



HAL
open science

Durabilité d'un système composite biosourcé (matrice époxy-fibres de lin) pour applications de renforcement structural: approches expérimentale et fiabiliste

Robert Chlela

► To cite this version:

Robert Chlela. Durabilité d'un système composite biosourcé (matrice époxy-fibres de lin) pour applications de renforcement structural: approches expérimentale et fiabiliste. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT: 2019PESC2076 . tel-02894653

HAL Id: tel-02894653

<https://theses.hal.science/tel-02894653>

Submitted on 9 Jul 2020

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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE

SIE - Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de doctorat

Structures et Matériaux

Robert CHLELA

**DURABILITE D'UN SYSTEME COMPOSITE BIO-SOURCE (MATRICE EPOXYDE-
FIBRES DE LIN) POUR APPLICATIONS DE RENFORCEMENT STRUCTURAL :**

APPROCHES EXPERIMENTALE ET FIABILISTE

Soutenue le 29/11/2019

Jury :

BIGAUD David	Professeur – Université d’Angers	Rapporteur
GALY Jocelyne	Directrice de Recherche – INSA Lyon	Rapporteur
BENMOKRANE Brahim	Professeur – Université de Sherbrooke	Examineur
CURTIL Laurence	Professeure – Université Lyon 1	Examineur
BENZARTI Karim	Directeur de Recherche – IFSTTAR	Directeur de thèse
QUIERTANT Marc	Chargé de Recherche – IFSTTAR	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans l'intervention d'un grand nombre de personnes à qui je souhaite témoigner toute ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements sont adressés à M. Karim BENZARTI, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé pour mener à bien cette thèse. Par sa disponibilité et ses conseils, il m'a guidé tout au long de la thèse.

Je tiens à remercier M. Marc QUIERTANT, mon encadrant, pour ses explications, ses conseils et ses encouragements qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Mme Jocelyne GALY, Directrice de Recherche à l'INSA Lyon et M. David BIGAUD, Professeur à l'Université d'Angers, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Mme Laurence CURTIL, Professeure à l'Université Lyon I, et M. Brahim BENMOKRANE pour l'expertise qu'ils apportent à ce travail en acceptant d'examiner cette thèse.

Je remercie également tous les collaborateurs du projet MICRO en particulier Laurence CURTIL, Jocelyne GALY, David BIGAUD, Marie MICHEL, Hassen, RIAHI, Serge ZOMBRE et Chuyen NGUYEN pour leur collaboration étroite qui a contribué à la réussite de mon travail de thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire Navier, ainsi qu'au personnel de l'IFSTTAR pour leur sympathie.

Je remercie profondément l'ensemble des doctorants et anciens de l'IFSTTAR et particulièrement ceux du site de Marne la Vallée : Farah, Ranal, Yushan, Wenqiang, Yasemin, Janine, Fariza, Julia, Oumayma, Meina, Hao, Ismail et Badr pour leur disponibilité, leur soutien et l'ambiance agréable qu'ils apportent au laboratoire. Ils ont su m'apporter une motivation quotidienne tout au long de la thèse.

Je n'oublie pas mes amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu : ils ont su partager mes moments de bonheur et m'ont apporté tout leur soutien dans les moments difficiles. Je les remercie profondément. Garen et Teemo, merci pour tous les fous rires, les discussions et les moments de complicité que nous avons partagés.

Enfin, j'adresse toute mon affection à ma famille. Je dédie ce travail à mes parents qui ont cru en moi et sans qui je n'aurais jamais pu réaliser mes rêves. Leur confiance, leur tendresse et leur amour inconditionnel m'apportent tous les jours la motivation pour persévérer. Je ne vous remercierai jamais assez. Je remercie ma sœur et mon frère qui ont toujours été à mes côtés pour leurs encouragements,

leurs conseils et leur joie de vivre. Je remercie particulièrement Rania, pour son soutien, sa patience et son amour.

A toutes les personnes qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce travail, je leur témoigne ma gratitude pour tous les efforts consentis.

Résumé

En France, le patrimoine bâti des ouvrages d'art et bâtiments est vaste et vieillissant. Des rapports récents établis par des experts et parlementaires dressent un constat alarmant de la situation et pointent la nécessité d'augmenter significativement les moyens alloués à la maintenance/réhabilitation de ce patrimoine. Les maîtres d'ouvrages et gestionnaires ont quant à eux, la responsabilité d'assurer la pérennité des ouvrages et de les sécuriser pendant leur durée de service. Ils doivent donc être en mesure d'évaluer l'état de santé du patrimoine existant et disposer de solutions pour réhabiliter/requalifier les structures déficientes.

Dans ce contexte, le renforcement structural par collage externe de matériaux composites s'est imposé depuis une vingtaine d'années comme une solution de choix pour la remise à niveau des ouvrages et l'extension de leur durée de vie. Ce développement est dû aux remarquables performances mécaniques des composites, alliées à leur résistance à la corrosion, à leur légèreté et à leur facilité d'installation sur chantier. Néanmoins, des incertitudes subsistent sur le comportement à long terme en conditions de service de ces matériaux et de leur liaison adhésive avec le béton. Par ailleurs, ces systèmes composites sont généralement constitués de fibres de carbone dont la production est très énergivore, et de matrices polymères thermodurcissables d'origine pétro-sourcée pouvant contenir des composés CMR (cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques). Ils pourraient donc être concernés par de futurs durcissements des réglementations européennes en matière environnementale et d'hygiène/sécurité.

Le projet MICRO, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à apporter des éléments de réponse à ces questionnements, à travers d'une part, le développement d'un système de renforcement composite inédit à empreinte environnementale réduite, et d'autre part, la construction d'une démarche fiabiliste originale permettant d'estimer la durée de vie des systèmes de renforcement et leur probabilité de défaillance à tout instant. Dans le cadre de la présente thèse, cette démarche fiabiliste est appliquée et validée sur le système innovant bio-sourcé (matrice époxyde partiellement bio-sourcée renforcée par des fibres végétales de lin), mais elle peut être considérée comme une méthodologie générique applicable à d'autres systèmes.

Dans le présent manuscrit, les principales phases de développement du système bio-sourcé sont tout d'abord rappelées. Ces développements ont été réalisés en amont de cette thèse par différents partenaires du projet Micro (Laboratoire IMP de l'INSA de Lyon, ARMINE et le Laboratoire LTDS de L'Ecole Centrale de Lyon). On y rappelle notamment que la matrice époxyde bio-sourcée a été formulée sur la base d'un cahier des charges établi à partir des caractéristiques de la matrice associée au procédé de renforcement Foreva® TFC (Freyssinet), ainsi que les critères ayant guidé le choix du tissu de renforcement unidirectionnel en fibres de lin.

Une seconde partie du manuscrit présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la campagne de durabilité sur le système de renforcement bio-sourcé. Cette campagne s'appuie sur un plan d'expériences optimisé par la matrice de Hoke, dans lequel les facteurs d'influence considérés sont la température (T) et l'humidité relative (HR) ainsi que le couplage de ces paramètres. Des plaques de composite stratifié ainsi que des dalles de béton renforcées par ce composite ont ainsi été soumises à des vieillissements accélérés en conditions hygrothermiques (six combinaisons température/humidité, avec $T = 20^{\circ}\text{C}$, 40°C ou 60°C , et $\text{HR} = 50\%$, 75% ou immersion dans l'eau) ainsi qu'à un vieillissement naturel sur site extérieur à Lyon, pendant une durée totale de 24 mois.

Dans une première étape, les résultats de différentes caractérisations physico-chimiques (mesures gravimétriques, analyses par micro-tomographie X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF, DSC et DMA) réalisées sur le composite bio-sourcé à différentes échéances de vieillissement, mettent en évidence l'importance respective et les effets parfois antagonistes des mécanismes d'évolution microstructurale de la matrice (post-réticulation, plastification) et des phénomènes de dégradation (oxydation de la matrice, microfissuration aux interfaces fibres/matrice, dégradation des fibres de lin) dans les différentes conditions de vieillissement.

Dans une seconde étape, les évolutions des principaux indicateurs des performances mécaniques du composite (capacité et raideur du composite en traction longitudinale, résistance au cisaillement interlaminaire du composite) et de l'interface béton-composite (résistance à l'arrachement par essai de traction directe) dans les différents milieux de vieillissement sont présentées et interprétées à la lumière des caractérisations physico-chimiques précédentes. Il ressort notamment que les vieillissements accélérés sous immersion génèrent les plus grandes pertes de performances, induites par la conjonction de phénomènes de plastification du polymère et de microfissuration aux interfaces. Ce type de vieillissement apparaît alors excessivement sévère et peu représentatif du vieillissement naturel.

Dans une troisième étape, des éléments de comparaison sont apportés entre le système composite bio-sourcé et un système traditionnel à fibres de carbone (procédé SikaWrap® de l'entreprise Sika). Le système à fibres de lin présente des performances mécaniques initiales en traction nettement inférieures, mais une adhérence comparable sur support béton, ce qui permet d'envisager le renforcement d'éléments structuraux modérément sollicités, notamment dans le bâtiment. D'autre part, certains indicateurs du système bio-sourcé (comme la résistance de l'interface béton/composite) semblent moins affectés par les conditions de vieillissement que ceux du système classique, notamment en condition de vieillissement naturel, laissant présager d'une durabilité satisfaisante en conditions de service.

La dernière partie du manuscrit est consacrée à la mise en œuvre de la démarche fiabiliste à partir de la base de données expérimentale collectée précédemment pour le système bio-sourcé. Une analyse statistique par la méthode ANOVA (analyse de la variance) est d'abord réalisée sur l'ensemble des

données expérimentales relatives aux indicateurs de performance du composite et de l'interface béton/composite, à l'état initial de référence et après exposition aux différentes conditions de vieillissement. Cette analyse de sensibilité montre que les différents indicateurs sont affectés de manière complexe par la température et l'humidité relative, et que les effets quadratiques et le couplage de ces facteurs ne sont pas négligeables et doivent être pris en compte lors du développement d'un modèle d'endommagement induit par le vieillissement. Une seconde partie de l'analyse a ensuite consisté à identifier les lois de distributions statistiques les plus adaptées pour décrire les valeurs expérimentales des différents indicateurs de performance à l'état de référence (avant vieillissement). Selon les indicateurs, des lois de distribution normale ou log-normale ont ainsi été retenues, et on considèrera par la suite que le type de loi de distribution ne change pas au cours du vieillissement pour un indicateur donné.

Deux modèles de dégradation ont ensuite été élaborés en vue de décrire l'évolution des indicateurs de performance dans le temps pour toute condition de vieillissement hygrothermique : un modèle analytique incluant de manière explicite les effets quadratiques et le couplage entre la température et l'humidité relative, et un modèle physique basé sur la loi d'Eyring. Chacun des modèles comporte une loi de dégradation de type logarithmique et une loi d'accélération permettant de relier différentes conditions de vieillissement. Une comparaison entre les simulations issues des deux modèles et les évolutions expérimentales des indicateurs de performance dans les différentes conditions de vieillissement accéléré montre globalement un bon accord, avec un coefficient de détermination R^2 plus élevé dans le cas du modèle physique. Néanmoins la mise en œuvre du modèle physique apparaît nettement plus complexe que celle du modèle analytique, car elle nécessite un traitement préalable des données expérimentales pour être en mesure d'identifier les coefficients du modèle.

L'étape suivante a ensuite consisté à utiliser ces modèles pour estimer des durées de vie du système de renforcement bio-sourcé dans les conditions de vieillissement accéléré. Des critères de fin de vie du système ont d'abord été définis, en déterminant des valeurs minimales admissibles pour les différents indicateurs de performance à partir des recommandations de dimensionnement proposées notamment par les guides ACI 440-2R.17 et AFGC. Les modèles ont alors permis de déterminer la durée nécessaire pour que chaque indicateur atteigne cette valeur minimale, fournissant ainsi une durée de vie du système selon ce critère. Il ressort que les conditions de vieillissement par immersion à haute température conduisent évidemment aux durées de vie les plus réduites, et que les indicateurs les plus critiques semblent être la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite et la raideur en traction.

En vue d'évaluer la durée de vie en condition de service, une procédure spécifique a ensuite été proposée pour appliquer le modèle analytique dans le cas du vieillissement naturel, en intégrant les variations effectives de température et d'humidité relative enregistrées sur le terrain pendant les 24 mois d'exposition (données météorologiques Météo-France). Des durées de vie supérieures à 70 ans ont alors

été obtenues sur la base des critères de fin de vie établis à partir des règles de dimensionnement ACI et AFGC. Selon le modèle, il ressort également que la durée de vie est très impactée par les conditions climatiques en début de vieillissement et moins par les conditions à long terme ; la durée de vie du renfort collé serait ainsi sensiblement réduite s'il était mis en place en hiver.

Le modèle est également utilisé pour proposer des coefficients de réduction environnementaux spécifiques au système de renforcement à base de fibres de lin.

Enfin, dans une dernière étape, une probabilisation du modèle analytique est réalisée de manière à déterminer la probabilité de défaillance du système de renforcement bio-sourcé à tout instant de sa durée de vie.

Mots clés : système de renforcement par composites collés ; fibres de lin ; matrice époxyde bio-sourcée ; système traditionnel carbone/époxyde ; vieillissement hygrothermique ; vieillissement accéléré ; exposition naturelle ; plan d'expériences ; indicateurs de performance ; démarche fiabiliste ; durée de vie ; probabilité de défaillance ; modèle de dégradation ; lois d'accélération ; méthode ANOVA.

Abstract

In France, the built heritage of civil engineering structures is vast and ageing. Recent reports conducted by experts and parliamentarians highlight this alarming situation and point out the need to significantly increase the resources allocated to the maintenance and rehabilitation of this heritage. Infrastructure owners and managers are responsible for ensuring the durability of the structures and securing them during their service life. Therefore, they must be able to assess the state of health of the existing heritage and propose solutions to rehabilitate/requalify deficient structures.

In this context, structural reinforcement by externally bonded composite materials has become an attractive solution for the rehabilitation of structures and the extension of their lifespan. This development is due to the remarkable mechanical performance of composites, combined with their corrosion resistance, light weight and ease of installation on site. Nevertheless, uncertainties remain about the long-term behaviour under service conditions of these materials and their adhesive bond to concrete. In addition, these composite systems are generally made of carbon fibers whose production is highly energy consuming, and oil based thermosetting polymeric matrices that may contain CMR compounds (carcinogens, mutagens, reprotoxics). Therefore, these systems could be affected by future tightening of European environmental and health and safety regulations.

The MICRO project, funded by the National Research Agency (ANR), of which this thesis is part, aims to address these issues, through the development of a new composite reinforcement system with reduced environmental footprint, on one hand, and the construction of an original reliability approach to estimate the lifetime of reinforcement systems and their failure probability at any time, on the other hand. In the context of this thesis, this reliability approach is applied and validated on the innovative bio-sourced system (partially bio-based epoxy matrix reinforced with vegetal flax fibers), but it can be considered as a general methodology applicable to other systems.

In this manuscript, the main phases of development of the bio-based system are first recalled. These developments were carried out prior to this thesis by various partners of the Micro project (IMP Laboratory of INSA Lyon, ARMINE and LTDS Laboratory of Ecole Centrale de Lyon). In particular, it is recalled that the formulation of the bio-sourced epoxy matrix was based upon the specifications and characteristics of the Foreva® TFC matrix, and the criteria that guided the choice of the unidirectional flax fiber reinforcement fabric are also presented.

The second part of the manuscript presents all the experimental results obtained within the framework of the durability study on the bio-based strengthening system. This test campaign relies on a Design of Experiment (DOE) optimized by Hoke's matrix, in which the influencing factors are temperature (T) and relative humidity (RH) and the coupling of these parameters. Laminated composite plates and

concrete slabs reinforced with these composites were subjected to accelerated ageing under hygrothermal conditions (six temperature/humidity combinations, with $T = 20^{\circ}\text{C}$, 40°C or 60°C , and $\text{HR} = 50\%$, 75% or immersion in water) as well as natural ageing on an outdoor exposure site in Lyon, for a total duration of 24 months.

In a first step, the results of various physico-chemical characterizations (gravimetric measurements, analyses by X-ray micro-tomography, FTIR spectrometry, DSC and DMA) that were periodically conducted on the bio-based composites, highlighted the relative contributions of mechanisms involved in microstructural evolutions of the matrix (post-crosslinking, plasticization) and degradation phenomena (oxidation of the matrix, microcracking at the fiber/matrix interfaces, degradation of the flax fibers) under the different ageing conditions.

In a second step, the changes in the main performance indicators related to the composite (tensile capacity and stiffness in the longitudinal direction, interlaminar shear strength) and to the concrete-composite interface (pull-off strength) in the various ageing environments, are presented and interpreted in the light of the previous physico-chemical characterizations. In particular, it appears that accelerated ageing under immersion generates the greatest performance losses, induced by the combination of polymer plasticization and microcracking at the interfaces. This type of ageing then appears excessively severe and not very representative of natural ageing.

In a third step, a comparison is made between the bio-based composite system and a traditional carbon fiber system (SikaWrap® system from Sika company). The flax fiber system shows much lower initial mechanical tensile strength but comparable adhesion to concrete substrates, which makes it suitable for reinforcing structural elements subjected to moderate loads, particularly for building applications. On the other hand, some indicators of the bio-based system (such as the pull-off strength) seem less affected by ageing conditions than those of the conventional system, particularly under natural ageing conditions, suggesting satisfactory durability under actual service conditions.

The last part of the manuscript is devoted to the implementation of the reliability approach, relying on the experimental database previously collected for the bio-based system. A statistical analysis by the ANOVA method (analysis of variance) is first carried out on all experimental data relating to the performance indicators of the composite and the concrete/composite interface, at the initial reference state and after exposure to the various ageing conditions. This sensitivity analysis shows that the performance indicators are affected in a complex way by temperature and relative humidity, and that the quadratic and coupling effects of these factors are not negligible and must be taken into account when developing a time dependent degradation model. A second part of the analysis then consisted in identifying the most appropriate statistical distribution laws to fit the experimental values of the various

performance indicators in the reference state (before ageing). These distribution laws were then considered to be unaffected by the ageing process.

Two degradation models were then developed to describe the evolutions of performance indicators over time for any hygrothermal ageing condition: an analytical model with explicit terms related to quadratic effects and coupling between temperature and relative humidity, and a physical model based on Eyring's law. Each model consists of a logarithmic degradation law, and an acceleration law to link different aging conditions. A comparison between the simulations from the two models and the experimental evolutions of the performance indicators under the different accelerated ageing conditions showed a good overall agreement, with a higher determination coefficient (R^2) in the case of the physical model. Nevertheless, the implementation of the physical model appears to be much more complex than that of the analytical model, as it requires prior processing of the experimental data.

The next step was to use these models to estimate the lifetime of the bio-based strengthening system under accelerated ageing conditions. End-of-life criteria were first defined, by determining minimum permissible values for the various performance indicators based on specifications proposed by different design guidelines, in particular by ACI 440-2R.17 and AFGC reports. The time required for each indicator to reach this minimum value was then predicted by the models, thus providing lifetime according to this criterion. It appears that ageing conditions by immersion at high temperature obviously lead to the shortest lifetimes, and that the most critical indicators seem to be the bond strength of the concrete/composite interface and the tensile stiffness.

In order to evaluate the lifetime under actual service conditions, a specific procedure was then proposed to apply the analytical model in the case of natural ageing, integrating the actual temperature and relative humidity variations recorded during the 24 months of outdoor exposure (using meteorological data provided by Météo-France). Lifetimes over 70 years were then obtained on the basis of the end-of-life criteria established from ACI and AFGC design guidelines. According to the model, it also appears that the life span is strongly impacted by climatic conditions at the beginning of ageing and less by long-term conditions; the life span of the bonded reinforcement would thus be significantly reduced in case of installation during winter period.

Predicted evolutions of performance indicators under natural ageing condition are also used to propose specific environmental reduction coefficients for the flax fiber strengthening system.

In a final step, a probabilization of the analytical model is carried out in order to determine the probability of failure of the bio-based reinforcement system at any time during its lifetime.

Keywords: Externally bonded FRP system ; flax fibers ; bio-based epoxy matrix ; traditional carbon/epoxy system ; hygrothermal ageing ; accelerated ageing ; natural exposure ; Design of experiments (DOE) ; performance indicators ; reliability approach ; lifetime prediction ; failure probability ; degradation model; acceleration laws ; ANOVA method.

Sommaire

Introduction	1
I. Etude bibliographique.....	4
I.1 Contexte de l'utilisation des matériaux composites en génie civil.....	5
I.1.1 Réparation et renforcement des ouvrages existants.....	6
I.1.2 Renforcement d'ouvrages neufs	11
I.2 Composition des matériaux composites	12
I.2.1 Fibres de renfort	13
I.2.2 Matrice polymère.....	18
I.3 Composites renforcés par fibres de lin	20
I.3.1 Processus de fabrication	21
I.3.2 Propriétés mécaniques des fibres de lin et des composites à fibres de lin.....	22
I.4 Durabilité.....	27
I.4.1 Durabilité des composites de renforcement structurel.....	27
I.4.2 Durabilité des composites renforcés par fibres de carbone	33
I.4.3 Durabilité des composites renforcés par fibres de lin.....	36
I.5 Fiabilité des matériaux composites en génie civil	44
I.5.1 Fiabilité par les essais accélérés	44
I.5.2 Loi d'accélération.....	46
I.5.3 Fiabilité des matériaux composites	48
I.6 Conclusion du Chapitre I.....	51
II. Matériaux et techniques expérimentales.....	52
II.1 Systèmes de renforcement.....	53
II.1.1 Procédé Foreva TFC®	53
II.1.2 Système de renforcement innovant bio-sourcé.....	55
II.1.3 Procédé de renforcement SikaWrap®	62

II.2	Fabrication des matériaux de l'étude.....	63
II.2.1	Préparation des plaques composites stratifiées.....	63
II.2.2	Préparation des dalles de béton renforcées par composite collé.....	65
II.3	Plan d'expériences et conditions de vieillissement	66
II.3.1	Conditions de vieillissement.....	66
II.3.2	Dimensionnement du plan d'expériences.....	72
II.4	Méthodes de caractérisation	72
II.4.1	Techniques de caractérisation physico-chimique	73
II.4.2	Essais mécaniques	79
II.5	Tableau récapitulatif du programme d'essais.....	88
III.	Analyse des résultats expérimentaux de l'étude de durabilité.....	89
III.1	Caractérisation physico-chimique du système de renforcement bio-sourcé après exposition aux différentes conditions de vieillissement	90
III.1.1	Etude gravimétrique	90
III.1.2	Observation de la microstructure par microscopies optique et électronique à balayage (MEB)	98
III.1.3	Analyse de la porosité et de la fissuration par micro-tomographie X	105
III.1.4	Analyses par spectroscopie infrarouge	112
III.1.5	Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	125
III.1.6	Caractérisation par analyse mécanique dynamique (DMA).....	129
III.1.7	Bilan des différentes caractérisations physico-chimiques	135
III.2	Caractérisation mécanique du système de renforcement composite bio-sourcé et suivi des indicateurs de performance au cours des vieillissements.....	137
III.2.1	Evolution des performances en traction	137
III.2.2	Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire.....	149
III.2.3	Evolution de la résistance mécanique de l'interface béton/composite	152
III.2.4	Bilan de l'évolution des indicateurs de performance	154

III.3	Eléments de comparaison entre le système de renforcement bio-sourcé et un système traditionnel à fibres de carbone.....	155
III.3.1	Evolution des propriétés physico-chimiques du composite stratifié à base de tissus de carbone	155
III.3.2	Evolution des indicateurs de performance mécanique du composite stratifié à base de tissus de carbone.....	158
III.3.3	Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire.....	164
III.3.4	Evolution de la résistance mécanique de l'interface béton/composite	165
III.3.5	Bilan sur les performances comparées des deux systèmes de renforcement	167
III.4	Conclusion du Chapitre III	168
IV.	Mise en œuvre d'une démarche fiabiliste.....	170
IV.1	Description de la démarche proposée.....	171
IV.2	Traitement statistique des données expérimentales.....	172
IV.2.1	Lois de distribution des indicateurs de performance	172
IV.2.2	Analyse ANOVA.....	176
IV.3	Développement de modèles de dégradation	178
IV.3.1	Choix d'une loi d'évolution des indicateurs de performance	178
IV.3.2	Modèle analytique de dégradation.....	179
IV.3.3	Modèle physique de dégradation.....	186
IV.3.4	Avantages et désavantages des deux modèles	198
IV.4	Estimation de la durée de vie.....	198
IV.4.1	Définition de performances seuils du renfort composite.....	199
IV.4.2	Durées de vie en conditions de vieillissement accéléré.....	206
IV.4.3	Durée de vie en conditions de service	209
IV.5	Analyse fiabiliste	217
IV.5.1	Probabilisation du modèle	217
IV.5.2	Probabilité de défaillance	219
IV.6	Conclusion du Chapitre IV	221

Conclusion generale et perspectives.....	223
Références	229
Annexe 1	242
Annexe 2	245
Annexe 3	246
Annexe 4	247
Annexe 5	251

INTRODUCTION

Face à la dégradation continue de l'état du patrimoine bâti des ouvrages, leur entretien et leur mise aux normes apparaît comme une nécessité pour éviter des conséquences désastreuses tel que l'effondrement du pont Morandi à Gênes en 2018. Malheureusement, ce n'était pas un événement isolé en Italie puisqu'il s'agissait du onzième effondrement d'un pont depuis 2013.

De telles tragédies ont déclenché des enquêtes et des débats sur l'état du patrimoine des ouvrages en France. Ainsi, en mars 2017, le Sénat français a publié un rapport d'information de la commission de l'aménagement du territoire et du développement durable intitulé « les infrastructures routières et autoroutières : un réseau en danger ». Depuis, le rapport d'information portant sur la « sécurité des ponts : éviter un drame » ayant comme objectif de mettre en lumière l'état critique de l'infrastructure en France a été publié en juin 2019 (Commission de l'aménagement du territoire et du développement durable 2017, 2019). Ces rapports ont révélé qu'en France, au moins 25000 ponts sont en mauvais état structurel et posent des problèmes de sécurité et de disponibilité pour les usagers. En outre, 2800 ponts gérés par l'État, construits dans l'après-guerre, arriveront en « fin de vie » dans les années à venir.

Par ailleurs, une enquête menée à Marseille, l'une des plus vastes agglomérations de France, a montré que l'état du parc immobilier privé présenterait un risque pour la santé ou la sécurité de quelques 100 000 habitants. Il concernerait plus de 40 000 logements, soit 13% du parc de résidences principales, situés pour 70% d'entre eux dans des copropriétés (Commission de l'aménagement du territoire et du développement durable 2015). Face à ces chiffres alarmants, les experts soulignent la nécessité d'augmenter les ressources allouées à l'entretien et à la réhabilitation de ce patrimoine.

Dans ce contexte, le renforcement structural par collage externe de matériaux composites s'impose comme une méthode de choix pour réparer et réhabiliter les structures anciennes et prolonger leur durée de vie. Le large développement de cette méthode est fondé sur les remarquables performances mécaniques des composites, alliées à leur résistance à la corrosion, à leur légèreté et à leur facilité et rapidité d'installation sur chantier. Cependant, des incertitudes subsistent sur la durabilité et le comportement à long terme de ces matériaux. En outre, ces systèmes composites sont généralement constitués de fibres synthétiques (carbone, verre et aramide) associées à des matrices polymères thermodurcissables d'origine pétro-sourcée. L'utilisation généralisée de ces matériaux au XXI^e siècle devient de plus réglementée en raison des enjeux sociétaux liés au changement climatique et des risques pour la santé.

Le projet MICRO « Matériaux Innovants Composites pour la Réparation d'Ouvrages : Approche fiabiliste du dimensionnement pour leur requalification et la prédiction de leur durabilité », financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à lever les derniers

verrous qui limitent encore le développement à large échelle de cette méthode de réparation et réhabilitation. Ce projet bénéficie des compétences pluridisciplinaires de 7 laboratoires (IFSTTAR, LMC², LARIS, IMP, LTDS, ARMINE/C2MA et L2MGC) et 3 groupes industriels (Sika, Freyssinet et Depestele) qui ont tous contribué au travail accompli et ont aidé à surmonter tous les défis et les problèmes rencontrés grâce à leurs expertises.

Les objectifs principaux du projet MICRO étaient les suivants :

- le développement d'un système de renforcement composite bio-sourcé à empreinte environnementale réduite,
- une meilleure appréhension de la durabilité des renforts composites collés à travers une analyse multi-échelle des mécanismes de vieillissement,
- le développement et la probabilisation de modèles de dégradation des systèmes de renforcement composites traditionnels et bio-sourcés et l'établissement de lois statistiques de durée de vie des ouvrages réparés par matériaux composites collés,
- la proposition d'une méthode de dimensionnement des ouvrages réparés par matériaux composites basée sur la fiabilité.

Le présent manuscrit qui porte sur les trois premiers objectifs du projet, se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique exhaustive retraçant le contexte du renforcement des structures par composites collés. Une première partie présentera les différents types de composites de renforcement disponibles sur le marché, ainsi que leurs matériaux constitutifs. Les composites bio-sourcés (à base de fibres de lin en particulier) et leurs procédés de fabrication seront abordés dans une seconde partie. Par la suite, un état de l'art sera réalisé sur les propriétés physiques et mécaniques de composites traditionnels et bio-sourcés, et sur leur durabilité dans un environnement spécifique au génie civil. La dernière partie fournira un aperçu des principales approches fiabilistes utilisées en génie civil et des différents modèles de dégradation développés dans la littérature pour prédire la durée de vie des composites de renforcement.

Le deuxième chapitre rappellera d'abord les étapes de développement du système de renforcement composite à empreinte environnementale réduite (matrice époxyde bio-sourcée renforcée par tissu UD de fibres de lin). Le procédé de fabrication des stratifiés composites utilisé dans cette étude, ainsi que les différentes conditions de vieillissements naturel et accéléré seront ensuite détaillés. Les méthodes de caractérisations physico-chimique et mécanique des systèmes de renforcement composites seront décrites dans une dernière partie.

Le troisième chapitre présentera l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la campagne de durabilité. Les évolutions microstructurales et mécanismes de dégradation du composite

bio-sourcé seront d'abord analysés, puis les effets des vieillissements hygrothermiques ou naturel sur différents indicateurs de performances mécaniques du stratifié (propriétés en traction longitudinale et résistance au cisaillement interlaminaire) et de l'interface béton/composite (adhérence en traction directe) seront ensuite mis en lumière. Enfin, des éléments de comparaisons seront fournis entre les évolutions des indicateurs de performances du système bio-sourcé et celles obtenues pour un système de renforcement traditionnel (matrice époxy pétro-sourcée renforcée par tissu UD de fibres de carbone).

Le dernier chapitre sera consacré à la mise en œuvre d'une approche fiabiliste s'appuyant sur les résultats de l'étude expérimentale. Une analyse statistique des données expérimentales sera d'abord réalisée par la méthode ANOVA (analyse de la variance) afin d'évaluer la sensibilité des indicateurs de durabilité vis-à-vis des facteurs environnementaux considérés (température, humidité, ainsi que leurs effets quadratiques et leur couplage). Deux modèles de dégradation, l'un mathématique (ou quadratique) et l'autre physique, seront ensuite développés en vue de prédire les évolutions des indicateurs de performances du composite bio-sourcé sur le long terme pour toute condition de vieillissement hygrothermique (valeurs fixes de température et d'humidité). Le modèle quadratique sera ensuite étendu à la description des effets du vieillissement naturel (cycles effectifs de température et d'humidité) sur les performances du système bio-sourcé. Ces simulations seront alors utilisées pour prédire des durées de vie du stratifié et de l'interface béton/composite, puis déterminer des coefficients de réduction environnementaux spécifiques aux système de renforcement à base de fibres de lin, et utilisables dans les principaux codes de dimensionnement (ACI, AFGC...). Dans la partie finale, la probabilité de défaillance des composites de lin sera estimée à travers une probabilisation du modèle de dégradation quadratique.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre propose un état de l'art sur la technique de renforcement / réparation de structures de génie civil au moyen de matériaux composites. La première partie rassemble des généralités sur les composites de renforcement et les principaux cas d'applications de ces matériaux sur ouvrages. La seconde partie décrira les constituants des matériaux composites et leurs principales caractéristiques mécaniques et physiques, en portant une attention particulière aux composites à fibres végétales, notamment en lin. La partie suivante est consacrée à l'étude de la durabilité des composites de renforcement (à fibres artificielles ou végétales) et aux phénomènes physico-chimiques à l'origine des pertes de performances de ces matériaux en conditions de vieillissement. Enfin, la dernière partie présente les différentes études de fiabilité utilisées en génie civil et les modèles de dégradation développés dans la littérature afin de prédire les performances à long terme et la durée de vie des composites de renforcement structurel.

I.1 Contexte de l'utilisation des matériaux composites en génie civil

Les composites de renforcement font partie de la famille des Polymères Renforcés de Fibres (PRF), et restent encore considérés comme des matériaux « nouveaux » qui peinent trouver une place majeure dans le secteur de la construction. Cependant, en raison de leurs hautes performances mécaniques et de leur résistance à la corrosion, leur utilisation augmente dans de nombreux secteurs industriels (TenCate 2017). Dans le secteur de la construction, le volume du marché a augmenté de 40% entre 2011 et 2017, de telle sorte que ce secteur occupe 17% du marché global des matériaux composites (Figure I-1).

Suite aux premiers cas d'application qui ont démontré leur intérêt en génie civil dans les années 1970 (McGarry 1970; Triantafillou & Fardis 1970), les matériaux composites sont réellement apparus dans ce secteur au début des années 90 en se positionnant comme une solution au problème de corrosion des armatures métalliques dans les structures en béton armé ou précontraint (Clarke 1993). Depuis, le développement continu de ces matériaux se fonde sur leurs nombreux avantages :

- Haute résistance et rigidité en traction par rapport à l'acier ou au bois ;
- Haute résistance à la fatigue ;
- Haute capacité d'absorption d'énergie ;
- Haute résistance à la corrosion ;
- Coûts d'installation, d'exploitation et de maintenance réduits ;
- Faible conductivité thermique et/ou électrique, selon les types de fibres et de matrices utilisés ;
- Faible toxicité ;
- Faible interférences magnétiques, acoustiques et infrarouges (IR) ;
- Souplesse de conception, y compris facilité de construction modulaire ;
- Faible résistance au forage (pour des applications spécifiques) ;
- Durée d'installation réduite.

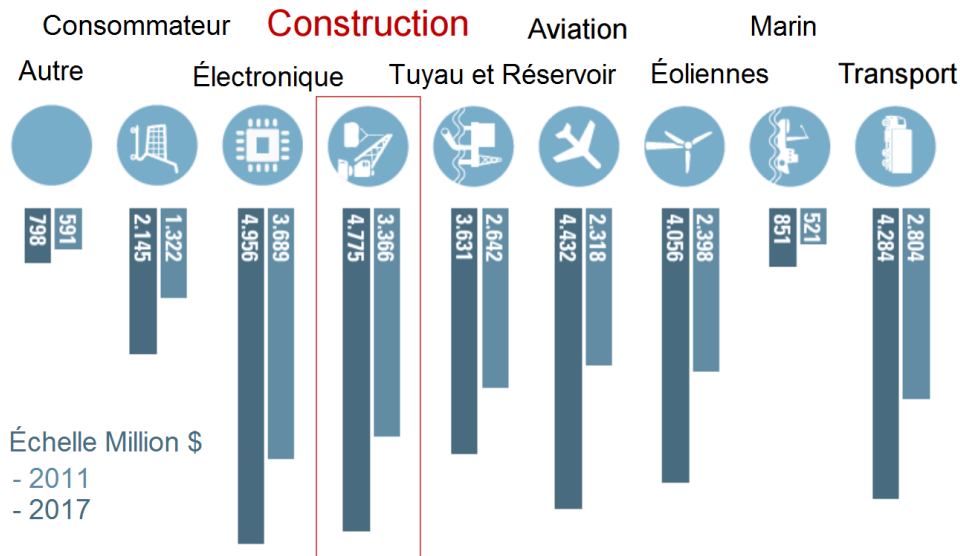


Figure I-1 : Utilisation des matériaux composites dans différents secteurs industriels (TenCate 2017).

1.1.1 Réparation et renforcement des ouvrages existants

Grace à leurs hautes performances mécaniques, leur facilité de mise en œuvre et leur modularité, les matériaux composites constituent une solution de choix pour la réparation et le renforcement des structures du génie civil. De manière générale, des travaux de renforcement sur un ouvrage peuvent être rendus nécessaires pour plusieurs raisons:

- Un état de dégradation avancé de la structure lié à des causes naturelles (corrosion généralisée des armatures ; pathologies du béton...) ou accidentelles (collision de véhicule) ;
- Une insuffisance structurelle liée à un accroissement du trafic ou à une modification de l'ouvrage (extension du nombre de voie sur un pont par exemple) ;
- Une évolution de la réglementation, nécessitant une remise à niveau de la structure ;
- Le renforcement préventif face à des risques sismiques ou industriels.

On estime que le budget de réparation et d'entretien du parc mondial des infrastructures de transport dépasse les 100 milliards d'euros (Fib Bulletin 40 2007). Aujourd'hui, il existe différents procédés de renforcement des structures par matériaux composites qui sont présentées dans les paragraphes suivants.

1.1.1.1 Renforcement externe par collage de plats composites ou par stratification au contact

Dans cette technique de réparation/renforcement, le composite est collé sur la surface extérieure de la structure (en béton, métal, ou bois) après nettoyage et, dans quelques cas traitement de la surface qui reçoit le renfort. Les plats composites sont des plaques élancées en PRF déjà rigides car préfabriqués en usine, généralement par pultrusion. Ils sont transportés sur le site pour être mis en place par collage à l'aide d'une résine pâteuse polymérisant à température ambiante. Ces composites de renforcement se

présentent généralement sous forme de plaques (Figure I-2), en forme de L, en forme de I, ou en forme d'équerre (Figure I-2-b).

Contrairement au collage de plats composites, la stratification au contact nécessite une fabrication du composite directement sur l'élément à renforcer. Cette technique consiste à imprégner des tissus de fibres de renfort sur la structure à l'aide d'une résine durcissant à température ambiante. Les tissus utilisés sont souples permettant ainsi au composite final de prendre des formes complexes (Figure I-3).



Figure I-2: Collage de plats composites : (a) Renforcement en flexion et (b) Renforcement en flexion et cisaillement [Sika Carbodur®].

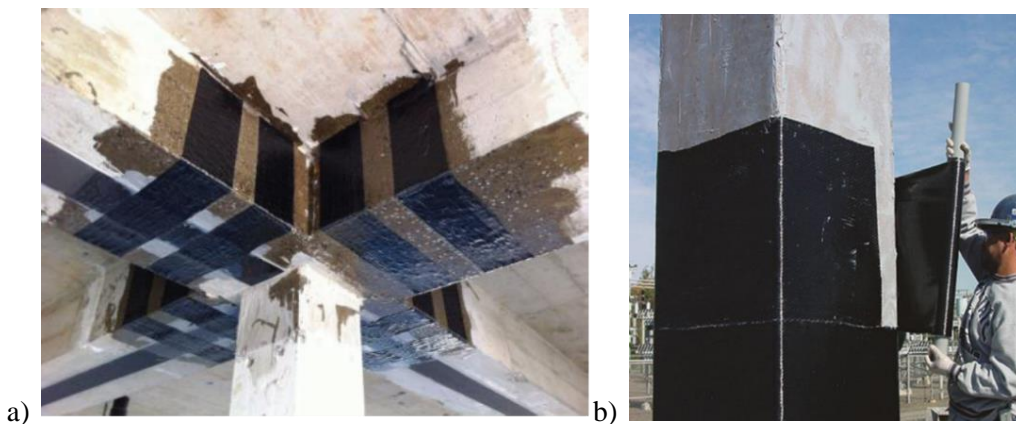


Figure I-3: Stratification au contact : (a) Renforcement en flexion et cisaillement et (b) Renforcement par confinement [SikaWrap®].

En plus de ces techniques de base, il existe d'autres techniques d'application et de fabrication des composites de renforcement.

- La technique d'enroulement automatique de fibres qui implique l'enroulement continu de fibres imprégnées de résine autour des colonnes ou d'autres structures élancées comme des cheminées à l'aide d'un robot. L'avantage principal de cette technique, outre le bon contrôle de la qualité, est la rapidité d'installation.

- L'application du plat composite préalablement précontraint par un vérin sur la surface de béton. Le composite est alors fixé par des ancrages à ses extrémités. Cette technique augmente l'efficacité du renforcement mais est difficile à mettre en œuvre.
- L'imprégnation sous vide des tissus de fibres lors de la stratification au contact permet d'obtenir des composites de meilleure qualité. En effet, cette technique améliore l'imprégnation des fibres et minimise les défauts liés aux bulles d'air et à l'excédent de résine.
- Le durcissement à haute température de la résine, au lieu d'un durcissement à température ambiante, permet d'améliorer les propriétés de la résine et de réduire le temps de durcissement. Différents systèmes de chauffage peuvent être utilisés, tels que des appareils de chauffage électriques, infrarouges ou des couvertures chauffantes.

Le schéma de renforcement des structures dépend des sollicitations que ce renforcement doit reprendre. Il existe ainsi trois types majeurs de renforcement externe :

Renforcement par confinement : Le confinement est appliqué aux éléments structuraux soumis à la compression, dans le but d'améliorer leur capacité portante et/ou d'augmenter leur ductilité (notamment dans les cas de renforcement parasismique où l'on va chercher à dissiper un maximum d'énergie). L'application circonférentielle de renforts en matériaux composites retarde en outre le glissement et le flambage des aciers longitudinaux (Nanni & Bradford 1995; Quiertant & Clement 2011; Saadatmanesh *et al.* 1996; Seible *et al.* 1995) (Figure I-3-b).

Renforcement en flexion : Certains éléments structuraux, comme les poutres ou les dalles, peuvent être renforcés à la flexion à l'aide de composites de renfort collés sur la face soumise aux contraintes de traction les plus importantes. Les fibres du composite sont alors orientées majoritairement selon l'axe longitudinal de l'élément (Fib Bulletin 14 2001) (Figure I-2-b, Figure I-3-a).

Renforcement au cisaillement : Le renforcement vis-à-vis de l'effort tranchant d'un élément structural en béton armé peut être réalisé en collant le PRF sur ses faces latérales. Pour le cas le plus courant (par exemple des poutres sous charges gravitaires ou colonnes sous forces sismiques), les trajectoires de contraintes principales maximales dans les zones de cisaillement forment un angle de 45 degrés. Cependant, il est plus pratique de mettre en place le PRF externe de telle sorte que la direction des fibres soit perpendiculaire à l'axe de l'élément (Fib Bulletin 14 2001). Dans la majorité des cas, les composites sont fixés autour de la poutre, en U (Figure I-2-b et *Figure I-3-a*) ou seulement sur les faces latérales.

De nombreux codes et guides d'utilisation des PRF précisent les bonnes pratiques de calcul et de mise en œuvre des composites pour le renforcement des ouvrages. Le Tableau I-1 référence les plus communément cités.

Tableau I-1 : Guides de recommandations

Nom de Guide	
France	AFGC (2011) (Association Française de Génie Civil 2011) : Réparation et renforcement des structures en béton au moyen des matériaux composites, Bulletin Scientifique et Technique de l'AFGC
Groupement Européen	Fib Bulletin 14 (2001) (Fib Bulletin 14 2001) : Fédération Internationale du Béton (FIB)- (2001). Externally bonded FRP reinforcement for RC structures. Bulletin 14 et Bulletin 40, Lausanne, Suisse.
Italie	CNR-DT (2013) (CNR-DT 200 R1/2013 2013) : Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Existing Structures – Materials, RC and PC structures, masonry structures, CNR-DT 200 R1/2013, Italian National Research Council, Rome.
Etats-Unis	ACI Committee 440.2R-17 (2017): Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures, American Concrete Institute, Michigan.
Japon	JSCE (2018) : Recommendation for Upgrading of Concrete Structures with use of Continuous Fiber Sheets, Concrete Engineering Series 41, Japan Society of Civil Engineers, Tokyo.
Canada	ISIS Design Manual No. 4 (2007) (ISIS Canada 2001): Strengthening Reinforced Concrete Structures with Externally—Bonded Fibre Reinforced Polymers (FRPs). ISIS Canada.
Grande-Bretagne	TR55 (third edition 2012) (British Concrete Society) : Design guidance for strengthening concrete structures using fiber composite materials, Technical Report No.55 of the Concrete Society, UK.

Bien que le renforcement par plaques composites collées en surface (composites préfabriqués ou fabriqués par stratification au contact) représente la technique de renforcement par composite la plus utilisée, il existe d'autres méthodes qui font l'objet des courts descriptifs suivants.

1.1.1.2 Renforcement par NSM (Near Surface Mounted)

Cette technique de renforcement est utilisée dans les cas où le fonctionnement mécanique du plat collé imposerait d'importantes contraintes de cisaillement à l'interface béton/composite qui pourraient mener à un décollement du renfort externe (Akbarzadeh & Maghsoudi 2010; Rahimi & Hutchinson 2001; Ritchie *et al.* 1991). Une solution consiste alors à augmenter la surface de contact entre le substrat et les composites en utilisant des barres préfabriquées collées dans des rainures réalisées en surface de

l'élément à renforcer (Hosen et al. 2016). Le renforcement NSM permet l'amélioration de la durabilité, des transferts de contraintes et de la résistance à la fatigue par rapport au collage externe (Rosenboom & Rizkalla 2006). Cette technique peut être employée pour réaliser un renforcement à la flexion (Figure I-4-a) ou vis-à-vis de l'effort tranchant (Figure I-4-b).

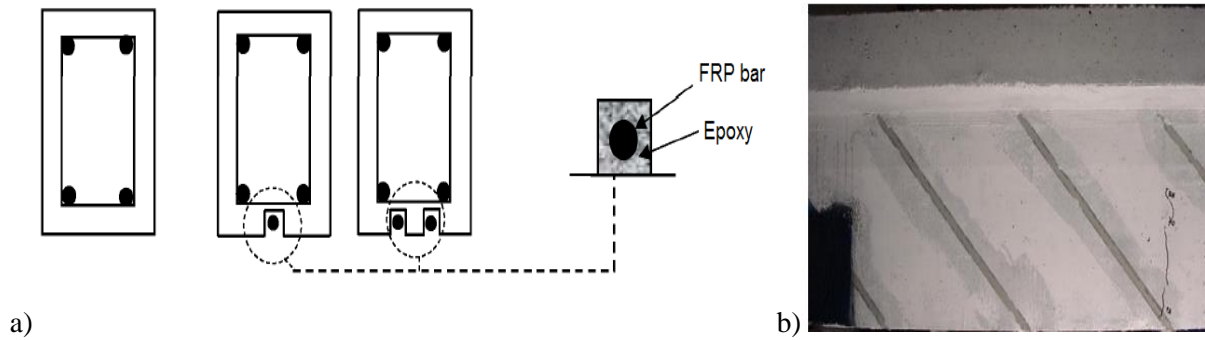


Figure I-4: Renforcement NSM (Hosen et al. 2016) : (a) renforcement à la flexion et (b) renforcement à l'effort tranchant.

I.1.1.3 ETS (Embedded Through Section)

Dans cette méthode, les composites de renforcement sont insérés dans le béton de l'élément à renforcer après y avoir réalisé les forages adéquats (Figure I-5). Généralement, les composites sont préfabriqués sous forme de barres de section circulaire. Cette technique offre la meilleure protection vis-à-vis de l'environnement et le meilleur ancrage du composite (Chaallal et al. 2011).



Figure I-5: Insertion de barres de composite dans un élément (Matthys 2017).

1.1.2 Renforcement d'ouvrages neufs

Signalons de plus que les matériaux composites peuvent aussi être utilisés pour la construction d'ouvrages neufs, notamment des ouvrages en béton armé dont les cages d'armatures sont constituées de barres en composites (Figure I-6), et des ouvrages dont les câbles (de précontrainte ou de suspension) sont en matériaux composites. Ce type d'application n'est pas abordé dans le présent travail de thèse.



Figure I-6: Utilisation de composites pour la construction d'ouvrages neufs : (a) Cage de ferrailage pour un élément en béton armé et (b) pont avec des câbles en composites renforcés par des fibres de carbone (c) La première passerelle en béton en Europe réalisée uniquement avec des armatures composites (projet EUROCRETE) (Fib Bulletin 40 2007; Matthys 2017).

I.2 Composition des matériaux composites

Un matériau composite résulte d'un assemblage d'au moins deux composants non miscibles, à forte capacité d'adhérence, à structure différente et dont les qualités individuelles se combinent pour former un matériau hétérogène avec des performances globales améliorées (Daviaud & Filliatre 1985; Weiss J. 1983). Ces caractéristiques optimisées pour certaines utilisations ciblées (légereté, rigidité, résistance mécanique ou chimique, etc.) expliquent l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique en raison de la non-homogénéité du matériau. Un matériau composite se compose généralement d'une matrice et d'un renfort, avec éventuellement des charges et/ou des additifs.

De nombreux matériaux peuvent être considérés comme des matériaux composites (en particulier le béton), mais en génie civil, le terme « de matériau composite » fait en général référence à un matériau de la famille des PRF constitué d'une matrice polymère renforcée par des fibres de renfort (Figure I-7). Les fibres de renfort assurent la tenue mécanique du matériau composite (résistance et rigidité). Elles sont noyées dans une matrice polymère qui les protège vis-à-vis de l'extérieur, conserve la disposition géométrique du renfort et transmet les sollicitations entre les fibres.

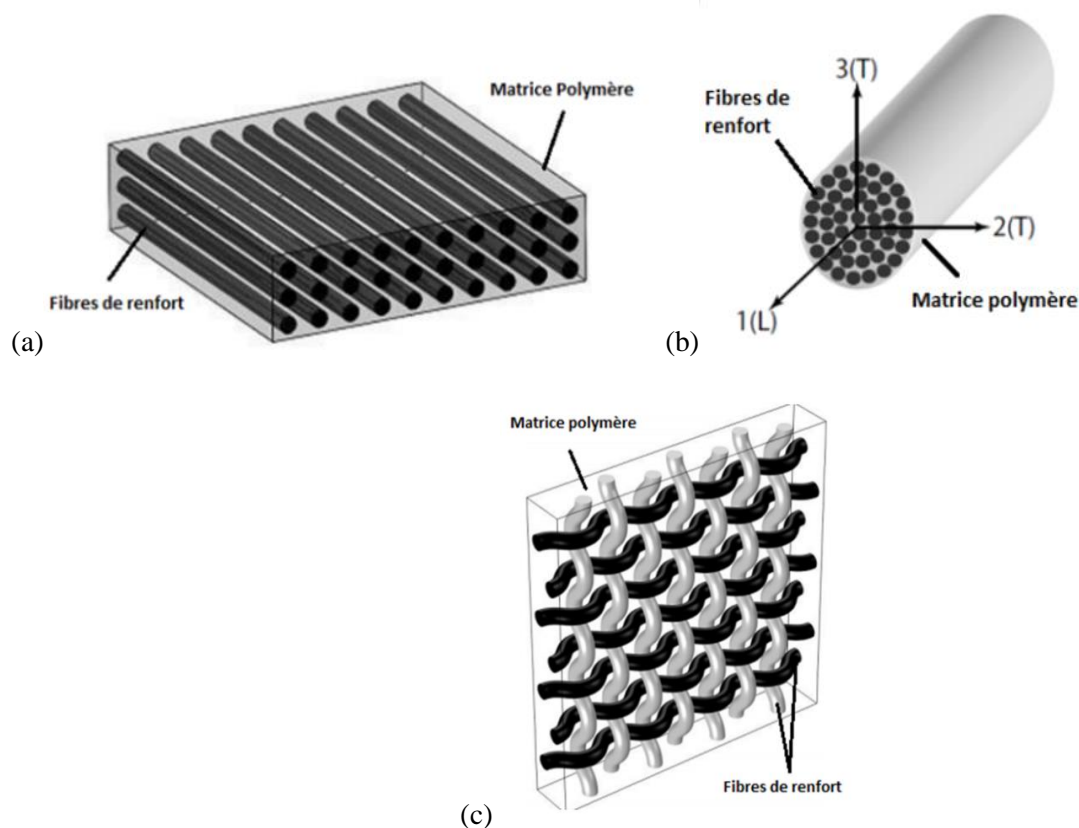


Figure I-7: Schéma de la structure d'un polymère renforcé : (a et b) de fibres unidirectionnelles et (c) de fibres bidirectionnelles (Balazs 2017).

1.2.1 Fibres de renfort

Les fibres de renfort reprennent l'essentiel des efforts mécaniques, surtout en traction et assurent ainsi la résistance et la rigidité du composite. Afin que leur utilisation soit efficace, les fibres doivent donc satisfaire des exigences structurelles et fonctionnelles telles que :

- un module d'élasticité élevé ;
- une résistance élevée en traction et uniforme entre les fibres individuelles ;
- des propriétés stables durant la manipulation et la fabrication ;
- une durabilité élevée ;
- un rapport longueur / diamètre adéquat (un rapport élevé permet un transfert efficace des contraintes de la matrice vers les fibres) ;
- un coût acceptable ;
- une bonne compatibilité avec la matrice (affinité chimique et adhérence).

Les fibres existent sous différentes formes : mèches, tissus et mats, mais nous nous intéressons plus particulièrement aux tissus dans le cadre de ce travail. Les fibres de renfort constituant les tissus peuvent être unidirectionnelles (UD) ou bidirectionnelles (Figure I-8).

Les fibres peuvent être divisées en deux groupes : les fibres synthétiques généralement en carbone (Walsh 2001), verre (Wallenberger *et al.* 2001) ou aramide (Chang 2001) et les fibres naturelles telles que les fibres de lin (Yan *et al.* 2014), de chanvre (Aziz & Ansell 2004) ou de ramie (Paiva Júnior *et al.* 2004).



(a)

(b)

(c)

Figure I-8 : Les différentes formes des fibres : (a) mèches (b) tissus UD et (c) mats.

1.2.1.1 *Fibres synthétiques*

Les fibres synthétiques sont les plus répandues sur le marché des composites structuraux car elles offrent de meilleures performances mécaniques (Tableau I-2).

Tableau I-2: *Propriétés mécaniques et physiques des principales fibres synthétiques de renfort (Fib Bulletin 40 2007)*

Fibre Type	Density	Tensile strength	Young modulus	Ultimate tensile strain	Thermal expansion coefficient	Poisson's coefficient
	(kg/m ³)	(MPa)	(GPa)	(%)	(10 ⁻⁶ /°C)	
E-glass	2500	3450	72.4	2.4	5	0.22
S-glass	2500	4580	85.5	3.3	2.9	0.22
Alkali resistant glass	2270	1800-3500	70-76	2.0-3.0	-	-
ECR	2620	3500	80.5	4.6	6	0.22
Carbon (high modulus)	1950	2500-4000	350-650	0.5	-1.2...-0.1	0.20
Carbon (high strength)	1750	3500	240	1.1	-0.6...-0.2	0.20
Aramid (Kevlar 29)	1440	2760	62	4.4	-2.0 longitudinal 59 radial	0.35
Aramid (Kevlar 49)	1440	3620	124	2.2	-2.0 longitudinal 59 radial	0.35
Aramid (Kevlar 149)	1440	3450	175	1.4	-2.0 longitudinal 59 radial	0.35
Aramid (Technora H)	1390	3000	70	4.4	-6.0 longitudinal 59 radial	0.35
Aramid (SVM)	1430	3800-4200	130	3.5	-	-
Basalt (Albarrie)	2800	4840	89	3.1	8	-

- **Fibres de carbone**

Les fibres de carbone présentent une résistance et une rigidité élevées ainsi qu'une faible densité (2000 kg/m³), permettant ainsi d'obtenir des composites avec d'excellentes performances mécaniques pour une masse optimisée. Leurs propriétés mécaniques restent stables jusqu'à environ 1500°C en atmosphère non oxydante, et ces fibres sont résistantes aux facteurs environnementaux agressifs. Ces caractéristiques de tout premier ordre permettent l'utilisation des fibres de carbone pour des applications exigeantes dans des secteurs hors génie civil, notamment dans l'aéronautique, l'aérospatial ou le sport automobile (Berthelot 2012). Cependant, ces fibres ont un coût plus élevé que d'autres fibres techniques et sont de bons conducteurs thermiques et électriques, ce qui peut limiter leur utilisation dans des applications d'ouvrages neutres. Généralement, les fibres de carbone sont produites par pyrolyse du polyacrylonitrile et sont assemblées sous formes de milliers de mono-filaments constituant des fils.

- **Fibres de verre**

Les fibres de verre sont les plus utilisées dans les composites structuraux (Fib Bulletin 40 2007). Elles sont fabriquées à partir d'un verre composé principalement d'alumine, de chaux, de silice et de magnésie. Le verre fondu est étiré à grande vitesse pour former des filaments continus qui sont ensuite regroupés en stratifiés. Il existe plusieurs types de fibres de verre généralement classées suivant leurs caractéristiques, les plus courantes en génie civil étant composées de verre de type E, S et AR. Le verre standard de type E qui exclut tout oxyde alcalin dans sa composition est le moins cher et offre de bonnes propriétés électriques. Le verre S présente une résistance à la traction et un module de Young plus élevés. L'introduction de zirconium dans la formulation du verre AR le rend résistant à la corrosion par les alcalis (Kwan *et al.* 2018).

