordre de 10 à $15 \mu\text{m}$ d'après BENZARTI et al [174].

2.1.2.2. Spectroscopie photothermique infrarouge à transformée de Fourier à champs proche

La spectroscopie photothermique infrarouge est une technique complémentaire de la micro-analyse thermique. Elle permet d'effectuer des analyses chimiques locales en un point précis de l'échantillon. Des mesures ont été réalisées au département de physique de l'Université de Lancaster (Angleterre). Un microscope à force atomique de type Explorer 2990 Micro-TA (Thermomicroscope) équipé d'une sonde thermique a été placé dans la chambre d'un spectromètre infrarouge conventionnel de type Vector22 de la société Bruker (Figure II-17). La compatibilité des deux systèmes est obtenue grâce à une interface optique développée par la société Specac. Lors des analyses, l'échantillon est placé dans la chambre du spectromètre infrarouge et positionné au point focal du faisceau émis par la source infra rouge.

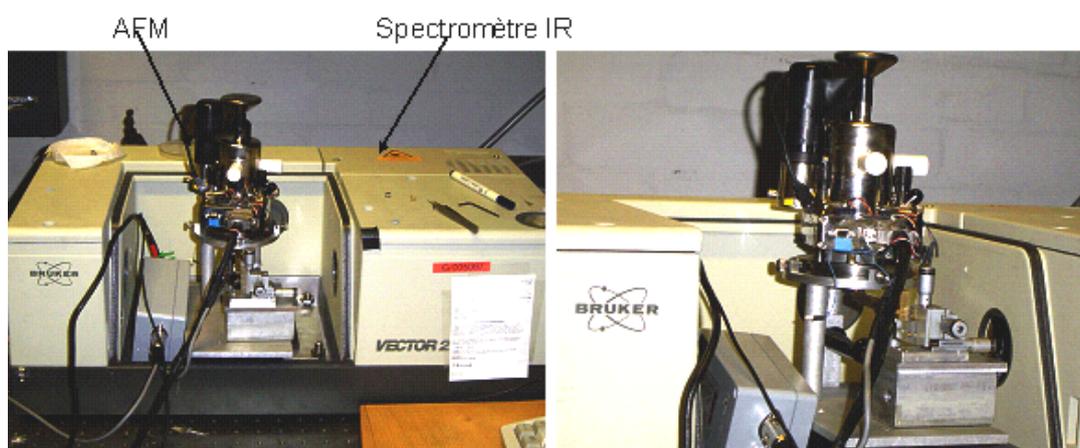


Figure II-17 : Photographies du dispositif de spectroscopie photothermique infra rouge à transformée de Fourier à champ proche (Université de Lancaster, Angleterre)

a) Principe de la technique

Lors d'une analyse, l'échantillon est irradié dans le domaine de l'infrarouge moyen. Le faisceau IR modulé issu de l'interféromètre de Michelson est dévié et concentré par deux miroirs (un miroir plan et un miroir hémisphérique) sur la surface de l'échantillon à analyser (Figure II-18). Les mouvements moléculaires (vibrations de valence, déformation et rotation) induits par l'absorption du faisceau IR incident vont se traduire par un échauffement localisé de l'échantillon. Il en résulte la formation d'une onde thermique modulée de même fréquence que le faisceau IR incident. La sonde thermique du microscope à force atomique permet alors d'enregistrer des spectres IR par détection des fluctuations de température photo-induites à la

surface de l'échantillon. La résolution spatiale est meilleure que celle qui peut être obtenue par des techniques classiques de micro-IR et IR-ATR (réflexion totale atténuée).

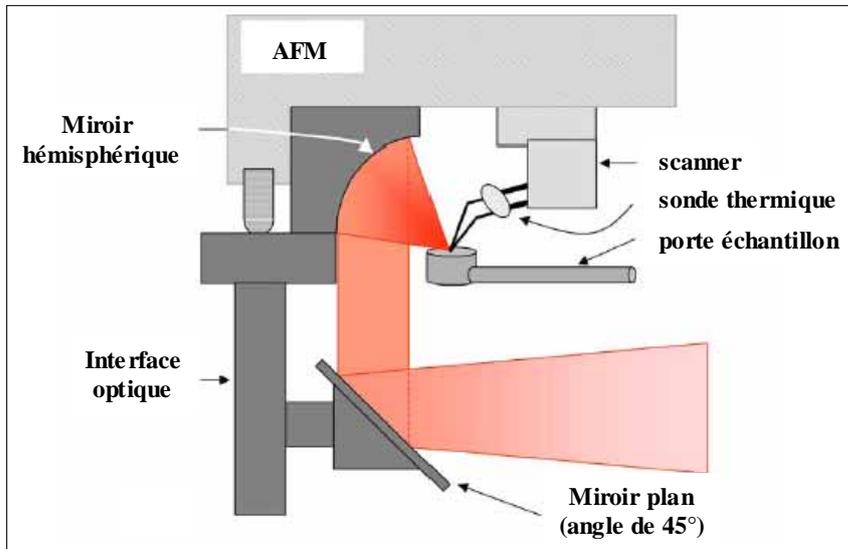


Figure II-18 : Chemin optique du faisceau infra rouge à travers l'interface optique

L'onde thermique photo-induite possède des propriétés évanescentes (atténuation exponentielle en fonction de la distance) et décline donc rapidement au sein du matériau sur une distance appelée « profondeur de diffusion thermique », μ . La profondeur de diffusion thermique est donnée par la relation :

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi \times F}} \quad (\text{Eq.II.5})$$

où μ est la profondeur de diffusivité thermique (en m), α la diffusivité thermique du matériau (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et F la fréquence de modulation du faisceau infrarouge (en s^{-1}).

Le spectre d'absorption enregistré à une fréquence donnée correspond à l'absorption moyenne du matériau sur la profondeur d'échantillonnage associée.

La modulation du faisceau IR est réalisée par le déplacement du miroir mobile de l'interféromètre. Dans le cas d'un spectrophotomètre fonctionnant en mode « vitesse » (déplacement rapide du miroir), la fréquence de modulation est proportionnelle à la vitesse de déplacement du miroir et inversement proportionnelle à la longueur d'onde d'analyse selon la relation suivante :

$$F = \frac{2 \times v}{\lambda} \quad (\text{Eq.II.6})$$

où v est la vitesse de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre (en m.s^{-1}) et λ la longueur d'onde d'analyse (en m).

Compte tenu des propriétés thermiques de la plupart des matériaux polymères et des vitesses accessibles avec les spectrophotomètres classiques (0,06 à 32 cm/s), la profondeur d'échantillonnage peut être modulée de 2 à 25 μm .

Lorsqu'on augmente la vitesse du miroir mobile, la fréquence de modulation du faisceau IR augmente et la profondeur de diffusivité thermique de l'onde recueillie diminue.

b) Protocole expérimental

Dans le cadre de cette étude, des analyses chimiques locales ont été réalisées à différents endroits de l'échantillon (échantillons identiques à ceux utilisés pour les caractérisation μTA): dans le polymère massif loin de l'interface, et dans la zone interpénétrée pâte de ciment/polymère. Pour chaque localisation, la valeur de l'intensité de la bande caractéristique du cycle époxyde de l'adhésif a été évaluée.

Pour ce faire, on réalise tout d'abord une image de l'interface polymère/ pâte de ciment en mode topographie ; on peut alors sélectionner de façon précise les zones à analyser par spectroscopie IR. Les spectres infrarouges sont alors obtenus en réalisant 500 scans, avec une résolution de 8cm^{-1} .

Dans la pratique, des variations de température peuvent être enregistrées par la sonde, en provenance de l'échantillon, de l'air environnant ou de la sonde elle-même (phénomène de dissipation). On effectue donc une mesure différentielle. Un « background » ou bruit de fond est enregistré avec la sonde relevée mais toujours exposée au faisceau IR (mode non contact). Puis on enregistre le signal correspondant à la sonde en contact avec l'échantillon. L'échelle des deux spectres est ensuite homogénéisée en utilisant la bande d'absorption du CO_2 , vers 2350 cm^{-1} . Le spectre du bruit de fond est finalement soustrait au spectre du mode contact de façon à éliminer les contributions spectrales de la sonde et du milieu ambiant.

2.1.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique a été utilisée pour obtenir des images des régions interfaciales époxy/pâtes de ciment et pour réaliser localement des analyses élémentaires. Dans la partie caractérisation mécanique des assemblages collés (Chapitre IV), elle a également permis d'obtenir des micrographies des faciès de rupture, et de mieux appréhender le mode de rupture des échantillons.

a) Principe de la technique

Mode conventionnel

L'échantillon est exposé à un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène dans une colonne maintenue sous vide secondaire. Les électrons dits « primaires » sont focalisés par des lentilles électromagnétiques et des bobines. Le balayage du spot sur l'échantillon est assuré par des bobines défectrices.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, l'échantillon émet des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X (Figure II.19). Ceux-ci sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques :

- en mode électron secondaire, seuls les électrons produits près de la surface sont détectés, ce qui permet de former des images avec une haute résolution (3-5 nm), dont le contraste est principalement représentatif du relief de l'échantillon.
- en mode électrons rétrodiffusés, les électrons détectés proviennent d'une profondeur plus importante. Les images obtenues sont de moindre résolution (6-10 nm), mais fournissent des informations sur la différence de composition chimique du matériau.
- l'interaction électrons-matière induit, en plus des émissions électroniques, une émission de rayon X. La longueur d'onde des rayons X émis est caractéristique des éléments émetteurs mais est, en première approximation, indépendante de leur état

chimique. Ce type d'analyse est donc élémentaire, mais nécessite de coupler le microscope à un spectromètre à dispersion d'énergie EDS.

L'échantillon observé doit conduire superficiellement l'électricité afin d'éviter la formation de charges électriques qui perturbent l'émission électronique et déforment l'image. Les matériaux étudiés étant isolants, il est nécessaire de rendre leur surface conductrice par dépôt d'une mince couche d'or par pulvérisation cathodique.

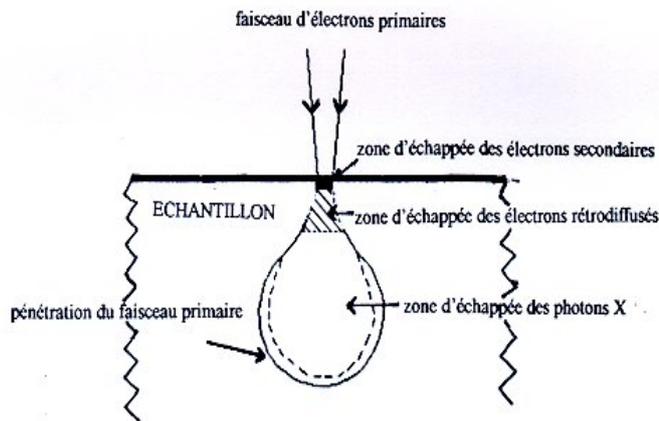


Figure II-19 : Mode d'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Mode « haute pression »

Les microscopes électroniques à balayage travaillant en mode haute pression sont équipés d'un canon à effet de champ. Le filament traditionnel est remplacé par une pointe de tungstène amincie sur laquelle on applique un puissant champ électrique d'extraction (4.10^9 V/m). Les électrons émis gagnent ainsi en énergie par effet tunnel. Le faisceau d'électrons plus fin et plus brillant permet d'obtenir un grossissement et une résolution plus élevés qu'en mode conventionnel. La colonne est maintenue en vide primaire et les échantillons non conducteurs n'ont plus besoin d'être métallisés.

c) Protocole d'analyse

Les échantillons pâte de ciment/résine époxyde préparés selon la méthode décrite au paragraphe 2.1.2.c ont été analysés avec un microscope électronique à balayage de type Supra VD (Zeiss) équipé d'un canon à effet de champ (colonne GEMINI) et couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (SiLi) de type INCA 350 d'Oxford.

Les faciès de rupture des assemblages collés ont été observés au moyen d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30. L'appareil est équipé d'un détecteur d'électrons

secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le microscope est aussi pourvu d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X destiné à l'analyse chimique, de type EDAX DX 4i Philips.

2.2. Moyens de caractérisation mécanique macroscopique

2.2.1. Caractérisation des adhésifs par test de traction uniaxiale

Des éprouvettes de traction de type haltère ISO 1B ont été sollicitées en traction à l'aide d'une machine d'essai ZWICK 1414 équipée d'un capteur de force de 100kN. Ces mesures ont permis de tracer les courbes force appliquée en fonction de l'allongement à la rupture des différents systèmes époxydes.

Les mesures sont effectuées à température ambiante avec des éprouvettes normalisées (largeur au centre : 10 mm, longueur initiale L_0 : 50 mm, épaisseur initiale : 4 mm). Les éprouvettes sont fixées au moyen de mors autobloquants. L'allongement est mesuré à l'aide d'un extensomètre optique et la vitesse de la traverse est fixée à 1mm/min.

2.2.2. Caractérisation des assemblages collés par test de clivage

Un test mécanique de clivage a été mis au point dans le but d'évaluer la résistance mécanique d'assemblages collés (réalisés à partir de deux prismes de pâte de ciment collés au moyen d'un joint époxyde) à l'état initial et après vieillissement. La suite de ce paragraphe présente la géométrie spécifique des éprouvettes utilisées dans le cadre de ce test, ainsi que le principe et le déroulement à proprement dit de l'essai.

2.2.2.1. Fabrication des éprouvettes

Le mélange eau/ciment, préparé dans des proportions contrôlées (cf. chapitre II §1.1.2), est coulé dans un moule de géométrie parfaitement définie. Les dimensions de ce moule sont reportées sur la Figure II-18.

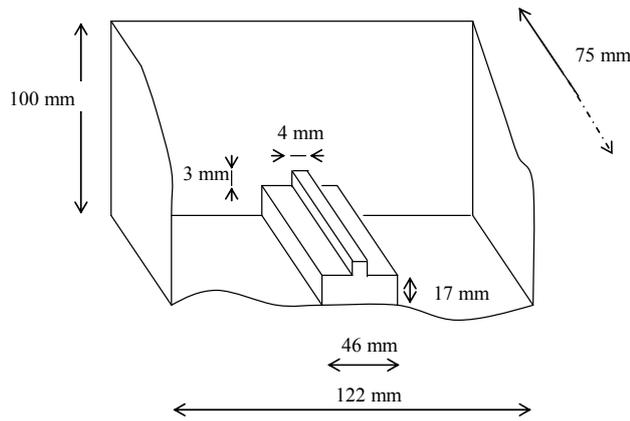


Figure II-18 : Géométrie du moule (coupe) utilisé pour la réalisation des éprouvettes de clivage. Le dispositif central permet d'obtenir une pré-entaille sur les pièces moulées.

Après durcissement de la pâte de ciment, les échantillons sont démoulés et conservés dans un milieu contrôlé (21°C et 55%HR). Ils sont ensuite découpés en deux parties au niveau de la pré-entaille, à l'aide d'une scie diamantée.

Les deux prismes obtenus sont ensuite repositionnés face à face, et l'espace entre les deux parties est contrôlé au moyen de cales de 4 mm d'épaisseur. La résine est alors coulée dans l'espace libre pour former un joint de collage. Une amorce de fissure est créée à l'aide d'une bandelette de scotch en aluminium positionnée sur chacun des deux prismes, au niveau de la partie supérieure du plan de collage.

Les dimensions des éprouvettes sont précisées sur la Figure II-19. La hauteur et la largeur du joint de résine époxyde sont respectivement de 45mm et 4mm.

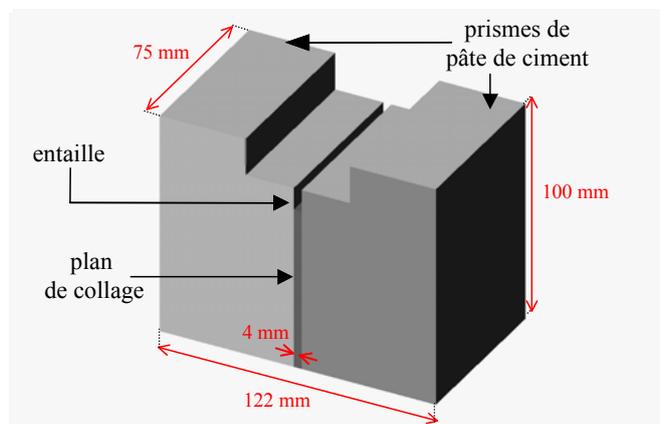


Figure II.19 : Géométrie des éprouvettes utilisées dans le test de clivage

2.2.2.2. Déroulement de l'essai

Le test consiste à introduire progressivement une cale (ou coin) dans la partie supérieure évidée de l'éprouvette (Figure II-20). La force verticale F_M appliquée par la machine d'essai est transmise à l'éprouvette à l'aide de pièces métalliques à roulements (douilles à aiguilles), qui permettent de limiter les frottements et la dissipation d'énergie. Il en résulte une force horizontale, notée F_H , qui tend à séparer les deux prismes et à induire la rupture de l'échantillon en mode I. La fissuration est initiée à l'interface substrat/adhésif (grâce au scotch) et se propage de manière stable dans le substrat ou à l'interface.

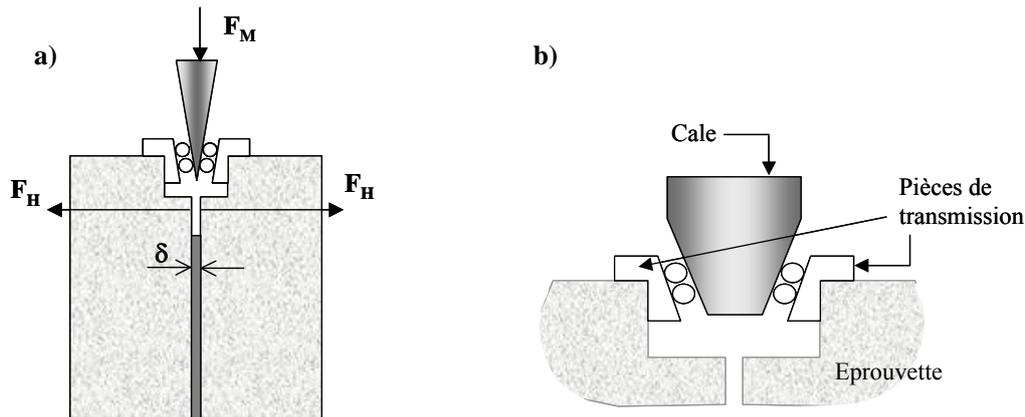


Figure II-20 : Description schématique du test de clivage (a) et du mécanisme de transmission à roulements (b)

La valeur de la force horizontale F_H est calculée à partir de la valeur de la force appliquée par la machine d'essai F_M selon la formule :

$$F_H = \frac{F_M}{2 \cdot \tan(\alpha / 2)} \quad (\text{Eq II.7})$$

avec α = valeur de l'angle d'inclinaison du coin en degrés soit 8°

Les essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai ZWICK 1414 équipée d'une cellule de force de 10kN. La vitesse de déplacement du coin est fixée à 0,1 mm/min. Deux capteurs de déplacements de type LVDT (W5TK commercialisés par HBM, course = ± 5 mm) sont installés de part et d'autre de l'éprouvette, perpendiculairement au joint de colle ; ils permettent de mesurer la valeur de l'ouverture de la fissure, notée δ . On peut ainsi tracer les courbes [$\delta = f(F_H)$] et accéder à l'énergie de rupture de l'assemblage.

L'ensemble du dispositif expérimental et le positionnement des capteurs de déplacement sont représentés sur la Figure II-21.

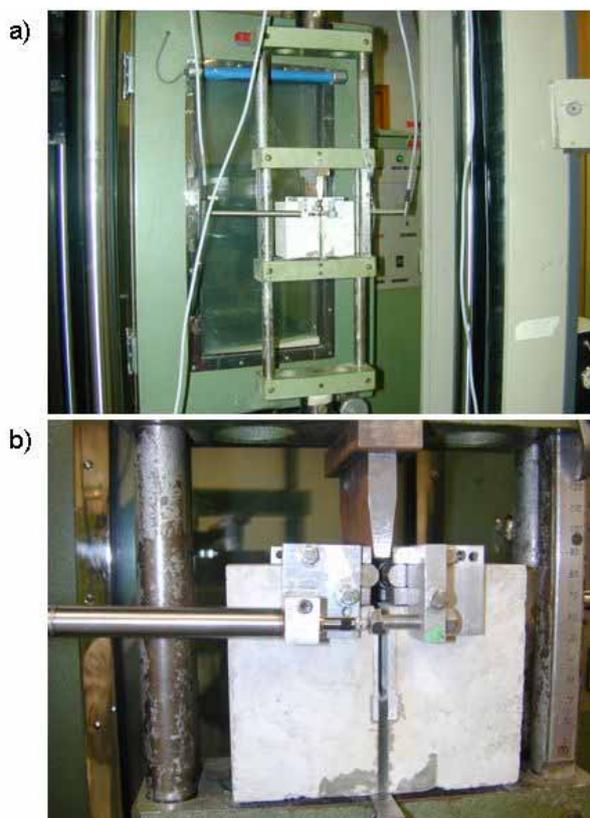


Figure II-21 : Ensemble du dispositif de clivage (a) et détail de l'éprouvette et du positionnement des capteurs (b)

3. Procédures de vieillissement accéléré

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, les adhésifs et les assemblages collés sont particulièrement sensibles à l'humidité, et la température environnante peut encore augmenter cette sensibilité ou accélérer les phénomènes de dégradation. Pour étudier l'influence du vieillissement hygrothermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques des divers échantillons, nous avons donc envisagé de soumettre les matériaux à deux types d'ambiances humides, à savoir l'immersion dans l'eau distillée et l'exposition à l'air saturé à 95 % H.R., et à trois températures différentes.

3.1. Immersion

Afin d'étudier le comportement des résines époxydes sous vieillissement accéléré, des barreaux parallélépipédiques (5 x 5 x 40 mm) ont été immergés dans de l'eau distillée à 20°C en salle conditionnée, ou à 30°C et 40°C en étuve ventilée.

Dans le cas des assemblages collés pâte de ciment/époxy, des essais préliminaires ont montré que les substrats cimentaires en contact direct avec l'eau relâchaient des substances minérales qui précipitaient ensuite dans le milieu aqueux. Pour ce type de matériaux, nous avons donc préféré utiliser exclusivement la procédure de vieillissement dans l'air saturé en humidité.

3.2. Exposition en atmosphère saturée en humidité

Les échantillons d'adhésifs et les éprouvettes substrat cimentaire/adhésif destinées aux analyses μ TA ont été placés dans un récipient hermétique, dont le taux d'humidité relative était maintenu à 95% grâce à l'emploi d'une solution aqueuse saturée en K_2SO_4 (les échantillons n'étaient pas en contact avec la solution saline). Ce récipient a ensuite été placé soit dans une pièce climatisée à 20°C, soit dans une étuve ventilée à 30°C ou 40°C.

Pour les éprouvettes de clivage plus volumineuses, les vieillissements ont été effectués dans une enceinte climatique (avec une hygrométrie contrôlée de 95%), et à la température unique de 40°C.

3.3. Mesure de la prise en eau des échantillons

Les échantillons ont été prélevés à intervalles de temps réguliers pour subir les différentes caractérisations micro- ou macro-structurales.

De plus, des échantillons d'adhésif et de pâte de ciment durcie ont été pesés pour connaître leur prise en eau et en déduire la cinétique de diffusion. Chaque éprouvette a été pesée sur une balance METTLER AE240 (précision de 10^{-4} g), puis replacée dans son milieu. La teneur en eau est calculée en effectuant le rapport entre la quantité d'eau absorbée et la masse initiale de l'éprouvette. Cinq éprouvettes sont utilisées afin d'obtenir une valeur moyenne de la prise de masse, pour chaque système et chaque mode de vieillissement.

**CHAPITRE III- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES
CONSTITUANTS ET DES INTERFACES ADHESIF/ PATE DE CIMENT :
INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE**

Ce chapitre a pour objectif de mieux appréhender la structure des régions interfaciales entre un adhésif époxyde et un substrat cimentaire, et dévaluer l'influence du vieillissement hygrothermique sur cette microstructure particulière.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude des matériaux constitutifs que sont l'adhésif et la pâte de ciment. Différentes caractérisations physico-chimiques ont été mises en œuvre afin de décrire la microstructure du polymère à l'état initial, et de suivre son évolution au cours des vieillissements accélérés. La distribution poreuse et la texture des pâtes de ciments sont également analysées.

La deuxième partie du chapitre s'intéresse plus particulièrement à la caractérisation des régions interfaciales époxy/pâtes de ciment. La technique de micro-analyse thermique est d'abord utilisée pour évaluer la mobilité moléculaire du polymère au voisinage du substrat et mettre en évidence l'existence d'une interphase ayant des propriétés spécifiques. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire est ensuite mise en œuvre pour étudier la zone de transition liée à la pénétration du polymère dans le substrat. Enfin, les modifications microstructurales induites par le vieillissement hygrothermique sont examinées.

1. Etude des matériaux constitutifs : résine époxyde et pâte de ciment

1.1. Les systèmes époxydes

Dans le chapitre « Matériaux et méthodes expérimentales », nous avons précisé que deux types de formulations époxydes modèles ont été utilisés dans le cadre de cette étude :

- l'une constituée d'un prépolymère époxy (DGEBA) et d'un durcisseur amine (DETA) mélangés dans des proportions stœchiométriques,
- l'autre constituée du même système réactif auquel on ajoute une certaine quantité de plastifiant dibutyle phtalate (DBP).

La quantité de DBP dans le système plastifié et les conditions de polymérisation des deux formulations époxydes modèles ont été optimisées de manière à obtenir une température de transition vitreuse T_g du réseau proche de celle obtenue dans le cas d'un adhésif commercial après plusieurs mois de polymérisation à l'ambiante (à savoir $T_g \sim 60$ à 80°C [73, 96]). L'optimisation de ces paramètres par DSC fait l'objet du paragraphe suivant.

Pour les deux systèmes ainsi définis, on pourra ensuite caractériser la microstructure initiale du réseau polymère (avant vieillissement) et comparer les résultats fournis par les différentes techniques d'analyses thermiques (DSC, μTA) et viscoélastique.

1.1.1. Définition des mélanges réactifs étudiés

1.1.1.1. Influence du taux de plastifiant

Pour le système non plastifié, les proportions de prépolymère (EPIKOTE 828) et de durcisseur (DETA) dans le mélange sont dictés par les conditions de stœchiométrie : le rapport massique de 100 pour 11,1 permet ainsi d'obtenir un mélange à concentrations équivalentes en fonctions époxydes et amines.

Regardons maintenant quelle est l'influence de l'introduction de plastifiant dibutyle phtalate sur les caractéristiques physico-chimiques du réseau. Des mélanges comportant des teneurs en plastifiant allant de 0 à 40% en masse ont été préparés, puis analysés par DSC classique en mode dynamique, c'est à dire en effectuant un balayage en température de -70 à 250°C (Cf. paragraphe 2.1.1.1. du Chapitre II). Les Figures III-1.a et III-1.b montrent les thermogrammes

DSC correspondant respectivement aux premiers passages réalisés sur les mélanges liquides, et aux seconds passages réalisés après polymérisation des mélanges à haute température.

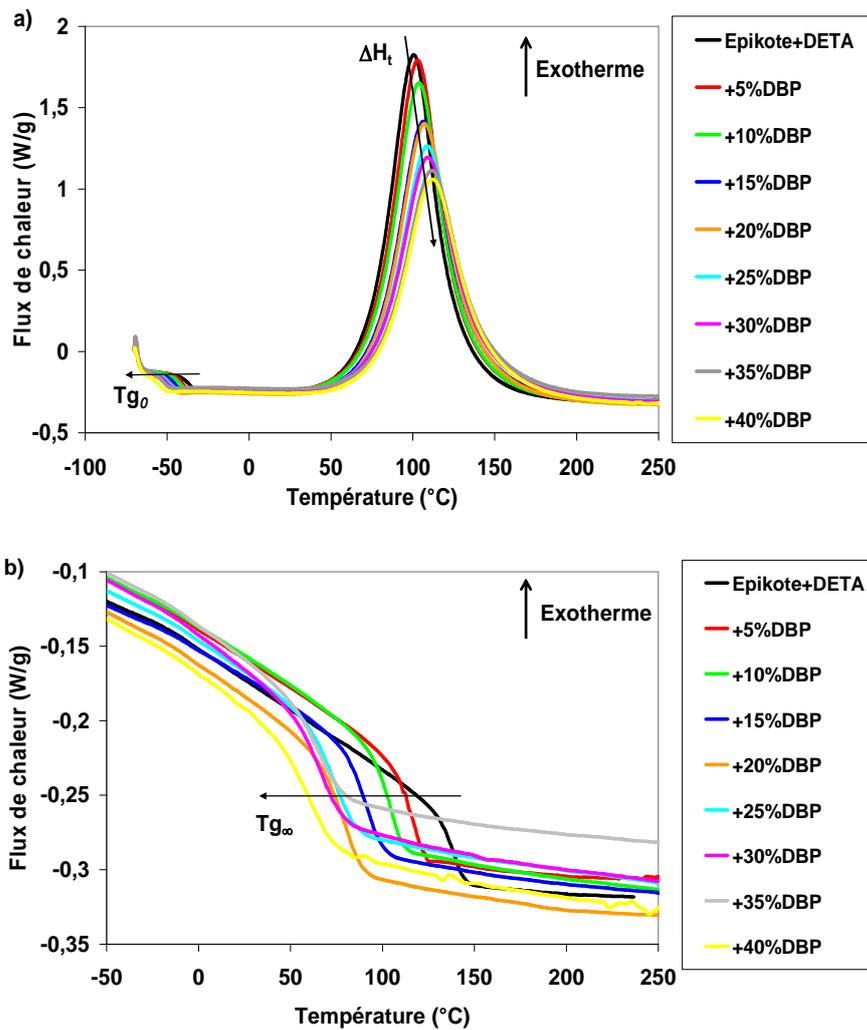


Figure III-1 : Influence du taux de plastifiant dibutyle phtalate (en % massique dans le mélange) sur l'allure des thermogrammes DSC au 1^{er} passage (a) et au second passage (b).

L'examen des thermogrammes obtenus lors du premier passage (Figure III-1.a) montre que l'introduction de plastifiant dans le mélange induit les modifications suivantes :

- le pic exothermique centré aux alentours de 100°C (qui correspond à la chaleur dégagée au cours de la réticulation) et décalé vers les hautes températures, et son amplitude diminue progressivement avec la quantité de DBP. L'aire sous ce pic, notée ΔH_{totale} et caractéristique de l'enthalpie totale de réticulation du mélange, tend également à diminuer avec la teneur en DBP comme l'attestent les valeurs consignées

dans le Tableau III-1 et l'évolution présentée sur la Figure III-2.a. Ces résultats montrent que la présence du plastifiant perturbe la réaction de polymérisation entre le prépolymère et le durcisseur. Le plastifiant agirait en effet par suppression de liaisons physiques du réseau (effet de plastification) et par inhibition de certains groupements réactifs, limitant ainsi la densité de réticulation finale du matériau,

- les valeurs de ΔH_{totale} ne semblent plus évoluer pour des teneurs en plastifiant supérieures à 35%. Ceci pourrait signifier qu'au dessus de cette teneur critique, le DBP n'est plus totalement miscible dans le mélange réactif prépolymère/DETA, et qu'il existe un problème de démixtion partielle,
- on observe enfin, une diminution de la température de transition vitreuse T_{g_0} du mélange à l'état liquide (voir valeurs dans le Tableau III-1), qui traduirait essentiellement d'une diminution de la viscosité initiale du système plastifié.

Par ailleurs, les thermogrammes obtenus lors du deuxième passage ont permis d'accéder aux températures de transition vitreuse des réseaux totalement polymérisés, notées T_{g_∞} . Les valeurs de T_{g_∞} des différents mélanges sont rassemblées dans le Tableau III-1 et l'évolution de T_{g_∞} en fonction de la teneur en plastifiant est présentée sur la Figure III-2.b. Il apparaît clairement que l'introduction de DBP induit une diminution de la T_{g_∞} du réseau (qui est initialement de 138°C pour le système sans plastifiant), traduisant une augmentation de mobilité moléculaire. L'influence du plastifiant sur les valeurs de T_{g_∞} résulte à la fois de l'effet de plastification et de la diminution de la densité de réticulation déjà évoqués précédemment.

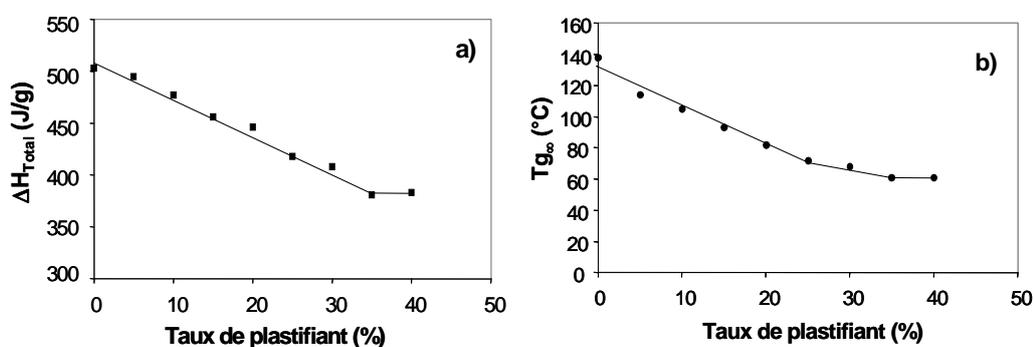
Il faut noter que la valeur de T_{g_∞} se stabilise à nouveau pour des teneurs en plastifiants supérieures à 35%, suggérant un problème de démixtion partielle du DBP dans la phase réactive au delà de cette concentration.

L'ensemble de ces résultats nous a amené à définir une formulation plastifiée modèle comportant **une teneur de 30% en DBP**. Cette teneur permet à la fois :

- d'obtenir une T_{g_∞} de 61°C pour le réseau totalement polymérisé, qui est proche de la T_g obtenue par polymérisation à l'ambiante des adhésifs commerciaux,
- d'éviter les problèmes de démixtion partielle qui semblent survenir pour des teneurs en DBP supérieures à 35%.

Tableau III-1 : Evolution des valeurs de ΔH_{totale} , T_{g0} et $T_{g\infty}$ en fonction du taux de plastifiant

Taux de plastifiant (%)	ΔH_{totale} (J/g)	T_{g0} (°C)	$T_{g\infty}$ (°C)
0	503	-36	138
5	495	-40	114
10	477	-43	105
15	456	-44.5	93
20	446	-47	82
25	418	-48	72
30	408	-50	68
35	381	-52	61
40	383	-54	61

**Figure III-2**: Evolution en fonction du taux de plastifiant, de l'enthalpie de réaction ΔH_{totale} (a) et de la température de transition vitreuse $T_{g\infty}$ du réseau totalement polymérisé (b)

1.1.1.2. Optimisation des cycles de cuisson

Les formulations des deux systèmes modèles (sans et avec plastifiant) sont maintenant parfaitement définies. Cependant, il reste encore à définir les conditions de polymérisation des mélanges, de manière à ce que la T_g du matériau polymérisé soit proche de celle des adhésifs commerciaux polymérisés à l'ambiante.

En ce qui concerne le mélange non plastifié (EPIKOTE 828 + DETA), les cinétiques de réticulation isotherme ont été étudiées par DSC classique. Des échantillons ont été placés dans le four de la DSC puis polymérisés à différentes températures. La Figure III-3 montre les

évolutions du flux de chaleur en fonction du temps correspondant à ces différentes températures de cuisson.

Sur chacune des courbes, le pic observé traduit le dégagement de chaleur du système au cours de la réaction, et l'aire sous le pic notée ΔH_r correspond à l'enthalpie de réaction à la température considérée. Lorsque le flux de chaleur rejoint une valeur nulle, la réaction de polymérisation est considérée comme terminée à la température étudiée.

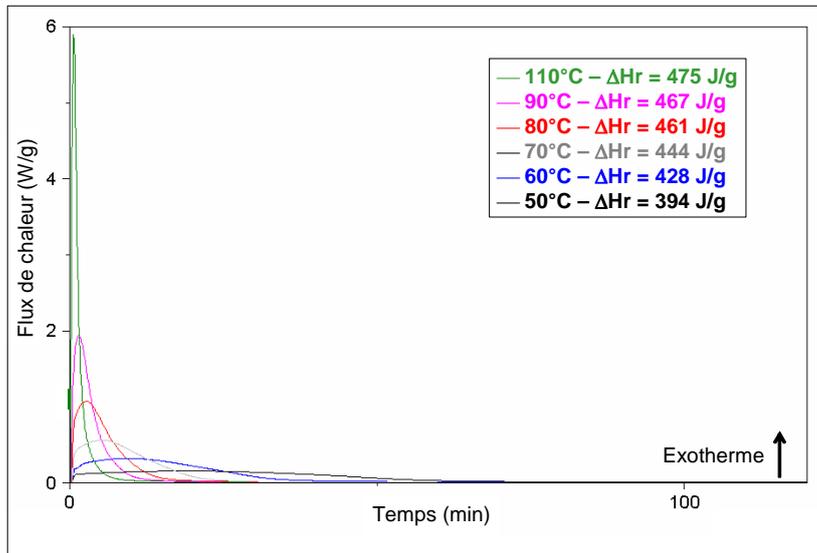


Figure III-3 : Cinétique de réticulation isotherme du système sans plastifiant – thermogrammes DSC montrant les évolutions du flux de chaleur en fonction du temps pour différentes températures de polymérisation

L'examen des courbes isothermes sur la Figure III-3 fournit les indications suivantes :

- on remarque logiquement que la réticulation est d'autant plus rapide que la température de cuisson est élevée, l'apport d'énergie thermique augmentant la réactivité du système,
- de la même façon, l'enthalpie de réticulation ΔH_r et donc le degré de réticulation du réseau augmentent avec la température de cuisson. Néanmoins, quelle que soit la température considérée, la valeur de ΔH_r reste inférieure à l'enthalpie totale de polymérisation ΔH_{totale} mesurée précédemment par DSC en mode dynamique. En effet, lorsque les systèmes thermodurcissables sont polymérisés à une température inférieure à leur $T_{g\infty}$, la réaction n'arrive pas à son terme en raison du phénomène de vitrification et le réseau reste sous-réticulé [73, 84, 96].

Par ailleurs, une température de cuisson de 70°C nous a permis d'obtenir une Tg finale du réseau de 87°C, qui reste proche de celle obtenue après plusieurs mois de polymérisation à température ambiante (Tg ~ 60-80°C). Le système modèle non plastifié (Epikote 828 + DETA) est donc polymérisé pendant une heure à 70°C, et les éprouvettes correspondantes seront notées **EPO70** dans la suite du document.

En ce qui concerne la formulation avec 30% de plastifiant, les cinétiques de réticulation isotherme ont également été étudiées par DSC classique. La Figure III-4 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps, pour une température de cuisson 70°C identique à celle choisie pour le système non plastifié.

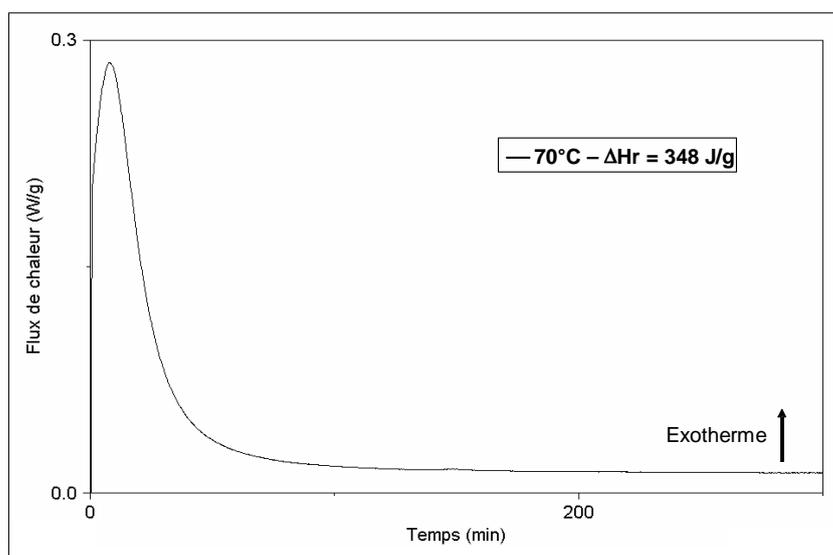


Figure III-4 : Cinétique de réticulation isotherme du système modèle avec 30% de plastifiant DBP - thermogramme DSC montrant l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour une température de cuisson de 70°C

Nous voyons qu'à la température de 70°C, le système plastifié avec 30% de DBP doit être cuit pendant 5 heures pour que la réaction soit considérée comme terminée. La polymérisation est donc plus lente que pour le système sans plastifiant. A l'issue de ce cycle de mise en œuvre, la Tg du matériau est de 67°C, c'est-à-dire quasiment égale à la Tg_∞ du réseau (cf. Tableau III-1).