- **Fibres d'aramide**

Les fibres d'aramide possèdent une faible densité et un rapport résistance / densité élevé par rapport aux autres fibres de renfort. La fibre d'aramide la plus connue est commercialisée depuis 1973 sous le nom de « Kevlar® » par DuPont (Etats-Unis). Les fibres d'aramide sont produites à partir de polyamides aromatiques (dont elles tirent leur nom : aromatic polyamide) et sont obtenues par extrusion d'une solution cristalline liquide du polymère. Les chaînes moléculaires sont fortement orientées dans le sens de l'axe de la fibre permettant une résistance et une rigidité importantes. Le principal intérêt de ces fibres repose sur leur résistance aux chocs, aux contraintes de cisaillement et à la fatigue. Cependant, elles sont sensibles aux rayons UV et à l'humidité et se dégradent en présence d'acides et d'alcalis (Tarantili & Andreopoulos 1996; Verpoest & Springer 1988).

1.2.1.2 Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont apparues dans les années 90 pour remplacer les fibres synthétiques. Ces fibres peuvent être classées en trois catégories suivant leur origine (Baley 2005) :

- Animale : poils, laine, sécrétions
- Végétale : tiges, troncs, fruits, feuilles, graines
- Minérale : principalement amiante et basalte

Parmi les fibres naturelles, les fibres végétales sont les plus attrayantes en raison de leur abondance et de leur faible coût. Cet attrait est renforcé par leur impact environnemental réduit qui pourrait permettre de répondre efficacement aux nouvelles réglementations relatives au recyclage des matériaux (Hajj *et al.* 2009). Pour ces raisons, dans la suite de ce chapitre consacrée aux fibres naturelles, nous nous intéresserons uniquement aux fibres végétales.

De nombreuses études sur la caractérisation des fibres végétales ont été menées. Le Tableau I-3 présente les propriétés mécaniques moyennes de ces fibres en traction. La densité des fibres naturelles est beaucoup plus faible que celle des fibres de verre. C'est un atout majeur pour leur utilisation en tant que renforcement combinant les avantages écologiques. Le module de Young de la fibre de lin est comparable à celui de la fibre de verre (si l'on considère la partie haute de la fourchette de résultats) tout en offrant de meilleurs bilans concernant le cycle écologique et les émissions de carbone. Cependant, le passage des fibres synthétiques aux fibres végétales peut aussi avoir certains inconvénients, dont certains sont présentés dans le Tableau I-4.

Tableau I-3 : Propriétés mécaniques moyennes des fibres végétales (comparées à celles de la fibre de verre E)

Fibres	Densité	Module E (GPa)	Module spécifique (E/ densité)	Contrainte (MPa)	Allongement (%)	Référence
Verre E	2,54	72 - 73	28	2000-2400	3	(Wallenberger <i>et al.</i> 2001)
Lin	1,53	43 - 72	35	900 - 1800	2,5 – 4,1	(Tröger <i>et al.</i> 1998)
Ramie	1,56	50 - 80	4	500 - 1000	1,2 – 3,8	(Batra 1985)
Chanvre	1,07	35	20,6	390	1,6	(Ilczyszyn <i>et al.</i> 2012)
Jute	1,44 – 1,48	26,5	18,4	393 - 780	1,5 – 1,9	(Dittenber & GangaRao 2012; Ramesh <i>et al.</i> 2013)
Sisal	1,34 – 1,45	9 - 21	10,3	610 - 720	3 - 7	(Ramesh <i>et al.</i> 2013)
Coton	1,55	5,5 – 12,6	5,8	287 - 597	7 - 8	(Deussen 1993)
Coir	1,2	4 - 6	4,2	150 - 175	15 - 40	(Faruk <i>et al.</i> 2012)
Abaca	1,5	12	8	400	3 - 10	(Faruk <i>et al.</i> 2012)

Tableau I-4: Avantages et désavantages des fibres végétales

Avantages	Désavantages
Faible coût	Hydrophilie
Ressource renouvelable	Mauvaise stabilité dimensionnelle (gonflement)
Faible densité	Faible résistance aux microorganismes
Bonne propriété spécifique	Faible résistance thermique
Biodégradable	Cycle de production annuel
Neutre en CO2	Propriétés des fibres anisotropes
Faible toxicité	Variations de la qualité

- **Structure des fibres végétales**

Les fibres végétales sont principalement constituées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et en plus faible proportion de pectines et de protéines (Le Moigne 2009). La part de chacun de ces composants varie selon les plantes d'origine. A l'échelle microscopique, une fibre végétale peut être assimilée à un matériau composite dont la matrice, principalement constituée d'hémicellulose et de lignine, est renforcée de microfibrilles de cellulose. En général, on observe de meilleures performances dans les variétés de fibre à plus forte teneur en cellulose et avec les microfibrilles de cellulose alignées dans le sens des fibres, (par exemple pour le lin, le chanvre, le jute, la ramie, ...) qui font face à des exigences structurelles plus élevées en matière de support de la tige de la plante (Pickering *et al.* 2016).

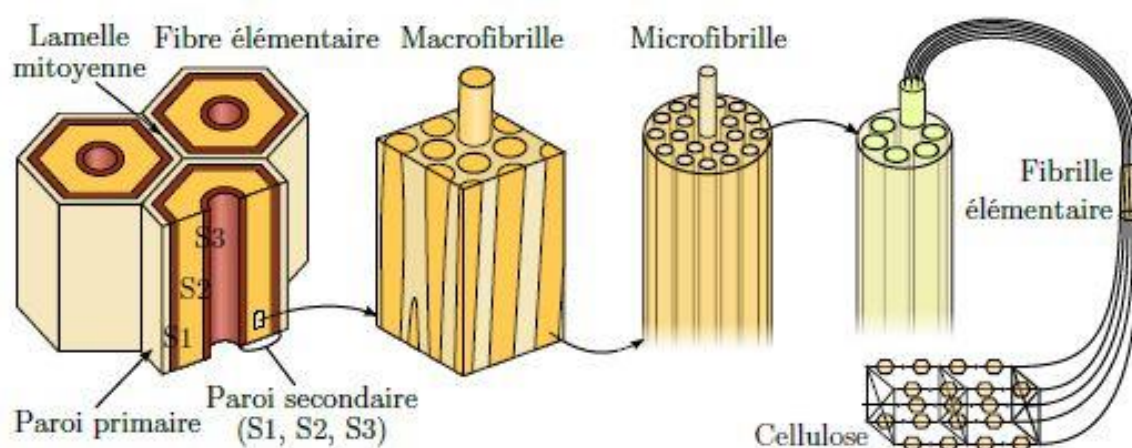


Figure I-9 : Structure des fibres végétales (Mussig 2010; Pickering *et al.* 2016; Roudier 2012).

La Figure I-9 présente la structure type des fibres végétales. Chaque fibre élémentaire est constituée d'un lumen (canal central), d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire. Cette dernière représente 80% de la section de la fibre et divisée en trois couches notées S1, S2 et S3 (Bourchak & Khan 2013). Le lumen représenté sous forme de cylindre rouge (Figure I-9) constitue un pore capillaire au centre de la fibre et ne constitue que 1,5% de la section transversale de la fibre. S1 et S3 sont les deux couches externe et interne respectivement par rapport à la couche centrale S2. Cette dernière est la plus épaisse (5–10 μm) et la plus riche en cellulose, elle détermine les propriétés mécaniques de la fibre. La couche S2 se compose de macro-fibrilles (de diamètre environ 0,5 μm) qui déterminent les propriétés mécaniques de la fibre. Ces macro-fibrilles sont elles-mêmes constituées de fibrilles élémentaires (3,5 – 5 nm) composées de chaînes cellulosiques.

I.2.2 Matrice polymère

Les résines utilisées dans les matériaux composites ont pour rôle de lier les fibres de renfort entre-elles, de transférer et distribuer les efforts mécaniques entre les fibres et de protéger ces dernières contre l'environnement extérieur. Signalons que les renforts subissent généralement après fabrication des modifications superficielles (dépôt d'ensimages et traitements de surface) qui confortent la liaison renfort/matrice. Les résines doivent offrir une bonne imprégnation et une bonne compatibilité avec les fibres de renfort. De plus, elles doivent posséder une faible densité pour conserver les caractéristiques mécaniques spécifiques élevées du composite. Une propriété importante des matrices polymères est la température de transition vitreuse (T_g). Au-delà de cette température, et suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires, la partie amorphe du réseau polymère évolue d'un état vitreux (forme dure cassante) à un état viscoélastique (forme caoutchouteuse). Il existe deux grandes catégories de résines polymères : les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

- Résines thermoplastiques

Les résines thermoplastiques, peuvent être remodelées, ramollies puis durcies à plusieurs reprises en les soumettant à des cycles de température franchissant des valeurs supérieures à leur température de formage. Ce comportement réversible permet ainsi de les récupérer et de facilement les recycler. La plupart des résines thermoplastiques peut être utilisée pour fabriquer des objets moulés par injection, ou pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des articles profilés par extrusion. Parmi les résines thermoplastiques, on trouve : le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polyamide et le polycarbonate. L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois des matériaux constitutifs et des procédés industriels de fabrication disponibles. Néanmoins, ce faible coût est associé à des propriétés mécaniques et thermomécaniques souvent modestes (Berthelot 2012).

- Résines thermodurcissables

Contrairement aux résines thermoplastiques, les résines thermodurcissables ne peuvent être modelées qu'une seule fois. En effet, après polymérisation en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à une structure géométrique qui ne peut être détruite que par une application considérable d'énergie thermique. Si elles sont chauffées après avoir durci, ces résines ne fondent pas et conservent leur forme jusqu'à ce qu'elles se décomposent thermiquement à haute température. Les résines thermodurcissables offrent des propriétés thermomécaniques plus élevées que celles des résines thermoplastiques et sont les plus utilisées pour la fabrication de matériaux composites.

Dans les applications de génie civil, les résines thermodurcissables les plus courantes sont les résines époxydes, les polyesters et les vinylesters. Les propriétés typiques de ces résines thermodurcissables sont indiquées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Propriétés typiques des résines thermodurcissables (Fib Bulletin 40 2007)

Property	Matrix		
	Polyester	Epoxy	Vinyl ester
Density (kg/m ³)	1200 - 1400	1200 - 1400	1150 - 1350
Tensile strength (MPa)	34.5 - 104	55 - 130	73 - 81
Longitudinal modulus (GPa)	2.1 - 3.45	2.75 - 4.10	3.0 - 3.5
Poisson's coefficient	0.35 - 0.39	0.38 - 0.40	0.36 - 0.39
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	55 - 100	45 - 65	50 - 75
Moisture content (%)	0.15 - 0.60	0.08 - 0.15	0.14 - 0.30

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux résines époxydes. Elles sont formées d'un précurseur polyépoxydique qui réagit soit par homopolymérisation ou par polyaddition avec un agent réticulant (le durcisseur) de type amine, anhydride ou acide. L'homopolymérisation nécessite la présence d'un catalyseur qui va permettre l'ouverture du groupe époxy et ainsi conduire à une structure chimique correspondant à la répétition de prépolymères reliés entre eux par leurs propres sites réactifs (Figure I-10). La Figure I-11 présente la synthèse du DGEBA (diglycidyléther de Bisphénol A), macromolécule époxydique la plus couramment utilisée pour la synthèse de résines époxydes (Viretto & Galy 2018).

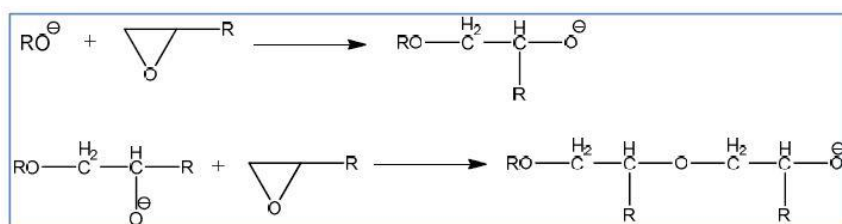


Figure I-10 : Exemple de réaction d'homopolymérisation par catalyse basique (Viretto & Galy 2016).

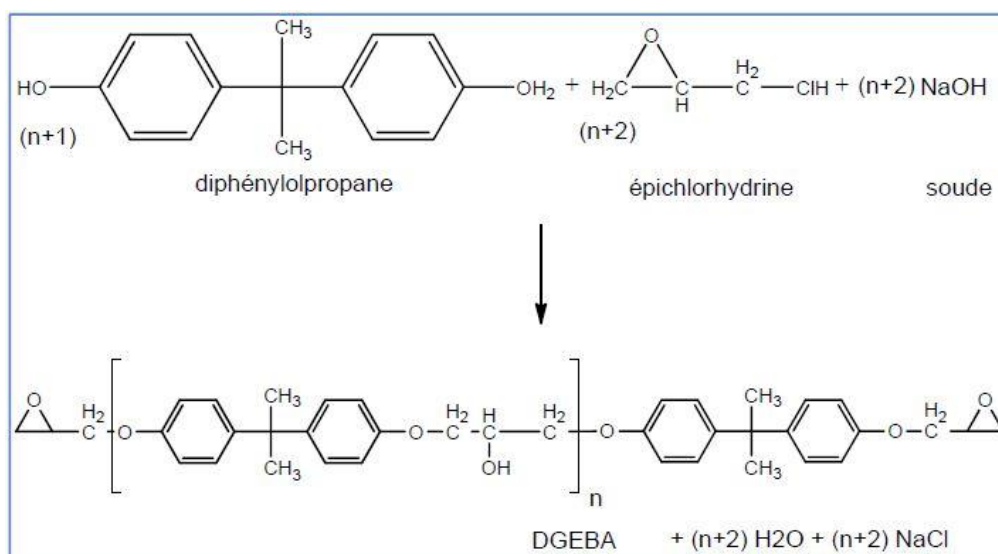


Figure I-11 : Synthèse du DGEBA (Viretto & Galy 2016).

Les nœuds de réticulation formés pendant le processus de durcissement jouent un rôle majeur dans l'établissement des propriétés finales du réseau époxyde solide. Le module de traction et la résistance à la traction, la stabilité thermique et la résistance chimique sont améliorés à mesure que la densité des liaisons croisées augmente.

Les principaux avantages des époxydes résident dans leurs propriétés mécaniques élevées, leur facilité de préparation, un faible retrait lors du durcissement et une bonne adhésion à une grande variété de fibres de renfort. Ils présentent une meilleure résistance à la corrosion, à l'humidité et à la chaleur par rapport aux autres matrices polymères. Le durcissement de ces résines peut être obtenu à des températures situées entre 5°C et 150°C selon les composés utilisés. Les résines époxydes peuvent être formulées pour présenter une large gamme de propriétés mécaniques, notamment de rigidité (Schwartz 1992).

Le principal inconvénient des résines époxydes se trouve dans leur coût relativement élevé et leur longue période de polymérisation. Le coût des systèmes époxydes croît avec leurs performances et varie donc lui aussi dans une large gamme. Les résines époxydes sont généralement plus coûteuses que les polyesters et les esters vinyliques. La ténacité et la flexibilité de la résine et du composite peuvent être contrôlées en ajoutant des additifs, notamment des polymères thermoplastiques en faible quantité.

I.3 Composites renforcés par fibres de lin

Parmi les fibres naturelles, les fibres de lin semblent être les plus prometteuses pour assurer le renfort des PRF car ils offrent de nombreux avantages d'ordre économique, écologique et mécanique.

D'un point de vue économique, l'intérêt des fibres de lin par rapport aux autres fibres naturelles repose sur une production massive en Europe et plus particulièrement en France qui en est le leader mondial. De plus, le cycle de vie de la culture de lin, de l'ensemencement à la maturité, est généralement de 90 à 125 jours, permettant ainsi une production annuelle (Flax council of Canada 2014). Comparées aux autres fibres naturelles, les fibres de lin nécessitent moins d'eau et d'engrais, et ne requièrent pas de sol spécifique.

D'un point de vue écologique, le lin présente un avantage important : il ne produit pas de déchets, toutes les parties de la plante étant utilisées dans différents secteurs industriels. Par exemple, les graines pressées sont utilisées comme base pour les peintures, les fibres longues sont exploitées dans l'industrie textile et les fibres courtes en papeterie. De plus, le processus de fabrication des fibres de lin arbore un bilan carbone neutre, c'est-à-dire que les gaz à effet de serre émis lors de la fabrication des fibres de lin sont compensés par l'absorption de CO₂ de la plante de lin lors de son cycle de vie.

D'un point de vue mécanique, comme indiqué préalablement (Tableau I-3), les fibres de lin possèdent des propriétés mécaniques en traction comparables à celle des fibres de verre : rigidité spécifique (rapport du module d'élasticité longitudinal sur la masse volumique) et résistance spécifique élevées.

I.3.1 Processus de fabrication

Les fibres végétales peuvent être classées en fonction de la partie de la plante dont elles ont été extraites : fibres de feuille, fibres de graine, fibres de tige et autres fibres (y compris graminées, roseaux, racines, fibres de bois, etc.). La fibre de lin provient de la tige de la plante. Elle doit subir plusieurs traitements spécifiques avant de pouvoir être utilisée dans des applications de renforcement.

Le calendrier des étapes menant à la fabrication des tissus de lin détaillé par la Confédération Européenne du Lin et du Chanvre (CELC) (CLEC 2019) est le suivant :

- Les graines sont semées au printemps (fin février-début mars) (Figure I-12-a).
- L'arrachage est réalisé en juillet. Les tiges de lin sont alors déposées au sol (Figure I-12-b).
- En août, a lieu le rouissage qui est la première phase naturelle de transformation de la plante en fibre grâce à l'alternance de pluie et de soleil. Les micro-organismes et bactéries présents sur le sol permettent l'élimination de la pectose qui soude les fibres textiles à la partie ligneuse de la plante. Pour favoriser un rouissage homogène, les pailles de lin sont retournées à mi-parcours (Figure I-12-c).
- Le teillage est un processus mécanique qui permet d'extraire les fibres de lin contenues dans l'enveloppe externe de la tige. Les étapes du teillage sont l'égrenage, l'étirage, le broyage et le battage. Les fibres obtenues se classent en deux catégories : fibres longues (les longs brins ou la filasse) et fibres courtes (les étoupes) (Figure I-12-d).
- La phase de peignage consiste à paralléliser, calibrer et étirer les fibres sous forme de rubans doux et lustrés prêts à être filés (Figure I-12-e).
- La filature consiste à transformer les fibres en fils par régularisation, étirage et torsion du ruban (Figure I-12-f).



Figure I-12 : Processus de fabrication des fibres de lin (CLEC 2019).

1.3.2 Propriétés mécaniques des fibres de lin et des composites à fibres de lin

1.3.2.1 Propriétés mécaniques des fibres de lin

Les propriétés mécaniques en traction des fibres de lin sont importantes étant donné que les fibres supportent la majorité des contraintes mécaniques du composite. Néanmoins, les propriétés mesurées peuvent présenter une grande disparité notamment liée aux divers protocoles d'essai. En effet, outre l'inévitable variabilité due aux nombreuses variétés de lin (Aramis, Arkea, Avian, Bolchoï, Evea, Novea, Alizée, Christine, ...) et à l'année de récolte, ces propriétés sont aussi influencées par de nombreux facteurs tels que la longueur des échantillons, les conditions de stockage, l'humidité et la température. Le Tableau I-6 présente les propriétés mécaniques des fibres de lin rapportées par différents auteurs.

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques des fibres de lin

Variété du lin	Diamètre (μm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte de traction (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Référence
Hivernal	13 ± 3	72 ± 23	1111 ± 544	$1,7 \pm 0,6$	(Pillin <i>et al.</i> 2011)
Alaska	16 ± 4	50 ± 3	733 ± 271	$1,7 \pm 0,6$	
Everest	21 ± 7	48 ± 20	863 ± 447	$2,1 \pm 0,8$	
Hermès	19 ± 6	68 ± 36	1454 ± 835	$2,3 \pm 0,6$	(Charlet <i>et al.</i> 2009)
Agatha	21 ± 6	57 ± 29	865 ± 413	$1,8 \pm 0,7$	
Hermès	84 ± 20	30 ± 11	300 ± 100	$1,1 \pm 4,4$	(Alix <i>et al.</i> 2009)
Ariane	$24 \pm 0,7$	51 ± 12	1317 ± 529	$3,3 \pm 0,7$	(Baley <i>et al.</i> 2012)
Hermes	18 ± 4	49 ± 12	1066 ± 342	$2,8 \pm 0,8$	(Coroller <i>et al.</i> 2013)
Andrea	18 ± 4	48 ± 14	841 ± 300	$2,2 \pm 0,8$	
Marylin	14 ± 3	57 ± 16	1135 ± 495	$2,1 \pm 0,6$	

Baley a réalisé de nombreux essais de traction sur des fibres de lin individuelles d'une longueur nominale de 10 mm à une vitesse de chargement de 1 mm / min (Baley 2005).

Le graphe de la Figure I-13 présente le module d'Young obtenu par Baley en fonction du diamètre de la fibre. Bien que les résultats soient dispersés, on remarque une diminution du module de Young avec le diamètre de la fibre. Cette dépendance du module d'Young au diamètre de la fibre est liée à l'hypothèse qui consiste à ne pas retirer la surface occupée par le lumen (au centre de la fibre) pour calculer la section résistante. Lorsque la taille du lumen est importante, la section transversale réelle de la fibre est faible, mais ceci n'est pas pris en compte, ce qui entraîne une sous-estimation du module d'Young de la fibre.

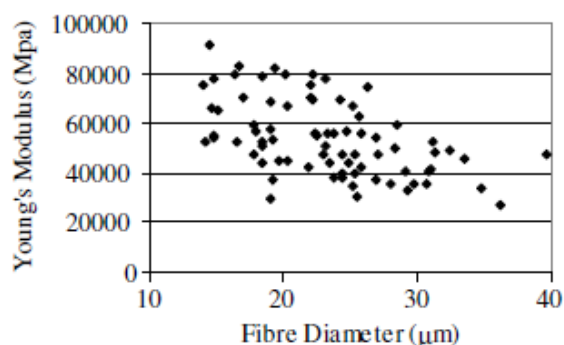


Figure I-13 : Module d'Young de la fibre de lin en fonction de son diamètre (Baley 2005).

De plus, le module d'Young est plus important en fin d'essai qu'en début d'essai comme le montre le graphe de la Figure I-14. L'augmentation du module d'Young avec la déformation est due à une réorganisation (alignement) des fibrilles de cellulose dans la direction de l'axe des fibres.

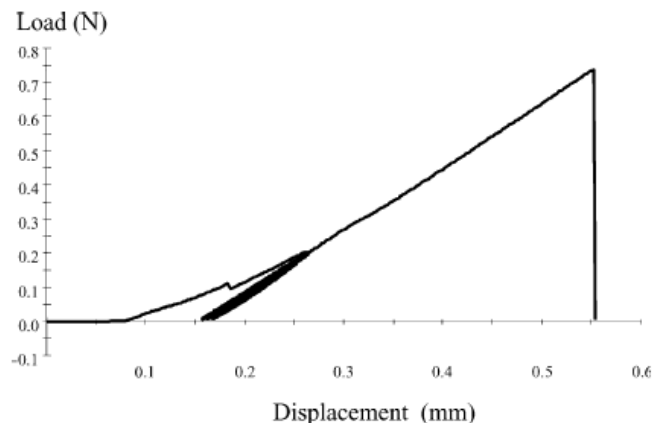


Figure I-14 : Essai de traction sur une fibre de lin (Baley 2005).

La dispersion sur les propriétés des fibres de lin se confirme également au niveau de la densité, car des valeurs différentes sont rapportées dans la littérature, dans une fourchette allant de 1380 à 1550 kg/m³ (Batra 2006; Bledzki & Gassan 1999; Dittenber & GangaRao 2012; Pickering *et al.* 2016; Wambua *et al.* 2003). Cette dispersion peut être expliquée par :

- l'emplacement des champs, le sol et les conditions météorologiques tout au long du cycle de vie du lin ;
- la variété de fibres de lin testées (il en existe une soixantaine en France, environ 180 dans l'UE, et plus de 200 dans la liste destinée au commerce international de l'OCDE) ;
- les conditions d'essais/de stockage en laboratoire, notamment l'hygrométrie ;
- la présence de défauts dans la paroi cellulaire secondaire des fibres qui affecte non seulement la densité de la fibre mais également sa résistance, les hypothèses liées à la présence ou pas de lumen à l'intérieur de la fibre (Baley 2004; Lamy & Pomel 2002).

Les fibres de lin sont sensibles à la température, il faut donc éviter de les endommager lors de la fabrication du composite. Cette précaution a donc une incidence sur le cycle de cuisson dans le cas des matériaux thermodurcissables et sur la température d'extrusion pour les composites thermoplastiques (Poilâne *et al.* 2014).

La cellulose est le composant principal (en volume) des fibres naturelles et contrôle donc le comportement des fibres de lin. Ainsi, afin d'améliorer la durabilité et l'adhérence entre le lin hydrophile et la matrice polymère hydrophobe, de nombreuses études ont porté sur l'utilisation de traitements chimiques ou physiques de la cellulose, comme la mercerisation, le traitement au silane et l'acétylation (Wojtasik *et al.* 2013)(Moriani *et al.* 2014).

La mercerisation (ou mercerisage) des fibres naturelles est une méthode courante permettant de produire des fibres de haute qualité. La mercerisation a un effet sur la composition chimique des fibres de lin, le degré de polymérisation et l'orientation moléculaire des cristallites de cellulose liée à la cimentation de

substances telles que la lignine et l'hémicellulose, qui sont éliminées au cours du processus de mercerisation.

Un traitement approprié au silane permet d'augmenter l'adhésion interfaciale entre les fibres de lin et les matrices polymères cibles et donc d'améliorer les performances mécaniques du composite (Wang *et al.* 2007).

L'acétylation est une méthode d'estérification bien connue, appliquée à l'origine à la cellulose du bois pour stabiliser les parois cellulaires contre l'humidité, améliorant ainsi la stabilité dimensionnelle et limitant la dégradation due à l'environnement (Bledzki *et al.* 2008).

1.3.2.2 Propriétés mécaniques des composites renforcés par fibres de lin

Les performances mécaniques de différents types de composites à base de fibres de lin ont été largement étudiées. Il est démontré que non seulement le type de matrice joue un rôle déterminant dans leurs performances, mais également que la technique de fabrication et le taux de fibres doivent être pris en compte. En outre, les performances du composite peuvent être améliorées en sélectionnant les variétés de lin et en ne conservant que la partie centrale de la plante (Charlet *et al.* 2007).

Il est admis que le comportement en traction des composites de lin n'est pas linéaire. En effet, Scida a observé que le module d'Young est linéaire jusqu'à 0,2% de déformation, puis qu'il diminue jusqu'à ce que la déformation atteigne 0,5%, où il se stabilise à nouveau jusqu'à la rupture (Scida *et al.* 2013). Par conséquent, il était nécessaire de trouver une nouvelle approche pour calculer le module d'Young de ces matériaux composites, la valeur n'étant pas bien définie pour des déformations comprises entre 0,05 et 0,25%. Bensadoun *et al.* ont donc proposé de calculer deux modules d'Young différents pour les composites de lin. Le premier module E_1 correspond à la pente de la courbe de traction entre 0 et 0,1% de déformation et le second module E_2 correspond à la pente mesurée entre 0,3 et 0,5% de déformation (Figure I-15) (Bensadoun *et al.* 2015).

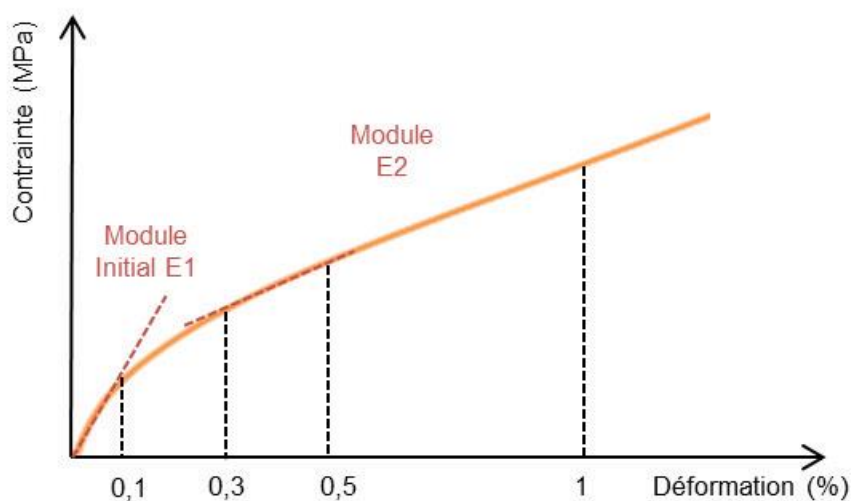


Figure I-15 : Schéma d'une courbe contrainte-déformation typiquement obtenue pour les composite à matrice époxyde renforcée par fibres lin (Bensadoun *et al.* 2015; Hallonet 2016).

Singleton *et al.* ont étudié l'effet de la fraction volumique de fibres sur les propriétés mécaniques des composites de lin. Il a été observé que la résistance à la traction et le module augmentaient avec la fraction volumique de fibres (0%, 10%, 18%, 20% et 30%) (Singleton *et al.* 2003).

Yan *et al.* ont étudié l'effet du traitement alcalin sur les propriétés mécaniques de composites à matrice époxyde renforcée par tissus de lin, fabriqués à l'aide d'une technique d'ensachage sous vide (Yan *et al.* 2012). Il apparait que le traitement alcalin est bénéfique pour nettoyer la surface des fibres de lin, modifier la composition chimique de surface, réduire l'absorption d'humidité et augmenter la rugosité superficielle des fibres. Le traitement alcalin améliore l'adhérence matrice/fibres de lin, augmentant ainsi les propriétés de résistance à la traction des composites.

Assarar *et al.* ont comparé les propriétés de résistance à la traction de composites époxydiques renforcés par fibres de lin ou de verre, fabriqués par stratification manuelle. Ces auteurs ont constaté que la résistance à la traction des composites de lin atteignait une valeur de 380 MPa, proche de celle des composites à matrice époxyde renforcée par tissus de verre (Assarar *et al.* 2011).

I.4 Durabilité

I.4.1 Durabilité des composites de renforcement structurel

Les évolutions de propriétés de la matrice, des fibres et de l'interface fibre/matrice dans les conditions de service affectent les performances des matériaux composites à long terme. Ces évolutions peuvent résulter d'attaques physico-chimiques induites par les environnements agressifs que peut rencontrer le composite en service. La matrice est généralement résistante aux milieux agressifs courants, et empêche donc la détérioration des fibres et des zones interfaciales en formant une barrière contre l'environnement extérieur. Néanmoins, cette protection n'est absolue, et peut dépendre de plusieurs facteurs, comme :

- La nature de l'environnement (pH, présence d'espèces ioniques agressives, niveaux de température et d'humidité) ;
- les efforts mécaniques appliqués sur le composite, qu'il soient constants ou cycliques;
- la qualité du composite (présence de défauts et porosités en surface ou dans l'épaisseur, qualité d'imprégnation, homogénéité de la résine, etc.).

L'efficacité de la résine dépend de la continuité de sa surface. C'est pourquoi les extrémités exposées des fibres peuvent être problématiques du point de vue de la durabilité si elles ne sont pas recouvertes de résine. Dans ce cas, l'environnement agressif peut attaquer l'interface fibre/matrice et se propager très rapidement le long de la fibre par capillarité.

Les facteurs pouvant alors affecter la durabilité des composites sont (Fib Bulletin 14 2001) :

- La présence de fissures (en surface ou sur toute la section) ou encore de vides ;
- le degré de polymérisation de la résine ;
- une mauvaise interface fibre/matrice, liée à une sélection inadaptée du type de fibre et/ou de matrice, ou à un traitement d'ensimage inadéquat.

Tous les facteurs précédemment listés doivent être pris en compte en vue d'assurer une durabilité optimale du système composite. Notamment, le choix de la résine est important car elle doit être :

- capable de résister aux attaques des alcalis et des chlorures ;
- suffisamment résistante à la microfissuration ;
- suffisamment imperméable aux agent délétères extérieurs (humidité) ;
- compatible avec les fibres pour assurer une liaison fibre/matrice forte.

I.4.1.1 Effet de l'humidité

L'effet de l'eau sur les propriétés des composites de renforcement structurel a été étudié par plusieurs chercheurs (Bank *et al.* 1995; Benzarti *et al.* 2009, 2011; Houhou *et al.* 2014; Sen *et al.* 2002; Verghese *et al.* 1998). Les composites exposés à l'air humide ou immergés dans l'eau absorbent des molécules

d'eau à travers les surfaces qui sont en contact direct avec cet environnement. Les molécules d'eau diffusent au sein de ces matériaux en occupant l'espace libre entre les macromolécules, induisant ainsi un gain de masse (Regazzi 2013). La cinétique de sorption d'eau dépend de la nature du polymère, des caractéristiques de l'eau (pH, eau déminéralisée ou salée) et d'autres paramètres thermodynamiques (Fraga *et al.* 2003). La sorption d'eau par le composite exposé à l'humidité se poursuit jusqu'à un plateau de saturation, du moins si les conditions de vieillissement n'ont pas endommagé le composite. Les modèles de diffusion sont souvent basés sur celui de Fick (Weitsman 2012). La Figure I-16 présente différents exemples de prise de masse d'un composite placé en atmosphère humide :

- La courbe (LF) est associée à un comportement d'absorption de type Fickien, pour lequel on observe un plateau de saturation.
- Les courbes A et B présentent un comportement de diffusion sans plateau de saturation. La courbe A est associée au comportement pseudo-fickien caractérisé par une asymptote au temps long, et la courbe B montre un comportement de diffusion en deux paliers ;
- Les courbes C et D correspondent à des situations spécifiques rencontrées pour certains polymères. La courbe C illustre une augmentation rapide de l'absorption d'eau résultant d'un endommagement mécanique. La courbe D indique une perte de masse attribuée à une dégradation chimique, comme l'hydrolyse par exemple.

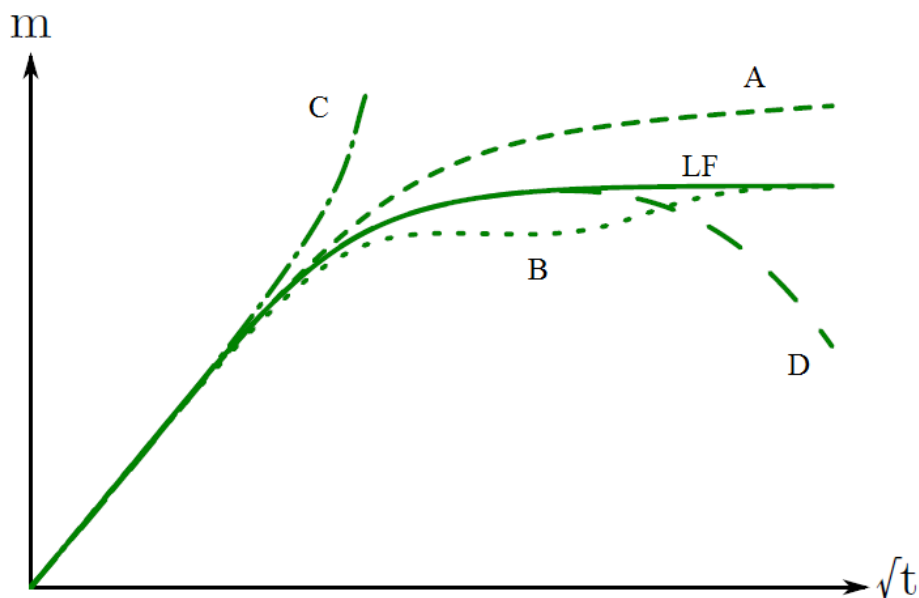


Figure I-16 : Courbes gravimétriques associées à différents comportements d'absorption d'eau (Weitsman 2012).

Dans les composites de type PRF, le transport de l'eau peut suivre trois chemins distincts : il peut diffuser à travers de la matrice massive, dans les imperfections de la matrice (pores ou fissures), ou encore par capillarité le long de l'interface fibre/matrice.

La diffusion de l'humidité dans les composites dépend des caractéristiques moléculaires et microstructurales du matériau, notamment la polarité, l'état de réticulation de la matrice et la présence de durcisseurs résiduels ou d'autres espèces hydrophiles (Wang *et al.* 2006). L'eau absorbée dans les polymères se trouve généralement sous deux états : l'eau libre et l'eau liée. Les molécules d'eau, qui peuvent se déplacer à travers les fissures, les vides et les porosités du composite, sont appelées molécules d'eau libres. Les molécules d'eau attachées aux groupes polaires des polymères sont identifiées comme de l'eau liée.

La présence d'eau dans les composites PRF entraîne différents phénomènes tels que la plastification, le gonflement et l'hydrolyse de la matrice polymère.

Plastification

Le phénomène de plastification est observé lorsque les molécules d'eau pénètrent au sein du réseau polymère, entraînant l'affaiblissement des liaisons intra et intermoléculaires de type Van der Waals. Ce phénomène conduit à une augmentation de la mobilité moléculaire généralisée du réseau, entraînant une perte de propriétés mécaniques et une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) (Fayolle & Verdu 2005). Ces effets sont généralement réversibles et le matériau recouvre (entièrement ou partiellement) ses propriétés initiales après séchage.

Gonflement

Lors de l'absorption, l'eau pénétrant dans le composite exerce des contraintes d'expansion comparables au phénomène de dilatation thermique (Adamson 1980). Les molécules d'eau diffusent entre les chaînes du polymère et remplissent le volume libre, ce qui entraîne une augmentation de la distance entre les macromolécules suivant le principe schématisé sur la Figure I-17, conduisant à une augmentation du volume du polymères et donc du composite.

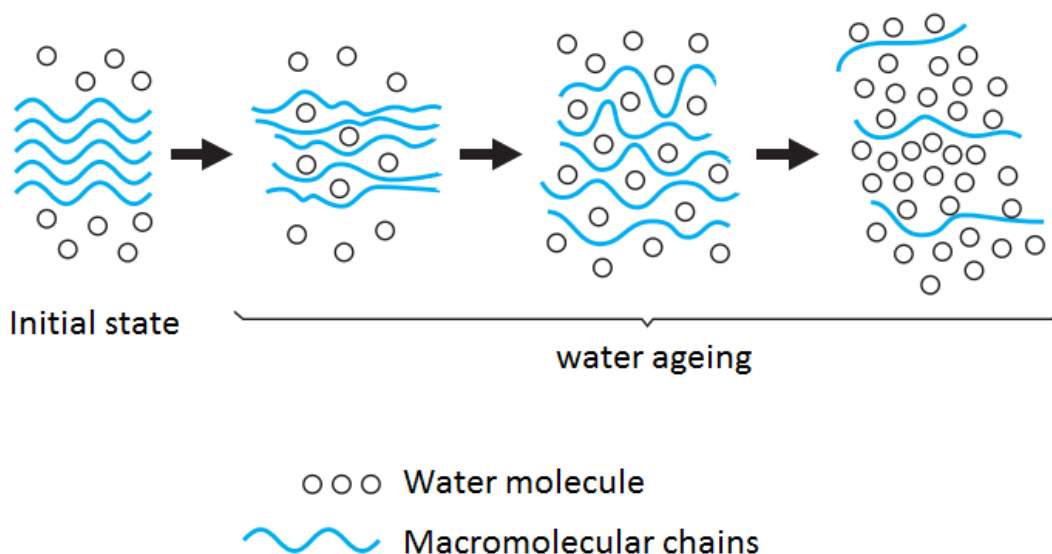
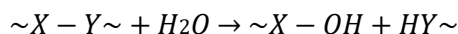


Figure I-17: Représentation schématique de la pénétration d'eau dans la matrice polymère (Fayolle & Verdu 2005).

Hydrolyse

L'hydrolyse est le principal mécanisme de dégradation chimique observé dans les polymères exposés à l'eau. Les molécules d'eau réagissent avec les chaînes polymères et les décomposent en deux chaînes plus petites, selon la réaction suivante :



Les polymères de type esters, amides et époxydes sont les plus susceptibles d'être hydrolysés en présence d'eau (Verdu 2000). L'hydrolyse est généralement un processus lent, mais l'exposition à des températures élevées augmente la cinétique de cette réaction.

En dégradant le polymère, l'hydrolyse entraîne une diminution de sa masse moléculaire (Regazzi 2013), une diminution de sa température de transition vitreuse (Abeyasinghe *et al.* 1982) mais aussi une perte irréversible des propriétés mécaniques.

1.4.1.2 Effet des cycles gel-dégel

Lorsque le système de renforcement est appliqué sur une structure existante notamment dans le cas d'une réparation, il peut exister des fissures dans les éléments en béton. Le collage du composite sur le béton peut alors ne pas être parfait et des vides peuvent être présents dans la couche d'adhésif assurant l'interface entre le béton et le composite. De l'eau peut alors se trouver piégée ou s'infiltrer dans ces diverses discontinuités. Lorsque cette eau gèle suite à une baisse de la température extérieure, sa dilatation induit des contraintes d'interface. La répétition de ce phénomène lors des cycles de gel/dégel, est susceptible de provoquer un délaminage du composite à l'interface béton/composite.

Kaiser a étudié le comportement de poutres en béton armé, non fissurées et fissurées, renforcées par composites collés et soumis à 100 cycles de gel/dégel compris entre -25°C et 20°C (Kaiser 1989). Il n'a constaté aucun effet négatif des cycles sur le comportement des éléments testés par rapport au comportement des éléments de référence. Ces résultats ont été confirmés par Green *et al.* qui ont étudié les effets des cycles de gel/dégel sur le comportement des collages entre le béton et le composite (Green, M. F., Bisby, L. A., Beaudoin, Y., & Labossiere 1998). Tysl *et al.* ont introduit des délaminages et des vides dans la couche adhésive afin d'étudier l'influence de tels défauts sous l'action de gel et de dégel (Tysl *et al.* 1998). Là encore aucune influence significative des cycles de gel et du dégel n'a été reporté.

1.4.1.3 Effet des chlorures

Une application potentielle des PRF concerne la construction/réparation d'ouvrages situés en environnement salin où l'acier est particulièrement susceptible de se corroder. Les chercheurs ont donc étudié la sensibilité des barres en composites de verre, d'aramide et de carbone immergés dans des solutions présentant différentes concentrations de chlorure allant jusqu'à 4% (Saadatmanesh & Tannous 1997; Sen, R., Shahawy, M., Rosas, J., & Sukumar 1997; Steckel *et al.* 1998; Toutanji & El-Korchi 1998).

Il ressort de ces travaux qu'il est difficile de différencier la dégradation due à l'attaque des chlorures de celle due à la diffusion d'humidité et/ou à l'attaque alcaline des fibres. Cependant, il semblerait que les solutions salines constituent un environnement plus sévère que l'eau douce. De manière générale, les composites à base de fibres de carbone exposés à une attaque combinée de chlorures et d'humidité dans le béton présentent très peu de dégradation dans le temps. En revanche, les composites renforcés par fibres de verre ou d'aramide peuvent subir des pertes de résistance et de rigidité allant jusqu'à 50% et une relaxation de contrainte pouvant aller jusqu'à 30% (Fib Bulletin 40 2007).

1.4.1.4 Effet des alcalis

Le béton est très alcalin en raison de la forte teneur en hydroxyde de calcium de la matrice cimentaire durcie (pH 12,5 à 14), ce qui peut affecter la durabilité des PRF.

Les fibres de carbone ne peuvent pas absorber les liquides et résistent aux acides, aux alcalis et aux solvants organiques ; elles ne se détériorent donc pas considérablement dans les environnements agressives (Machida 1993).

En revanche, la détérioration des fibres de verre en milieu alcalin est bien connue. Par conséquent, la fonction protectrice des résines polymère est particulièrement importante dans le cas des composites PRFV. Des études expérimentales menées sur des armatures en PRFV noyées dans du béton ou soumises à des vieillissements accélérés dans des solutions fortement alcalines ont démontré que les fibres de verre présentent une dégradation significative due aux alcalis, quelle que soit la matrice polymère utilisée (Saadatmanesh & Tannous 1997; Sen *et al.* 1993). La diminution de la capacité en traction peut être de l'ordre de 30 à 100 % en fonction de la saturation et du temps d'action. La meilleure protection est assurée par les résines de type vinylester. Le taux de détérioration des fibres de verre en milieu alcalin dépend aussi fortement de la composition du verre (E, ECR, AR ...). De manière générale, les essais accélérés en solutions alcalines sont plus sévères que les essais menés sur des PRFV noyés dans une matrice cimentaire, en raison de la forte mobilité des ions alcalins.

Les fibres aramides peuvent également subir une détérioration en milieu alcalin, cependant, à un niveau moins sévère que les fibres de verre. La diminution de la capacité en traction des fibres aramides peut atteindre 25 à 50 % (Uomoto & Nishimura 1999).

L'environnement alcalin peut également entraîner une dégradation de certaines liaisons chimiques au sein de la matrice polymère. En général, les résines de type vinylester présentent la meilleure résistance aux alcalins, tandis que les résines époxydes et polyester présentent respectivement des résistances satisfaisante et médiocre (Machida 1993).

1.4.1.5 Effets du fluage et de la fatigue statique

Les composites soumis à des charges constantes en traction peuvent se rompre même si ces charges sollicitent le composite bien en dessous de sa résistance. Ce phénomène correspond à la rupture en fluage ou en fatigue statique (fluage dans un environnement agressif). Pour les composites à base de fibres de verre et d'aramide, la rupture en fluage peut se produire pour une contrainte maintenue relativement éloignée de la résistance en traction, tandis que les composites renforcés par fibres de carbone présentent une meilleure résistance au fluage. Le mécanisme de rupture sous contrainte maintenue n'est toutefois pas exclusivement lié à la valeur de cette contrainte. En effet, les chercheurs ont indiqué que les conditions environnementales défavorables diminuent le temps pendant lequel le composite est capable

de supporter la charge. Une fibre de verre sèche peut résister à 70% de sa résistance ultime pendant 100 ans, mais cette fibre dans l'eau ne peut résister qu'à 50% de sa résistance ultime, tandis que le contact avec des acides ou des alcalis peut provoquer une rupture soudaine pour de plus faibles valeurs de contrainte (Maxwell *et al.* 2005).

1.4.1.6 Effet du rayonnement ultraviolet

Les rayons ultraviolets (UV) affectent les matériaux polymères (Bank *et al.* 1995). Des tests d'exposition ont été réalisés en laboratoire et dans des conditions réelles d'ensoleillement et ont permis de comparer la résistance à la traction d'échantillons vieillis à celle des échantillons de référence. Par exemple, Kato *et al.* ont examiné l'effet des rayons UV sur les composites renforcés par fibres d'aramide, de carbone et de verre exposés en laboratoire à un rayonnement UV de haute intensité (0,2 MJ/m²/heure) combiné à des cycles d'humidification/séchage à une température de 26°C (Kato *et al.* 1997). Les composites à fibres d'aramide présentaient une réduction d'environ 13% de la résistance en traction après 2500 heures d'exposition, les composites à fibres de verre, une diminution de 8% après 500 heures (aucune réduction par la suite) et les composites à fibres de carbone ne montraient aucune réduction de propriétés.

1.4.2 Durabilité des composites renforcés par fibres de carbone

Parmi les fibres synthétiques disponibles sur le marché, les fibres de carbone font partie des fibres les plus résistantes aux environnements agressifs et les plus durables. La durabilité des composites renforcés par fibres de carbone a fait l'objet de nombreuses études, en particulier vis-à-vis du vieillissement hygrothermique. Il est largement établi que l'absorption d'eau induit un phénomène de plastification pour la plupart des matrices utilisées dans les composites à fibres de carbone, entraînant également une diminution de la température de transition vitreuse (T_g). Ces effets sont généralement réversibles après séchage du composite, mais une exposition prolongée ou cyclique à l'eau à des températures élevées peut produire des effets irréversibles attribués à la dégradation de la matrice et de l'interface fibre-résine, ou encore à la dilatation de vides internes et à la microfissuration (Boll *et al.* 1985).

1.4.2.1 Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composites à fibres de carbone

De nombreux chercheurs ont étudié l'effet du vieillissement hygrothermique sur les propriétés mécaniques en traction des composites à fibres de carbone. Ils ont ainsi démontré que la résistance et le module d'Young longitudinaux sont peu affectés par la présence d'eau, ces propriétés étant principalement gouvernées par les fibres dont la résistance à l'humidité est bonne.

Cromwell *et al.* ont réalisé des essais de traction sur deux composites à fibres de carbone (préfabriqués ou stratifiés au contact) vieillis sous différentes conditions (Cromwell *et al.* 2011). La Figure I-18 et la Figure I-19 présentent les résultats des essais de traction, respectivement pour les composites

préfabriqués et les composites stratifiés au contact. Comme attendu, les composites préfabriqués produisent des résultats moins dispersés car ce procédé de fabrication nettement plus reproductible et contrôlé que le procédé de stratification au contact. De plus, quel que soit le type de vieillissement, les modules d'Young et les résistances en traction ne présentent pas de diminution supérieure à 10% par rapport aux propriétés des échantillons non vieillis. Dans certains cas, une augmentation des performances a même été observée. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs (Boll *et al.* 1985; Hong *et al.* 2018; Wong 2013; Zhang *et al.* 2011).

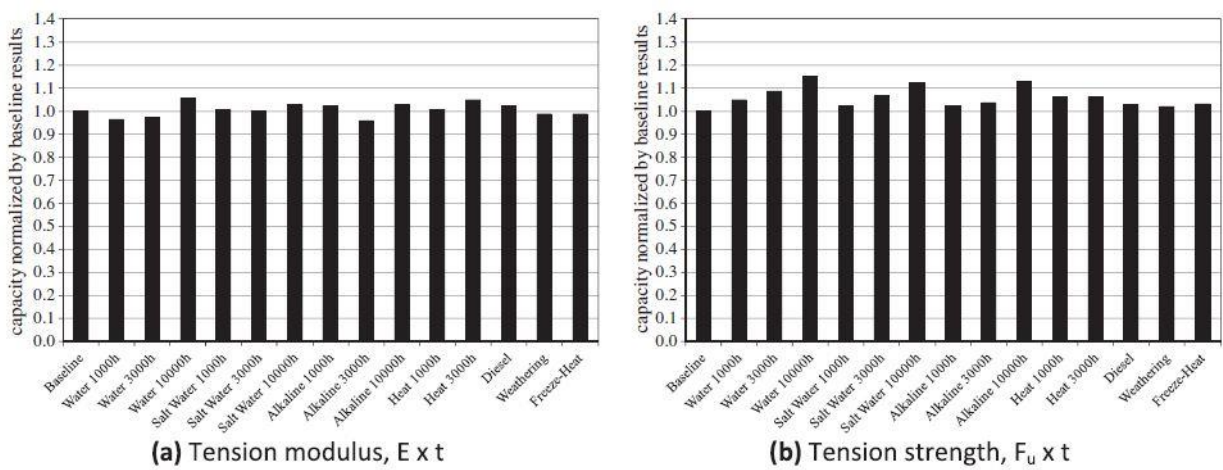


Figure I-18 : Résultats des essais de traction sur des composites à fibres de carbone préfabriqués, après vieillissement dans différentes conditions (Cromwell *et al.* 2011).

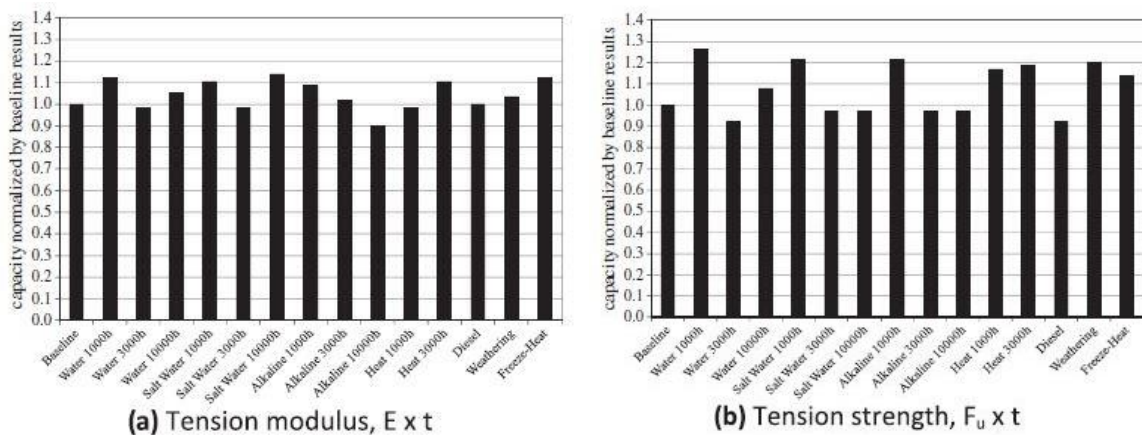


Figure I-19 : Résultats des essais de traction sur des composites à fibres de carbone stratifiés au contact, après vieillissement dans différentes conditions (Cromwell *et al.* 2011).

1.4.2.2 Effet de l'humidité sur la résistance mécanique de l'interface fibre de carbone/matrice

Contrairement à la résistance en traction du composite renforcé par des fibres de carbone, l'interface fibre/matrice de ce type de PRF est sensible au vieillissement hygrothermique. La présence d'eau

entraîne la dégradation de l'interface ce qui amoindrit la capacité de transfert des efforts mécaniques aux fibres. Xian *et al.* ont réalisé des essais de flexion 3 points avec appuis rapprochés sur des composites à fibres de carbone immergés dans l'eau à 23°C, 40°C, et 60°C (Xian *et al.* 2014). On rappelle que ce type d'essai de flexion permet de solliciter majoritairement l'interface fibre/matrice. La Figure I-20 montre une dégradation significative la résistance de cette interface pour les échantillons ayant subi une immersion à 40°C et 60°C, indiquant ainsi l'impact négatif de ces conditions de vieillissement humide sur la durabilité des composites testés.

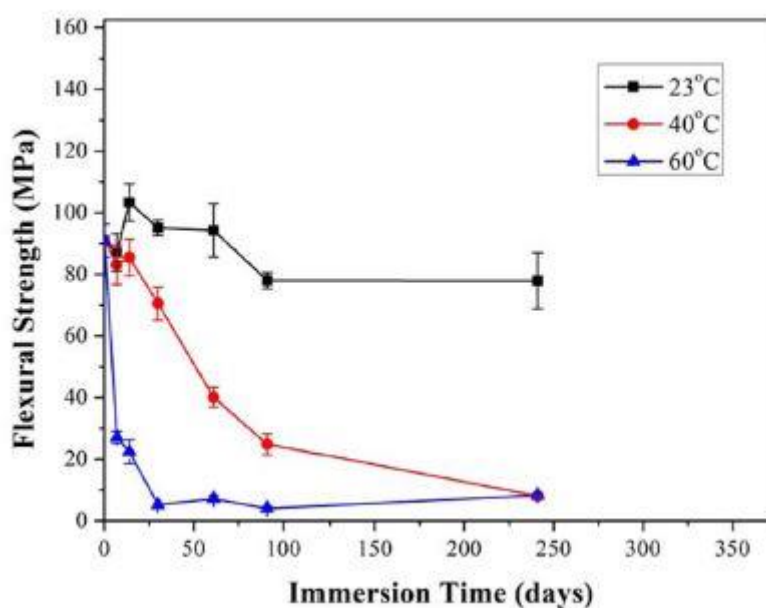


Figure I-20 : Résultats des essais de flexion 3 points avec appuis rapprochés menés sur des composites à fibres de carbone ayant subi une immersion à température contrôlée (Xian *et al.* 2014)

I.4.2.3 Effet de l'humidité sur le comportement mécanique de l'interface béton/composite PRFC

L'interface adhésive entre le composite et le béton joue un rôle majeur dans le fonctionnement de la réparation. En effet, une interface endommagée peut diminuer l'efficacité du renforcement par composites collés, car elle n'est plus alors capable d'assurer le transfert des charges de la structure vers les composites qui sont sensés reprendre une partie des efforts. Pour ces raisons, la durabilité de cette interface a été largement étudiée et des modèles liés à sa durabilité ont été développés pour prédire sa durée de vie (Benzarti *et al.* 2009, 2011, 2012; Houhou *et al.* 2014; Quiertant *et al.* 2017).

Benzarti *et al.* ont étudié l'effet du vieillissement de l'interface entre des composites à fibres de carbone et le substrat béton en réalisant des essais d'arrachement (pull-off) et des essais de cisaillement à simple ou double recouvrement. Certains composites étaient préfabriqués et d'autres stratifiés au contact. Les corps d'épreuve (petites dalles de béton renforcées par composites collés) ont été vieillis dans une

chambre climatique imposant une température de 40°C et une humidité relative de 95%. Lors des essais d'arrachement, une diminution significative de la résistance a été observée suite au vieillissement avec un changement du mode de rupture (d'une rupture initiale cohésive dans le béton vers une rupture adhésive ou mixte). Concernant les essais de cisaillement, là encore un changement du mode de rupture a aussi été observé pour les corps d'épreuve vieillis, évoluant d'une rupture initiale de type cohésive dans le béton à une rupture dans le joint de polymère dans le cas des composites préfabriqués, et à un décollement dans le cas des composites stratifiés au contact. Les résistances maximales de cisaillement sont restées inchangées au cours du vieillissement, mais les profils de contrainte le long du joint ont révélé une augmentation de la longueur du transfert de charge et des déformations plastiques locales à l'avant du joint adhésif (Benzarti *et al.* 2011).