Nous optons donc pour ce cycle de cuisson de 5 heures à 70°C. Les éprouvettes de mélange plastifié fabriquées dans ces conditions seront notées **EPODBP** dans la suite du document.

1.1.2. Caractérisation des systèmes non vieillis

Les systèmes EPO70 et EPODBP étant à présent parfaitement définis (formulation + cycle de cuisson), il est possible de caractériser la microstructure initiale de ces matériaux avant vieillissement, au moyen des différentes techniques d'analyse physico-chimique décrites dans le chapitre II « Matériaux et méthodes expérimentales ».

1.1.2.1. Caractérisation par DSC

Les deux systèmes ont d'abord été caractérisés par DSC modulée, en mode dynamique (balayage en température) :

- le premier passage a permis de déterminer les propriétés du réseau réticulé après mise en œuvre en étuve à 70°C. Les Tg des systèmes EPO70 et EPODBP déterminées dans ces conditions sont respectivement de 87°C et 67°C. La Tg plus faible du système plastifié est liée à « l'effet de plastification » du DBP et à une diminution du degré réticulation du réseau, comme nous l'avons vu dans le paragraphe § 1.1.1.1.
- le second passage a fourni des renseignements sur les propriétés du matériau après réticulation totale à haute température. Les Tg_∞ évaluées dans ces conditions pour les systèmes EPO70 et EPODBP sont respectivement de 138 et 68°C.

Il est intéressant de noter que l'écart entre les propriétés au premier et au second passage est élevé dans le cas du système EPO70 et quasi inexistant pour le système plastifié EPODBP.

Ceci implique :

- d'une part que le matériau EPO70 polymérisé à 70°C se trouve dans un état sous-réticulé, et que le degré de réticulation est susceptible d'augmenter au cours du temps et sous l'effet de variations thermiques,
- d'autre part que le matériau EPODBP polymérisé à 70°C a quasiment atteint son degré de réticulation maximal. Sa structure est donc plus stable et évoluera peu dans le temps ou sous l'influence de cycles thermiques ultérieurs.

1.1.2.2. Caractérisation par micro-analyse thermique

Les formulations EPO70 et EPODBP ont ensuite été caractérisées par micro-analyse thermique, en mode d'analyse locale (ou mode statique).

Les échantillons testés se présentent sous la forme de blocs cylindriques homogènes, dont la surface a été soigneusement polie selon le protocole décrit au paragraphe § 2.1.2.1. du Chapitre II. La pointe de l'analyseur est placée à un endroit aléatoire de la surface du polymère, et l'on applique une rampe de température tout en enregistrant la déflexion de la sonde. La Tg du polymère est alors déterminée au point maximum de la courbe pénétrométrique, juste avant la déflexion négative liée au ramollissement du matériau. Bien que les propriétés du polymère soient supposées homogènes, le résultat est moyenné sur dix points de mesures aléatoirement répartis, de manière à évaluer la reproductibilité des analyses sur la surface de l'échantillon.

Les courbes pénétrométriques typiques obtenues pour les systèmes EPO70 et EPODBP sont représentées sur la Figure III-5. Les valeurs de Tg qui ont été mesurées pour ces deux systèmes sont respectivement de $142 \pm 5^\circ\text{C}$ et de $122 \pm 5^\circ\text{C}$.

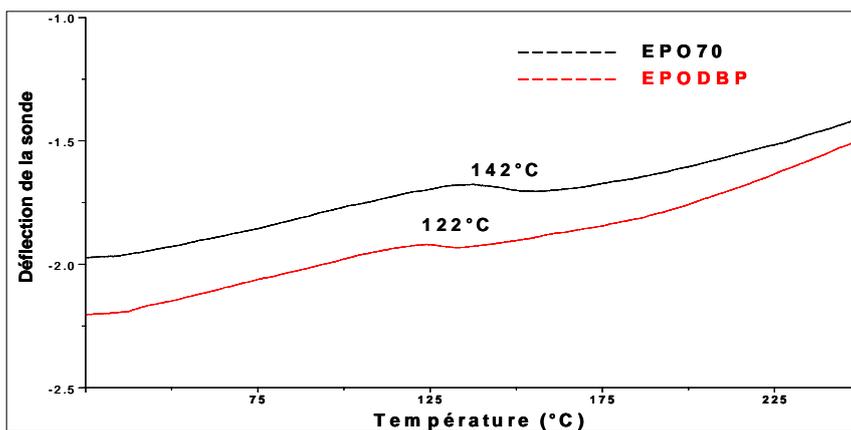


Figure III-5 : Courbes pénétrométriques des mélanges EPO70 (—) et EPODBP (—) obtenues en μTA . Evolution de la déflexion de la sonde en fonction de la température. (rampe de 20°C à 250°C à $20^\circ\text{C}/\text{sec}$, $F = 20\text{nA}$)

Ces résultats mettent en relief les points suivants :

- l'écart type sur les mesures de Tg peut paraître relativement important. Ceci peut être attribué d'une part à la vitesse élevée de montée en température utilisée pour les analyses thermiques locales ($20^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$), et d'autre part à la dureté de la résine qui reste

élevée au voisinage de T_g . Cela ne facilite pas la pénétration de la sonde et augmente l'incertitude sur la température de ramollissement du matériau,

- par ailleurs, les valeurs de T_g obtenues par micro-analyse thermique (μ TA) sont nettement plus élevées que celles fournies par les analyses DSC. Ceci s'explique par le fait que l'on ne mesure pas les mêmes grandeurs physiques avec les deux techniques (température de ramollissement en μ TA et variation de la capacité calorifique C_p en DSC), et par la différence entre les vitesses de chauffage utilisées pour les deux types d'analyse ($20^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ pour la μ TA contre $1,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la DSC). Ceci contribue à décaler l'apparition des phénomènes vers les hautes températures en μ TA.

Notons cependant que l'écart relatif entre les valeurs de T_g des systèmes EPO70 et EPODBP reste comparable quelle que soit la technique considérée, c'est-à-dire 20°C .

1.1.2.3. Caractérisation viscoélastique

Le comportement viscoélastique des matériaux EPO70 et EPODBP non vieillis a ensuite été étudié. Les Figures III-6.a et III-6.b présentent respectivement les évolutions avec la température du module élastique (E') et du facteur d'angle de perte ($\tan\delta$) pour ces deux matériaux. Sont présentés à la fois les spectres correspondant au premier passage (matériaux EPO70 et EPODBP as-received) et le spectre de l'EPO70 au second passage (après réticulation à haute température lors du 1^{er} passage).

Pour le système EPO70 (résine non plastifiée), l'examen des spectres des viscoélastiques fait ressortir les points suivants :

- au premier passage, la relaxation mécanique principale associée à la transition vitreuse peut être identifiée vers 100°C par un épaulement sur la courbe d'évolution de $\tan\delta$ et par une chute de module sur la courbe d'évolution de E' . La température caractéristique de cette relaxation principale, notée T_α et mesurée au niveau de l'épaulement de la courbe de $\tan\delta$, est égale à 105°C .

L'amplitude de cet épaulement n'est pas représentative, car le matériau continue d'évoluer au cours de la montée en température. En effet, après le passage de T_α , la réticulation du matériau se poursuit (phénomène de post-réticulation), ce qui se traduit par une ré-augmentation du module E' . Le pic de $\tan\delta$ visible vers 150°C correspondrait à la relaxation mécanique du réseau ainsi post-cuit,

- au second passage, l'épaulement a disparu, et seule la relaxation principale correspondant au matériau totalement polymérisé est identifiée au niveau du pic de $\tan\delta$ et de la chute de module visibles vers 160°C.

Dans le cas du système EPODBP (résine plastifiée), les spectres des viscoélastiques fournissent les informations suivantes :

- au premier passage, une relaxation principale unique est identifiée à travers un pic de $\tan\delta$ et une chute de module élastique, avec une T_α évaluée à 86°C. Cette relaxation unique montre bien que, contrairement au système EPO70, le système plastifiée « as-received » n'évolue quasiment plus lors du chauffage au delà de T_α ,
- au second passage (non représenté sur la figure), la position et l'amplitude du pic de $\tan\delta$ n'ont pas évolué. Ceci montre bien que le matériau EPODBP « as-received » caractérisé au premier passage présentait déjà une densité de réticulation maximale.

Il est important de noter que les valeurs de T_α fournies par ces analyses viscoélastiques sont assez différentes des valeurs de T_g mesurées précédemment par DSC ou par μ TA pour les deux systèmes. Là encore, il est nécessaire de préciser que ce ne sont pas les mêmes grandeurs physiques qui sont quantifiées par ces différentes techniques. L'analyse viscoélastique permet de quantifier la mobilité moléculaire du matériau sous l'effet d'une sollicitation mécanique, et les résultats sont particulièrement dépendants de la fréquence et de l'amplitude de la sollicitation. On retrouve néanmoins encore un écart relatif de 20°C environ entre les T_α des deux systèmes EPO70 et EPODBP, ce qui est cohérent avec les résultats fournis par les autres techniques.

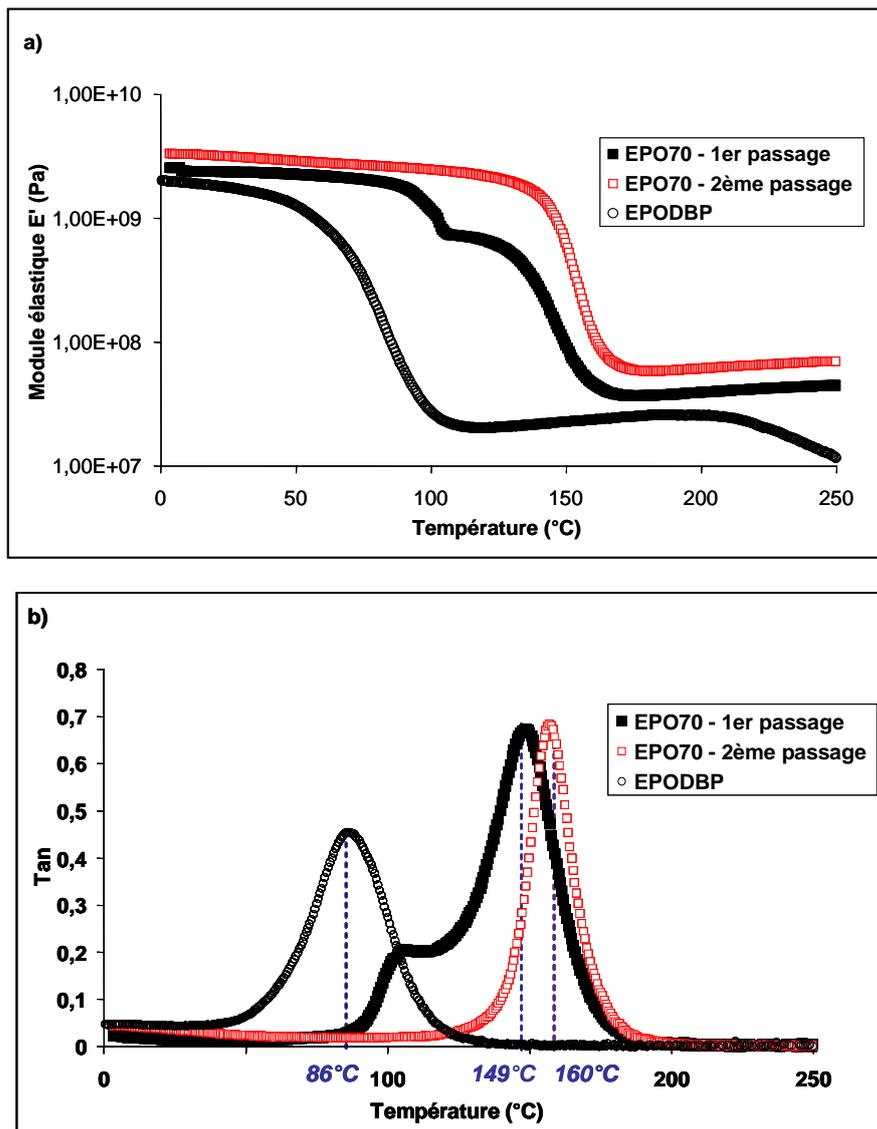


Figure III-6 : Spectres viscoélastiques des systèmes époxydes non vieillis. Evolutions avec la température du module élastique (a) et du facteur d'angle de perte (b)

1.1.3. Influence du vieillissement hygrothermique

Après avoir caractérisé les deux systèmes EPO70 et EPODBP à l'état initial, et il s'agit maintenant d'évaluer l'influence du vieillissement hygrothermique sur la microstructure de ces matériaux.

Pour ce faire, des échantillons ont été soumis aux deux types de vieillissements accélérés décrits dans le paragraphe 3 du Chapitre II « Matériaux et méthodes expérimentales », à savoir une immersion dans l'eau distillée ou une exposition à l'air humide (95% H.R.). On se propose dans un premier temps d'étudier la cinétique de sorption d'eau par les deux systèmes, à travers une approche expérimentale et une modélisation. Les évolutions microstructurales des deux systèmes au cours des vieillissements seront ensuite évaluées par DSC et analyse viscoélastique.

1.1.3.1. Cinétique de sorption d'eau

Les masses des échantillons EPO70 et EPODBP ont été mesurées à intervalles réguliers au cours des vieillissements à 20, 30 et 40°C dans l'eau distillée et dans l'air saturé en humidité.

La Figure III.7 présente les évolutions expérimentales de la masse des échantillons (en %), en fonction du temps de vieillissement dans les deux types de milieux et aux trois températures mentionnées.

Les simulations issues du modèle d'absorption introduit par BRUNEAUX [73] (cf. § 1.2.4.2. de l'étude bibliographique) sont également superposées aux résultats expérimentaux sur cette figure. Rappelons que ce modèle décrit l'absorption d'eau du matériau comme un processus gouverné par la superposition de deux mécanismes:

- d'une part, la diffusion fickienne des molécules d'eau à travers le volume libre du réseau,
- et d'autre part, la réorganisation (ou relaxation) des chaînes macromoléculaires sous l'effet des contraintes de gonflement, qui permet au matériau d'absorber une quantité d'eau supérieure à celle prévue par la seule loi de Fick. Ce mécanisme a été qualifié de diffusion viscoélastique par BERENS et al.[209].

Une description plus détaillée de ce modèle couplant les lois de diffusion et de relaxation est fournie en Annexe 3. Les simulations préliminaires montrant que la loi de Fick seule ne permet pas de décrire la cinétique de sorption dans sa globalité sont également présentées dans cette annexe.

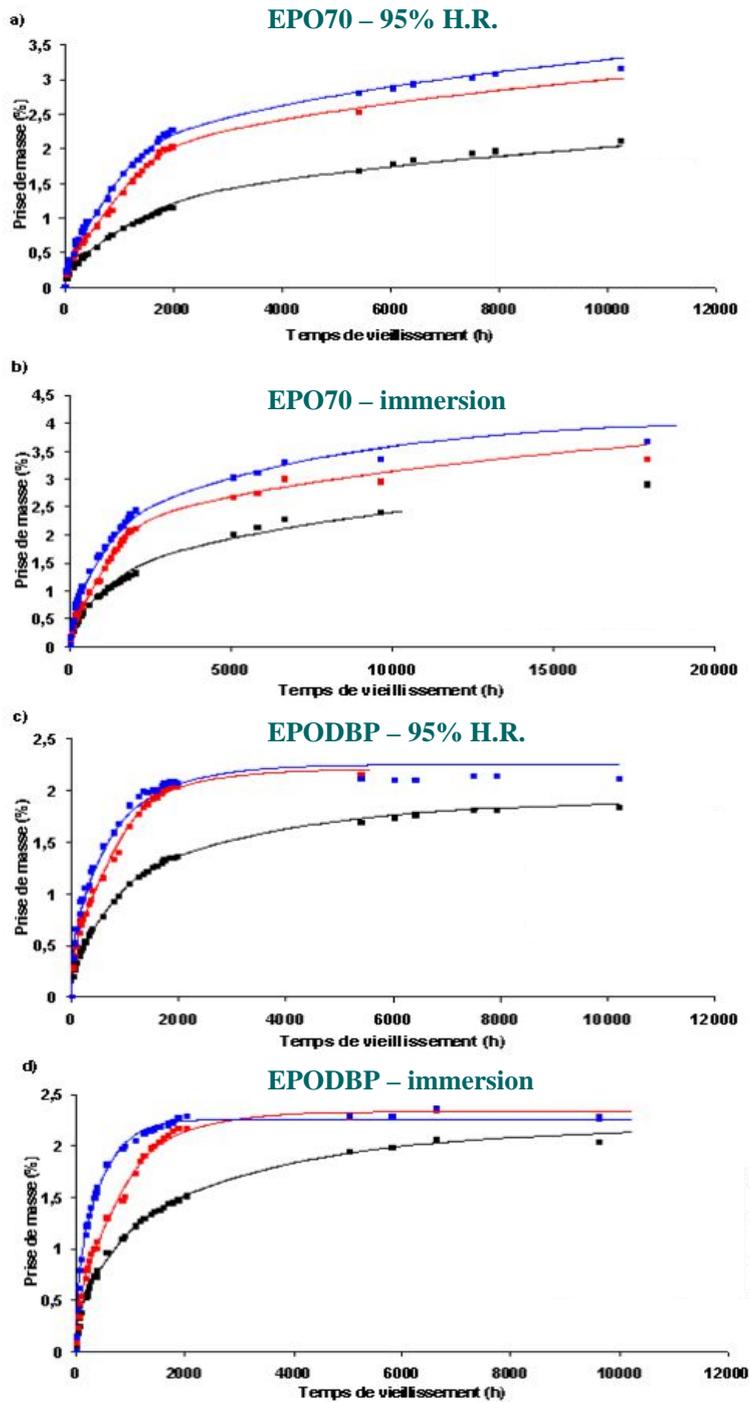


Figure III-7: Prises de masse des échantillons EPO70 et EPODBP au cours des vieillissements en immersion dans l'eau distillée ou en atmosphère saturée. Données

expérimentales à 20°C (■), 30°C (■) et 40°C (■), et simulations numériques à l'aide du modèle de diffusion/relaxation à 20°C (—), 30°C (—) et 40°C (—).

• Intéressons nous d'abord aux résultats expérimentaux. L'allure générale des courbes d'évolution de masse indique l'existence de deux régimes apparents dans la cinétique de sorption :

- aux temps courts, la cinétique de prise en eau est très rapide. Le gain de masse est d'autant plus important que la température est élevée. Cette phase correspondrait essentiellement au remplissage du volume libre par diffusion des molécules d'eau, qui est un mécanisme thermiquement activé [103,106],
- aux temps plus longs, l'augmentation de masse devient lente mais reste continue. Aucun équilibre n'est atteint, mais l'évolution devient asymptotique. Ce comportement ne peut être expliqué par les phénomènes de diffusion classique, et traduirait soit l'existence de phénomènes irréversibles au sein du matériau (hydrolyse des fonctions époxy résiduelles en diols [73] ou extraction de matière), soit une réorganisation interne de la structure macromoléculaire (relaxation des chaînes) sous l'effet des contraintes de gonflement [73, 209]. Quelle que soit l'origine exacte du phénomène, l'effet observé est la non saturation du matériau aux temps longs.

Lorsque l'on compare les cinétiques de sorption dans les deux milieux (eau distillée, ou atmosphère saturée en humidité), on remarque que la prise en eau est toujours supérieure dans le cas du vieillissement par immersion, particulièrement aux temps courts. Le contact direct entre le matériau et le milieu aqueux semble donc faciliter une diffusion initiale rapide des molécules d'eau dans le réseau.

Des différences de comportement sont également observées expérimentalement entre les deux matériaux EPO 70 et EPODBP (Figure III-8) Une comparaison des cinétiques de sorption des deux systèmes à la température de 40°C et dans les deux types d'environnement, montre en effet que :

- la prise en eau initiale est plus rapide dans le système plastifié EPODBP. Ceci pourrait être lié à un volume libre plus important accessible aux molécules d'eau par diffusion, du fait de la densité de réticulation plus faible du réseau plastifié (dont la Tg est inférieure de 20°C à celle de l'EPO70), et à une certaine hydrophilie du plastifiant DBP.
- en revanche, aux temps longs, le pallier asymptotique semble nettement moins marqué pour EPODBP que pour EPO70. Ce résultat a été associé à un phénomène

d'extraction du plastifiant au cours du vieillissement, la présence de DBP ayant été confirmée dans le milieu aqueux par spectroscopie UV. La densité du DBP étant supérieure à celle de l'eau ($d=1,05$ à 20°C), le remplacement du DBP par des molécules d'eau au sein du réseau induirait une variation de masse négative qui viendrait compenser l'effet du mécanisme de sorption par relaxation des chaînes.

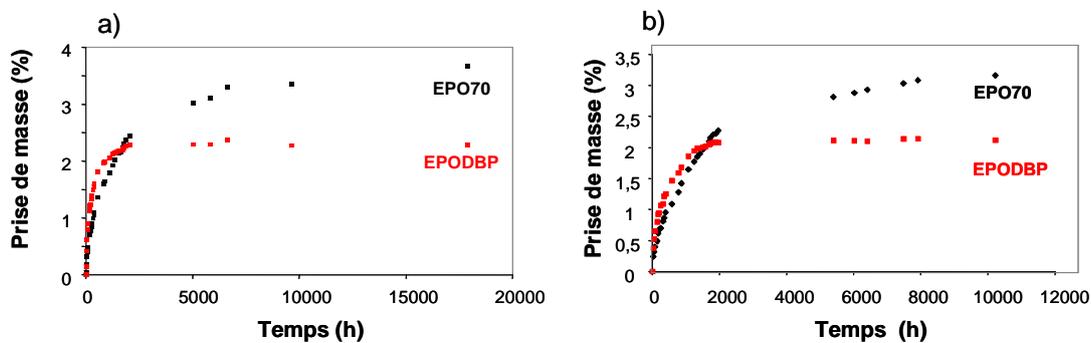


Figure III-8 : Comparaison des évolutions expérimentales de masse des systèmes EPO70 et EPODBP au cours des vieillissements à 40°C dans l'eau distillée (a) et dans l'air saturé en humidité (b)

- Examinons à présent les simulations issues du modèle de diffusion/relaxation. Les différentes constantes du modèle ont été calculées de manière à faire coïncider au mieux les courbes théoriques et l'expérience par la méthode des moindres carrés, et sont présentées en Annexe 3.

Les évolutions théoriques présentées sur la Figure III-7 sont en bon accord avec les données expérimentales, et permettent de décrire à la fois le régime cinétique aux temps courts dominé par la diffusion et le régime asymptotique aux temps longs. Il est cependant nécessaire de rappeler que le modèle néglige les phénomènes de dégradation irréversible (extraction du plastifiant et hydrolyses éventuelles) et suppose que les déviations par rapport au comportement Fickien sont liées à la sorption complémentaire par relaxation des chaînes macromoléculaires.

1.1.3.2. Evolution des propriétés thermiques

Nous allons à présent évaluer l'influence du vieillissement hygrothermique, et donc de l'absorption d'eau sur les propriétés thermiques des matériaux au moyen de la DSC modulée (MDSC).

Des échantillons des deux systèmes EPO70 et EPODBP ont été prélevés des milieux de vieillissement à intervalles réguliers. A chaque échéance, un fragment de la surface de l'échantillon a été analysé par MDSC en mode dynamique (balayage en température).

Les Figures III-9.a et III-9.b présentent respectivement les évolutions avec la température d'essai des composantes réversible et non réversible du flux de chaleur, pour le système EPO70 ayant subi des durées croissantes de vieillissement en immersion dans l'eau distillée à 40°C. Les thermogrammes mettent en évidence les tendances suivantes :

- sur le signal réversible, la Tg du matériau (identifiée au niveau du point d'inflexion de la courbe) diminue d'abord rapidement de 87°C à 67°C au cours des 300 premières heures de vieillissement. On observe ensuite une ré-augmentation progressive de Tg pour les durées de vieillissement plus importantes, comme l'atteste la Tg de 72°C mesurée pour le matériau vieilli 1272 heures. La Tg reste néanmoins inférieure à la Tg initiale du matériau non vieilli,
- sur le signal non réversible, on observe simultanément une diminution progressive du pic exotherme caractéristique de la post-réticulation du matériau au cours de l'essai DSC. Cette tendance indiquerait que la réticulation du réseau se poursuit et que la quantité de fonctions époxy résiduelles décroît progressivement au cours du vieillissement. Parallèlement, on observe l'apparition d'un pic endotherme vers 65°C caractéristique du vieillissement physique du réseau (cf. § 1.2.4.1. de l'étude bibliographique), et dont l'amplitude croît avec la durée de vieillissement.

Les mêmes tendances ont été observées lors du vieillissement de l'EPO70 en atmosphère saturée, ainsi que pour le vieillissement de l'EPODBP dans les deux milieux humides.

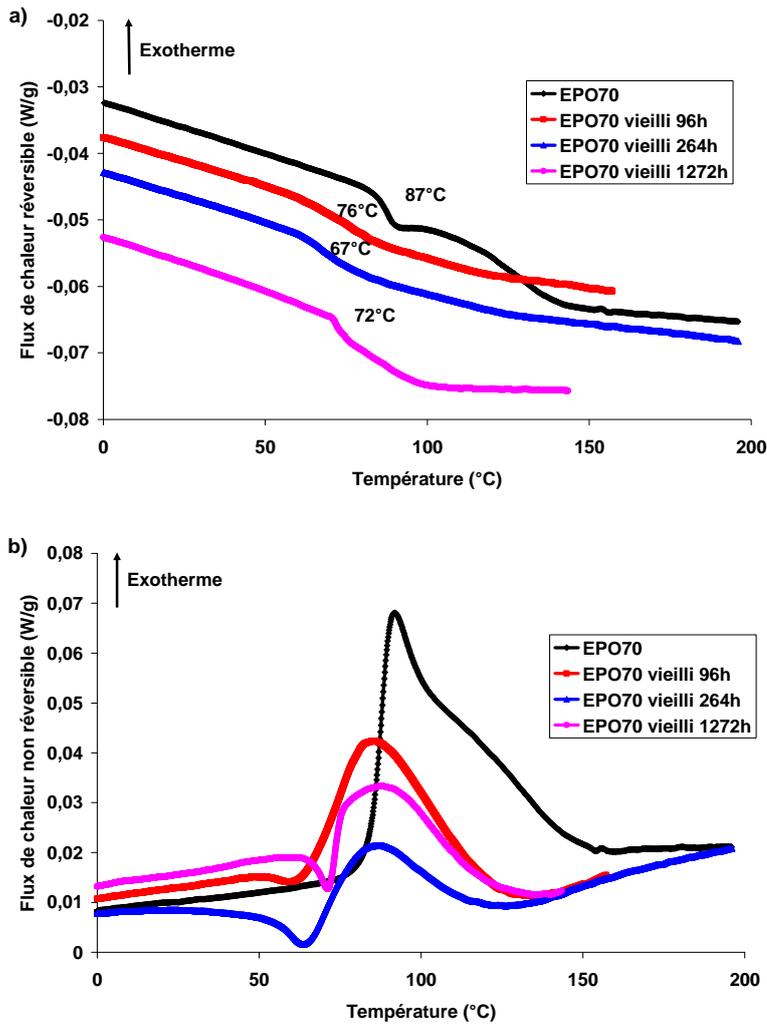


Figure III-9 : Evolutions en fonction de la température des composantes réversible (a) et non réversible (b) du flux de chaleur pour le système EPO70 après différentes durées de vieillissement dans l'eau distillée à 40°C

Les Figures III.10 et III.11 représentent respectivement les évolutions de T_g en fonction de la durée de vieillissement dans l'eau distillée (et aux différentes températures) pour les matériaux EPO70 et EPODBP. Ces courbes permettent de visualiser encore plus clairement l'existence de deux domaines distincts :

- un premier domaine, aux temps courts, est caractérisé par une diminution importante de T_g . On peut considérer que dans ce domaine, le phénomène de plastification du réseau par les molécules d'eau est prépondérant, et que la diminution de T_g résulte de

l'augmentation de la mobilité moléculaire du réseau. Ce phénomène est clairement activé thermiquement, car la diminution de T_g est d'autant plus rapide et importante que la température de vieillissement est élevée. Ce point est à mettre en relation avec la cinétique d'absorption d'eau qui dépend de la température comme nous l'avons vu précédemment.

On remarque également que la diminution de T_g est beaucoup plus rapide pour le système plastifié EPODBP, ce qui s'explique également par la cinétique d'absorption initiale plus rapide de ce matériau.

- le second domaine, aux temps longs, est caractérisé par une ré-augmentation progressive de T_g . La densification du réseau devient alors prépondérante par rapport au phénomène de plastification. Dans le cas du système non plastifié EPO70, ce phénomène résulterait principalement d'une reprise de la réticulation au cours du vieillissement, en accord avec les résultats de BOCKENHEIMER et al [114-116]. En effet, l'augmentation de mobilité moléculaire induite par la plastification du réseau faciliterait la diffusion des groupements fonctionnels résiduels et relancerait ainsi la réaction de polymérisation. La diminution du pic exotherme sur les signaux non-réversibles des échantillons vieillis vient par ailleurs confirmer cette hypothèse. Notons que le phénomène de vieillissement physique mis en évidence par l'apparition du pic endotherme sur les thermogrammes DSC peut également contribuer à cette augmentation de T_g .

Dans le cas du système plastifié EPODBP, la ré-augmentation de T_g ne peut a priori pas s'expliquer par reprise de la polymérisation car le plastifiant est sensé stabiliser le réseau (cf. caractérisation initiale des matériaux au paragraphe § 1.1.2.). Cependant, nous avons mis en évidence par spectroscopie UV qu'une partie du DBP peut migrer dans le milieu aqueux. Des sites actifs seraient ainsi libérés et le processus de réticulation pourrait également être relancé.

Ces deux domaines de variation de T_g ont également été observés pour les échantillons EPO70 et EPODBP exposés à l'air saturé en humidité, mais les courbes ne sont pas présentées ici.

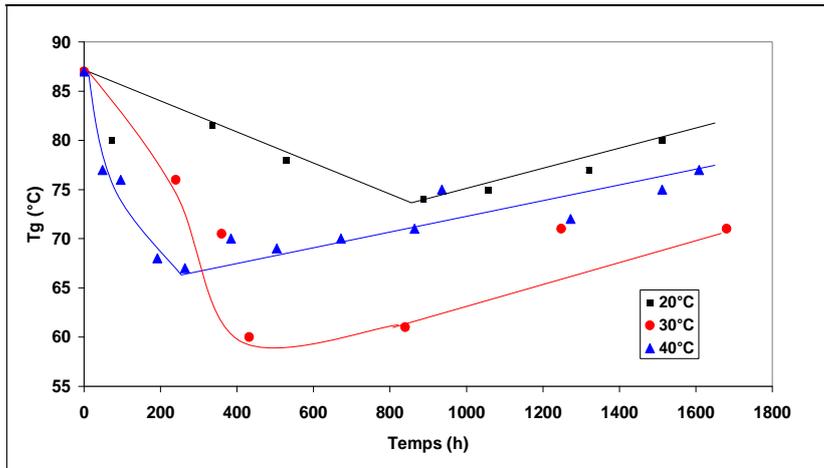


Figure III-10 : Evolution de la valeur de la Tg du système EPO70 en fonction de la durée de vieillissement dans l'eau distillée à différentes températures.

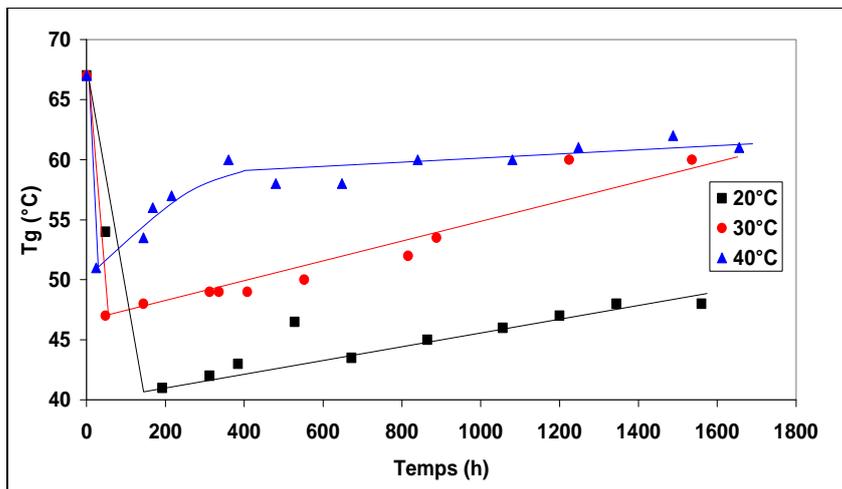


Figure III-11 : Evolution de la valeur de la Tg du système EPODBP en fonction de la durée de vieillissement dans l'eau distillée à différentes températures.

Des caractérisations complémentaires ont été effectuées sur des échantillons EPO70 et EPODBP après vieillissement de deux ans dans l'eau distillée à 40°C. Les échantillons ont été analysés tels quels (sortis du bain), et après un séchage de 15 jours en étuve sous vide à 40°C. Les thermogrammes MDSC correspondant aux analyses des systèmes EPO70 et EPODBP

sont présentés respectivement sur les Figure III-12 et III-13. Les courbes des matériaux non vieillis sont également superposées à titre de comparaison.

En ce qui concerne le système EPO70, ces analyses font ressortir les points suivants :

- pour l'échantillon vieilli sorti du bain, une Tg de 78°C a été mesurée sur le signal réversible. Cette valeur est supérieure à celle mesurée précédemment pour l'échantillon vieilli 1272 heures (72°C), ce qui signifie que le degré de réticulation a encore augmenté. Néanmoins la Tg reste inférieure à celle de l'échantillon de référence non vieilli (87°C), car l'eau contenue dans l'échantillon plastifie le réseau. Sur le signal non réversible, le pic exotherme caractéristique de la post-réticulation a quasiment disparu, indiquant qu'il ne reste pratiquement plus de groupements fonctionnels résiduels dans le réseau. En revanche, un large endotherme vers 130°C correspond à la vaporisation de l'eau contenue dans l'échantillon au cours de l'essai,
- après séchage de l'échantillon, la valeur de Tg est égale à 119°C. Cette Tg est à présent supérieure à celle de l'échantillon de référence non vieilli, confirmant l'augmentation du degré de réticulation. En revanche, la Tg reste inférieure à celle du matériau totalement polymérisé (Tg de l'échantillon de référence au 2^{ème} passage de 138°C – cf. § 1.1.2.1.). En effet, le séchage de l'échantillon n'a pas permis d'évacuer toute l'eau contenue dans le réseau, une partie étant irréversiblement chimisorbée.

Pour le système EPODBP, les Tg mesurées sur les échantillons vieillis avant et après séchage sont respectivement de 62 et 72°C (Figure III-13). L'échantillon séché présente donc une Tg supérieure à celle du matériau de référence (67°C), mais l'écart est relativement faible. On en déduit néanmoins qu'il y a une légère augmentation du degré de réticulation, qui est rendue possible par une extraction partielle du plastifiant au cours du vieillissement, comme nous l'avons évoqué précédemment.

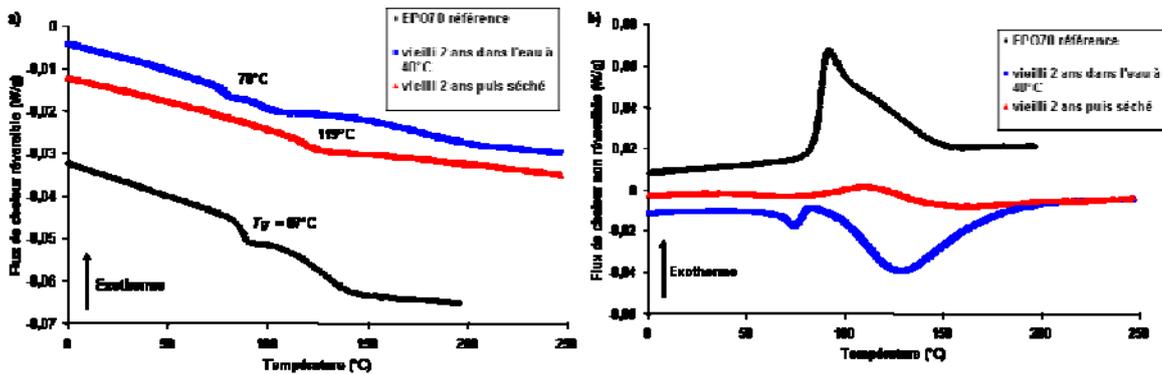


Figure III-12 : Evolution avec la température des composantes réversible (a) et non réversible (b) du flux de chaleur pour le système EPO70 vieilli deux ans dans l'eau distillée, avant et après séchage. Les courbes de l'échantillon de référence non vieilli sont également présentées à titre de comparaison.

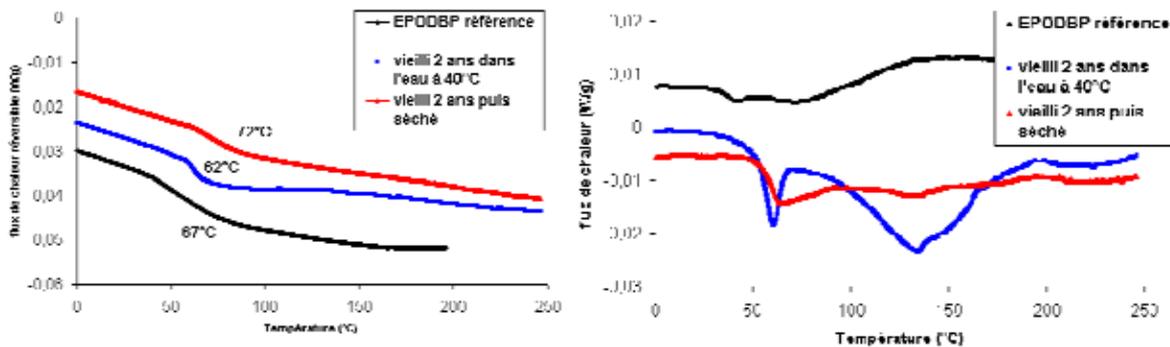


Figure III-13 : Evolution avec la température des composantes réversible (a) et non réversible (b) du flux de chaleur pour le système EPODBP vieilli deux ans dans l'eau distillée, avant et après séchage. Les courbes de l'échantillon de référence non vieilli sont également présentées à titre de comparaison.

1.1.3.3. Evolution des propriétés viscoélastiques

L'influence du vieillissement hygrothermique sur le comportement viscoélastique des systèmes EPO70 et EPODBP a ensuite été étudiée.

Les Figures III-14.a et III-14.b présentent respectivement les spectres du module E' et de $\tan\delta$ pour des échantillons EPO70 ayant été soumis à des durées croissantes de vieillissement dans l'eau distillée à 40°C. Les Figures III-15.a et III.15.b présente les mêmes diagrammes pour les

échantillons EPODBP après différentes durées de vieillissement dans des conditions similaires.

Sur chaque Figure, nous avons fait apparaître :

- la courbe de l'échantillon de référence (non vieilli) à titre de comparaison,
- les spectres d'échantillons vieillis pendant des temps t inclus dans le premier domaine d'évolution (plastification du polymère),
- le spectre correspondant à un échantillon vieilli pendant une durée incluse dans le second domaine d'évolution (reprise de la réticulation du matériau),
- les spectres des échantillons vieillis pendant une durée de 2 ans, avant et après séchage.

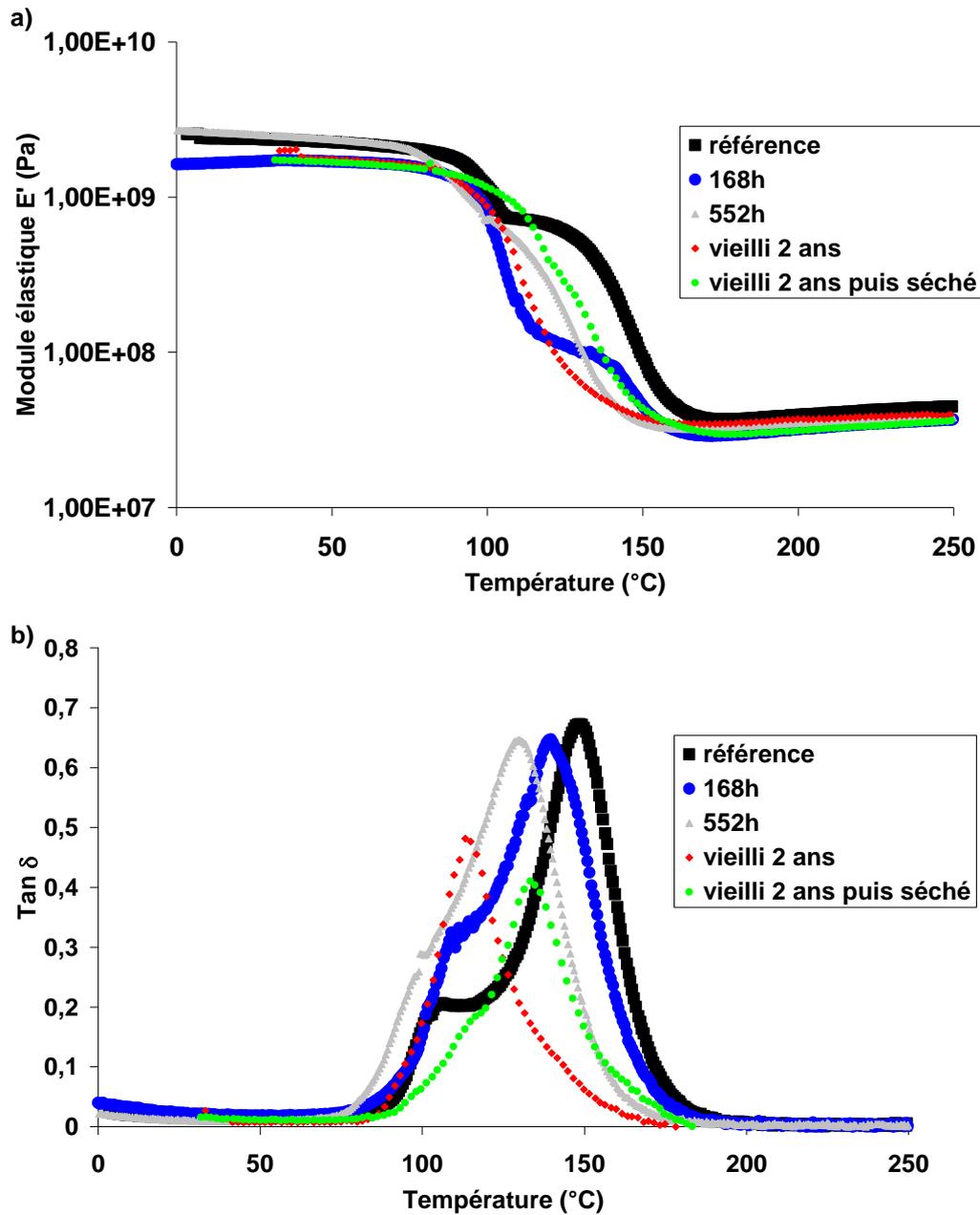


Figure III-14 : Spectres viscoélastiques des échantillons EPO70 après différentes durées de vieillissement dans l'eau distillée à 40°C. Evolutions avec la température du module élastique E' (a) et du facteur d'angle de perte $\tan \delta$ (b)

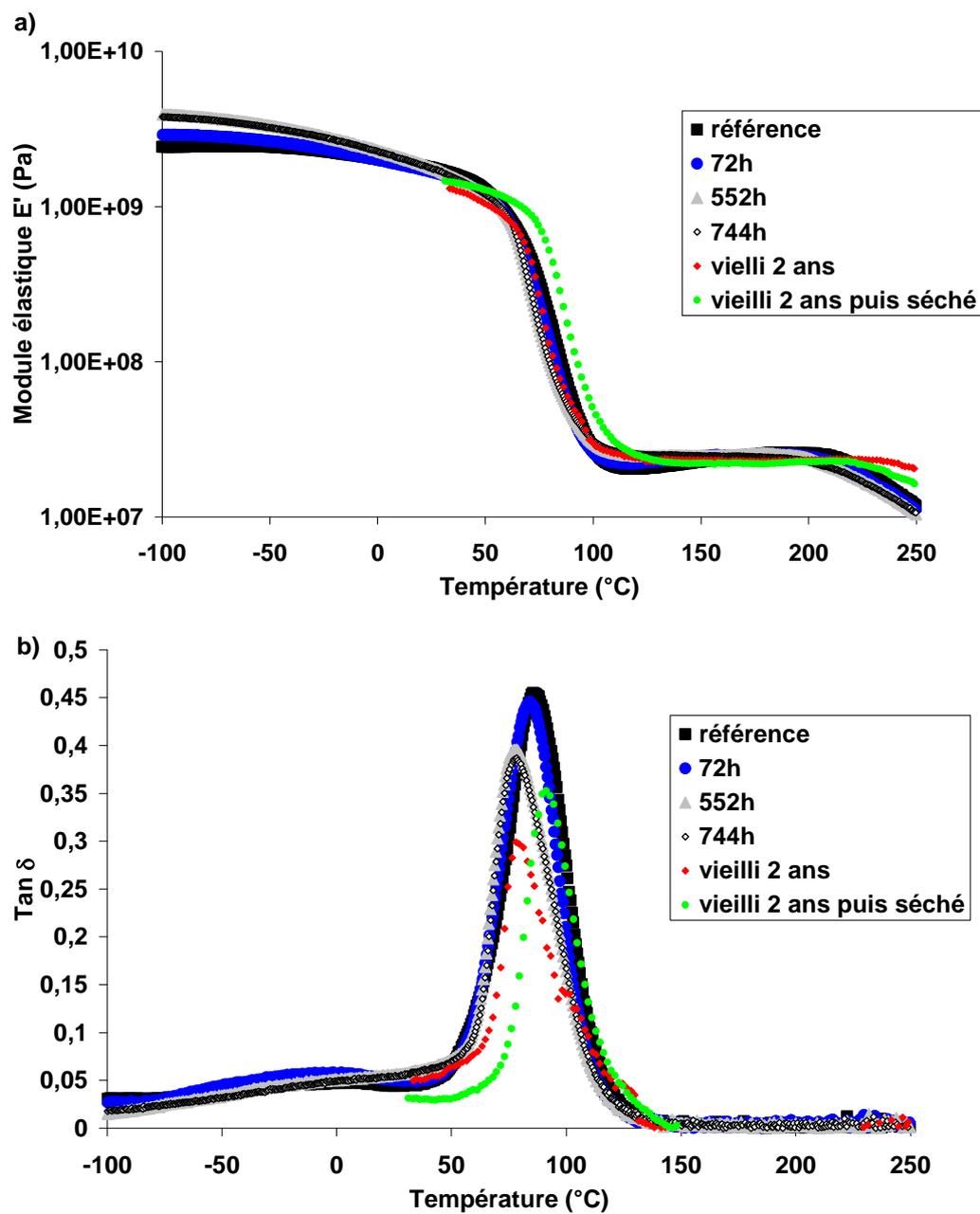


Figure III-15 : Spectres viscoélastiques des échantillons EPODBP après différentes durées de vieillissement dans l'eau distillée à 40°C. Evolutions avec la température du module élastique E' (a) et du facteur d'angle de perte $\tan \delta$ (b)

Dans le cas du mélange EPO70 (Figure III-14), on remarque que :

- pour les temps de vieillissements compris dans le domaine plastification (168 et 552 heures), le niveau de $\tan\delta$ de l'épaulement situé vers 105°C et associé à la transition vitreuse du réseau augmente, et la position de cet épaulement est progressivement décalée vers les basses températures. Cet effet traduit bien l'augmentation de mobilité moléculaire liée à la pénétration des molécules d'eau dans le réseau. De la même façon le pic de $\tan\delta$ situé vers 140°C et correspondant au matériau post-cuit pendant l'essai, est aussi décalé vers les basses températures en raison du phénomène de plastification. En revanche, le spectre du module élastique semble peu affecté,
- pour le matériau vieilli deux ans, la relaxation principale associée à la T_g du matériau n'est plus identifiée par un épaulement, mais par un pic de $\tan\delta$ dont le maximum est situé vers 110°C, ce qui indique bien que le matériau a continué de réticuler au cours du vieillissement. Par ailleurs, la disparition du pic de $\tan\delta$ vers 140°C indique que le matériau n'a pas évolué pendant l'essai DSC car il avait déjà atteint son degré de réticulation maximal au cours du vieillissement,
- pour le matériau vieilli deux ans et séché, on observe un pic de $\tan\delta$ dont le maximum est situé vers 130°C. Cette T_α est bien supérieure à celle du matériau de référence non vieilli (105°C), confirmant également la poursuite de la réticulation au cours du vieillissement.

Dans le cas du système plastifié EPODBP (Figure III-15), les évolutions sont moins marquées, mais on observe quand même que:

- pour les temps de vieillissements compris dans le domaine de plastification (72 et 552 heures), le pic de $\tan\delta$ associé à la transition vitreuse est décalé vers les basses températures. Cet effet est également lié au phénomène de plastification du réseau par les molécules d'eau,
- pour les temps de vieillissements situés dans le domaine de reprise de la réticulation (744 heures et deux ans), le pic de $\tan\delta$ est à nouveau très légèrement décalé vers les hautes températures et son amplitude diminue avec le temps de vieillissement. Il semble également que l'on observe une légère augmentation du module d'élasticité E'.

Ces effets sont cohérents avec une augmentation sensible du degré de réticulation du réseau, rendue possible par l'extraction partielle du plastifiant (cf. § 1.1.3.1.).

- pour le matériau vieilli deux ans et séché, la T_{α} est encore décalée vers les hautes températures et dépasse celle du matériau de référence non vieilli, confirmant à nouveau la légère augmentation du degré de réticulation du réseau intervenue pendant le vieillissement.

Des évolutions similaires ont été observées pour les systèmes EPO70 et EPODBP soumis à un vieillissement accéléré dans l'air saturé en humidité, et ce à toutes les températures. Le facteur température semble principalement jouer sur la durée du premier domaine de vieillissement aux temps courts (marqué par la prépondérance de l'effet de plastification), probablement à travers son influence sur la cinétique d'absorption d'eau.

En résumé, les résultats de l'analyse viscoélastique sont dans l'ensemble cohérents avec les résultats obtenus en DSC. Ils confirment l'existence de deux phases d'évolution microstructurale du réseau pendant le vieillissement en milieu humide :

- un première phase, aux temps courts, caractérisée par une plastification du réseau et se traduisant par une augmentation de la mobilité moléculaire. Cet effet s'accompagne d'une diminution de T_g et T_{α} avec le temps de vieillissement,
- une seconde phase, aux temps longs, dominée par la poursuite du processus de réticulation. Dans ce domaine, on observe une ré-augmentation de T_g et T_{α} du fait de la densification du réseau.

1.2. Les pâtes de ciment durcies

Nous allons à présent nous intéresser au second constituant des assemblages collés du Génie Civil, à savoir le substrat cimentaire. Rappelons que dans cette étude nous nous sommes focalisés sur les pâtes de ciments qui ont l'avantage d'être des matériaux homogènes à l'échelle macroscopique.

Les paragraphes qui suivent s'attacheront à caractériser la structure poreuse et la texture de ces matériaux, car ces paramètres vont évidemment jouer un rôle important sur la formation des zones interfaciales dans les assemblages collés.

1.2.1. Caractérisation de la structure poreuse

Les distributions des tailles de pores des pâtes de ciment durcies de rapport E/C = 0,3, E/C = 0,4 et E/C = 0,5 ont été caractérisées par porosimétrie au mercure. Rappelons que l'appareil utilisé permet théoriquement d'accéder aux cavités de diamètres compris entre 1,8 nm et 500 µm, mais en pratique il ne permet pas de détecter les pores les plus fins liés à la structure des hydrates C-S-H (cf. § 2.1.1.3. du chapitre II).

Le Tableau III-2 regroupe les principaux paramètres caractéristiques de la structure poreuse des pâtes de ciments durcies pour les différents rapports E/C utilisés. La Figure III-16 représente la distribution du diamètre moyen des pores du matériau en fonction du logarithme de la différence de volume dV/dD (avec V le volume et D le diamètre moyen des pores).

Tableau III-2 : Caractéristiques de la structure poreuse des pâtes de ciment durcies pour différents rapports E/C

	PCD0,5	PCD0,4	PCD0,3
Porosité totale (%)	28,2	18,8	15,6
Surface totale des pores (m²/g de produit)	25	21	10
Volume total des pores (mL/g de produit)	0,17	0,11	0,08
Diamètre moyen des pores (µm)	0,027	0,021	0,031
Densité du matériau (g/mL)	1,65	1,75	1,94

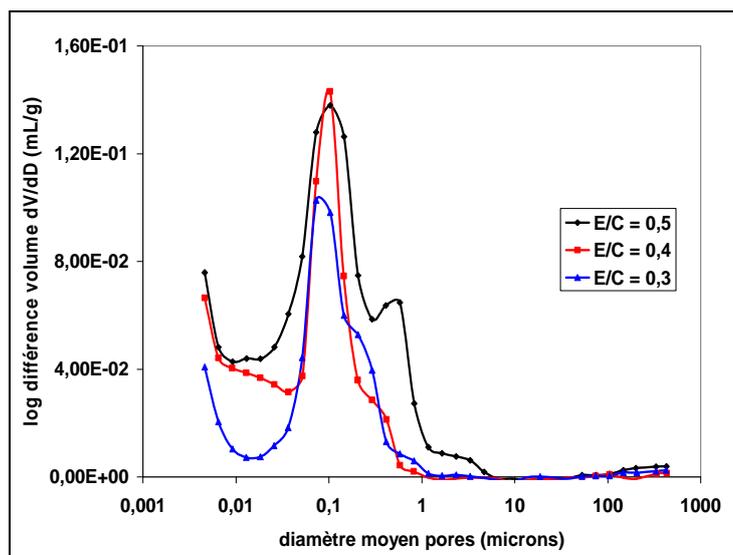


Figure III-16 : Distributions des tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure sur les pâtes de ciment avec différents rapports E/C.

On observe évidemment une augmentation de la porosité volumique totale et la surface totale des pores lorsque le rapport E/C croît, ce qui est un phénomène bien connu [2, 15].

Par ailleurs, les courbes de distribution des tailles des pores (Figure III-16) révèlent l'existence d'un ou deux maxima en fonction du rapport E/C :

- un pic situé dans l'intervalle $0,1 - 1 \mu m$ est clairement identifié pour la pâte de ciment PCD0,5. Il correspondrait au premier mode poreux, c'est-à-dire aux pores capillaires caractéristiques du reliquat des espaces situés initialement entre les grains de ciment anhydre [2, 15]. Ce mode est essentiellement visible dans les pâtes jeunes ou ayant un rapport E/C élevé [15], car le volume et la taille de ces macropores diminuent pendant la réaction d'hydratation, suite au développement des hydrates dans l'espace inter-grains. Pour des rapports E/C inférieurs à 0,5, c'est-à-dire pour les matériaux PCD0,3 et PCD0,4, ce reliquat n'est pas accessible par porosimétrie au mercure. On note cependant la présence d'un épaulement sur les courbes,
- un maximum principal situé vers $0,1 \mu m$ est observé pour l'ensemble des pâtes de ciment. Il est représentatif d'un deuxième mode poreux, qui correspondrait aux cavités ou mésopores situées entre les amas de C-S-H [2, 15]. Il prédomine dans les pâtes bien hydratées ou ayant un faible rapport E/C (ici $E/C = 0,4$ et $0,3$).

De manière générale, il est admis que le premier mode poreux disparaît au bénéfice du second mode poreux au cours de la réaction d'hydratation du ciment. Cette évolution est plus rapide pour les pâtes de faible rapport E/C [15].

1.2.2. Caractérisation texturale par la méthode BET

La surface spécifique des pâtes de ciment durcies a été déterminée par analyse BET. Cette méthode consiste à déterminer la quantité d'azote nécessaire à la formation d'un film monomoléculaire adsorbé sur la surface du solide (cf. § 2.1.1.4. du chapitre II et Annexe 2).

Le Tableau III.3 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des pâtes de ciment durcies (PCD) en fonction de leur rapport E/C.

Tableau III-3 : Surfaces spécifiques des PCD étudiées

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)
PCD0,5	70
PCD0,4	50
PCD0,3	24

On remarque que la surface spécifique diminue quand le rapport E/C diminue. Ceci traduit essentiellement une diminution du degré d'hydratation du matériau et une moindre quantité de C-S-H formée.

1.2.3. Prise en eau au cours du vieillissement hygrothermique

Nous avons comparé l'absorption d'eau d'une pâte de ciment durcie PCD0,5 à celle du système époxyde EPO70 au cours d'un vieillissement dans l'air humide à 40°C. La Figure III.17 représente les évolutions de masses en fonction de la durée de vieillissement pour les deux types d'échantillons.

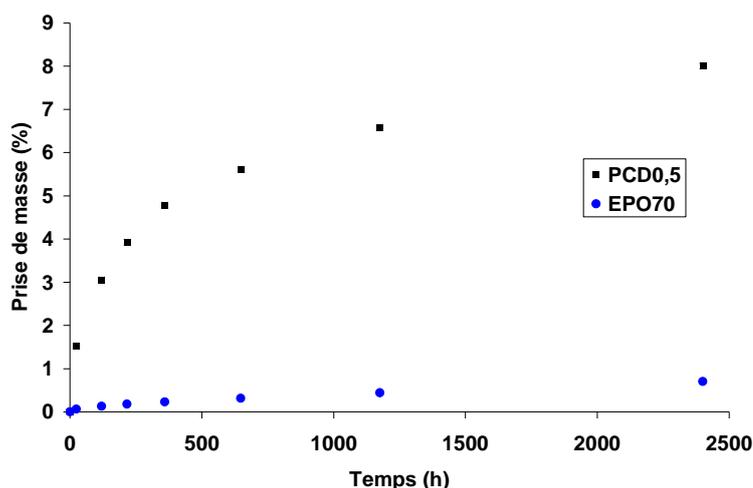


Figure III-17 : Courbes de prise de masse d'une pâte de ciment PCD0,5 et d'un échantillon de polymère EPO70 au cours du vieillissement dans l'air humide à 40°C (échantillons cylindriques : diamètre = 40mm et hauteur = 20mm).

Les courbes de prise de masse montrent que la pâte de ciment adsorbe entre 15 et 20 fois plus d'eau que la résine époxyde. Ce résultat peut s'expliquer par :

- la porosité totale du matériau cimentaire qui est beaucoup plus importante que celle du polymère (28% contre moins de 1%),
- la surface spécifique élevée du substrat cimentaire qui contribue à rendre le matériau très hydrophile. Ainsi, les pâtes de ciment absorbent l'humidité par condensation capillaire jusqu'à ce que l'équilibre avec l'humidité de l'air soit atteint.

2. Etude des zones interfaciales adhésif/pâte de ciment

La deuxième partie de ce chapitre va maintenant se focaliser sur la caractérisation physico-chimique des zones interfaciales entre l'adhésif époxyde et le substrat cimentaire. La démarche sera analogue à celle utilisée précédemment pour les matériaux constitutifs, à savoir une caractérisation préliminaire de la microstructure interfaciale à l'état initial, puis une évaluation des modifications microstructurales induites par le vieillissement hygrothermique.

Pour mener à bien ces investigations, il sera nécessaire d'utiliser des techniques spécifiques capables de réaliser des analyses in-situ au voisinage de l'interface. Les techniques de choix sont essentiellement la micro-analyse thermique et la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse élémentaire, qui ont toutes deux été décrites dans le Chapitre II « Matériaux et méthodes expérimentales ».

2.1. Caractérisation de la microstructure initiale

2.1.1. Caractérisation par micro-analyse thermique

La micro-analyse thermique a permis d'étudier la microstructure de l'adhésif époxy à proximité du substrat cimentaire, l'objectif étant de confirmer l'existence de la zone de polymère modifiée (ou interphase) rapportée dans la littérature [140, 174].

Les différents échantillons résine/pâtes de ciment préparés selon le protocole décrit au paragraphe § 2.1.2.1. du Chapitre II, ont d'abord été caractérisés en mode imagerie (ou mode actif), puis ensuite en mode analyse thermique locale (ou mode passif).

La Figure III-18 présente des exemples typiques d'images obtenues en utilisant le mode actif du μ TA (ici dans le cas de l'échantillon EPO70/PCD0,5). Ces images montrent simultanément :

- le contraste de conductivité thermique à la surface de l'échantillon (Figure III-18.a),
- le profil topographique de la surface au voisinage de l'interface (Figure III-18.b),

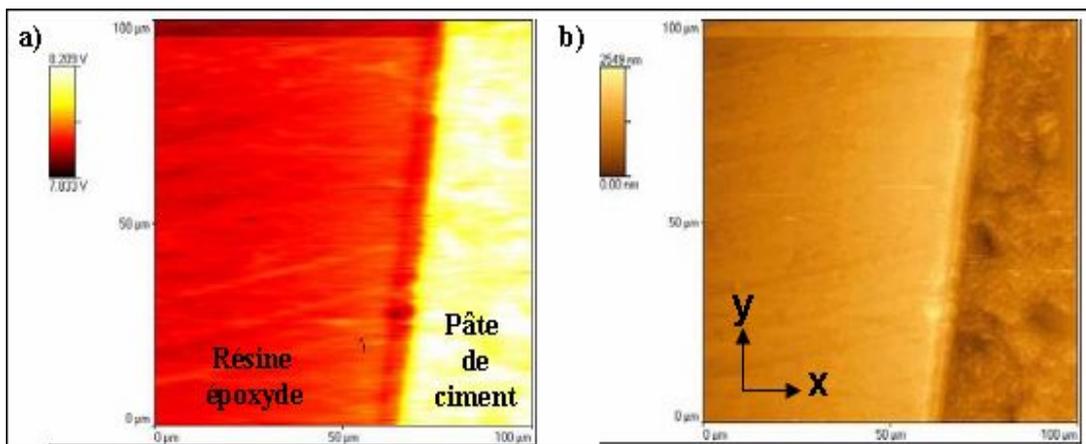


Figure III-18 : Contraste de conductivité thermique (a) et image topographique (b) de la région interfaciale pour un échantillon EPO70/ PCD0,5. $T = (85 \pm 5)^\circ\text{C}$ et fréquence de 10 Hz.

On peut remarquer que :

- l'image thermique permet essentiellement d'observer la distribution spatiale des deux phases, la conductivité thermique de la résine époxyde (zone rouge) étant plus faible que celle de la phase minérale (zone jaune),
- l'image topographique révèle une différence de niveau (marche d'escalier) entre les deux matériaux. Ce phénomène est consécutif à l'opération de polissage, la dureté du

polymère étant différente de celle de la pâte de ciment. Il s'agit donc d'un artefact induit par la préparation de l'échantillon.

Le mode imagerie ne permet donc pas de mettre en évidence la présence d'une interphase entre les deux substrats. On peut penser que les variations de conductivité thermique à l'intérieur de la phase polymère sont trop faibles par rapport la sensibilité de la technique.

Considérons maintenant les caractérisations en mode analyse thermique locale. Des résultats typiques sont présentés sur les Figures III-19.a et III-19.b pour des échantillons EPO70/PCD0,5 et EPODBP/PCD0,5, respectivement. Sur ces figures sont représentés les signaux pénétrométriques de la sonde (déflexion de la sonde en fonction de la température) correspondant à différents points d'analyses situés dans la phase polymère à des distances croissantes de l'interface.

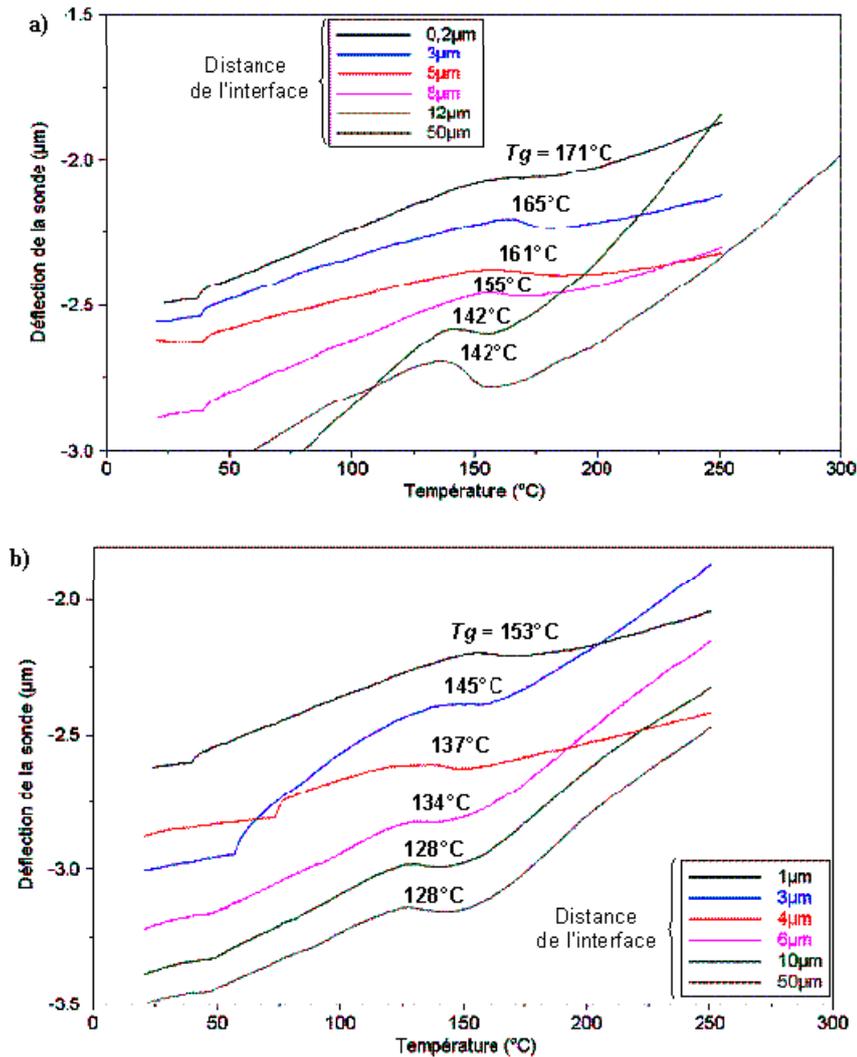


Figure III-19 : Caractérisation des zones interfaciales par μ TA en mode analyse thermique locale, pour les échantillons EPO70/PCD0,5 (a) et EPODBP/PCD0,5 (b). Sont représentés les signaux pénétrométriques de la pointe (déflexion de la sonde en fonction de la température), pour des points d'analyse situés dans la phase polymère à des distances croissantes de l'interface. Les valeurs locales de T_g sont également indiquées sur les différentes courbes.

La T_g du polymère est identifiée sur les courbes au niveau de la déflexion négative de la pointe, qui est associée au ramollissement du matériau. Rappelons que ces valeurs de T_g ne sont pas comparables en grandeur absolue à celles obtenues en DSC, notamment à cause de la vitesse de chauffe très élevée utilisée en μ TA.

Ces analyses thermiques locales mettent en évidence une variation de la Tg du polymère en fonction de la distance à l'interface. Ainsi :

- la valeur de Tg est toujours maximale à l'interface, mais ce maximum diffère en fonction du système époxyde et du substrat utilisés,
- on observe ensuite une diminution progressive de la Tg du polymère lorsque la distance par rapport à l'interface augmente,
- à une certaine distance de l'interface, qui est en général comprise entre 10 et 12 microns, la Tg se stabilise à la valeur qui correspond à la Tg polymère massique (142°C pour le système EPO70 et environ 122 à 128°C pour le système EPODBP).

Ces variations apparentes de Tg suggèreraient donc l'existence d'une zone de polymère modifiée (ou interphase), d'épaisseur finie, et présentant un gradient de propriétés. On peut se convaincre encore d'avantage de ce résultat en représentant l'évolution de Tg en fonction de la distance à l'interface (Figure III-20).

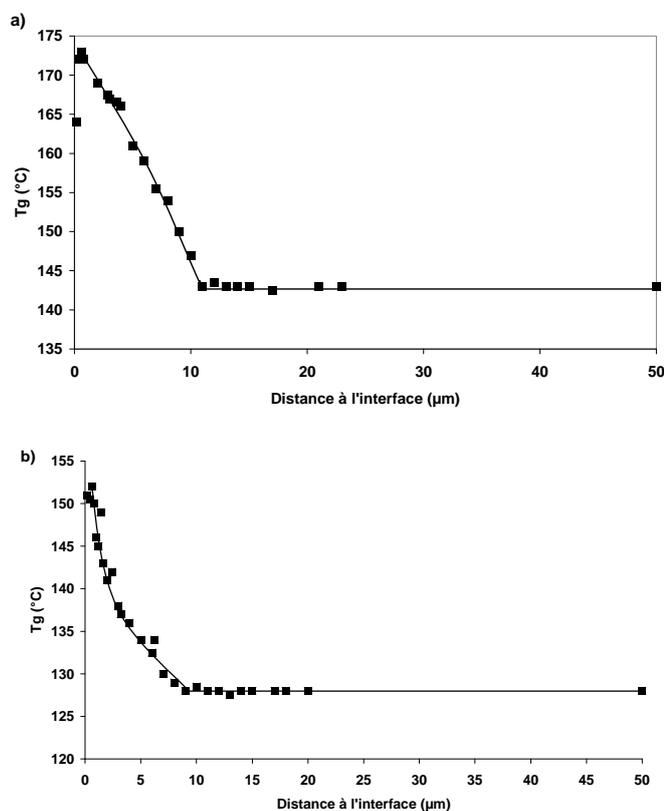


Figure III-20 : Evolution de la valeur de Tg (°C) mesurée en μTA en fonction de la distance à l'interface (μm). Echantillon EPO70/PCD0,5 non vieilli (a) et échantillon EPODBP/PCD0,5 non vieilli (b)

Nous avons ensuite effectué des expériences complémentaires, afin de vérifier que cette interphase et le gradient de T_g ne sont pas des artefacts de mesure provenant de perturbations thermiques induites par le substrat cimentaire. Il s'agit en fait de vérifier que l'onde thermique générée par la sonde ne diffuse pas dans la pâte de ciment, ce qui décalerait artificiellement la température de ramollissement du polymère et fausserait les mesures de T_g .

Les essais ont été effectués sur des « composites inverses », réalisés en coulant une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,3$ autour d'un bloc de résine EPO70 ou EPODBP préalablement réticulé. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par μ TA en mode d'analyse thermique locale. La Figure III-21 montre l'évolution de la valeur de T_g du polymère en fonction de la distance à l'interface, pour les deux types d'échantillons analysés.

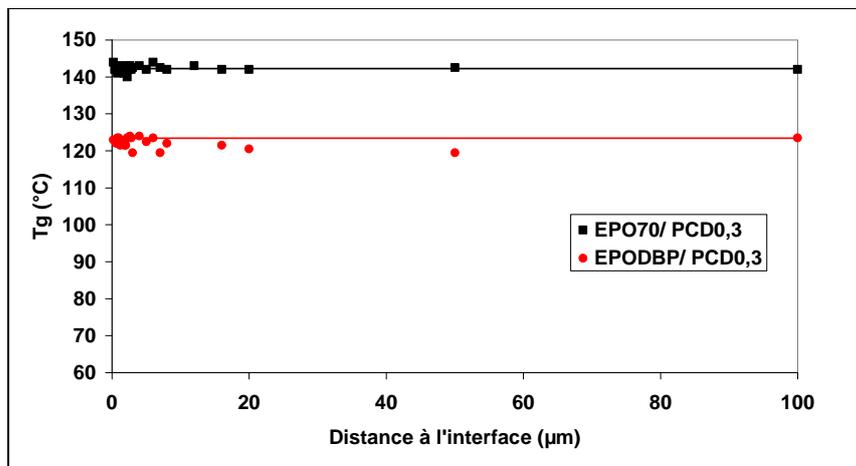


Figure III-21 : Evolution de la T_g de la résine époxyde en fonction de la distance à l'interface, pour les « composites inverses » EPO70/PCD0,3 et EPODBP/PCD0,3.

On voit que dans le cas des « composites inverses », aucune interphase spécifique n'est détectée au voisinage du substrat, la valeur de T_g restant constante dans toute la phase polymère (on retrouve d'ailleurs la T_g des polymères massifs EPO70 et EPODBP, c'est-à-dire 142 et 122°C, respectivement). Ce résultat était attendu, puisque les blocs de polymères ont été préalablement polymérisés avant de couler la pâte de ciment ; le degré de réticulation était donc sensé être constant dans toute la phase polymère.

On peut donc affirmer que le phénomène de dissipation de chaleur dans le substrat est inexistant ou négligeable. Par conséquent, la présence de la pâte de ciment au voisinage de la sonde ne perturbe pas les mesures.

Par la suite, nous avons choisi de présenter les résultats des caractérisations μ TA, en traçant les graphes ΔTg en fonction de la distance x à l'interface, $\Delta Tg(x)$ étant défini par:

$$\Delta Tg(x) = Tg(x) - Tg_{\text{polym. massique}} \quad (\text{Eq. III-1})$$

où $Tg(x)$ est la valeur de Tg mesurée à la distance x de l'interface,

$Tg_{\text{polym. massique}}$ est la valeur de Tg du polymère massique (loin de l'interface), soit 142°C et 122°C pour les systèmes EPO70 et EPODBP, respectivement.

Les profils d'évolution de ΔTg en fonction de la distance à l'interface, déterminés pour les différents échantillons de l'étude, sont présentés sur les Figures III-22 à III-24.

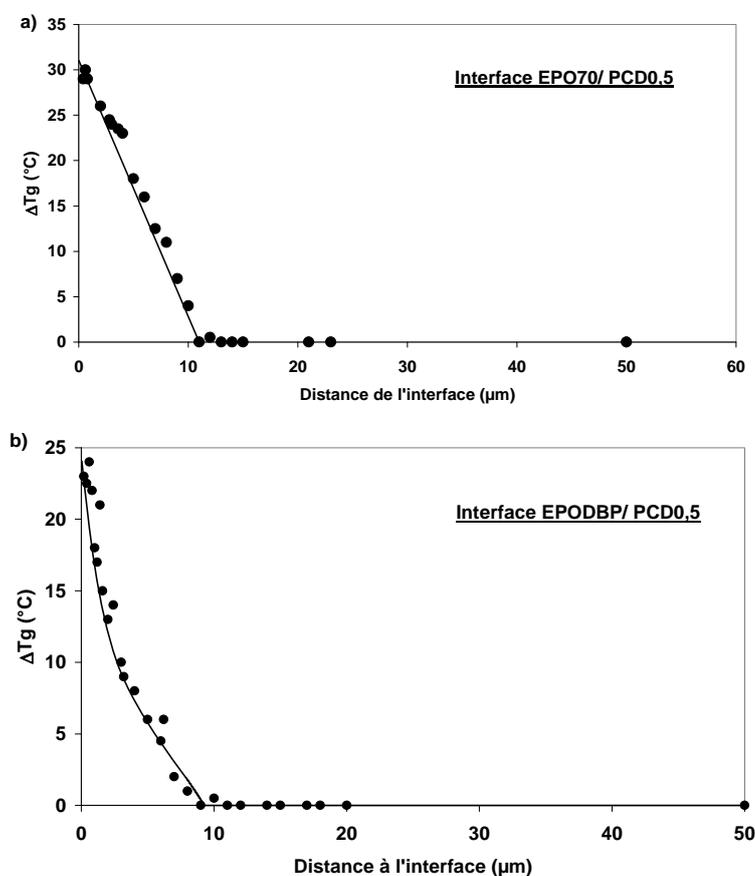


Figure III-22 : Evolution de la valeur de ΔTg ($^\circ\text{C}$) en fonction de la distance à l'interface (μm), pour un échantillon EPO70/PCD0,5 non vieilli (a) et pour un échantillon EPODBP/PCD0,5 non vieilli (b)

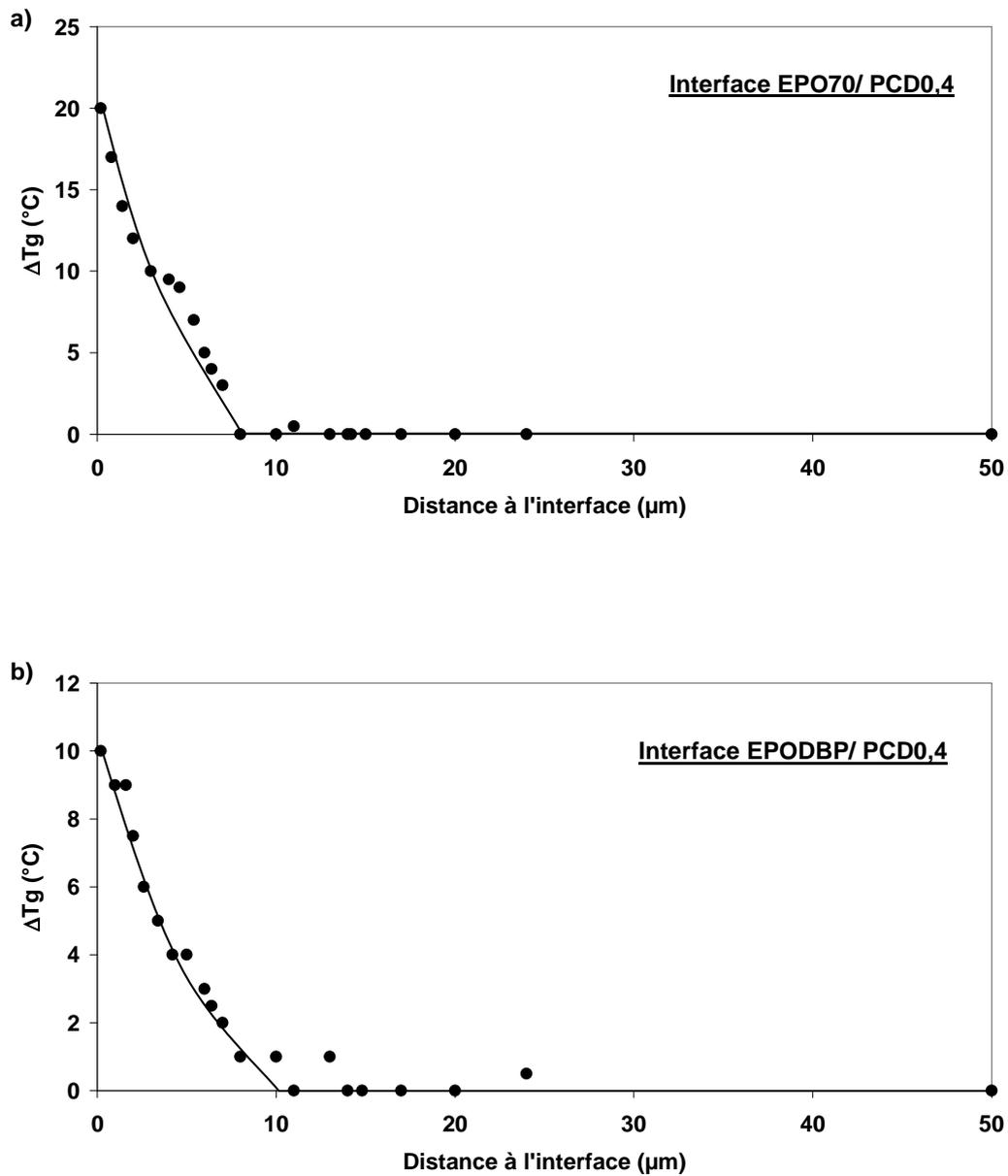


Figure III-23 : Evolution de la valeur de ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$) en fonction de la distance à l'interface (μm), pour un échantillon EPO70/ PCD0,4 non vieilli (a) et pour un échantillon EPODBP/ PCD0,4 non vieilli (b).