Quiertant *et al.* ont réalisé des essais de double cisaillement, avec une géométrie modifiée des corps d'épreuve, pour détecter une éventuelle diminution de la résistance au cisaillement de l'interface induite par les différents vieillissements testés. Une diminution de 20% de la résistance maximale en cisaillement a ainsi été observées pour les échantillons vieillis sous une température de 40°C et une humidité relative de 95% (Quiertant *et al.* 2017).

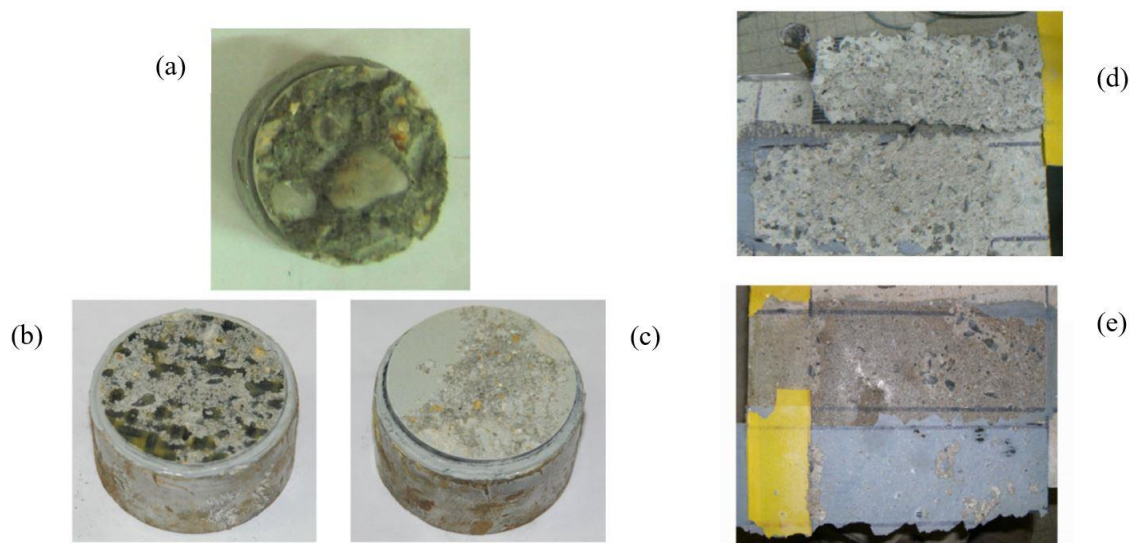


Figure I-21 : Modes de rupture de composites à fibres de carbone collés sur substrat béton, pour des essais d'arrachement : (a) cohésif dans le béton (b) mixte (cohésif + décollement) et (c) décollement total du composite, et des essais de cisaillement à simple recouvrement : (d) cohésif dans le béton et (e) décollement total du composite (Benzarti *et al.* 2009).

1.4.3 Durabilité des composites renforcés par fibres de lin

Bien qu'il existe des applications prometteuses à l'échelle du laboratoire, la production de bio-composites à l'échelle industrielle fait encore face à de nombreux défis. Le manque de données concernant la durabilité des composites renforcés par fibres naturelles est un défi majeur à relever avant

l'acceptation et la mise en œuvre généralisées des bio-composites dans les différents secteurs de l'ingénierie (Yan *et al.* 2014).

Le cycle de vie des bio-composites doit être adapté à des exigences spécifiques. Par rapport aux composites renforcés de fibres synthétiques, les composites renforcés de fibres de lin souffrent d'une résistance à l'humidité relativement médiocre en raison de la présence d'hydroxyles et d'autres groupes polaires dans divers constituants des fibres. Les fibres de lin aptes à absorber un taux d'humidité élevé peuvent alors produire une faible qualité d'interface avec la matrice, compromettant ainsi les propriétés mécaniques des composites. Les composites renforcés de fibres de lin sont très sensibles aux influences d'agents environnementaux, et leur vieillissement défavorable sous conditions hygrothermiques rend difficile la prévision de leur durée de vie (Satyanarayana *et al.* 2009). Pour pallier à ce problème et développer des composites présentant de meilleures propriétés mécaniques et performances environnementales, des traitements de surface des fibres de lin (agents de couplage, traitement par plasma à froid) peuvent être proposés en vue d'augmenter l'hydrophobie des fibres de lin et améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères.

1.4.3.1 Effet du vieillissement hygrothermique sur la microstructure des fibres de lin

La première étape dans l'étude de la durabilité des composites à fibres de lin consiste à s'intéresser aux fibres seules. Rouch a étudié le vieillissement accéléré des mèches de fibres de lin dans différentes conditions hygrothermiques (vieillissement thermique à 70°C et vieillissement par immersion à 23°C ou 70°C) sur une durée de 10 semaines (Rouch 2018).

Le vieillissement thermique des fibres à 70°C sur de longues périodes peut induire des défauts tels que des arrachements de matière, des microfissurations et des « dislocations ». La température élevée entraîne la dégradation de la lamelle mitoyenne. Après seulement 6 semaines, Rouch observe que cette lamelle a totalement disparu et que la paroi primaire commence à se dégrader (Figure I-22).

La présence d'eau conduit à la destruction rapide des parois cellulaires riches en pectines, du fait de leur forte sensibilité à l'hydrolyse. Une élévation de température du milieu aqueux étend la dégradation de la fibre à la couche S1, voire S2. L'abaissement des propriétés mécaniques est corrélé aux pertes de masse résultant du lessivage des constituants de la phase amorphe de la fibre et de la lamelle mitoyenne, selon une relation linéaire dépendant de la température d'immersion.

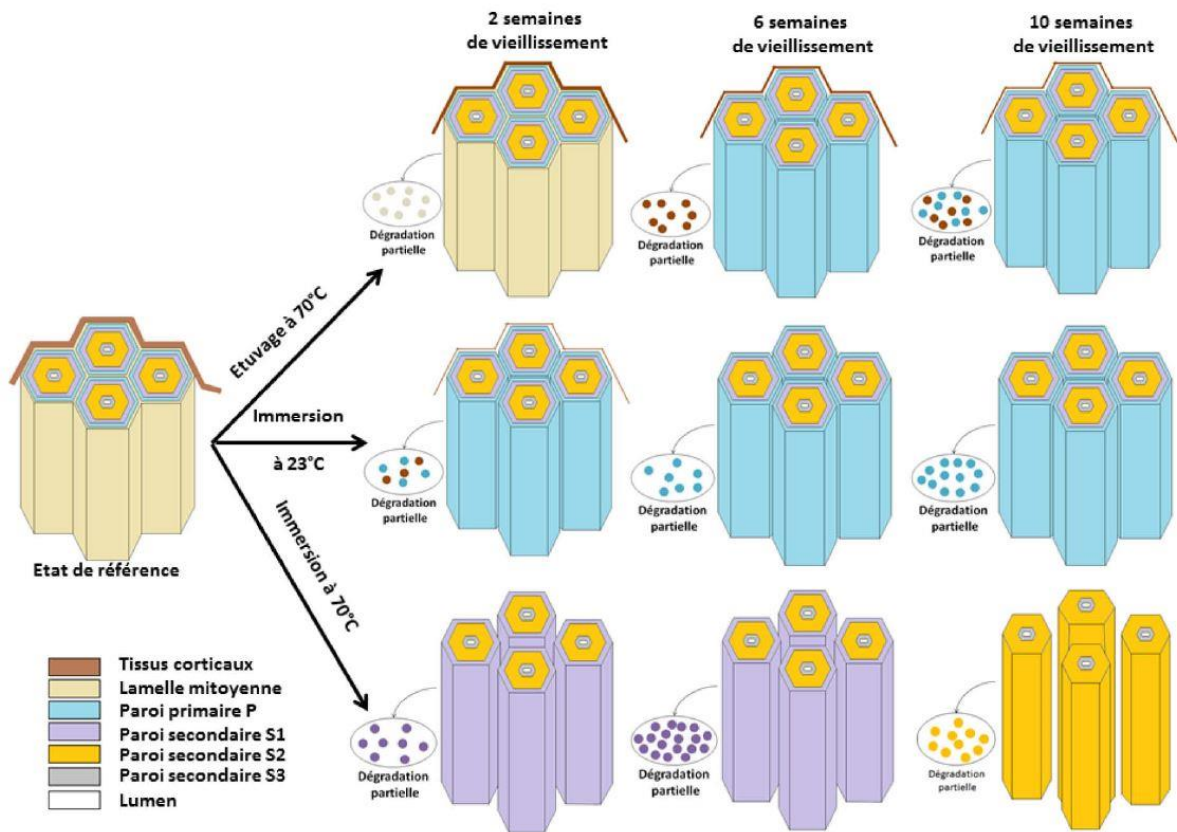


Figure I-22 : Mécanismes de dégradation des parois cellulaires des fibres de lin soumises à différents vieillissements : vieillissement thermique à 70°C et vieillissement par immersion à 23°C ou 70°C (Rouch 2018).

1.4.3.2 Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composites à fibres de lin

Pour accélérer le développement de composites à fibres naturelles pouvant être utilisés en milieu extérieur, il est essentiel de disposer de données précisant les effets de l'humidité sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Cette problématique revêt plusieurs aspects.

Par exemple, Stamboulis *et al.* ont démontré que la biodégradation de la fibre associée à la rétention d'humidité provoquait le développement de champignons et de bactéries dans les composites à fibres de lin (Stamboulis *et al.* 2000). Différentes conditions climatiques peuvent également entraîner un changement de couleur, une perte de masse, l'apparition d'une rugosité de surface et une réduction de la résistance des composites naturels (Singh *et al.* 2000).

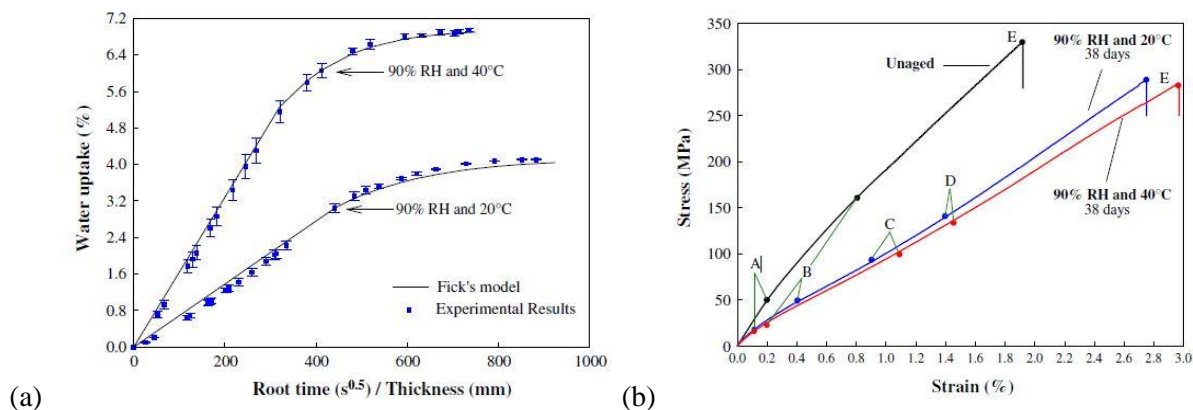


Figure I-23 : Résultats : (a) des essais d'absorption sur composites à fibres de lin et (b) conséquences sur le comportement mécanique (Scida et al. 2013)

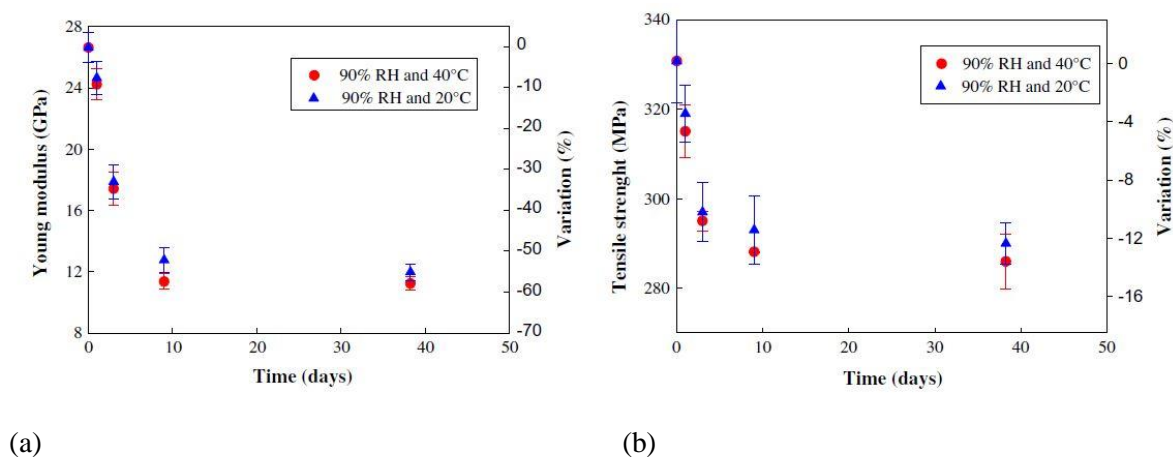


Figure I-24 : Evolution des propriétés de traction des composites à fibres de lin en fonction du temps : (a) module d'Young et (b) résistance à la traction (Scida et al. 2013)

Scida *et al.* ont étudié les effets du vieillissement hygrothermique sur les propriétés physiques et mécaniques des composites à fibres de lin (Scida *et al.* 2013). Ils ont observé une augmentation de la cinétique d'absorption d'eau et de la quantité d'eau à saturation avec la température (Figure I-23-a). Cette augmentation de l'absorption d'eau entraîne une diminution du module d'Young et de la résistance en traction des composites (Figure I-23-b). En comparant les évolutions des propriétés en traction du composite obtenues lors de vieillissement à 20°C ou 40°C sous humidité relative de 90%, il ressort que la condition la plus chaude génère la plus grande diminution de performance (Figure I-24). De nombreux autres chercheurs se sont intéressés aux effets de l'humidité sur le vieillissement des composites à fibres de lin, mais les résultats publiés ne permettent pas de tirer de conclusions simples en raison des différentes conditions de vieillissement et de la grande variété des matériaux étudiées.

Thuault *et al.* ont observé que la résistance en traction des composites à fibres de lin augmente avec l'humidité relative du milieu d'exposition (pour une durée de vieillissement de 2 mois), atteignant une

valeur maximale pour 68% HR, puis diminuant ensuite pour des valeurs de HR plus élevées (Thuault *et al.* 2014). Cette augmentation initiale de résistance avec HR s'explique par le gonflement des fibres qui engendre un effet de confinement des fibres au sein de la matrice, augmentant ainsi le frottement à l'interface. Cependant, le niveau d'humidité devient très élevée à l'interface, le frottement entre la fibre et la matrice diminue sensiblement, induisant alors une chute de résistance.

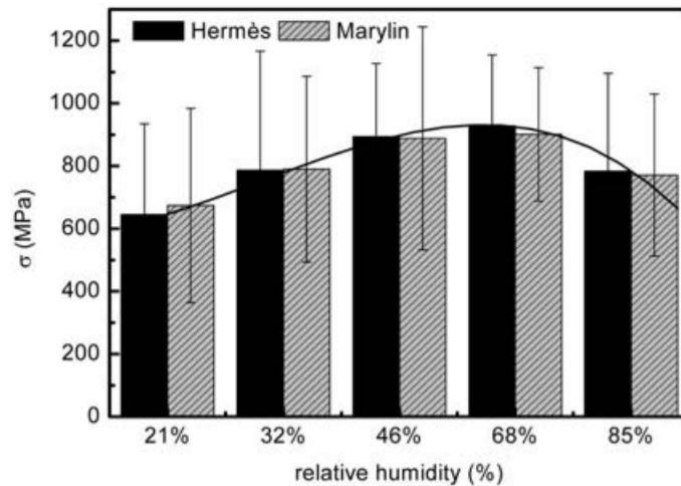


Figure I-25 : Evolution de la résistance en traction des composites de lin en fonction de l'humidité relative du milieu de vieillissement (Thuault *et al.* 2014).

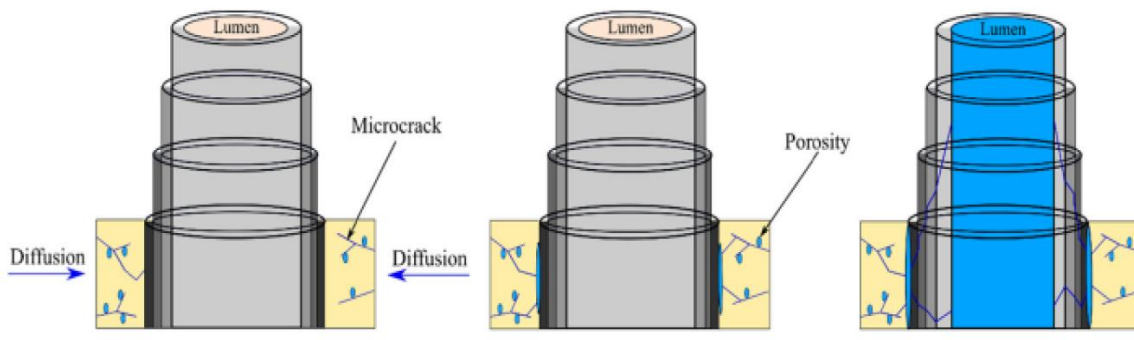


Figure I-26 : Schémas décrivant le processus d'absorption d'eau au sein d'un composite renforcé par des fibres végétales totalement protégées par la matrice (Chilali *et al.* 2017).

La forte absorption d'eau par les composites bio-sourcés, régie par les fibres végétales, s'explique par l'existence de deux mécanismes principaux de sorption (voir Figure I-26) :

- les molécules d'eau s'infiltrent par capillarité à l'interface fibre/matrice ;
- l'eau peut ensuite passer dans le volume de la fibre à travers les défauts présents dans les parois (introduits pendant le défibrage mécanique).

Ces mécanismes de sorption vont engendrer les mêmes mécanismes de dégradation observés sur les composites classiques, c'est-à-dire des décohésions aux interfaces fibre/matrice, l'augmentation de volume libre, des effets d'osmose et l'apparition de microfissures (Azwa *et al.* 2013). De plus, le fort pouvoir gonflant des fibres végétales en présence d'eau (+25% dans le sens radial des fibres) va accroître considérablement le gonflement différentiel avec la matrice (Célino *et al.* 2014). Ce phénomène contribue à une microfissuration plus prononcée aux interfaces et donc les molécules d'eau pourront s'infiltrer davantage dans l'ensemble de la matrice (Rouch 2018).

1.4.3.3 Effet de l'humidité sur la résistance mécanique de l'interface fibre de lin/matrice

Testoni *et al.* ont immergé des composites constitués de matrice polyester et de fibres de lin ou de verre dans de l'eau à des températures de 30°C, 50°C et 70°C (Testoni 2016). Les composites soumis aux températures les plus élevées ont absorbé les plus grandes quantités d'eau. Les auteurs ont également étudié l'effet de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques de l'interface fibre/matrice en effectuant des essais de traction sur des coupons de composites dont les fibres étaient inclinées à 45 degrés, permettant ainsi de caractériser le comportement au cisaillement interlaminaire. Les résultats ont montré une diminution de la résistance au cisaillement interlaminaire des composites en présence d'eau, pouvant atteindre 35% aux températures les plus élevées, et liée une dégradation de l'interface fibre/matrice (Figure I-27).

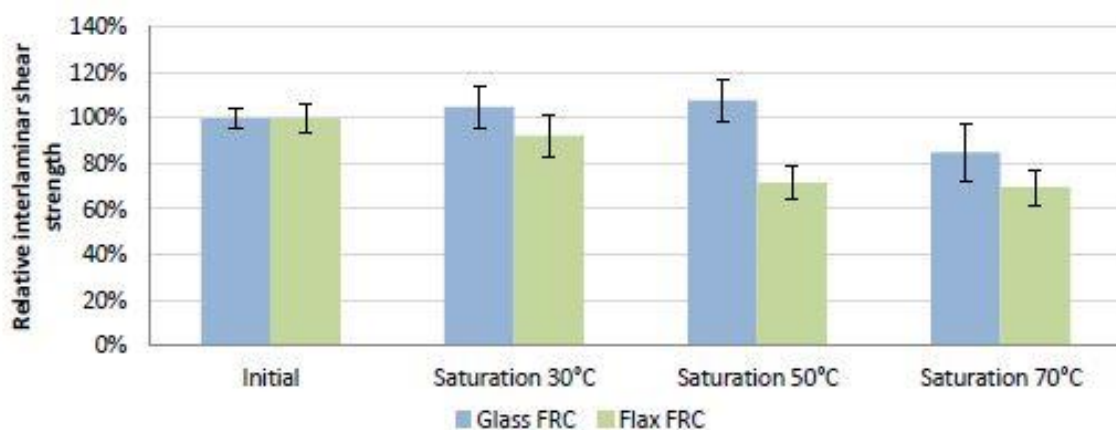


Figure I-27 : Résultats des essais de traction sur des composites à fibres de lin et de verre présentant une orientation des fibres à 45° et préalablement immergées dans l'eau à températures contrôlées (Testoni 2016).

Cuinat-Guerraz *et al.* ont également étudié l'effet du vieillissement hygrothermique sur la résistance au cisaillement interlaminaire de composites à matrice bio-sourcée renforcée par fibres de lin, en réalisant des essais de flexion 3 points avec appuis rapprochés (Cuinat-guerraz 2016). Dans ce cadre, les échantillons de composite ont été soumis à un vieillissement à 30°C et 90% HR. Un changement de mode de rupture a été observé après 91 heures de vieillissement, passant d'une rupture par cisaillement interlaminaire en fibre neutre à une rupture en compression avec déformation plastique. Ce changement

du mode de rupture résulte de la plastification de la matrice polymère par les molécules d'eau absorbées au sein du composite.

1.4.3.4 Effet de l'humidité sur le comportement mécanique de l'interface béton/composites à fibres de lin

La durabilité de l'interface adhésive entre les composites à fibres de lin et le béton a été peu étudiée. Hallonet *et al.* ont cependant réalisé des essais de double cisaillement sur ce type d'interface après vieillissement hygrothermique. Dans ce cadre, des corps d'épreuve en béton renforcés par des composites à fibres de lin soit préfabriqués, soit stratifiés au contact, ont été soumis à une immersion dans l'eau à 70°C pendant des durées allant jusqu'à 4 semaines (Hallonet 2016). Une diminution de la résistance au cisaillement de l'interface est observée pour l'ensemble des corps d'épreuve vieillis, attribuable à une dégradation de l'interface béton/composite induit par le vieillissement hygrothermique. D'autre part, un changement de mode rupture est observé sur les échantillons testés en double cisaillement après vieillissement: initialement cohésif dans le support béton pour les échantillons de référence, le mode de rupture devient en effet cohésif dans le composite pour les échantillons stratifiés au contact, et de type mixte (décollement du composite et rupture dans le composite) pour les composites préfabriqués après 4 semaines de vieillissement (Figure I-28).

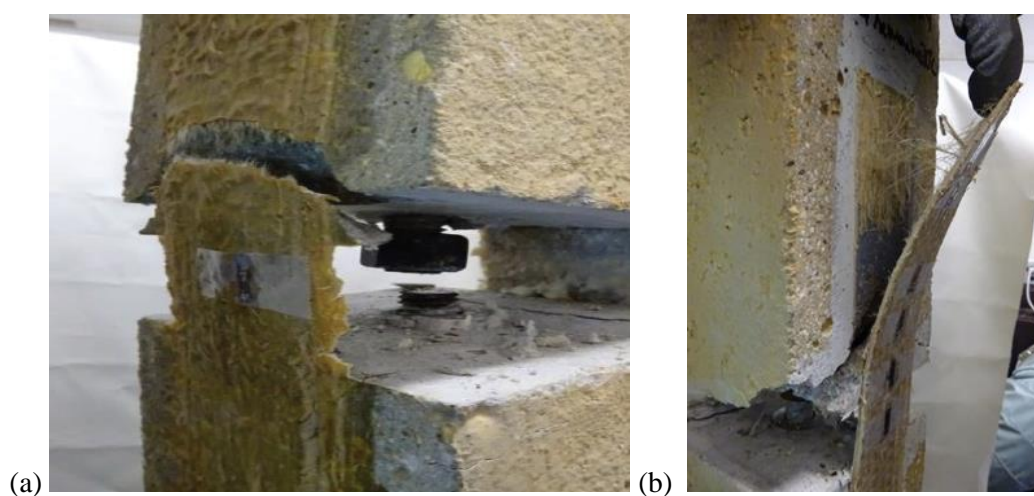


Figure I-28 : Modes de rupture observés lors des essais de double cisaillement sur corps d'épreuves renforcés par composites à fibre de lin, après 4 semaines d'immersion à 70°C : (a) cas des composites stratifiés au contact et (b) des composites préfabriqués (Hallonet 2016).

1.4.3.5 Pistes d'amélioration de la durabilité des composites à fibres de lin

De nombreuses études ont été menées dans le but de concevoir des composites renforcés par fibres de lin plus durables. Une des pistes explorées consiste à améliorer la stabilité dimensionnelle des matériaux ligno-cellulosiques vis-à-vis des conditions environnementales. Dans l'étude de Stamboulis *et al.*, le comportement environnemental de composites renforcés par des fibres de lin traitées et non traitées, est

évalué à travers le suivi des évolutions de la masse liée l'absorption d'humidité, du gonflement, et des propriétés mécaniques des composites (Stamboulis *et al.* 2000). Cette étude a confirmé que l'absorption d'humidité et le gonflement des composites constitués de fibres de lin traitées au Duralin (agent limitant la prise en eau des fibres) sont environ 30% inférieurs à ceux des composites à base de fibres non traitées.

Une meilleure compréhension des propriétés d'interface est également essentielle pour optimiser les propriétés mécaniques et la durabilité des bio-composites, mais jusqu'à présent, peu de données sont disponibles. Toutefois, Le Duigou *et al.* ont étudié les mécanismes d'adhérence entre les fibres de lin et une matrice biopolymère de type poly(l-lactide) ou PLLA, en considérant différents traitements thermiques du composite (vitesse de refroidissement et recuit) (Le Duigou *et al.* 2010). Ils ont conclu que lorsque la vitesse de refroidissement est faible, de meilleures propriétés interfaciales des composites sont observées. Arbelaiz *et al.* ont utilisé un copolymère d'anhydride maléique et de polypropylène comme agent de compatibilité entre les fibres de lin et une matrice polypropylène (Arbelaiz *et al.* 2005). Les résultats ont montré cet agent de couplage améliore les propriétés mécaniques des composites et diminue nettement le taux d'absorption d'eau. Oksman *et al.* ont également utilisé un plastifiant, la triacétine, en vue d'améliorer l'adhésion entre les fibres de lin et la matrice polymère (Oksman *et al.* 2003).

Afin de surmonter les problèmes de dégradation environnementale des composites renforcés par fibres naturelles, Thwe et Liao ont envisagé d'utiliser un mélange de fibres naturelles et de fibres synthétiques (fibres de verre ou de carbone) de manière fabriquer des composites hybrides, mécaniquement plus résistants et moins sensibles à l'humidité. Leurs travaux démontrent que l'hybridation permet d'améliorer la rigidité, la résistance mécanique et la résistance à l'humidité du composite (Thwe & Liao 2003). En utilisant un composite hybride contenant au moins deux types fibres, il apparaît que les avantages de chaque type de fibre complètent ceux de l'autre. En conséquence, un compromis pertinent entre performances et coût pourrait être atteint par une conception appropriée de ce nouveau matériau. Ainsi, une étude sur les composites hybrides carbone/lin a suggéré l'utilisation de ce matériau pour des applications nautiques et automobiles (Fiore *et al.* 2012).

Si un composite hybride durable renforcé de fibres de lin peut être envisagée dans un avenir proche, le principe d'une utilisation majoritaire des fibres naturelles à la place des fibres synthétiques sur le marché des composites nécessite encore de nombreux travaux en vue d'améliorer l'adhésion fibres/matrice et la stabilité environnementale / dimensionnelle des fibres naturelles, ou encore de limiter les pertes de propriétés du bio-composite liées à l'absorption d'humidité en conditions de service.

I.5 Fiabilité des matériaux composites en génie civil

Dans cette section, les différentes approches fiabilistes utilisées pour estimer la durée de vie des matériaux composites sont présentées. Dans un premier temps, les différents types de vieillissement accéléré et leur exploitation sont brièvement décrits. Ensuite, les lois d'accélération les plus courantes en génie civil sont répertoriées. Enfin, les modèles de dégradations développés dans la littérature sont présentés.

I.5.1 Fiabilité par les essais accélérés

Les essais de vieillissement accéléré cherchent à accentuer la cinétique des phénomènes de dégradation qui se manifestent sur des temps très long dans les conditions normales de service. Pour obtenir cette accélération, les matériaux sont soumis à des niveaux de sollicitation nettement supérieurs à ceux des conditions normales. Ces essais, s'ils sont correctement interprétés permettent alors d'estimer la durée de vie des matériaux dans leur environnement réel à partir de modèle de dégradation. Ces modèles sont ensuite utilisés pour évaluer la fiabilité du matériau ou de l'assemblage tout au long de sa durée de vie.

La fiabilité est l'aptitude d'une entité à accomplir les fonctions requises dans des conditions données et pendant une durée donnée. Elle est caractérisée par la probabilité $R(t)$ que l'entité E accomplisse ces fonctions dans les conditions rencontrées sur l'intervalle de temps $[0, t]$ (Laronde 2011), ce qui s'exprime de la manière suivante :

$$R(t) = Prob \{ E \text{ non défaillante sur } [0, t] \} \quad (\text{Eq I-1})$$

Les différents types de contraintes dont doit tenir compte le modèle sont choisis en fonction des modes de défaillance attendus :

- Contraintes climatiques : la température et l'humidité sont les contraintes les plus utilisées pour les matériaux de construction. Il est essentiel de choisir des niveaux et des combinaisons appropriés pour conserver le phénomène de dégradation induit par les conditions de service. Il existe d'autres types de contraintes climatiques comme le rayonnement ultraviolet, le pH, la salinité, etc...
- Contraintes mécaniques : cela inclut tous les modes de sollicitation statique que rencontrera l'entité (par exemple la traction, la compression, la flexion, etc), mais aussi les combinaisons de ces sollicitations statiques ainsi que la fatigue, qui est un mode de sollicitation cyclique particulièrement important dans le contexte des infrastructures de transport.
- Contraintes électriques : comme la tension, le choc électrique, le champ magnétique, etc.

Une combinaison des différents types de contrainte peut être appliquée sur les matériaux pendant un essai accéléré.

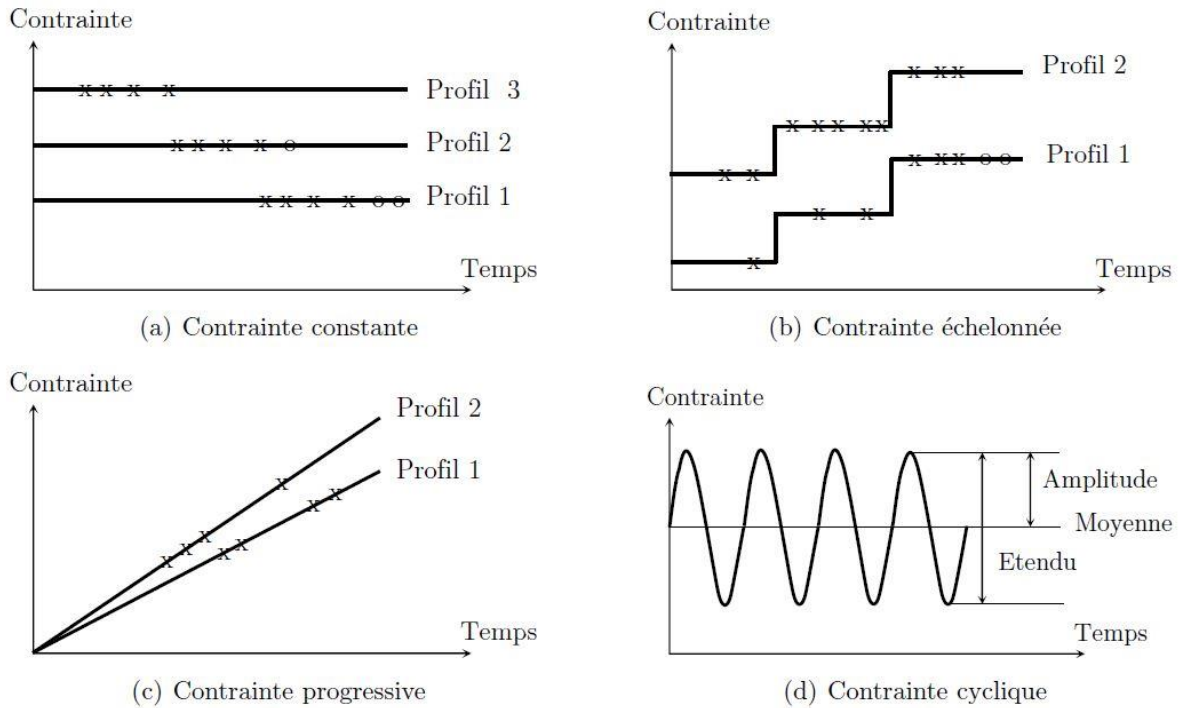


Figure I-29: Différents types de profils de contrainte pouvant être appliqués lors d'un essai accéléré (Fatemi 2012).

La Figure I-29 montre les différents profils de contrainte qui peuvent être appliqués lors d'un essai de vieillissement accéléré :

- a) Contrainte constante : La sollicitation appliquée est constante pendant toute la durée de l'essai.
- b) Contrainte échelonnée : La sollicitation est appliquée sous forme de paliers dont l'amplitude augmente ou diminue avec le temps.
- c) Contrainte progressive : La sollicitation appliquée augmente linéairement en fonction du temps.
- d) Contrainte cyclique : La sollicitation est appliquée selon une amplitude, une valeur moyenne et une fréquence donnée.

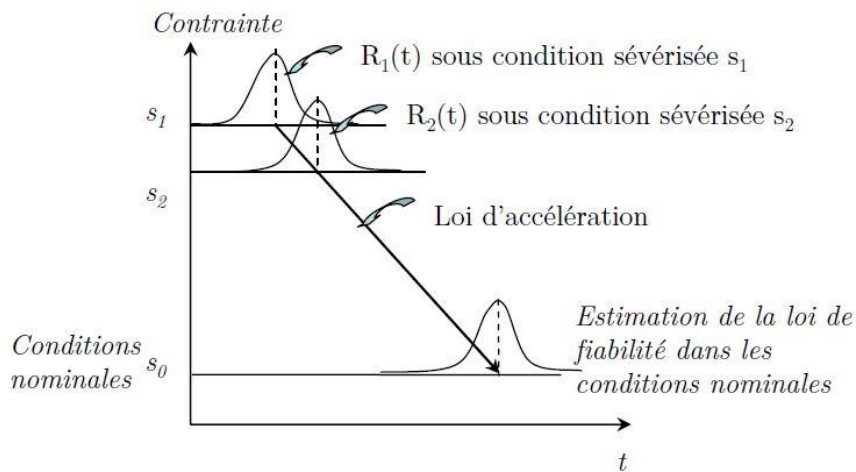


Figure I-30 : Principe des essais accélérés (Laronde 2011).

Les matériaux soumis à des conditions sévères (i.e. conditions plus sévères que les conditions nominales) atteignent plus rapidement la fin de vie que lorsqu'ils sont soumis aux conditions nominales (i.e. conditions de service de référence). Cette méthode permet donc d'évaluer la durabilité de matériaux qui mettent un temps très long pour atteindre leur fin de vie dans des conditions normales.

Dans la pratique, la loi de fiabilité est tout d'abord calculée à partir des résultats obtenus expérimentalement pour le matériau soumis à un vieillissement accéléré et, en utilisant la loi d'accélération, une estimation de la loi de fiabilité dans les conditions nominales est ensuite déduite (Figure I-30) (Laronde 2011; Bagdonavicius & Nikulin 2001).

1.5.2 Loi d'accélération

La définition de la loi d'accélération est une étape essentielle pour l'interprétation des essais de vieillissement accéléré. Cette loi permet de créer une liaison soit (i) entre les différents vieillissements accélérés, soit (ii) entre les essais accélérés et le vieillissement en conditions nominales. Les modèles d'accélération les plus utilisés sont détaillés ci-dessous.

1.5.2.1 Modèle de Peck

Le modèle de Peck est utilisé lorsque le phénomène de dégradation est influencé par la température T et l'humidité H . Il est défini par :

$$\tau = A (H)^{-m} e^{\frac{Ea}{kT}} \quad (\text{Eq I-2})$$

Avec :

- τ : durée de vie
- T : température en K
- H : humidité en %
- k : constante de Boltzmann ($8,6171 \times 10^{-5}$ eV/K)
- E_a : énergie d'activation en eV
- A, m : constantes du modèle

Le facteur d'accélération FA entre la durée de vie τ_0 d'une entité soumise à une température T_0 et une humidité relative H_0 et la durée de vie τ_1 de la même entité soumise à une température T_1 et une humidité relative H_1 est donné par la relation suivante :

$$FA = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \left(\frac{H_1}{H_0}\right)^n e^{\frac{Ea}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (\text{Eq I-3})$$

1.5.2.2 *Modèle de puissance inverse*

Le modèle de puissance inverse décrit la cinétique de dégradation sous une contrainte constante V . La durée de vie τ est alors déduite de l'équation :

$$\tau = \left(\frac{A}{V}\right)^\gamma \quad (\text{Eq I-4})$$

Avec :

- τ : durée de vie
- V : niveau de contrainte
- A, γ : constantes du modèle

Le facteur d'accélération FA entre la durée de vie τ_0 relative à une contrainte V_0 et la durée de vie τ_1 pour une contrainte V_1 est :

$$FA = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\gamma \quad (\text{Eq I-5})$$

1.5.2.3 *Modèle d'Arrhenius*

Le modèle d'Arrhenius est utilisé lorsque le phénomène de dégradation est gouverné par la température T . Il est défini par :

$$\tau = A e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (\text{Eq I-6})$$

Avec :

- τ : durée de vie
- T : température en K
- k : constante de Boltzmann ($8,6171 \times 10^{-5}$ eV/K)
- E_a : énergie d'activation en eV
- A : constante du modèle

Le facteur d'accélération FA entre la durée de vie τ_0 à une température T_0 et la durée de vie τ_1 à une température T_1 est :

$$FA = \frac{\tau_1}{\tau_0} = e^{\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (\text{Eq I-7})$$

1.5.2.4 Modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring est utilisé lorsque le phénomène de dégradation est gouverné par la température T et le niveau de contrainte V . Il est défini par :

$$\tau = \left(\frac{A}{T}\right) e^{\left(\frac{B}{kT}\right)} e^{\left(v\left(c+\frac{D}{kt}\right)\right)} \quad (\text{Eq I-8})$$

Avec :

- τ : durée de vie
- T : température absolue
- V : contrainte donnée
- k : constante de Boltzmann ($8,6171 \times 10^{-5}$ eV/K)
- A , B , C et D : constantes du modèle

1.5.3 Fiabilité des matériaux composites

L'un des principaux défis à relever pour généraliser l'utilisation des composites de renforcement structurel est le manque de connaissance sur l'évolution de leurs performances à long terme, qui rend difficile la prédiction de la durée de vie de la structure renforcée. Pour résoudre ce problème, de nombreux chercheurs soumettent les composites à différents types de vieillissement accéléré dont les protocoles peuvent préconiser l'application de températures élevées ou une immersion dans des solutions agressives, et ce pour mieux comprendre les phénomènes de dégradation.

Plusieurs études se sont appuyées sur le modèle d'Arrhenius, pour décrire la loi d'accélération et interpréter des essais de vieillissement accéléré (Karbhari & Abanilla 2007; Li *et al.* 2017; Liang *et al.* 2018; Silva *et al.* 2014). Dans ces études, les auteurs ont constaté qu'il existe une relation linéaire entre le coefficient de diffusion de l'humidité D et l'inverse de la température ($1/T$) (Figure I-31). Donc, le taux de dégradation k et le coefficient de diffusion D des composites de renforcement s'écrivent comme suit :

$$k = A e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \quad ; \quad D = D_0 e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \quad (\text{Eq I-9})$$

Avec :

- T : température en K
- R : constante universelle des gaz parfaits ($8,3143$ J/mol.K)
- E_d : énergie d'activation en eV
- A , D_0 : constantes du modèle

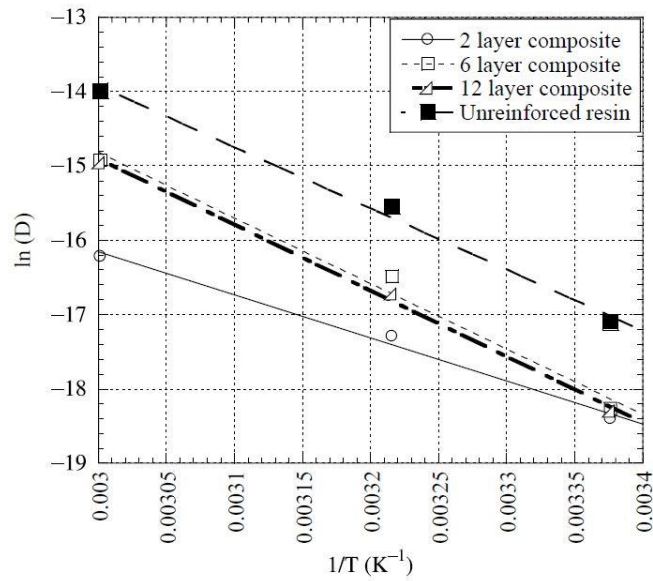


Figure I-31 : Application d'un modèle de type Arrhenius sur les coefficients de diffusion d'eau dans les composites de renforcement (Abanilla et al. 2005).

Concernant la diminution des performances du matériau en fonction du temps, deux modèles de dégradation ont principalement été étudiés.

Le premier modèle de type Arrhenius s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{P_0}{100} (A \ln t + B) \quad (\text{Eq I-10})$$

Avec :

- P : Performance à l'instant t
- P_0 : Performance initiale (avant dégradation)
- t : temps
- A, B : constantes du modèle

Le deuxième modèle a été développé par Phani et Bose (Phani & Bose 1986, 1987) et s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \left[-\frac{t}{\tau_0} e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \right] + \sigma_\infty \quad (\text{Eq I-11})$$

Avec :

- σ_0 : résistance initiale
- σ_∞ : résistance asymptotique
- τ_0 : constante

Karbhari *et al.* ont comparé les deux modèles en les confrontant à des résultats expérimentaux et ont constaté que le premier modèle (Arrhenius) donne une meilleure régression que le second (Figure I-32)(Karbhari & Abanilla 2007).

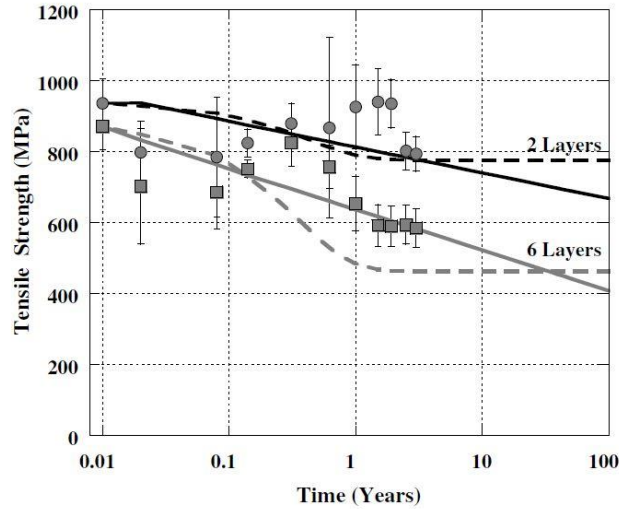


Figure I-32 : Comparaison entre le modèle d'Arrhenius (lignes continues) et le modèle de Phani et Bose (lignes pointillées) pour décrire les résultats d'essais de traction sur composites vieillis (Karbhari & Abanilla 2007).

Après avoir défini le modèle de dégradation et la loi d'accélération, différentes approches ont été adoptées pour calculer la probabilité de défaillance des matériaux. Karbhari *et al.* ont utilisé la loi de distribution de Weibull pour définir la probabilité de défaillance (Karbhari & Abanilla 2007). Cette loi de distribution s'écrit sous la forme :

$$f(x) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1} \exp\left(-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right) \quad (\text{Eq I-12})$$

Et la probabilité de défaillance s'écrit :

$$F(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right) \quad (\text{Eq I-13})$$

Avec :

- α : paramètre de forme
- β : paramètre d'échelle

En revanche, Liang *et al.* ont adopté une approche différente pour estimer la fiabilité des composites à fibres de carbone et de verre exposés à des cycles d'humidification/séchage (Li *et al.* 2017; Liang *et al.* 2018). Ces cycles ont eu une influence négative sur la résistance et l'allongement des composites en traction, mais une influence très limitée sur le module d'élasticité des PRF. De plus, les composites à fibres de verre se sont montrés plus sensibles à cette exposition que les composites à fibres de carbone. Dans l'analyse de la densité de distribution des résultats, la résistance à la traction des matériaux en PRF avant et après vieillissement par cycles d'humidification/séchages doit suivre la loi de distribution

normale et la loi de Weibull. Cependant, la loi normale a été choisie pour sa simplicité. L'indice de fiabilité β a ensuite été calculé selon la méthode des « Contraintes-Résistances ». Pour ce faire, la différence entre la valeur moyenne des sollicitations appliquées et la valeur moyenne des résistances du matériau est ensuite divisée par la racine carrée de la somme des écarts-types au carré (voir Figure I-33).

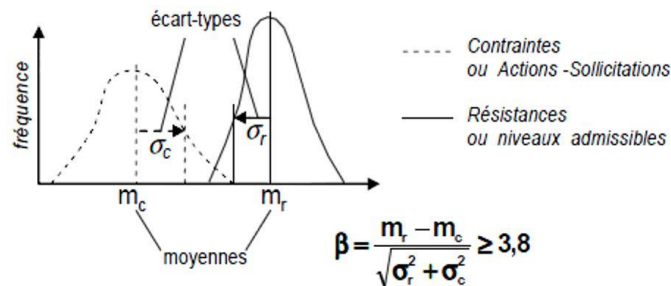


Figure I-33 : Calcul de l'indice de fiabilité selon la Méthode « Contraintes – Résistances ».

I.6 Conclusion du Chapitre I

Cette étude bibliographique a débuté par une présentation du contexte général du renforcement de structures en béton par collage de composites. Les structures peuvent être renforcées par stratification au contact du composite ou par collage de lamelles en composite préfabriqué. Différents guides nationaux proposent des directives pour la conception et le dimensionnement des composites de renfort. Les matériaux composites utilisés pour le renforcement en génie civil sont majoritairement composés d'une matrice époxyde renforcée de fibres de carbone, de verre ou d'aramide.

Les fibres de lin ont été ensuite considérées comme éléments de renfort des composites. Leurs propriétés mécaniques intéressantes proches de celles des fibres de verre, leur bilan environnemental très avantageux, leur nature renouvelable et leur disponibilité locale en font une fibre de renfort très intéressante pour l'industrie des composites. Cependant, de précédentes études disponibles dans la littérature ont montré que la durabilité des fibres de lin est inférieure à celle des fibres synthétiques en raison de leur caractère hydrophile. Les effets du vieillissement hygrothermique sur les propriétés des composites à fibres de lin et de l'interface avec la structure du béton ont ensuite été présentés, montrant que la température et l'humidité sont deux facteurs environnementaux prépondérants, et que des recherches complémentaires restent nécessaires pour mieux appréhender la durabilité et la prédiction du comportement à long terme.

La description des différentes approches fiabilistes et des modèles de dégradations utilisés pour prédire l'évolution des performances de composites utilisés en génie civil fait l'objet de la dernière partie. Plusieurs approches ont été adoptées dans de précédentes études pour prédire la durée de vie et la probabilité de défaillance des composites. Ces études ont constitué la base sur laquelle se sont appuyés les travaux réalisés au chapitre 4.

CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La première partie de ce chapitre présente les différents systèmes de renforcement composites étudiés dans le cadre du projet MICRO, en attachant une attention particulière au système innovant bio-sourcé sur lequel a porté la majorité des investigations menées dans ce travail de thèse. Les propriétés des différents matériaux constitutifs de ces systèmes de renforcement, ainsi que les méthodes de fabrication des échantillons et corps d'épreuve sont détaillées.

Une seconde partie du chapitre est consacrée à la définition du plan d'expériences et à la présentation des différents protocoles de vieillissement accéléré et naturel mis en œuvre dans le cadre de l'étude de durabilité.

Les techniques expérimentales employées pour la caractérisation multi-échelle des matériaux aux différentes échéances de vieillissement sont ensuite décrites dans une dernière partie. On distinguera en particulier i) les outils d'investigation physico-chimiques ou de microscopie qui permettent d'évaluer les évolutions microstructurales et les endommagements intervenant dans la matrice polymère ou à l'interface fibre/matrice au cours des vieillissements et ii) les tests mécaniques qui visent à quantifier à une échelle plus macroscopique les évolutions de performances des composites de renforcement et de leur interface adhésive avec le substrat en béton.

On notera que les outils théoriques utilisés pour l'analyse statistique des résultats expérimentaux, les stratégies de modélisation développées pour prédire la dégradation des performances dans les conditions de vieillissement hygrothermique, ainsi que les méthodes d'analyse fiabiliste mises en œuvre dans le cadre de cette thèse sont décrits plus en détail dans un chapitre spécifique de ce manuscrit (Chapitre 4).

II.1 Systèmes de renforcement

Initialement, il avait été envisagé de n'étudier que deux systèmes de renforcement dans le cadre du projet MICRO : un système de référence couramment utilisée sur chantiers, à base de tissus bidirectionnels de fibres de carbone et d'une matrice époxyde d'origine pétro-sourcée (système Foreva TFC[®] commercialisé par l'entreprise Freyssinet) et une seconde formulation innovante conçue comme une alternative plus écologique par rapport aux composites synthétiques traditionnels, constituée d'un tissu unidirectionnel (UD) de fibres végétales et d'une matrice époxyde bio-sourcée. Cette seconde formulation a été développée et optimisée dans le cadre de travaux antérieurs à cette thèse et menés par plusieurs partenaires académiques du projet MICRO (INSA de Lyon, ARMINES, Ecole Centrale de Lyon - (Lacoste *et al.* 2017; Salvia 2017; Viretto & Galy 2018)) ; on notera en particulier que la matrice époxyde bio-sourcée a été formulée sur la base d'un cahier des charges calqué sur les caractéristiques générales du système Foreva TFC[®] (en termes de réactivité, temps de gel, température de transition vitreuse T_g , etc...).

La durabilité du système de référence Foreva TFC[®] a fait l'objet d'une étude spécifique dans le cadre d'une thèse réalisée au Laboratoire LMC² de l'Université Lyon 1 et soutenue en juillet 2019 (Zombre 2019). Les propriétés de ce système sont cependant rappelées à titre informatif dans la suite du paragraphe.

La présente étude s'intéresse plus particulièrement à la durabilité du système bio-sourcé, dont la phase de développement et les caractéristiques seront donc décrites ici de manière plus détaillée.

En outre, en cours de projet, il a semblé pertinent d'introduire un autre système de référence constitué d'un tissu de fibres de carbone présentant une structure unidirectionnelle (et non bidirectionnelle) et un grammage (g/m^2) comparable à celui du système bio-sourcé. Il s'agit du système SikaWrap[®] (Sika France 2016) commercialisé par la société Sika France, qui est également décrit dans ce paragraphe, et dont la durabilité a commencé à être étudiée à partir de 2017 (Chlela *et al.* 2019). Compte tenu du démarrage plus tardif de la campagne d'essais associée à ce système, seuls les premiers résultats seront présentés dans ce manuscrit ; l'objectif principal est d'apporter quelques éléments de comparaison entre les performances du nouveau système bio-sourcé et celles d'un système traditionnel.

II.1.1 Procédé Foreva TFC[®]

Le procédé Foreva TFC[®] est une solution de renforcement pour structures de génie civil ou de bâtiments commercialisée par Freyssinet, société spécialisée dans la réhabilitation et le renforcement structurel. Ce procédé dispose d'un avis technique établi par la CCFAT (Commission Chargée de Formuler les Avis Techniques) dont le secrétariat est assuré par le CSTB (Centre Technique du Bâtiment) (CCFAT 2017).

- Tissu de renfort

Le renfort du système Foreva TFC® est un tissu bidirectionnel constitué de fibres de carbone (T700 12K 50C) produites par la société Torayca. Les fibres se présentent sous forme de mèches noires contenant 12000 mono filaments de 7 à 8 microns de diamètre, et sont revêtues d'un produit d'ensimage favorisant la liaison chimique avec la matrice.

Le tissu est constitué de 70% de fils de chaîne et 30% de fils de trame, et présente donc une résistance privilégiée selon l'orientation chaîne. Le type de tissage est un satin n°4, conforme à la norme ISO 7211.

- Matrice polymère.

Lors de l'opération de renforcement, les tissus sont matricés in situ sur l'ouvrage au moyen de la résine Foreva Epx TFC. Il s'agit d'un système époxydique bi-composant spécifique dont les caractéristiques rhéologiques permettent l'application sur des surfaces verticales ou en intrados tout en assurant une imprégnation optimale du tissu Foreva TFC. Il peut être appliqué sur des supports tels que le béton sec ou humide et à des températures comprises entre 5 et 50°C. Le Tableau II-1 regroupe les principales caractéristiques de cette résine, telles que mentionnées dans l'avis technique.

Tableau II-1 : Caractéristiques de la résine Foreva Epx TFC (CCFAT 2017)

Température d'application	5 à 50°C
Rapport d'emploi	100 / 40 (Résine / Durcisseur)
Résistance à la traction*	29,3 MPa ± 1,2 MPa
Module d'élasticité traction*	2300 MPa ± 120 MPa
Allongement à la rupture en traction*	1,8 ± 0,3%
Résistance à la compression*	56,3 MPa ± 0,7 MPa
Module d'élasticité compression*	2000 MPa ± 100 MPa
Allongement à la rupture en compression*	4,7 ± 0,1%

*Caractéristiques mécaniques obtenues après 7 jours de durcissement à 23°C

La consommation moyenne d'adhésif Foreva Epx TFC est de 1,2 à 1,5 kg/m² par couche de tissu, de manière à obtenir des stratifiés composites constitués d'environ 60% en masse de renfort et 40% de matrice polymère. Cette consommation peut varier suivant la nature et l'état de surface du support à renforcer.

Comme indiqué précédemment, la résine Foreva Epx TFC a été choisie comme référence pour établir un cahier des charges sur lequel s'est appuyé le travail de formulation d'une résine époxyde bio-sourcée, en vue de développer un système de renforcement innovant à empreinte environnementale réduite.

II.1.2 Système de renforcement innovant bio-sourcé

L'un des objectifs du projet MICRO est de développer une solution alternative et écologique aux procédés de renforcement actuels, afin d'anticiper les durcissements prévisibles des réglementations nationales et Européennes en matière environnementale ou d'hygiène et sécurité. Un système de renforcement composite « vert » a donc été conçu à partir de composants totalement ou partiellement bio-sourcés en collaboration avec les partenaires du projet. Les étapes ayant conduit au choix des constituants (renforts et matrice bio-sourcés) ainsi que les caractéristiques de ces constituants sont décrites dans la suite du paragraphe.

II.1.2.1 Choix du tissu de renfort

Un travail préalable a été mené par l'École des Mines d'Alès (ARMINES) en vue de sélectionner un tissu de fibres naturelles adapté aux objectifs du projet MICRO (Lacoste *et al.* 2017; Lacoste & Bergeret 2018). Plusieurs stratégies ont été évaluées, basées sur l'utilisation de fibres végétales de lin, de fibres de basalte ou encore de tissus hybrides lin/basalte. Des composites modèles ont ainsi été réalisés et soumis à différentes caractérisations mécaniques (en traction longitudinale et transverse), sachant qu'un candidat approprié doit posséder à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une faible empreinte carbone. Ce travail a montré que les composites à fibres de basalte présentent les meilleures performances mécaniques parmi les matériaux testés, et donc un bon potentiel pour l'utilisation en renforcement d'ouvrage. Néanmoins, le choix s'est porté sur les fibres végétales de lin qui présentent un meilleur bilan environnemental tout en gardant des caractéristiques mécaniques intéressantes.

En outre, cette étude a également montré qu'un traitement des fibres de lin par trempage dans une solution à 5% de glycidoxy-propyl-triméthoxy silane (GPS), permet de greffer efficacement l'agent silane à la surface du lin et d'améliorer sensiblement la mouillabilité par les polymères époxydes. Cette méthode peut constituer une perspective de recherche intéressante pour améliorer la durabilité de l'interface fibres de lin/matrice époxyde, dans le cadre d'études ultérieures.