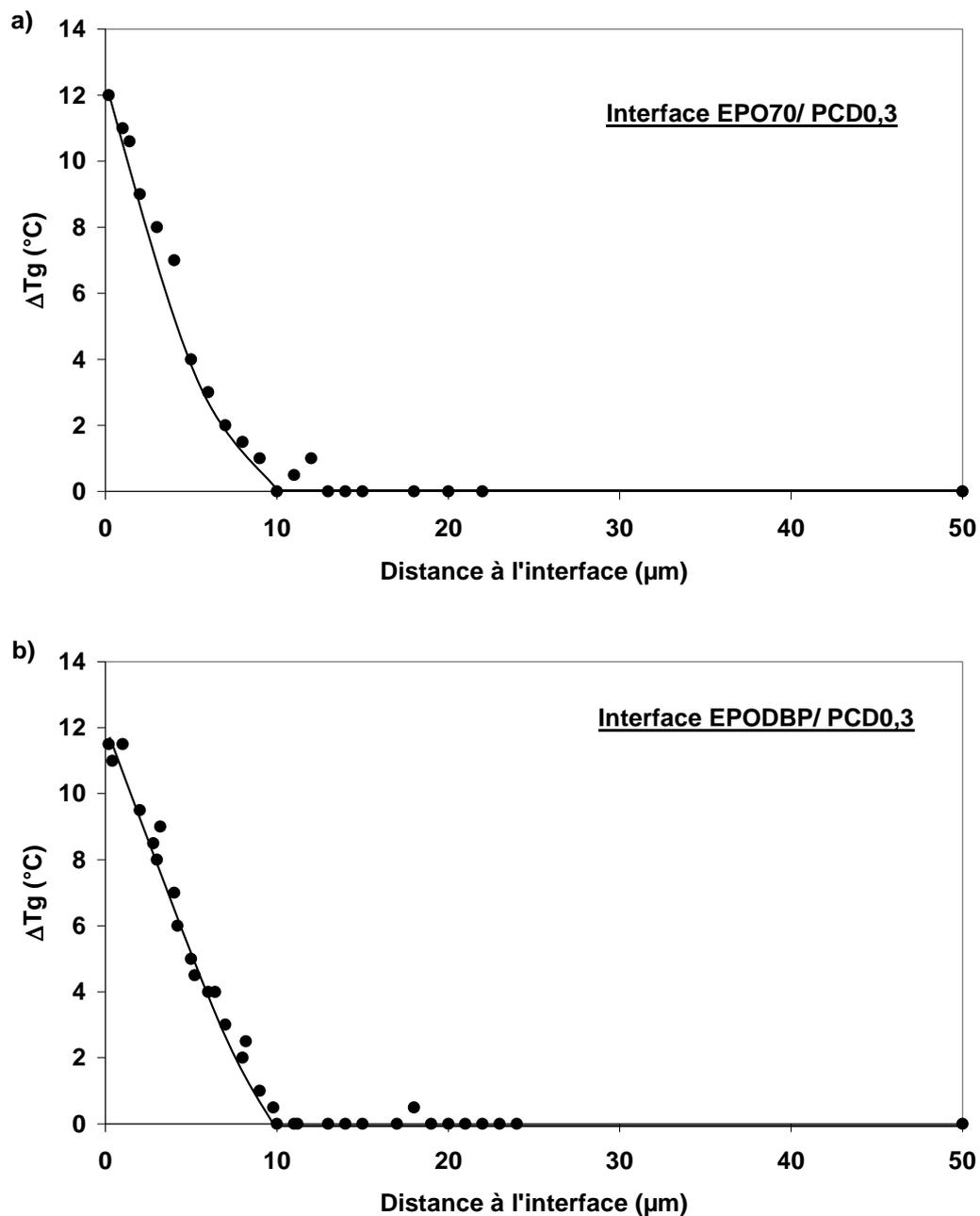


Figure III-24 : Evolution de la valeur de ΔT_g (°C) en fonction de la distance à l'interface (μm), pour un échantillon EPO70/ PCD0,3 non vieilli (a) et pour un échantillon EPODBP/ PCD0,3 non vieilli (b)

Les Figures III-22 à III-24 font clairement ressortir que l'amplitude du gradient de propriétés, notée $\Delta T_{g_{max}}$ et définie par la différence entre les T_g mesurées à l'interface et dans le polymère massique loin de l'interface, varie en fonction du système époxyde et du type de substrat. Les valeurs de $\Delta T_{g_{max}}$ déterminées pour les différents échantillons sont répertoriées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Valeurs moyennes de $\Delta T_{g_{max}}$ (°C) déterminées pour les différents couples polymère/substrat.

<i>Polymère \ Substrat</i>	PCD0,5	PCD0,4	PCD0,3
EPO70	30	18	10
EPODBP	20	15	10

Les tendances suivantes sont observées :

- pour un système époxyde donné, $\Delta T_{g_{max}}$ augmente lorsqu'on élève le rapport E/C de la pâte de ciment,
- pour une pâte de ciment donnée, la valeur de $\Delta T_{g_{max}}$ est toujours plus élevée avec le système époxyde EPO70 qu'avec le système EPODBP.

Or nous savons que le rapport E/C a une incidence marquée sur la structure poreuse des pâtes de ciment durcies, mais également sur la surface spécifique de ces matériaux. Nous avons donc tracé les variations de $\Delta T_{g_{max}}$ mesurées sur les différents échantillons EPO70/pâtes de ciment et EPODBP/pâtes de ciment, en fonction de la surface spécifique des substrats (Figure III-25).

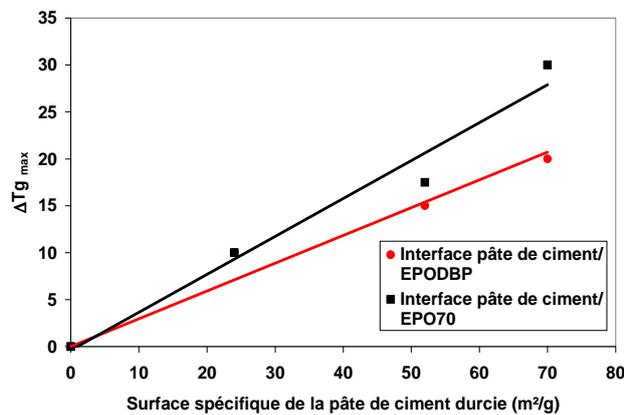


Figure III-25 : Evolution de $\Delta T_{g_{max}}$ en fonction de la surface spécifique des pâtes de ciments étudiées. Les droites représentent les courbes de tendances de chaque groupe de points.

Bien que les points expérimentaux soient peu nombreux, on observe néanmoins une augmentation significative de l'amplitude du gradient de Tg de l'interphase lorsque la surface spécifique du substrat augmente. En faisant l'hypothèse que cette surface spécifique est corrélée à la surface d'échange entre la pâte de ciment et la résine (même si une partie des sites de surface du substrat sont saturés en eau), on peut donc penser que la formation de l'interphase résulte d'interactions physico-chimiques entre le polymère et la surface minérale.

Deux hypothèses majeures semblent pouvoir être formulées quant à la nature de ces interactions polymère/substrat :

- le gradient de Tg mesuré pourrait être lié à une augmentation de la densité de réticulation du polymère près de la pâte de ciment, et par conséquent à une diminution de la mobilité moléculaire. Les oxydes ou l'humidité présents à la surface de la pâte de pourraient par exemple catalyser la réaction de polymérisation et augmenter localement le degré de réticulation du réseau comparativement au polymère massique. Dans le cas du système plastifié EPODBP, les valeurs plus faibles de $\Delta T_{g_{max}}$ pourraient indiquer qu'il existe une compétition entre les interactions polymère/substrat et les interaction plastifiant/substrat,
- le gradient de propriétés du polymère pourrait aussi résulter d'une forte densité de compaction des chaînes macromoléculaires à proximité de la pâte de ciment. Cette hypothèse découle des travaux de BOCKENHEIMER et al [165]. En effet, ces auteurs ont étudié la formation des interphases dans les assemblages aluminium/époxy. Le durcisseur amine serait adsorbé préférentiellement sur les particules d'oxydes du substrat par interactions acide/base. La première couche moléculaire serait donc caractérisée par une forte densité de groupements amines chimisorbés (Cf chapitre I, § 2.1.1.3, Figure I-50). La formation du réseau époxyde se ferait ensuite par croissance de chaîne à partir de ces groupements chimisorbés ; il en résulterait donc une densité de chaînes élevée et une mobilité moléculaire réduite à proximité du substrat. A distance croissante de l'interface, la densité des chaînes polymères diminuerait progressivement, ce qui se traduirait par une augmentation graduelle de la mobilité moléculaire. Ce mécanisme pourrait être transposé dans le cas de nos matériaux.

Pour étudier la validité de la première hypothèse, nous avons étudié l'influence du substrat sur la cinétique de polymérisation de l'adhésif, en caractérisant des mélanges (résine + pâte de ciment réduite en poudre) par DSC.

2.1.2. Caractérisation d'un mélange pâte de ciment/ polymère par DSC

La pâte de ciment PCD0,5 a été broyée à différentes granulométries (300, 80 et 40 μ m), de manière à faire varier la surface des particules. Les poudres ainsi obtenues ont ensuite été introduites dans le système époxyde (EPIKOTE/DETA) liquide, à hauteur de 50% en masse.

Des essais DSC ont ensuite été réalisés en mode isotherme à 70°C, afin de caractériser la cinétique de polymérisation de ces mélanges. La Figure III-26 regroupe les thermogrammes obtenus, et le Tableau III.5 regroupe les enthalpies de réticulation mesurées.

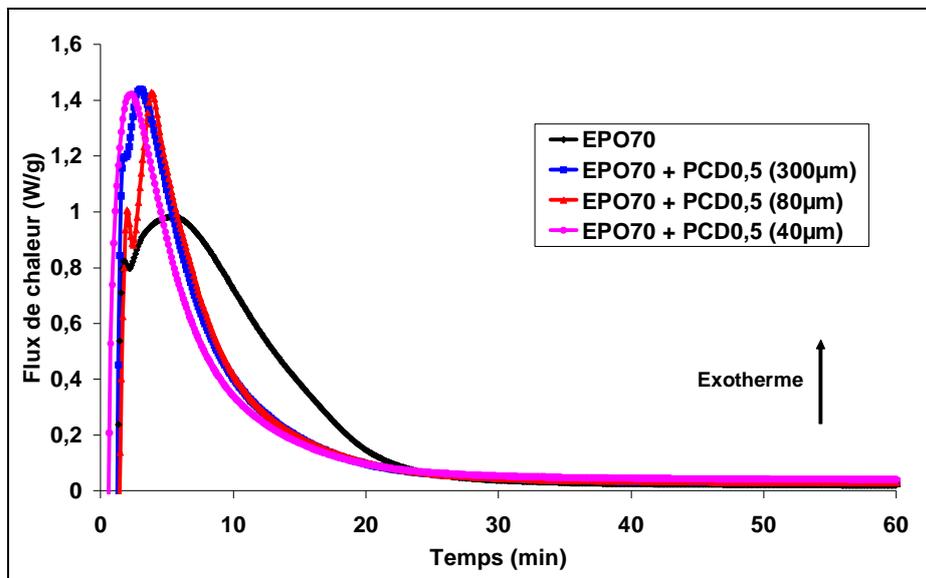


Figure III-26 : Cinétiques de réticulation isotherme à 70°C des mélanges EPO70 + poudre de pâte de ciment. Evolution du flux de chaleur en fonction du temps, pour différentes granulométries de la pâte de ciment

Tableau III-5 : Valeur des enthalpies de réaction pour les différents mélanges analysés

Type de mélange	ΔH_r (J/g)
EPO70	444
EPO70 + pcd 300 μ m	458
EPO70 + pcd 80 μ m	461
EPO70 + pcd 40 μ m	463

On remarque que l'exotherme de réaction se décale vers les temps courts et que l'enthalpie de réaction augmente lorsque la taille des grains de pâte de ciment diminue. On en déduit que le matériau cimentaire a un effet catalytique sur la réaction de réticulation de la résine époxyde.

Après réticulation à 70°C, les mélanges ont ensuite été caractérisés par MDSC en mode dynamique (balayage en température). La Figure III-27 montre les évolutions en fonction de la température de la composante réversible du flux de chaleur (au premier et au deuxième passage), pour les différents mélanges étudiés.

On remarque que la Tg déterminée au premier passage tend à diminuer lorsqu'on incorpore de la pâte de ciment et ce malgré l'effet catalytique mis en évidence précédemment. Cependant la variation semble peu significative.

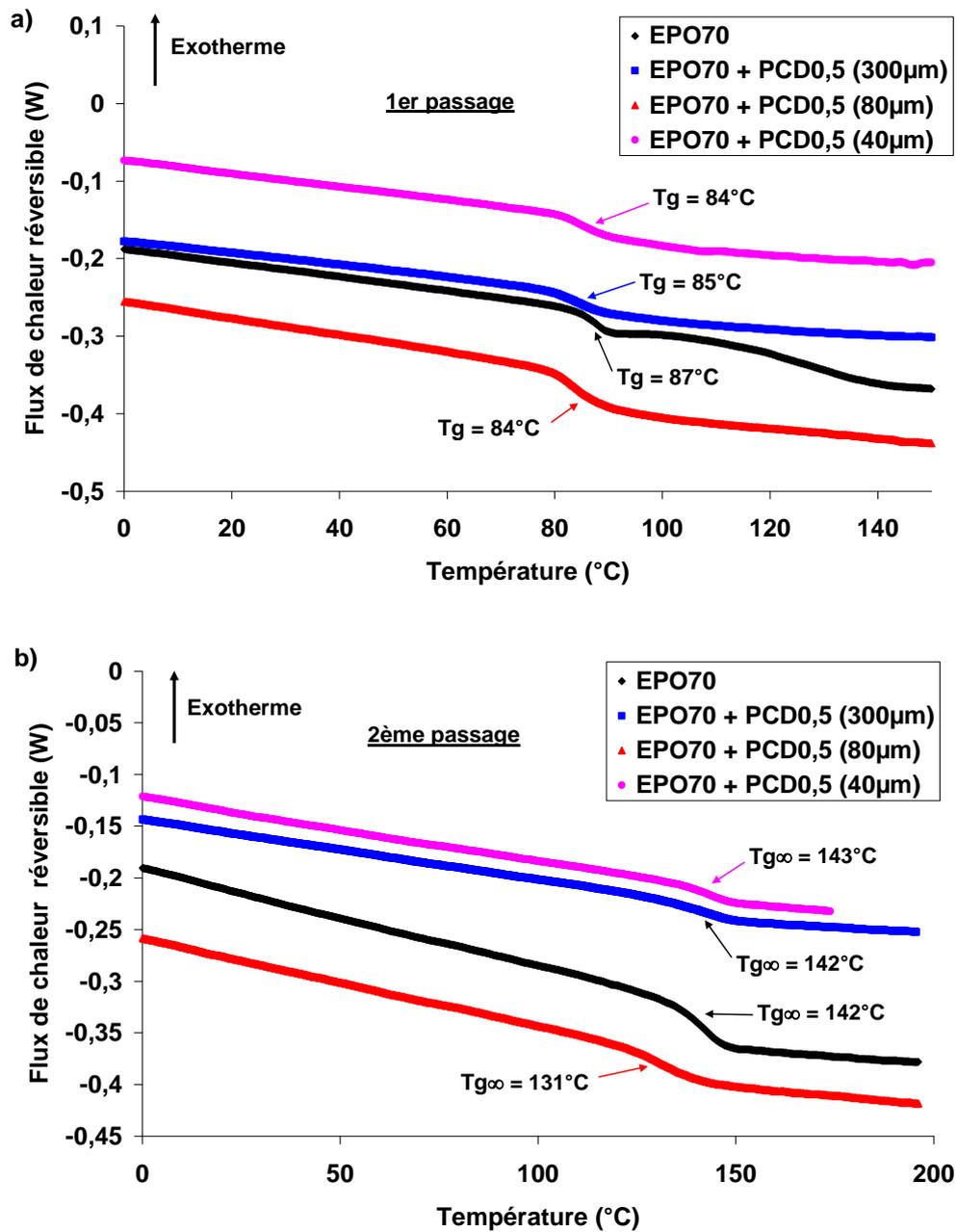


Figure III-27 : Evolution avec la température de la composante réversible du flux de chaleur pour les mélanges EPO70 + poudres de pâtes de ciment, au premier passage (a) et au second passage (b). Les valeurs de Tg mesurées aux points d'inflexion des courbes sont indiquées.

En conclusion, l'introduction de la poudre de pâte de ciment semble bien catalyser la cinétique de réaction isotherme du système époxyde. En revanche il n'y a aucune augmentation perceptible de la Tg de ces mélanges après réticulation, comparativement à la Tg de la résine non chargée. Ceci semble contredire l'hypothèse selon laquelle la formation de l'interphase résulterait d'une augmentation de la densité de réticulation du polymère à proximité du substrat.

2.1.3. Caractérisation par microscopie électronique

Après avoir mis en évidence l'existence de l'interphase polymère à proximité du substrat, nous nous sommes ensuite intéressés à la zone de transition liée à la pénétration de l'adhésif à l'intérieur du substrat. Nous avons vu dans l'étude bibliographique, que la profondeur de pénétration de la résine dans le réseau poreux dépendait essentiellement du volume total de la porosité et de la teneur en eau de la pâte de ciment, ainsi que de la viscosité initiale du système époxyde [123] (Cf. § 2.1.1.1. du Chapitre I).

Dans le cadre de cette étude, nous proposons de déterminer la profondeur de pénétration des deux systèmes époxydes (sans et avec plastifiant) dans les pâtes de ciment PCD0,5 et PCD0,3 ; ce qui nous permettra de vérifier à la fois l'influence de la viscosité de l'adhésif et du volume poreux du substrat. Ces caractérisations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55VP équipé d'une sonde d'analyse élémentaire EDS (Cf. § 2.1.2.3. du Chapitre II). Cet appareillage a permis de réaliser des cartographies montrant les concentrations de l'élément carbone (provenant de la résine) et de l'élément calcium (provenant du substrat) dans les régions interfaciales des différents échantillons.

Ces cartographies sont présentées sur les Figures III-28 à III-30. La cartographie de l'élément calcium permet de localiser précisément l'extrémité du substrat qui a été mise en contact avec la résine, tandis que la cartographie de l'élément carbone permet de mettre en évidence la pénétration de la résine à l'intérieur du substrat et de déterminer le front de pénétration. La profondeur de pénétration correspond alors à la distance entre l'extrémité du substrat et la ligne du front de pénétration. Le Tableau III-6 (p.189) regroupe les valeurs des profondeurs de pénétration mesurées pour les différents couples résine/substrat. Les valeurs des viscosités des systèmes époxydes et les volumes totaux de porosité des substrats sont également rappelés.

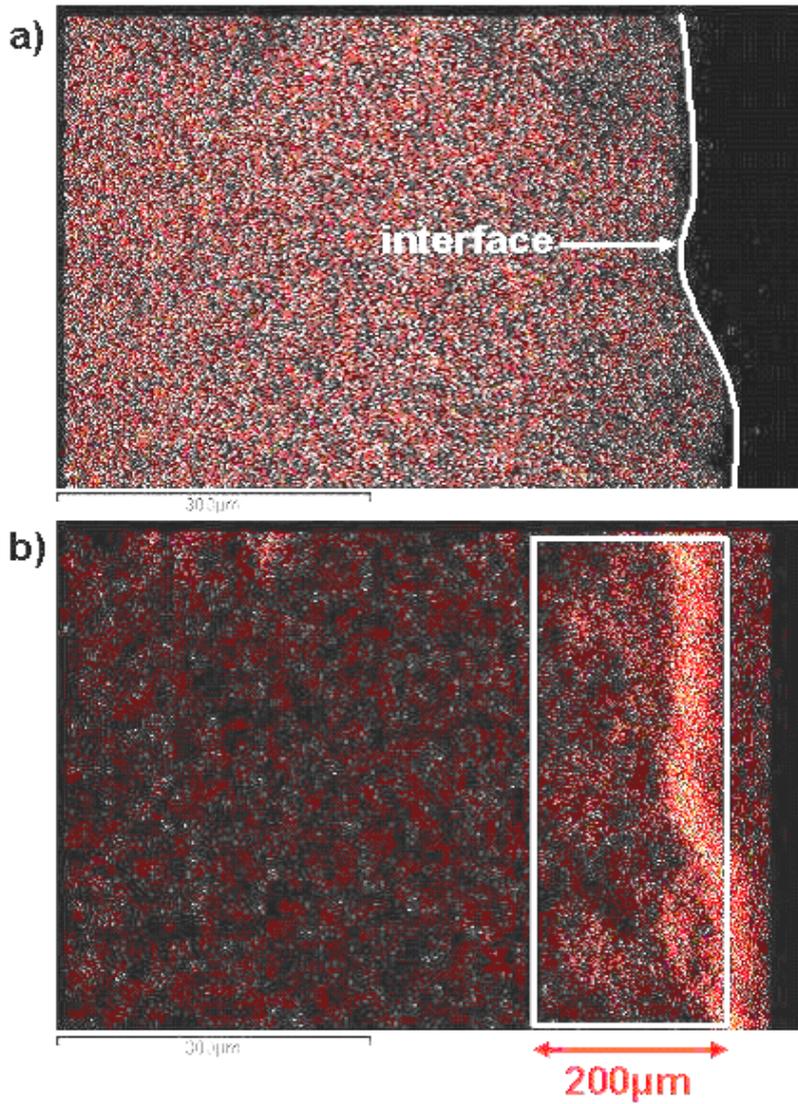


Figure III-28 Cartographies de l'élément calcium (a) et de l'élément carbone (b) au voisinage de l'interface dans le matériau EPO70/PCD0,5. La zone de pénétration de la résine est repérée par le rectangle aux contours blancs.

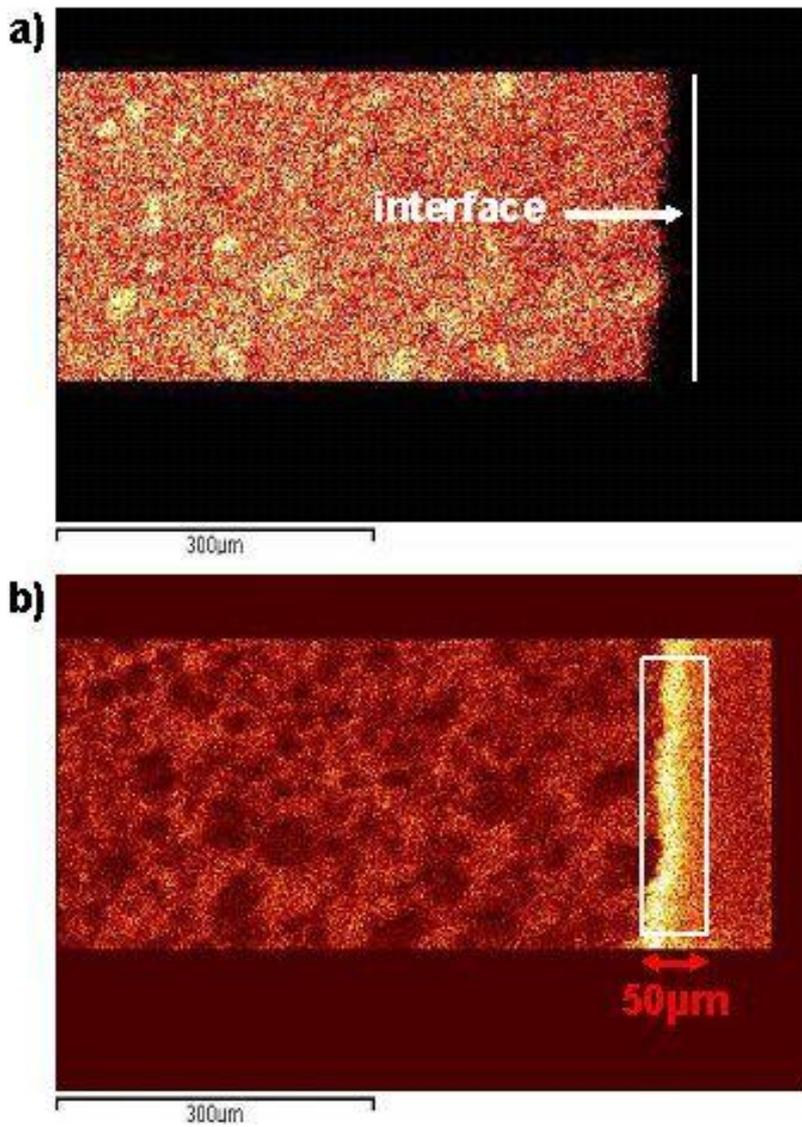


Figure III-29: Cartographies de l'élément calcium (a) et de l'élément carbone (b) au voisinage de l'interface dans le matériau EPO70/PCD0,3. La zone de pénétration de la résine est repérée par le rectangle aux contours blancs.

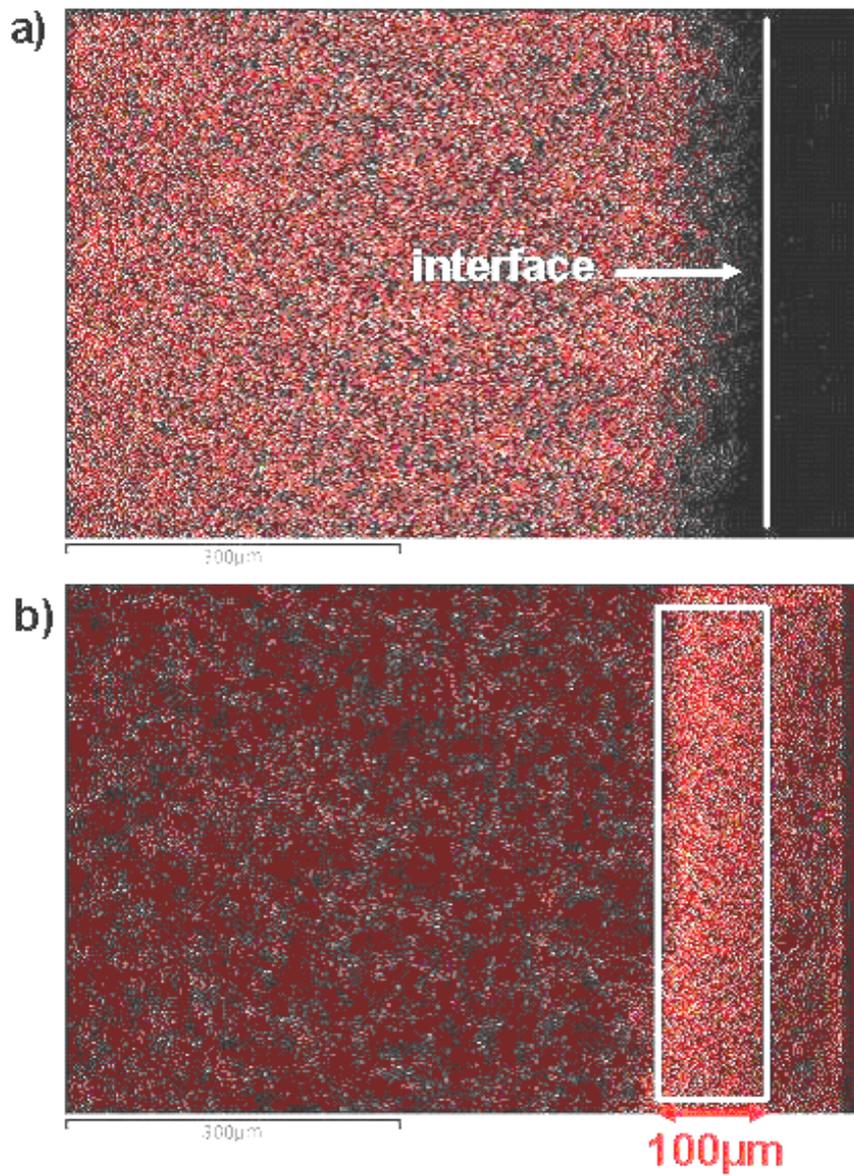


Figure III-30 Cartographies de l'élément calcium (a) et de l'élément carbone (b) au voisinage de l'interface dans le matériau EPODBP/PCD0,3. La zone de pénétration de la résine est repérée par le rectangle aux contours blancs.

Tableau III-6 : Valeurs des profondeurs de pénétration mesurées pour les différents couples adhésif/substrat.

Système époxyde	Profondeur de pénétration (μm)	
	PCD 0,5 (porosité totale : 28%)	PCD 0,3 (porosité totale : 16%)
EPO70 (viscosité 1,75 Pa.s)	200	50
EPODBP (viscosité 0,61 Pa.s)	250	90

Ces résultats montrent bien que:

- pour un système époxyde donné, la profondeur de pénétration augmente lorsque la porosité du substrat croît,
- pour un substrat donné, la profondeur de pénétration augmente lorsque la viscosité de la résine diminue.

Une profondeur de pénétration maximale de 250 μm a été mesurée dans le cas de l'échantillon EPODBP/PCD0,5. L'ensemble de ces observations est cohérente avec les résultats de BACKELANDT [123].

2.1.4. Caractérisation par spectrométrie photo-thermique

Nous avons ensuite décidé de confirmer cette migration de la résine dans la phase cimentaire durcie par une analyse chimique. La spectroscopie infrarouge est la technique la plus appropriée pour définir la nature des fonctions chimiques présentes dans l'épaisseur du substrat. Les spectres IR ont été obtenus au moyen d'une technique récente, la micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier photo-thermique à champ proche décrite dans le paragraphe 2.1.2.2. du Chapitre II.

Pour mémoire, les spectres IR caractéristiques des matériaux de base EPO70 et PCD0,5 sont reportés sur la Figure III-31.

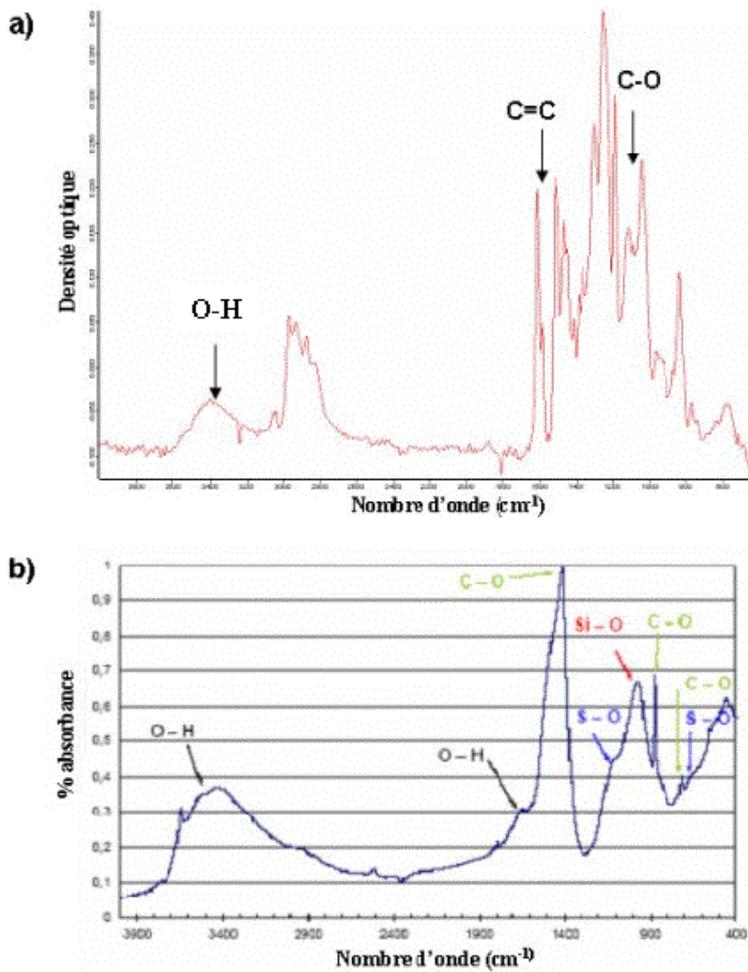


Figure III-31 : Spectres caractéristiques des matériaux constitutifs EPO70 (a) et PCD0,5 (b). Les attributions des principales vibrations caractéristiques sont mentionnées.

Nous avons donc réalisé des analyses sur l'échantillon EPO70/PCD0,5. La pointe de l'analyseur a été positionnée d'abord dans le polymère époxyde loin de l'interface, et ensuite à l'intérieur de la zone de transition (zone mixte) détectée précédemment par microscopie électronique à balayage. Les spectres infrarouges enregistrés en ces deux points sont présentés sur la Figure III-32.

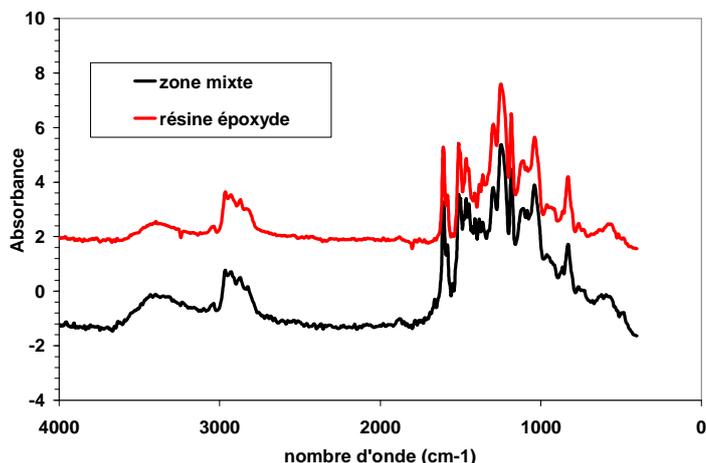


Figure III-32 : Spectres infrarouges enregistés dans le polymère loin de l'interface et dans la zone de transition (zone mixte substrat/résine)

Les deux spectres font bien apparaître bien les pics caractéristiques de la résine époxyde, mettant en évidence la présence de la phase organique au niveau des deux points d'analyse.

Nous avons ensuite effectué une soustraction des deux spectres, qui est représentée sur la Figure III-33. Ce traitement des spectres met clairement en évidence les contributions de la phase minérale vers 1000 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , confirmant la présence de la phase cimentaire dans la zone supposée mixte. Ce type d'analyse permet donc également de valider l'existence de la zone mixte, caractérisée par la pénétration de la résine dans le substrat.

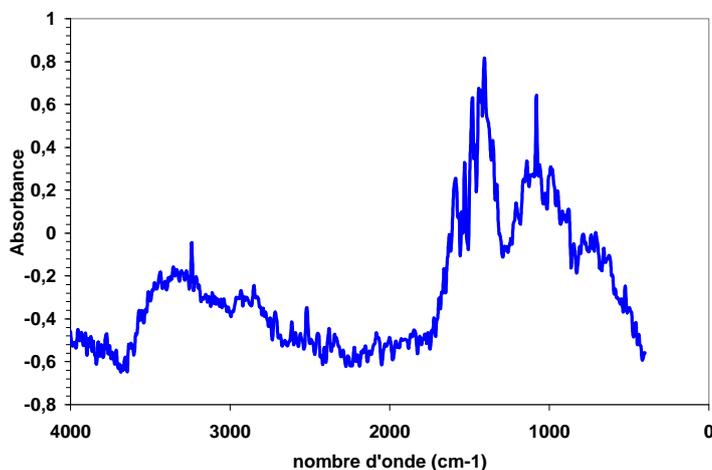


Figure III-33 : Soustraction entre le spectre enregistré loin de l'interface dans le polymère massique et le spectre collecté dans la zone mixte

Ces analyses préliminaires montrent que la technique de spectroscopie photo-thermique permet de réaliser des analyses chimiques locales. Des perspectives ultérieures peuvent être envisagées, telles que:

- la réalisation d'analyses complémentaires dans la zone interpénétrée substrat/résine, afin d'évaluer le degré de réticulation du polymère qui a pénétré dans la pâte de ciment. Cependant, ce type d'analyse est difficile, car la vibration de valence caractéristique du cycle époxy (915 cm^{-1}) se trouve dans une zone de très forte absorption de la pâte de ciment,
- la réalisation d'analyses locales dans la zone de polymère modifiée (interphase) mise en évidence par μ TA et qui présente un gradient de Tg. Ceci permettrait de caractériser la structure chimique du matériau dans cette zone, et pourrait fournir des informations complémentaires sur l'origine du gradient de propriétés. Ces analyses n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette étude mais le seront prochainement.

2.1.5. Bilan sur la microstructure des zones interfaciales

Cette partie du travail de thèse a permis de caractériser la microstructure de la zone interfaciale entre la résine époxyde et les pâtes de ciment durcies. La Figure III-34 montre que cette zone peut être décrite comme une structure multicouche complexe, avec, en partant de la gauche vers la droite:

- le polymère massique, qui présente des propriétés homogènes,
- une interphase polymère dans laquelle le réseau macromoléculaire présente un gradient de propriétés. La Tg croît progressivement de la Tg du polymère massique à une valeur maximale à proximité du substrat cimentaire. L'épaisseur de cette interphase est d'environ 10 à 12 microns. Cette zone de polymère modifiée résulterait d'interactions physico-chimiques entre les phases organiques et minérales, car ses propriétés (et en particulier l'amplitude du gradient de Tg) semblent dépendre de la surface d'échange entre ces deux phases. L'origine de cette interphase n'est pas clairement élucidée, mais pourrait provenir de variations du degré de réticulation du réseau époxy, ou de variations de la compacité des chaînes au voisinage du substrat,
- une zone de transition caractérisée par la pénétration de la résine époxyde dans le réseau poreux de la pâte de ciment. La profondeur de pénétration du polymère serait gouvernée par la viscosité de la résine ainsi que par la porosité de la pâte de ciment,

- enfin, la phase cimentaire homogène.

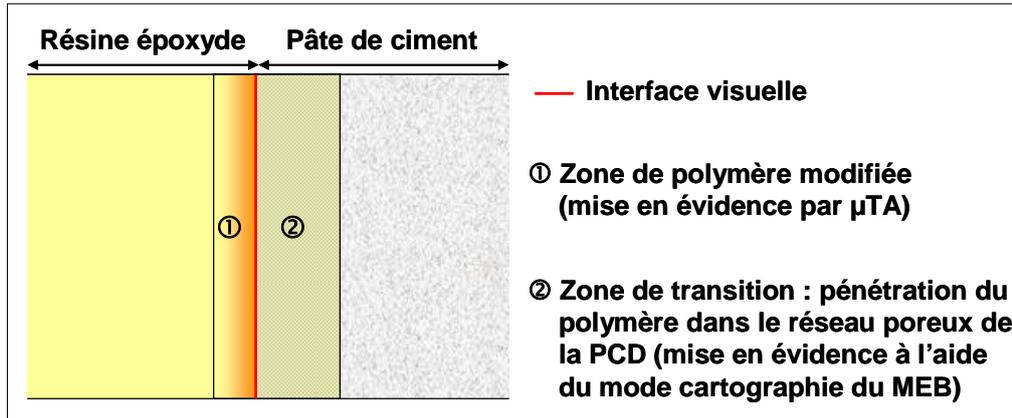


Figure III-34 : Représentation schématique de la région interfaciale entre une résine époxyde et une pâte de ciment durcie.

2.2. Influence du vieillissement hygrothermique : caractérisation par micro-analyse thermique

Dans cette dernière partie, nous proposons d'étudier l'influence du vieillissement hygrothermique sur la microstructure interfaciale qui a été décrite précédemment pour les échantillons de référence. Cette investigation s'appuie à nouveau principalement sur la caractérisation par micro-analyse thermique.

Les différents échantillons substrats/résine ont été soumis à des vieillissements dans l'eau distillée et dans l'air saturé en humidité, à la température de 40°C.

Le traitement de vieillissement dans l'eau distillée a conduit à la formation d'un dépôt blanchâtre sur la surface de tous les échantillons. L'analyse MEB/EDX a révélé que ce dépôt était constitué de calcite, dont la formation serait sans doute liée à la dissolution de certains constituants de la pâte de ciment dans l'eau (cf. § 1.1.5.2. de l'étude bibliographique). Ce dépôt a rendu impossible toute caractérisation ultérieure par μTA, car il était susceptible de modifier les propriétés thermiques superficielles du matériau.

Par conséquent, seuls les échantillons vieillis par exposition à l'air humide à 40°C ont pu être caractérisés par micro-analyse thermique.

Les analyses ont d'abord été réalisées en mode imagerie sur les échantillons ayant subi des périodes de vieillissement croissantes. Quelques exemples d'images en topographie et en conductivité thermique sont présentés sur les Figures III-35 à III-38.

Ces images sont peu différentes de celles obtenues sur les échantillons de référence non vieillis et montrent essentiellement la répartition géométrique des phases. Par ailleurs, on ne détecte pas de phénomène particulier de fissuration dans l'une ou l'autre des phases, ni de décollement interfacial au cours du vieillissement.

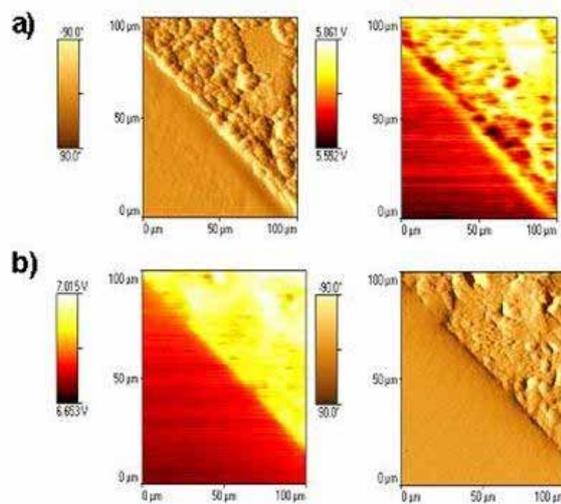


Figure III-35 : Images en conductivité thermique et en topographie des interfaces EPO70/PCD0,5 vieilles 240h (a) et 600h (b)

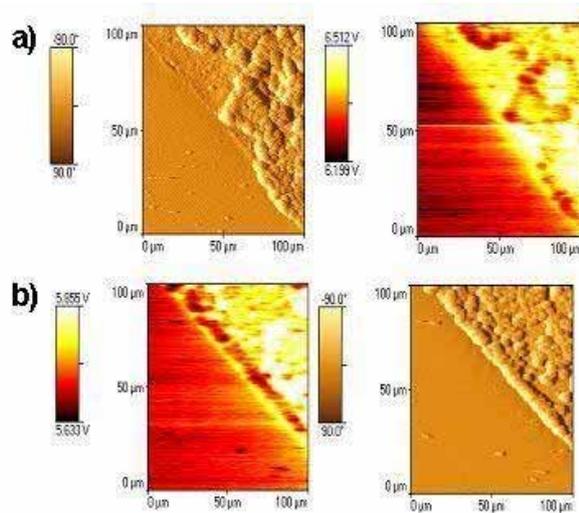


Figure III-36 : Images en conductivité thermique et en topographie des interfaces EPODBP/PCD0,5 vieilles 240h (a) et 600h (b)

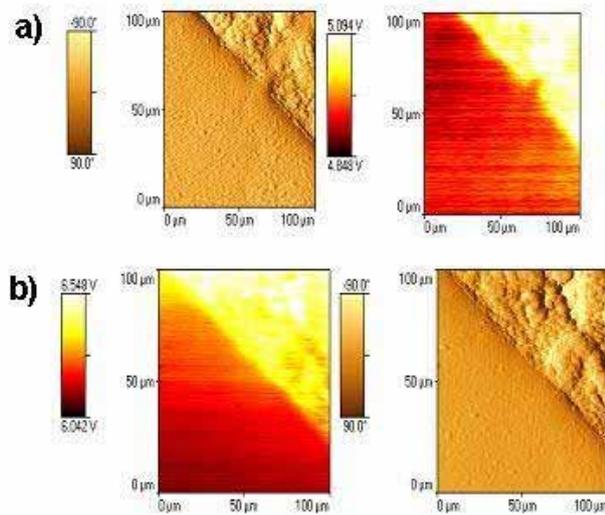


Figure III-37 : Images en conductivité thermique et en topographie des interfaces EPO70/PCD0,3 vieilles 264h (a) et 576h (b)

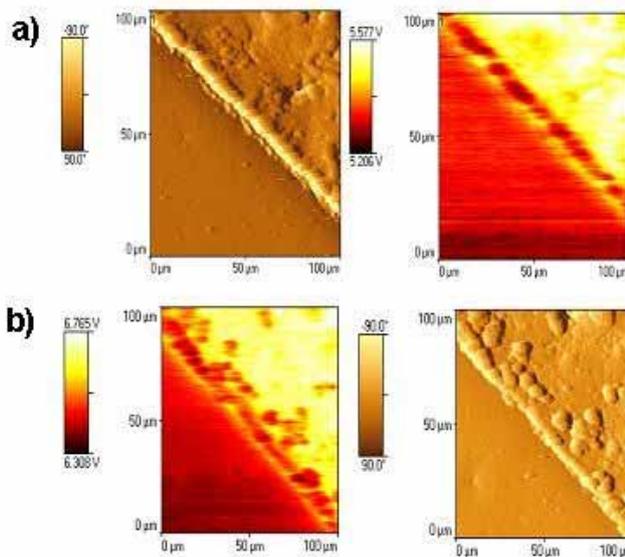


Figure III-38 : Images en conductivité thermique et en topographie des interfaces EPODBP/PCD0,3 vieilles 264h (a) et 576h (b)

Les différents échantillons ont ensuite été caractérisés par μ TA en mode analyse thermique locale. Les Figures III-39 à III-44 montrent les profils de Tg (c'est-à-dire l'évolution de Tg en fonction de la distance entre le point d'analyse et l'interface) des différents échantillons pour des durées variables de vieillissement dans l'air humide à 40°C.

Les amplitudes des gradients de Tg, notées ΔTg_{max} , et les épaisseurs des interphases mesurées pour les différents couples résine/substrat et à différents temps de vieillissement sont répertoriées dans le Tableau III-7.

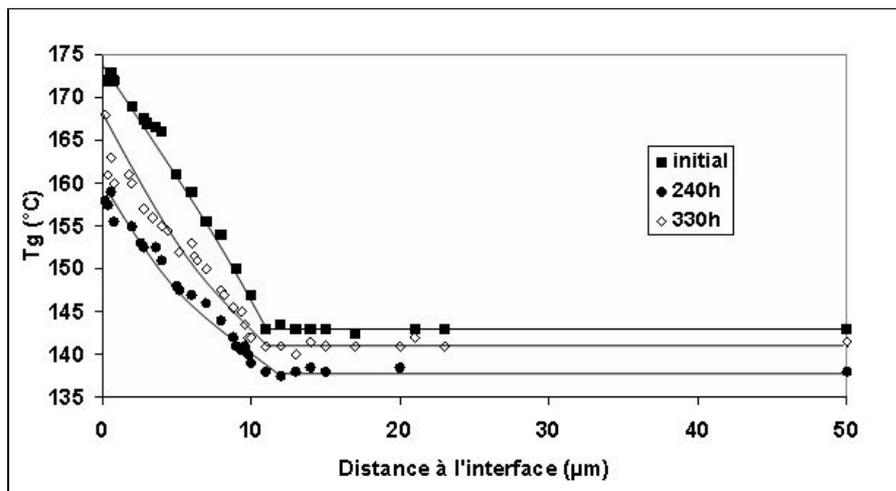


Figure III-39 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPO70/ PCD0,5 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

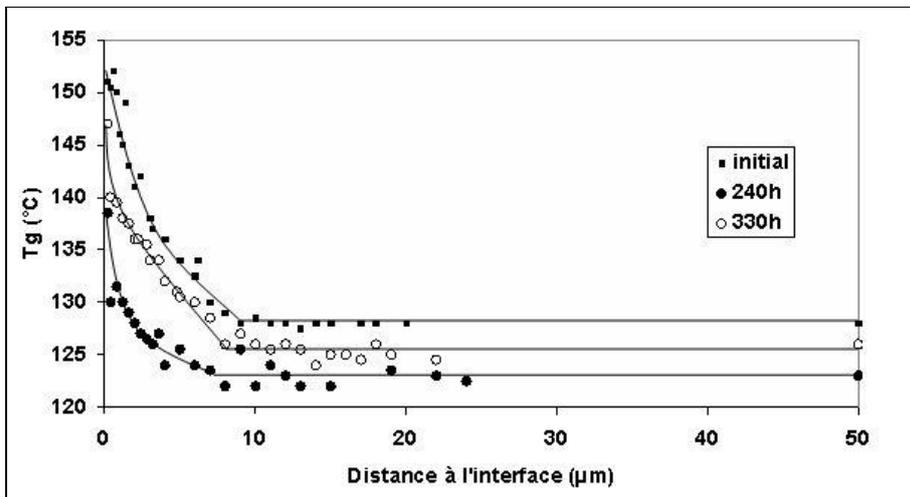


Figure III-40 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPODBP/ PCD0,5 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

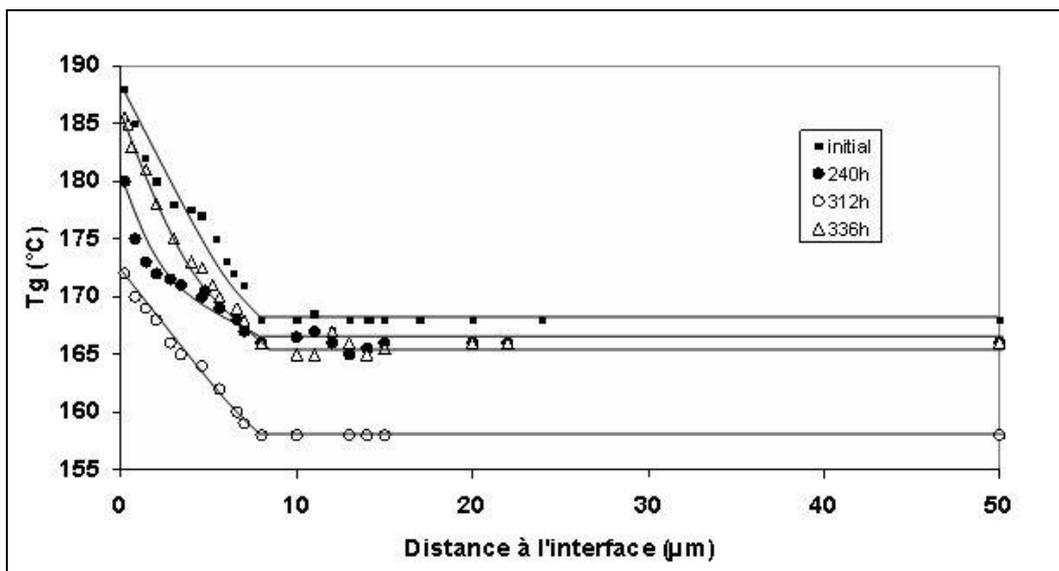


Figure III-41 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPO70/ PCD0,4 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

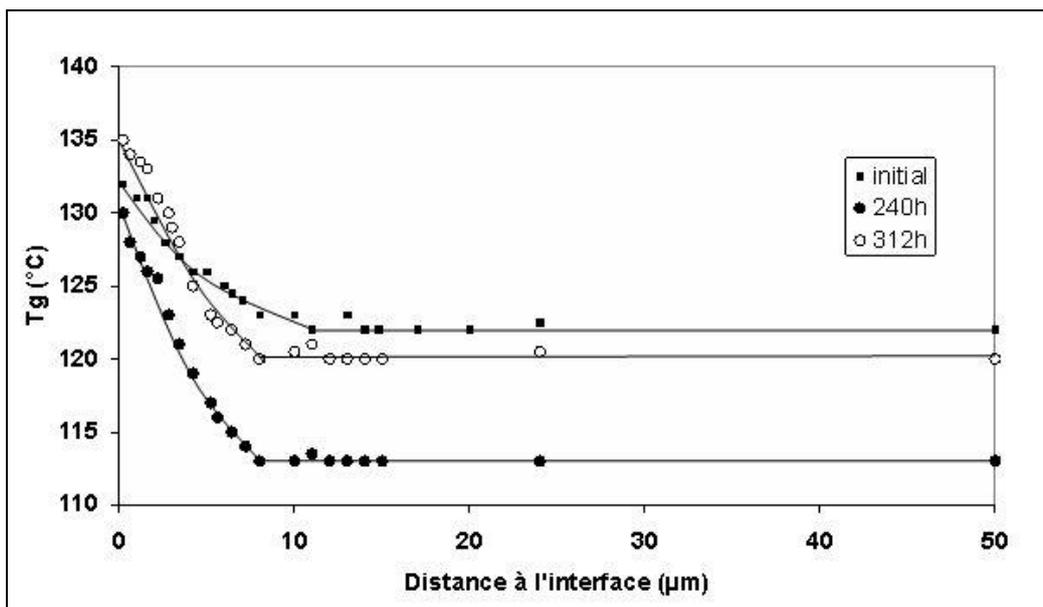


Figure III-42 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPODBP/ PCD0,4 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

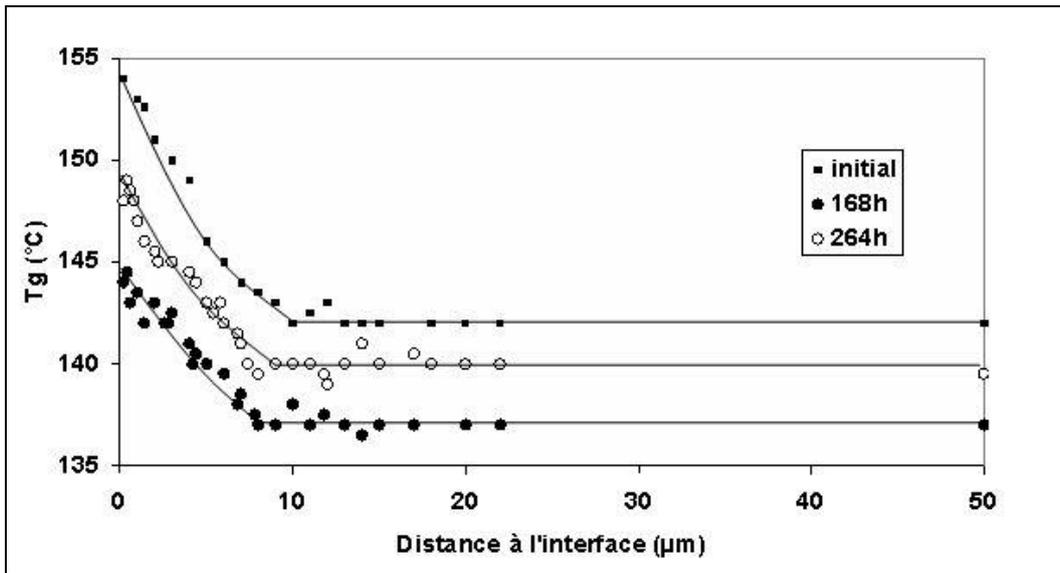


Figure III-43 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPO70/ PCD0,3 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

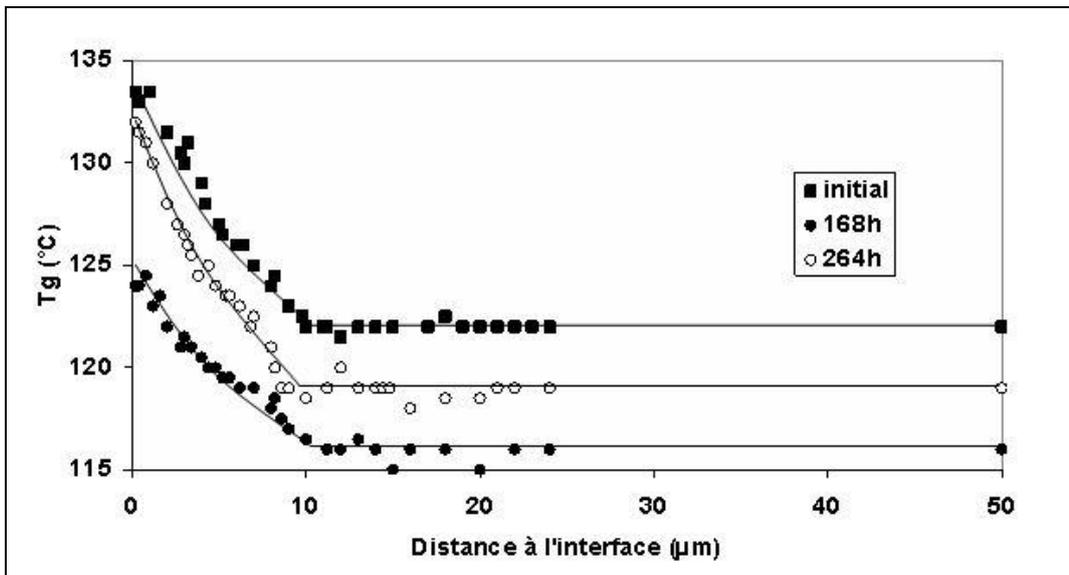


Figure III-44 : Profils de Tg dans la région interfaciale de l'échantillon EPODBP/ PCD0,3 après des durées variables de vieillissement à 40°C dans l'air saturé en humidité.

• Pour des durées de vieillissement courtes (temps t_1 de l'ordre de 200h), le vieillissement se traduit essentiellement :

- par une diminution de la T_g du polymère massique loin de l'interface. Ce phénomène résulte de la plastification du réseau par les molécules d'eau, de manière analogue à ce qui a été observé par DSC pour le vieillissement de l'adhésif seul au paragraphe 1.1.3.2.,
- par une diminution de l'amplitude du gradient de T_g au sein de l'interphase. Cela signifie que pour un point situé à l'intérieur de l'interphase à une distance x du substrat, la T_g diminue de manière plus importante que dans le polymère massique loin de l'interface. Ceci pourrait indiquer que la concentration en eau est plus élevée à proximité du substrat que dans le polymère massique, notamment en raison de la migration de molécules d'eau du substrat vers l'adhésif,
- en revanche, l'épaisseur de l'interphase semble peu affectée par le vieillissement.

• Pour des durées de vieillissement plus longues (temps t_2 de l'ordre de 300h), on observe :

- une ré-augmentation de la T_g du polymère massique loin de l'interface. La T_g reste néanmoins inférieure à celle mesurée pour le matériau de référence non vieilli. Cette évolution traduit la reprise du processus de réticulation au cours du vieillissement et est en parfait accord avec les caractérisations DSC des adhésifs seuls,
- l'amplitude du gradient de réticulation semble également ré-augmenter, ce qui signifierait que la reprise de réticulation se ferait avec une cinétique plus importante à proximité du substrat que dans le polymère massique. Là encore cette observation est cohérente avec une concentration en eau élevée près du substrat, qui impliquerait une mobilité moléculaire élevée et une plus grande facilité de diffusion des groupements réactifs résiduels.

Tableau III-7 : Valeurs de $\Delta T_{g_{max}}$ (amplitude du gradient de T_g) et de l'épaisseur de l'interphase mesurées par μTA pour les différents couples résine/substrat. Le temps t_0 fait référence au matériau non vieilli, les temps t_1 et t_2 correspondent à des temps de vieillissement d'environ 200 et 300 heures respectivement.

	EPO70/ PCD0,5			EPO70/ PCD0,4			EPO70/ PCD,0,3			EPODBP/ PCD0,5			EPODBP/ PCD0,4			EPODBP/ PCD0,3		
	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2
$\Delta T_{g_{max}}$ (°C)	30	22	27	20	14	19	12	7	8	24	10	21	10	17	15	13	8	13

Epaisseur (µm)	11	12	11	8	8	8	10	8	8	9	8	8	10	8	8	11	11	10
-----------------------	----	----	----	---	---	---	----	---	---	---	---	---	----	---	---	----	----	----

3. Bilan du chapitre III

Le travail présenté dans ce chapitre a permis d’appréhender la microstructure des constituants et de l’interphase pâte de ciment durcie/ résine époxyde.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à caractériser les propriétés physico-chimiques initiales et après vieillissement (immersion dans l’eau à 40°C ou en atmosphère humide 95%HR/ 40°C) des matériaux de base. Nous avons montré que :

- la prise en eau des constituants de l’assemblage est immédiate. En ce qui concerne la matrice polymère, on observe deux régimes : i) augmentation rapide de la prise en eau par insertion dans le volume libre puis, ii) augmentation plus lente. La prise de masse devient fonction des réactions irréversibles et du gonflement de la résine. Les pâtes de ciment durcies adsorbent quant à elles entre 15 et 20 fois plus d’eau que la résine époxyde,
- le vieillissement hygrothermique du polymère implique trois phénomènes. Dans un premier temps, l’adsorption de molécules d’eau se traduit par une plastification du réseau. Il en résulte une diminution de la Tg. Cet accroissement de la mobilité moléculaire s’accompagne d’une réorganisation locale des chaînes, phénomène appelé vieillissement physique et d’une poursuite des réactions chimiques ; le matériau n’étant que partiellement réticulé à l’issue du cycle de mise en œuvre appliqué. Ces modifications structurales tendent à limiter la mobilité moléculaire d’où une augmentation de la Tg pour des durées de vieillissement importantes. Ce phénomène est clairement mis en évidence par l’étude DSC d’un échantillon vieilli et séché avant analyse afin d’éliminer la majeure partie de l’eau adsorbée.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à définir la microstructure de la zone interfaciale pâte de ciment/matrice polymère. L’étude montre que cette zone est constituée de deux interphases :

- une interphase polymère mise en évidence par analyse thermique. Le polymère est modifié près de l’interface : la Tg du matériau est maximale à proximité de la pâte de ciment puis décroît quand on s’éloigne du substrat minéral. On observe que l’épaisseur de cette interphase est quasiment indépendante de la nature de la matrice et

des conditions de mise en œuvre du ciment. Elle est de l'ordre de 10 μm . En revanche, le gradient de T_g dépend fortement de deux paramètres :

- la nature de la matrice polymère. L'ajout d'un plastifiant tend à limiter le gradient de réticulation de cette interphase ($\Delta T_{g_{\text{max}}} = 30^\circ\text{C}/24^\circ\text{C}$ avec et sans plastifiant pour $E/C = 0,5$ par exemple).
 - la surface spécifique du substrat cimentaire à travers le rapport E/C utilisé pour la mise en oeuvre. Le gradient est d'autant plus marqué que la surface spécifique est élevée.
- une zone de transition observée à l'aide du mode cartographie du microscope électronique à balayage et de la spectroscopie infrarouge photothermique, qui se traduit par la pénétration de la résine époxyde dans le réseau poreux de la pâte de ciment. La profondeur de pénétration du polymère est fonction de la viscosité de la résine et de la porosité du matériau cimentaire.

Le vieillissement hygrothermique de ces substrats conduit aux mêmes phénomènes que ceux observés sur les matériaux pris séparément. On observe une prise en eau importante qui s'accompagne des phénomènes de plastification, vieillissement physique et reprise de réticulation décrits précédemment aussi bien dans le polymère massique qu'au niveau de l'interphase. L'amplitude des phénomènes semble plus importante au niveau de l'interphase, probablement en raison d'une concentration locale en eau supérieure à celle du polymère massique. Dans tous les cas, l'épaisseur de l'interphase mise en évidence n'est pas modifiée au cours du vieillissement.

La comparaison des temps de vieillissement caractéristiques auxquels apparaissent les différents phénomènes reste difficile, compte tenu des spécificités géométriques des échantillons utilisés pour les différentes techniques expérimentales (échantillons épais pour l'analyse viscoélastique et le suivi de la prise en eau, copeaux de surface en DSC et analyse de surface en micro-analyse thermique).

**CHAPITRE IV- COMPORTEMENT MECANIQUE MACROSCOPIQUE DES
ASSEMBLAGES COLLES ET INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT
HYGROTHERMIQUE**

Le chapitre précédent ayant permis d'appréhender la microstructure des régions interfaciales entre les systèmes époxydes modèles et les pâtes de ciment, ainsi que les évolutions microstructurales qui interviennent au cours du vieillissement, nous proposons à présent d'étudier la durabilité des assemblages collés à travers une approche plus macroscopique.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons d'abord à décrire le comportement mécanique en traction uni-axiale des systèmes époxydes modèles seuls et nous évaluerons l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés ultimes de ces matériaux.

Dans une seconde partie, le comportement mécanique d'assemblages collés constitués de prismes de pâtes de ciment assemblés par un joint époxyde sera étudié au moyen d'un test de clivage spécifique. L'évolution des propriétés à la rupture de ces assemblages au cours du vieillissement hygrothermique sera analysée à la lumière des résultats obtenus dans le cadre de l'approche microscopique. En effet, la « structure multicouche » qui a été mise en évidence précédemment dans la région interfaciale est susceptible d'affecter la transmission des efforts mécaniques entre le support cimentaire et le joint adhésif.

L'examen des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage fournira des informations complémentaires sur le mode rupture des assemblages, et donnera des indications quant à l'influence de la nature du système époxyde et du substrat utilisés.

1. Caractérisation préalable des adhésifs en traction uni-axiale

1.1. Comportement à la rupture des matériaux non vieillis

Les propriétés mécaniques des différentes formulations de résine époxyde (EPO70, EPODBP) ont été déterminées au moyen d'un test de traction uni-axiale. Le protocole d'essai utilisé est décrit dans le paragraphe 2.2.1. du Chapitre II « Matériaux et méthodes expérimentales ».

La Figure IV-1 présente les courbes d'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement pour les deux systèmes époxydes modèles. Le Tableau IV-1 rapporte les valeurs du module d'Young, de la contrainte et de l'allongement à la rupture déterminées à partir des courbes de traction. L'écart type est indiqué entre parenthèses et en italique.

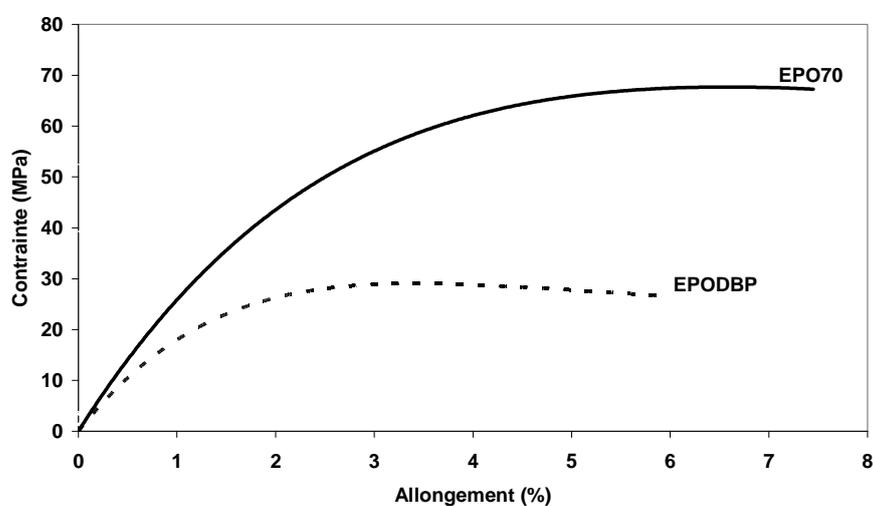


Figure IV-1 : Courbes contrainte / allongement en traction uni-axiale pour les éprouvettes EPO70 et EPODBP

Tableau IV-1 : Propriétés mécaniques en traction uni-axiale des deux systèmes époxydes modèles

	Module d'Young (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
EPO70	2857 (7%)	66 (4%)	7,5 (8%)
EPODBP	1770 (7%)	30 (5%)	6 (37%)

Les systèmes EPODBP et EPO70 présentent un comportement ductile. On observe en effet l'apparition d'un domaine de déformation plastique permanente à la suite du domaine de déformation élastique.

Dans le cas du mélange EPODBP, la contrainte au seuil d'écoulement est inférieure à celle du système non plastifié. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la mobilité moléculaire induite par l'ajout de plastifiant. Il devrait logiquement s'accompagner d'une augmentation de l'allongement à la rupture, ce qui n'est visiblement pas le cas. Pour tenter de comprendre ce phénomène, nous avons réalisé des observations complémentaires de la surface des échantillons en microscopie optique (Figure IV-2). Ces observations mettent clairement en évidence la présence de bulles d'air dans les deux types de résines, provenant de la mise oeuvre des éprouvettes (le tirage sous vide ne permet pas d'éliminer totalement ces bulles). Cependant, on constate que la distribution de ces bulles au sein des éprouvettes varie en fonction du type de résine utilisée :

- pour le système non plastifié, les bulles sont localisées principalement sur les faces moulées des éprouvettes (Figure IV-2.a),
- pour le système plastifié, elles se situent surtout sur les arêtes (Figure IV-2.b). Il semble en effet que la diminution de viscosité induite par l'ajout de plastifiant permette aux bulles de migrer vers le bord des moules lors de la mise en oeuvre et de se fixer sur les arêtes des éprouvettes.

Les bulles situées sur les arêtes agissent comme des amorces de fissures et sont nettement plus pénalisantes vis à vis du comportement mécanique que les bulles situées sur les faces des éprouvettes. Cette simple localisation des défauts pourrait donc être à l'origine des comportements observés. Par conséquent, les allongements à la rupture obtenus dans le cadre de ces essais ne seraient pas réellement caractéristiques des propriétés intrinsèques des deux systèmes étudiés car ils dépendraient des défauts de mise en oeuvre. En revanche, les modules d'Young et les résistances à la rupture sont plus significatifs, car les premiers sont déterminés dans le domaine élastique initial et les seconds varient peu dans le domaine correspondant à la déformation ductile des matériaux.

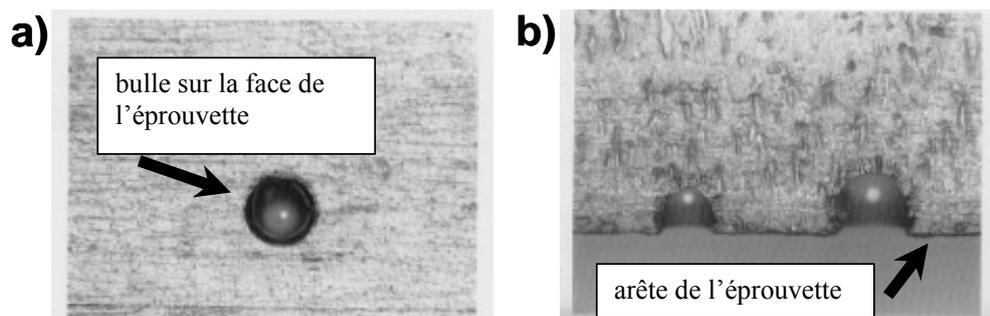


Figure IV-2 : Localisation des défauts de mise en œuvre sur les éprouvettes haltères pour les systèmes EPO70 (a) et EPODBP (b). Observation de la face en contact avec le moule de fabrication en microscopie optique (grossissement x5).

1.2. Influence du vieillissement sur les propriétés ultimes des adhésifs

Les éprouvettes haltères ont ensuite été soumises à des essais de vieillissement accéléré, dans les conditions suivantes :

- immersion dans l'eau distillée à 20°C et à 40°C,
- exposition à 95% d'humidité relative à 20°C et à 40°C.

Les Figures IV-3.a et IV-3.b illustrent respectivement l'évolution des courbes contrainte/allongement des système EPO70 et EPO DBP après deux mois de vieillissement à 40°C dans les deux milieux. Des évolutions similaires ont été obtenues pour les vieillissements à 20°C.

Les Figures IV-4 et IV-5 présentent les évolutions des propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte et allongement à la rupture) en fonction de la durée de vieillissement, pour les systèmes EPO70 et EPODBP, respectivement. Les données numériques correspondantes sont regroupées dans les Tableaux IV-2 à IV-5.

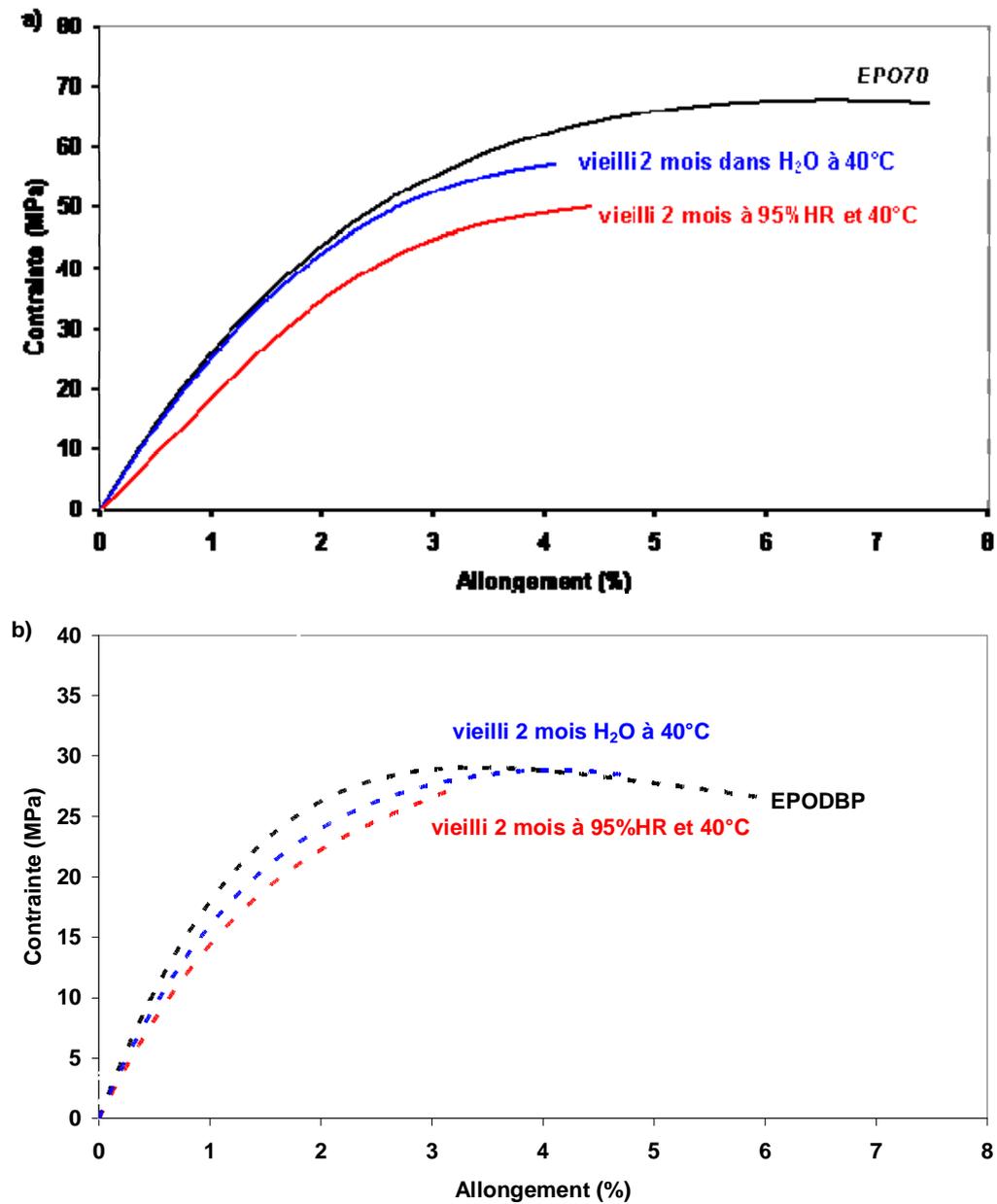


Figure IV-3 : Courbes contrainte/ allongement en traction uni-axiale pour les éprouvettes EPO70 (a) et EPODBP (b), à l'état initial et après deux mois de vieillissement dans l'eau distillée ou dans l'air humide à 40°C.

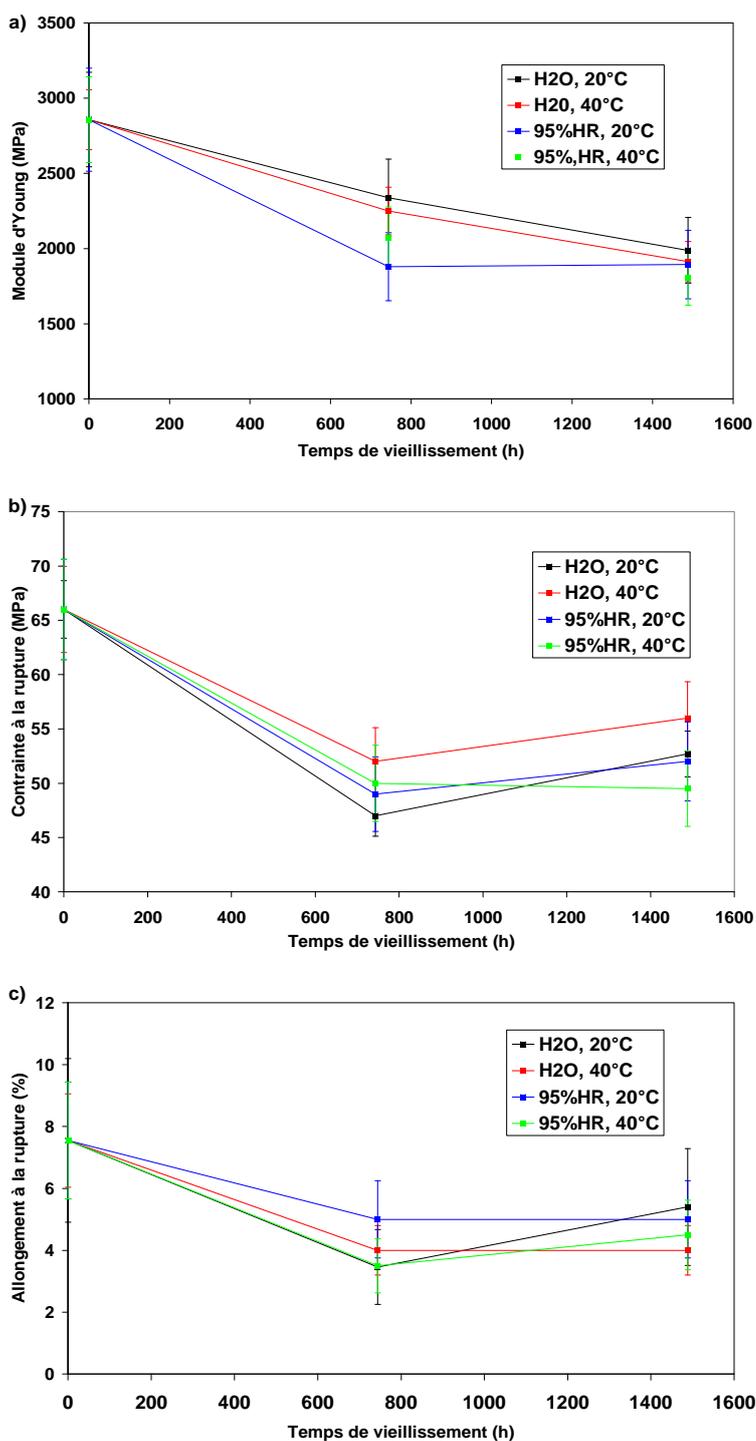


Figure IV-4 : Variations des propriétés mécaniques en traction du système EPO70, en fonction de la durée de vieillissement dans les différents milieux : module d'Young (a), contrainte à la rupture (b), allongement à la rupture (c).