Au final, le renfort sélectionné est un tissu UD de fibres de lin produit par le Groupe Depestele (Groupe Depestele 2017), une entreprise française de textile naturel. Ce tissu LINCORE® FF UD 200 est constitué de fils non traités et non retordus. Ses caractéristiques sont fournies dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques du tissu LINCORE® FF UD 200 (Groupe Depestele 2017)

Caractéristique	Unité	Nominal	Norme
<i>Densité</i>	g/m ²	200 ± 4%	UNI 5114
<i>Contexture nominale</i>	fil/cm	Chaîne = 3,7 Trame = 5,1	UNI EN 1049-2
<i>Répartition en masse</i>	%	Chaîne = 91 Trame = 9	

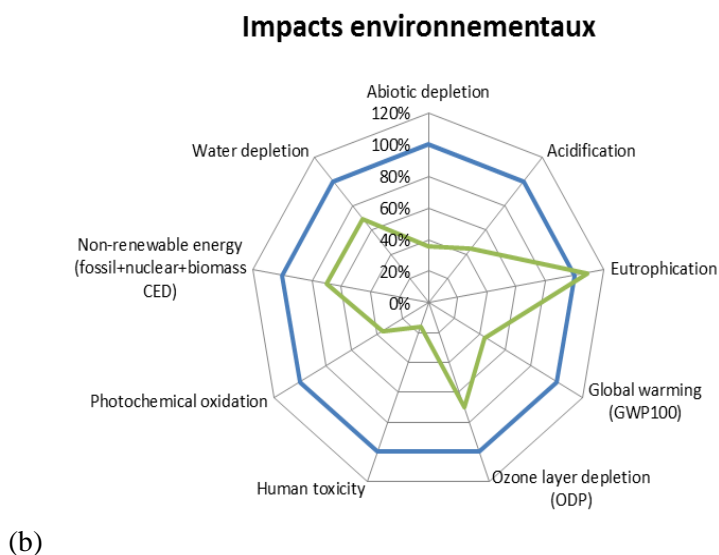
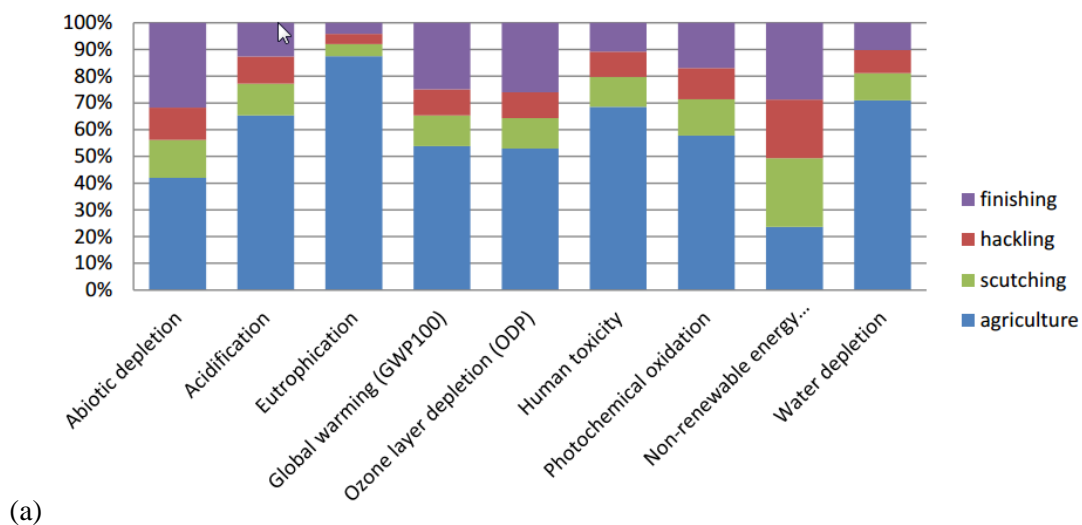


Figure II-1 : (a) Impacts environnementaux de la production d'un roving de fibres de lin (500 tex; CML baseline 2000 et méthode CED) et (b) impacts comparés de la production de roving de lin et de fibres de verre (CCFAT 2017).

L'un des critères ayant guidé ce choix est que l'entreprise Depestele se soit engagée dans une démarche écologique et de communication environnementale selon l'ISO 14025. Dans ce cadre, l'entreprise évalue l'impact environnemental de ses produits selon la méthodologie d'Analyse du Cycle de Vie (ACV), conformément aux normes ISO 14040 et 14044. Une étude récente réalisée en 2016 (Groupe Depestele 2016) montre par exemple que l'impact environnemental lié à la production d'un kilogramme de roving de fibre de lin reste modeste et qu'il est principalement lié aux étapes de production agricole (Figure II-1-a). En outre, cet impact est beaucoup plus faible que celui généré par la production de la même unité fonctionnelle (1kg) de fibres de verre (Figure II-1-b).

II.1.2.2 Développement d'une matrice époxyde bio-sourcée

La phase de développement de la matrice époxyde bio-sourcée a été réalisée au laboratoire IMP de l'INSA Lyon (Galy & Viretto 2018; Viretto & Galy 2016, 2018). Une première étape a consisté à établir un cahier des charges calqué sur les caractéristiques du système époxyde pétro-sourcé de référence Foreva Epx TFC, qui est déjà couramment utilisé sur chantier et considéré comme performant et fiable. L'objectif est ici de définir des spécifications permettant de garantir des conditions optimales de mise en œuvre du composite sur ouvrage par stratification manuelle et un niveau de performance adapté aux applications de renforcement structural.

II.1.2.2.1 Définition du cahier des charges

Plusieurs critères essentiels ont été identifiés à partir des caractéristiques de la matrice associée au système Foreva TFC® (Viretto & Galy 2018), dont notamment :

- Certaines grandeurs liées à la réactivité du mélange stœchiométrique résine/durcisseur, comme le temps de gel, la durée de vie en pot, la température T_{pic} au maximum du pic exothermique de polymérisation obtenu par DSC ;
- certaines propriétés thermomécaniques du système après réticulation à température ambiante, telles que la température de transition vitreuse (T_g) déterminée par DSC, la température de relaxation principale (T_α) et le module vitreux (E') à 20°C déterminés par analyse mécanique dynamique (DMA) ;
- ou encore la prise en eau du matériau réticulé lors d'une immersion prolongée, déterminée par mesure gravimétrique (cette caractéristique est habituellement suivie car une faible prise en eau est généralement garante d'une meilleure durabilité du système).

Une campagne de caractérisation du système Foreva Epx TFC® menée au laboratoire INSA-IMP (Viretto & Galy 2018) a ainsi permis de définir des valeurs cibles qui seront ensuite précieuses pour guider le travail de formulation de la résine bio-sourcée à l'étape suivante. Ces valeurs cibles sont répertoriées dans le Tableau II-3.

On notera que la composition de la résine Foreva Epx TFC® a également été identifiée lors de ce travail (proche d'un système modèle DGEBA LY556/Jeffamine T403) et qu'il s'agit d'un système catalysé (DMP 30) contenant environ 23% de charges minérales (Calcite).

Tableau II-3 : Principales spécifications du cahier des charges de la résine bio-sourcée (Viretto & Galy 2016)

Propriétés	Grandeurs caractéristiques	Valeur cible	Méthode de détermination
Réactivité	<i>Durée de vie en pot</i>	~60 min (à 25°C)	Fournie par Freyssinet
	<i>Temps de gel</i>	~80 min (à 40°C)	Rhéomètre rotatif
	T_{pic}	117°C	DSC à 10°C/min
Propriétés thermomécaniques	T_g (réticulation à $T_{ambiante}$)	> 50°C	DSC à 10°C/min
	$T\alpha$	> 59°C	DMA
	Module E' à 20°C	~3,8 GPa	DMA
Prise en eau	<i>Gain de masse après immersion à 24°C</i>	< 6%	Mesure gravimétrique

II.1.2.2.2 Travail de formulation de la matrice bio-sourcée

Un vaste travail de formulation a ensuite été réalisé en vue de proposer des alternatives bio-sourcées se rapprochant du cahier des charges de la référence pétro-sourcée (Viretto & Galy 2016), à partir de 18 monomères époxy bio-sourcés existant sur le marché (de type bisphénol A, sorbitol, glycérol, isosorbide, acide succinique ou cardanol) et de 3 durcisseurs diamine bio-sourcés (de type phénalkamine et priamine). Les détails concernant les structures chimiques et appellations commerciales des différents composés testés sont rassemblés en Annexe 1.

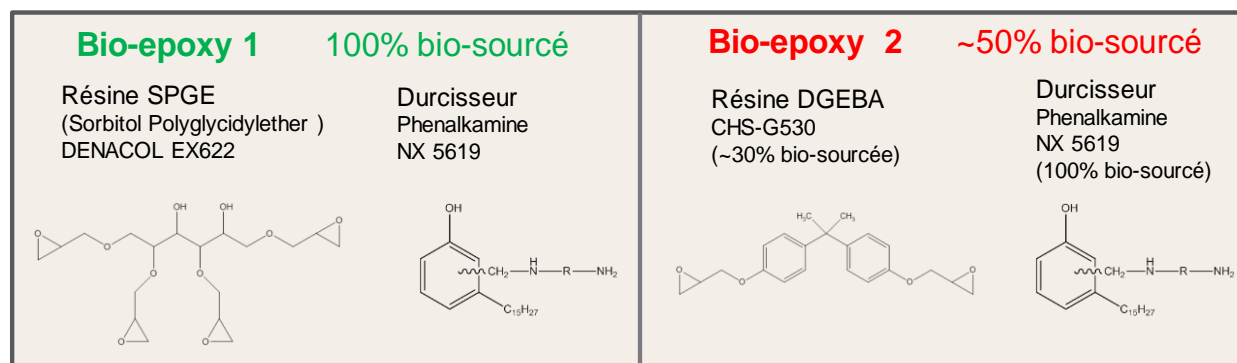


Figure II-2 : Formulations bio-sourcées identifiées comme présentant des propriétés conformes au cahier des charges retenu.

A l'issue de ce travail, il a été possible de proposer une formulation époxyde 100% bio-sourcée et dépourvue de composés CMR (système sorbitol/phénalkamine) ainsi qu'une formulation alternative partiellement bio-sourcée (système DGEBA bio/phénalkamine) avec des propriétés conformes au cahier des charges. Ces systèmes sont décrits sur la Figure II-2. Leurs compositions et caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II-4 (Galy & Viretto 2018; Viretto & Galy 2018).

Tableau II-4 : Propriétés des deux systèmes formulés (réticulation à T ambiante)

Propriétés	100% bio-sourcée	Partiellement bio-sourcée
<i>Durée de vie en pot (à 25°C)</i>	55 min	90 min
<i>Temps de gel (à 40°C)</i>	57 min	140 min
T_{pic}	108°C	119°C
T_g	40°C	54°C
T_α	46°C	61°C
E' à 20°C	1,88 GPa	2,78 GPa
<i>Prise en eau (immersion à 24°C)</i>	4,8%	0,88%

II.1.2.3 Validation sur systèmes composites complets (fibres de lin / matrice bio-époxyde)

Une étude complémentaire a été menée par le LTDS (École centrale de Lyon) sur des stratifiés composites fabriqués à partir des 2 formulations époxy bio-sourcées précédemment identifiées par le laboratoire IMP et des tissus UD de lin (Salvia 2017). Un stratifié complémentaire a également été réalisé en imprégnant des tissus de lin par la résine Foreva Epx TFC®, à titre de comparaison.

Des essais de caractérisation par flexion 3 points ont d'abord été menés sur des échantillons découpés dans ces stratifiés (rapport distance entre appuis/épaisseur : $L/h \sim 20$) selon la norme ISO 14125 (ISO 14125 1998). La Figure II-3 présente les courbes contrainte-déformation enregistrées pour les différents matériaux testés.

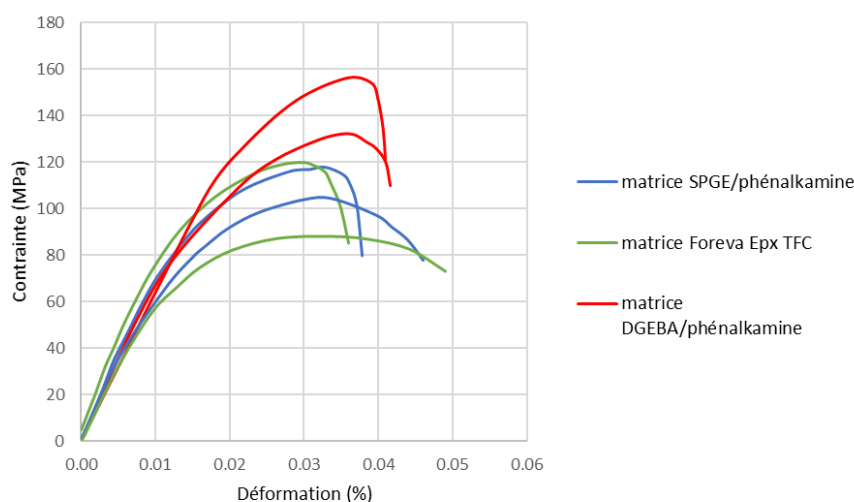


Figure II-3 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour les différents composites UD à fibres de lin testés en flexion 3 points (Salvia 2017).

Il apparaît clairement que le composite à matrice partiellement bio-sourcée (formulation DGEBA/phénalkamine) présente une capacité en flexion nettement supérieure à celle du composite à matrice 100% bio-sourcée (formulation SPGE/ phénalkamine), plus élevée même que celle du stratifié à matrice pétro-sourcée Foreva Epx TFC®.

L'observation de la surface des échantillons et des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage (MEB) a ensuite permis de corrélérer ces résultats à la qualité d'imprégnation des fibres de lin par les différentes matrices utilisées (Figure II-4 à Figure II-6).

Dans le composites à matrice SPGE/phénalkamine, les images montrent en effet que les fibres de lin sont mal imprégnées en surface (aspect touffu et sec du tissu sur la Figure II-4) et que les fibres déchaussées au niveau du faciès de rupture présentent un aspect lisse caractéristique d'une mauvaise adhésion fibre/matrice (Figure II-4-b). Cet aspect lisse est également observé sur les fibres déchaussées du composite à matrice Foreva Epx TFC® (Figure II-6-b), pour lequel on note aussi la présence de vides entre les mèches, liée à des défauts d'imprégnation du lin (Figure II-6-a). Ce dernier résultat n'est pas surprenant puisque cette résine est optimisée pour l'imprégnation des tissus de fibres de carbone du procédé Foreva TFC® et donc pas pour des tissus de fibres lin.

On notera au contraire que le composite à matrice DGEBA/phénalkamine présente un aspect de surface moins sec et moins touffu, caractéristique d'une meilleure imprégnation des fibres de lin (Figure II-5-a). Au niveau du faciès de rupture, les fibres déchaussées présentent une topographie plus accidentée avec la présence de résidus de matrice, signe d'une meilleure adhésion entre les fibres et la matrice polymère (Figure II-5-b).

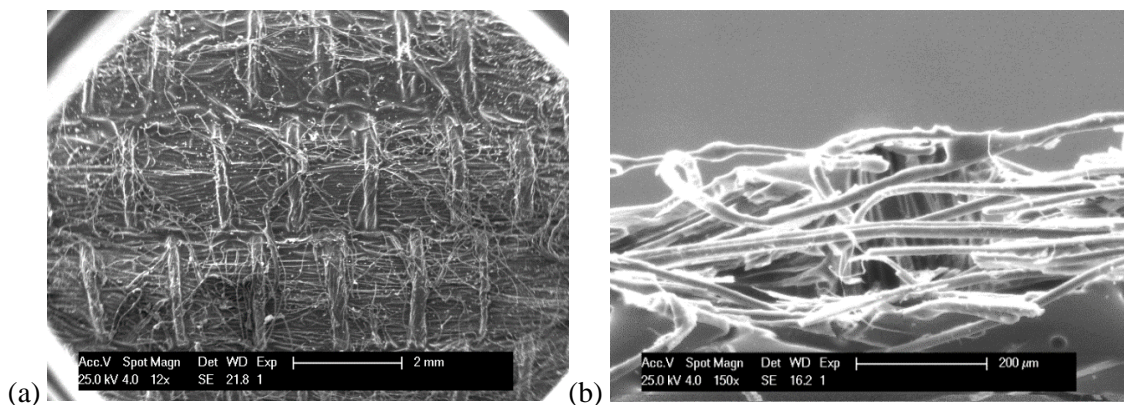


Figure II-4 : Images MEB du composite lin imprégné par la formulation SPGE/phénalkamine : (a) aspect de surface et (b) aspect des fibres au niveau du faciès de rupture (Salvia 2017).

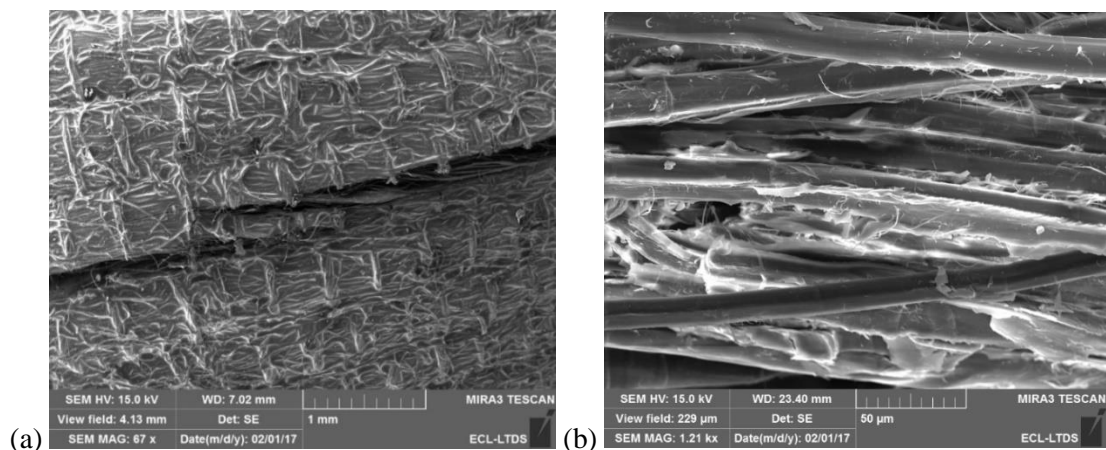


Figure II-5 : Images MEB du composite lin imprégné par la formulation DGEBA/phénalkamine : (a) surface au voisinage de la rupture et (b) aspect des fibres au niveau du faciès de rupture.

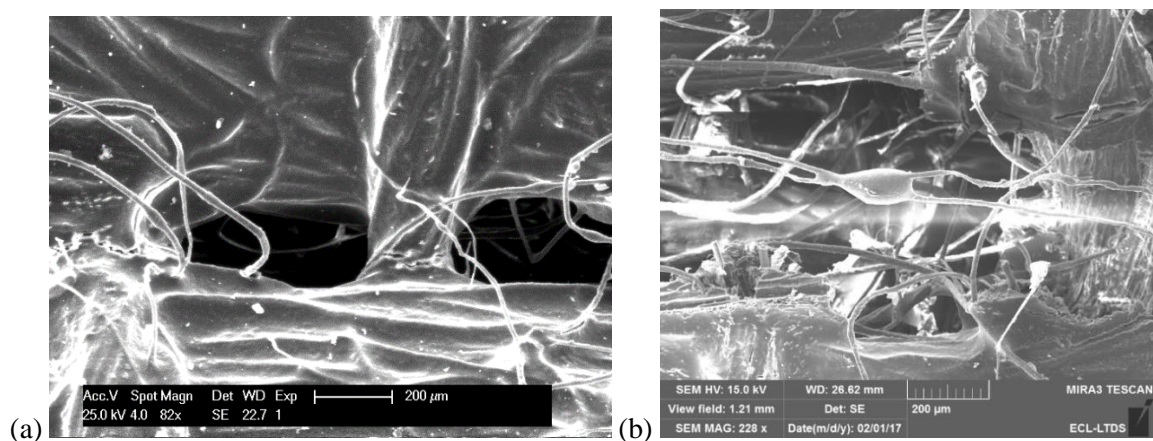


Figure II-6 : Images MEB du composite lin imprégné par la formulation Foreva Epx TFC® : (a) défaut d'imprégnation entre les mèches et (b) aspect des fibres au niveau du faciès de rupture.

Ces différents résultats permettent de conclure que la formulation époxy partiellement bio-sourcée (DGEBA/phénalkamine) est mieux adaptée à l'imprégnation et à la stratification manuelle des tissus de fibre de lin que la formulation 100% bio-sourcée. La suite du projet étant consacrée à une étude de durabilité, il nous a donc paru préférable de retenir la formulation DGEBA/phénalkamine qui permet d'optimiser les performances du système et d'éviter les défauts de fabrication qui seraient néfastes à la tenue à long terme du matériau. De plus, la formulation retenue présente un taux d'absorption d'eau sous immersion très faible de l'ordre de 0,88% (voir Tableau II-4), ce qui constitue un avantage probable en termes de durabilité. Cette formulation étant partiellement bio-sourcée, elle respecte également l'esprit du projet qui est de proposer un système à empreinte environnementale réduite.

II.1.3 Procédé de renforcement SikaWrap®

Le procédé SikaWrap® est une solution de renforcement commercialisée par Sika, entreprise suisse qui produit des matériaux de construction. Implantée à travers le monde, la société développe des produits chimiques de spécialité pour les domaines du renforcement et de la protection de structure, de l'étanchéité, du collage ou encore de l'insonorisation. Le procédé SikaWrap® dispose également d'un avis technique établi par la CCFAT (CCFAT 2016).

Comme indiqué précédemment, ce procédé basé sur l'utilisation de tissus de carbone UD sera considéré comme le système de référence dans la présente étude de durabilité et permettra d'apporter des éléments de comparaison par rapport au système UD bio-sourcé.

- Tissu de renfort

Dans cette étude, nous utiliserons le tissu SikaWrap® 230 C, qui est un tissu UD de fibres de carbone avec un grammage de 235 g/m², proche de celui du tissu de lin LINCORE FF UD200. L'épaisseur du tissu communiquée par le fabricant est de 0,129 mm.

- Matrice polymère

Sikadur® 330 est une résine d'imprégnation époxydique à 2 composants. Elle est utilisée pour le collage et l'imprégnation manuelle des tissus « secs » de la gamme SikaWrap®, pour les applications sur surfaces horizontales, verticales et en sous-face. Le Tableau II-5 fournit les principales caractéristiques de la résine Sikadur® 330.

Tableau II-5 : Caractéristiques de la résine Sikadur® 330

Température d'application	10°C à 30°C
Température de transition vitreuse (après 30j à 30°C) – EN12614	58°C
Densité	1,30 kg/l
Rapport d'emploi en poids	4 / 1 (résine/durcisseur)
Résistance à la traction*	~30 MPa
Module d'élasticité traction*	~4500 MPa
Allongement à la rupture en traction*	0,9 %
Adhérence par traction directe (sur béton sablé)	> 4 MPa
Viscosité	6000 mPa.s (à 23°C)
Consommation	0,7 à 1,5 kg/m ²

*Caractéristiques mécaniques obtenues après durcissement de 7 jours à 23°C

II.2 Fabrication des matériaux de l'étude

Les systèmes de renforcement considérés dans cette étude sont destinés à des applications de génie civil ou de bâtiment, pour lesquelles la mise en œuvre est généralement réalisée par stratification au contact directement sur la structure à renforcer. Cette même technique de stratification au contact a donc été adoptée pour la fabrication des matériaux utilisés dans le cadre de la thèse, à savoir des plaques composites à fibres de lin ou de carbone et des dalles de béton renforcées par des mêmes systèmes composites. Les protocoles de fabrication sont décrits dans les paragraphes suivants.

II.2.1 Préparation des plaques composites stratifiées

Un protocole expérimental a été défini pour la fabrication des plaques stratifiées constituées de deux couches de tissus (de lin ou carbone) imprégnées par la matrice correspondante. Les différentes étapes de fabrication sont illustrées sur la Figure II-7 :

- les constituants de la matrice (parties résine et durcisseur) sont d'abord soigneusement mélangés dans les proportions stœchiométriques (pour la matrice bi-sourcée) ou selon les recommandations du fabricant (par le système Sikadur[®] 330),
- une couche de ce mélange est ensuite appliquée sur une plaque de contreplaqué enduite d'une cire de démoulage (Figure II-7-a & b),
- une première couche de tissu est ensuite appliquée, puis imprégnée par sa résine de matriçage à l'aide d'un pinceau (Figure II-7-c & d). L'opération est ensuite répétée avec une seconde couche de tissu (Figure II-7-e). Après l'application de chaque pli, le composite est marouflé avec une spatule pour éliminer la résine excessive et les bulles d'air autant que possible (Figure II-7-f),
- enfin, une couche de fermeture de résine est appliquée sur la surface du composite pour protéger le composite et envelopper l'ensemble du système (Figure II-7-g & h).

Pour les composites à fibres de lin, la quantité de résine nécessaire à la fabrication a été optimisée en effectuant une série d'essais préalables. L'objectif était de déterminer expérimentalement la quantité minimale de résine nécessaire pour saturer complètement les tissus de fibres de lin. Il a ainsi été établi que l'imprégnation de chaque mètre carré de tissu Lincore FF200 nécessite l'utilisation de 1,4 kg de résine DGEBA/phénalkamine et que le composite final présente une fraction massique d'environ 12,5% correspondant à une fraction volumique de fibres de 11,5% compte tenu des densités des constituants ($d = 1,5$ pour le lin, $d = 1,1$ pour la matrice bi-sourcée).

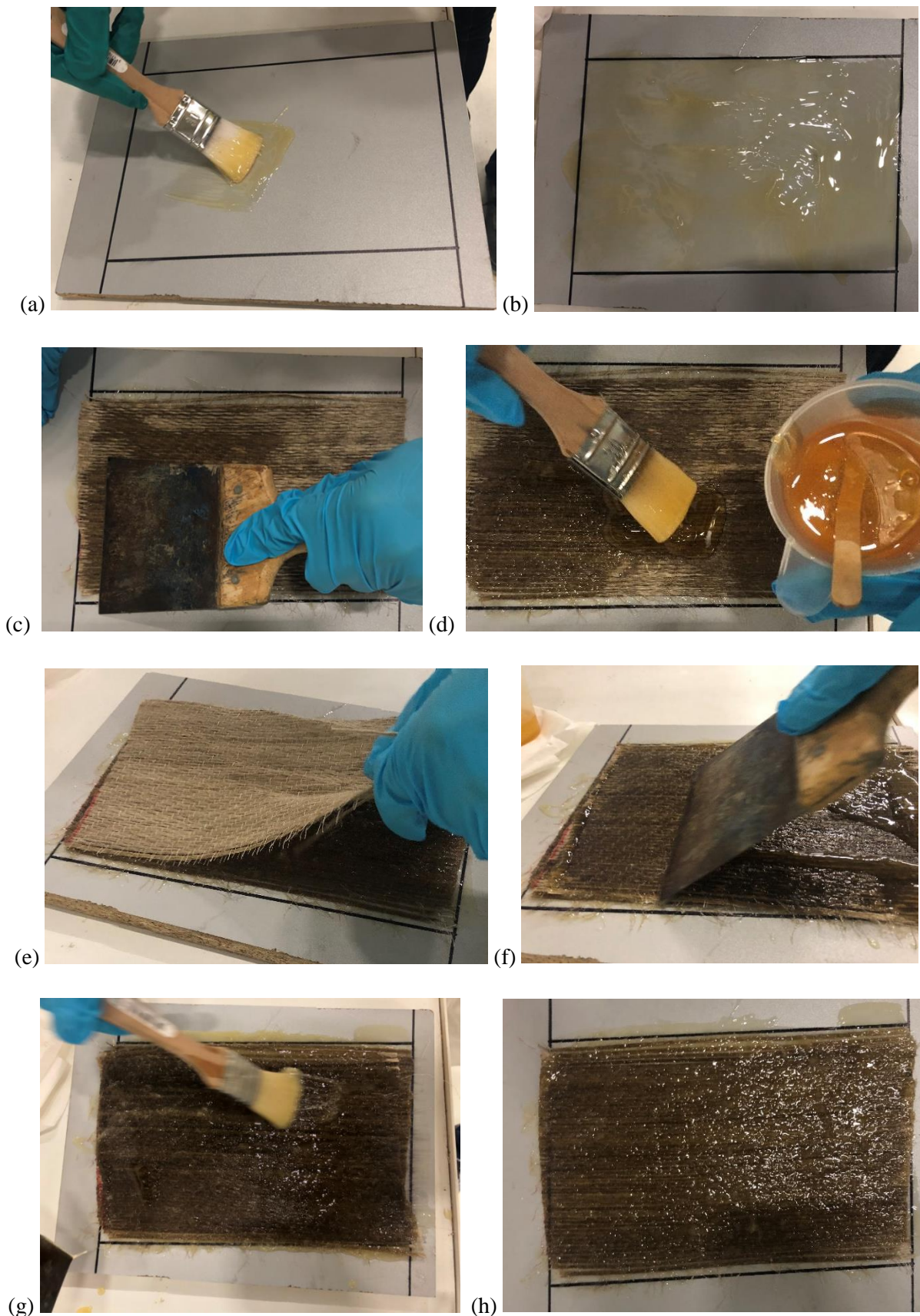


Figure II-7 : Étapes de la fabrication de plaques composites par stratification au contact.

D'autre part, pour les composites à fibres de carbone, la consommation de résine a été définie selon la notice produits et l'avis technique du procédé SikaWrap® 230 C (CCFAT 2016; Sika France 2016). Il est recommandé de respecter les consommations suivantes : $\sim 0,8 - 1,2 \text{ kg/m}^2$ pour l'imprégnation de la première couche et $\sim 0,7 \text{ kg/m}^2$ pour l'imprégnation des couches suivantes. En conséquence, le composite final à deux plis présente une fraction massique de fibre d'environ 24%. Compte tenu des densités respectives des constituants ($d = 1,3$ pour la matrice Sikadur330 et $d = 1,82$ pour les fibres de carbone (Sika France 2016, 2018)), cela correspond à une fraction volumique de fibres d'environ 19%.

La polymérisation des plaques composites est effectuée dans des conditions de laboratoire (20°C , 35-50% HR) sur une durée de 3 semaines. La fin de cette période de cure définit l'instant de lancement de l'étude de durabilité qui sera noté T_0 par la suite. C'est à cet instant que les matériaux sont soumis aux différentes conditions de vieillissement accéléré ou naturel pour des périodes allant de 2 à 5 ans.

II.2.2 Préparation des dalles de béton renforcées par composite collé

En plus des plaques précédentes, de petites dalles de béton renforcées par composite collé (dites « dalles de béton renforcées » dans la suite du document) ont également été préparées en vue de caractériser l'adhérence béton/composite par des essais d'arrachement.

- *Fabrication des dalles de béton*

Les dalles de béton de dimension $300 \times 300 \times 50 \text{ mm}^3$ ont d'abord été fabriquées au laboratoire LMC² de l'Université de Lyon, en nombre suffisant pour couvrir les besoins des différentes études du projet MICRO, dont la présente étude de thèse.

La formulation du béton est basée sur un ciment « Durabat X-trem » de Lafarge-Holcim. Il s'agit d'un ciment de type CEM I 52,5 N -SR 5 CE PM-CP2 NF HTS, qui présente une bonne résistance aux environnements agressifs. Les essais mécaniques sur béton à 28 jours ont permis d'évaluer une résistance moyenne en compression de 48 MPa, supérieure à la résistance recommandée par l'AFGC pour les essais d'adhérence (Association Française de Génie Civil 2011).

- *Application du renfort composite*

L'application du renfort est réalisée en suivant la méthode de stratification au contact décrite dans le paragraphe précédent. Néanmoins, une seule couche de tissus est appliquée pour ces corps d'épreuve. La Figure II-8 illustre l'aspect des dalles de béton renforcées.

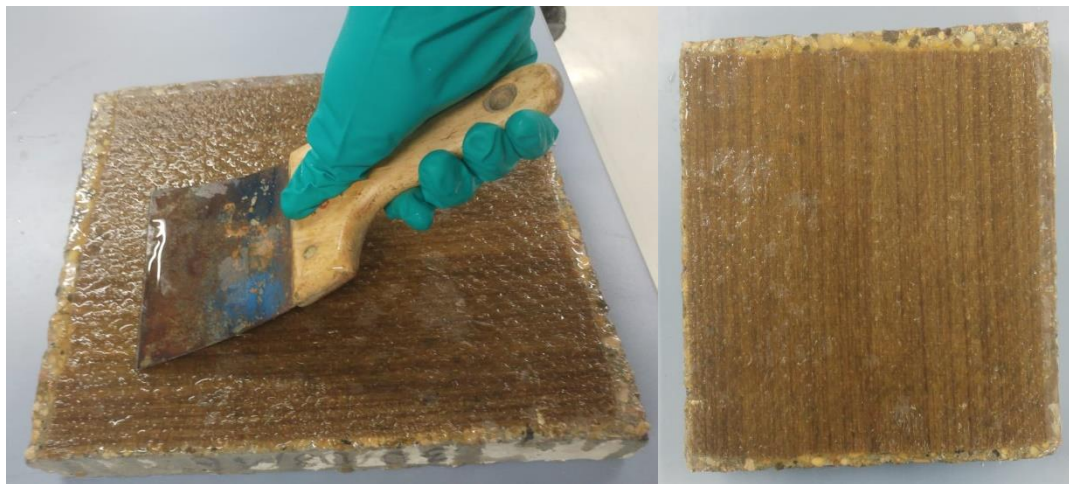


Figure II-8 : Dallettes de béton renforcées par composite lin/époxy bio-sourcé.

II.3 Plan d'expériences et conditions de vieillissement

Afin de répondre aux problématiques de durabilité des systèmes de renforcement composites, le programme expérimental du projet MICRO prévoit de soumettre ces matériaux à différentes conditions de vieillissement (naturel ou accéléré), puis de réaliser périodiquement des essais de caractérisation mécaniques afin évaluer l'impact de ces vieillissements sur les performances de ces systèmes. Les paragraphes suivants décrivent les conditions de vieillissement qui ont été retenues, ainsi que les choix effectués pour dimensionner le plan d'expériences.

II.3.1 Conditions de vieillissement

II.3.1.1 Vieillissement naturel

Le vieillissement naturel a consisté à exposer les échantillons (plaques composites et dalles renforcées) sur un site de stockage situé à l'extérieur du laboratoire LMC² à Lyon. Les échantillons sont disposés sur un portique orienté vers le sud, avec une inclinaison de 45° pour maximiser la durée d'exposition au soleil comme le montre la Figure II-9.



Figure II-9 : Dispositif de vieillissement naturel à l'extérieur du laboratoire LMC² à Lyon.

Lyon possède un climat de type semi-continental à influence méditerranéenne, avec des précipitations plus importantes en été qu'en hiver. Les relevés effectués par Météo-France depuis 1920 à la station de référence de Lyon-Bron indiquent une température annuelle moyenne de 11,9°C et une moyenne annuelle de précipitation de l'ordre de 830 mm.

Dans le cadre du projet, il est prévu d'exposer des échantillons sur le site de vieillissement naturel pendant une durée totale de 5 ans (la mise en vieillissement des échantillons composites à fibres de lin a débuté en juillet 2017). Chaque année, une partie des échantillons est prélevée afin d'effectuer des essais de caractérisations mécaniques et physico-chimiques.

Des données météorologiques (température, humidité relative, etc...) correspondant à la période de vieillissement effective des échantillons sont disponibles en ligne et gratuitement sur le site de données publiques de Météo-France (<https://donneespubliques.meteofrance.fr/>), pour une station assez proche du site de vieillissement (gare de Lyon St Exupéry). Ces données seront notamment exploitées dans le Chapitre IV dédiée à la modélisation de l'endommagement.

II.3.1.2 Vieillissement accéléré

L'un des principaux objectifs de ce projet est d'estimer l'influence des conditions environnementales sur les performances à long terme des systèmes de renforcement composites étudiés. Dans cette optique, il est proposé de soumettre les échantillons à des vieillissements accélérés de manière à accélérer les processus de dégradation.

L'étude bibliographique a permis d'identifier la température et l'humidité comme étant les deux facteurs les plus influents sur la durabilité des systèmes de renforcement. En outre, l'impact de l'humidité est susceptible d'être accentué dans le cas des composites à fibres végétales du fait de leur caractère hydrophile.

Il a donc été décidé de retenir des conditions accélérées de type vieillissement hygrothermique. Le choix des couplages (température-humidité relative) a été guidé par la matrice de Hoke avec la volonté de définir une condition nominale et des conditions accélérées graduelles. Le couplage nominal correspond à la condition hygrothermique (20°C, 50% HR). Les autres couplages sont dits agressifs du fait soit de leur température élevée, soit de leur humidité élevée, soit de la combinaison des deux.

- Choix des niveaux de températures

Trois niveaux de température ont été testés : 20°C, 40°C et 60°C. La température de 20°C, considérée comme ambiante, ne devrait pas accélérer les mécanismes de dégradation, mais permettra plutôt de comparer les autres conditions à celle-ci supposée nominale.

Les températures de 40°C et 60°C ont été choisies dans l'objectif d'accélérer les mécanismes de dégradation, notamment les phénomènes liés à la diffusion d'eau au sein des matériaux et aux interfaces dans le cas des couplages avec des niveaux d'humidité élevés. Des phénomènes additionnels, tels que la post-réticulation de la matrice polymère ou des phénomènes d'oxydation sont également susceptibles de se produire, particulièrement à la température de 60°C qui est proche de la T_g des systèmes étudiés.

- Choix des conditions d'humidité

Trois conditions d'humidité ont été choisies : 50% HR, 75% HR et immersion dans l'eau. Cette dernière condition d'humidité est pressentie comme particulièrement sévère, et l'on peut attendre qu'elle induise des phénomènes marqués de plastification de la matrice, ainsi que des problématiques de gonflement et de dégradation aux interfaces fibre/matrice et composite/béton. La condition 75% HR est une condition d'humidité intermédiaire, qui peut correspondre aux conditions d'exposition dans certains milieux naturels humides.

- Choix des couplages température/humidité

Il s'agissait ensuite de choisir les différentes combinaisons de température et d'humidité relative, de manière à définir les conditions hygrothermiques du programme d'essai. Dans un premier temps, la possibilité de prendre toutes les combinaisons possibles (matrice 3×3) a été envisagée, mais cette option aurait considérablement augmenté le nombre total d'essais à réaliser. Une optimisation du plan d'expériences a donc été réalisée.

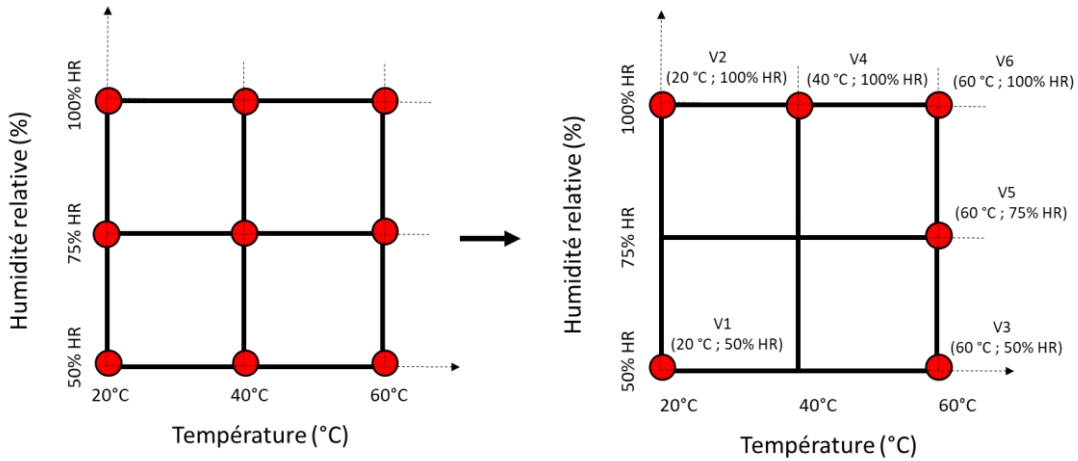


Figure II-10 : Optimisation du plan d'expériences (3×3) basée sur la matrice de Hoke.

La principale raison du choix d'optimisation par la matrice de Hoke réside dans le fait qu'elle préserve les effets quadratiques des différents facteurs (dans notre cas la température et l'humidité) et conserve les effets de couplage (Figure II-10).

En effet, la forme générale de la surface de réponse Y d'un plan d'expériences optimisé à partir de la matrice de Hoke est :

$$Y = f(\mathbf{X}) = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i X_i + \sum_{i=1}^N a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N a_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq II-14})$$

Avec :

- X est le vecteur des N facteurs
- a_i sont des constantes
- $\sum_{i=1}^N a_i X_i$ présente l'effet principal
- $\sum_{i=1}^N a_{ii} X_i^2$ présente l'effet quadratique
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N a_{ij} X_i X_j$ présente l'effet d'interaction
- X_i, X_j sont les différents facteurs

Les deux facteurs de notre étude étant la température (T) et l'humidité (H), la surface de réponse s'écrit donc comme suit :

$$Y = f(T, H) = a_0 + a_1 T + a_2 H + (a_{12} + a_{21}) T H + a_{11} T^2 + a_{22} H^2 \quad (\text{Eq II-15})$$

Ou plus simplement :

$$Y = f(T, H) = a_0 + a_1 T + a_2 H + a_3 T H + a_4 T^2 + a_5 H^2 \quad (\text{Eq II-16})$$

On notera que cette surface de réponse rend bien compte des effets de couplage entre température et humidité.

Au final, les six combinaisons (Température, Humidité relative) retenues pour le plan d'expérience sont répertoriées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Conditions de vieillissement accéléré retenues dans le plan d'expériences optimisé

Désignation	Température	Humidité Relative	Localisation des essais
V1	20°C	50% HR (enceinte climatique)	IFSTTAR, Paris
V2	20°C	Immersion dans l'eau	IFSTTAR, Paris
V3	60°C	50% HR (enceinte climatique)	IFSTTAR, Paris
V4	40°C	Immersion dans l'eau	LMC ² , Lyon
V5	60°C	75% HR (enceinte climatique)	LMC ² , Lyon
V6	60°C	Immersion dans l'eau	LMC ² , Lyon

- *Dispositifs de conditionnement*

Dans la pratique, les conditionnements en immersion ont été réalisés dans des bacs thermostatiques remplis d'eau (Figure II-11). Il a été pris soin de conditionner dans des bacs séparés les plaques de composites et les dalles de bétons renforcées, afin d'éviter une éventuelle influence des alcalins du béton sur le mode de dégradation des plaques composites. Les vieillissements hygrothermiques aux humidités relatives de 50% et 75% HR ont quant à eux été réalisés dans des enceintes climatiques (modèles KMF ou KBF 720 de Binder).

Compte tenu du nombre important d'essais à réaliser sur échantillons vieillis, les conditions de vieillissement ont été réparties entre 2 des partenaires du projet MICRO, à savoir l'Ifsttar à Paris et le Laboratoire LMC² de Lyon (Cf. Tableau II-6).



Figure II-11 : Vieillissement des échantillons dans les chambres climatiques et bacs d'eau à température constante.

- *Choix des échéances de vieillissement*

Pour les conditions de vieillissement accéléré, la durée totale d'exposition a été fixée à 2 ans avec des échéances d'essais prévus après 3, 6, 12 et 24 mois de vieillissement dans les différents milieux.

A chaque échéance, des plaques composites et des dalles renforcées sont prélevées des différents milieux de vieillissement afin de subir 4 types d'essais de caractérisation mécanique (essais de traction, essais de cisaillement interlaminaire, essais de flexion 3 points à appuis rapprochés, essai d'adhérence béton/composite) en vue de suivre l'évolution des indicateurs de performance. Des caractérisations physico-chimiques complémentaires sont également réalisées de manière systématique afin de mettre en évidence les éventuelles modifications de microstructure et endommagements induits par les vieillissements. Les différentes méthodes d'essai utilisées sont décrites dans la suite du chapitre.

II.3.2 Dimensionnement du plan d'expériences

Le Tableau II-7 résume les paramètres du plan d'expérience optimisé par la matrice de Hoke, et fournit une évaluation du nombre total d'essais mécaniques à réaliser dans le cadre de la présente l'étude de durabilité en conditions de vieillissement accéléré. Malgré l'optimisation du plan d'expérience, on peut noter que ce programme expérimental reste encore très conséquent.

Tableau II-7 : Détails du plan d'expérience pour les essais mécaniques (après optimisation du nombre de conditions de vieillissement accéléré par la matrice de Hoke)

Paramètres d'entrée du plan d'expériences	Nombre	Détails
<i>Système de renforcement étudié</i>	2	Système bio-sourcé, Système SikaWrap®
<i>Facteurs de vieillissement</i>	2	Température Humidité
<i>Conditions de vieillissement accéléré</i>	6	V1 à V6
<i>Nombre des échéances</i>	5	0, 3, 6, 12 et 24 mois
<i>Essais mécaniques</i>	4	Traction, Cisaillement interlaminaire, Flexion 3 pts, Adhérence)
<i>Répétitions des essais</i>	4 à 9	4 pour essais traction 8 pour essais cisaillement 5 pour flexion 3pts 9 pour essais adhérence
Total des essais mécaniques à réaliser	$2 \times 6 \times 5 \times (4 + 8 + 5 + 9) = 1560$ essais minimum	

II.4 Méthodes de caractérisation

Les paragraphes suivants présentent les différentes techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les matériaux aux différentes échéances de vieillissement. Les méthodes d'analyse physico-chimique et les techniques de microscopie visant à mieux appréhender l'impact des vieillissements à différentes échelles du composite sont décrites dans une première partie, puis les essais de caractérisation mécanique visant à évaluer les indicateurs de performance des systèmes de renforcement sont ensuite détaillés. Nous avons mentionné précédemment que les différentes conditions de vieillissement accéléré avaient été réparties entre deux laboratoires (Ifsttar et LMC²). Si la plupart des essais de caractérisation physico-chimique présentés dans cette thèse ont pu être réalisés à l'Ifsttar grâce à une logistique d'envoi d'échantillons par voie postale, les essais mécaniques ont en majorité été réalisés sur les deux sites, toujours avec le même protocole expérimental, mais avec des matériels parfois différents. Ces spécificités sont également mentionnées dans cette partie. On notera cependant qu'une étude de variabilité liée à cette bi-localisation des essais a été réalisée à travers une campagne inter-laboratoire menée sur les échantillons non vieillis (présentée au Chapitre III). Les évolutions de performance des matériaux vieillis seront donc ensuite systématiquement normalisées par rapport à la performance initiale obtenue dans le laboratoire où sont réalisés les essais.

II.4.1 Techniques de caractérisation physico-chimique

II.4.1.1 Mesures gravimétriques

Les mesures gravimétriques peuvent apporter des informations précieuses concernant la cinétique de sorption des matériaux dans les environnements humides ou en immersion, ou encore mettre en évidence certains phénomènes de dégradation se traduisant par des pertes de masse, comme des départs de produits volatils dans le cas d'un vieillissement dans l'air ou l'extraction de monomères dans le cas d'un vieillissement en milieu aqueux. Les variations de masse des stratifiées composites ont donc été évaluées dans les différentes conditions de vieillissement accéléré du plan d'expériences.

Dans cette optique, des plaques spécifiques de surface $250 \times 350 \text{ mm}^2$ composées de 2 couches de tissu de lin ou de carbone ont été fabriquées par stratification au contact selon le protocole décrit au paragraphe II.2.1. Des échantillons de dimensions $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times \text{épaisseur}$ ont ensuite été découpés dans ces plaques et conditionnés dans les différents milieux de vieillissement accéléré. Ces échantillons ont été pesés périodiquement avec une balance Sartorius QUINTIX 1102 de précision de 0,001 g (Figure II-12-a) afin de suivre leurs évolutions de masses en fonction du temps de vieillissement accéléré.

La variation de masse à un temps t est calculée comme suit :

$$\Delta M_t(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (\text{Eq II-17})$$

- Avec :
- M_t est la masse à l'instant t
 - M_0 est la masse au temps initial $t = T_0 = 0$ (masse avant vieillissement)

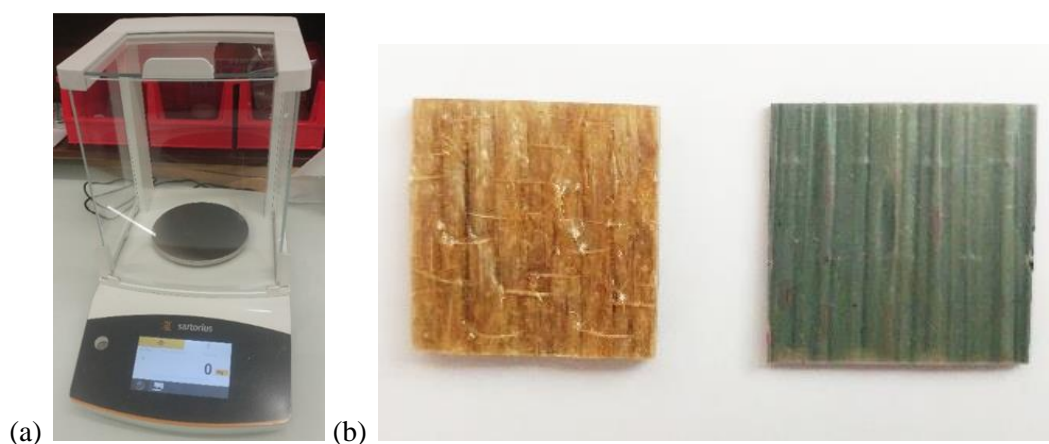


Figure II-12 : (a) balance Sartorius QUINTIX 1102 et (b) aspect des échantillons de composites à fibres de lin (gauche) ou de carbone (droite) utilisés pour le suivi de masse ($25 \times 25 \times \sim 2 \text{ mm}^3$)

II.4.1.2 Analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC est couramment employée pour quantifier les phénomènes endo ou exothermiques associés aux transitions de phases des polymères ou à leurs transformations chimiques. Son principe consiste à mesurer le flux de chaleur (dH/dT) nécessaire pour maintenir le matériau à la même température qu'une référence inerte, les deux échantillons étant soumis simultanément à une rampe de température linéaire. Dans le cas des polymères thermodurcissables, cette technique permet de détecter le saut de chaleur spécifique associé à la transition vitreuse (changement de pente endothermique sur le thermogramme) et d'en déduire la température de transition vitreuse (T_g).

La DSC modulée (ou MDSC) est une variante de la technique précédente dans laquelle une modulation de température (signal harmonique) est superposée à la rampe de température linéaire appliquée à l'échantillon : $T(t) = T_0 + a \cdot t + b \cdot \cos(2\pi/\tau)$, où a est la vitesse linéaire de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), b et τ sont respectivement l'amplitude (en $^{\circ}\text{C}$) et la période (en s) de la modulation. Le signal mesuré ou flux de chaleur peut alors être décomposé en deux parties :

$$dH/dt = C_p dT/dt + f(t, T) \quad (\text{Eq II-18})$$

- où
- $C_p dT/dt$ est la partie réversible du flux de chaleur qui caractérise les phénomènes réversibles comme la transition vitreuse, C_p étant la chaleur spécifique du matériau,
 - $f(t, T)$ est la partie non réversible du flux de chaleur qui caractérise les réactions irréversibles (réactions chimiques, évaporation de solvant, réticulation ...).

La MDSC permet donc de dissocier les deux types de phénomènes, réversibles et irréversibles, même s'ils se produisent simultanément. La T_g peut être identifiée sans ambiguïté sur le signal réversible, au niveau du saut de chaleur spécifique caractéristique de la transition vitreuse (point à mi-hauteur par la méthode des tangentes), comme illustré sur la Figure II-13-b.

Pour cette étude, les essais ont été réalisés au moyen d'une DSC modulée Discovery 250 de TA Instruments (Figure II-13-a), selon le protocole suivant : vitesse de chauffe linéaire de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, modulation de température avec amplitude de $1,5^{\circ}\text{C}$ et période de 60s. Ces caractérisations sont réalisées sur des échantillons de 10 à 15 mg prélevés dans la tranche des plaques composites à chaque échéance de vieillissement. Quatre répétitions sont systématiquement réalisées afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type sur la valeur de T_g . Des analyses complémentaires ont également été réalisées sans modulation de température, afin de déterminer l'enthalpie totale de polymérisation des matrices époxydes étudiées.

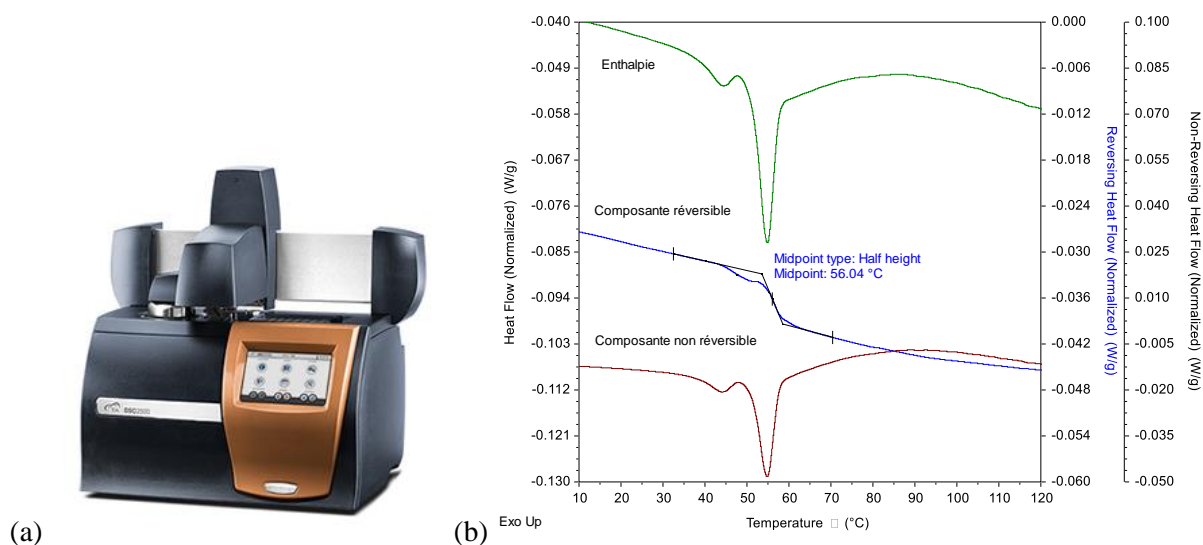


Figure II-13 : (a) Appareil Discovery DSC 250 de TA Instruments et (b) exemple de détermination de T_g à partir d'un thermogramme de DSC modulée (composite lin).

II.4.1.3 Caractérisation par analyse mécanique dynamique (DMA)

Après réticulation, les matrices s présentent un comportement viscoélastique qui peut se décomposer en une composante purement élastique et une composante visqueuse dissipative. Ce comportement peut être étudié par analyse mécanique dynamique (DMA), parfois appelée spectrométrie mécanique dynamique.

Le principe consiste à appliquer une déformation harmonique ε^* (de très faible amplitude $\sim 10^{-4}$) à une fréquence donnée, et à analyser la réponse en contrainte σ^* de l'échantillon, et en particulier l'angle de déphasage δ entre contrainte et déformation complexes.

On accède alors au module complexe du matériau, défini par

$$E^* = \sigma^* / \varepsilon^* = E' + i E'' \quad (\text{Eq II-19})$$

- où E' représente le module de conservation relatif à l'énergie accumulée sous forme élastique réversible
- et E'' représente le module de perte traduisant l'énergie dissipée par frottement visqueux interne.

Le facteur d'angle de perte $\tan\delta$, défini par le rapport E''/E' , caractérise l'amortissement du matériau et peut être directement corrélé au degré de mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère. Son évolution en fonction de la température permet d'identifier les relaxations mécaniques associées soit à la mobilité localisée de segments de chaînes, soit à la mobilité à grande distance des chaînes au voisinage de T_g . La relaxation principale α , associée au phénomène de transition vitreuse, s'accompagne de modifications importantes des propriétés viscoélastiques :

- une chute de plusieurs décades est généralement observée sur le spectre du module E' traduisant le passage de l'état vitreux rigide à un état caoutchoutique souple,
- l'apparition d'un pic sur les spectre de $\tan\delta$ et de E'' , qui traduit la mobilité généralisée des chaînes du polymère. La température de relaxation α , notée $T\alpha$, est souvent identifiée au sommet du pic de $\tan\delta$ ou au maximum de E'' ; cette température est généralement différente de la T_g thermodynamique mesurée par DSC (en général $T\alpha > T_g$) en raison des fréquences de sollicitation souvent élevées utilisées en DMA.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un viscoanalyseur VA2000 Metravib (Figure II-14). Les essais ont été réalisés sur des échantillons de dimensions $2 \times 4 \times 30 \text{ mm}^3$ découpés dans les plaques de composites. Ces échantillons ont été testés selon un mode de sollicitation sinusoïdal de type traction/compression avec un déplacement imposé d'amplitude $\pm 5 \mu\text{m}$ et à une fréquence de 1 Hz. Les spectres de E' et le déphasage δ sont enregistrés en continu au cours d'une rampe de température de l'ambiante à 200°C, avec une vitesse de chauffe de 4°C/min.

Ces essais sont complémentaires aux essais de DSC et peuvent permettre de détecter des modifications microstructurales du composite au cours des vieillissements, à travers des variations de $T\alpha$ ou des valeurs de modules E' au niveau des plateaux vitreux ou caoutchoutique.