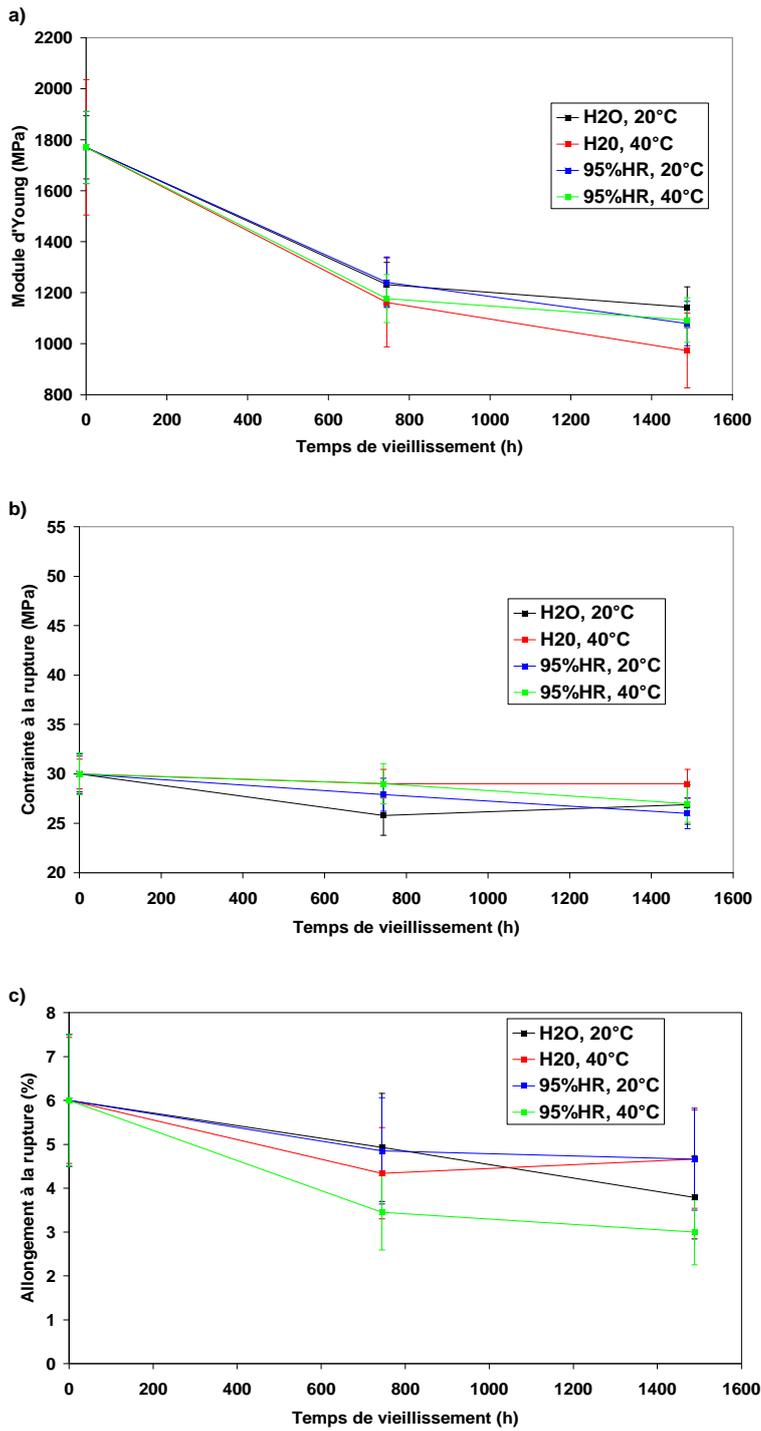


Figure IV-5 : Variations des propriétés mécaniques en traction du système EPODBP, en fonction de la durée de vieillissement dans les différents milieux : module d'Young (a), contrainte à la rupture (b), allongement à la rupture (c).

Tableau IV-2 : Evolution des propriétés mécaniques des systèmes EPO70 et EPODBP au cours du vieillissement dans l'eau à 20°C. Les écarts types sont notés entre parenthèses.

Temps de vieillissement (h)	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)	
	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP
0	2857 (7%)	1770 (7%)	66 (4%)	30 (5%)	7,5 (8%)	6 (37%)
744	2338 (13%)	1232 (8%)	47 (19%)	26 (4%)	3,5 (55%)	5 (18%)
1488	1988 (14%)	1144 (8%)	53 (10%)	27 (3%)	5,5 (23%)	4 (15%)

Tableau IV-3 : Evolution des propriétés mécaniques des systèmes EPO70 et EPODBP au cours du vieillissement dans l'eau à 40°C. Les écarts types sont notés entre parenthèses.

Temps de vieillissement (h)	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)	
	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP
0	2857 (7%)	1770 (7%)	66 (4%)	30 (5%)	7,5 (8%)	6 (37%)
744	2250 (16%)	1162 (29%)	52 (7%)	29 (8%)	4 (25%)	4 (24%)
1488	1910 (11%)	973 (7%)	56 (8%)	29 (1%)	4 (25%)	5 (11%)

Tableau IV-4 : Evolution des propriétés mécaniques des systèmes EPO70 et EPODBP au cours du vieillissement dans l'air humide à 20°C. Les écarts types sont entre parenthèses.

Temps de vieillissement (h)	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)	
	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP
0	2857 (7%)	1770 (7%)	66 (4%)	30 (5%)	7,5 (8%)	6 (37%)
744	1878	1241	49	28	5	5

	(20%)	(8%)	(15%)	(7%)	(34%)	(11%)
1488	1893 (11%)	1080 (11%)	52 (4%)	26 (6%)	5 (25%)	4,5 (27%)

Tableau IV-5 : Evolution des propriétés mécaniques des systèmes EPO70 et EPODBP au cours du vieillissement dans l'air humide à 40°C. Les écarts types sont entre parenthèses.

Temps de vieillissement (h)	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)	
	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP	EPO70	EPODBP
0	2857 (7%)	1770 (7%)	66 (4%)	30 (5%)	7,5 (8%)	6 (37%)
744	2070 (11%)	1177 (6%)	50 (18%)	29 (5%)	3,5 (38%)	3,5 (19%)
1488	1804 (12%)	1094 (10%)	49,5 (6%)	27 (10%)	4,5 (17%)	3 (19%)

L'ensemble des données expérimentales permet de mettre en relief les points suivants :

- Après un mois de vieillissement (744 heures), une diminution notable des propriétés mécaniques est observée pour les deux systèmes époxydes modèles, quels que soient le milieu ou la température considérés. En effet, le module d'Young et la contrainte à la rupture diminuent tous deux de 25% en moyenne pour EPO70, tandis que leurs variations respectives sont de 32% et 7% pour le système EPODBP. Cette perte de propriétés mécaniques est liée au phénomène de plastification du réseau époxyde par les molécules d'eau absorbées au cours du vieillissement humide ; ce point a déjà été abordé au Chapitre III.

La plastification du réseau devrait également se traduire par une augmentation de l'allongement à la rupture en traction (effet de ductilisation), mais c'est le contraire qui est observé pour les deux systèmes époxydes. Ce phénomène pourrait résulter :

- de l'existence de gradients de concentration en eau dans les échantillons vieillis, qui induirait un gonflement différentiel entre la surface et le cœur, fragilisant ainsi les éprouvettes [90],
- de la formation de micro-défauts par extraction partielle du plastifiant au cours du vieillissement, dans le cas du système EPODBP (cf. § 1.1.3.3 du Chapitre III).

- Après deux mois de vieillissement (1488 heures), on remarque une stabilisation voire une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux. Ce comportement serait induit par une reprise du processus de réticulation, rendue possible par l'augmentation de mobilité moléculaire du réseau, et déjà mise en évidence par analyse thermique dans le chapitre III (Cf. § 1.1.3). Cet effet est nettement moins marqué pour le matériau EPODBP, dont la T_g est déjà proche de la $T_{g\infty}$. Néanmoins, nous avons vu qu'une légère augmentation de la densité de réticulation peut être observée pour ce système, suite à l'extraction du plastifiant au cours du vieillissement.

En résumé, on retrouve donc deux domaines d'évolution des propriétés mécaniques, en relation avec les deux domaines d'évolution microstructurale mis en évidence au Chapitre III :

- une diminution initiale de la rigidité et de la résistance en traction attribuée au phénomène de plastification du réseau,
- pour des temps plus longs, une stabilisation voire une légère augmentation de ces propriétés en relation avec la reprise du phénomène de réticulation.

Il est difficile de conclure quant à l'allongement à la rupture, car des facteurs supplémentaires semblent intervenir comme la formation de micro-défauts dans les éprouvettes.

2. Caractérisation des assemblages collés par test de clivage

La suite de l'étude concerne plus particulièrement le comportement mécanique d'assemblages collés constitués de deux prismes de pâtes de ciment identiques assemblés au moyen d'un adhésif époxyde, ainsi que la durabilité de ces structures dans les conditions de vieillissement accéléré. Les caractérisations mécaniques des assemblages initiaux et vieillis se sont appuyées sur le test mécanique de clivage ou Wedge Splitting Test, dont la description est fournie au paragraphe § 2.2.2 du Chapitre II.

2.1. Caractérisation des assemblages initiaux – Reproductibilité des essais

Nous avons tout d'abord réalisé une campagne d'essai sur les éprouvettes non vieilles. La force verticale appliquée par la machine d'essai est enregistrée en fonction de l'ouverture de

fissure δ . La force horizontale résultante F_H qui s'exerce sur les deux demi-prismes collés est ensuite calculée à partir de la relation Eq. II-7 faisant intervenir l'angle d'inclinaison du coin (Cf. § 2.2.2 du Chapitre II). On peut alors tracer les courbes d'évolution de F_H en fonction de l'ouverture de fissure δ , dont l'allure typique est présentée sur la Figure IV-6.

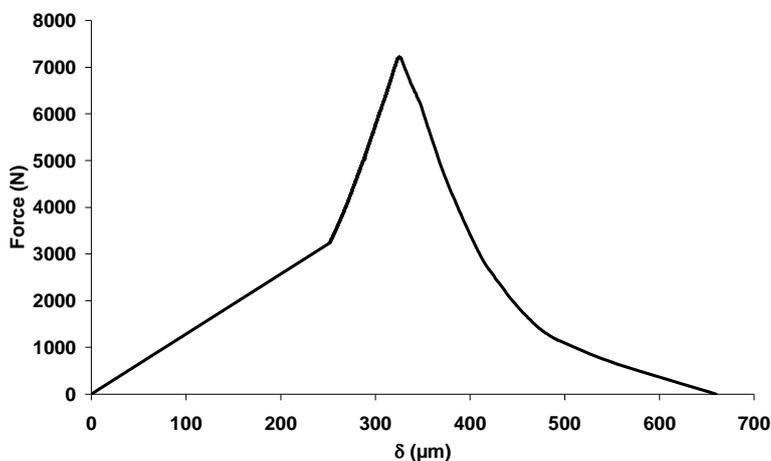


Figure IV-6 : Courbe typique obtenue lors d'un essai de clivage : évolution de la force horizontale résultante en fonction de l'ouverture de la fissure δ .

On remarque que la courbe présente deux parties linéaires initiales, la seconde ayant une pente plus raide que la première (ce cas de figure a été obtenu pour tous les essais réalisés dans le cadre de l'étude). On considère alors que :

- la première portion linéaire est en réalité un artefact expérimental traduisant le temps nécessaire pour compenser le jeu initial entre les pièces du dispositif et obtenir un bon alignement de l'éprouvette avec l'axe de la machine d'essai,
- la seconde partie linéaire plus pentue correspond à la mise en charge effective de l'éprouvette.

L'artefact expérimental n'ayant pu être éliminé malgré plusieurs tentatives d'amélioration du montage, nous avons choisi de corriger de manière artificielle la courbe Force/ouverture de fissure. La procédure retenue consiste à prolonger la droite correspondant à la charge effective du matériau ; cette droite vient alors couper l'axe des abscisses en une valeur d'ouverture fictive, notée δ_e (voir Figure IV-7). Ce point est ensuite considéré comme la nouvelle origine de l'axe, et l'ensemble des ouvertures de fissure est corrigé par rapport à la valeur δ_e .

Sur la Figure IV-7, la courbe corrigée est présentée en trait noir continu. Le nouveau référentiel est matérialisé par les axes en bleus.

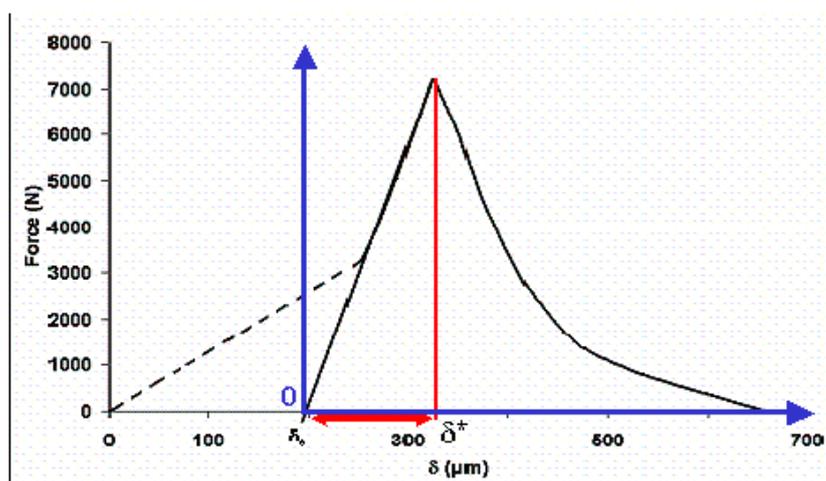


Figure IV-7 : Procédure utilisée pour s'affranchir de l'artefact expérimental lié à la mise en charge initiale de l'éprouvette - La courbe initiale apparaît en pointillés et la courbe corrigée en traits continus. Le nouveau référentiel associé au changement d'origine est matérialisé par les axes en bleu.

Les courbes ainsi obtenues peuvent être divisées en deux domaines distincts (Figure IV-8):

- **le domaine I** correspond à la déformation élastique de l'échantillon. La force et la déformation élastique du joint adhésif (qui autorise un écartement des deux pièces collées) augmentent proportionnellement. Lorsqu'on atteint F_{\max} , l'énergie emmagasinée par le système conduit à l'amorce d'une fissure et l'ouverture correspondante est notée δ^* ,
- **le domaine II** correspond à la propagation stable de la fissure le long du plan de collage, jusqu'à la rupture totale de l'assemblage. La force décroît et l'ouverture de fissure augmente rapidement.

On peut alors accéder à l'énergie élastique G_e (aire sous la courbe jusqu'à F_{\max}) et à l'énergie totale de rupture G_f (aire totale sous la courbe). On note également G_{II} , l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure ($G_{II} = G_f - G_e$).

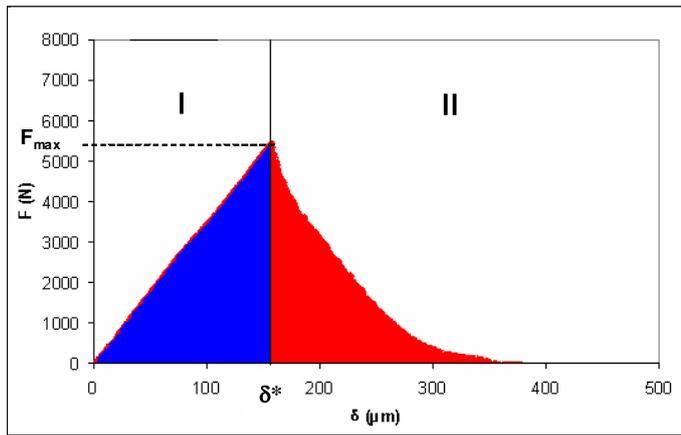


Figure IV-8 : Représentation de l'énergie élastique G_e (aire en bleu), de l'énergie de propagation de fissure G_{II} (aire en rouge) et de l'énergie totale de rupture G_f (bleu + rouge)

Cinq éprouvettes ont été testées pour chaque type d'assemblage étudié, et les résultats aberrants ont été éliminés le cas échéant. Ce nombre relativement réduit d'éprouvettes a été choisi délibérément en raison du temps important requis pour la préparation des échantillons.

Nous avons d'abord réalisé les essais de clivage sur les assemblages EPO70/PCD0,5 et EPO70/PCD0,3 (joint réalisé avec le **système époxyde non plastifié**). Les Figures IV-9 et IV-10 présentent respectivement les courbes $F = f(\delta)$ les plus significatives obtenues pour ces deux types de matériaux. Les caractéristiques de ces assemblages déterminées à partir des courbes de clivage sont regroupées dans le Tableau IV-6, à la page 216. Des photographies illustrant l'aspect des éprouvettes rompues sont également présentées sur la Figure IV-11.

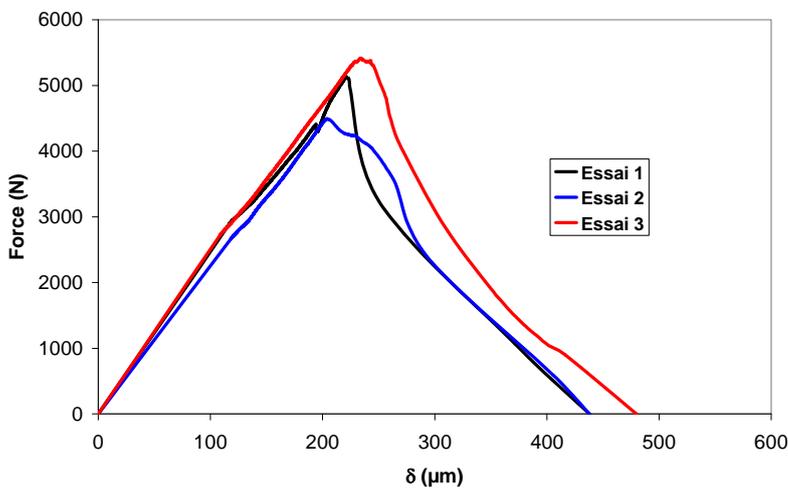


Figure IV-9 : Courbes $F = f(\delta)$ pour les éprouvettes EPO70/PCD0,5

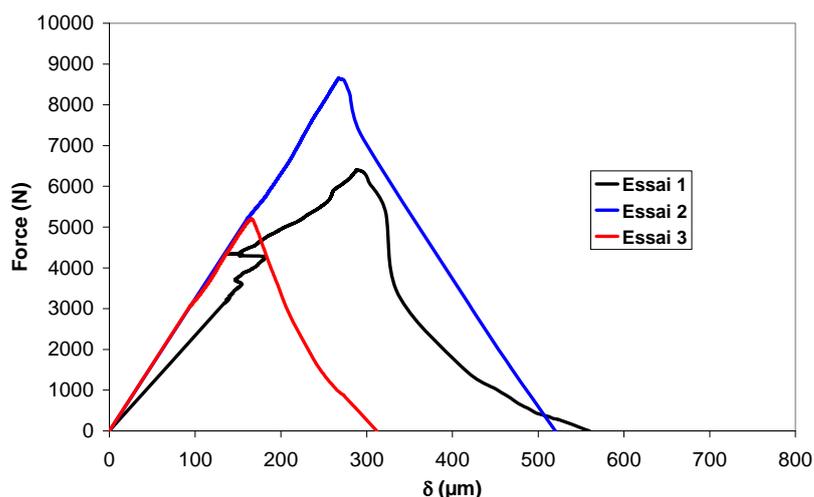


Figure IV-10 : Courbes $F = f(\delta)$ pour les éprouvettes EPO70/PCD0,3

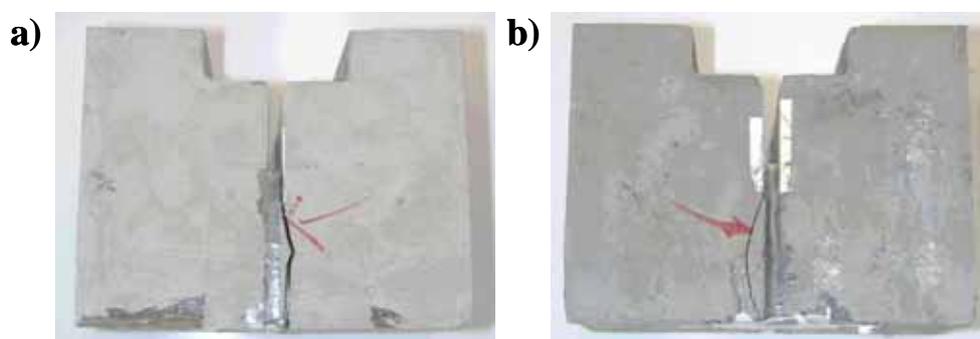


Figure IV-11 : Photographies des éprouvettes EPO70/PCD0,5 (a) et EPO70/PCD0,3 (b) non vieilles après rupture cohésive dans la pâte de ciment (la flèche rouge signale la fissure)

Pour ces assemblages collés au moyen de l'adhésif non plastifié (EPO70), les données expérimentales conduisent aux observations suivantes :

- la force à la rupture et les énergies nécessaires à l'amorce et la propagation d'une fissure (G_e et G_{II} , respectivement) augmentent lorsque le rapport E/C et donc la porosité du substrat diminuent,
- l'observation visuelle des faciès de rupture révèle clairement que l'amorce et la propagation de la rupture se déroulent dans le substrat cimentaire (Figure IV-11). La dislocation de l'assemblage résulterait donc d'une rupture cohésive dans la pâte de ciment, ce qui signifie clairement que les énergies de cohésion de l'adhésif EPO70 et de la région interfaciale sont supérieures à l'énergie de cohésion du substrat.

Le fait que l'assemblage réalisé avec le support PCD0,3 présente les propriétés mécaniques les plus élevées (aussi bien dans le domaine élastique que dans le domaine d'endommagement) indique donc simplement que la cohésion du substrat PCD0,3 est meilleure que celle du substrat PCD0,5, et ce en relation avec les teneurs en porosité de ces deux matériaux (16% en volume contre 28%, respectivement).

On note par ailleurs une dispersion relativement importante des mesures, particulièrement dans le cas de l'assemblage EPO70/PCD0,3. Ceci pourrait être lié à la rigidité apparente élevée de ce type d'assemblage, qui augmenterait la sensibilité des éprouvettes à la présence de défauts localisés.

En conclusion, dans le cas des assemblages réalisés avec l'adhésif époxyde non plastifié EPO70, le comportement en clivage des éprouvettes non vieilles dépend essentiellement des caractéristiques mécaniques du support cimentaire. Ici, le test de clivage ne permet donc pas de quantifier le niveau d'adhérence entre l'adhésif et le support. Cependant, le mode de rupture observé (cohésif dans la pâte de ciment) indique néanmoins que la région interfaciale et l'adhésif sont plus résistants que le substrat cimentaire, ce qui est essentiel dans le cas de la réparation d'ouvrages endommagés.

Nous avons ensuite réalisé les essais de clivage sur les assemblages EPODBP/PCD0,5 et EPODBP/PCD0,3 (joint réalisé avec le **système époxyde plastifié**). Les Figures IV-12 et IV-13 présentent respectivement les courbes $F = f(\delta)$ les plus significatives obtenues pour ces deux types de matériaux. Les caractéristiques de ces assemblages déterminées à partir des courbes de clivage sont elles aussi regroupées dans le Tableau IV-6, à la page 218. Des photographies illustrant l'aspect des éprouvettes rompues sont présentées sur la Figure IV-14.

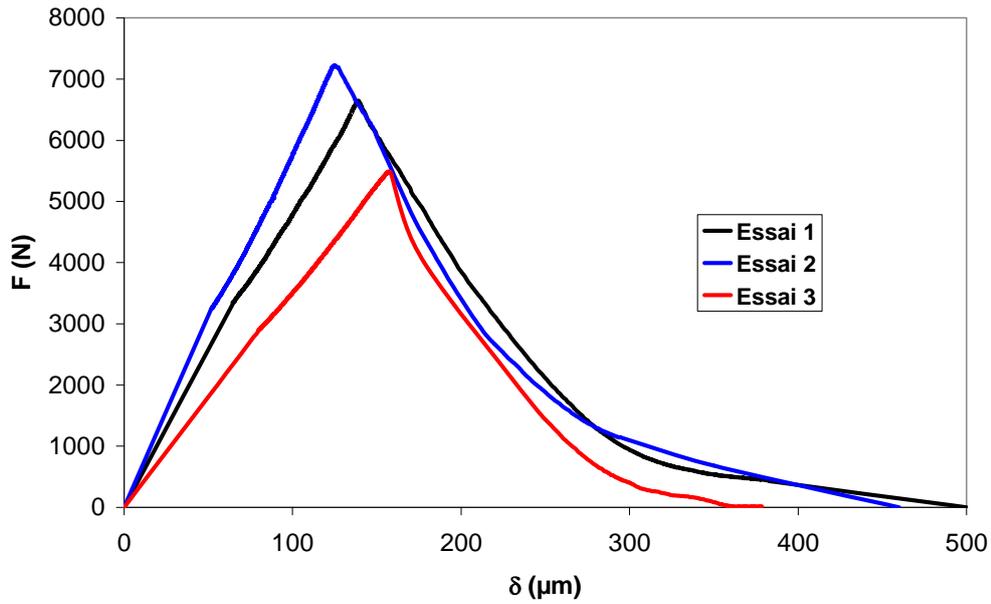


Figure IV-12 : Courbes $F = f(\delta)$ pour les éprouvettes EPODBP/PCD0,5

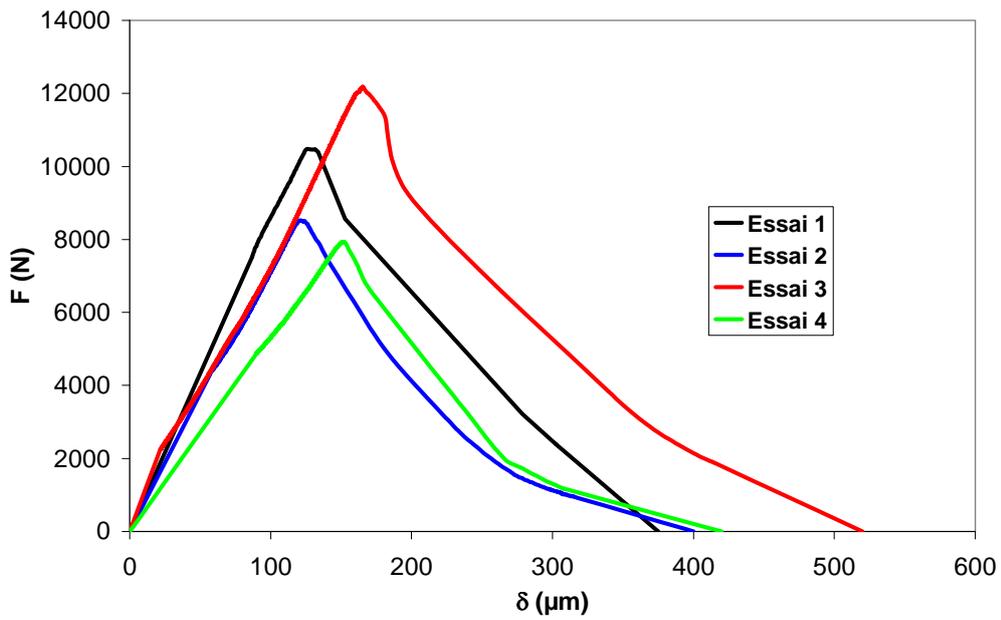


Figure IV-13 : Courbes $F = f(\delta)$ pour les éprouvettes EPODBP/PCD0,3

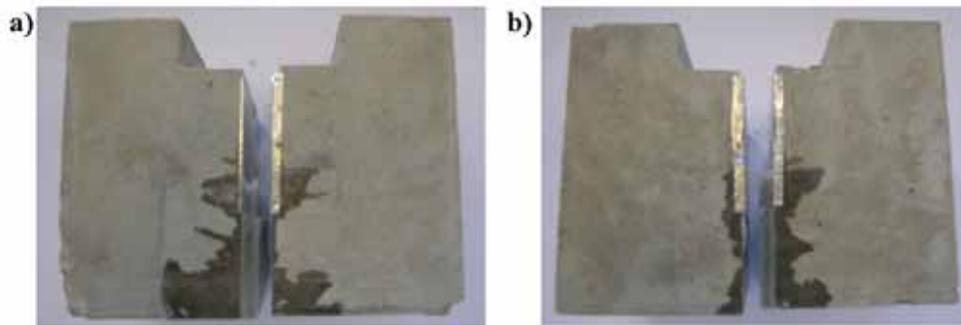


Figure IV-14 : Photographies des éprouvettes EPODBP/ PCD0,5 (a) et EPODBP/ PCD0,3 (b) non vieilles après rupture en clivage.

Pour ces assemblages réalisés avec l'adhésif plastifié EPODBP, les données expérimentales montrent que :

- contrairement à ce qui a été observé pour les assemblages EPO70/ pâtes de ciment, l'examen visuel des faciès de rupture indique ici une rupture cohésive dans la zone mixte, c'est-à-dire la zone du substrat cimentaire qui est pénétrée par la résine (Figure IV.14). La fissure se propage donc à proximité de l'interface,
- une diminution du rapport E/C se traduit par une augmentation de la force à la rupture F_{\max} et des énergies d'amorçage et de propagation de fissure (G_e et G_{II}). La zone mixte où intervient la rupture serait donc d'autant plus cohésive que le rapport E/C (et donc la porosité) est faible,
- par ailleurs, on constate que la force à la rupture F_{\max} d'un assemblage EPODBP/pâte de ciment est supérieure à celle de son homologue EPO70/pâte de ciment. En effet selon que l'on utilise l'adhésif plastifié ou non plastifié, les valeurs de F_{\max} sont respectivement de 6,4kN et 5kN avec le substrat PCD0,5, ou encore de 9kN et 6,7kN avec le substrat PCD0,3. Cette augmentation de F_{\max} avec le système plastifié traduirait une augmentation de la rigidité de la zone mixte. En effet, en raison de sa fluidité, la résine plastifiée pénètre plus facilement et profondément dans les pores du substrat (cf. § 2.1.2 du Chapitre III), ce qui induirait une rigidification de la zone mixte (structure composite). En contrepartie, cette augmentation de rigidité fragiliserait la région interfaciale, entraînant une diminution de l'ouverture à la rupture δ^* de l'assemblage.

Un autre processus pourrait également être invoqué pour expliquer la diminution de δ^* : la très grande fluidité de la résine plastifiée permettrait sa diffusion dans des pores de plus petites dimensions. La réticulation de la résine induirait alors des contraintes internes favorisant la formation de micro-défauts dans le substrat, d'où une rupture prématurée de l'assemblage.

Une modélisation numérique par éléments finis permettrait sans doute de mieux analyser l'influence de l'ajout de plastifiant sur le comportement en clivage des assemblages collés. On pourrait en effet connaître précisément la répartition des contraintes dans la zone mixte, en fonction de l'ouverture δ du joint.

Tableau IV-6 : Caractéristiques mécaniques déterminées à partir des essais de clivages pour les différents assemblages collés. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	EPO70/ PCD0,5	EPO70/ PCD0,3	EPODBP/ PCD0,5	EPODBP/ PCD0,3
F_{max} (kN)	5 (9%)	6,7 (26%)	6,4 (14%)	9,8 (15%)
δ^* (μm)	219 (7%)	241 (27%)	140 (11%)	142 (13%)
G_e (J/m²)	566 (17%)	856 (43%)	457 (4%)	628 (17%)
G_f (J/m²)	1049 (12%)	1482 (48%)	1087 (5%)	1483 (21%)
G_{II} (J/m²)	483 (15%)	626 (46%)	630 (5%)	855 (25%)

En conclusion, l'utilisation de l'adhésif époxyde plastifié à la place de l'adhésif EPO70 induit un changement de mode de rupture en clivage des assemblages collés non vieillis. En effet, le mode de rupture passe alors d'un mode cohésif dans le support cimentaire à un mode cohésif dans la région interfaciale, et plus particulièrement dans la zone de substrat pénétrée par la résine (zone mixte). Ce changement de mécanisme pourrait être attribué :

- soit à une variation de la répartition des contraintes dans la zone mixte, du fait de la pénétration plus profonde de l'adhésif plastifié à l'intérieur du substrat cimentaire,
- soit à la formation de micro défauts induits par une pénétration de la résine dans des pores de plus petites dimensions.

Remarque :

Afin de connaître la résistance au clivage des pâtes de ciment, des essais ont été réalisés sur des éprouvettes massives PCD0,5 et PCD0,3 (sans joint adhésif), ayant une géométrie strictement identique à celle des assemblages collés. Une entaille a préalablement été réalisée à la scie diamantée au niveau de la partie supérieure évidée des éprouvettes, de manière à créer une amorce de fissure. Ces tests ont fourni des valeurs de F_{\max} et δ^* très faibles et entachées d'une grande incertitude (cf. Tableau IV-7). On peut penser que l'entaille réalisée à la scie diamantée a fragilisé les éprouvettes, et que la fissure s'est propagée très rapidement pendant l'essai de clivage. Les valeurs obtenues ne seraient donc pas caractéristiques du comportement intrinsèque des pâtes de ciment, mais traduirait plutôt une sensibilité marquée de ces matériaux à l'effet d'entaille.

Tableau IV-7 : Caractéristiques des éprouvettes massives de pâte de ciment déterminées à partir des essais de clivage. Les écarts types sont notés entre parenthèses.

	PCD0,5	PCD0,3
F_{\max} (N)	843 (34%)	522 (42%)
δ^* (μm)	43 (93%)	241 (75%)

2.2. Influence du vieillissement sur les propriétés ultimes des assemblages

Cette dernière partie concerne plus particulièrement l'évolution du comportement en clivage des assemblages collés au cours du vieillissement hygrothermique.

2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

Les différents types d'assemblages collés ont été placés dans une enceinte climatique, puis exposés à une température de 40°C et à un taux d'humidité relative de 95%. Les éprouvettes ont été prélevées à différentes échéances, puis testées immédiatement en clivage.

Les Figures IV-15 à IV-17 montrent l'évolution des propriétés mécaniques déterminées à partir des courbes de clivage (force maximale à la rupture F_{\max} , énergie élastique G_e et énergie de rupture G_f) en fonction de la durée de vieillissement. Les Tableaux IV-8 et IV-9 présentent un récapitulatif des valeurs correspondantes.

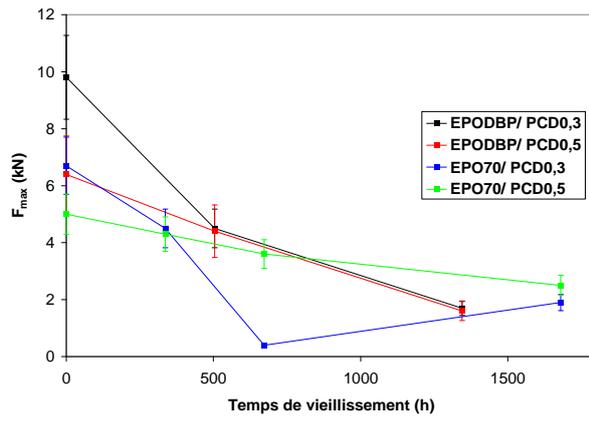


Figure IV-15 : Evolution de F_{max} en fonction du temps de vieillissement ($T=40^{\circ}C$, 95%HR)

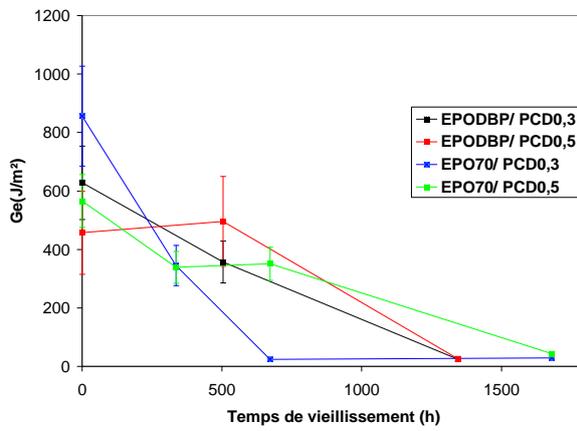


Figure IV-16 : Evolution de G_e en fonction du temps de vieillissement ($T=40^{\circ}C$, 95%HR)

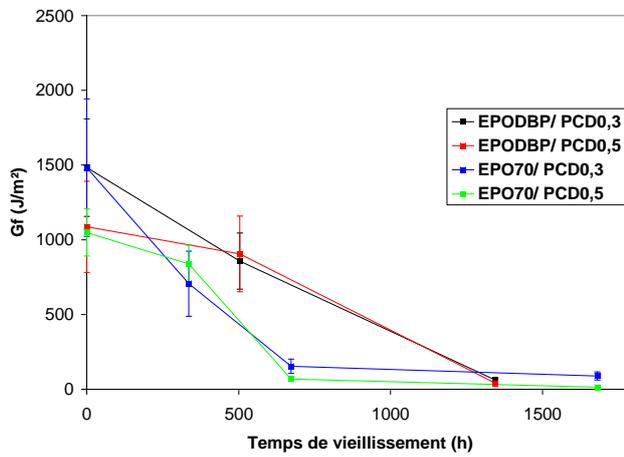


Figure IV-17 : Evolution de G_f en fonction du temps de vieillissement ($T=40^{\circ}C$, 95%HR)

Tableau IV-8 : Caractéristiques mécaniques en clivage des assemblages EPO70/ PCD0,5 et EPO70/ PCD0,3 après différentes durées de vieillissement hygrothermique. Les écarts types sont notés entre parenthèses.

Temps de vieillissement (heure)	F_{\max} (kN)		G_e (J/m ²)		G_f (J/m ²)		δ^* (μm)	
	EPO70/PCD0,5	EPO70/PCD0,3	EPO70/PCD0,5	EPO70/PCD0,3	EPO70/PCD0,5	EPO70/PCD0,3	EPO70/PCD0,5	EPO70/PCD0,3
0	5 (9%)	6,7 (26%)	566 (17%)	856 (43%)	1049 (12%)	1482 (48%)	219 (7%)	241 (27%)
336	4,3 (18%)	4,5 (5%)	339 (22%)	345 (27%)	838 (17%)	706 (12%)	158 (23%)	157 (33%)
672	3,6 (18%)	0,4 (9%)	351 (6%)	24 (25%)	NS	154 (58%)	190 (8%)	75 (15%)
1680	2,5 (9%)	1,9 (21%)	44 (20%)	29 (41%)	134 (15%)	89 (22%)	32 (25%)	31 (16%)

Tableau IV-9 : Caractéristiques mécaniques en clivage des assemblages EPODBP/ PCD0,5 et EPODBP/ PCD0,3 après différentes durées de vieillissement hygrothermique. Les écarts types sont notés entre parenthèses.

Temps de vieillissement (heure)	F_{\max} (kN)		G_e (J/m ²)		G_f (J/m ²)		δ^* (μm)	
	EPODBP/PCD0,5	EPODBP/PCD0,3	EPODBP/PCD0,5	EPODBP/PCD0,3	EPODBP/PCD0,5	EPODBP/PCD0,3	EPODBP/PCD0,5	EPODBP/PCD0,3
0	6,4 (14%)	9,8 (20%)	457 (4%)	628 (16%)	1087 (5%)	1483 (21%)	140 (11%)	142 (13%)
504	4,4 (10%)	4,5 (10%)	496 (26%)	357 (14%)	905 (11%)	857 (16%)	225 (20%)	160 (23%)
1344	1,6 (40%)	1,7 (14%)	26 (64%)	25 (4%)	41 (50%)	61 (21%)	63 (41%)	88 (14%)

Le vieillissement hygrothermique se traduit globalement :

- par une diminution de la résistance mécanique des assemblages : en effet, la force à rupture F_{max} chute d'environ 50 à 70% après 1680 heures de vieillissement pour le système non plastifié et d'environ 75 à 80% pour le système plastifié après 1344 heures de vieillissement,
- par un changement du mode de rupture dans le cas du système non plastifié EPO70/pâtes de ciment. L'examen des faciès de rupture montre en effet que la rupture devient cohésive dans la région interfaciale au-delà de 672 heures de vieillissement (Figure IV-18). La présence d'une fine couche de pâte de ciment sur le faciès de rupture laisse penser que la rupture intervient dans la zone mixte (zone de substrat pénétrée par la résine). Ce changement de mécanisme au cours du vieillissement traduit donc un affaiblissement des propriétés mécaniques de cette région interfaciale.

En revanche, le mode de rupture n'est pas modifié pour le système plastifié EPODBP/pâtes de ciment et reste cohésif dans la région interfaciale. Cependant, la diminution observée de F_{max} et de l'énergie de rupture confirme également un affaiblissement de cette zone au cours du vieillissement.

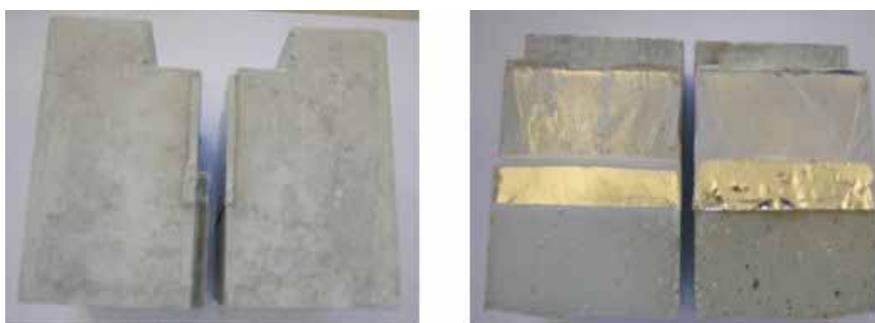


Figure IV-18 : Photographie d'une éprouvette EPO70/ PCD0,5 vieillie 1680 heures (40°C, 95%HR) après rupture en clivage. La rupture est intervenue de manière cohésive dans la région interfaciale. Une fine couche de pâte de ciment reste accrochée sur l'adhésif au niveau du faciès de rupture.

2.2.2. Analyse EDX des faciès de rupture

Les différents essais réalisés précédemment semblent indiquer :

- que les éprouvettes collées avec la résine plastifiée présentent une rupture dans la région interfaciale, dès l'état initial,
- qu'un changement de mécanisme de rupture intervient au cours du vieillissement dans le cas des éprouvettes collées avec la résine non plastifiée. La rupture passe ainsi d'un mode cohésif dans le substrat à un mode cohésif dans la région interfaciale.

Des investigations complémentaires ont été réalisées par analyse MEB-EDX, afin de vérifier avec certitude que la rupture intervient bien dans la zone mixte (zone de substrat pénétrée par la résine) sur les éprouvettes EPO70/ pâtes de ciment vieilles, et sur les éprouvettes EPODBP/pâtes de ciment initiales et vieilles.

Une partie du joint adhésif a donc été prélevée sur les faciès de rupture des éprouvettes caractérisées en clivage (Figure IV-19). Une coupe transversale de ce prélèvement a ensuite été observée à l'aide du microscope électronique à balayage et caractérisée par analyse élémentaire EDX. Une cartographie de l'élément calcium (Ca) a ainsi été réalisée afin d'évaluer l'épaisseur de la couche de pâte de ciment résiduelle.

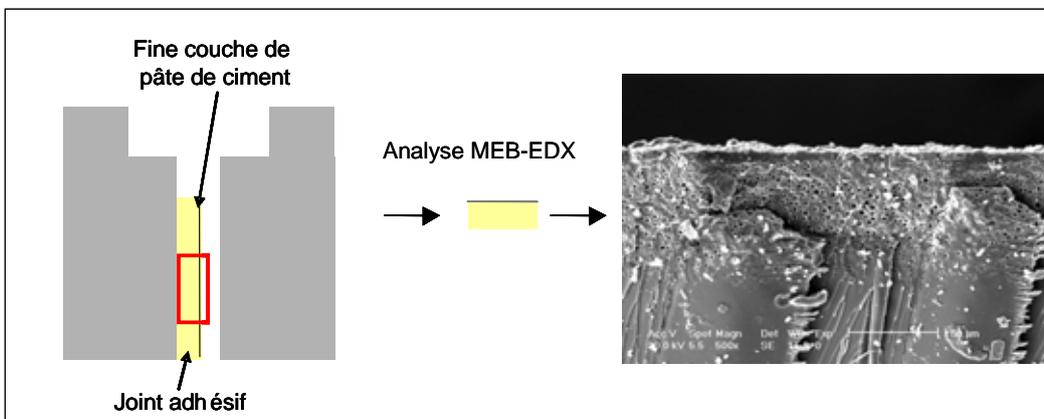


Figure IV-19 : Représentation schématique d'une éprouvette rompue après caractérisation en clivage. Un morceau de joint adhésif est prélevé sur le faciès de rupture (rectangle rouge) puis caractérisé par MEB-EDX

La Figure IV-20 présente l'analyse des faciès de rupture de l'éprouvette EPODBP/ PCD0,5 non vieillie (Figure IV-20a et IV-20b) et de l'éprouvette EPODBP/ PCD0,5 non vieillie (Figure IV-20c et IV-20d). La cartographie met en évidence une couche résiduelle de pâte de ciment comprise entre 15 et 20 μm . Comme on a montré que la profondeur de la zone de pénétration de la résine époxyde mesure environ 250 μm dans le cas d'un système EPODBP/ PCD0,5 et 90 μm dans le cas d'un système EPODBP/ PCD0,3 (§ III-2.2.1.2), on en conclut que la rupture des assemblages collés avec la résine plastifiée est bien cohésive dans la zone mixte polymère/ substrat cimentaire.

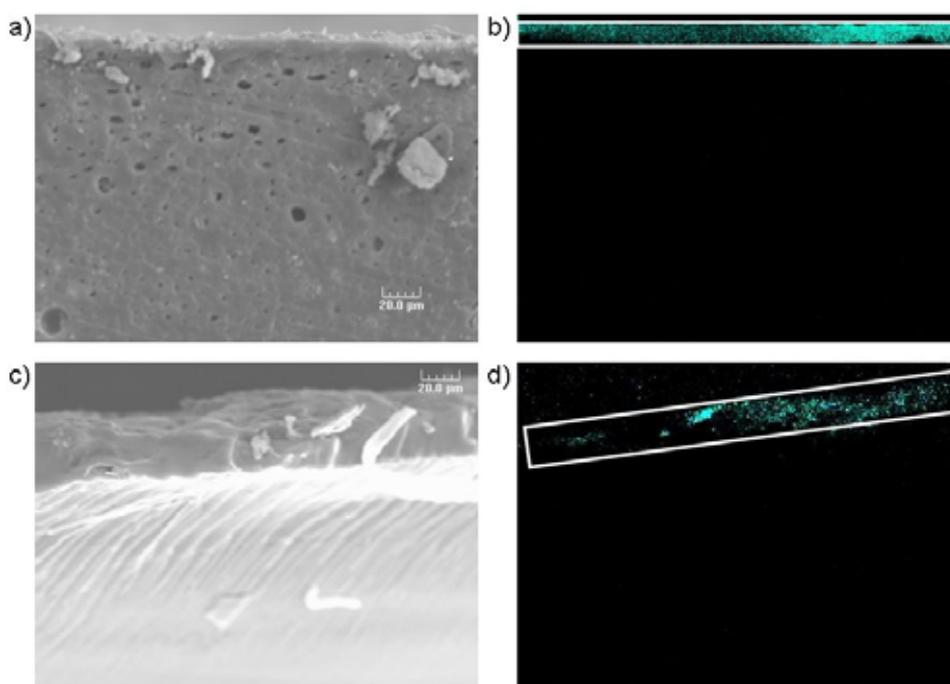


Figure IV-20 : Analyses des faciès de rupture pour des éprouvette EPODBP/ PCD0,5 (a et b) et EPODBP/ PCD0,3 (c et d) non vieilles. A gauche, cliché de la zone étudiée et à droite, cartographie de l'élément calcium (tension d'accélération : 20kV, x500, distance de travail : 25mm). La couche de pâte de ciment résiduelle est matérialisée par le rectangle blanc.

La Figure IV-21 présente l'analyse du faciès de rupture d'une éprouvette EPO70/ PCD0,5 vieillie 1680 heures (10 semaines). La cartographie met en évidence une couche résiduelle de pâte de ciment mesurant environ 40 μm . L'analyse EDX de ce dépôt révèle la présence de carbone. Ce résultat confirme que le polymère a pénétré dans le réseau poreux du substrat cimentaire. Par ailleurs, on sait que la profondeur de la zone de pénétration de la résine époxyde mesure environ 200 μm dans le cas d'un système EPO70/ PCD0,5 (Cf. § 2.2.1.2 du Chapitre III). On en déduit que la rupture de l'assemblage est bien cohésive dans la zone de transition.

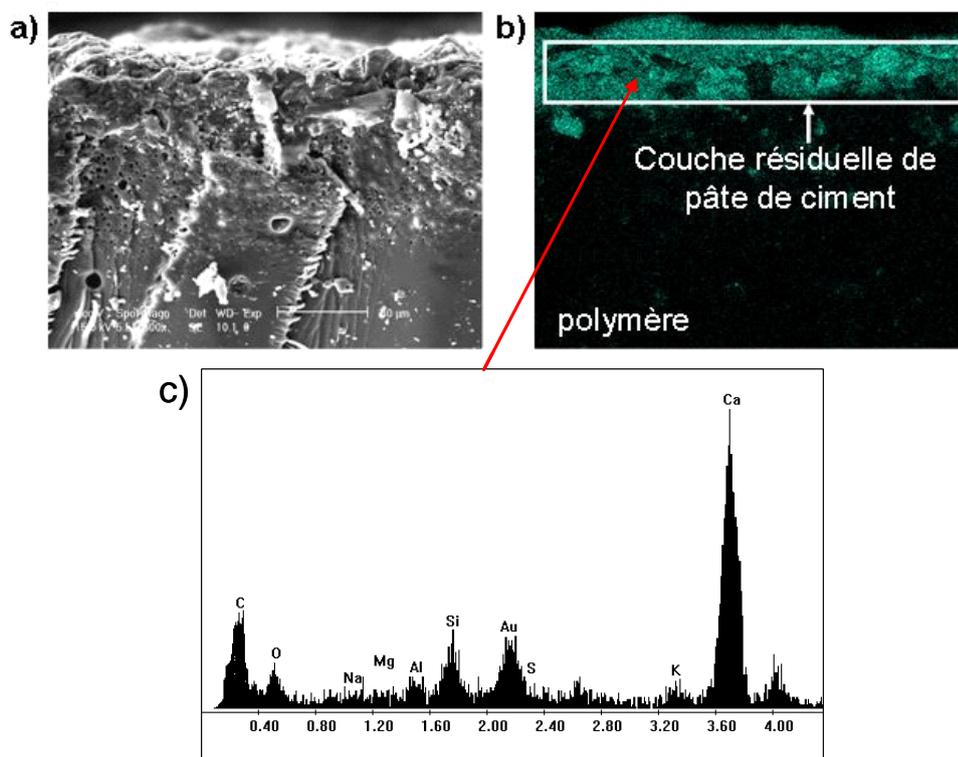


Figure IV-21 : Analyse MEB-EDX du faciès de rupture d'une éprouvette EPO70/ PCD0,5 vieillie 1680 heures (40°C, 95%HR). (a) cliché MEB de la zone étudiée (tension d'accélération : 20kV, X 500, distance de travail : 25mm), (b) cartographie de l'élément calcium. La couche de pâte de ciment résiduelle est matérialisée par le rectangle blanc, (c) analyse EDX du dépôt.

Les Figures IV-22 à IV-24 montrent respectivement les analyses des faciès de rupture des éprouvettes EPODBP/ PCD0,5 vieillie 1344h (8 semaines), EPO70/ PCD0,3 vieillie 1680h (10 semaines) et EPODBP/ PCD0,3 vieillie 1344h (8 semaines).

Les cartographies de l'élément calcium révèlent que l'épaisseur de la couche de pâte de ciment résiduelle détectée est faible (quelques microns). La rupture peut néanmoins être considérée comme cohésive dans la zone mixte pâte de ciment/polymère

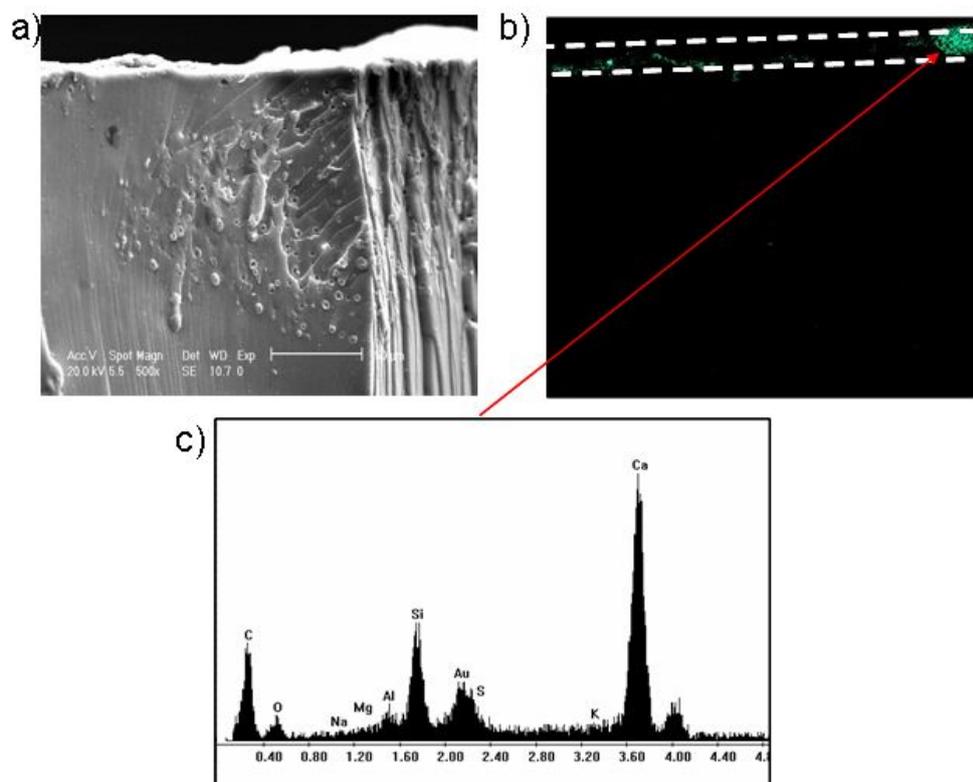


Figure IV-22 : Analyse MEB-EDX du faciès de rupture d'une éprouvette EPODBP/ PCD0,5 vieillie 1344 heures (40°C, 95%HR). (a) cliché MEB de la zone étudiée (tension d'accélération : 20kV, X 500, distance de travail : 25mm), (b) cartographie de l'élément calcium. La couche de pâte de ciment résiduelle est matérialisée par le rectangle blanc. (c) analyse EDX du dépôt

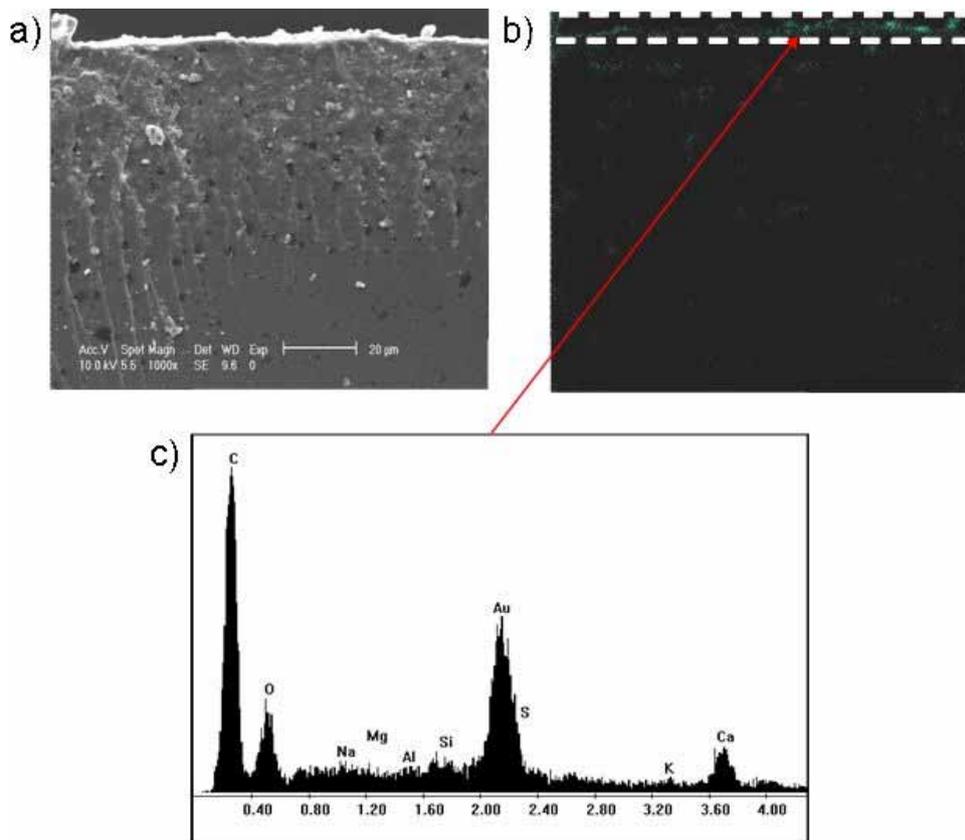


Figure IV-23 : Analyse MEB-EDX du faciès de rupture d'une éprouvette EPO70/ PCD0,3 vieillie 1680 heures (40°C, 95%HR). (a) cliché MEB de la zone étudiée (tension d'accélération : 20kV, X 500, distance de travail : 25mm), (b) cartographie de l'élément calcium. La couche de pâte de ciment résiduelle est matérialisée par le rectangle blanc. (c) analyse EDX du dépôt

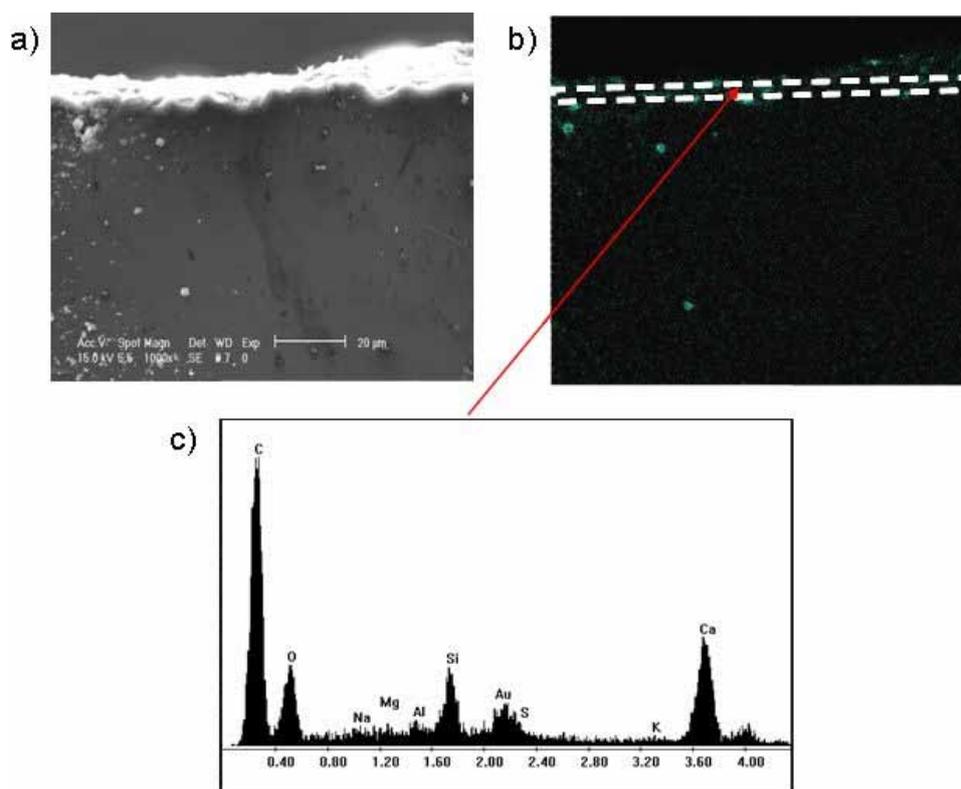


Figure IV-24 : Analyse du faciès de rupture d'une éprouvette EPODBP/PCD0,3 vieillie 1344 heures (40°C, 95%HR). (a) cliché MEB de la zone étudiée (tension d'accélération : 20kV, X 500, distance de travail : 25mm), (b) cartographie de l'élément calcium. La couche de pâte de ciment résiduelle est matérialisée par le rectangle blanc. (c) analyse EDX du dépôt

2.2.3. Réversibilité du vieillissement – Essais de désorption

Afin d'évaluer la réversibilité du vieillissement après séchage et le recouvrement éventuels des propriétés mécaniques des assemblages collés, nous avons effectué les expériences suivantes :

- des assemblages de type EPO70/PCD0,5 et EPODBP/PCD0,5 ont été vieillis pendant 1680 heures (10 semaines) dans l'air humide à 40°C, puis ont ensuite été séchés dans une étuve ventilée à 40°C pendant trois semaines.
- les éprouvettes ont ensuite été caractérisées au moyen du test de clivage.

Le Tableau IV-10 regroupe les caractéristiques mécaniques déterminées à partir des courbes de clivage (force maximale à la rupture F_{max} , énergie élastique G_e et l'énergie de rupture G_f) des éprouvettes EPO70/ PCD0,5 et EPODBP/ PCD0,5 séchées.

Tableau IV-10. Caractéristiques mécaniques déterminées à partir des courbes de clivage des assemblages EPO70/ PCD0,5 et EPODBP/ PCD0,5, après vieillissement de 1680 heures dans l'air humide à 40°C et séchage de trois semaines en étuve à 40°C.

	F_{max} (kN)		G_e (J/m ²)		G_f (J/m ²)		δ^* (μm)	
	EPO70/ PCD0,5	EPODBP/ PCD0,5	EPO70/ PCD0,5	EPODBP/ PCD0,5	EPO70/ PCD0,5	EPODBP/ PCD0,5	EPO70/ PCD0,5	EPODBP/ PCD0,5
Etat initial	5 (9%)	6,4 (14%)	566 (17%)	457 (4%)	1049 (12%)	1087 (5%)	219 (7%)	140 (11%)
Après séchage	≈ 0	5,6 (17%)	≈ 0	103 (17%)	≈ 0	199 (26%)	≈ 0	79 (19%)

Les assemblages EPO70/PCD0,5 séchés ne présentent plus aucune résistance mécanique, la rupture adhésive des éprouvettes survenant dès la mise en charge de la machine.

Les propriétés mécaniques des éprouvettes EPODBP/ PCD0,5 séchées restent très inférieures à celles des éprouvettes de référence: - 78% pour G_e et - 82% pour G_f . Les effets du vieillissement hygrothermique doivent donc être considérés comme non réversibles.

2.2.4. Interprétation des résultats

Le vieillissement hygrothermique se traduit pour les deux systèmes étudiés avec et sans plastifiant par une diminution significative de leur résistance mécanique au cours du temps. Les observations au microscope électronique à balayage et les analyses EDX réalisées sur les faciès de rupture mettent clairement en évidence un changement de mécanisme de rupture pour le système non plastifié : la rupture devient cohésive dans la région interfaciale et ce après seulement 672 heures de vieillissement. Ce changement de mécanisme traduit une perte de résistance mécanique de la zone mixte et plus particulièrement du polymère présent dans cette zone.

Cette perte de propriétés mécaniques résulte de la migration d'eau dans le réseau polymère. L'étude bibliographique a mis en évidence qu'au delà d'une concentration critique en eau, ces

molécules d'eau induisent la rupture de liaisons secondaires existant entre les groupements chimiques de l'adhésif et le substrat (liaisons hydrogène, liaisons de van der Waals,...) [192-193] voire à une hydrolyse partielle de liaisons covalentes [194]. Cette concentration critique a été estimée à environ 1,35% en masse pour un adhésif époxy. Ce changement de mécanisme de rupture des assemblages collés avec EPO70 intervient au bout d'un mois de vieillissement. Pour une telle durée de vieillissement et d'après la cinétique de sorption d'eau présentée dans le paragraphe § 1.1.3.1 du chapitre III, la prise en eau de la résine non plastifiée peut être estimée à 1,1% en masse alors qu'elle est de l'ordre de vingt fois plus importante pour la phase minérale. Il est important de noter que pour ces durées de vieillissement, la prise en eau de la résine est proche de la concentration critique rapportée dans la littérature à partir de laquelle l'adhérence polymère/substrat diminue. Dans le cas présent, cette prise en eau s'accompagne d'un changement de mécanisme de rupture puisque la rupture devient cohésive dans la région interfaciale. On peut par ailleurs admettre que la prise en eau réelle dans la région interfaciale est largement sous-estimée, la présence d'un matériau très hydrophile facilitant la migration des molécules d'eau.

Le comportement mécanique des assemblages réalisés à partir d'une résine plastifiée confirme cette hypothèse. Le plastifiant introduit dans la matrice polymère faciliterait la migration des molécules d'eau (cinétique d'absorption plus rapide). Dès 504 heures de vieillissement, la prise en eau de ce système atteint la valeur critique de 1,35% en masse.

On observe que le vieillissement des assemblages est d'autant plus rapide que le rapport E/C est faible. Or la cinétique de sorption d'eau est inversement proportionnelle au rapport E/C. On devrait donc observer le phénomène inverse. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les propriétés mécaniques du système PDC0,5/résine polymère sont essentiellement gouvernées par les micro-défauts du substrat minéral (porosité E/C 0,5 > E/C 0,3). Dans les premières heures de vieillissement, la résistance mécanique de ces assemblages est donc peu affectée par la migration de molécules d'eau ce qui n'est pas le cas pour E/C 0,3. Pour des durées plus longues, les propriétés mécaniques des deux assemblages (avec et sans plastifiant) deviennent équivalentes et très faibles.

3. Bilan du chapitre IV

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de mieux comprendre le comportement mécanique macroscopique des assemblages collés. Nous avons aussi montré l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques ultimes du collage.

La caractérisation préalable des adhésifs époxydes a tout d'abord été réalisée au moyen d'un test de traction uniaxiale. L'étude révèle que le polymère subit une diminution significative de ses propriétés mécaniques au cours du vieillissement, en raison du phénomène de plastification.

L'étude de la résistance mécanique des assemblages collés a ensuite été menée grâce à un test mécanique de clivage adéquat. On a montré que :

- à l'état initial non vieilli, les éprouvettes collées avec la résine époxyde de type EPO70 présentent une rupture cohésive dans la pâte de ciment. Le test est alors représentatif de la résistance mécanique de la pâte de ciment. Dans le cas des assemblages collés avec le système EPODBP, la rupture est cohésive dans la zone de transition (pénétration de la résine époxyde dans le réseau poreux de la pâte de ciment). Le test est ici représentatif des propriétés mécaniques de la région interfaciale.
- au cours du vieillissement, le mode de rupture des éprouvettes collées avec la résine non plastifiée devient cohésif dans la zone de transition. La résistance mécanique de tous les assemblages collés diminue de façon importante. Ceci est attribué à une diminution catastrophique des propriétés mécaniques de la zone interfaciale associée à un gonflement du polymère et la disparition des interactions physico-chimiques assurant la cohésion de l'ensemble. .

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES
--

Les objectifs de ce travail de thèse étaient :

- de décrire la microstructure de la zone interfaciale entre un adhésif polymère (résine époxyde) et un substrat cimentaire (pâte de ciment durcie) et d'évaluer l'impact du vieillissement hygrothermique,
- de caractériser le comportement à la rupture d'assemblages collés massifs et de suivre l'évolution des propriétés ultimes au cours du vieillissement.

La première phase de ce travail a consisté à définir le comportement mécanique des matériaux partenaires du collage et à suivre l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques après vieillissement dans des conditions représentatives. Ces travaux ont mis en évidence deux phénomènes majeurs :

- La prise en eau des constituants de l'assemblage est immédiate. Dans le cas du polymère, on observe deux régimes : i) augmentation rapide de la prise en eau par insertion dans le volume libre puis, ii) augmentation plus lente. La prise de masse devient fonction des réactions irréversibles et du gonflement de la résine. Les pâtes de ciment durcies adsorbent quant à elles entre 15 et 20 fois plus d'eau que la résine époxyde.
- Le vieillissement hygrothermique du polymère implique trois phénomènes. Dans un premier temps, la pénétration des molécules d'eau dans la résine. Il en résulte une plastification du matériau, caractérisée par une diminution de la Tg. Cet accroissement de la mobilité moléculaire se traduit dès lors par une réorganisation moléculaire et une poursuite des réactions chimiques inhibées lors de la mise en œuvre suite à une vitrification du réseau. Ce phénomène de post-réticulation conduit à une densification du réseau et par conséquent à une ré-augmentation de la Tg. Cette augmentation de Tg résulte également d'un autre phénomène appelé vieillissement physique, processus facilité par l'augmentation de mobilité moléculaire induite par l'adsorption de molécules d'eau.

L'étude des assemblages collés a été particulièrement intéressante. Ces assemblages sont constitués de deux interphases distinctes.

- La phase minérale modifie la cinétique de réticulation de la résine époxy. Il en résulte une accélération du processus de réticulation ce qui se traduit par l'apparition d'un gradient de réticulation au voisinage de la phase minérale. Ce gradient de T_g a été parfaitement mis en évidence par analyses thermiques locales : la T_g du matériau est maximale à proximité de la pâte de ciment puis décroît quand on s'éloigne de l'interface. L'amplitude maximale du gradient dépend fortement du rapport E/C du substrat cimentaire et de la formulation de la résine. Ce gradient est maximal pour un rapport E/C élevé et en absence de plastifiant, composé qui tend à limiter le degré de réticulation final de la matrice polymère. Ce gradient de réticulation s'étend sur 10 μm au voisinage de la phase minérale et constitue une interphase dans la phase organique.
- une seconde interphase, zone mixte résine organique/substrat minéral. La pâte de ciment est un substrat minéral poreux dont la porosité est directement liée au rapport E/C retenu lors de sa mise en œuvre. Les observations réalisées après assemblage montrent clairement que cette porosité conduit à la formation d'une zone mixte substrat minéral/matrice polymère. L'épaisseur de cette interphase dépend de la porosité du substrat minéral et de la fluidité de la résine appliquée. Ainsi nous avons mis en évidence que cette interphase est d'autant plus importante que le rapport E/C est élevé et que la viscosité de la résine est faible.

Le vieillissement hygrothermique de la matrice polymère des assemblages conduit aux mêmes phénomènes que ceux observés sur les matériaux de base à savoir : dans un premier temps plastification et très rapidement post-réticulation. Ces phénomènes sont détectés aussi bien dans la matrice en masse que dans la zone présentant un gradient de réticulation. L'épaisseur de ce gradient de réticulation n'évolue pas au cours du temps. La comparaison des temps de vieillissement relatifs à chaque phénomène est difficile compte tenu de la différence de géométrie des échantillons utilisés pour chaque technique expérimentale (échantillons épais pour l'analyse viscoélastique et le suivi de la prise en eau, copeaux de surface en DSC et analyse de surface en micro-analyse thermique).

Les essais mécaniques réalisés sur les assemblages collés avant et après vieillissement sont particulièrement intéressants. A l'état initial la résistance mécanique de la zone mixte béton/polymère est équivalente voire supérieure à la résistance mécanique de la phase minérale. En effet la rupture des éprouvettes se produit soit dans la phase minérale (résine non plastifiée) soit dans l'interphase constituée par l'interpénétration de la résine dans les

porosités du substrat minérale mais restent équivalentes dans les deux cas. Par ailleurs, on observe une augmentation significative de l'énergie de rupture lorsque le rapport E/C utilisé pour la mise en œuvre diminue.

Tel n'est pas le cas après vieillissement. On note une diminution très rapide de la résistance mécanique des assemblages. En moins d'un mois de vieillissement dans l'eau ou vapeur d'eau à température ambiante, la résistance mécanique de ces assemblages devient quasiment nulle. La rupture des éprouvettes résulte d'une rupture cohésive dans la région interfaciale

En conclusion, la résistance mécanique de l'assemblage collé apparaît très dépendante des propriétés physico-chimiques de la zone de transition entre les deux substrats. On a ainsi mis en évidence que la résistance de l'interphase est gouvernée par les propriétés de la zone mixte (pénétration de la résine dans la pâte de ciment) et sa résistance mécanique est équivalente ou supérieure à celle de la pâte de ciment seule. Ce résultat va dans le sens d'un collage fort nécessaire dans le cadre de la réparation d'ouvrages d'art en Génie Civil ou de la problématique du collage structural. Néanmoins, la durabilité de ces assemblages s'avère très insuffisante (un mois en vieillissement accéléré) par rapport au cahier des charges imposé (la durabilité doit être de plusieurs dizaines d'années en conditions de service). Il faut néanmoins relativiser ce résultat, car l'adhésif utilisé est un système modèle simplifié et non un système commercialisé sur le marché.

Commentaire [D1] :

Plusieurs perspectives découlent de ce travail :

- Les ouvrages du Génie Civil sont réalisés avec du béton. Il sera donc important d'évaluer l'influence des granulats sur la microstructure de l'interphase béton/ adhésif polymère. Quelles vont être les modifications induites par les granulats sur les propriétés du polymère à proximité de l'interface ? Comment va évoluer la profondeur de la zone de transition (on peut penser que le volume poreux accessible à la résine sera réduit) ?
- Nous avons vu que le test mécanique de clivage en coin était un outil intéressant pour la caractérisation de la résistance mécanique de l'interface et des assemblages collés. Il est cependant nécessaire d'en améliorer la reproductibilité. Il s'agit notamment de rigidifier le système mécanique de transmission de force et de garantir la symétrie du système.

- Il serait intéressant d'utiliser la technique IR/AFM pour quantifier d'un point de vue chimique le degré de conversion des cycles époxy de la résine réticulée dans l'interphase détectée par μ TA.
- Comme on l'a montré durant ce travail, l'absorption d'eau par le polymère entraîne une perte catastrophique des propriétés mécaniques du joint adhésif. Il est donc important d'élargir l'étude proposée à une résine contenant des charges aux propriétés hydrophiles comme le calcaire ou la silice. En effet, l'étude bibliographique a montré que ce type de charges jouait un rôle important pour la durabilité de l'adhésif car elles absorbent partiellement l'humidité de surface du support et contribuent à améliorer la qualité de l'adhésion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] NEVILLE A. N., *Propriétés des bétons*, 2000, Editions Eyrolles.
- [2] BARON J., SAUTEREY R., *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*, Presses de l'ENPC, 1982, 560 pages
- [3] SIERRA R., Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1974, 283 pages
- [4] Site Internet <http://www.ciments-calcia.fr/fr/autres/publications/NosServices.pdf> des Ciments Calcia
- [5] Le CHATELIER H.L., Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, *Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris*, 1887.
- [6] GAIDIS JM., GARTNER E.M., Hydration mechanisms II, In *Materials Science of Concrete*, 1989, 9-39.
- [7] SCRIVENER K., The microstructure of concrete, In *Materials Science of Concrete*, 1989, 127-161.
- [8] HEWLETT P.C., *Lea's chemistry of cement and concrete*, Arnold, 1998, p. 1053.
- [9] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 2nd Edition, 1997, p. 475.
- [10] BERNARD O., Comportement à long terme d'éléments de structure formés de bétons d'âges différents, *Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 2000.
- [11] SOROKA L., *Concrete in hot environments*, E & FN SPON Editors, 1993.
- [12] AITCIN P.C., The durability characteristics of high performance concrete : a review, *Cement Concrete Composites*, 2003 (25), 409-420
- [13] VIALIS-TERRISSE H., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, *Thèse de Doctorat de l'université de Bourgogne*, 2000, 256 pages
- [14] HANSEN T.C., Physical structure of hardened cement paste. A classical approach, *Materials and Structures* 2003 (19), 423-436.
- [15] BAROGHEL-BOUNY V. , Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétation, *Thèse de doctorat de l'ENPC*, 1994, 468 pages
- [16] MINET J., Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI Orsay*, 2003, 168 pages

- [17] JENNINGS H.M., A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research* 2000 (30), 101-116
- [18] DIAMOND, S., The microstructure of cement paste in concrete, *Proceedings of the VIII International Cong. Chem.Cem.*, Rio de Janeiro 1986, vol I, 113-121.
- [19] STARK J., WICHT B., *Dauerhaftigkeit von Beton Der Baustoff als Werkstoff. Bau Praxis*, Weimar 2001.
- [20] COHEN M.D., Theory of expansion in sulfoaluminate – type expansive cement – schools of thought, *Cement and Concrete Research* 1983 (13), 809-818.
- [21] CHATTERJI S., JEFFERY J. W., A new hypothesis of sulphate expansion, *Magazine of Concrete Research*, 1963 (15), 84-86.
- [22] BERTHOLLET A., Contribution à la modélisation du béton vis-à-vis du vieillissement et de la durabilité : interaction des déformations de fluage et du comportement non linéaire du matériau, *Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon*, 2003, 300 pages
- [23] MITANI H., Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux, *Thèse de Doctorat de l'ENPC*, 2003, 182 pages
- [24] WITTMANN F.H., Modelling of concrete behaviour, in : *Contemporary European Concrete Research*, GOTAB, Stockholm, 1982, p 171-189.
- [25] POWERS, T. C., T. L. BROWNYARD, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, *Journal of the American Concrete Institute* 43, 1946-1947.
- [26] FELDMAN R.F., SEREDA P.J., A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Materials and Structures* 1968, 509-519.
- [27] DAIMON M., ABO-EL-ENIEN S.A., HOSAKA G., GOTO S., and KONDO R., Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 1977 (60), 110-114.
- [28] PICANDET V., Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et la diffusivité hydrique des bétons, *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes*, 2001, 229 pages
- [29] GUENOT-DELAHAIE I., Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre, *Thèse de Doctorat de l'ENPC*, 1997, 165 pages.
- [30] van BREUGEL K., Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, *Ph. D. thesis Delft University (Pays-Bas)*, 1991.
- [31] HOUST Y.F., Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie, *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 1992, 228 pages

- [32] VERBECK G.J., HELMUTH R., Structure and physical properties of cement paste, *Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, part III, 1968, 1–32.
- [33] BAŽANT Z.P. et NAJJAR L.J., Non-linear water diffusion in non-saturated concrete, *Materials and Structures*, 1972 (5), 3-20
- [34] POWERS T. C., Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste. dans: *The structure of concrete and its behaviour under load*, Cement et concrete association (Eds.), London, 1965, 319–344
- [35] COUSSY O., BAROGHEL-BOUNY V., DANGLA P., MAINGUY M., Évaluation de perméabilité à l'eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage, *Revue Française de Génie Civil. Union*, Mai 2001, 269-284.
- [36] DAÏAN J.-F., Évaluation des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires, *Revue Française de Génie Civil. Union*, Mai 2001, 179-202.
- [37] BENBOUDJEMA F., Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires, *Thèse de Doctorat de l'Université de Marne la Vallée*, 2002, 258 pages.
- [38] YE G., Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, *Cement and Concrete Research* 2005 (35), 167-176
- [39] VAN DAMME H., La physique des liaisons entre les hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, *Journée Technique de L'industrie Cimentière*, Orléans, 1998, 4 pages
- [40] GRANJU J.L. et MASO J.C., Hardened Portland cement pastes, modelisation of the microstructure and evolution laws of mechanical properties. I- Basic properties, *Cement and Concrete Research* 1984 (14), 249-256.
- [41] GRANJU J.L. et MASO J.C., Hardened Portland cement pastes, modelisation of the microstructure and evolution laws of mechanical properties. II- Compressive strength law, *Cement and Concrete Research* 1984 (14), 303-310.
- [42] GRANJU J.L. et MASO J.C., Hardened Portland cement pastes, modelisation of the microstructure and evolution laws of mechanical properties. III- Elastic Modulus, *Cement and Concrete Research* 1984 (14), 539-545.
- [43] FELDMAN R.F. et BEAUDOIN J.J., Stresses and strains in the Hardened cement paste-water system, *Cement and Concrete Research* 1984 (14), 231-237.
- [44] RUETZ W., An hypothesis for the creep of the hardened cement paste and the influence of simultaneous shrinkage, *Proceedings of the Structure of Concrete and its Behaviour under Load*, Londres, 1968, 365-387.
- [45] ULM F.-J., ACKER P., Le point sur le fluage et la recouvrance des bétons, *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées spécial XX*, 1998, 73-82.