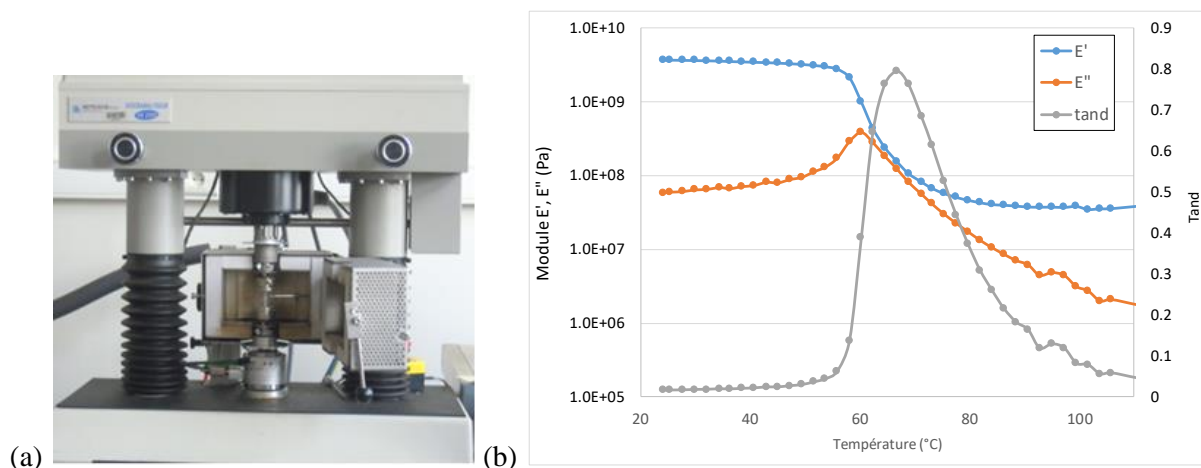


Figure II-14 : (a) Photographie du viscoanalyseur Metravib VA2000 et (b) exemples de spectres viscoélastiques (E' , E'' et $\tan \delta$) à 1 Hz pour le composite à fibres de lin à l'état non vieilli.

II.4.1.4 Analyses par spectroscopie infrarouge

Des analyses par spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées sur les systèmes composites avant et après vieillissement à l'aide d'un Spectromètre IRTF Nicolet iS50 (Thermo Fischer). Ce type d'analyse permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'un matériau et donc de mettre en évidence les différentes fonctions et groupements des molécules qui le composent.

Des analyses de la surface des plaques composites ont été réalisées au moyen d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR) Diamant (Figure II-15).

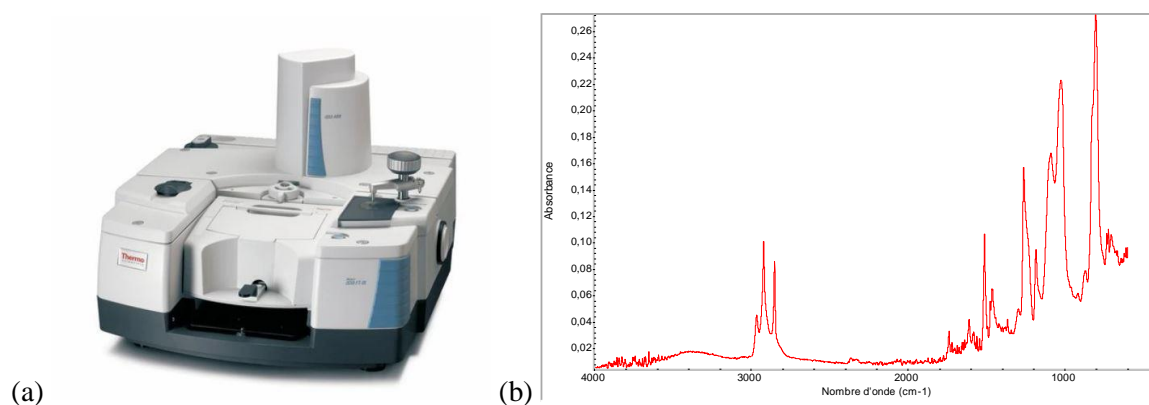


Figure II-15 : (a) Spectromètre IR-TF Nicolet iS50 équipé d'un dispositif ATR Diamant et (b) exemple de spectre obtenu pour le composite à fibres de lin à l'état non vieilli.

Les spectres ont été enregistrés dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 32 spectres. Le but est de mettre en évidence d'éventuelles modifications de structure chimique de la matrice induites par les vieillissements. Des essais ont également été réalisés sur le tissu de lin seul dans le même objectif.

II.4.1.5 Analyse de la porosité et de la fissuration par micro-tomographie X

Des coupes tomographiques ont été réalisées sur les plaques composites avant et après vieillissement, au moyen du micro-tomographe à rayon X GE Phoenix du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Ces caractérisations ont été effectuées sur des échantillons de dimensions 15 mm × 15 mm × épaisseur découpés à partir des plaques composites. La fenêtre d'observation est de 1500 pixels × 500 pixels avec une échelle telle que 1 pixel correspond à 5 μm. Une analyse permet d'acquérir 1250 coupes consécutives sur le même échantillon et une reconstruction 3D peut ensuite permettre d'évaluer la répartition des défauts (porosité, fissurations) dans le volume du matériau. Cette technique a l'avantage de ne nécessiter aucune préparation de l'échantillon (polissage, attaque chimique) et n'altère donc pas la structure du matériau.

Dans la présente étude, les images ont été analysées au moyen du logiciel ImageJ. Une opération de seuillage a d'abord permis d'éliminer les niveaux de gris et de ne conserver que les pixels noirs (correspondant aux porosités) et blancs (Figure II-16). Pour différencier les fissures des pores, nous avons étudié leur circularité. Une circularité supérieure à 0,9 correspond à un pore, tandis qu'une circularité inférieure à 0,9 correspond à une fissure. La fraction volumique des pores et des fissures a été estimée en divisant le nombre de pixels des fissures ou des pores par le nombre total de pixels.

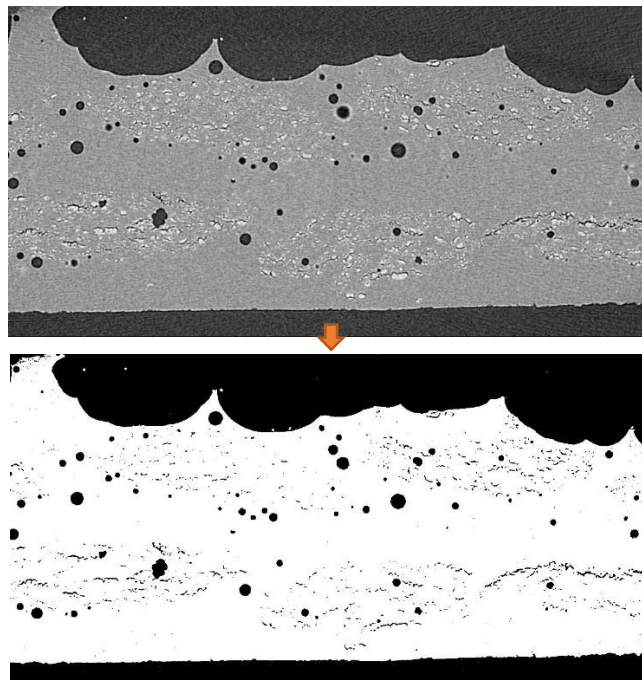


Figure II-16 : Traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ pour éliminer les « grey values », de manière à ne conserver que les pixels noirs correspondant à la porosité et aux fissures.

II.4.1.6 Observations par microscope optique

En complément de l'analyse par micro-tomographie, des observations microscopiques ont été effectuées sur des sections transverses de composites vieillis et non vieillis à l'aide d'un microscope optique Zeiss Axio Scope A1 (Figure II-17-b).

Préalablement à la réalisation d'image, il est nécessaire d'embrober les échantillons de composite dans un cylindre de résine (système d'embrobage Epofix de Struers). La surface des échantillons est ensuite polie au moyen d'une polisseuse automatique Struers LaboForce-100, en utilisant une succession de disques abrasifs de rugosités adaptées, puis des sprays avec particules de diamant de différents diamètres allant jusqu'au micron (Figure II-17-a).

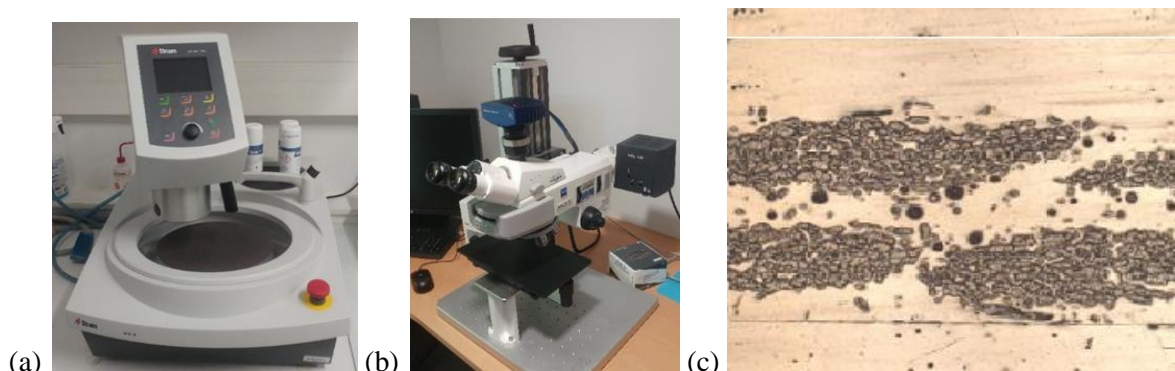


Figure II-17 : (a) polisseuse automatique Struers LaboForce-100, (b) Microscope Zeiss AxioScope A1 et (c) exemple d'image d'une section de composite à deux couches de tissu UD de lin.

II.4.2 Essais mécaniques

II.4.2.1 Essais de traction

II.4.2.1.1 Détermination des propriétés en traction des plaques stratifiées

Des essais de traction dans le sens longitudinal des fibres ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 527-5 (ISO 527-5 2009) et la recommandation de l'AFGC (Association Française de Génie Civil 2011) pour les plaques composites de lin et de carbone. Des plaques de composites UD de surface 200×350 mm² constituées de 2 couches de tissus LINCORE[®] FF200 ou SikaWrap[®] 230-C ont été fabriquées par stratification au contact selon la méthode décrite au paragraphe 2.4. Des éprouvettes de largeur 25 mm et de longueur 250 mm ont été découpées dans ces plaques à l'aide d'une scie sur table diamantée refroidie à l'eau. Pour minimiser les effets de bord et les défauts d'imprégnation en périphérie des plaques, une bande de matériau de 5 cm de large est éliminée sur tout le pourtour de la plaque avant de commencer la découpe des éprouvettes (Figure II-18-a).

Finalement, des talons en composite de fibres de verre de largeur 25 mm et de longueur 50 mm sont collés à chaque extrémité des éprouvettes à l'aide d'un adhésif époxyde disponible au laboratoire (Eponal 380). L'aspect final des éprouvettes de traction est présenté sur la Figure II-18-b.

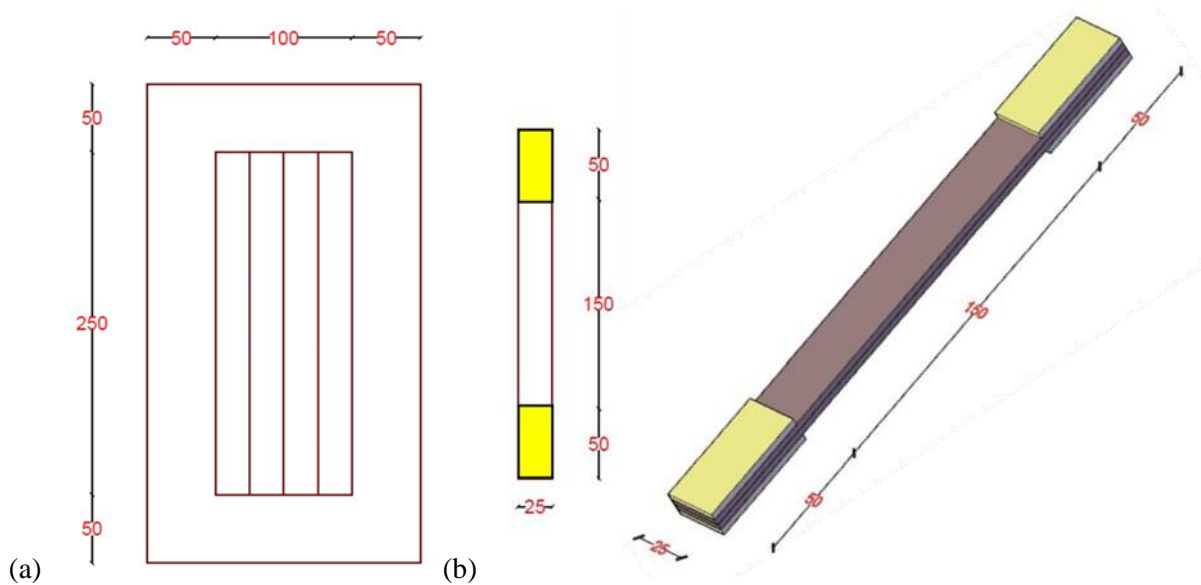


Figure II-18 : (a) Plan de découpe des plaques stratifiées et (b) dimensions des éprouvettes de traction avec talons selon la norme NF EN 527-5 (ISO 527-5 2009).

Comme indiqué précédemment, la réalisation des essais sur éprouvettes vieilles a été répartie entre l'Ifsttar et le LMC² (3 conditions de vieillissement accéléré par laboratoire). Des dispositifs d'essais différents ont été utilisés dans les deux laboratoires et sont décrits ci-après.

A l'Ifsttar, les essais de traction ont été réalisés au moyen d'une machine d'essai universelle Instron 5969 équipée d'une cellule de force 50 kN et d'un extensomètre AVE sans contact (Advanced Video Extensometer) (Figure II-19). La déformation de traction est calculée par le système AVE qui mesure le déplacement relatif de deux marques faites dans la partie centrale de l'éprouvette (en général deux points blancs pour favoriser le contraste). Un chargement de traction est appliqué à une vitesse constante de 1 mm/min jusqu'à la rupture de l'éprouvette, généralement de type fragile.

Côté LMC², une machine de traction universelle ZWICK/1475 équipée d'une cellule de force 50 kN a été utilisée. L'essai est également contrôlé en déplacement avec une vitesse de 1 mm/min. La déformation des éprouvettes est ici mesurée au moyen d'une jauge de déformation collée dans la partie centrale de l'éprouvette.

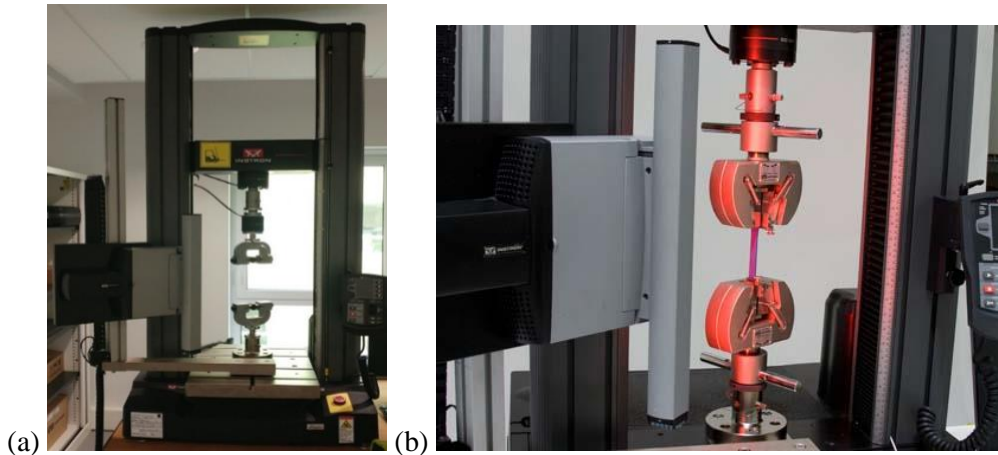


Figure II-19 : (a) Machine d'essai Instron 5969 de l'Ifsttar et (b) détail de l'extensomètre AVE.

L'objectif de l'essai de traction est ici de déterminer une résistance et un module d'élasticité en traction dans la direction longitudinale du composite.

Une résistance réelle σ_r peut être déterminée à partir de la force maximale F_{\max} enregistrée au moment de la rupture et de la section S de l'éprouvette ($\sigma_r = F_{\max}/S$), où S est le produit de la largeur L et de l'épaisseur e_t de l'éprouvette stratifiée. Cependant, cette grandeur n'est pas utilisable pour un calcul de dimensionnement de renfort structurel, car i) l'épaisseur du composite peut fortement varier lors de la mise en œuvre par stratification au contact, et ii) c'est essentiellement la section active de fibre qui assure la résistance en traction du stratifié.

Pour cette raison, les ingénieurs conviennent souvent de choisir comme épaisseur celle du tissu de renfort « sec » en vue de disposer d'une valeur de résistance nette pour le dimensionnement. Comme il n'existe pas de méthode simple et universelle pour déterminer cette épaisseur, il est parfois préconisé de prendre une épaisseur fictive (e_{fic}) supposée correspondre à l'épaisseur du tissu imprégné ou encore de considérer une épaisseur de tissu sec (e_{fib}) mesurée par une méthode donnée (Figure II-20). Néanmoins, comme chaque fabricant utilise ses propres paramètres, les résistances et modules de calcul fournies pour des procédés de renforcement différents ne sont généralement pas directement comparables.

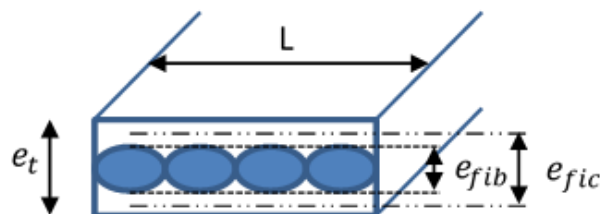


Figure II-20 : Différentes valeurs des épaisseurs pouvant être utilisées pour calculer la résistance ou le module d'un stratifié UD.

Pour les raisons précédentes, à la place ou en complément de la valeur de résistance en traction, il est recommandé de déterminer une force de traction maximale (ou capacité de traction) par unité de largeur des tissus selon la norme ASTM correspondante (ASTM D7565 / D7565M 2017). Cette méthode sera utilisée dans la présente étude :

$$\text{Force maximale par unité de largeur} = \frac{(\text{Charge à rupture})}{(\text{Largeur} \times \text{Nombre de couches})} \quad (\text{Eq II-20})$$

Le module de traction des composites est généralement déterminé conformément à la norme ISO 527 (ISO 527-2 2012) en considérant pour le calcul (à partir de la loi de Hooke unidirectionnelle $\Delta\sigma = E \Delta\varepsilon$) les valeurs de contraintes aux déformations 0,05% et 0,25%. Cependant, cette méthode ne peut plus être appliquée dans le cas des composites à fibres végétales comme le lin. En effet, ces fibres subissent une réorientation des microfibrilles qui se traduit par l'existence de deux pentes différentes sur la courbe contrainte/déformation (Figure II-21). Les chercheurs calculent donc généralement deux modules de traction pour ces bio-composites : une valeur E_1 correspondant à la pente entre l'origine et le point de la courbe à 0,1% de déformation, et une valeur E_2 en considérant la pente entre les points situés à 0,3 et 0,5% de déformation (Bensadoun *et al.* 2015 ; Hallonet 2016).

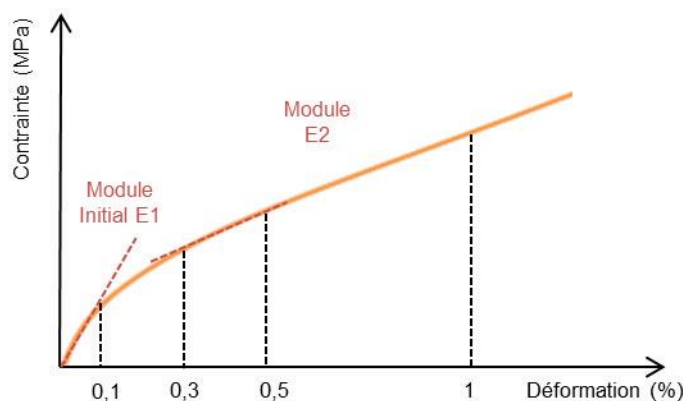


Figure II-21 : Courbe contrainte-déformation caractéristique d'un composite à fibres naturelles (Bensadoun *et al.* 2015; Hallonet 2016).

Dans cette étude, une raideur de traction par unité de largeur a été déterminée plutôt qu'un module de traction pour éviter la problématique d'épaisseur du tissu déjà évoquée précédemment. La raideur en traction est la pente de la courbe « force par unité de largeur » en fonction de la déformation. Pour les composites de carbone, cette raideur correspond à la pente déterminées entre les points de la courbe situés aux niveaux de déformation 0,05 et 0,25% (ASTM D7565 / D7565M 2017). Cependant pour les composites à fibres de lin considérés dans la présente étude, deux raideurs ont été calculées : une raideur K_1 déterminée entre l'origine et le point de la courbe à 0,1% de déformation et une raideur K_2 déterminée entre les points de la courbe à 0,3 et 0,5% de déformation.

$$\text{Raideur de traction par unité de largeur} = \frac{(\Delta \text{ force de traction})}{(\Delta \text{ déformation})} \quad (\text{Eq II-21})$$

Quatre essais identiques ont systématiquement été réalisées pour la détermination des caractéristiques de traction des composites (force maximale et raideur), afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type des grandeurs évaluées.

II.4.2.1.2 Détermination des propriétés en traction des matrices seules

En plus des essais de traction sur plaques stratifiées, des essais de traction ont été réalisés sur la matrice seule selon la norme NF EN ISO 527-2 (ISO 527-2 2012) et la recommandation de l'AFGC (Association Française de Génie Civil 2011).

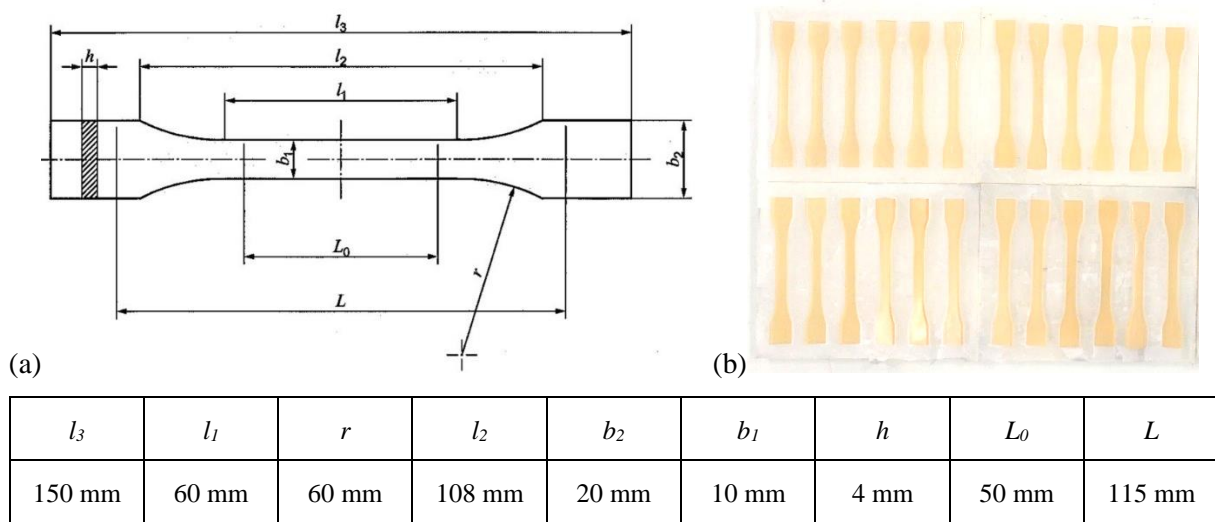


Figure II-22 : (a) Géométrie d'une éprouvette de traction de résine Type ISO 527-2/1B (ISO 527-2 2012) et (b) fabrication d'une série d'éprouvettes en laboratoire.

La géométrie des échantillons est décrite sur la Figure II-22. Le protocole de fabrication consiste à verser la résine dans des moules en silicone normalisés et à laisser durcir pendant 24 heures (Figure II-22-b). Après démoulage, une période de polymérisation de 3 semaines a été respectée avant mise en vieillissement dans les différents milieux, de manière identique à ce qui a été fait pour les composites.

Les essais de traction sur matrice ont été réalisés à l'Ifsttar au moyen de la machine Instron 5969 équipée d'un vidéo extensomètre AVE. La vitesse de chargement est de 1 mm/min comme spécifié dans la norme (ISO 527-2 2012). La résistance à la traction et le module ont été calculés comme suit :

$$\text{Résistance à la traction} = \frac{\text{Charge à rupture}}{\text{Section de l'éprouvette}} \quad (\text{Eq II-22})$$

$$\text{Module de traction} = \frac{(\Delta \text{ contrainte de traction})_{\text{entre } 0,05 \text{ et } 0,25 \%}}{(\Delta \text{ déformation})_{\text{entre } 0,05 \text{ et } 0,25 \%}} \quad (\text{Eq II-23})$$

Cinq éprouvettes ont été testées lors de chaque série d'essais, afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

II.4.2.2 Détermination de la tenue au délaminage par essai de cisaillement interlaminaire

Pour étudier la tenue mécanique de l'interface entre les plis du stratifié composite, des essais de cisaillement ont été effectués sur des échantillons vieillis et non vieillis selon la norme ASTM correspondante (ASTM D3165-07 2014) et les recommandations de l'AFGC (Association Française de Génie Civil 2011). Des plaques de composites spécifiques ont été fabriquées par stratification au contact suivant la géométrie détaillée dans la Figure II-23-a calquée sur la norme ASTM. Les plaques présentent une surface de $290 \times 300 \text{ mm}^2$ et sont constituées de deux couches de tissu avec un joint de recouvrement de 14 mm dans la partie centrale.

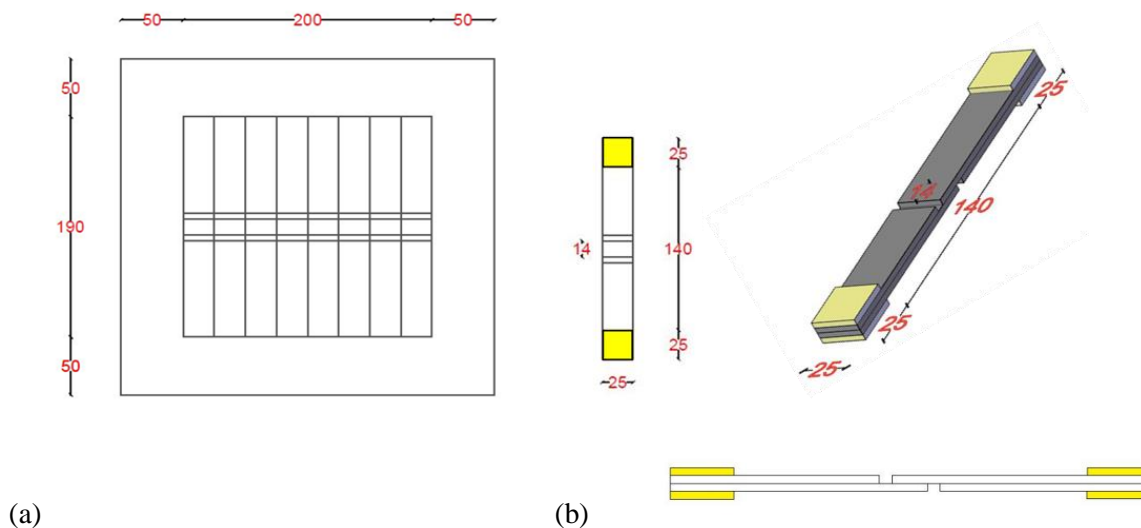


Figure II-23 : (a) Plan de découpe des plaques stratifiées et (b) éprouvette de cisaillement interlaminaire selon la norme ASTM (ASTM D3165-07 2014).

Les fibres des deux couches sont parallèles et orientées dans le sens principal. Des échantillons de largeur 25 mm et de longueur 190 mm sont découpés à l'aide d'une scie sur table diamantée refroidie à l'eau. Pour minimiser les effets de bord et les défauts d'imprégnations, une bande de 50 mm de large est éliminée sur tout le pourtour de la plaque avant de commencer la découpe des éprouvettes (Figure II-23-a). Finalement, des talons en composite de fibres de verre de forme carré avec un côté de 25 mm ont été collés à chaque extrémité des éprouvettes à l'aide d'un adhésif époxyde (Eponal 380). L'aspect final d'un échantillon de cisaillement interlaminaire est présenté sur la Figure II-23-b. Les essais de cisaillement interlaminaire ont été réalisés avec les mêmes machines d'essai que les tests de traction, à

savoir la presse Instron 5969 à l'Ifsttar et la presse ZWICK/1475 au LMC². Une charge de traction est appliquée sur l'éprouvette à une vitesse de déplacement de 1 mm/min, induisant une sollicitation de cisaillement au niveau de la zone de recouvrement (de surface 14 x 25mm²) entre les deux plis. La résistance au cisaillement interlaminaire est alors calculée comme suit :

$$\text{Résistance au cisaillement interlaminaire} = \frac{\text{Charge à la rupture}}{\text{Surface du recouvrement}} \quad (\text{Eq II-24})$$

6 à 8 éprouvettes identiques ont été testées lors de chaque série d'essais afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

II.4.2.3 Détermination résistance au cisaillement interlaminaire en flexion 3 points

Des essais de flexion 3 points avec appuis rapprochés ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 14130 (International Organization for Standardization n.d.). En raison de sa facilité de réalisation, cet essai est couramment employé pour déterminer la résistance apparente au cisaillement interlaminaire des composites, cette grandeur étant ensuite interprétée en termes de qualité de l'adhésion à l'interface fibre/polymère. Les échantillons de largeur 10 mm et de longueur 20 mm sont découpés dans les plaques de composites stratifiés à deux plis de tissu UD. Les fibres des deux couches sont parallèles et orientées selon la direction principale de l'éprouvette.

Ces essais ont été uniquement réalisés à l'IFSTTAR, au moyen de la presse Instron 5969 équipée d'un dispositif de flexion 3 points (Figure II-24). Afin de se placer dans les conditions de cisaillement pur, le rapport (distance entre appuis/épaisseur de l'échantillon) est fixé à 5. L'essai est piloté en déplacement à la vitesse 1 mm/min comme préconisé dans la norme.

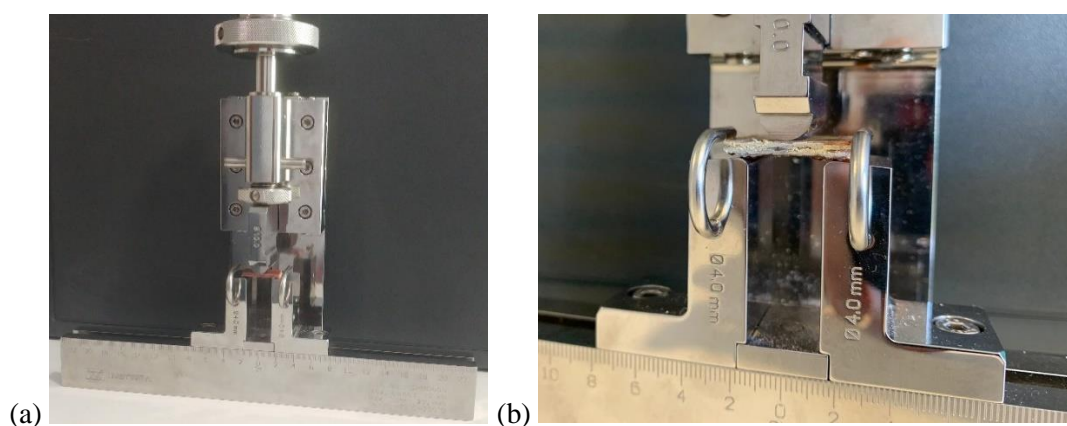


Figure II-24 : Dispositif de flexion 3 points avec appuis rapprochés : (a) vue générale et (b) détail des appuis.

La résistance au cisaillement interlaminaire τ est calculée suivant la relation :

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{(Charge \text{ à la rupture})}{(Largeur \times Epaisseur)} \quad (\text{Eq II-25})$$

Cinq éprouvettes identiques ont été testées lors de chaque série d'essais afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

II.4.2.4 Détermination des propriétés d'adhérence par traction directe de l'interface composite-béton

Des essais d'arrachement, encore appelés essais de pastillage, ont été réalisés sur des dalles de béton de dimensions $300 \times 300 \times 50 \text{ mm}^3$ renforcées par les systèmes composites, selon la norme NF EN 1542 (NF EN 1542 1999) et les recommandations de l'AFGC (Association Française de Génie Civil 2011).

Le mode de fabrication des dallettes renforcées a été décrit précédemment au paragraphe II.2.2. Le principe de l'essai consiste à coller une pièce cylindrique en acier (appelée plot ou pastille) de diamètre 50 mm à la surface du composite au moyen d'un adhésif époxyde (Eponal 380), à effectuer un carottage partiel autour de ce plot de manière à isoler la zone d'essai, puis à exercer une force de traction sur la pastille perpendiculairement à la surface du composite (Figure II-25-a) jusqu'à ce que la rupture ait lieu.

Dans le cas présent, le carottage partiel a été réalisé au moyen d'une carotteuse sur colonne, qui a permis de carotter dans l'axe jusqu'à une profondeur de 4 mm dans le support béton. Dans les deux laboratoires qui ont réalisé ces essais (Ifsttar et LMC²), la charge de traction a été appliquée sur la pastille au moyen du même modèle de dynamomètre Proceq DY-216 à une vitesse constante de 0,05 MPa/sec (Figure II-25-b).

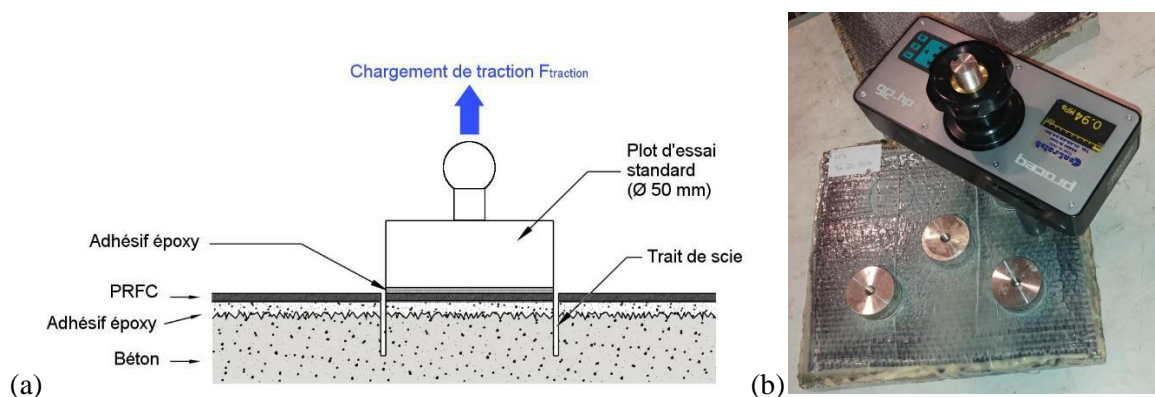


Figure II-25 : Essai d'adhérence par traction directe : (a) principe d'essai selon la norme NF EN 1542 (NF EN 1542 1999) et (b) réalisation de l'essai au moyen d'un dynamomètre Proceq DY-216.

Cet essai permet de calculer la résistance à l'arrachement et d'identifier le mode de rupture (Figure II-26). La résistance à l'arrachement a été calculée comme suit :

$$\text{Résistance à l'arrachement} = \frac{\text{Charge de rupture}}{\pi \times R^2} \quad (\text{Eq II-26})$$

Avec R le rayon de pastille ($R = 25$ mm)

5 à 9 éprouvettes identiques ont été testées lors de chaque série d'essai afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart-type.

Également, des essais de pastillage ont été effectués directement sur le béton pour estimer la résistance de traction du béton seul.

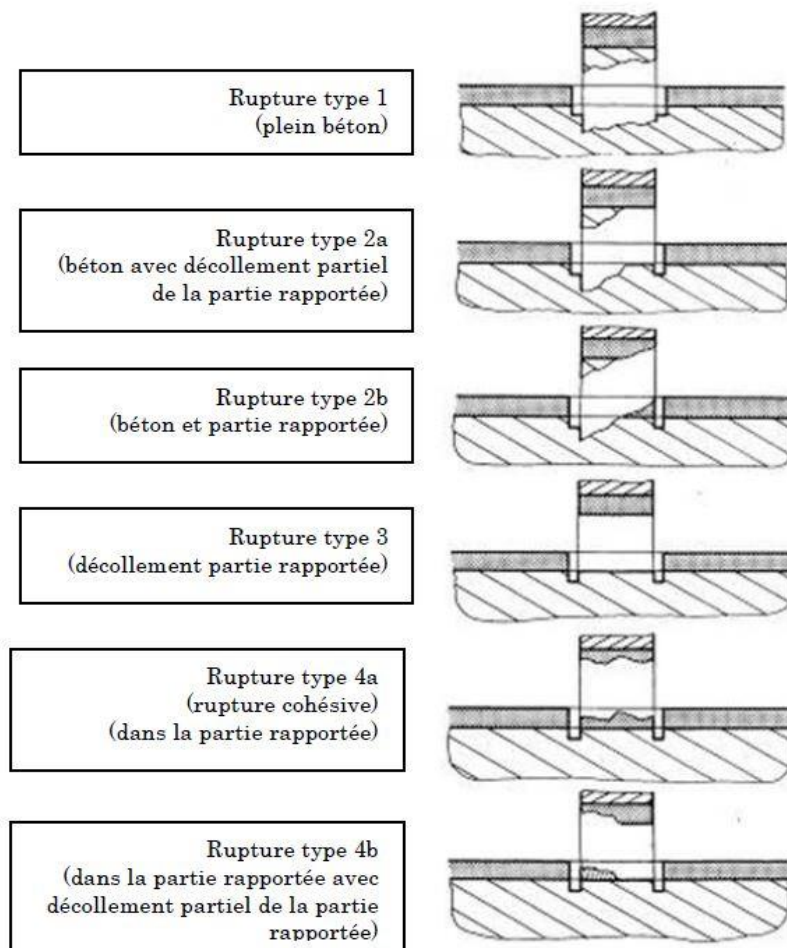


Figure II-26 : Description schématique des différents modes de rupture qui peuvent être obtenus lors d'un essai d'adhérence par traction directe (Association Française de Génie Civil 2011).

II.5 Tableau récapitulatif du programme d'essais

Tableau II-8 : Tableau récapitulatif du programme d'essais

Type de test	Conditions	Échéance	Nombre d'éprouvettes	Informations
Analyses physico-chimiques				
Mesures gravimétriques	V1 – V6	T0 → T=10 jours, T3, T6, T12	2 – 5	Échantillons (25 × 25 × ep mm ³)
DSC	V1 – V6	T0, T3, T6, T12, T24	4	Prélèvement sur composite
	VN	T12, T24		
DMA	V1 – V6	T0, T3, T6, T12, T24	1	Échantillons (4 × 30 × ep mm ³)
	VN	T12, T24		
Infrarouge	V1 – V6	T0, T3, T6, T12, T24	3 – 5	Prélèvement sur composite
	VN	T12, T24		
Tomographie rayons X	V1 – V6, VN	T0, T3, T6, T12, T24	1	Prélèvement sur composite
	VN	T12, T24		
Analyses mécaniques				
Essai de traction (résine)	V1 – V6	T0, T3, T6	5	ISO 527
Essai de traction (composite)	V1 – V6	T0, T3, T6	4 – 5	ISO 527
	VN	T12, T24		
Cisaillement interlaminaire (CIL)	V1 – V6	T0, T3, T6	6 – 8	ASTM D3165-07
	VN	T12, T24		
Flexion 3 points	V1 – V6	T0, T3, T6	5	ISO 14130
	VN	T12, T24		
Arrachement	V1 – V6	T0, T3, T6	5 – 9	EN 1542
	VN	T12, T24		

CHAPITRE III. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ETUDE DE DURABILITE

Ce chapitre a pour objectif de mieux appréhender l'effet des différents vieillissements – accélérés et naturel – sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du système de renforcement composite à fibres de lin développé dans le cadre du projet MICRO.

Dans une première partie des caractérisations physico-chimiques (mesures densimétriques, observations par microscopies optiques et MEB, micro-tomographie X, analyse thermique par DSC et thermomécanique par DMA) ont été réalisées de manière systématique aux différentes échéances de temps, afin de dégager les principaux mécanismes d'évolutions morphologique et microstructurale du stratifié composite dans les différents milieux de vieillissement. Un objectif de cette partie est également d'évaluer le niveau de représentativité des vieillissements accélérés de type hygrothermique par rapport au vieillissement naturel.

Dans une seconde partie, des tests mécaniques réalisés à différentes échéances ont permis de déterminer les évolutions de quatre indicateurs de performances (capacité et raideur en traction, résistance au cisaillement interlaminaire, et résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite) du système de renforcement composite bio-sourcé, lorsque ce dernier est exposé aux différents environnements hygrothermiques et au vieillissement naturel. Ces évolutions sont ensuite analysées à la lumière des mécanismes physico-chimiques mis en évidence dans la première partie.

Enfin, une dernière partie vise à fournir des éléments de comparaison entre les performances de ce bio-composite à empreinte environnementale réduite, et celles d'un système UD traditionnel à base de fibres de carbone (Procédé SikaWrap® de la société SIKA). Une comparaison sera donc réalisée à la fois sur le niveau de performance initial avant vieillissement, et sur les évolutions des indicateurs de performances dans les différentes conditions de vieillissement.

III.1 Caractérisation physico-chimique du système de renforcement bio-sourcé après exposition aux différentes conditions de vieillissement

Pendant leur durée de service, les composites de renforcement structurels sont généralement exposés aux conditions climatiques extérieures. Même en cas d'exposition indirecte (les renforts peuvent être collés sur des zones relativement abritées des ouvrages, notamment en intrados), le système de renforcement reste néanmoins exposé aux variations de température et d'humidité relative de l'air ambiant.

L'étude bibliographique a montré précédemment que cette humidité peut pénétrer au sein du composite et induire des modifications physique et/ou chimiques altérant la microstructure de la matrice polymère (notamment par effet de plastification ou phénomène d'hydrolyse) et conduisant à des dégradations aux niveaux des interfaces fibres/matrice et de la liaison adhésive béton/composite. Dans le cas des composites à fibres végétales et à matrice bio-sourcée, ces effets peuvent encore être accentués du fait de l'hydrophilie des constituants.

La température est également un facteur majeur dans le processus de vieillissement, à travers son rôle sur la cinétique de sorption, mais également à travers ses effets induits sur la microstructure du matériau (effet de post-réticulation, dégradation par phénomène d'oxydation par exemple...).

Afin de mieux appréhender et analyser l'impact des vieillissements accélérés et du vieillissement naturel sur les indicateurs de performances à l'échelle macroscopique, il est donc nécessaire au préalable d'étudier les effets de ces expositions sur la microstructure et la morphologie du matériau.

III.1.1 Etude gravimétrique

Les mesures gravimétriques constituent le moyen le plus simple pour quantifier la cinétique de sorption d'eau d'un matériau, l'eau absorbée par l'échantillon entraînant une augmentation progressive de la masse au cours du temps et jusqu'à saturation du matériau.

Dans le cas d'un vieillissement par immersion, cette méthode peut également permettre de révéler certains phénomènes d'évolution microstructurale ou de dégradation qui se traduisent par une variation ou une inflexion de la cinétique de sorption apparente de l'échantillon. Des dégradations peuvent aussi entraîner la formation de molécules de faible masse moléculaire, qui sont ensuite extraites dans le milieu aqueux environnant, conduisant à une perte de masse de l'échantillon. Cette partie présente dans un premier temps les résultats expérimentaux de l'étude gravimétrique pour les échantillons de composite bio-sourcé soumis aux différents vieillissements accélérés. Elle propose ensuite une modélisation permettant de décrire le processus de sorption d'eau observé, et qui permettra d'émettre de premières hypothèses sur les mécanismes microstructuraux et dégradations mis en jeu.

III.1.1.1 Suivi expérimental sur la matrice et le composite bio-sourcés

Suivi sur la matrice polymère non renforcés (DGEBA-Phénalkamine)

Un premier suivi gravimétrique a été réalisé sur des échantillon de matrice polymère non renforcée exposés aux différentes conditions de vieillissement accéléré, selon le protocole expérimental décrit au paragraphe II.4.1.1.

La Figure III-1 présente les évolutions de masse des éprouvettes dans les différents milieux, sauf en condition nominale à {20°C ; 50% HR} où aucune évolution n'est observée. Ces prises de masse restent relativement modérées, avec notamment une valeur à saturation inférieure à 1,5% dans la condition d'immersion à 60°C. Ce constat est en accord avec les travaux menés au Laboratoire IMP de l'INSA de Lyon lors de la formulation de la matrice bio-sourcée (Viretto & Galy 2016, 2018); cette résistance à l'absorption d'eau de la matrice est conférée par le durcisseur phénalkamine, dont la structure chimique est constituée de longues chaînes aliphatiques particulièrement hydrophobes.

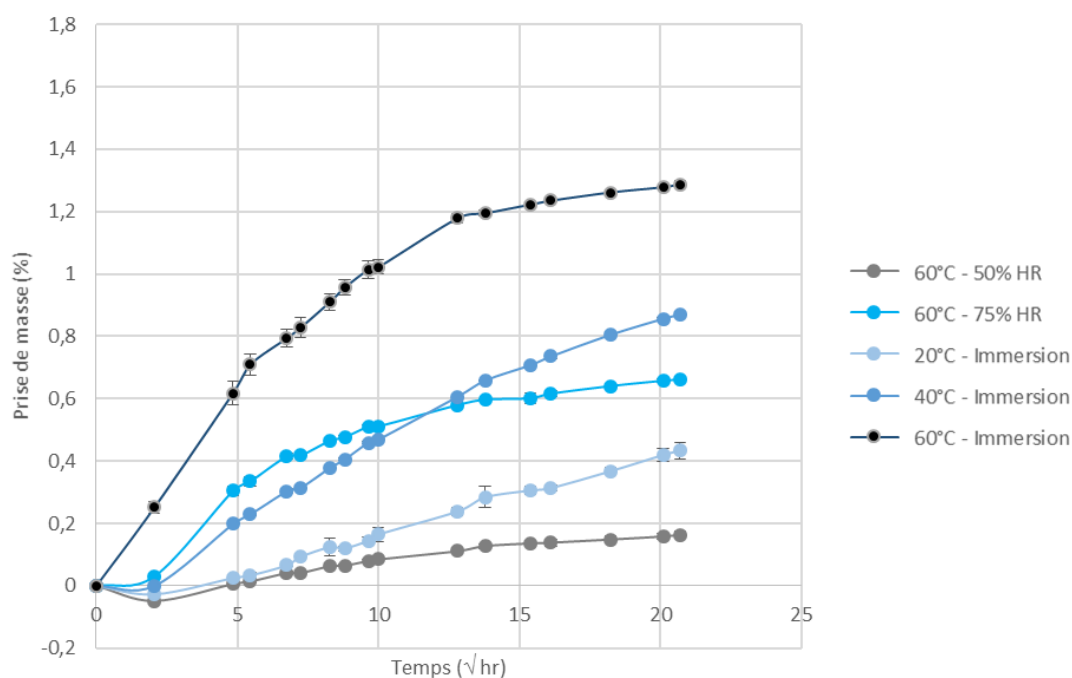


Figure III-1 : Prise de masse en fonction du temps pour la matrice bio-sourcée soumises aux différentes conditions de vieillissement accéléré.

Suivi sur le composite bio-sourcé

La Figure III-2 présente les évolutions de masse obtenues pour les échantillons de composite bio-sourcé soumis aux vieillissements accélérés de type humide, c'est-à-dire à 75% HR et en immersion directe dans l'eau. Les échantillons exposés à un niveau d'hygrométrie modéré (50% HR) n'ont montré que de faibles variations de masse inférieures à 0,5%, et n'ont pas été représentés sur ce graphe.

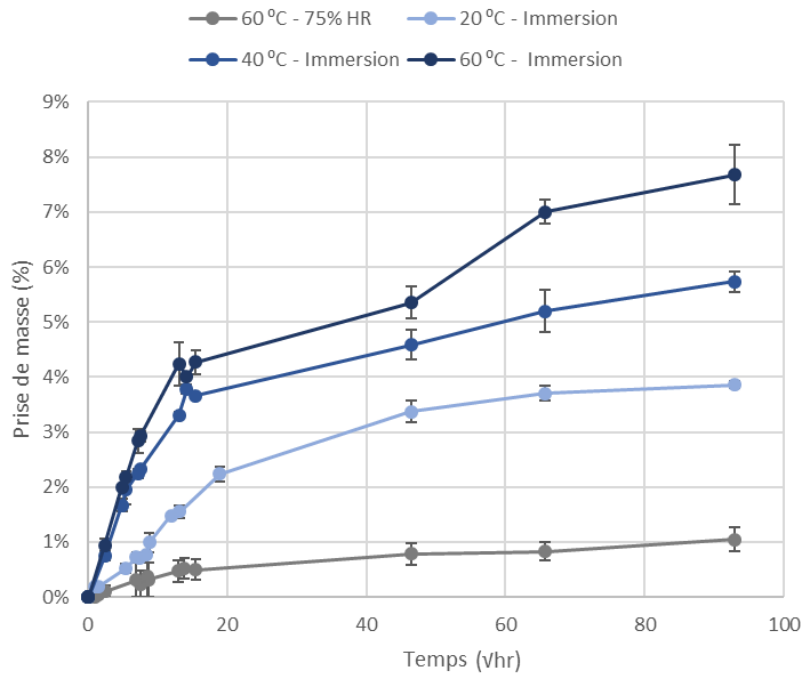


Figure III-2 : Prise de masse en fonction du temps pour le composite bio-sourcé soumis aux conditions de vieillissement accéléré en milieu humide (exposition à 75% HR et en immersion directe).

Bien que les courbes de sorption présentent des évolutions linéaires initiales, elles n'atteignent pas un plateau à long terme et suivent plutôt une tendance asymptotique. Ce comportement suggère que le processus de sorption n'est pas contrôlé par la diffusion Fickienne pure. De plus, il apparaît que le niveau d'humidité relative et la température jouent tous deux un rôle majeur dans la cinétique de sorption, car la pente initiale de la courbe augmente significativement lorsque l'un de ces deux facteurs augmente. En outre, de grandes quantités d'eau sont absorbées par les échantillons immergés (jusqu'à 7,6% de gain de masse après 12 mois de vieillissement à 60°C). Ce résultat montre que les composites de lin sont sujets à une intense absorption d'eau lorsqu'ils sont exposés à une immersion, particulièrement à température élevée. Sur le terrain, un environnement de service humide générera donc une absorption importante susceptible d'impacter les performances mécaniques du stratifié et l'adhérence composite/support béton.

III.1.1.2 Modélisation du processus de diffusion d'eau du composite bio-sourcé

Pour les matériaux composites dont le processus d'absorption d'eau ne peut pas être décrit par la loi de Fick (notamment en l'absence de palier de saturation), la littérature propose en général de modéliser la cinétique de diffusion selon un modèle de type Langmuir ou en utilisant un modèle de « diffusion en deux étapes ».

Application du modèle de Langmuir

Le modèle de type Langmuir développé par Carter et Kibler (Carter & Kibler 1978), part du postulat que l'eau présente dans le matériau peut se trouver dans deux états différents, libre ou lié. Les molécules d'eau libres circulent librement dans le composite contrairement aux molécules d'eau liées qui sont attachées au réseau polymère par des liaisons réversibles. A un instant donné, il existe une probabilité γ pour qu'une molécule d'eau libre devienne liée et une probabilité β pour qu'une molécule d'eau liée devienne libre. Le modèle de diffusion de Langmuir est alors décrit par la relation (Eq III-27):

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) e^{-\gamma t} y(t) + \left(\frac{\beta}{\beta + \gamma} \right) (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \quad (\text{Eq III-27})$$

Avec :

$$y(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-kt(2n+1)^2} \quad (\text{Eq III-28})$$

$$k = \pi^2 D / (2\delta)^2 \quad (\text{Eq III-29})$$

Où D représente le coefficient de diffusion, δ est l'épaisseur du composite, m_t est la prise de masse à l'instant t , et m_∞ est la prise de masse à l'état de quasi-équilibre du système.

Le modèle de type Langmuir permet en général de modéliser une plus grande variété de phénomènes que la loi de Fick. Ce modèle peut ainsi permettre de simuler un retard ou au contraire une accélération du processus d'absorption dans les premiers instants de l'immersion, ainsi qu'une évolution asymptotique aux temps longs.

Dans le cas présent, une tentative a été faite pour appliquer le modèle Langmuir à la description de la courbe d'absorption expérimentale du composite bio-sourcé en condition d'immersion à 20°C (Figure III-3). Il apparaît clairement que ce modèle ne permet toujours pas de rendre compte de l'intensité du processus d'absorption aux temps longs.

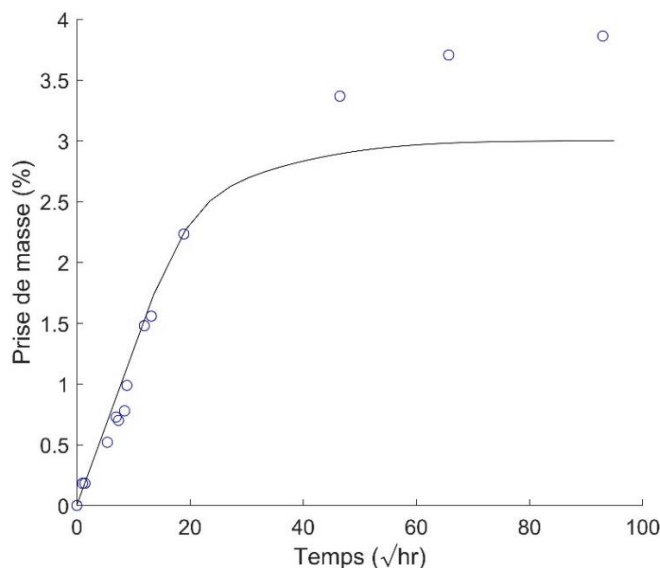


Figure III-3 : Comparaison entre la courbe d'absorption simulée par le modèle Langmuir et les données gravimétriques expérimentales pour le composite bio-sourcé soumis à une immersion à 20°C.

Application du modèle de diffusion « en deux étapes »

Pour améliorer la description du processus d'absorption des polymères, certains auteurs suggèrent l'existence de deux phases de diffusion distinctes. La première est associée à la diffusion et à l'absorption surfacique des molécules d'eau au sein du matériau, jusqu'à ce qu'un quasi-équilibre soit atteint (Crank 1975). La seconde phase peut être associée à la combinaison de plusieurs mécanismes, dont la relaxation du réseau époxyde (Apicella & Nicolais 1985) et l'apparition de pores et fissures additionnels qui se remplissent d'eau (Carfagna & Apicella 1983).

Sur cette base, Bao et Yee (Bao & Yee 2002) ont formulé un modèle de diffusion en deux étapes, ces étapes étant contrôlées respectivement par les phénomènes de diffusion et de relaxation. Leur modèle est alors défini par la relation suivante :

$$m_t = m_\infty(1 + k\sqrt{t}) \left[1 - e^{-7.3(Dt/h^2)^{0.75}} \right] \tag{Eq III-30}$$

- Où :
- m_t est la prise de masse à l'instant t ;
 - m_∞ est la prise de masse à l'état de quasi-équilibre du système ;
 - D est le coefficient de diffusion dans la première phase d'absorption ;
 - k est une constante liée à la relaxation du réseau polymère dans la seconde phase ;
 - h est l'épaisseur de l'échantillon.

Il est important de noter que le coefficient D est uniquement associé à la première phase de diffusion (qui suit une loi de Fick classique) et que m_{∞} représente la masse d'eau absorbée à l'issue de cette première phase. De plus, dans le cas de notre système composite à fibres naturelles, le paramètre k traduit non seulement les effets liés à la relaxation du réseau polymère dans la seconde phase d'absorption, mais également les éventuels phénomènes de dégradation qui peuvent être induits par le gonflement du matériau (fissuration dans la matrice ou aux interfaces matrice/fibres).

Dans la pratique, la valeur de m_{∞} peut être déterminée par simple méthode graphique à partir de la courbe d'absorption expérimentale (Tsotsis & Weitsman 1994). Cette méthode consiste à tracer les tangentes à la courbe associées aux deux phases d'absorption, et à déterminer leur point d'intersection. La valeur de m_{∞} est alors identifiée à l'ordonnée ce point d'intersection (Figure III-4). Une fois cette valeur déterminée, les paramètres D et k peuvent être calculés à partir de l'équation (Eq III-30).

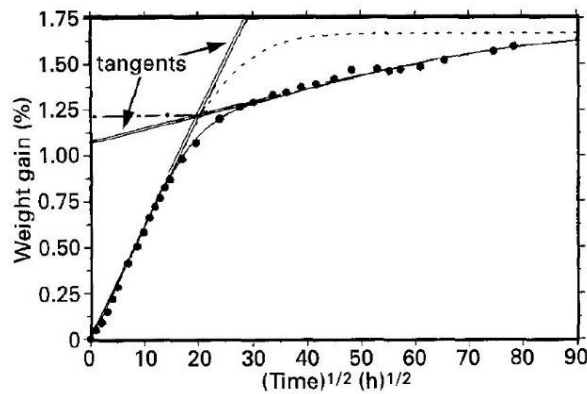


Figure III-4 : Méthode graphique pour la détermination de la valeur de m_{∞} (Tsotsis & Weitsman 1994).