- [46] WITTMANN F.H., Creep and shrinkage mechanisms, dans: *Creep and shrinkage in concrete structures*, J. Wiley and Sons, Chichester (UK) 1982, 129-161
- [47] BAŽANT Z.P., CHERN J.C., Concrete Creep at Variable Humidity : constitutive law and mechanism, *Materials and Structures* 1985 vol. 18 (103), 1-20.
- [48] BAŽANT Z.P., HAUGGAAED A.B., BAWEJA S., ULM F.J., Microprestress-solidification theory for concrete creep. I: Aging and drying effects, *Journal of Engineering Mechanics*, 1997 (123), 1188-1194.
- [49] ANDRIAMANANTSILAVO N. R., Comportement des matériaux cimentaires dans un coffrage : expérimentation, modélisation et simulation de la poussée et du processus de maturation, *Thèse de Doctorat de l'Université de Bretagne Sud*, 2003, 131 pages
- [50] Le CHATELIER H., Sur les changements de volume qui accompagne le durcissement des ciments. *Bull. Société de l'encouragement pour l'Industrie Nationale*, 1900, tome 5.
- [51] BOIVIN S.G., Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène, *Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 1999, 251 pages
- [52] HUA C., Analyse et modélisation du retrait d'auto-dessiccation, *Thèse de Doctorat de l'ENPC*, 1992
- [53] ACKER P., *Retraits et fissuration du béton*. Association française pour la construction, 1992, 10-40.
- [54] AITCIN, P., C., NEVILLE, A., ACKER P., Les différents types de retrait du béton, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 1998 (215), 41-51.
- [55] JENSEN O.M., HANSEN P.F., Autogenous deformation and RH-change in perspective, *Cement and Concrete Research* 2001 (31), 1859-1865
- [56] ULM F.J., ROSSI P., SCALLER I., Durability scaling of cracking in HPC structures subjected to hygrothermal gradients, *Journal of Engineering Mechanics*, ASCE, 1999, Vol 125 (6), 693-702
- [57] BAZANT Z.P., Mathematical models for creep and shrinkage in concrete, dans: *Creep and shrinkage in concrete structures*, J. Wiley and Sons, Chichester (UK) 1982.
- [58] VENUAT M., Relations entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton, *Annales de l'ITBTP* 1978 (364), 42-47
- [59] HILSDORF H.K., KROPP J. et GUNTER M., Carbonation, pore structure and durability, *Proceedings RILEM seminar on the Durability of Concrete Structures under normal outdoor exposure*, 26th-29th March 1984, Université de Hannovre, 1984, 182-197.
- [60] NGUYEN V.H., couplage dégradation chimique - comportement en compression du béton, *Thèse de Doctorat de l'ENPC*, 2005, 200 pages

- [61] TORRENTI J. M., DIDRY O., OLLIVIER J. P. et PLAS F. , *La dégradation des bétons – couplage fissuration-dégradation chimique*, Editions Hermès, 1999.
- [62] TOGNAZZI C., Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation. *Thèse de l'INSA de Toulouse*, 1998.
- [63] PLANEL D., SERCOMBE J., Le BESCOP P., ADENOT F. et TORRENTI J.-M., Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack kinetic and size effect., sous presse dans *Cement and Concrete Research*.
- [64] CARDE C., FRANCOIS R. et TORRENTI J. M., Leaching of both calcium hydroxyde and C-S-H from cement paste: modelling the mechanical behaviour, *Cement and Concrete Research* 1996 vol. 26(8), 1257-1268.
- [65] LE BELLEGO C., Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : étude expérimentale et analyse numérique, *Thèse de Doctorat de l'ENS Cachan*, 2001.
- [66] SCRIVENER K. L., D. DAMIDOT, Possible mechanisms of expansion of concrete exposed to elevated temperatures during curing (also know as DEF) and implications for avoidance of field problems. *Cement, Concrete, and Aggregates* 1999 (21), 93-101.
- [67] TAYLOR H. F. W., C. FAMY, Delayed ettringite formation., *Cement and Concrete Research* 2001 (31), 683-693.
- [68] METHA P. K., Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research* 1973 (3), 1-6.
- [69] PAVOINE A, Evaluation du potentiel de réactivité des bétons vis-à-vis de la formation différée de l'ettringite, *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, 2003, 229 pages.
- [70] CARLACH D., HEMERY Y., *Etude prospective sur le collage en France*, Digitp/Simap, décembre 2002, 237 pages <http://www.industrie.gouv.fr/pdf/collage.pdf>
- [71] MOSS P.J., BATCHELAR M.L., Structural bonding using epoxy resin adhesives, *New Zealand Engineering* 1975, 15 février, 45-52
- [72] MAYS G.C., HUTCHINSON A.R., *Adhesives in civil Engineering*, Editions Cambridge University press, 1992, 331 pages
- [73] BRUNEAUX M.-A, Durabilité des assemblages collés: Modélisation mécanique et physico-chimique, *Thèse de Doctorat de l'ENPC et de l'Université de Rome II*, 2004, 247 pages
- [74] SERIER A., PASCAULT J.P., MY L.T., Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems. I : Kinetics of epoxy-amine reactions, *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry* 1991 (29), 209-218

- [75] VARLEY R.J., HODGKIN J.H., HAWTHORNE D.G., SIMON G.P., McCULLOCH D., Toughening of a trifunctional epoxy system. Part III : kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process, *Polymer* 2000 (41), 3425-3436
- [76] MIJOVIC J., FISHBAIN A., WIJAYA J., Mechanistic modelling of epoxy-amine kinetics. I : Model compound study, *Macromolecules* 1992 (25), 979-985
- [77] DUSEK K., BLEHA M., Curing of epoxide resins : model reactions of curing with amines, *J. Polym. Sci. : Polymer chemistry Ed.* 1977 (15), 2393-2400
- [78] RICCARDI C.C., ADABBO H.E., WILLIAMS R.J.J., Curing reaction of epoxy resins with diamines, *J. Appl. Polym. Sci.* 1984 (29), 2481-2492
- [79] SPACEK V., POUCHLY J., BIROS J., The kinetics model reactions of curing epoxy resins with amines, *European Polymer Journal* 1987 (23), 377-382
- [80] MATHIEU C., Analyse microdiélectrique de la polymérisation de systèmes époxy-amine, *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard-Lyon I*, 1993
- [81] CHAN L.C., NAE H.N., GILLHAM J.K., Time – temperature transformation (TTT) diagrams of high Tg epoxy systems : competition between cure and thermal degradation, *Journal of Applied Polymer Science* 1984 (29), 3307-3327
- [82] KANG K.P., GILLHAM J.K., Competition between cure and thermal degradation in high Tg epoxy systems: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition, *Journal of Applied Polymer Science* 1990 (39), 909-933
- [83] LAZA J.M., JULIAN C.A., LARRAURI E., RODRIGUEZ M., LEON L.M., Thermal rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin : 2. An amine as curing agent, *Polymer* 1998 (40), 33-45
- [84] LUNAK S., VLADYKA J., DUSEK K., Effect of diffusion control in the glass transition region on critical conversion at the gel point during curing of epoxy resins, *Polymer* 1978 (19), 931-933
- [85] WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., FERRY J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society* 1955 (77), 3701-3707
- [86] GIBBS J.H., DI MARZIO E.A., Nature of the glass transition and the glassy state, *Journal of Chemical Physics* 1958 (28), 373-383
- [87] Notice technique ATO FINLEY, *Les résines époxydes EPONAL (sols industriels, étanchéité, réparations, collages)*, Editions mars 1999.
- [88] BARDONNET P., Résines époxydes: composants et propriétés. *Techniques de l'ingénieur, traité de Plastique et Composites*, 1992

- [89] BARRERE-TRICAT C., Relation entre les propriétés de la résine et le phénomène de perlage de tubes composites verre-époxy, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, 1998, 206 pages.
- [90] PASCAULT J.P., SAUTEREA H., VERDU J., WILLIAMS R.J.J, *Thermosetting polymers*, Editions Marcel Dekker, New York, 2002, 477 pages.
- [91] MONNERIE L., Changements conformationnels et interprétations moléculaires des transitions viscoélastiques secondaires, dans : *Introduction à la mécanique des polymères*, Edité par G'SELL C. et HAUDIN J.M., 1995, 289-318
- [92] WONG Y.G., Influence de la structure de réseaux époxydes sur les propriétés volumétriques, mécaniques et viscoélastiques, *Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon*, 1989, 235 pages
- [93] MONNERIE L., Segmental dynamics of polymers. Influence on material properties, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991 (48/49), 125-154,
- [94] PEREZ J., *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Editions Lavoisier, Londres, 1992
- [95] De GENNES P.G., *Scaling concept in polymer physics*, Editions ITHACA, Cornell University Press, 1979
- [96] SADI A, Contribution à l'étude du comportement mécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges : approche physico-chimique, *Thèse de Doctorat de l'ENPC*, 1990, 149 pages
- [97] L. C. E. STRUIK, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Editions Elsevier, Amsterdam , 1978
- [98] BARRAL L., CANO J., LOPEZ J., LOPEZ-BUENO I., NOGUEIRA P., ABAD M.J., RAMIREZ C., Physical aging of an epoxy/ cycloaliphatic amine resin, *European Polymer Journal* 1999, (35) 403-411
- [99] HUTCHINSON J.M., Physical aging of polymers, 1995, *Progress in Polymer Science* (20), 703-760
- [100] COOK W.D., MEHRABI M., EDWARD G.H., Ageing and yielding in model epoxy thermosets, *Polymer* 1999 (40), 1209-1218.
- [101] ZHOU J., LUCAS J.P., Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy, *Polymer* 1999 (40), 5505-5512
- [102] APICELLA A., NICOLAIS L., DE CASTALDIS C., Characterization of the morphological fine structure of commercial thermosetting resins through hygrothermal experiments, *Advances in Polymer Science* 1985 (66), 189-207

- [103] CHIN J.W., AOUADI K., HAIGHT M.R., HUGUES W.L., NGUYEN T., Effect of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications, *Polymer Composites* 2001 (22), 282-297
- [104] CHIN J.W., NGUYEN T., AOUADI K., Sorption and diffusion of water, salt water and concrete pore solution in composite matrices, *Journal of Applied Polymer Science* 1999 (71), 483-492
- [105] XIAO G.Z., SHANAHAN E.R., Swelling of DGEBA/ DDA epoxy resin during hydrothermal ageing, *Polymer* 1998 (39), 3253-3260.
- [106] NOGUEIRA P., RAMIREZ C., TORRES A., Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science* 2001 (80), 71-80
- [107] LUO S., LEISEN J., WONG C.P., Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion, *Journal of Applied Polymer Science* 2002 (85), 1-8
- [108] FERNANDEZ-GARCIA M., CHIANG M.Y.M., Effect of hygorthermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive, 2002, *Journal of Applied Polymer Science* (84), pp 1581-1591
- [109] ZHOU J., LUCAS J.P., Hydrothermal effects of epoxy resins. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer* 1999 (40), 5513-5522
- [110] HAN O., DRZAL L.T., Water absorption effects on hydrophilic polymer matrix of carboxyl functionalized glucose resin and epoxy resin, *European Polymer Journal* 2003 (39), 1791-1799
- [110] IVANOVA K.I., PETHRICK R.A., AFFROSSMAN S., Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy, *Polymer* 2000 (41), 6787-6796
- [111] ZANNI-DEFFARGES M.P., SHANAHAN M.E.R., Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints, 1995, *International Journal of Adhesion and Adhesives* (15), pp 137-142
- [112] COLOMBINI D., MARTINEZ-VEGA J.J., MERLE G., dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing of an epoxy resin system, 2002, *Polymer* (43) 4479-4485
- [113] DAMIAN C., ESPUCHE E., ESCOUBES M., Influence of three ageing types (thermal oxydaton, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks, *Polymer Degradation and Stability* 2001 (72), 447-458.
- [114] BOCKENHEIMER C., FATA D., POSSART W., New aspects of aging in epoxy networks. I. Thermal aging, *Journal of Applied Polymer Science* 2004 (91), 361-368
- [115] BOCKENHEIMER C., FATA D., POSSART W., New aspects of aging in epoxy networks. II. Hydrothermal aging, *Journal of Applied Polymer Science* 2004 (91), 369-377

- [116] BOCKENHEIMER C., FATA D., POSSART W., ROTHENFUSSER M., NETZELMANN U., SCHAEFER H., The method of non-linear ultrasound as a tool for the non-destructive inspection of structural epoxy-metal bonds - A résumé, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2002 (22), 227-233
- [117] Mc BAIN J.W., HOPKINS D.G., On adhesives and adhesive action, *Journal of Physical Chemistry* 1925 (29), 188-204
- [118] MONTERNOT H., BENALET D., ANCENAY H., *Guide du collage du CETIM*, Editions Lavoisier Paris, 1978, 232 pages.
- [119] COGNARD J., *Science et technologie du collage*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004, 322 pages.
- [120] SHARPE L.H., SCHONHORN H., Surface energetics, adhesion and adhesive joints, dans: *Contact angle, wettability and adhesion*, Edité par FOWKES F.M., Washington, American Chemical Society, 1964, 189 - (Advances in Chemistry Series, 43)
- [121] DUPRE A., *Théorie mécanique de la chaleur*, Editeur Gauthier-Villars, Paris, 1869, 393 pages
- [122] BIKERMAN J.J., Causes of poor adhesion: weak boundary layers, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1967 (59), 40-44
- [123] BACKELANDT A., Etude des mécanismes d'adhésion à l'interface résine/ciment en vue de la réparation des ouvrages de Génie Civil, *Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon*, 2005, 142 pages
- [124] BEAR J., BACHMAT Y., *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 1990, 553 pages,
- [125] SELWITZ C., Epoxy resins in stone conservation, *Research in Conservation* 1992 (7), Getty Trust Publications, 117 pages.
- [126] ALESSANDRINI G., PERUZZI R., GLAMBELLI G., BASSI M., Conservation treatment on stone, *The International Symposium on the Deterioration and Protection of stone monuments*, Paris, 1978, RILEM 7.1.
- [127] DOMASLOWSKI W., Consolidation of stone objects with epoxy resins, *Monumentum* 1969 (4), 51-64
- [128] KOTLIK P., JUSTD P., ZELINGER J., The application of epoxy resins for the consolidation of porous stones, *Studies in Conservation* 1983 (28), 75-79
- [129] CUTTANO M., MASTRONARDI P., ROSSI-MANARESI R., Alveolar weathering of the tuff of Matera: mechanism of deterioration and effectiveness of preservation treatments, *International Symposium on the Conservation of Stones*, Bologne 27-30 Octobre 1981, 355-377

- [130] VAYSBURD A.M., SABNIS G.M., Interfacial bond and surface preparation in concrete repair, *The Indian Concrete Journal*, Janvier 2001, 27-33
- [131] CARDON A.H., HIEL C.C., Durability analysis of adhesive joints, *Colloque RILEM Adhesion between polymers and concrete – bonding, protection, repair*, 16-19 Septembre 1986 Aix en Provence, 3-7
- [132] MUNGER C.G., VINCENT L.D., *Corrosion prevention by protective coatings 2nd edition*, Edité par Advanced Materials Research Institute, University of Northumbria at Newcastle, Newcastle, 1999, 520 pages
- [133] TOUTANJI H., ORTIZ G., The effect of surface preparation on the bond interface between FRP sheets and concrete members, *Composite Structures* 2001 (53), 457-462
- [134] PAILLERE A.M., SERRANO J.L., AGUIAR J.L., LAMOURI R., Influence de la nature et de la granularité de la charge sur l'adhérence des résines époxydes au béton durci sec et humide, *Colloque RILEM Adhesion between polymers and concrete – bonding, protection, repair*, 16-19 Septembre 1986 Aix en Provence, 484-502
- [135] MAUGIS D., BARQUINS M., Adhésion, collage et mécanique de la rupture, *Colloque RILEM Adhesion between polymers and concrete – bonding, protection, repair*, 16-19 Septembre 1986 Aix en Provence, 41-54
- [136] Mc NAUGHT SHAW I., Interactions between organic polymers and cement hydration products, *PhD de l'Université de Birmingham*, 1989, 151pages.
- [137] OLIVA V., MRABET B., BAETA NEVES M.I., CHEHIMI M.M., BENZARTI K., Characterisation of cement pastes by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 2002 (969) 261-272
- [138] BAETA NEVES M.I., CHABUT M., PERRUCHOT C., CHEHIMI M.M., BENZARTI K., Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes : studies by inverse gas chromatography (IGC), *Journal of Applied Surface Science* 2004 (238), 523-529.
- [139] BAETA NEVES M.I., OLIVA V., MRABET B., CONNAN C., CHEHIMI M.M., DELAMAR M., HUTTON S., ROBERTS A., BENZARTI K., Surface chemistry of cement pastes : a study by x-ray photoelectron spectroscopy, *Surface and Interface Analysis* 2002 (33) 834-841
- [140] BENZARTI K., GONON L., BAETA NEVES M.I., CHEHIMI M.M., Interfacial areas between cement pastes and epoxy resins – A multi technique approach, *Proceedings of the 11th International Congress on Polymer in Concrete*, 2-4 Juin 2004 Berlin, 547-554
- [141] MASON J.A., *Applications in Polymer Concrete*, ACI Publication SP-69, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, 1981.
- [142] OHAMA Y, *Handbook of polymer-modified concrete and mortars, properties and process technology*, Noyes publications, 1995, 236 pages

- [143] OHAMA Y., Polymer based admixtures, *Cement and Concrete Composites* 1998 (20), 189-212
- [144] BELDEENS A., Van GEMERT D., SCHORN H., OHAMA Y., CZARNECKI L., From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer modified concrete, *RILEM International Journal of Materials and Structures* 2005 (38/280), 601-607
- [145] CHANDRA S., FLODIN P., Interactions of polymers and organic admixtures on Portland cement hydration, *Cement and Concrete Research* 1987 (17), 875-890
- [146] LARBI J.A., BIJEN J.M.J.M., Interaction of polymers with Portland cement during hydration: a study of the chemistry of the pore solution of polymer-modified cement systems, *Cement and Concrete Research* 1990 (20), 139-147
- [147] JANOTKA I., MADEJOVA J., STEVULA L., FRT'ALOVA D.M., Behaviour of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the presence of the set styrene-acrylate dispersion, *Cement and Concrete Research* 1996 (26), 1727-1735
- [148] SUGAMA T., Hydrothermal stability of vinyl-type polymer concrete containing tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research* 1979 (9), 461-471.
- [149] SILVA D.A., ROMAN H.R., GLEIZE P.J.P., Evidences of chemical interactions between EVA and hydrating Portland cement, *Cement and Concrete Research* 2002 (32), 1383-1390
- [150] DO J., SOH Y., Performance of polymer modified self levelling mortars with high polymer-cement ratio for floor finishing, *Cement and Concrete Research* 2003 (33), 1497-1505
- [151] GEORGESCU M., PURI A., COARNA M., VOICU G., VOINITCHI D., Thermo-analytical and infrared spectroscopy investigations of some mineral pastes containing organic polymers, *Cement and Concrete Research* 2002 (32), 1269-1275
- [152] ROTTSTEGGE J., ARNOLD M., HERSCHKE L., GLASSER G., WILHELM M., SPIESS H.W., HERGETH W.D., Solid state NMR and LVSEM studies on the hardening of latex modified tile mortar system, *Cement and Concrete Research* 2005 (35), 2233-2243
- [153] JENNI A., HOLZER L., ZURBRIGGEN R., HERWEGH M., Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cement and Concrete Research* 2005 (35), 35-50
- [154] SINGH N.B., RAI S., Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash, *Cement and Concrete Research* 2001 (31), 239-243
- [155] SINGH N.K., MISHRA P.C., SINGH V.K., NARANG K.K., Effect of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement, *Cement and Concrete Research* 2003 (33), 1319-1329

- [156] MISHRA P.C., SINGH V.K., NARANG K.K., SINGH N.K., Effect of carboxymethyl cellulose on the properties of cement, *Materials and Engineering* 2003 (A357), 13-19
- [157] OHAMA Y., KUMAGAI S., MIYAMOTO Y., High-strength development through accelerated curing of epoxy-modified mortars without hardener, *Proceedings of the 11th International Congress on Polymers in Concrete ICPIC'04*, Berlin 2-4 juin 2004, 239-246
- [158] ROCHE A.A., BOUCHET J., BENTADJINE S., Formation of epoxy-diamine/metal interphases, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2002 (22), 431-441
- [159] ROCHE A.A., BOUCHET J., BENTADJINE S., Mechanical properties of epoxy-diamine coatings on metallic substrates: the role of the interphase, *Le Vide* 2000 (54), 253-261
- [160] BARTHES LABROUSSE M.G., Adhesion mechanism at amine cured epoxy/aluminium interfaces, *Journal of Adhesion* 1996 (57), 65-75
- [161] BARTHES LABROUSSE M.G., Formation of epoxy-diamine/metal interfaces, *Journal of Adhesion & Adhesives* 2002 (22), 431-441
- [162] FAUQUET C., DUBOT P., MINEL L., BARTHES LABROUSSE M.G., REI VILLAR M., VILLATTE M., Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interphases, *Applied Surface Science* 1994 (81), 435-441
- [163] HÄBLER R., Zur MÜHLEN E., An introduction to μ TATM and its application to the study of interfaces, *Thermochimica Acta* 2000 (361), 113-120
- [164] JANSEN I., HÄBLER R., KLEINERT H., Aluminium surfaces influence on the properties of adhesively bonded joints, *Le Vide* 2000 (54), 482-486
- [165] BOCKENHEIMER C., VALESKE B., POSSART W., Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment, *Int. Journal of Adhesion and Adhesives* 2002 (22), 349-356
- [166] POSSART W., KRÜGER J.K., WEHLACK C., MÜLLER U., PETERSEN C., BACTAVATCHALOU R., MEISER A., Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces, *Comptes Rendus Chimie* 2006 (9), 60-79
- [167] XIE W., LIU J., LEE C.W.M., PAN W-P., The application of micro-thermal analysis technique in the characterization of polymer blend, *Thermochemica Acta* 2001 (367-368), 135-142
- [168] PRICE D.M., READING M., LEVER T.J., Applications of micro-thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999 (56), 673-679
- [169] SONG M., HOURSTON D.J., GRANDY D.B., READING M., An application of micro-thermal analysis to polymer blends, *Journal of applied Polymer Science* 2001 (81), 2136-2141

- [170] PRICE D.M., READING M., HAMMICHE A., POLLOCK H.M., BRANCH M.G., Localised thermal analysis of a packaging film, *Thermochemica Acta* 1999 (332), 143-149
- [171] VAN ASSCHE G., VAN MELE B., Interphase formation in model composites studied by micro-thermal analysis, *Polymer* 2002 (43), 4605-4610
- [172] TILLMAN M.S., HAYES B.S., SEFERIS J.C., Analysis of polymeric composite interphase regions with thermal atomic force microscopy, *Journal of Applied Polymer Science* 2001 (80), 1643-1649
- [173] BENZARTI K., Applications of micro-thermal analysis to the study of interfacial properties in polyphased materials for civil engineering, *Le Vide* 2000 (54), 497-502
- [174] BENZARTI K., RAMOS FIDALGO V., GONON L., VERNEY V., Study of interfacial properties by micro-thermal analysis: optimization of experimental parameters and characterization of concrete/epoxy interfaces, *Proceedings of the 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP II)*, Orlando (USA) 10-14 février 2002, 198-200.
- [175] IRWIN G.R., Analysis of stresses and strains near the end of crack transversing a plate, *Journal of Applied Mechanics* 1957 (24), 361-364
- [176] PAILLERE A.M., SERRANO J.J., AGUIAR J.L., LAMOURI R., Influence de la nature de la granulométrie de la charge sur l'adhérence des résines époxydes sur béton durci sec et humide, *Actes du congrès ISAP*, Aix-en-Provence 16-19 septembre 1986, 484-502
- [177] SARASWATHY V., RENGASWAMY N.S., Adhesion of an acrylic paint coating to a concrete substrate – some observations, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1998 (12), 681-694.
- [178] STEELE J., Testing adhesion of coatings applied to concrete, *Coatings and linings* nov.1994, 33-36.
- [179] GODARD B., LAFUENTE R., Etude expérimentale de l'adhésion entre un béton et une résine époxydique lors de l'assemblage par collage de voussoirs préfabriqués dans les ponts en béton précontraint, *Congrès ISAP Aix-en-Provence* 16-19 septembre 1986, 474-7-475.
- [180] AUSTIN S., ROBINS P., PAN Y., Shear bond testing of concrete repairs, *Cement and Concrete Research* 1999 (29), 1067-1076.
- [181] YAO J., TENG J.G., CHEN J.F., Experimental study on FRP-to-concrete bonded joints, *Composites Part B: Engineering* 2005 (36/2), 99-113
- [182] MUKHOPADHYAYA P., SWAMY R.N., LYNSDALE C.J., Influence of aggressive exposure conditions on the behaviour of adhesive bonded concrete-GFRP joints, *Construction and Building Materials* 1998 (12), 427-446
- [183] GUILLEMENET J., BISTAC S., Crack propagation in adhesively bonded steel assemblies, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2001 (21), 77-83.

- [184] POPINEAU S., Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composites, *Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*, 2005, 258 pages
- [185] TSCHEGG E.K., New equipments for fracture tests on concrete, *Materialprüfung* 1991 (33), 338-343.
- [186] TSHEGG E.K., TAN D.M., KIRCHNER H.O.K., STANZL S.E., Interfacial and subinterfacial fracture in concrete, *Acta metal. Mater.* 1993 (41), 569-576.
- [187] HARMUTH H., Investigation of the adherence and the fracture behaviour of polymer cement concrete, *Cement and Concrete Research* 1995 (25), 497-502.
- [188] HARMUTH H., Stability of crack propagation associated with fracture energy determined by wedge splitting specimen, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 1995 (23), 103-108.
- [189] BERTRAND L., MAXIMILIEN S., GUYONNET R., wedge splitting test : a test to measure the polysaccharide influence on the adhesion of a mortar on its substrate, *11th International Congress on Polymers in Concrete ICPIC'04*, Berlin (Allemagne) 2-4 juin 2004, 569-576.
- [190] TU L., KRUGER D., Engineering properties of epoxy resins used as concrete adhesives, *ACI Materials Journal* 1996 (93/1), 26-35
- [191] BOWDITCH M.R., The durability of adhesive joints in the presence of water, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1996 (16), 73-79
- [192] PARKER B. M., Adhesive bonding of fibre-reinforced composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1994 (14), 137-143
- [193] WATTS J. F., BLUNDEN R. A., HALL T. J., The Failure Mode of Adhesively Bonded Aluminium Following Aqueous Exposure, *Surface and Interface Analysis* 1990 (16), 227-235
- [194] BREWIS D. M., COMYN J., COPE B. C., MOLONEY A. C., *Polymer Engineering and Science* 1981 (21), 797-803.
- [195] KINLOCH A.J., Interfacial fracture mechanical aspects of adhesion bonded-joints – a review, *Journal of adhesion* 1979 (10), 193
- [196] ANDREWS E. H., STEVENSON A., *Journal of Adhesion* 1980 (11), 17-40.
- [197] PETHRICK R. A., BOINARD P., BANKS W. M., Use of dielectric spectroscopy to asses adhesively bonded composite structures, part II: dielectric study, *Journal of Adhesion* 2002 (78), 1015-1026
- [198] BISTAC S., VALLAT M.F., SCHULTZ J. Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1998 (18), 365-369
- [199] BREWER D., GASPARINI D.A., ANDREANI J., Diffusion of water in steel-to-steel bonds, *Journal of Structural Engineering* 1990 (116/5), 1180-1198

- [200] AIELLO M.A., FRIGIONE M., ACIERNO D., Polymeric adhesives for the restoration of concrete structures : environmental effects, *Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium on Adhesion between Polymers and Concrete ISAP'99*, Dresde (Allemagne) 14-17 Septembre 1999, 555-558.
- [201] FRIGIONE M., AIELLO M.A., NADDEO C., Water effects on the bond strength of concrete/concrete adhesive joints, A paraître dans *Construction and building Materials* 2006
- [202] KARBHARI V.M., ZAO L., Issues related to composite plating and environmental exposure effects on composite-concrete interface in external strengthening, *Composite Structures* 1998 (40), 293-304.
- [203] CHAJES M.J., THOMSON T.A, FARSCHMAN C.A., Durability of concrete beams externally reinforced with composite fabrics, *Construction and building Materials* 1995 (9), 141-148.
- [204] READING M., Modulated differential scanning calorimetry – A new way forwards in materials characterization, *Trends Polym. Sci.* 1993 (1) , 248-253
- [205] Mode d'emploi de l'analyseur enthalpique différentiel DSC 2990 CE. TA Instruments. Edition de juin 1996.
- [206] READING M., PRICE D. M., POLLOCK H. M., HAMMICHE A. et MURRAY A., Recent progress in micro-thermal analysis, *American Laboratory* 1999 (31/1), 13-16
- [207] DINWIDDIE R.B., PYLKKI R.J., WEST P.A., Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope, *Thermal Conductivity* 1994 (22), 668-677.
- [208] HAMMICHE A., HOURSTON D.J., POLLOCK H.M., READING M., SONG M., Scanning thermal microscopy : subsurface imaging, thermal mapping of polymer blends and localized calorimetry, *J. Vac. Sci. Technol.* 1996 (B14), 1486-1491
- [209] BERENS A.R., HOPFENBERG H.B., Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer* 1978 (19) 489-496.

ANNEXE 1

Descriptif du porosimètre Pascal de CEInstruments

L'appareillage est constitué de trois parties :

- ▶ un système de dégazage sous vide de l'échantillon et de remplissage du dilatomètre toujours maintenu sous vide,
- ▶ un poste de mercure pour les basses pressions de 0,013 à 4 bars,
- ▶ un appareil de mesure en hautes pressions qui se compose de quatre éléments :
 - une pompe à engrenage qui permet de faire circuler l'huile entre les étages « basse » et « haute pression »,
 - un capteur de pression (1 à 2000 ou 4000 bars) pour mesurer la pression appliquée sur l'échantillon,
 - un autoclave dans lequel est placée la cellule de mesure,
 - un système de détection capacitif du niveau de mercure se trouvant dans le capillaire de la cellule de mesure.

Les deux électrodes du condensateur sont constituées par la surface du mercure contenu dans le capillaire et par un manchon placé autour de ce capillaire.

La variation du niveau de mercure présent dans le capillaire de la cellule de mesure entraîne une modification de la capacité de ce condensateur. L'étalonnage effectué sur le porosimètre permet de convertir cette donnée en valeur de volume.

Descriptif de l'appareil de mesure BET Micromeritics ASAP 2010

Les essais BET ont été réalisés sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Ce dernier comporte deux parties :

- un bloc de pré-traitement dans lequel les échantillons sont dégazés pour que leur surface soit débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique. Dans cette partie de l'appareillage les échantillons sont chauffés pour accélérer la désorption (à 40°C dans le cas des résines puisque ce sont des composés organiques).
- un bloc d'analyse dans lequel les échantillons subissent une adsorption et une désorption.

ANNEXE 2

Théorie de la physisorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La théorie de la physisorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) s'appuie sur la théorie de Langmuir relative à la chimisorption.

On considère qu'en présence d'une substance adsorbable, la surface de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces s_0 , s_1 , s_2 , s_3 sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3 couches de molécules (Figure II-1).

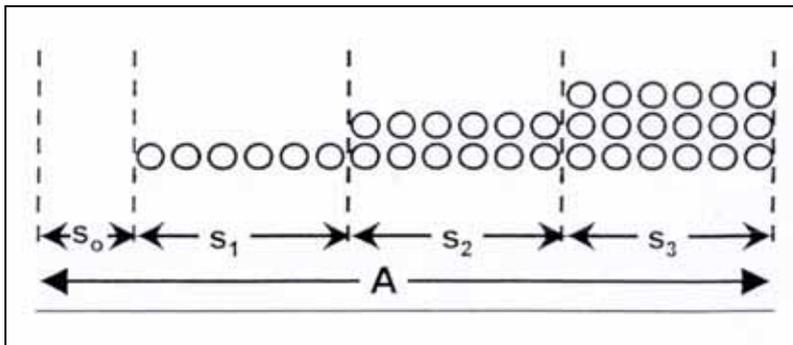


Figure A-1. Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche. En outre d'après les hypothèses de base de Langmuir, il n'existe qu'un seul type de site d'adsorption indépendant et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Brunauer, Emmett et Teller considèrent que pour chaque pression d'équilibre p , la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte s_0/A et la fraction de surface recouverte, s_1/A entre la fraction s_1/A et la fraction s_2/A , etc. Cela signifie que sur chaque couche il y a un équilibre dynamique entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et le nombre de molécules qui se désorbent. On peut donc admettre que, sur chaque couche à l'équilibre, la surface demeure constante.

De plus, ils supposent qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E_2 est égale à l'énergie de liquéfaction E_L et ils établissent ainsi une équation liant la quantité adsorbée n^a à la pression relative d'équilibre $p/p^{0(1)}$:

$$\frac{p/p^0}{n^a(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (\text{Eq. A2-1})$$

n_m^a : quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

C : constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction E_L , à la température d'adsorption et à la constante des gaz :

$$C \approx \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right] \quad (\text{Eq. A2-2})$$

La connaissance de n_m^a permet de remonter à la surface spécifique du matériau.

Commentaire [P2] :

⁽¹⁾ p/p^0 est le rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante à la température considérée.

ANNEXE 3

Description du modèle d'absorption couplant les lois de diffusion et de relaxation des chaînes.

La cinétique d'absorption est gouvernée par plusieurs processus qui se superposent : la diffusion des molécules d'eau, la relaxation des contraintes de gonflement dans le polymère et, éventuellement, les phénomènes d'hydrolyse (ces derniers ne sont pas pris en compte dans le modèle).

a) Le modèle de diffusion

Les molécules d'eau vont diffuser de la surface du polymère vers l'intérieur du réseau pour atteindre une valeur d'équilibre avec un flux J défini par la première loi de Fick:

$$J = -D \text{grad} C_F \quad (\text{Eq. A3-1})$$

avec D est le coefficient de diffusion de l'eau dans la résine
 C_F la concentration en molécules d'eau

Le coefficient D est lié à la température par une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (\text{Eq. A3-2})$$

avec D_0 le coefficient de diffusion à $T = 0$ K
et E_m l'énergie de migration de la molécule d'eau [73].

Pour l'EPO70, $E_m = 1.703 \cdot 10^{-19}$ J et pour l'EPODBP, $E_m = 1.243 \cdot 10^{-19}$ J

Au cours de l'absorption, les gradients de concentration diminuent, réduisant le phénomène de diffusion. La concentration à chaque instant peut être déduite de la deuxième loi de Fick:

$$\frac{dC_F}{dt} = D \Delta C_F \quad (\text{Eq. A3-3})$$

La résolution de cette deuxième loi de Fick pour les éprouvettes de géométrie parallélépipédique d'épaisseur $b = 5$ mm, nous permet d'obtenir l'expression de la quantité d'eau absorbée au temps t par les phénomènes de diffusion :

$$m_F(t) = m_F^\infty \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{(2k+1)^2 + (2n+1)^2}{b^2} \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t} \right] \quad (\text{Eq. A3-4})$$

avec m_F^∞ est la quantité d'eau absorbée à saturation par ce phénomène de diffusion.

On a montré dans la partie bibliographique (§ 1.2.4.2) que dans le cas de la diffusion, on considère qu'il n'existe que des interactions physiques réversibles entre le polymère et l'eau. Expérimentalement, la prise en eau de l'échantillon est proportionnelle à la racine carrée du temps et atteint une valeur d'équilibre.

b) Le modèle de relaxation

Pour tenir compte des effets des sites hydrophiles sur le phénomène d'absorption d'eau, il faut introduire un processus supplémentaire de relaxation, qui décrit le retard de réponse du polymère aux contraintes de gonflement. Dans ce cas, le processus de prise en eau est irréversible. (§1.2.4.2)

Le phénomène de relaxation des chaînes de polymère est décrit par la relation :

$$C(t) = C_R^0 (1 - e^{-k \cdot t^2}) \quad (\text{Eq. A3-5})$$

avec C_R la concentration en molécules d'eau

k un coefficient caractéristique du temps de relaxation.

La résolution de cette équation pour nos éprouvettes parallélépipédiques nous permet d'avoir l'expression de la quantité d'eau absorbée par les phénomènes de relaxation en fonction du temps :

$$m_R(t) = m_R^\infty [1 - e^{-k \cdot t^2}] \quad (\text{Eq. A3-6})$$

avec m_R^∞ la quantité d'eau absorbée à saturation par le phénomène de relaxation.

c) simulation avec la loi de Fick uniquement, pour les matériaux EPO70 et EPODBP

Les prises de masse sont également représentées en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement, afin de comparer le processus d'absorption à un processus Fickien (Figure A3-1).

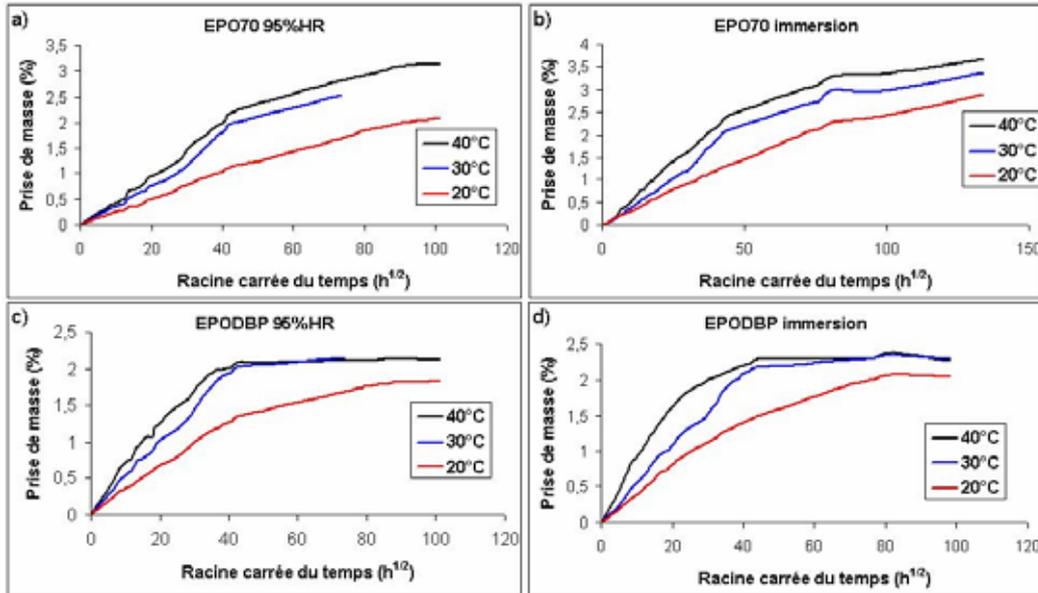


Figure A3-1 : Evolution de la prise de masse des échantillons étudiés en fonction de la racine carrée du temps

Pour les éprouvettes EPODBP, on observe une évolution linéaire de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement, jusqu'à un temps t , au-delà duquel, la prise de masse atteint un palier. Ces résultats rappellent le cas (a) de la Figure I-38 présentée dans la bibliographie. Le comportement de la résine EPODBP est apparemment proche d'un comportement fickien.

Pour les éprouvettes EPO70, les courbes de prise de masse en fonction de la racine carrée du temps présentent un point d'inflexion suivi d'une augmentation de la masse sans atteindre un maximum. On observe donc la présence d'un processus irréversible caractéristique du phénomène de relaxation.

La loi de Fick ne permettant pas de décrire le mécanisme d'absorption dans sa globalité; nous avons choisi de modéliser la cinétique de prise en eau en couplant une loi de Fick et une loi de relaxation.

La quantité totale d'eau absorbée a donc été modélisée par la relation

$$m(t) = m_F(t) + m_R(t)$$

Les résultats de la simulation couplée sont présentés dans le paragraphe 1.1.2.1. du chapitre III. Les différentes constantes du modèle ont été calculées de manière à faire coïncider au mieux les courbes théoriques et l'expérience par la méthode des moindres carrées. Les valeurs des constantes du modèle relatives à la diffusion fickienne (coefficient de diffusion D et quantité d'eau absorbée à saturation par phénomène de diffusion m_F^∞) et à la relaxation (temps de relaxation k et quantité d'eau absorbée à saturation par mécanisme de relaxation m_R^∞) sont regroupées dans les Tableaux A3-1 et A3-2.

Tableau A3-1 : Valeurs des coefficients du modèle pour le système **EPO70** dans le cadre des vieillissements en atmosphère saturée et en immersion à différentes températures.

	95%HR			H ₂ O		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
D (m².s⁻¹)	7.10 ⁻¹⁵	2,81.10 ⁻¹⁴	1,03.10 ⁻¹³	7.10 ⁻¹⁵	2,81.10 ⁻¹⁴	1,03.10 ⁻¹³
k (s⁻²)	3,5.10 ⁻¹⁴	3,5.10 ⁻¹⁴	4.10 ⁻¹⁴	3,5.10 ⁻¹⁴	4.10 ⁻¹⁴	4,5.10 ⁻¹⁴
m_F[∞] (%)	4,81	3,85	2,88	6,11	3,85	3,4
m_R[∞] (%)	0,38	0,92	0,86	0,32	1	0,64

Tableau A3-2 : Valeurs des coefficients du modèle pour le système **EPODBP** dans le cadre des vieillissements en atmosphère saturée et en immersion à différentes températures.

	95%HR			H ₂ O		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
D (m².s⁻¹)	2,3.10 ⁻¹³	6,34.10 ⁻¹³	1,64.10 ⁻¹²	2,3.10 ⁻¹³	6,34.10 ⁻¹³	1,64.10 ⁻¹²
k (s⁻²)	9,4.10 ⁻¹⁴	9,4.10 ⁻¹⁴	9,4.10 ⁻¹⁴	9,4.10 ⁻¹⁴	9,4.10 ⁻¹⁴	9,4.10 ⁻¹⁴
m_F[∞] (%)	1,57	1,64	2,08	1,92	1,81	2,09
m_R[∞] (%)	0,33	0,57	0,16	0,25	0,53	0,17