Ce modèle à deux étapes a été appliqué pour décrire l'absorption du composite bio-sourcé exposé aux différents environnements humides (en immersion ou à 75% HR). Le Tableau III-1 rapporte les valeurs des coefficients du modèle identifiées à partir des courbes expérimentales, et la Figure III-5 présente une comparaison entre courbes simulées et données expérimentales.

Tableau III-1 : Paramètres du modèle de « diffusion en deux étapes » pour le composite bio-sourcé exposé aux différentes conditions de vieillissement humide

Conditions de vieillissement	m_{∞} (%)	D ($\times 10^{-6}$ mm ² /s)	k ($\times 10^{-5}$ s ^{1/2})
60°C ; 75% HR	0,45	2,1	23,2
20°C ; immersion	3,01	0,58	4,9
40°C ; immersion	3,73	2,02	9,5
60°C ; immersion	4,112	2,8	15,8

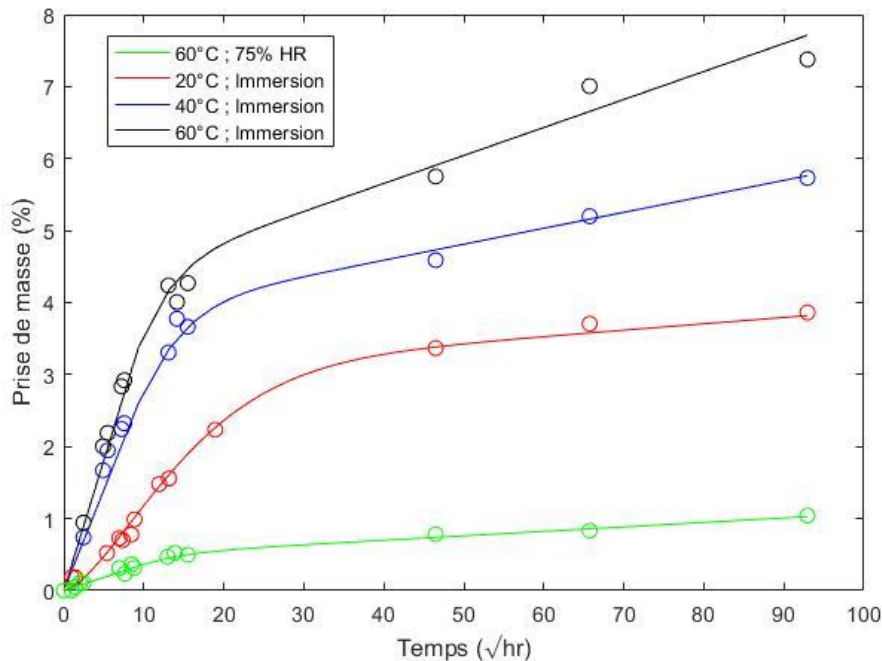


Figure III-5 : Comparaison entre les courbes d'absorption simulées par le modèle « à deux étapes » et les données expérimentales pour le composite bio-sourcé soumis aux conditions de vieillissement humide.

La Figure III-5 montre que le modèle permet cette fois de décrire de manière satisfaisante le comportement expérimental pour l'ensemble des conditions de vieillissement humide considérées. Ceci confirme l'existence de phénomènes différés interférant sur le processus d'absorption, tels que des phénomènes de relaxation des chaînes du polymère et/ou l'apparition de fissurations induites par le gonflement du matériau.

D'autre part, une analyse des valeurs obtenues pour les paramètres du modèle (Tableau III-1) fait apparaître les points suivants :

- Pour les échantillons immergés dans l'eau, on note que les valeurs de tous les paramètres augmentent avec la température d'exposition T . L'augmentation des paramètres D et m_{∞} indique à la fois une augmentation de la cinétique de diffusion et de la quantité d'eau absorbée par le composite dans la phase initiale de diffusion (première phase du processus d'absorption à 2 phases).

On note par ailleurs que la valeur de la masse d'eau absorbée par le composite à l'état de quasi-équilibre m_{∞} est nettement plus élevée que celle de la matrice non renforcée, pour une température donnée du milieu d'immersion (Cf. Figure III-1). Ceci pourrait être attribué d'une part à la présence de bulles d'air formées lors de la fabrication manuelle du composite, et à l'absorption d'eau par les fibres de lin elles-mêmes.

Une représentation de la courbe $\ln(D)$ versus $1/T$ est proposée sur la Figure III-6, et une régression linéaire génère un coefficient de détermination R^2 élevé (bien que la courbe ne comporte que de 3

points). Par conséquent, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que le phénomène de diffusion mis en jeu est thermiquement activé et que la relation classique d'Arrhenius (Figure III-6) peut s'appliquer. L'application de cette loi permet alors de déterminer la valeur du coefficient D_0 qui est égale à $e^{-1,0348}$ mm²/s, ainsi que l'énergie d'activation $E_a = 32,48$ kJ/mol.

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Eq III-31})$$

Où : E_a est l'énergie d'activation de la diffusion, D_0 est une constante (c'est la valeur de D pour $1/T = 0$) et R est la constante universelle des gaz parfaits, égale à $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

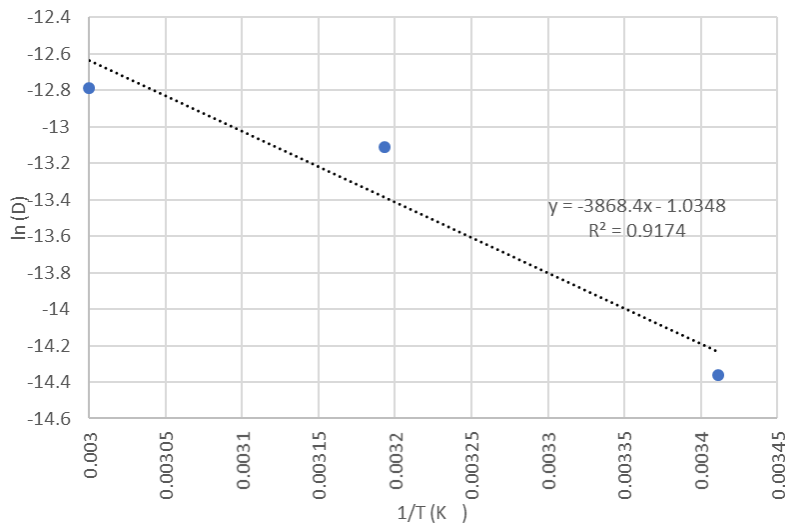


Figure III-6 : Application de la relation de type Arrhenius pour les coefficients de diffusion des composites de lin immergés dans l'eau à différentes températures.

- Par ailleurs, l'augmentation de la valeur du paramètre k avec la température d'exposition pourrait quant à elle traduire une augmentation de la quantité et/ou du volume de microporosités (décohésions fibres/matrice, fissuration, etc...) induite par le processus d'absorption et le gonflement du matériau. En condition d'immersion, l'élévation de température pourrait donc avoir un effet délétère favorisant la formation de défauts dans le composite.
- Concernant les échantillons exposés à {60°C, 75% HR}, les valeurs des coefficients D et k sont globalement supérieures à celles des échantillons immergés dans l'eau. Ceci provient essentiellement du fait que le temps nécessaire pour atteindre l'état de quasi équilibre ainsi que la masse d'eau m_∞ à cet état de quasi équilibre sont nettement plus faibles que pour les échantillons immergés.

En résumé, cette partie a montré que le processus d'absorption du composite bio-sourcé lors des vieillissements humides (par immersion dans l'eau ou à 75% HR) ne peut être décrit par un simple mécanisme de diffusion Fickienne ou Langmuir. Il est nécessaire d'invoquer des mécanismes différés complémentaires induits par le gonflement du matériau pour rendre du compte du comportement expérimental à long terme, comme des mécanismes de relaxation du réseau polymère et l'apparition de microfissures dans la matrice et/ou aux interfaces fibres/matrice.

III.1.2 Observation de la microstructure par microscopies optique et électronique à balayage (MEB)

Afin de mettre en évidence les éventuelles altérations de la microstructure du composite bio-sourcé induites par les différentes conditions de vieillissement accéléré et par le vieillissement naturel, des observations ont été effectuées par microscopie optique sur des sections transversales polies des composites vieillis. Elles ont été complétées par quelques observations en microscopie électronique à balayage (MEB). Les conditions de préparation des échantillons et les appareillages utilisés sont ceux décrits précédemment au paragraphe II.4.1.6.

La Figure III-7 présente deux micrographies optiques d'un composite de lin à l'état de référence non vieilli (au temps $t = 0$, noté T0). L'image distingue clairement les faisceaux de fibres de lin, la matrice époxyde et les pores créés lors de la fabrication par stratification manuelle. Les fibres individuelles de lin présentent des sections irrégulières de forme polygonale, avec une dimension maximale comprise entre 15 et 40 μm environ. Les images montrent peu de porosités à l'intérieur des mèches de fibres, indiquant que la matrice a donc conduit à une bonne imprégnation du tissu, des mèches et des faisceaux de fibres.

Sur ces micrographies, on note par ailleurs la présence d'un halo sombre diffus autour des faisceaux de fibres, qui traduit l'existence d'un relief à la surface de l'échantillon : les fibres ne sont pas exactement à la même distance de l'objectif que la matrice polymère, générant un effet de bord lié à la différence de mise au point entre ces deux phases. Il s'agit très probablement un artefact résultant du processus de polissage sous pression, qui est généralement rencontré lorsque l'une des phases est plus tendre et s'use plus vite que l'autre (la matrice dans le cas présent), ou lorsque la pression de polissage est trop forte et induit une déformation de la surface de l'échantillon (Struers 2019).

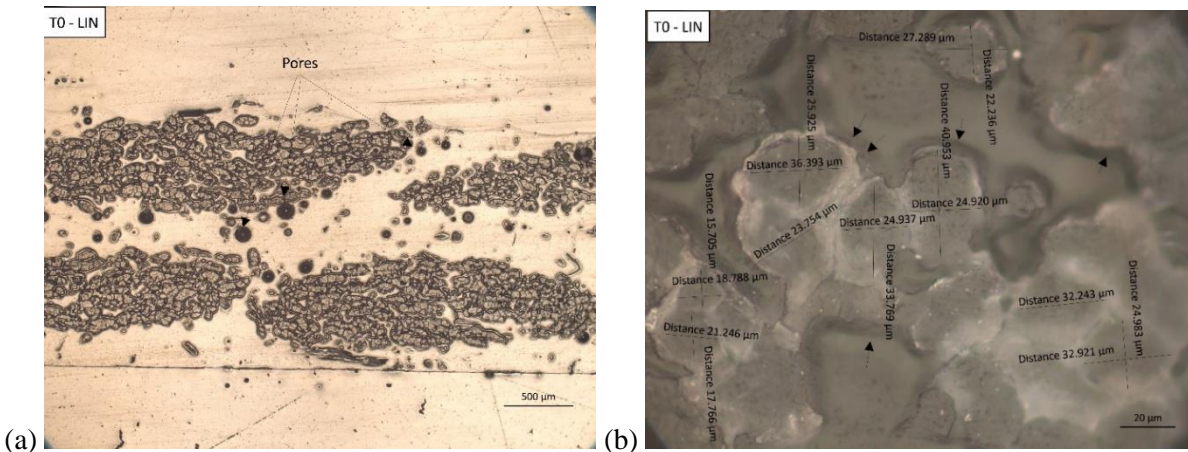


Figure III-7 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin à l'état de référence non vieilli (temps initial T0) : (a) vue générale (grossissement $\times 5$) et (b) plan rapproché (grossissement $\times 100$).

La Figure III-8 présente des micrographies du composite bio-sourcé exposé à la condition dite nominale de $\{20^{\circ}\text{C} ; 50\% \text{ HR}\}$ pendant une durée de 24 mois (notée T24). Ces images sont très comparables à celles de l'échantillon de référence non vieilli, et indiquent que la microstructure ne semble pas affectée par cette condition d'exposition.

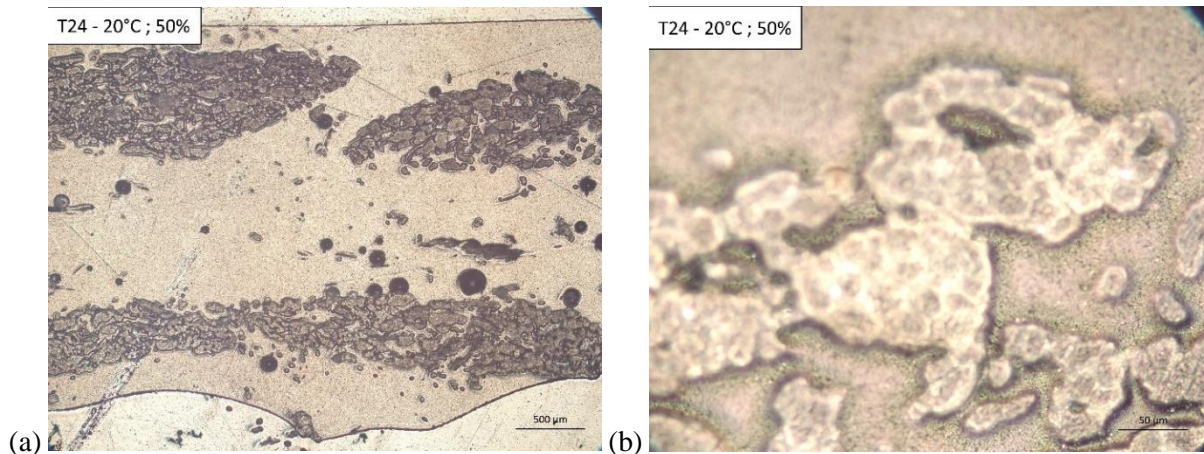


Figure III-8 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin après 24 mois de vieillissement à $\{20^{\circ}\text{C} ; 50\% \text{ HR}\}$: (a) vue générale (grossissement $\times 5$) et (b) plan rapproché (grossissement $\times 50$).

La Figure III-9 montre des micrographies obtenues pour un échantillon de composite bio-sourcé exposé à 20°C sous immersion pendant 24 mois. A la différence des images précédentes, des microfissures sont observées sur l'image à fort grossissement (Figure III-9-b) indiquant un endommagement par microfissuration au niveau de l'interface entre la matrice et certains faisceaux de fibres. Cela fournit une première confirmation à l'hypothèse de microfissuration émise précédemment pour expliquer la poursuite sur le long terme du processus d'absorption des composites immergés dans l'eau. Par ailleurs, on observe toujours le halo sombre diffus autour des faisceaux de fibres, lié au relief de surface.

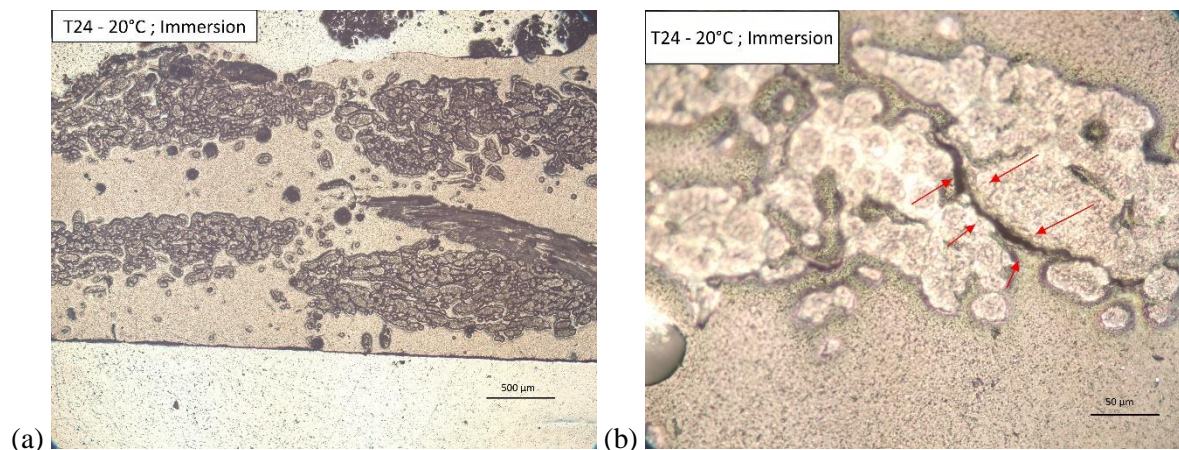


Figure III-9 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin après 24 mois de vieillissement en immersion à 20°C : (a) vue générale (grossissement $\times 5$) et (b) gros plan (grossissement $\times 50$).

La Figure III-10 montre la morphologie des composites soumis aux conditions hygrothermiques à {60°C ; 50% HR} et {60°C ; 75% HR} pendant une durée de 24 mois. Les images à fort grossissement montrent clairement la présence de microfissurations entre la matrice et certains faisceaux de fibres, ainsi que des décohésions entre fibres à l'intérieur même des faisceaux (ce qui donne un aspect de structure en écaille sur les images). Ces microfissures et décohésions semblent traduire également un affaiblissement des zones interfaciales (notamment des parois entre fibres elles même) lié à l'exposition à haute température sous humidités modérée et intermédiaire. On note par ailleurs que le halo sombre diffus autour des fibres, attribué au relief de surface, n'est quasiment plus visible, contrairement à ce que l'on observait pour les échantillons exposés aux environnements à 20°C. Ceci pourrait résulter de l'effet de post-cuisson de la matrice époxyde à haute température, qui augmenterait la raideur et la dureté du polymère. Lors du polissage sous pression, cette rigidité accrue réduirait à la fois la déformation de l'échantillon et l'usure de la matrice, conduisant à une topologie de surface plus uniforme.

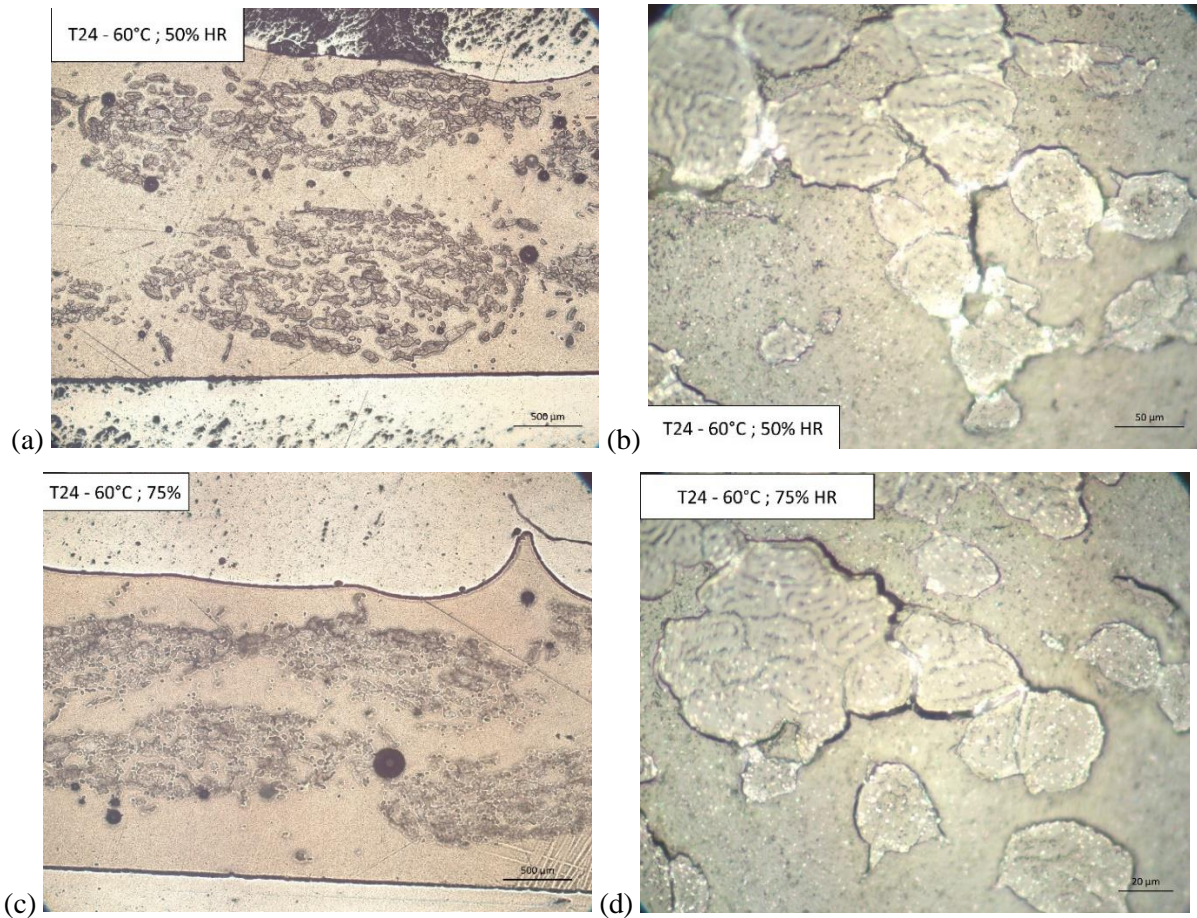


Figure III-10 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin après 24 mois de vieillissement à {60°C ; 50% HR} (grossissement $\times 5$ et $\times 100$) (figures a et b), et à {60°C ; 75% HR} grossissement $\times 5$ et $\times 100$) (figures c et d).

La Figure III-11 présente les micrographies obtenues pour les échantillons vieillis par immersion à 40°C et 60°C pendant une durée de 24 mois. Comme pour l'immersion à 20°C (Figure III-9), on note la présence de microfissures aux interfaces entre la matrice et faisceaux de fibres qui pourrait résulter de dommages induits par gonflement de l'échantillon lors du processus d'absorption d'eau.

La topologie de surface de l'échantillon est relativement plane car le halo sombre autour des fibres n'est pas visible ici. Ceci montre que l'échantillon a été peu déformé lors du polissage sous pression, et donc que la matrice aurait subi un effet de post-réticulation dans ces conditions de vieillissement, comme précédemment pour les échantillons exposés à 60°C dans l'air.

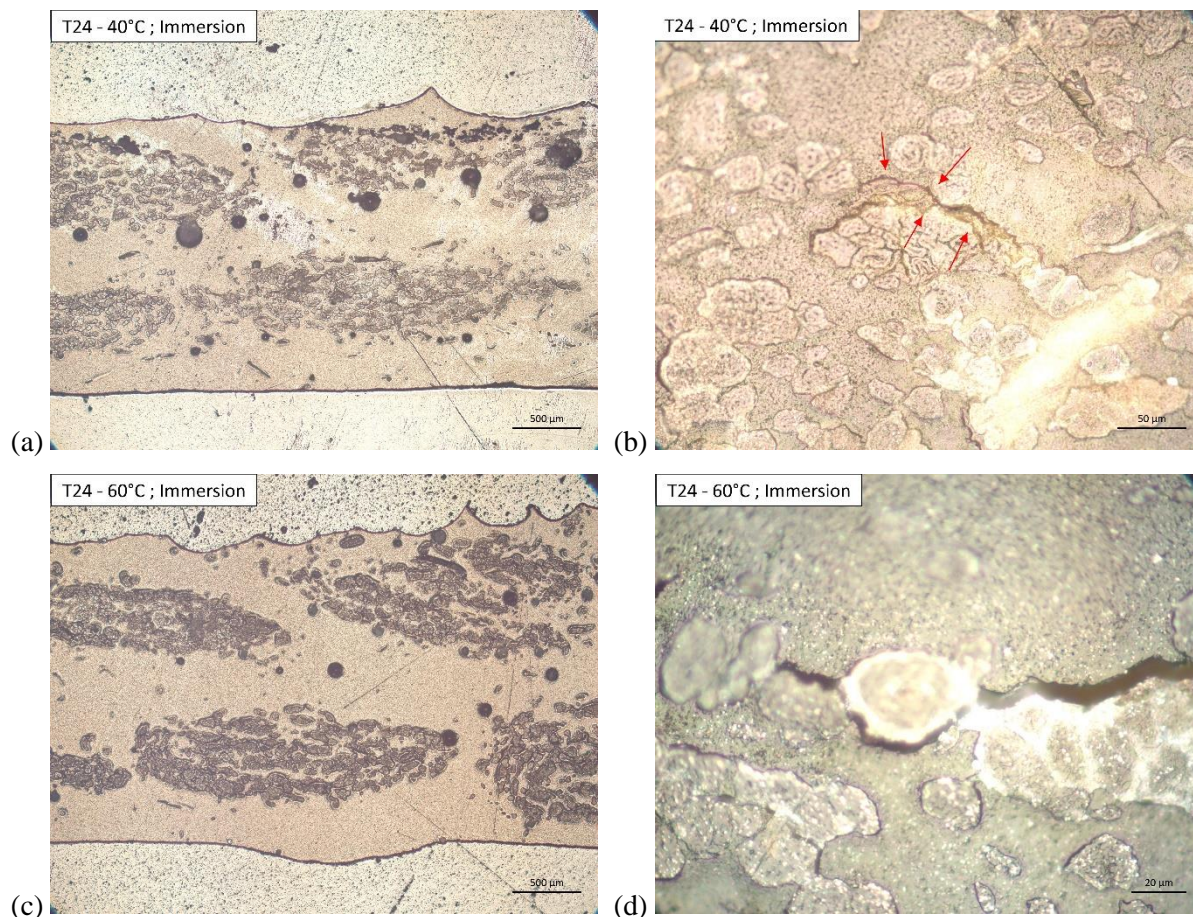


Figure III-11 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin après 24 mois de vieillissement par immersion à 40°C (grossissement $\times 5$ et $\times 50$) (figures a et b), et par immersion à 60°C (grossissement $\times 5$ et $\times 100$) (figures c et d).

La Figure III-12 montre les micrographies optiques des échantillons de composite bio-sourcé après 12 et 24 mois (T12 et T24) de vieillissement naturel à l'extérieur du laboratoire LMC² en région Lyonnaise. Ces images mettent en évidence un aspect écaillé des faisceaux de fibres, qui pourrait résulter de décohésions entre fibres individuelles, mais on ne détecte pas fissuration aux interfaces entre la matrice et les faisceaux de fibres. D'autre part, l'absence de halo diffus sombre en pourtour des faisceaux de fibres indique une bonne planéité de la surface de l'échantillon ; une post réticulation améliorant le durété/rigidité de la matrice polymère aurait donc aussi eu lieu au cours du vieillissement naturel.

En complément de ces observations par microscopie optique, quelques observations par MEB ont été réalisées sur des échantillons vieillis pendant une période de 12 mois à {20°C ; immersion} et à {60°C ; 50% HR}. La Figure III-13 illustre les micrographies obtenues en modes électrons secondaires et rétrodiffusés pour ces échantillons.

Ces images, en particulier celle obtenues en mode électrons rétrodiffusés, confirment très nettement la présence de fissures au niveau de l'interface entre les faisceaux de fibres et la matrice sur ces échantillons. Elles semblent donc montrer qu'un affaiblissement de ces zones interfaciales existe déjà après 12 mois de vieillissement en milieu immergé ou à température élevée dans l'air.

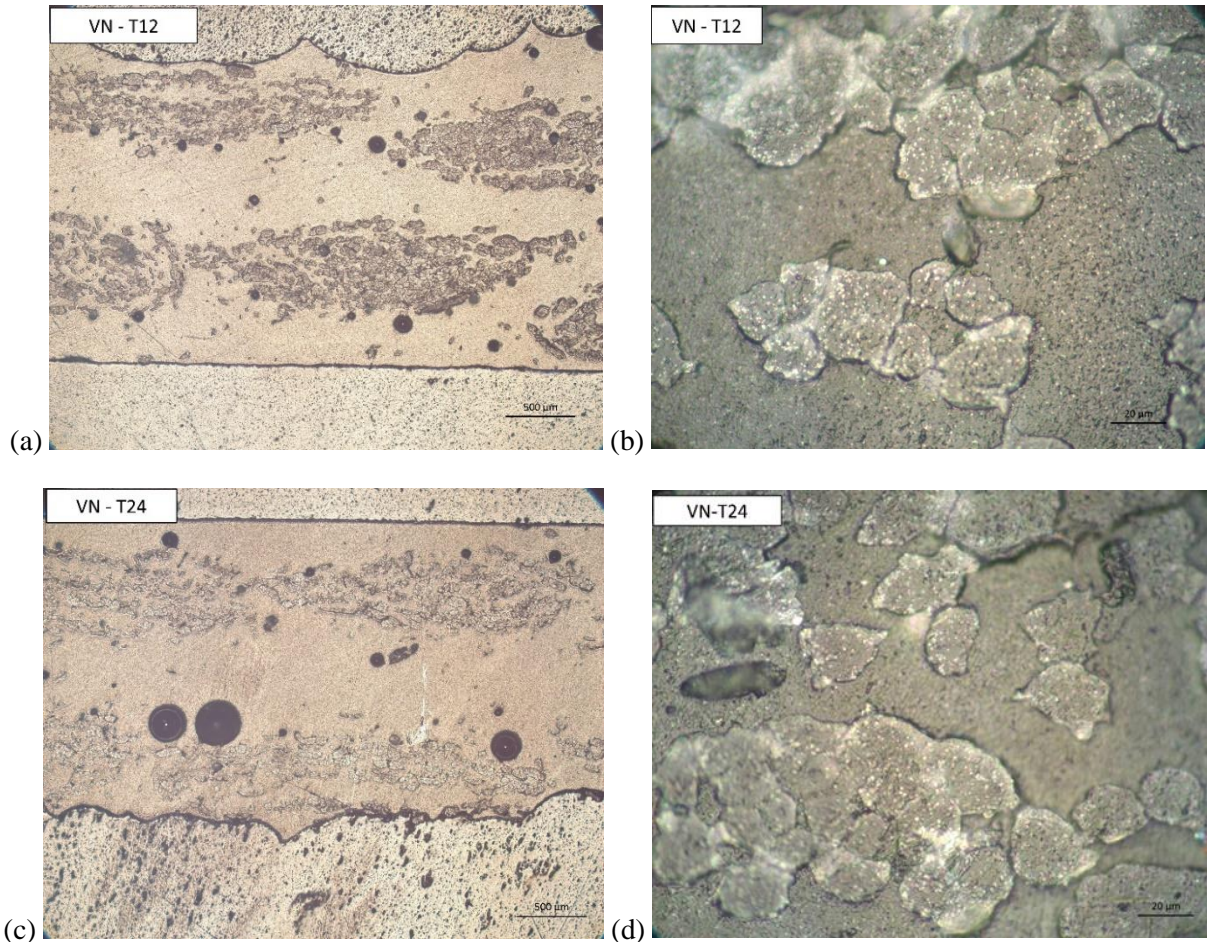


Figure III-12 : Micrographies optiques de la coupe transversale d'un composite de lin après 12 mois (figures a et b) et 24 mois (figures c et d) d'exposition au vieillissement naturel en région Lyonnaise.

En résumé, ces premières observations montrent que les échantillons maintenus en condition nominale (20°C ; 50% HR) ne présentent pas d'évolution visible de leur microstructure par rapport à l'échantillon de référence. En revanche, des fissurations à l'interface entre les faisceaux de fibres et la matrice ainsi que des décohésions entre fibres à l'intérieur même des faisceaux sont visibles à la fois sur les échantillons immergés à toutes les températures, et sur les échantillons vieillis dans l'air à température élevée, et ce dès 12 mois de conditionnement. Les échantillons soumis au vieillissement naturel semblent présenter des décohésions entre fibres au sein des faisceaux, mais on ne détecte pas de fissuration.

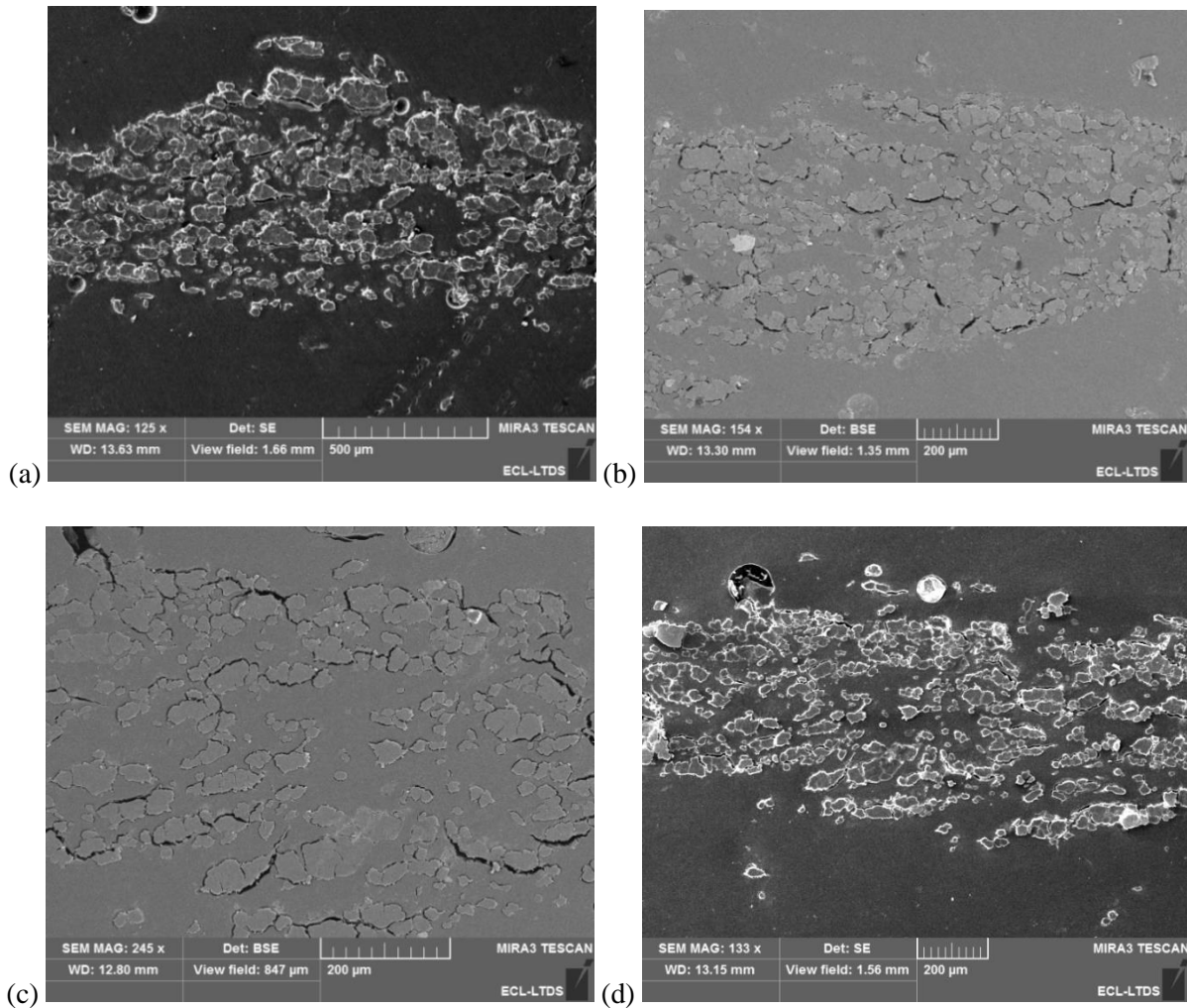


Figure III-13 : Images MEB de la coupe transversale d'un composite de lin après 12 mois de vieillissement en immersion à 20°C (a et b) : images en électrons secondaires et rétrodiffusés) et en condition [60°C ; 50% HR] (c et d) : images en électrons secondaires et rétrodiffusés).

Par ailleurs, un relief de surface est visible sur tous les échantillons conditionnés à 20°C (il se traduit par la présence d'un halo sombre autour des fibres), mais ce relief disparaît pour les échantillons conditionnés en température. Cette disparition du relief a été attribuée à une usure réduite de la matrice lors de la phase de polissage, qui pourrait résulter de la post-réticulation de la matrice à 40°C et 60°C.

De manière générale, si les fissurations constatées sur certains échantillons vieillis traduisent bien un affaiblissement de l'interface entre faisceaux de fibre et matrice, on ne peut exclure que ces fissures soient créées lors du polissage sous pression des échantillons, car il s'agit d'un processus agressif induisant des déformations à surface de l'échantillon et des contraintes aux interfaces entre constituants du composite. Pour cette raison, des analyses complémentaires par micro-tomographie X ont été réalisées sur des échantillons de composites ayant été exposés aux différents vieillissements accélérés et naturel. Cette technique donne accès à des images de la structure interne du matériau et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon à analyser.

III.1.3 Analyse de la porosité et de la fissuration par micro-tomographie X

Les analyses ont été réalisées au moyen du micro-tomographe du Laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon (cf. protocole décrit au paragraphe II.4.1.5). Des échantillons de composites conditionnés dans les différents milieux ont été caractérisés à différentes échéances de vieillissement (0, 3, 6, 12 et 24 mois).

Ces analyses permettent d'obtenir 1500 coupes transverses de la structure interne de chaque échantillon, réparties sur la longueur. Comme indiqué précédemment, il n'y a pas d'artéfact de préparation de l'échantillon et les images observées correspondent à la structure réelle du matériau. En revanche, la résolution des images est limitée par rapport à la microscopie.

La Figure III-14 illustre l'aspect des coupes obtenues pour les échantillons conditionnés pendant 24 mois à {20°C ; 50% HR}, {60°C ; 50% HR} et {60°C ; 75% HR}. Comme en microscopie, des pores circulaires sont détectés au sein de la matrice polymère, qui correspondent à des bulles d'air formées lors de la mise en œuvre par stratification manuelle. Il y a peu de porosité au sein même des mèches de fibres, ce qui démontre une bonne imprégnation du tissu par la matrice polymère.

Contrairement à ce que l'on avait vu en microscopie sur section polies, les coupes des échantillons vieillis dans l'air à 60°C ne présentent pas de fissuration visible entre les faisceaux de fibres et la matrice. Ceci semble bien confirmer que la préparation par polissage avait bien endommagé la surface, et que la fissuration observée en microscopie pour ces échantillons résultait d'un artéfact de préparation.

Néanmoins, soulignons que la faible résolution des images ne permet pas de voir ce qui se passe à une échelle plus localisée ; en particulier, il n'est pas possible de vérifier ou infirmer la présence de décohésions entre fibres à l'intérieur des faisceaux qui avait été observée en microscopie.

La Figure III-15 présente l'aspect des coupes transversales obtenues pour les échantillons immergés dans l'eau aux différentes températures, pendant une durée de 24 mois. Dans ce cas, les observations restent cohérentes avec celles effectuées en microscopie et montrent la présence de fissures en pourtour et à l'intérieur des mèches de fibres de lin. Le nombre et la taille de ces fissures semblent par ailleurs augmenter avec la température du milieu d'immersion.

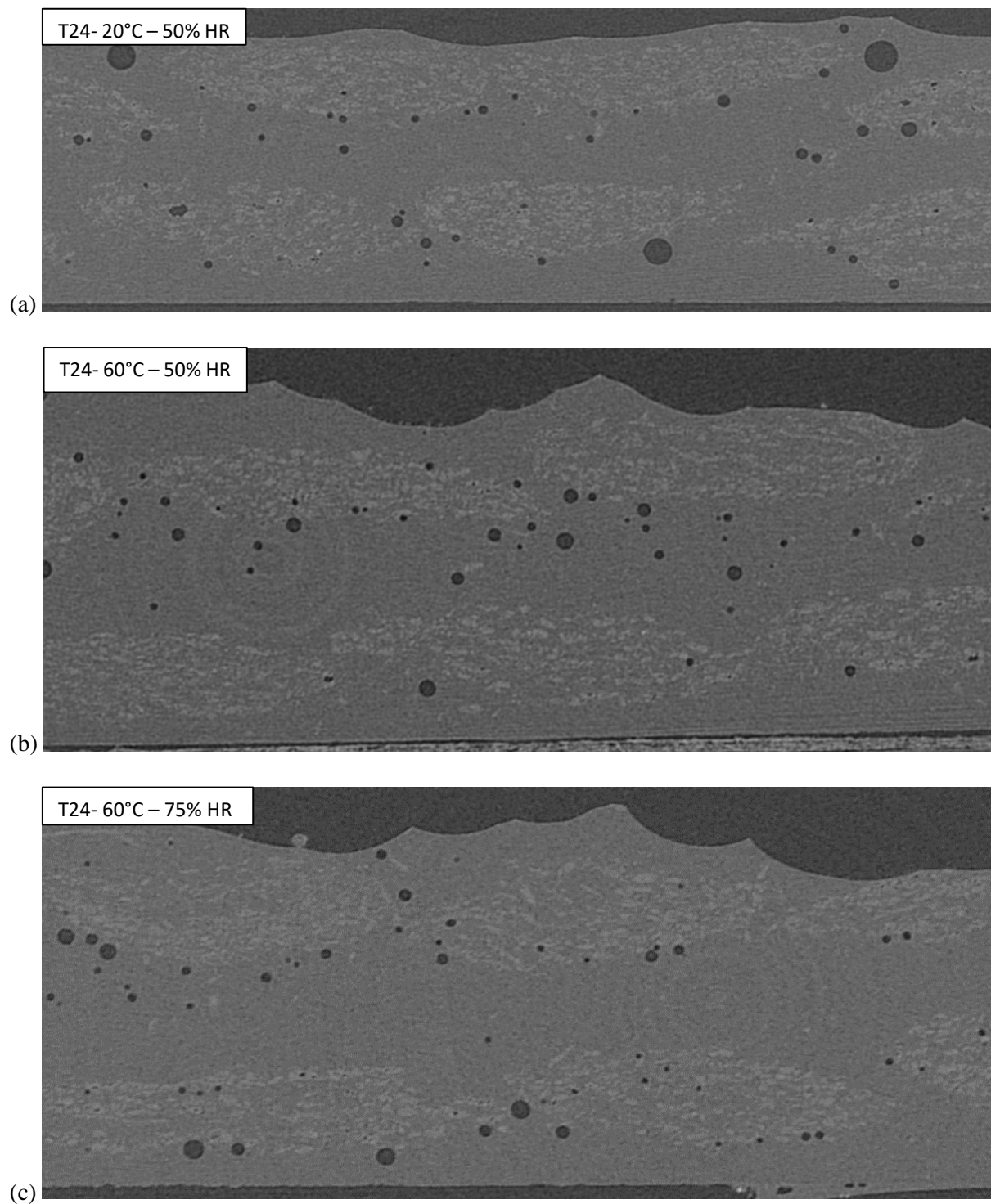


Figure III-14 : Coupes transversales obtenues par micro-tomographie X, pour le composite bio-sourcé conditionné pendant 24 mois (a) à {20°C ; 50% HR} (b) à {60°C ; 50% HR} et (c) à {60°C ; 75% HR}.

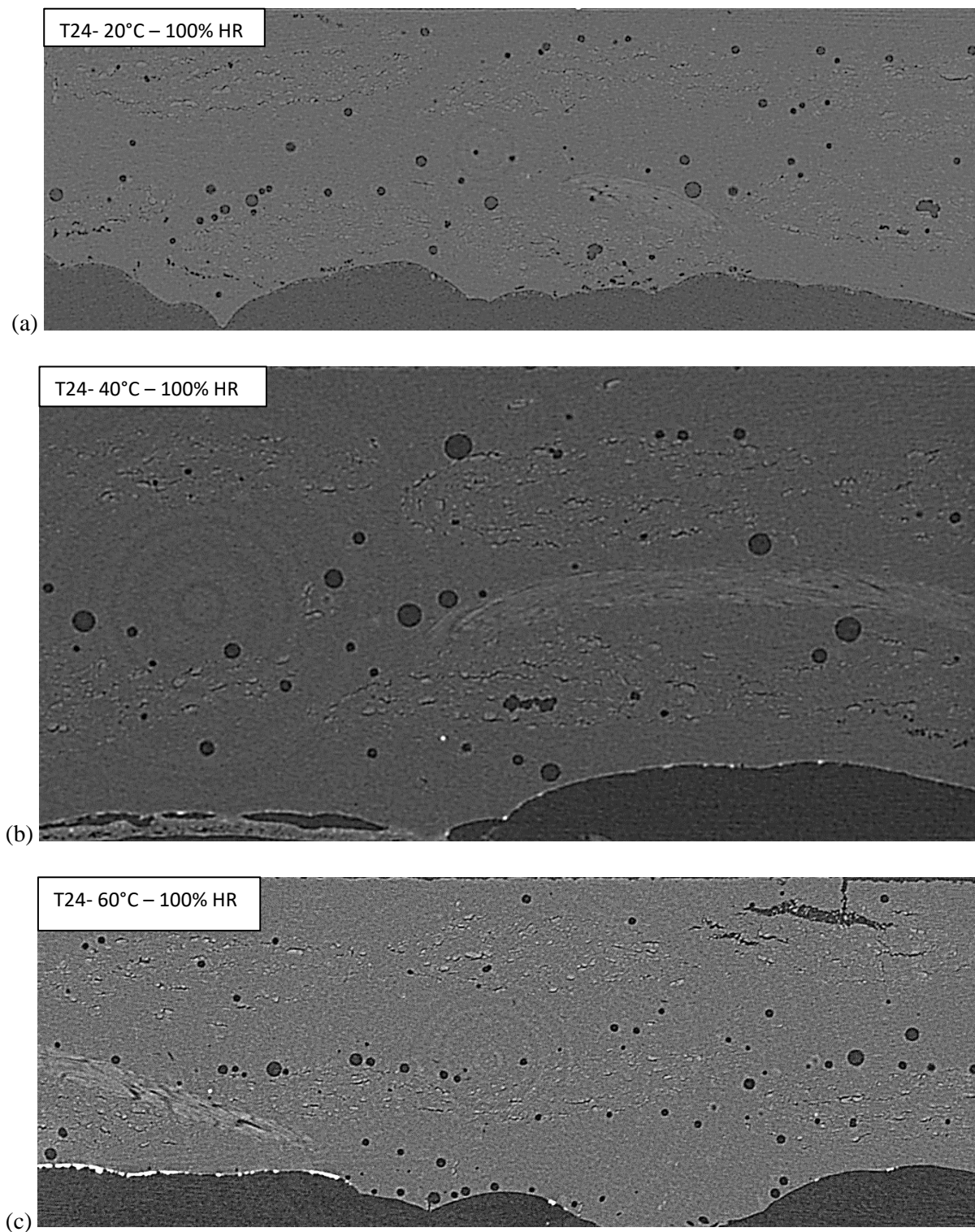
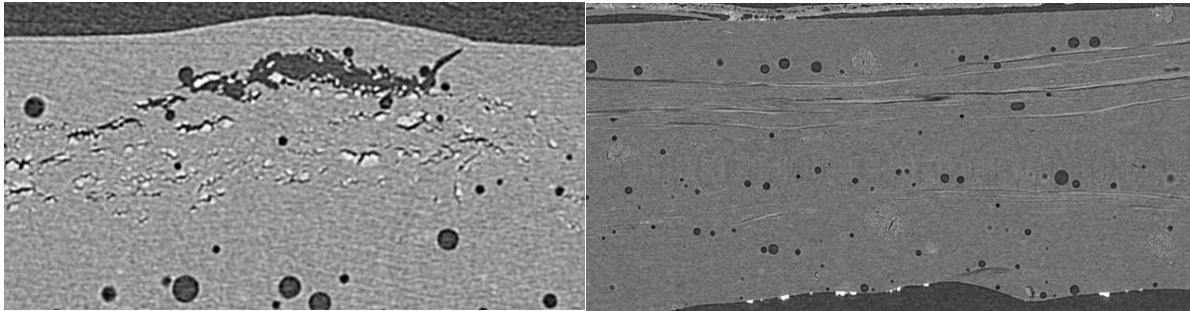


Figure III-15 : Coupes transversales obtenues par micro-tomographie X, pour le composite bio-sourcé conditionné pendant 24 mois en condition d'immersion et aux températures de (a) à 20°C, (b) 40°C et (c) 60°C.

De larges fissures associées à une déformation très importante de l'échantillon (gonflement) sont parfois observées, comme sur la Figure III-16-a. Mais la fréquence de ces macro-fissures reste limitée et concerne surtout les échantillons immergés à la température de 60°C. D'autre part, des coupes tomographiques dans le sens longitudinal de ces échantillons vieillis par immersion montrent occasionnellement des fissures longeant des faisceaux de fibres de lin (Figure III-16-b).

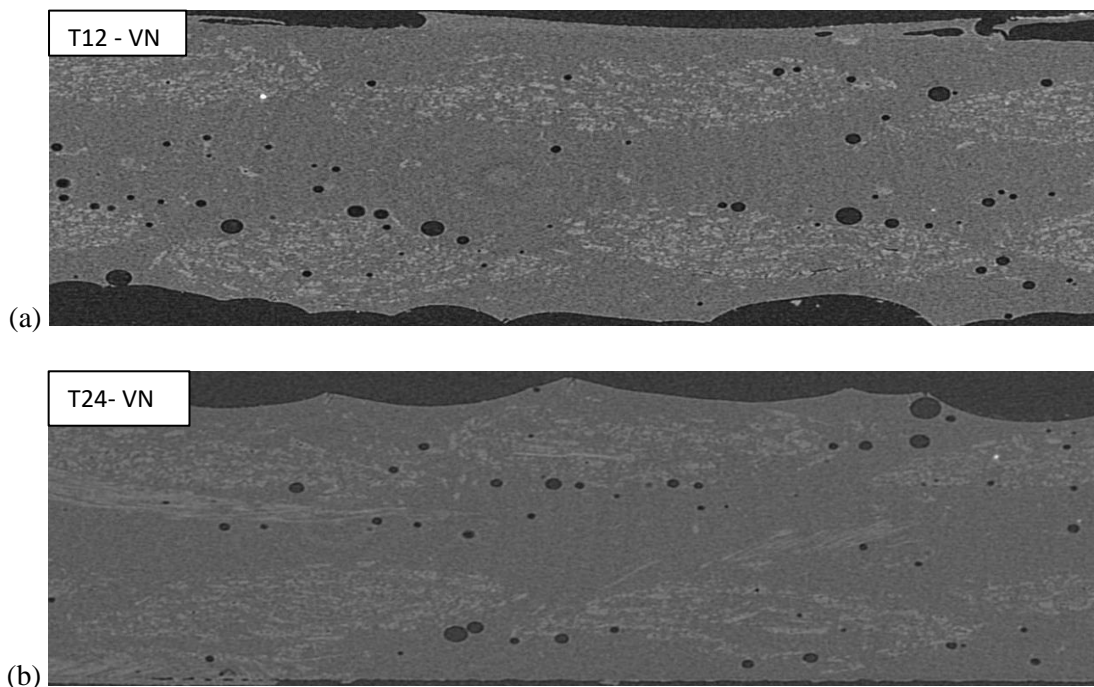


(a)

(b)

Figure III-16 : (a) Macro-fissure et (b) coupe longitudinale d'un composite vieilli 24 mois en immersion à 60°C.

La Figure III-17 montre les coupes transversales obtenues pour le composite exposé au vieillissement naturel pendant des durées de 12 et 24 mois. Pour ces échantillons, on ne détecte pas de fissuration apparente, en cohérence avec les observations par microscopie optique. La faible résolution de la micro-tomographie ne permet pas de confirmer s'il y a des décohésions entre fibres au sein des faisceaux.



(a)

(b)

Figure III-17 : Coupes transversales obtenues par micro-tomographie X pour le composite bio-sourcé exposé au vieillissement naturel pendant des durées (a) de 12 mois et (b) de 24 mois.

Pour aller plus loin dans cette analyse et évaluer le taux global de porosité du composite et son éventuelle évolution au cours des vieillissements, un traitement d'analyse d'image a été réalisé sur les coupes tomographiques transverses au moyen du logiciel ImageJ. Ce traitement a consisté à effectuer un seuillage sur la valeur des pixels (greyvalue) des images. La « greyvalue » traduit la luminosité de chaque pixel, et varie entre 0 et 255, 0 correspondant au noir et 255 au blanc. Les porosités apparaissant en couleur très sombre sur les images, il suffit de sélectionner les valeurs de pixels les plus basses et de transformer les valeurs plus élevées en pixels blancs, pour pouvoir identifier les porosités sur l'image (Cf. paragraphe II.4.1.5). Le taux surfacique de vide sur l'image 2D peut alors être calculé comme le nombre de pixels correspondant aux vides divisés par le nombre total de pixels. En faisant l'hypothèse d'une répartition homogène des porosités au sein du composite, la moyenne des taux surfaciques obtenus sur les 1200 images d'un échantillon donné peut alors être assimilée à un taux de porosité volumique. Il s'agit d'un taux global incluant à la fois les bulles d'air sphériques et les fissures de forme oblongue.

La Figure III-18 présente les valeurs du taux volumique global de porosité déterminés par cette méthode, pour des échantillons de composite bio-sourcé exposés aux différentes conditions de vieillissement accéléré et naturel pendant différentes durées jusqu'à 24 mois.

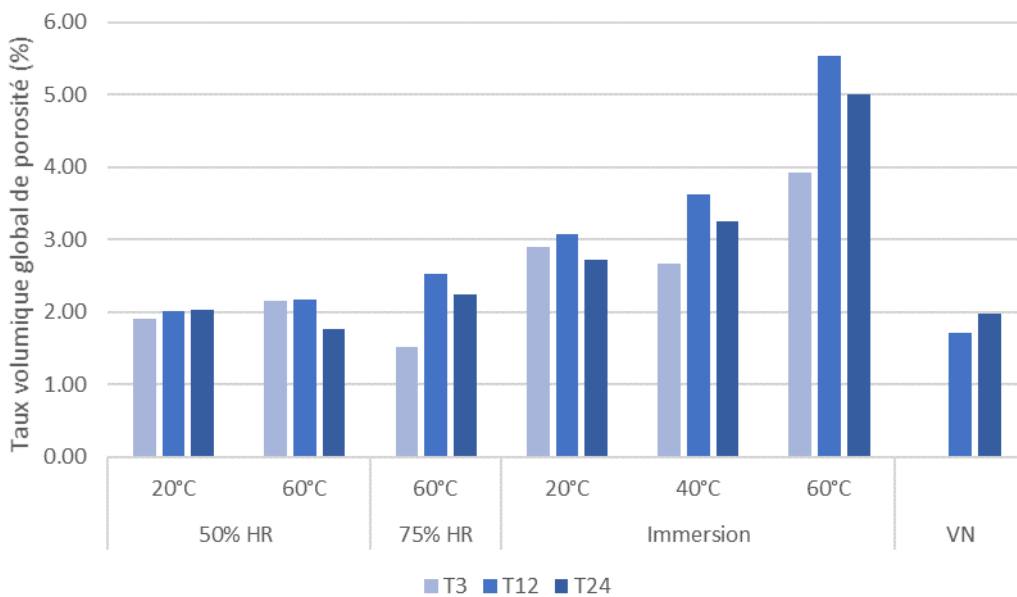


Figure III-18 : Valeurs du taux volumique global de porosité déterminées par analyse d'images, pour des échantillons de composite bio-sourcé soumis aux différentes conditions de vieillissement pendant des durées de 3, 12 et 24 mois (T3, T12, T24).

Avant vieillissement, le taux volumique global de porosité des composites de lin est de l'ordre de 1,8%. Après vieillissement, seuls les échantillons immergés dans l'eau présentent une évolution significative de porosité globale par rapport à la référence, cette évolution étant d'autant plus marquée que la température du milieu est élevée. Le taux de porosité globale des échantillons immergés semble atteindre un maximum après 12 mois de vieillissement, puis décroît légèrement entre 12 et 24 mois.

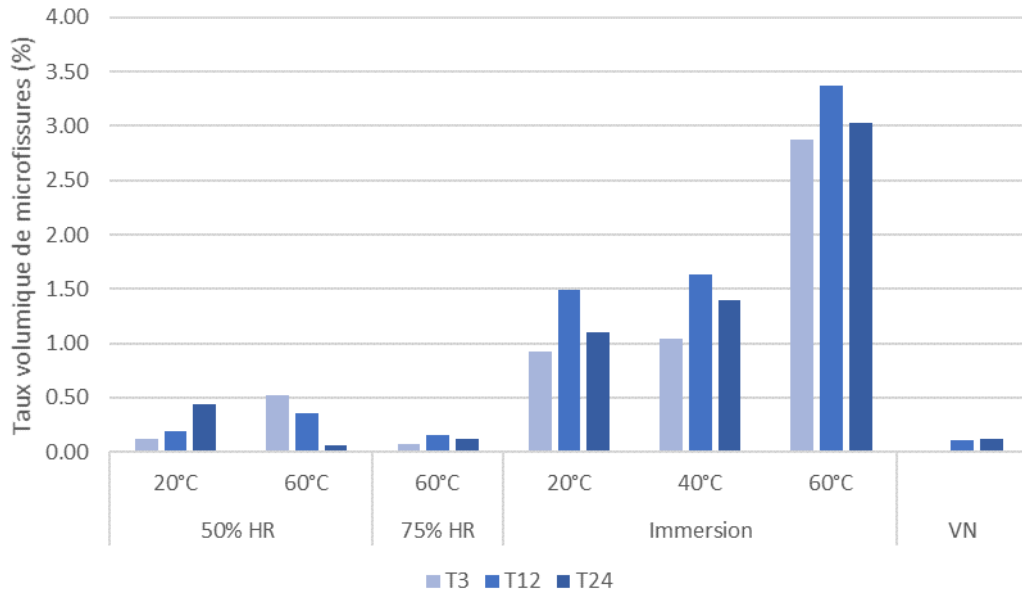
Afin de quantifier les contributions respectives des bulles d'air (pores sphériques) et des microfissures oblongues sur la porosité globale, une analyse de circularité des porosités a été effectuée à partir des coupes tomographiques traitées par ImageJ. L'indice de circularité est défini par la relation suivante faisant intervenir la surface et le périmètre de chaque porosité sur l'image 2D :

$$circularité = 4 \times \pi \times \frac{Surface}{Périmètre^2} \quad (Eq\ III-32)$$

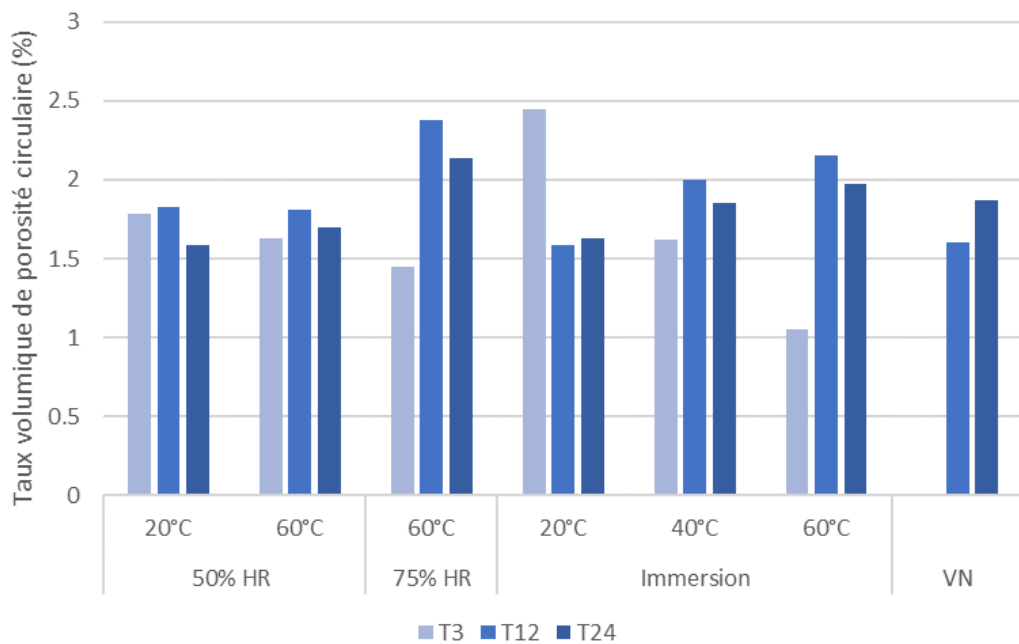
La valeur de cet indice tend vers 1 lorsque la forme s'approche d'un cercle parfait, et décroît vers 0 pour une porosité très allongée. Dans notre analyse, afin de séparer les deux populations, les porosités ayant un indice supérieur à 0,9 ont été assimilées aux bulles d'air, celles ayant indice inférieur sont identifiées aux microfissures.

La Figure III-19-a présente les valeurs des taux volumiques de microfissures déterminées par cette méthode pour les échantillons de composite bio-sourcé exposés aux différentes conditions de vieillissement pendant des durées allant jusqu'à 24 mois. La Figure III-19-b présente quant à elle, les valeurs des taux de porosités circulaires.

Il ressort que les augmentations de porosité globale précédemment évoquées pour les échantillons immergés proviennent essentiellement de la formation de microfissures au cours du vieillissement, résultant du gonflement du matériau lors du processus d'absorption. Ce taux volumique de microfissures atteint des valeurs maximales d'environ 1,5%, 1,7% et 3,5% au bout de 12 mois pour les échantillons immergés à 20°C, 40°C, et 60°C respectivement. Cette microfissuration est cohérente avec les conclusions issues de l'étude gravimétrique et de la modélisation du processus d'absorption. Elle explique en particulier l'augmentation du paramètre k du modèle d'absorption en deux étapes lorsque la température du milieu d'immersion augmente (Cf. Tableau III-1).



(a)



(b)

Figure III-19 : Valeurs du taux volumique de (a) microfissures (b) porosité circulaire pour des échantillons de composite bio-sourcé soumis aux différentes conditions de vieillissement pendant des durées de 3, 12 et 24 mois (T3, T12, T24).

Pour les échantillons soumis aux autres conditions hygrothermique ou exposés au vieillissement naturel, le taux volumique de fissures oblongues reste limité et ne dépasse pas 0,5% sur la période de 24 mois considérée. Plus précisément dans le cas des échantillons soumis au vieillissement naturel, le taux de microfissures est équivalent à celui de l'échantillon de référence initial (~ 0,2 – 0,3%), et n'évolue pas significativement sur les 24 mois d'exposition.

Concernant la porosité circulaire, on voit que globalement le taux volumique reste assez stable entre 1,5 et 2% max. On note quand même que dans les premiers mois (T3), la porosité circulaire semble un peu moins élevée dans les environnements à haute température (40°C, 60°C). C'est peut-être lié à l'effet de post-cuisson ou à un vieillissement physique qui densifie le réseau dans ces conditions particulières.

En conclusion de cette partie, les coupes tomographiques ont confirmé le phénomène de fissuration entre les faisceaux de fibre et la matrice dans le cas des échantillons immergés. En revanche pour les échantillons exposés à 60°C dans l'air à 50% et 75% HR, la tomographie ne détecte pas cette fissuration et semble indiquer que les microfissures observées en microscopie résultaient davantage d'un artefact de polissage. Pour les matériaux soumis au vieillissement naturel, aucune microfissuration n'est détectée. Dans tous les cas, la faible résolution de la micro-tomographie ne permet pas de conclure sur les phénomènes à une échelle plus localisée, en particulier sur les décohésions entre fibres individuelles.

Une analyse d'image quantitative a ensuite mis en évidence une augmentation du volume de porosité globale des composites immergés au cours du vieillissement, dont l'ampleur est corrélée à la température du milieu d'exposition. Une analyse complémentaire basée sur l'indice de circularité des pores permet de conclure que cette augmentation de porosité dans les composites immergés provient essentiellement de la formation de microfissures (qui ont une forme allongée).

III.1.4 Analyses par spectroscopie infrarouge

Dans ce paragraphe, une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est réalisée sur le composite bio-sourcé après exposition aux différentes conditions de vieillissements accélérés et naturel. Ces analyses visent à mettre en évidence d'éventuelles altérations de la structure chimique des constituants (matrice bio-sourcée et fibres de lin) induites par ces vieillissements, et qui pourraient contribuer à l'apparition des endommagements constatés précédemment.

III.1.4.1 Analyses sur échantillons de référence non vieillis

Dans une première étape, les spectres infrarouges ont été collectés sur le composite bio-sourcé de référence (à l'état initial avant vieillissement), mais également sur les constituants de base non vieillis, à savoir le tissu de lin et la matrice bio-sourcée (DGEBA/phénalkamine).

Spectre IRTF des fibres de lin

La Figure III-20 montre le spectre IRTF obtenu en mode ATR sur une mèche extraite du tissu LINCORE® FF UD 200, selon le protocole décrit au paragraphe II.4.1.4. Le Tableau III-2 liste les principaux pics d'absorption identifiés sur le spectre, ainsi que leurs attributions selon plusieurs références de la littérature (Célineo *et al.* 2013; Li & Xue 2016).

Les pics détectés sont attribués à différents groupes fonctionnels de la pectine, de l'hémicellulose et de la cellulose, qui sont les principaux composants entrant dans la structure des fibres de lin (Cf. paragraphe I.3.1 de la partie bibliographique). Pour mémoire, la paroi mitoyenne des faisceaux de fibres et la paroi primaire (externe) des fibres individuelles est principalement constituée de pectine, d'hémicellulose et de cellulose peu cristallisée.

Ces composés de nature amorphe ou faiblement cristalline et comportant de nombreux groupes hydroxyles jouent un rôle majeur dans les phénomènes d'absorption, et peuvent être sujets à des dégradation/dissolution par hydrolyse (Li & Xue 2016). La paroi secondaire (paroi principale représentant 80% de la fibre de lin) est constituée de micro-fibrilles de cellulose hautement cristallisée noyées dans une matrice amorphe d'hémicellulose. Ces micro-fibrilles de cellulose confèrent les propriétés mécaniques à la fibre et sont résistantes à l'hydrolyse.

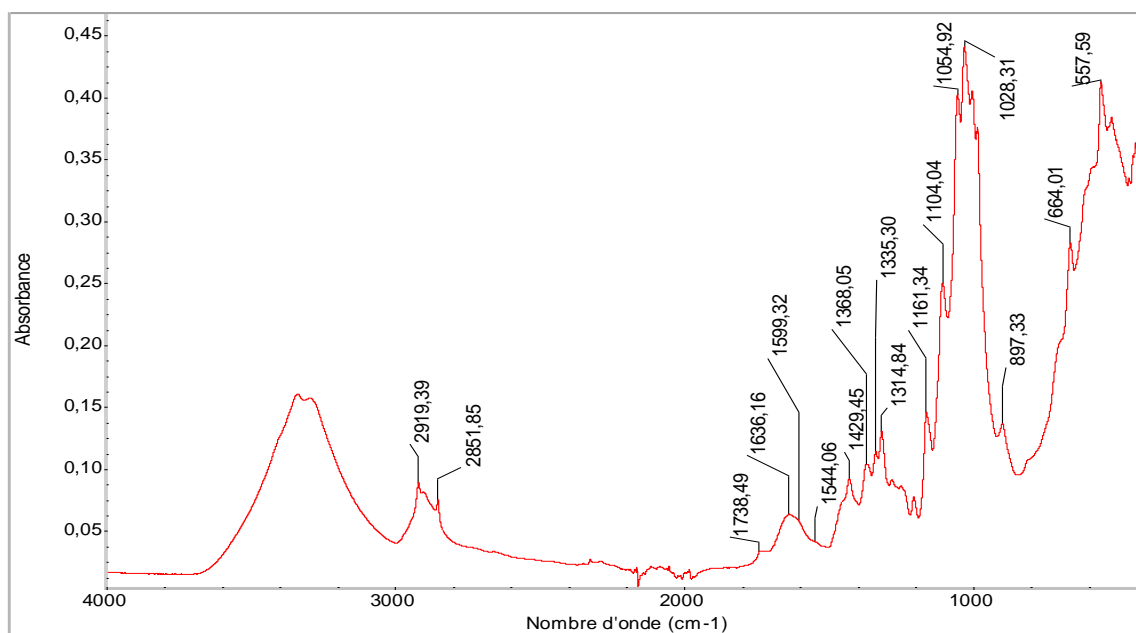


Figure III-20 : Spectre IRTF-ATR d'une mèche de fibres de lin prélevée du tissu LINCORE® FF UD 200.

Tableau III-2 : Attribution des principales bandes d'absorption des fibres de lin (Célineo et al. 2013; Li & Xue 2016)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Source
3100-3600	Etirement des liaisons OH	Cellulose-Hémicellulose
2920	Etirement des liaisons CH	Cellulose-Hémicellulose
2850	Etirement des liaisons CH ₂	Cellulose-Hémicellulose
1735	Elongation des groupes carbonyles C=O	Hémicellulose
1635	H ₂ O	Eau libre
1600	Pectine non estérifiée	Pectine
1425	Déformation dans le plan de groupes CH et vibrations aromatiques	Pectine
1370	Déformation dans le plan des OH	Cellulose
1335	C-O cycle aliphatique	Cellulose
1320	CH ₂	Cellulose
1245	C-O des groupes acétyles	Pectine, Hémicellulose
1100	C-O-C Elongation antisymétrique	Cellulose
1050, 1030	C-OH (alcools primaires et secondaires)	Cellulose
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Cellulose
670	C-OH	Cellulose

Spectre IRTF de la matrice époxyde DGEBA/phénalkamine

La Figure III-21 montre le spectre IRTF-ATR obtenu sur un échantillon de matrice DGEBA/phénalkamine à l'état de référence initial (après 3 semaines de polymérisation en conditions de laboratoire). Le Tableau III-3 liste les principales bandes d'absorption identifiées sur le spectre ainsi que leurs attributions respectives (Ernault 2016; Viretto & Galy 2016).

Le spectre présente une bande large autour de 3340 cm⁻¹ qui peut être attribuée à la fois à des fonctions amines provenant du durcisseur et à des groupes hydroxyles provenant de la résine DGEBA bio-sourcée, puis un massif autour de 2800-3000 cm⁻¹ propre aux groupements CH₂ et CH₃ des carbones (sp³). Nous pouvons également noter la présence d'un pic à 1735 cm⁻¹ correspondant à la présence de fonctions carbonyles. Entre 1600 et 1500 cm⁻¹, nous constatons la présence des bandes C=C des noyaux aromatiques. Enfin le cycle époxy est caractérisé par des bandes à 1086, 917 et 825 cm⁻¹. La présence de la bande à 917 cm⁻¹ relative au groupe oxirane (fonction époxy) témoigne de la présence de fonctions résiduelles, et donc une réticulation incomplète de la matrice à l'état initial.

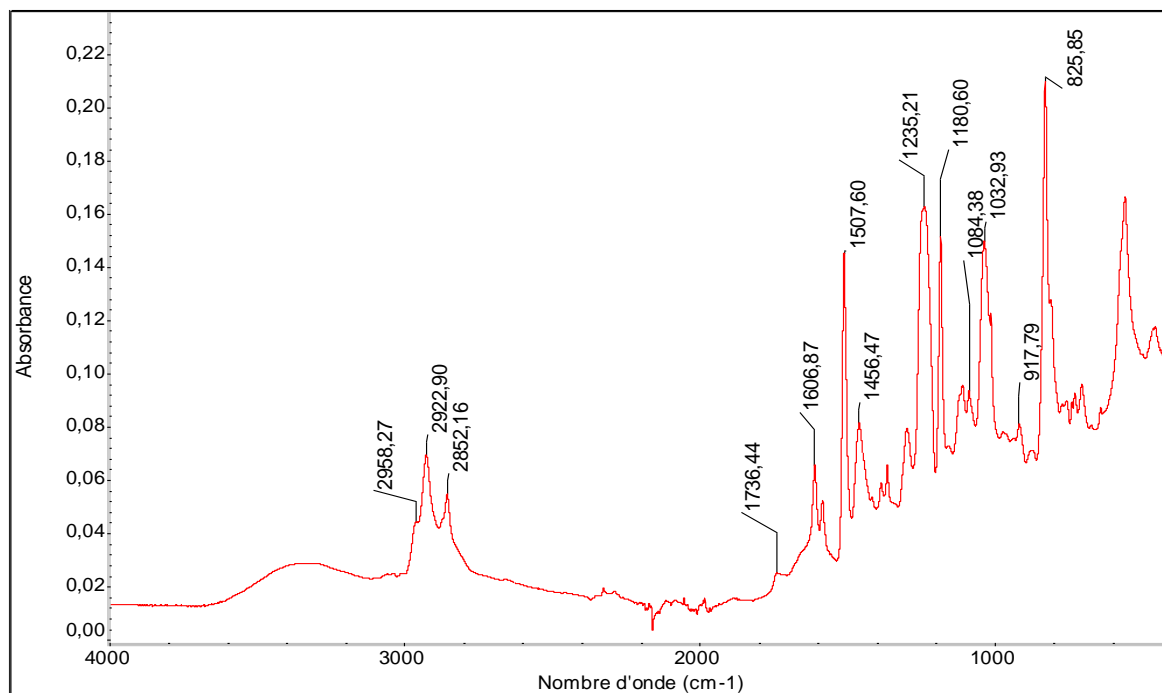


Figure III-21 : Spectre IRTF-ATR de la matrice DGEBA/phénalkamine à l'état de référence (non vieillie).

Spectres IRTF du composite

La Figure III-22 montre les spectres IRTF-ATR obtenus en effectuant les analyses à la surface et sur la tranche d'un échantillon prélevé par sciage sur une plaque de composite à fibres de lin à l'état initial non vieilli. On peut noter que le spectre de la surface est très proche de celui de la matrice non renforcée, car il présente toutes les bandes caractéristiques de la matrice DGEBA/phénalkamine, mais aucune des bandes associées aux fibres végétales. L'analyse de la surface de l'échantillon porte donc essentiellement sur la couche de matrice externe du composite (profondeur de pénétration du faisceau de quelques microns).

En revanche, l'analyse réalisée sur la tranche du composite est un spectre plus mixte avec de nombreuses bandes relatives aux fibres végétales. Ce type d'analyse fournit donc des informations sur la composition chimique dans l'épaisseur du composite.

Tableau III-3 : Longueurs d'onde et liaisons caractéristiques de la matrice époxyde DGEBA/phénalkamine

Longueurs d'onde observées (cm ⁻¹)	Longueurs d'onde théoriques (cm ⁻¹)	Groupements	Liaisons
3340	bande large	Hydroxyles et Amines	O-H et N-H
2958	2960	CH ₃ (sp ³)	C – H
2922	2925	CH ₂ (sp ³)	C – H
2852	2855	CH ₂ (sp ³)	C – H
1736	1735	Groupes carbonyles	C = O
1606, 1580 et 1508	1607, 1580 et 1507	C = C cycles aromatiques	C = C
1456	1465-1450	CH ₂ , CH ₃ (sp ³) Alkyl	C – H
1235, 1180	1188	Ar – C – Ar	C – C
1084	1085	C – OH	C – O
1032	1035	C-O éther aliphatique	C – O
917	915	CH ₂ -O-CH Epoxy	C – O
825	830	CH ₂ Epoxy	C – H

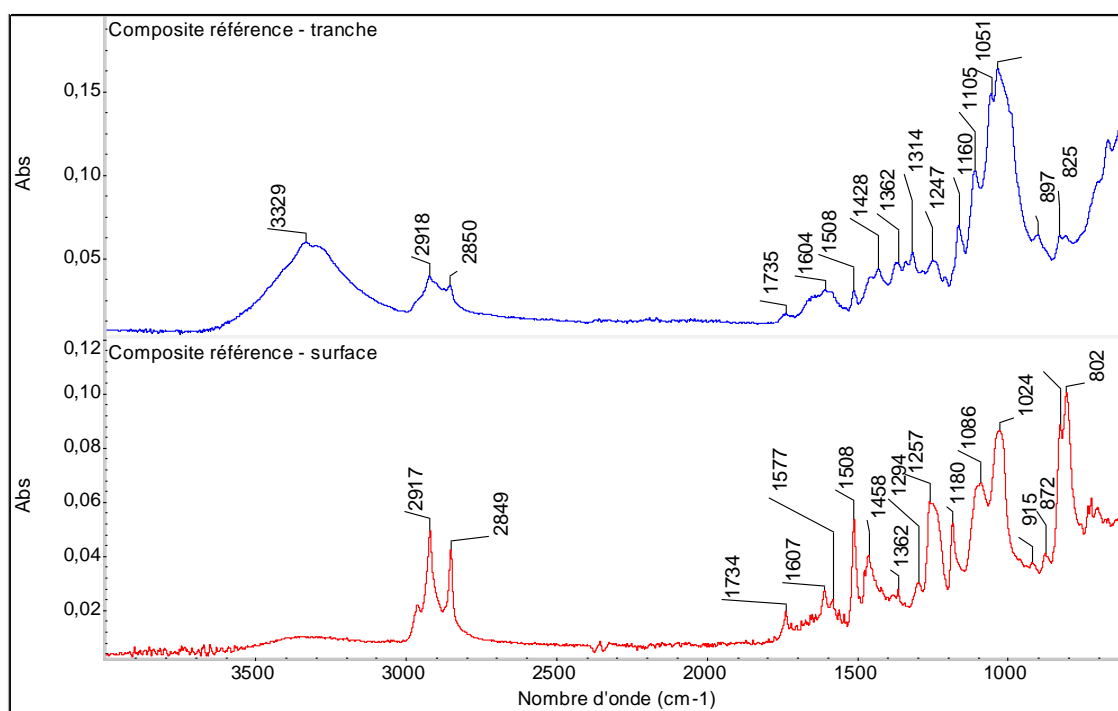


Figure III-22 : Spectres IRTF-ATR du composite bio-sourcé à l'état de référence non vieilli. Analyses réalisées à la surface (rouge) ou sur la tranche (bleu) des échantillons.

III.1.4.2 Analyses sur échantillons vieillis

Analyse des fibres de lin après exposition aux vieillissements accélérés

Afin d'évaluer si les différentes conditions de vieillissement accéléré induisent des modifications de structure chimique des fibres de lin, des analyses en spectroscopie IRTF-ATR ont été réalisées sur des mèches de fibres après 8 semaines d'exposition.

La Figure III-23-a présente d'abord les spectres des mèches de fibre exposées à {60°C, 50% HR} et {60°C, 75% HR}. On note diminution importante de la bande à 1735 cm⁻¹ relative aux groupes carbonyles (fonctions C=O) de l'hémicellulose, particulièrement dans la condition d'humidité relative la plus élevée. De la même façon, les bandes à 1600 cm⁻¹ (pectine non estérifiée) et à 1425 cm⁻¹ (pectine) semblent également atténuées après vieillissement. Le pic à 1632cm⁻¹ augmente légèrement dans les fibres vieilles, mais traduit plutôt les variations de la teneur en eau libre. Ces observations semblent mettre en évidence une dégradation thermique de la pectine et l'hémicellulose, et sont cohérentes avec des travaux récents (Rouch 2018) selon lesquels les traitements thermiques dégradent principalement la paroi mitoyenne et le tissu cortical des faisceaux de fibres, qui sont constitués principalement de ces deux composés. Ce résultat est également cohérent avec les observations en microscopie optique sur les coupes transverses de composites vieillis dans les mêmes conditions, qui mettaient en évidence des décohésions entre fibres au sein des faisceaux (Cf. paragraphe III.1.2).

La Figure III-23-b montre les spectres des mèches de fibres de lin après 8 semaines d'immersion dans l'eau, à différentes températures. Là aussi, les spectres présentent une nette diminution du pic à 1735 cm⁻¹ attribué aux fonction carbonyles de l'hémicellulose, et surtout une forte diminution du pic de la pectine à 1600 cm⁻¹ aux températures de 20°C et 40°C, et la quasi-disparition de ce pic à 60°C. La bande à 1425 attribuée à la pectine est également nettement atténuée dans les échantillons vieillis. Ces observations mettent là encore en évidence une dégradation de l'hémicellulose, et plus encore de la pectine constituant les parois mitoyennes et de la paroi primaire des fibres. Selon Rouch (Rouch 2018) et Li (Li & Xue 2016), ce sont cette fois des mécanismes d'hydrolyse de ces composés amorphes ou peu cristallisés qui sont mis en jeu lors du vieillissement par immersion, et qui peuvent conduire à la dissolution totale de la paroi mitoyenne et de la paroi primaire des fibres. On note d'ailleurs une coloration de la solution d'immersion, qui confirme l'extraction de produits d'hydrolyse.

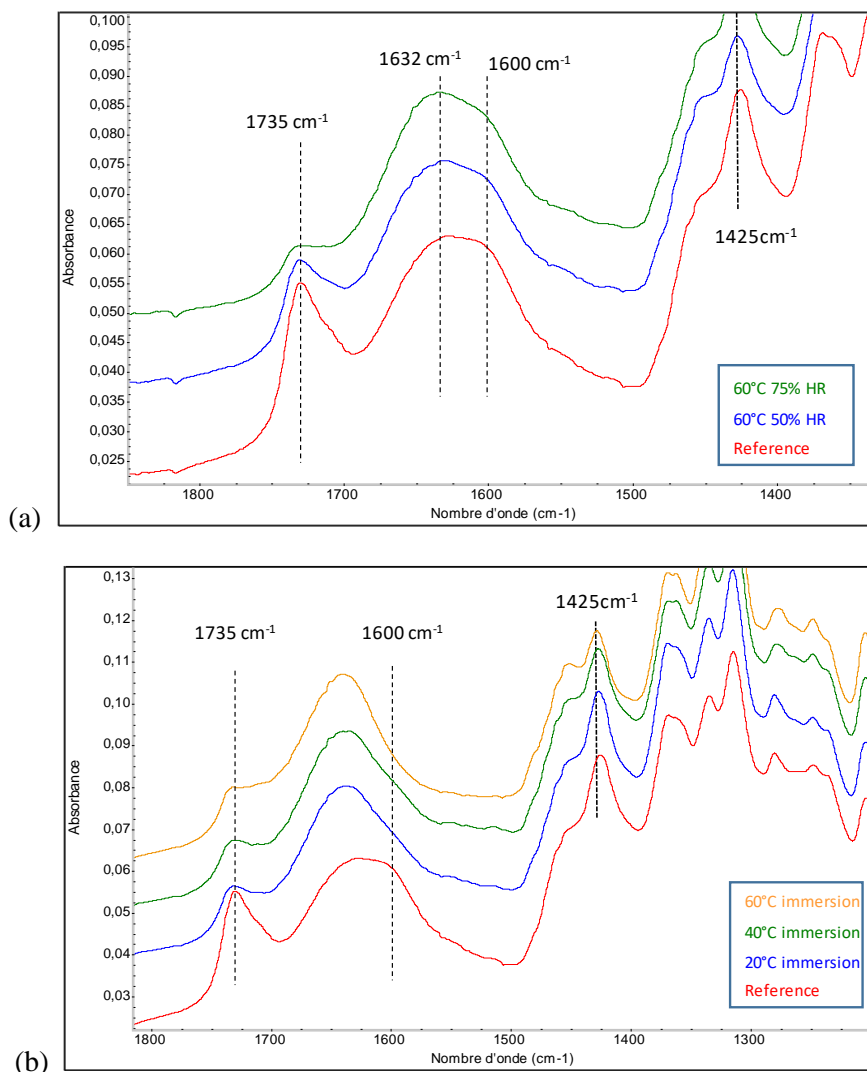


Figure III-23 : Spectre IRTF-ATR d'une mèche de fibres de lin après 8 semaines d'exposition dans les conditions de vieillissement accéléré (a) dans l'air ou (b) en immersion dans l'eau.

Analyse du composite bio-sourcé après expositions aux vieillissements accélérés

• Analyses à la surface des échantillons vieillis

Des analyses ont ensuite été réalisées à la surface des échantillons de composites ayant été exposés aux différentes conditions de vieillissement accélérés. Les spectres sont présentés pour des durées d'exposition de 6 et 24 mois (T6 et T24), et sont comparés à la référence à l'état initial (T0).

Les Figure III-24 et Figure III-25 présentent d'abord les spectres des échantillons soumis aux vieillissements dans l'air à {20°C, 50% HR}, {60°C, 50% HR} et {60°C, 75% HR}, dans les gammes de longueur d'onde de 3600 à 2500 cm^{-1} et de 1800 à 1450 cm^{-1} , respectivement.

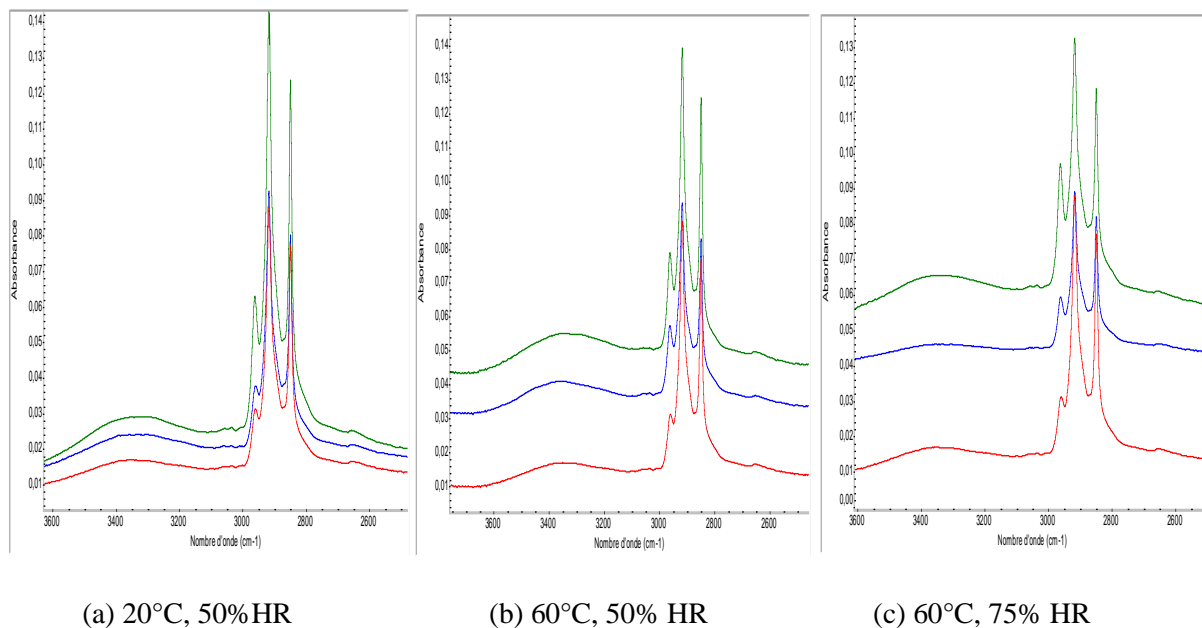


Figure III-24 : Spectres IRTF-ATR entre 3500 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} de la surface des composites bio-sourcés exposés aux vieillissements accélérés dans l'air pendant 6 mois (courbe bleue) et 24 mois (courbe verte). Le spectre de l'échantillon de référence non vieilli est représenté en rouge.

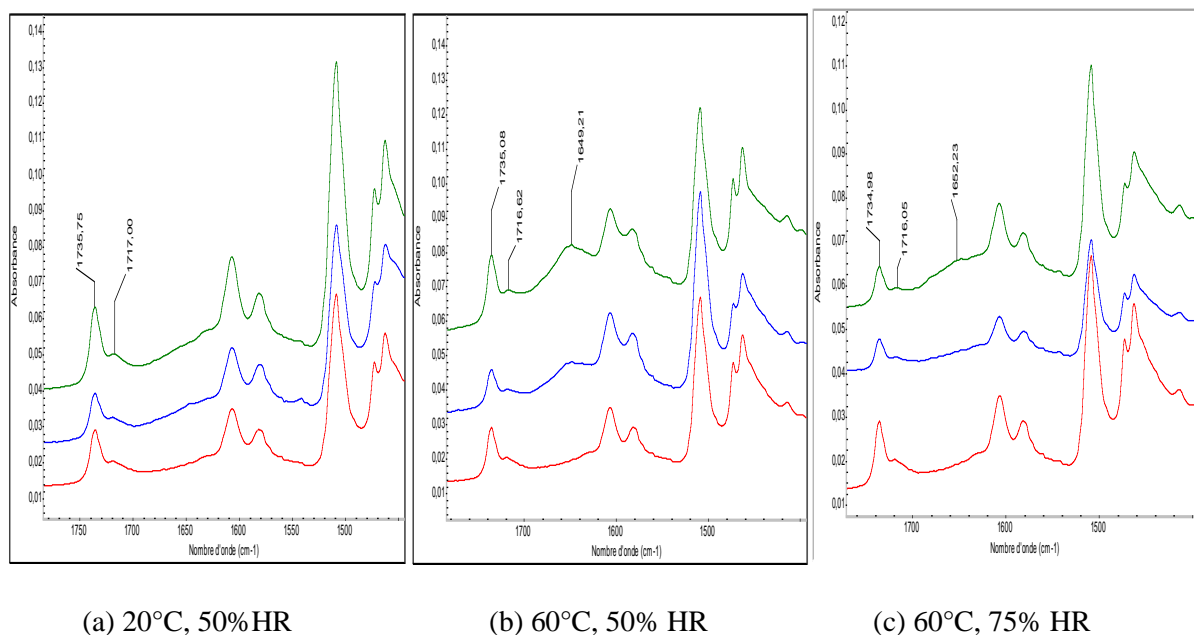


Figure III-25: Spectres IRTF-ATR entre 1800 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} de la surface des composites bio-sourcés exposés aux vieillissements accélérés dans l'air pendant 6 mois (courbe bleue) et 24 mois (courbe verte). Le spectre de l'échantillon de référence non vieilli est représenté en rouge.

Le composite exposé à la condition nominale {20°C, 50% HR} ne présente aucune modification visible du spectre IRTF de surface jusqu'à 24 mois. En revanche, les composites exposés en température à 60°C dans l'air présentent des modifications importantes dans la gamme entre 1800 et 1450 cm^{-1} , avec en

particulier la croissance d'un pic à 1650 cm^{-1} . Dans la condition $\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$, ce pic est déjà nettement visible après 6 mois et devient intense à 24 mois (Fig.III.25.b), tandis que dans la condition $\{60^\circ\text{C}, 75\% \text{ HR}\}$, la croissance du pic est moins rapide et intervient surtout au-delà du 6^{ème} mois d'exposition.

Plusieurs auteurs attribuent l'augmentation du pic à 1650 cm^{-1} dans les réseaux époxy/amine à la formation de groupes amides résultant d'un mécanisme d'oxydation de groupements CH_2 en position α de l'azote au niveau des nœuds de réticulation (Bellenger & Verdu 1985; Damian *et al.* 2001; Li *et al.* 2013; Mailhot *et al.* 2005). Ce mécanisme représenté sur la Figure III-26 peut être observé en thermo-oxydation comme en photo-oxydation (Bellenger & Verdu 1985) et s'accompagne de la formation d'autres produits comme des acides carboxyliques. Ceci pourrait expliquer l'augmentation des pics à 1735 et 1710 cm^{-1} observée sur certains spectres après vieillissement.

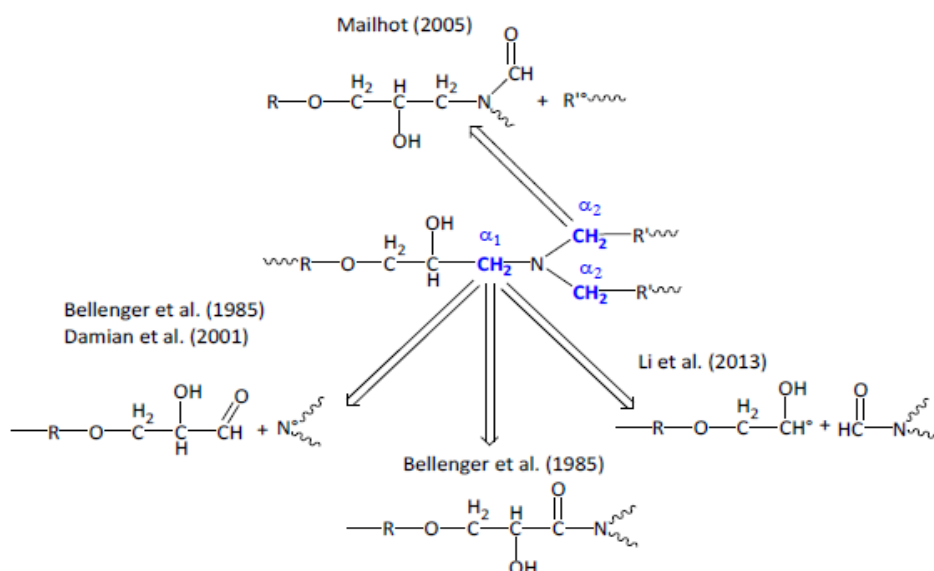
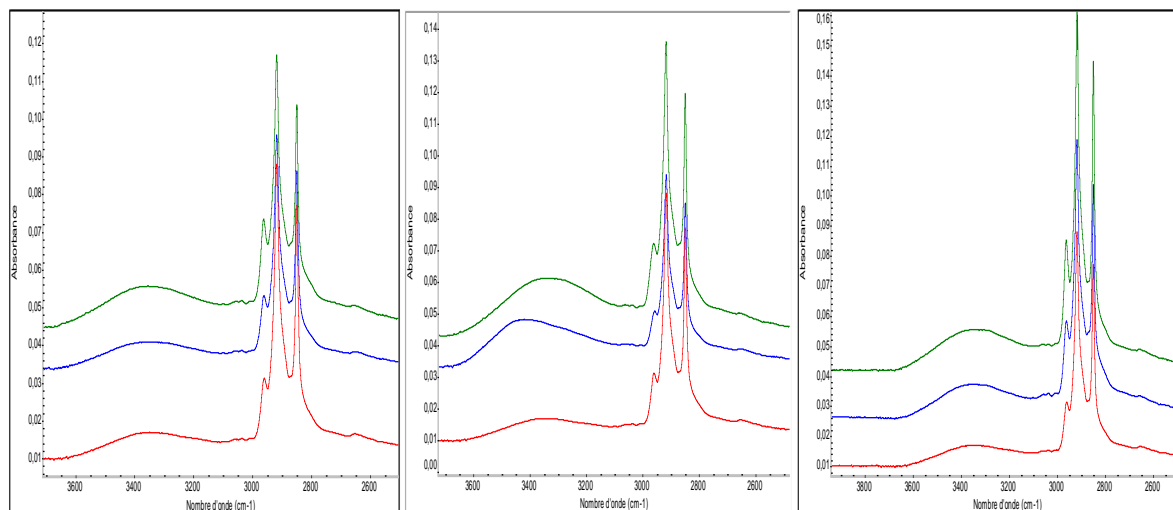


Figure III-26 : Synthèse des mécanismes proposés dans la littérature lors de l'attaque d'un site en alpha d'un azote sur un réseau époxy/amine, d'après (Ernault 2016)

Les Figure III-27 et Figure III-28 présentent les spectres des échantillons soumis aux vieillissements en immersion à 20°C , 40°C et 60°C , dans les gammes de longueur d'onde de 3600 à 2500 cm^{-1} et de 1800 à 1450 cm^{-1} , respectivement. Dans ces conditions, ce sont encore les bandes situées entre 1750 et 1600 cm^{-1} qui sont les plus affectées. Lors de l'immersion dans l'eau à 20°C , on note en effet l'apparition dès 6 mois d'exposition, d'un pic vers 1630 cm^{-1} qui pourrait être associé à l'eau libre absorbée par le matériau. Sur les échantillons vieillis en température, on retrouve le pic vers 1650 cm^{-1} , qui serait associé à formation de groupe amides formés par thermo-oxydation, et le pic à 1630 cm^{-1} attribué à l'eau libre.

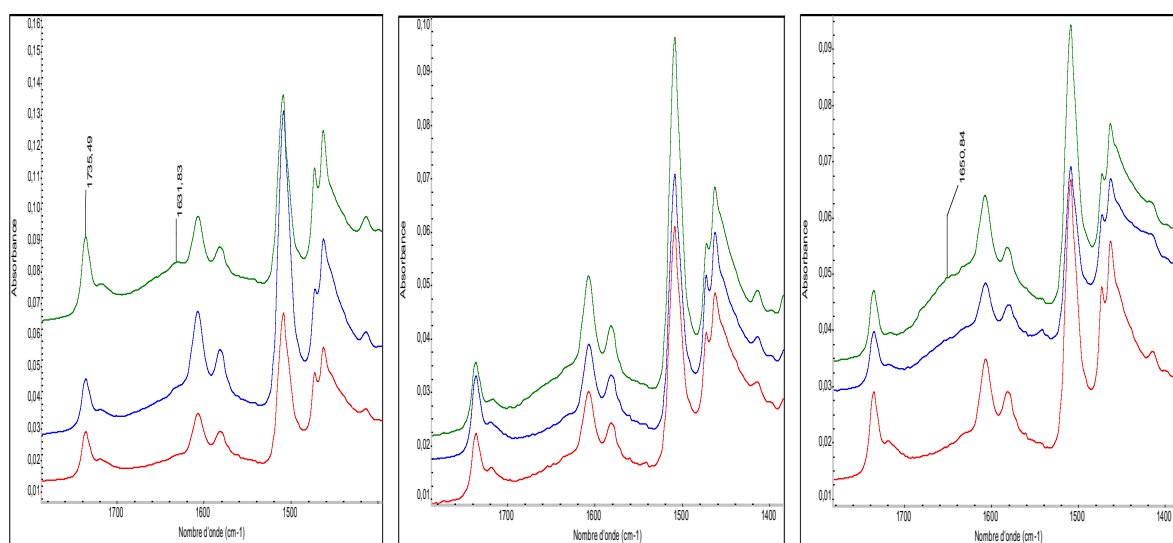


(a) 20°C, immersion

(b) 40°C, immersion

(c) 60°C, immersion

Figure III-27 : Spectres IRTF-ATR entre 3600 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} de la surface des composites bio-sourcés exposés aux vieillissements par immersion pendant 6 mois (courbe bleue) et 24 mois (courbe verte). Le spectre de l'échantillon de référence non vieilli est représenté en rouge.



(a) 20°C, immersion

(b) 40°C, immersion

(c) 60°C, immersion

Figure III-28 : Spectres IRTF-ATR entre 1800 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} de la surface des composites bio-sourcés exposés aux vieillissements par immersion pendant 6 mois (courbe bleue) et 24 mois (courbe verte). Le spectre de l'échantillon de référence non vieilli est représenté en rouge.

• *Analyse sur la tranche des échantillons vieilliss*

Les analyses précédentes ont révélé un phénomène d'oxydation de la matrice à la surface des échantillons lors des vieillissements accélérés à température élevée. Afin de voir si cette dégradation intervient également dans l'épaisseur du matériau, des analyses complémentaires ont été réalisées sur la tranche des échantillons prélevés par sciage dans les plaques de composites vieilliss. La Figure III-29 montre les spectres après exposition de 24 mois dans les différentes conditions hygrothermiques.

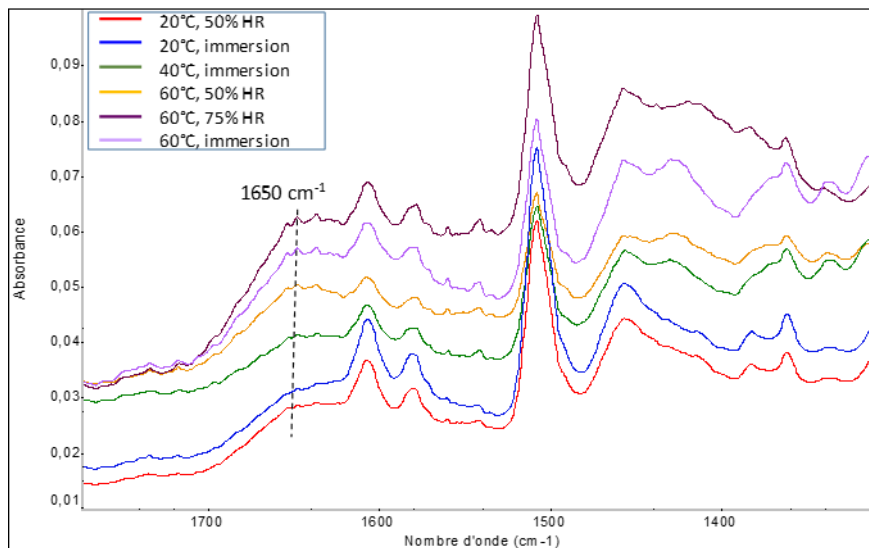


Figure III-29 : Spectres IRTF-ATR pour les composites bio-sourcés exposés 24 mois dans les différentes conditions de vieillissement hygrothermiques – Analyses effectuées sur la tranche des échantillons.

Dans le cas des échantillons exposés à température élevée (40°C et surtout 60°C, quel que soit le niveau d'humidité), les spectres IRTF réalisés sur la tranche des échantillons montrent également une augmentation de l'intensité de la bande à 1650 cm⁻¹ relative aux groupes amides formés lors de l'oxydation du réseau époxyde. Il semble donc que le phénomène de thermo-oxydation de la matrice induit par les vieillissements hygrothermiques à température élevée soit également présent dans l'épaisseur du matériau et pas seulement en surface.

Analyse du composite bio-sourcé après exposition au vieillissement naturel

• Analyses à la surface des échantillons vieillis

Les spectres IRTF-ATR de la surface des échantillons de composite bio-sourcé après exposition de 12 et 24 mois de vieillissement naturel sur site extérieur à Lyon, sont présentés sur la Figure III-30. Cette analyse révèle une forte altération du spectre entre 1800 et 1500 cm^{-1} , avec une augmentation importante des bandes à 1650 cm^{-1} (groupes amides) et des bandes à 1710 et 1735 cm^{-1} (acides carboxyliques) au cours du vieillissement. Ceci semble mettre en évidence un intense phénomène d'oxydation du réseau époxyde, probablement via le processus d'attaque de l'azote déjà évoqué précédemment et schématisé sur la Figure III-26. Dans le cas présent, on peut penser que ce mécanisme est activé par photo-oxydation, et non par thermo-oxydation comme pour les vieillissements accélérés.

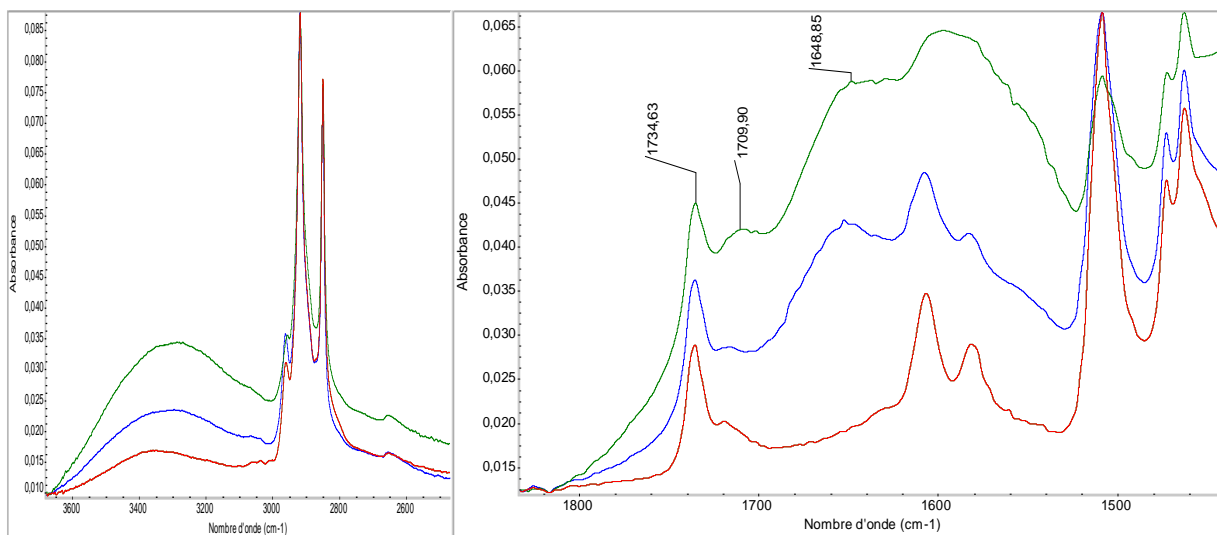


Figure III-30 : Spectres IRTF-ATR de la surface du composite bio-sourcé exposé 12 mois (courbe bleue) et 24 mois (courbe verte) aux vieillissement naturel . Le spectre de la référence non vieillie est représenté en rouge.

• Analyses sur la tranche des échantillons vieillis

Comme précédemment, des analyses ont été réalisées sur la tranche des échantillons prélevés dans les plaques de composites, de manière à voir ce qui se passe dans l'épaisseur du matériau. La Figure III-31 compare le spectre obtenu sur la tranche du composite exposé 24 mois au vieillissement naturel à celui du composite exposé en condition nominale à 20°C et 50% HR. On note peu de différence entre les intensités des bandes à 1650 et à 1735 sur les deux spectres. Il est donc possible de conclure que le vieillissement naturel n'a pas généré de phénomène d'oxydation dans l'épaisseur du matériau, et que les dégradations par photo-oxydation restent limités à l'extrême surface du composite.

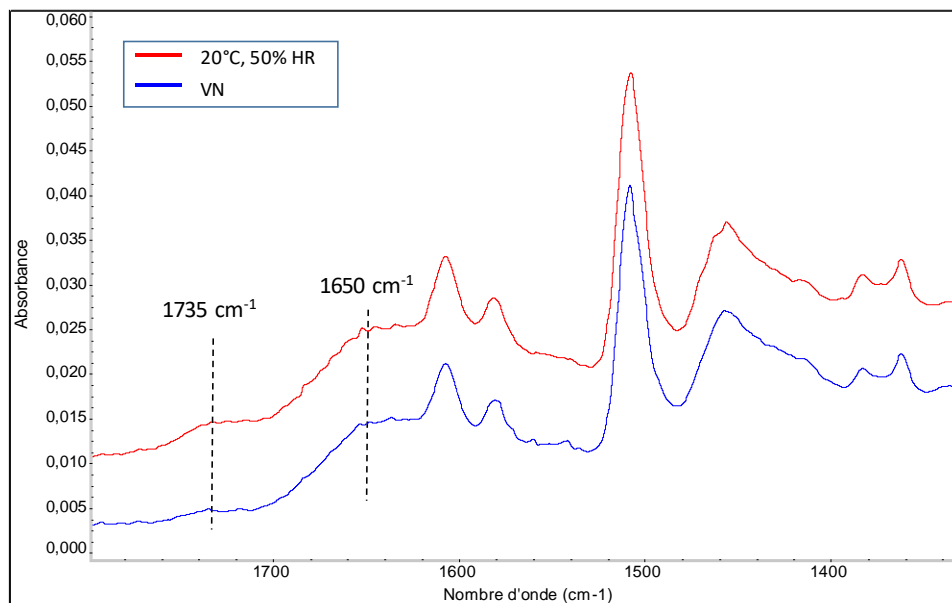


Figure III-31 : Comparaison entre les spectres IRTF-ATR de la tranche des échantillons de composites exposés au vieillissement naturel (VN) et à {20°C, 50% HR} pendant une durée de 24 mois.

En conclusion de cette partie, les analyses IRTF-ATR réalisées sur mèches de lin vieilles ont montré que le vieillissement dans l'air température élevée induit une dégradation thermique de l'hémicellulose et de la pectine, tandis que le vieillissement par immersion conduit à l'hydrolyse de ces mêmes composés et donc à la dissolution partielle ou complète de la paroi mitoyenne des faisceaux et de la paroi primaire des fibres de lin. Ces mêmes phénomènes sont donc opérants au sein même des composites exposés dans les conditions de vieillissement accélérés, bien qu'ils n'aient pas pu être détectés directement. Ils sont également cohérents avec les dégradations observées en microscopie optique sur les composites soumis aux vieillissements accélérés.

Les analyses IRTF-ATR menées à la surface du composite bio-sourcé ont mis en évidence des altérations de la structure chimique de la couche superficielle de matrice DGEBA/Phénalkamine. Si aucune modification n'a été observée dans la condition nominale à {20°C ; 50% HR}, les échantillons soumis à une exposition dans l'air à température élevée subissent en revanche une dégradation par thermo-oxydation, via un mécanisme d'attaque des nœuds de réticulation du réseau. La cinétique et l'intensité de ce mécanisme sont plus élevées à {60°C ; 50% HR} qu'à {60°C ; 75% HR}.

Une dégradation par thermo-oxydation est également observée à la surface des échantillons immergés à 40°C et surtout à 60°C, mais là aussi avec une cinétique plus lente que dans l'air à 50% HR.

Enfin, la surface des échantillons exposés au vieillissement naturel semble être la plus affectée par l'oxydation, probablement par l'action du rayonnement UV (photo-oxydation).

Des analyses complémentaires réalisées sur la tranche des composites vieillis ont permis de montrer que la thermo-oxydation induite par les vieillissements hygrothermiques à température élevée affecte

également l'épaisseur des échantillons, tandis que la photo-oxydation occasionnée par le vieillissement naturel reste limitée à la surface des échantillons.

III.1.5 Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont ensuite été réalisées pour évaluer l'impact des vieillissements accélérés et naturel sur la microstructure de la matrice, et en particulier sur l'état de réticulation du réseau DGEBA/phénalkamine.

III.1.5.1 Caractérisations préalables sur la matrice non renforcée

Dans une première étape, une analyse a été effectuée sur le système DGEBA/phénalkamine afin d'évaluer l'enthalpie totale de réticulation du système ΔH_{tot} et la température de transition vitreuse du réseau après polymérisation complète, notée Tg_{max} .

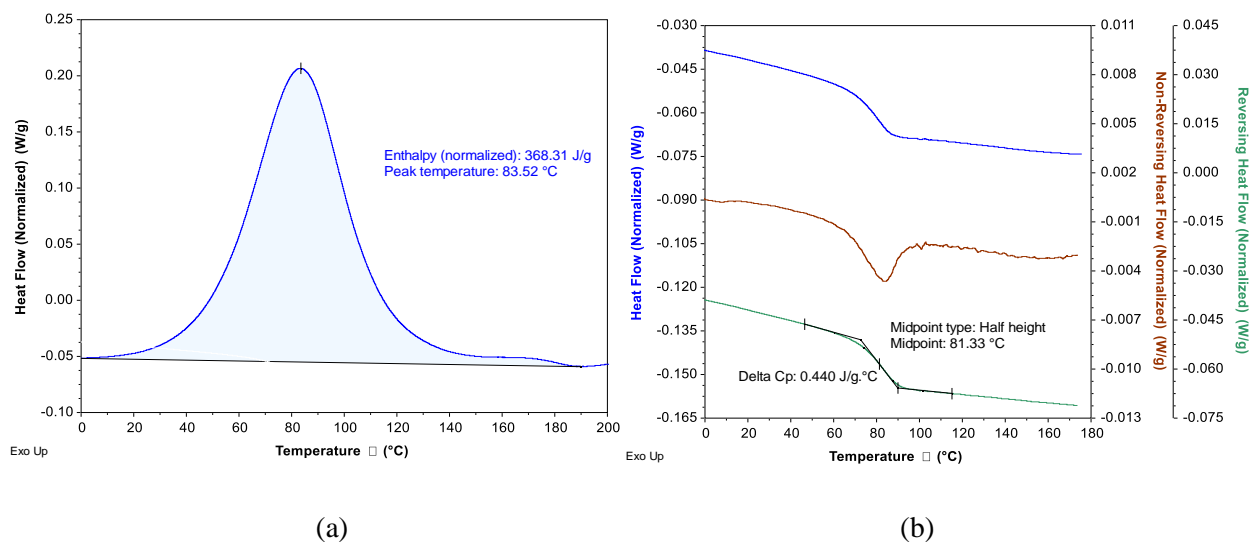


Figure III-32 : Thermogrammes DSC de la matrice DGEBA/phénalkamine - (a) 1er passage sur mélange stœchiométrique à l'état liquide (b) 2eme passage sur le même échantillon.

Une première montée en température entre -10°C et 220°C a été réalisée sur le mélange stœchiométrique à l'état liquide, avec une vitesse de chauffage de 2°C/min correspondant à la vitesse retenue pour les essais en DSC modulée sur les échantillons de composites. L'aire sous le pic exothermique de polymérisation (Figure III-32-a) a ainsi permis de déterminer la valeur de l'enthalpie totale de réticulation du système (moyenne sur 4 essais): $\Delta H_{tot} = (368 \pm 5)$ J/g.

Un second passage a ensuite été effectué sur le même échantillon, avec la même vitesse de chauffage et une modulation de température (amplitude de 1,5°C avec une période de 60s). Le thermogramme obtenu (Figure III-32-b) ne présente alors plus de pic exothermique, indiquant une réticulation complète du système. La Tg_{max} du système totalement réticulé est alors déterminée à partir du saut enthalpique sur la

composante réversible du signal (Cf. protocole au paragraphe II.4.1.2). Une valeur de Tg_{max} de $(81,0 \pm 0,5)$ °C a ainsi été obtenue sur la base de 4 essais.

III.1.5.2 Caractérisation du composite bio-sourcé à l'état de référence initial

Una analyse a ensuite été réalisée sur le composite bio-sourcé à l'état de référence initial, c'est-à-dire après 3 semaines de cure en conditions de laboratoire (20°C, 30-50% HR). La Figure III-33 montre l'allure des thermogrammes obtenus.

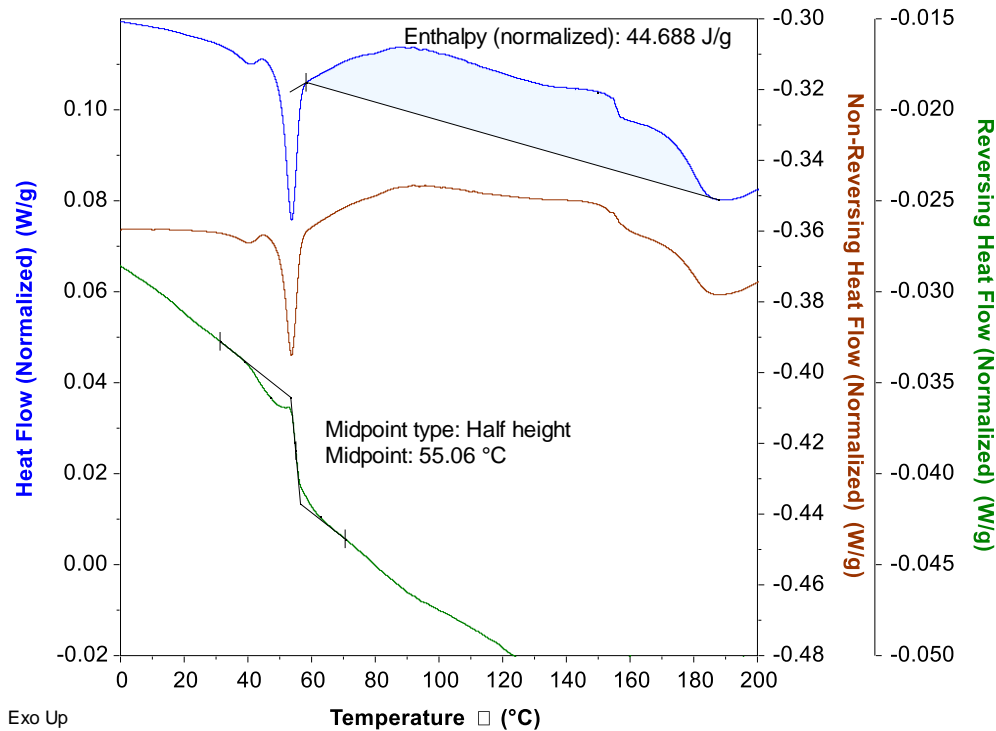


Figure III-33 : Exemple de thermogramme DSC (signal global et composantes réversible et non réversible) obtenu pour le composite bio-sourcé à l'état initial non vieilli.

Le thermogramme met clairement en évidence la présence d'un pic exothermique résiduel, indiquant une réticulation incomplète de la matrice époxyde du composite à l'état de référence initial.

La température de transition vitreuse du composite de référence, déterminée à partir du saut enthalpique sur la composante réversible du signal (moyenne sur 4 essais), est $Tg = (54,8 \pm 0,3)$ °C ; cette valeur est nettement inférieure à la Tg_{max} de la matrice totalement polymérisée (81°C), confirmant l'état de sous réticulation du réseau dans le composite à l'état initial.

L'enthalpie du pic exothermique résiduel est évaluée à $\Delta H_{res} = (43 \pm 3)$ J.g⁻¹.K⁻¹. Compte tenu du taux massique de fibres du composite (12,5%), l'enthalpie ramenée à la masse effective de matrice est d'environ $\Delta H_{res} \sim 50$ J.g⁻¹.K⁻¹. En définitive, le taux de conversion (ou taux de réticulation) de la matrice dans le composite à l'état initial (après 3 semaine de cure) serait donc $\alpha = (1 - \Delta H_{res} / \Delta H_{tot}) * 100 \sim 86$ %.

III.1.5.3 Caractérisation du composite bio-sourcé après vieillissement

Des caractérisations par DSC ont ensuite été réalisées sur les plaques de stratifié composite après expositions aux différentes conditions de vieillissements accéléré et naturel pendant des durées allant de 3 mois à 24 mois. Les valeurs des températures de transition vitreuse T_g déterminées pour l'ensemble des composites vieillis sont représentées sur la Figure III-34 (valeurs moyennes et écarts types obtenus sur la base de 4 essais). On rappelle que les échantillons (entre 10 et 15 mg) sont prélevés dans la tranche des plaques de stratifié et sont donc représentatifs du matériau dans toute son épaisseur. Les évolutions expérimentales de T_g sont commentées ci-dessous.

Pour les composites soumis à la condition nominale à {20°C, 50% HR}, une augmentation lente et progressive de T_g est observée pendant les 24 mois d'exposition, résultant de la réaction lente des monomères résiduels. Cette cinétique très lente est liée à la faible mobilité moléculaire à 20°C, qui restreint considérablement la diffusion des monomères résiduels. Au bout de 24 mois la valeur de T_g (61°C) est toujours très inférieure à la $T_{g_{max}}$ du système et la réticulation du réseau reste donc incomplète. Pour les échantillons conditionnés en immersion à 20°C, la tendance est très similaire, mais l'évolution semble encore plus lente au-delà de 12 mois de vieillissement. Ceci est probablement lié à l'effet antagoniste de la plastification du réseau par les molécules d'eau, qui tend à abaisser la T_g du réseau.

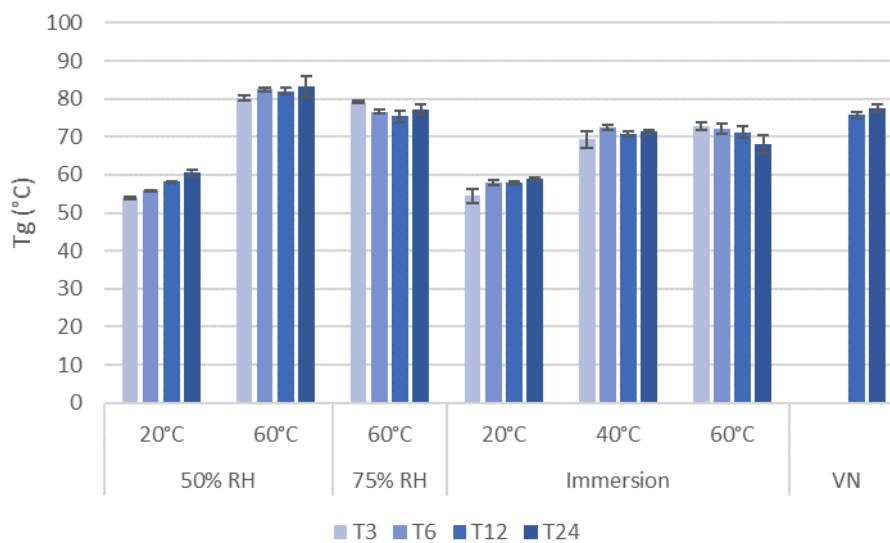


Figure III-34 : Valeurs de T_g déterminées par DSC pour le composite bio-sourcé exposé aux différentes conditions de vieillissement accéléré pendant des périodes de 3 à 24 mois (T3 à T24), ou exposé au vieillissement naturel (VN) pendant des périodes de 12 et 24 mois.

Dans le cas des échantillons exposés à 60°C en humidité modérée (50% HR), une augmentation rapide de T_g est observée pendant les 6 premiers mois, jusqu'à une valeur de 82°C, qui correspond à la $T_{g_{max}}$ du réseau DGEBA/phénalkamine. Cet effet de post-cuisson correspond à la réaction des monomères résiduels, qui est facilitée par l'élévation de température. La T_g semble ensuite se stabiliser autour de sa valeur maximale, mais on observe une augmentation de l'écart type qui pourrait résulter des phénomènes de thermo-oxydation dans l'épaisseur du composite mis en évidence par spectroscopie IRTF.

Le vieillissement à {60°C, 75% HR} conduit également à une augmentation rapide de T_g par effet de post-cuisson pendant les 3 premiers mois d'exposition, jusqu'à atteindre une valeur de 79°C. Cette phase est suivie par une légère diminution de T_g entre 3 et 12 mois, pour se rapprocher de 75°C. Cette diminution est attribuée au phénomène de plastification du réseau par les molécules d'eau absorbées.

Pour les échantillons immergés dans l'eau à température élevée (40°C et 60°C), une augmentation initiale de T_g est également notée au cours des 3 à 6 premiers mois d'exposition, liée à la post cuisson du réseau époxyde, avec des valeurs maximales de T_g de l'ordre de 72°C. Cette augmentation de T_g reste donc inférieure à celle observée à 60°C dans l'air (à 50% et 75% HR), suggérant que dans la phase initiale de vieillissement par immersion, l'évolution microstructurale est contrôlée à la fois par la post-réticulation et par la plastification du réseau qui ont des effets opposés sur T_g (Benzarti *et al.* 2011; Quiertant *et al.* 2017). Aux temps plus longs (à partir 6 mois à 60°C et 12 mois à 40°C), une diminution de T_g est à nouveau observée, laissant penser que le phénomène de plastification devient alors prédominant. Ceci est cohérent avec les mesures gravimétriques et les observations microscopiques sur les échantillons immergés, qui avaient montré que le processus d'absorption se poursuit encore sur les temps longs en raison du phénomène de microfissuration.

Concernant les échantillons soumis au vieillissement naturel, il est intéressant de noter que des expositions de 12 et 24 mois conduisent à une augmentation de T_g jusqu'à des valeurs de 76 et 78°C respectivement. Ces valeurs ne sont plus très éloignées de la $T_{g_{max}}$ du réseau DGEBA/phénalkamine, et démontrent que l'exposition à l'environnement extérieur a induit une post-réticulation de la matrice durant la première année, et probablement dès les premiers mois d'exposition car la mise en vieillissement a été effectuée pendant la période estivale en juin 2017. On peut penser que l'effet du rayonnement UV pourrait également avoir joué un rôle dans ce processus de post-réticulation. D'autre part, il est important de noter que l'effet de post-réticulation induit par le vieillissement naturel est très différent de celui d'un conditionnement à {20°C ; 50% HR}.

En conclusion, les analyses par DSC ont d'abord montré l'état de sous-réticulation de la matrice DGEBA/phénalkamine dans le composite de référence (après 3 semaines de cure en laboratoire), le taux de conversion étant de l'ordre de 87%. Ensuite, les évolutions de la température de transition vitreuse des composites exposés aux différentes conditions de vieillissement ont permis de mettre en évidence l'influence respective des phénomènes de post-réticulation et de plastification du réseau par l'eau sur la microstructure de la matrice. Un résultat important est que le composite soumis au vieillissement naturel bénéficie d'un effet de post-cuisson sur site et voit sa T_g se rapprocher de la $T_{g_{max}}$ du réseau au cours de la première année d'exposition.

III.1.6 Caractérisation par analyse mécanique dynamique (DMA)

Des caractérisations complémentaires ont été réalisées par analyses mécanique dynamique (DMA). Cette technique d'analyse thermomécanique permet notamment d'accéder à un paramètre $\tan\delta$ caractéristique de la mobilité moléculaire du réseau polymère, ainsi qu'au module de conservation E' . Cette technique est souvent considérée comme étant plus sensible que la DSC aux altérations de la microstructure de la matrice polymère et peut apporter des informations additionnelles. L'ensemble des essais ont été effectués en mode traction-compression, avec une fréquence de sollicitation dynamique de 1Hz et une montée en température de 4°C entre l'ambiante et 200°C (Cf. protocole expérimental décrit dans paragraphe II.4.1.3).

III.1.6.1 Caractérisation du composite de référence non-vieilli

Dans une première étape, des échantillons découpés dans les plaques de composite bio-sourcé à l'état de référence non vieilli ont été analysés. Deux montées en température successives ont été réalisées sur le même échantillon. Les spectres du module E' et de $\tan\delta$ correspondants (évolution de ces grandeurs en fonction de la température) sont rapportés sur la Figure III-35.

Lors du premier passage, l'évolution du module E' met clairement en évidence une chute de l'ordre de 2 décades au passage de la transition vitreuse de la matrice. Au niveau du plateau caoutchoutique à haute température, on note une remontée progressive du module qui traduit la post-réticulation de la matrice pendant l'essai. Ceci confirme une nouvelle fois que la réticulation du réseau époxyde dans le composite de référence (après 3 semaine de cure en laboratoire) est incomplète. Par ailleurs, le spectre de $\tan\delta$ fait clairement apparaître le pic de relaxation α associé à la transition vitreuse, avec une température de relaxation T_α de 67°C (mesurée au sommet du pic). Cette température T_α est le pendant thermomécanique de la T_g mesurée par DSC, mais on voit qu'il existe un décalage de près de 12°C par rapport à cette dernière.

Lors du deuxième passage sur le même échantillon, on note d'une part, une réduction d'amplitude de la chute de module E' au passage de la transition vitreuse, ainsi qu'un décalage du pic de $\tan\delta$ vers les hautes températures et une diminution de l'amplitude de ce pic. L'absence de remontée de module au niveau du plateau caoutchoutique montre que la réticulation était complète à l'issue du 1^{er} passage. La valeur maximale de T_{α} du composite totalement réticulé, notée $T_{\alpha_{max}}$, peut alors être estimée à 102°C. D'autre part, on note que le module vitreux (vers 30°C) est inférieur à celui du premier passage, tandis que le module caoutchoutique (vers 150°C par exemple) est plus élevé en raison de l'augmentation de la densité de réticulation.

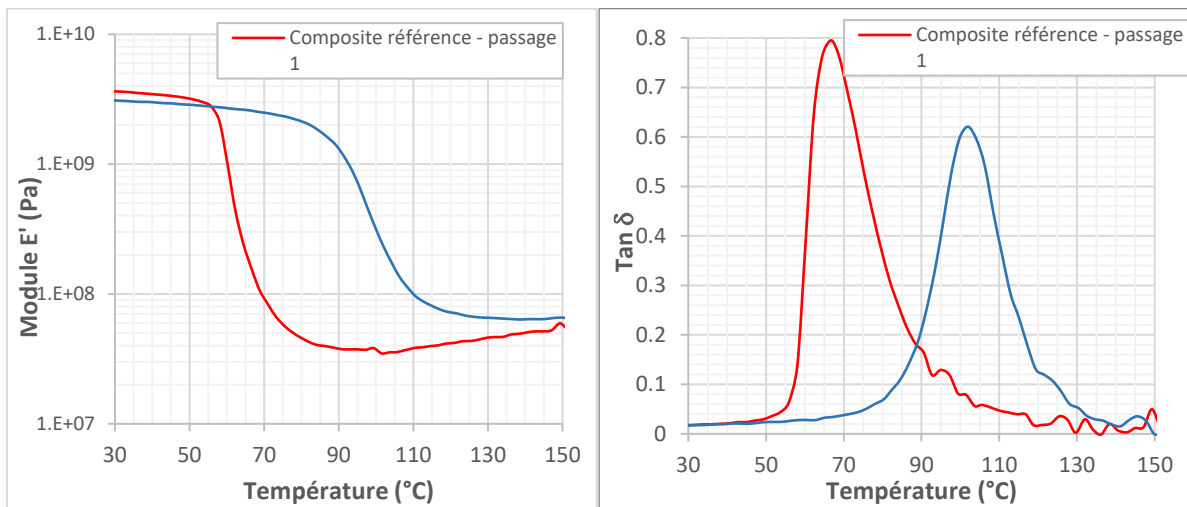


Figure III-35 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation E' et de $\tan\delta$ pour le composite de référence non vieilli – 2 passages successifs.

III.1.6.2 Caractérisation du composite bio-sourcé après vieillissement

Des échantillons de composite bio-sourcé ayant été exposés aux vieillissements accélérés et au naturel pendant différentes périodes de temps allant de 3 à 24 mois ont également été caractérisés par DMA. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

Analyse des échantillons exposés aux vieillissements accélérés

Les Figure III-36 à Figure III-41 montrent les spectres DMA à 1 Hz relatifs au module E' et à $\tan\delta$, pour les matériaux vieillis dans les différentes conditions hygrothermiques jusqu'à 24 mois.

La Figure III-42 montre quant à elle les évolutions de la température de relaxation principale T_{α} des échantillons dans les différents environnements.

Pour les échantillons soumis à la condition nominale {20°C, 50% HR}, on observe au cours du temps un décalage progressif et lent du pic de $\tan\delta$ vers les hautes températures et une petite diminution de l'amplitude du pic (Figure III-36). Ce phénomène traduit la poursuite de la réaction de polymérisation

avec une cinétique très lente à 20°C, comme déjà mis en évidence par DSC. On note également une légère augmentation du module caoutchoutique (vers 150°C) avec le temps de vieillissement, caractéristique de l'augmentation de la densité de nœuds de réticulation du réseau. Dans ces conditions, une augmentation limitée de T_α est observée dans le temps, atteignant 76°C au bout de 24 mois (Figure III-42), mais restant loin de la $T_{\alpha_{max}}$ du système (102°C). Le réseau reste donc sous-réticulé.

Dans le cas des échantillons immergés à 20°C (Figure III-37), le même phénomène est observé, mais avec une cinétique qui semble légèrement plus rapide, probablement facilité par l'effet de plastification de l'eau. On note aussi une diminution plus marquée de l'amplitude du pic de $\tan\delta$ et une augmentation plus importante du module caoutchoutique, qui semblent indiquer que la post-réticulation atteint un stade plus avancé. Néanmoins, cela ne se traduit pas par une augmentation plus marquée de T_α (la valeur maximale reste aux alentours de 78°C après 24 mois) en raison des effets antagonistes de la post-réticulation et de la plastification par l'eau du réseau époxyde. Enfin, la plastification entraîne également une baisse notable de la valeur du module à l'état vitreux dès 3 mois de vieillissement.

Pour les échantillons exposés à 60°C dans l'air, à 50 et 75% HR (Figure III-38 et Figure III-39), on note une augmentation importante de la valeur de T_α dans le temps, accompagnée d'une diminution marquée de l'amplitude du pic de $\tan\delta$, et d'une augmentation du module caoutchoutique. Ces effets traduisent une diminution de la mobilité moléculaire du réseau polymère au cours du vieillissement, résultant d'une post-réticulation poussée. Dans les 6 premiers mois, la cinétique d'évolution semble plus rapide à 75% HR qu'à 50% HR, puis diminue. Au bout de 24 mois, la T_α monte à 101°C dans la condition à 50% HR, atteignant ainsi la $T_{\alpha_{max}}$ du réseau, et plafonne à 98°C dans la condition à 75% HR (Figure III-42).

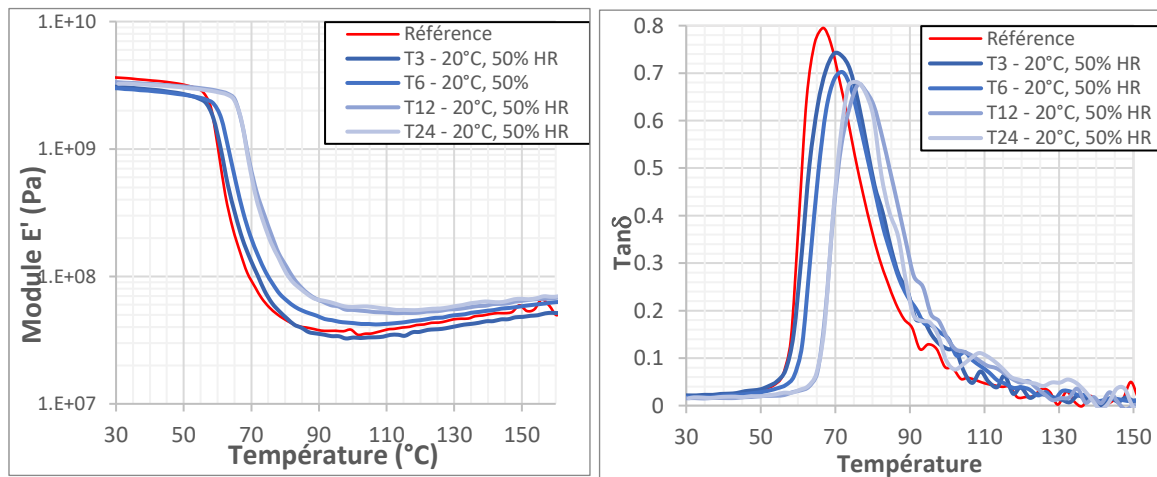


Figure III-36 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation et de $\tan \delta$ pour le composite biosourcé exposé à {20°C, 50% HR}, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

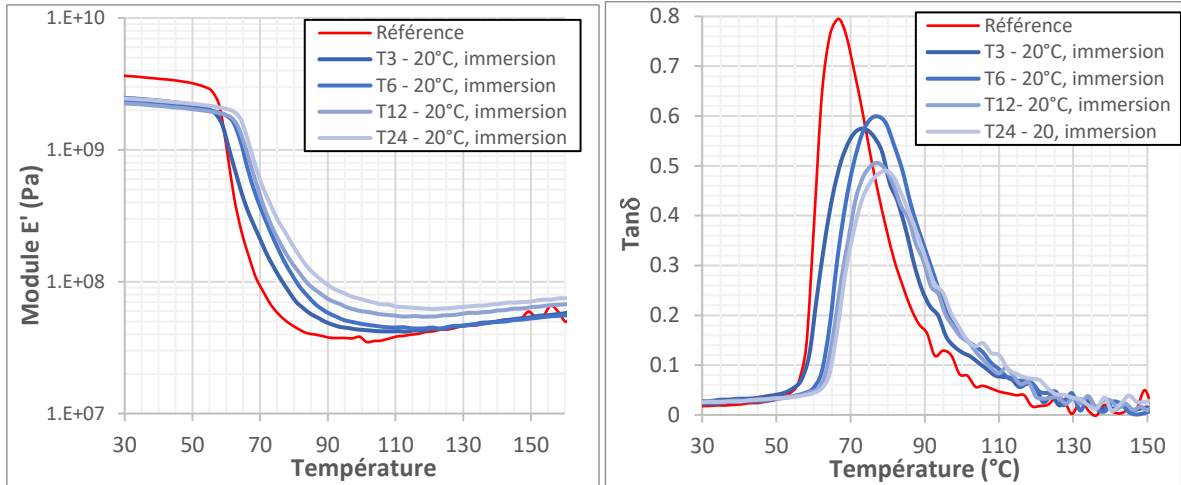


Figure III-37 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation et de tan δ pour le composite bio-sourcé vieilli en immersion à 20°C, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

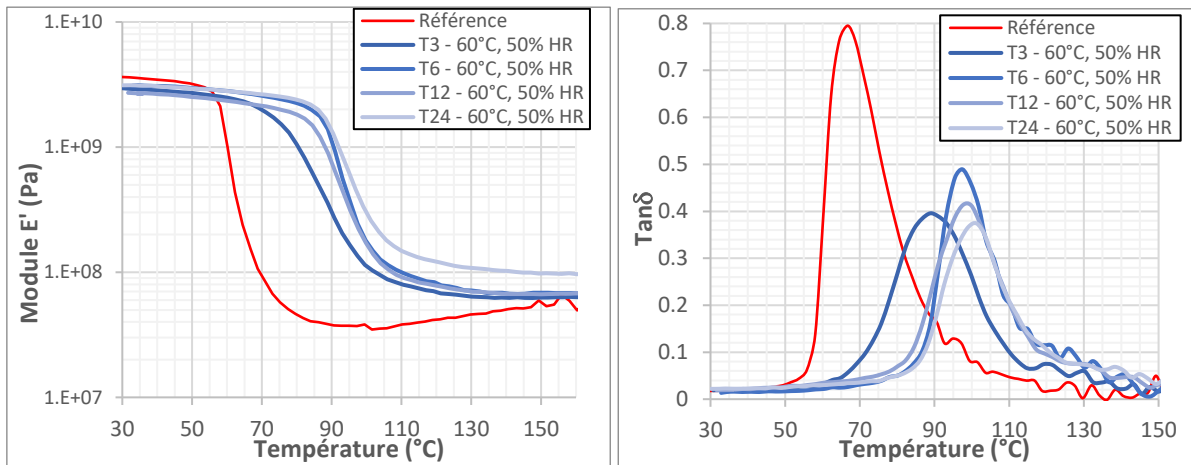


Figure III-38 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation et de tan δ pour le composite bio-sourcé exposé à {60°C, 50% HR}, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

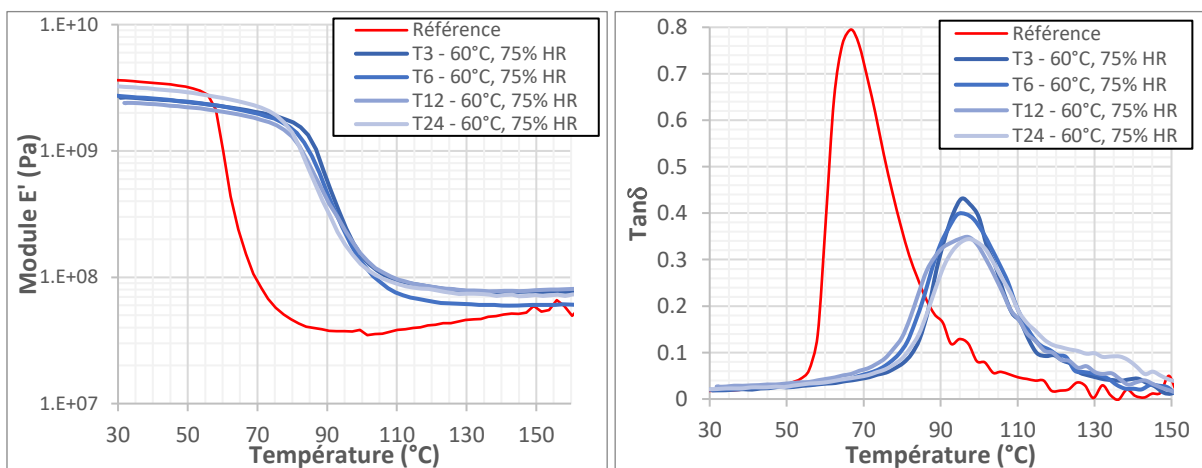


Figure III-39 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation et de tan δ pour le composite bio-sourcé exposé à {60°C, 75% HR}, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

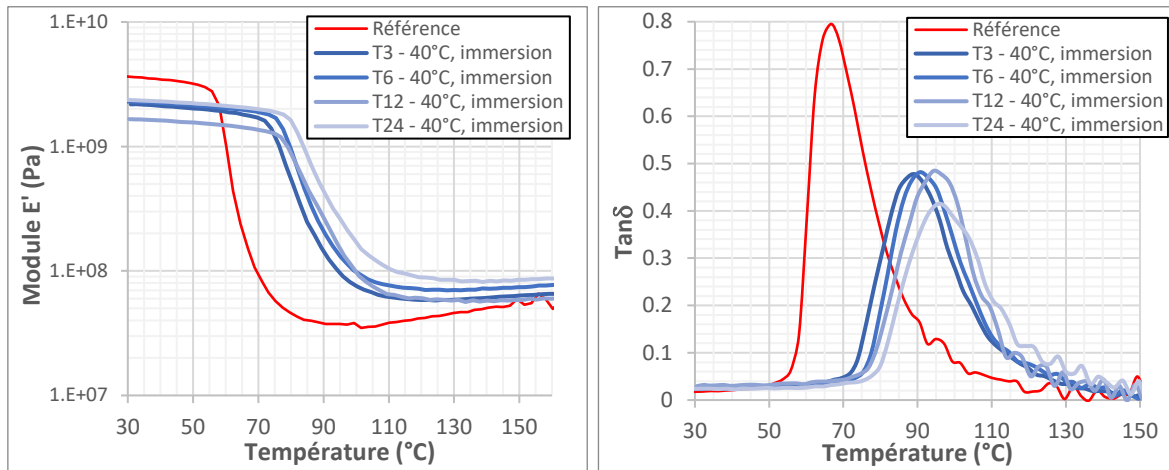


Figure III-40 : Spectres DMA isochrones à 1 H du module de conservation et de $\tan \delta$ pour le composite bio-sourcé vieilli en immersion à 40°C, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

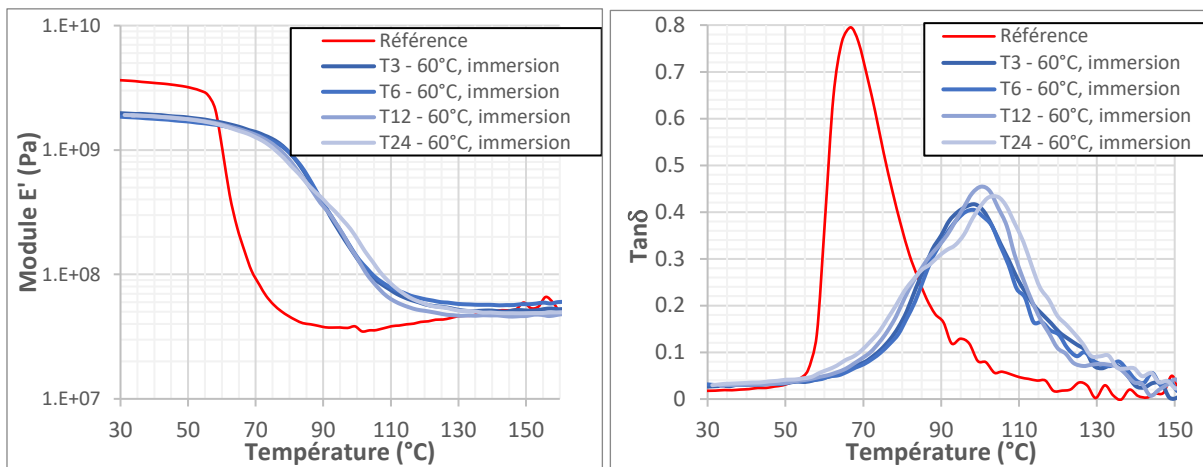


Figure III-41 : Spectres DMA isochrones à 1 H du module de conservation et de $\tan \delta$ pour le composite bio-sourcé vieilli en immersion à 60°C, pendant des périodes de 3 à 24 mois.

Pour les échantillons immergés à température élevée (40°C et 60°C), une augmentation de T_a est également observée, associée à une post-réticulation du réseau (Figure III-40, Figure III-41 et Figure III-42). Contrairement à ce qui avait été observé pour la T_g en DSC, on ne note pas d'inversion de tendance aux temps longs liée à l'effet de plastification du réseau. Cet effet semble ici masqué par l'élargissement du pic de $\tan \delta$, et même par le dédoublement de ce pic dans le cas des échantillons immergés à 60°C (apparition d'une composante haute température et d'une composante basse température). Cet élargissement/dédoublement du pic montre que le réseau époxyde devient hétérogène au cours du vieillissement, et pourrait être une conséquence de la thermo-oxydation détectée précédemment par spectroscopie IRTF et qui altère la microstructure dans l'épaisseur du matériau, particulièrement à 60°C.

Par ailleurs, on note également une diminution importante du module vitreux liée à l'effet de plastification du réseau, ainsi qu'une diminution du module caoutchoutique pour les échantillons immergés à 60°C (cette dernière pourrait aussi être liée au phénomène de thermo-oxydation).

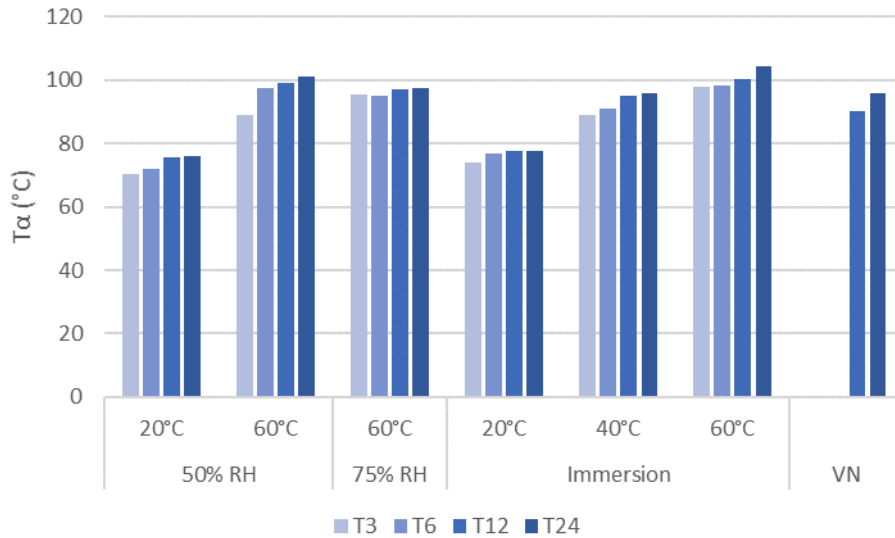


Figure III-42 : Valeurs de T_{α} déterminées par DMA pour le composite bio-sourcé exposé aux différentes conditions de vieillissement accéléré pendant des périodes de 3 à 24 mois (T3 à T24), ou exposé au vieillissement naturel (VN) pendant des périodes de 12 et 24 mois.

Analyse des échantillons exposés au vieillissement naturel

La Figure III-43 montre les spectres DMA du composite bio-sourcé après expositions de 12 et 24 mois sur le site de vieillissement naturel à Lyon. Les valeurs de T_{α} relatives à ces échantillons sont également rapportées sur la Figure III-42.

Là encore, on note un décalage du pic de T_{α} vers les hautes températures et une diminution de l'amplitude de ce pic après vieillissement, consécutifs à la post-réticulation du réseau. La majeure partie de cette évolution intervient au cours des 12 premiers mois, comme cela a déjà été montré par DSC. Les valeurs de T_{α} sont de 90°C et 96°C après 12 et 24 mois, respectivement, donc assez proche de $T_{\alpha_{max}}$ du système. On note néanmoins un élargissement du pic de $\tan\delta$ ainsi qu'une diminution du module caoutchoutique entre 12 et 24 mois de vieillissement, qui pourraient être liés à l'oxydation de surface détectée en IRTF.

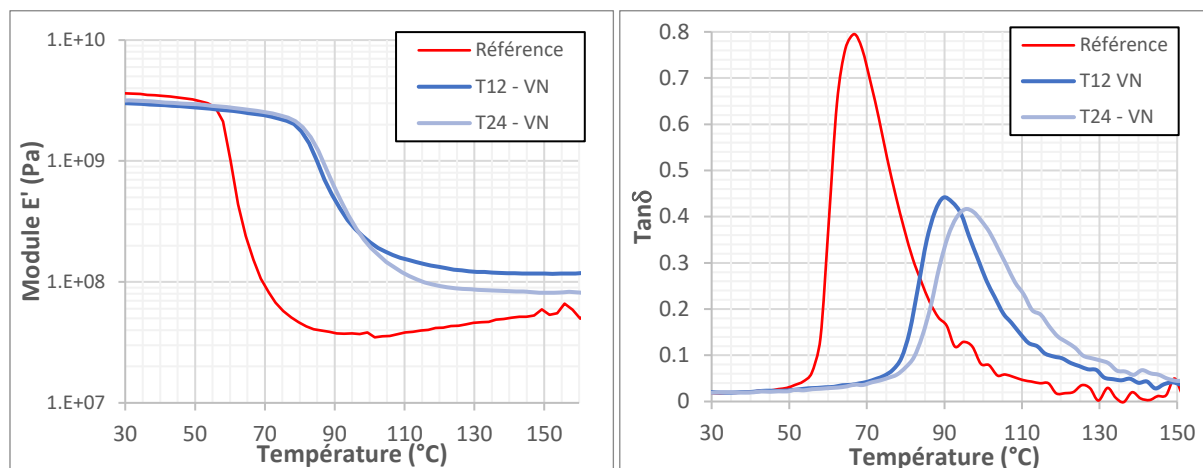


Figure III-43 : Spectres DMA isochrones à 1 Hz du module de conservation et de $\tan \delta$ pour le composite bio-sourcé exposé au vieillissement naturel (VN) pendant des périodes de 12 et 24 mois.

III.1.7 Bilan des différentes caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations physico-chimiques systématiques réalisées à différentes échéances ont permis de dégager les principaux mécanismes d'évolution du composite bio-sourcé lorsqu'il est exposé aux différentes conditions de vieillissement hygrothermique et naturel. Ces évolutions sont récapitulées dans le Tableau III-4.

Il ressort que le vieillissement naturel ne conduit pas à des dégradations très marquées sur les 24 mois de l'étude (en dehors d'une photo-oxydation de la matrice à la surface des échantillons), et permet en revanche de post-réticuler de manière importante le réseau époxyde dès la première année d'exposition.

Les vieillissements accélérés par immersion semblent au contraire très sévères car ils conduisent à une absorption importante (favorisée par l'absorption des fibres de lin), et génèrent une micro-fissuration du matériau et une dégradation des constituants (hydrolyse des fibres de lin, thermo-oxydation de la matrice à température élevée) qui ne sont pas observées dans le vieillissement naturel. Ces conditions peuvent donc être considérées comme peu représentatives des mécanismes réels en condition de service.

Les vieillissements dans l'air à température élevée ($\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{HR}\}$ et $\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{HR}\}$) semblent plus représentatifs car ils ne génèrent pas de fissuration. En revanche, ils conduisent à des dégradations thermiques des fibres de lin et à une oxydation de la matrice à travers l'épaisseur du composite.

Enfin, le vieillissement en condition nominale à $\{20^\circ\text{C}, 50\% \text{HR}\}$ est également peu représentatif, car s'il n'induit aucune évolution morphologique ou microstructurale notable, il ne permet pas non plus de post-réticuler le réseau époxyde comme c'est le cas en conditions réelles de service.

Il faut également souligner que ces investigations n'ont pas fourni d'information concernant la liaison adhésive entre le renfort composite et le béton. Le suivi des indicateurs de performance mécanique permettra de clarifier ce point.

Tableau III-4 : Synthèse des mécanismes d'évolution induits par les vieillissements accélérés et naturel, et mis en évidence par les différentes caractérisations physico-chimiques

	Absorption en eau - Gravimétrie - Modélisation	Evolution morphologique - Microcopies -μ-tomographie X	Evolution chimique -Spectroscopie IRTF	Evolution microstructurale - DSC - DMA
V1 <i>20°C, 50% HR</i>	- Pas d'absorption	- Pas d'évolution	- Pas d'évolution de la matrice époxyde	- PR lente et limitée (légère ↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - légère ↘ du module vitreux
V2 <i>20°C, immersion</i>	- Forte absorption d'eau (~ 4% après 12 mois) - Diffusion initiale, puis autre mécanisme d'absorption aux temps longs (relaxation du polymère + fissuration)	- Micro-fissuration (↗ avec le temps) - Décohésions fibres/fibres	- Pas d'évolution de la matrice époxyde - Hydrolyse des fibres de lin (pectine, hémicellulose)	- PR lente et limitée (légère ↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - Plastification (forte ↘ du module E' vitreux)
V3 <i>60°C, 50% HR</i>	- Faible absorption d'eau (< 0,5% après 12 mois)	- Décohésions fibres/fibres	- Thermo-oxydation de la matrice (forte) - Dégradation thermique des fibres	- PR importante (↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - légère ↘ du module vitreux
V4 <i>40°C, immersion</i>	- Forte absorption d'eau (~ 6% après 12 mois) - Diffusion initiale, puis autre mécanisme d'absorption aux temps longs (relaxation du polymère + fissuration)	- Micro-fissuration (↗ avec le temps) - Décohésions fibres/fibres	- Thermo-oxydation de la matrice (modérée) - Hydrolyse des fibres de lin (pectine, hémicellulose)	- PR importante (↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - Plastification (forte ↘ du module E' vitreux)
V5 <i>60°C, 75% HR</i>	- Absorption d'eau limitée (~ 1% après 12 mois)	- Décohésions fibres/fibres	- Thermo-oxydation de la matrice (forte) - Dégradation thermique des fibres de lin	- PR importante (↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - Plastification (légère ↘ de T_g après 6 mois, ↘ du module E' vitreux) - Le réseau époxyde devient plus hétérogène
V6 <i>60°C, immersion</i>	- Forte absorption d'eau (> 7,5% après 12 mois) - Diffusion initiale, puis autre mécanisme d'absorption aux temps longs (relaxation du polymère + fissuration)	- Micro et macro-fissuration liée à l'absorption d'eau (↗ avec le temps) - Décohésions fibres/fibres	- Thermo-oxydation de la matrice (assez forte) - Hydrolyse des fibres de lin (pectine, hémicellulose)	- PR importante (↗ T_g, T_α) - Plastification (forte ↘ du module E' vitreux) - Le réseau époxyde devient plus hétérogène - ↘ module E' caoutchoutique (oxydation)
VN <i>Vieillessement naturel</i>	- Non évalué	- Décohésions fibres/fibres	- Photo-oxydation de surface - Pas d'oxydation dans l'épaisseur	- PR importante dès la 1 ^{ère} année (↗ T_g, T_α, E' caoutchoutique) - ↘ E' caoutchoutique après 12 mois (photo-oxydation)

III.2 Caractérisation mécanique du système de renforcement composite bio-sourcé et suivi des indicateurs de performance au cours des vieillissements

Dans cette partie sont présentées les résultats des caractérisations mécaniques réalisées sur les stratifiés composites bio-sourcés et sur l'assemblage collé béton/composite, à l'état initial non vieilli et après expositions dans les différents milieux de vieillissements accélérés et naturel. Comme mentionné précédemment, quatre indicateurs de performance du système de renforcement ont été identifiés (capacité et raideur en traction, résistance au cisaillement interlaminaire, et résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite). Les tests mécaniques décrits au Chapitre II permettront de déterminer les valeurs de ces indicateurs à l'état de référence non vieilli, et de suivre leurs évolutions au cours des vieillissements.

III.2.1 Evolution des performances en traction

III.2.1.1 Etude préalable sur la résine DGEBA/phénalkamine non renforcée

Dans une première étape, des caractérisations en traction ont été réalisées sur des éprouvettes de matrice DGEBA/phénalkamine non renforcée, selon le protocole décrit au paragraphe II.II.4.2.1.2 basé sur la norme NF EN ISO 527-2. Ces caractérisations ont porté sur des éprouvettes de référence non vieilles, et sur des éprouvettes soumises à des expositions de 3 et 6 mois aux différentes conditions de vieillissement accéléré.

La Figure III-44 montre d'abord les prises de masses déterminées sur éprouvettes vieilles avant caractérisation mécanique. On note bien évidemment une augmentation de la quantité d'eau absorbée au cours du temps, particulièrement en milieu immergé. La température apparait également comme un facteur accélérant la cinétique d'absorption, en accord avec les conclusions du paragraphe III.1.1.

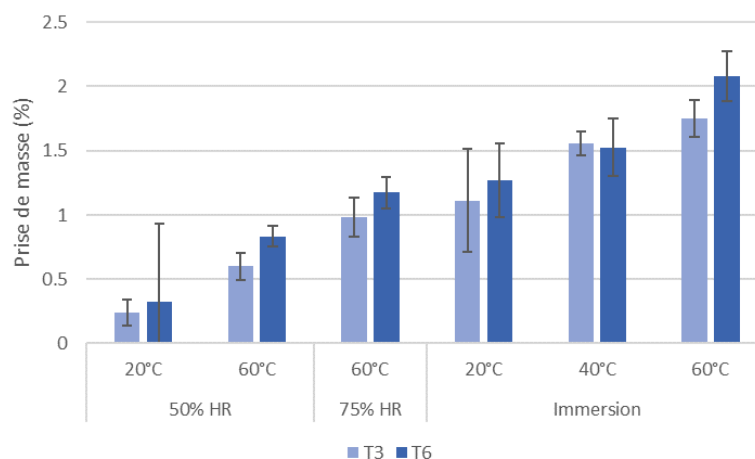


Figure III-44 : Prise de masse des éprouvettes de résine bio-sourcée exposées aux différents vieillissements.

La Figure III-45 présente ensuite les courbes de traction (contrainte-déformation) typiquement obtenues pour la matrice à l'état initial (T0) et après 3 et 6 mois de vieillissement (T3, T6) dans les différentes conditions hygrothermiques. Ces données ne sont pas disponibles pour le vieillissement naturel.

Les essais effectués sur éprouvettes non vieilles ont fourni des valeurs de référence de (44 ± 6) MPa pour la résistance et de $(2,8 \pm 0,3)$ GPa pour le module de Young en traction. Ces valeurs de référence ont ensuite été utilisées pour normaliser les performances résiduelles des échantillons vieillis. La Figure III-46 et Figure III-47 présentent les propriétés de traction normalisées (résistance et module de Young) pour les matrices vieilles dans les différents environnements pendant des durées allant jusqu'à 6 mois.

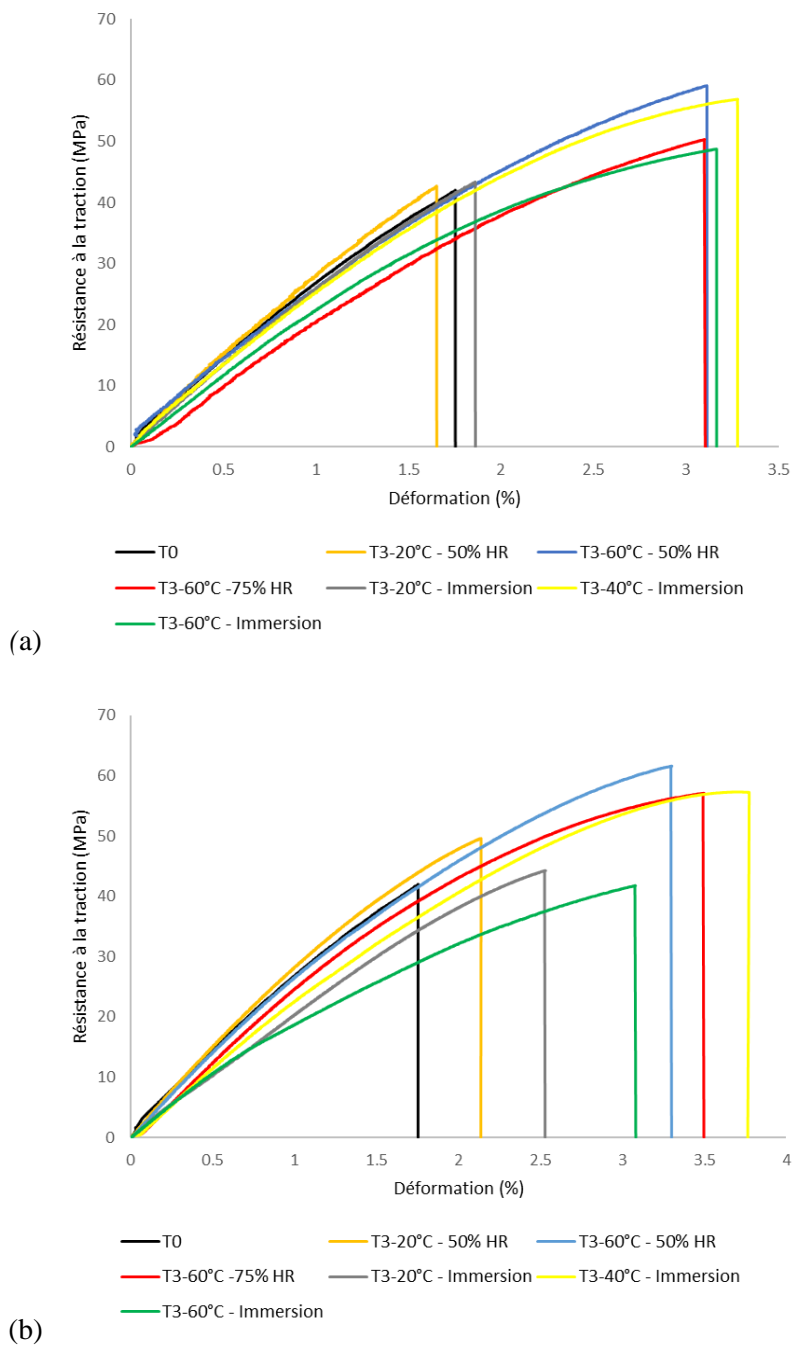


Figure III-45 : Courbes de traction (contrainte versus déformation) typiques obtenues pour les matrices exposées aux différents vieillissements accélérés, pendant des périodes (a) de 3 mois et (b) de 6 mois.

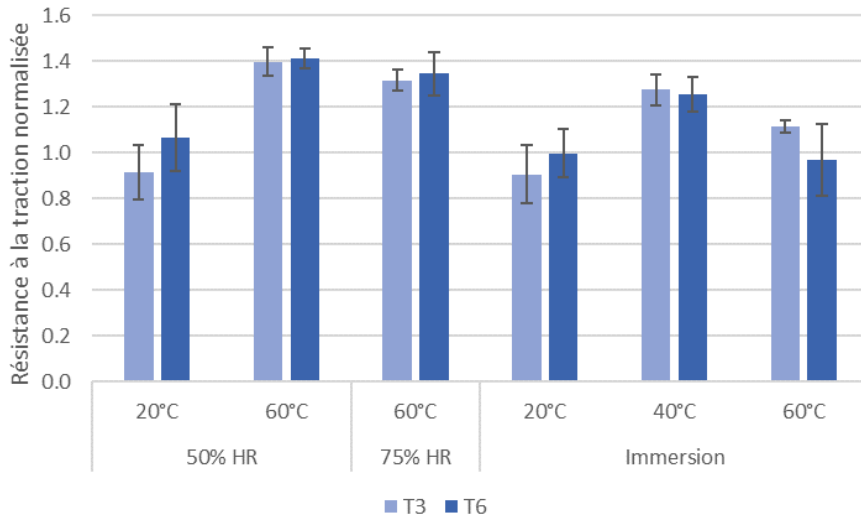


Figure III-46 : Evolution de la résistance résiduelle en traction des éprouvettes de résine époxyde bio-sourcée après vieillissement dans les différents environnements.

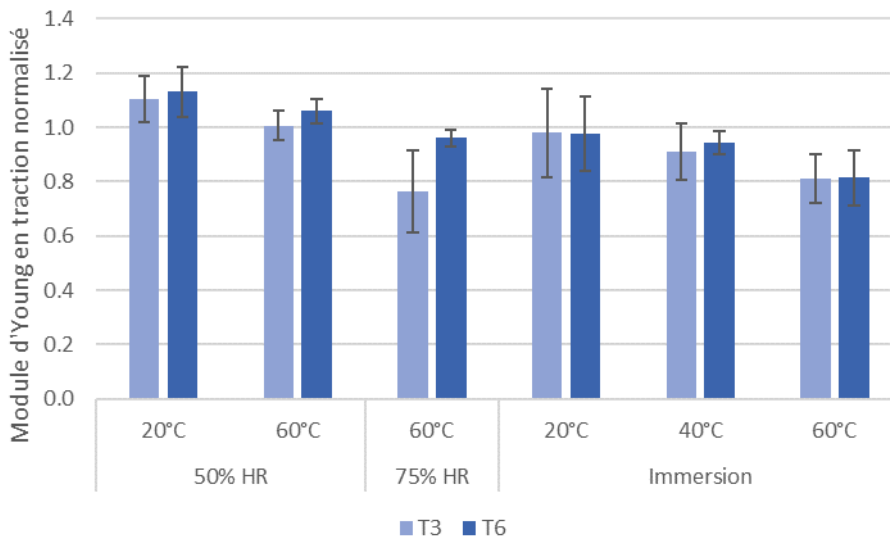


Figure III-47 : Evolution du module de Young en traction normalisé des éprouvettes de résine époxyde bio-sourcée après vieillissement dans les différents environnements.

Ces résultats expérimentaux montrent en premier lieu, que la résistance de la matrice est fortement dépendante de l'état de réticulation du réseau DGEBA/phénalkamine. En effet, les évolutions de résistance apparaissent très similaires à celles qui avaient été mises en évidence pour la T_g du polymère dans les mêmes conditions de vieillissement (Cf. Figure III-34). En particulier, les échantillons conditionnés à 20°C présentent une évolution de résistance très limitée liée à une cinétique lente de post-réticulation, tandis que les matrices vieilles dans les milieux à températures plus élevées (40°C et 60°C) atteignent des niveaux de résistance nettement supérieurs liés à une post-cuisson avancée. Pour une température de vieillissement donnée (à 60°C par exemple), on note également une influence de

l'humidité relative du milieu (et par conséquent de la teneur en eau des échantillons) sur la valeur de résistance ; ceci peut être attribué à l'effet de plastification du réseau par les molécules d'eau absorbées.

De manière générale, la capacité d'allongement de la matrice (Figure III-45) semble également corrélée à l'état de réticulation du réseau époxyde.

Par ailleurs, les évolutions du module de Young de la matrice dans les différents environnements semblent quant à eux dépendre de la teneur en eau absorbée par les échantillons. En particulier dans les conditions d'immersion à température élevée, une diminution du module de Young allant jusqu'à 20% est observée au bout de 6 mois d'exposition. Cet effet est également une illustration du phénomène de plastification du réseau par les molécules d'eau, et avait déjà été observée à travers l'évolution du module de conservation E' dans le domaine vitreux en DMA.

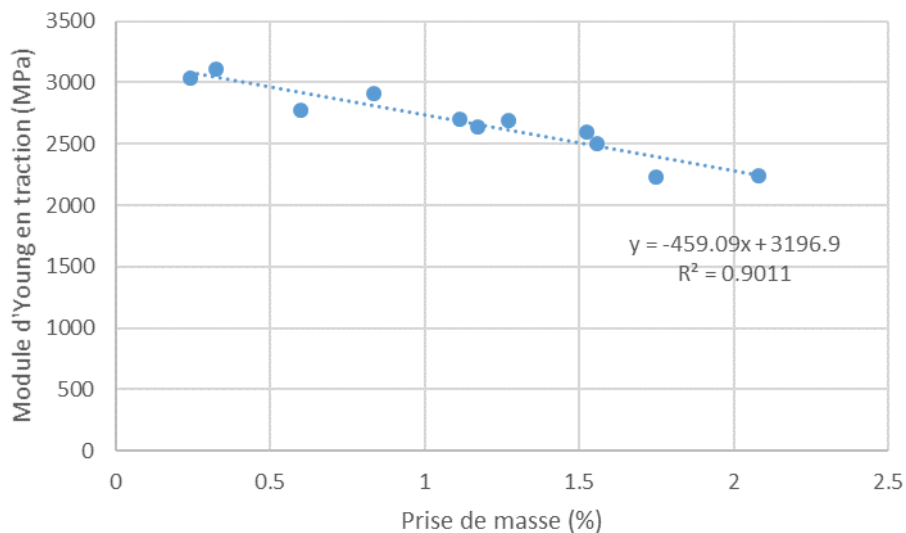


Figure III-48 : Evolution du module de Young en traction des éprouvettes de résine époxyde bio-sourcée en fonction de la prise de d'eau après vieillissement.

Après avoir tracé le module de Young en fonction de l'absorption d'eau, nous pouvons en fait observer une relation linéaire entre les deux (Figure III-48).

III.2.1.2 Etude sur le composite stratifié à fibres de lin

Propriétés en traction du stratifié à l'état initial de référence

Des essais de traction ont ensuite été effectués sur une quarantaine d'éprouvettes de composite biosourcé prélevées par sciage dans 10 plaques différentes fabriquées par stratification manuelle (2 couches de tissu LINCORE® FF UD 200). Ces éprouvettes ont été testées à l'état initial non vieilli, afin de déterminer des valeurs moyennes de référence pour la capacité et la raideur en traction longitudinale du composite, ainsi que leurs écarts types.

Il est important de souligner que ces éprouvettes de référence ont été réparties en deux séries, afin d'être testées dans les deux laboratoires partenaires de l'étude (l'Ifsttar et le LMC²). On rappelle en effet que, dans le cadre de l'étude de durabilité, la moitié des vieillissements et la moitié des essais mécaniques ont été effectués dans chacun de ces laboratoires. Ces deux séries permettront d'évaluer le niveau de variabilité des résultats expérimentaux résultant de la bi-localisation des essais (utilisation de matériels différents, préparation des éprouvettes et réalisation des essais par des opérateurs différents)

Le nombre élevé d'éprouvettes testé sur ces deux séries de référence permettra également par la suite (dans le Chapitre 4) d'identifier plus précisément des lois de distribution statistique pour les deux indicateurs de performance en traction, à l'état initial avant vieillissement.

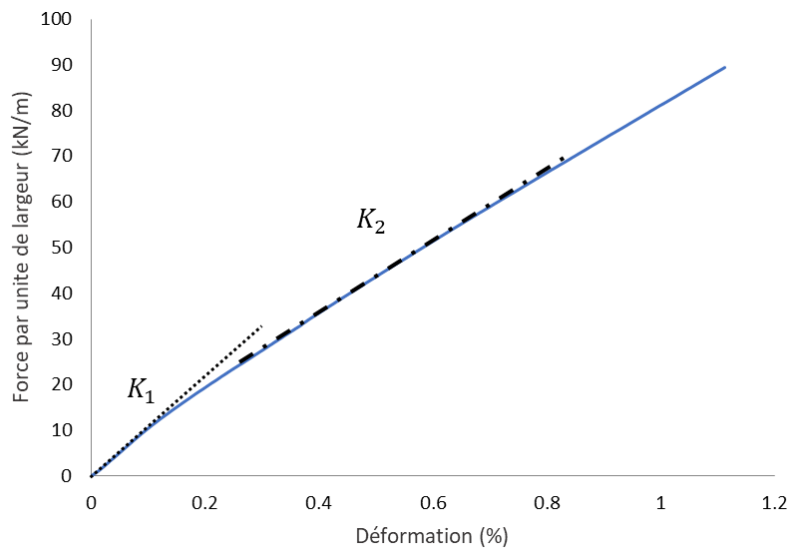


Figure III-49 : Exemple de courbe de traction (force par unité de largeur versus déformation) obtenue sur une éprouvette de composite de lin non-vieilli.

La Figure III-49 illustre l'allure des courbes de traction (force par unité de largeur versus déformation) obtenues pour chacune des éprouvettes testées. Sur ces courbes on peut nettement distinguer deux pentes distinctes, qui traduisent un changement de comportement pendant l'essai, associé à la réorientation des

micro-fibrilles de cellulose dans les fibres de lin (Scida *et al.* 2013). Ces pentes permettent alors de déterminer deux rigidités : une rigidité initiale K_1 pour les domaines de déformations compris entre 0 et 0,1%, et une rigidité K_2 pour les déformations comprises entre 0,3 et 0,5%.

La Figure III-50 présente les valeurs moyennes et écarts types obtenus à l'IFSTTAR et au LMC² pour la capacité en traction, pour les raideurs K_1 et K_2 , et pour la déformation à rupture des composites de référence. Ces résultats montrent que les valeurs des deux laboratoires sont assez proches, avec des capacités de traction par unité de largeur de l'ordre de 90 kN/m, des rigidités K_1 et K_2 de 10000 kN/m et 7500 kN/m, respectivement, et des déformations à la rupture de l'ordre de 1,15%. La variabilité liée à la bi-localisation des essais peut donc être considérée comme faible.

Néanmoins, dans la suite de l'étude, les valeurs obtenues dans chaque laboratoire pour les matériaux vieilliss seront systématiquement normalisées par la valeur moyenne de référence déterminée dans le même laboratoire.

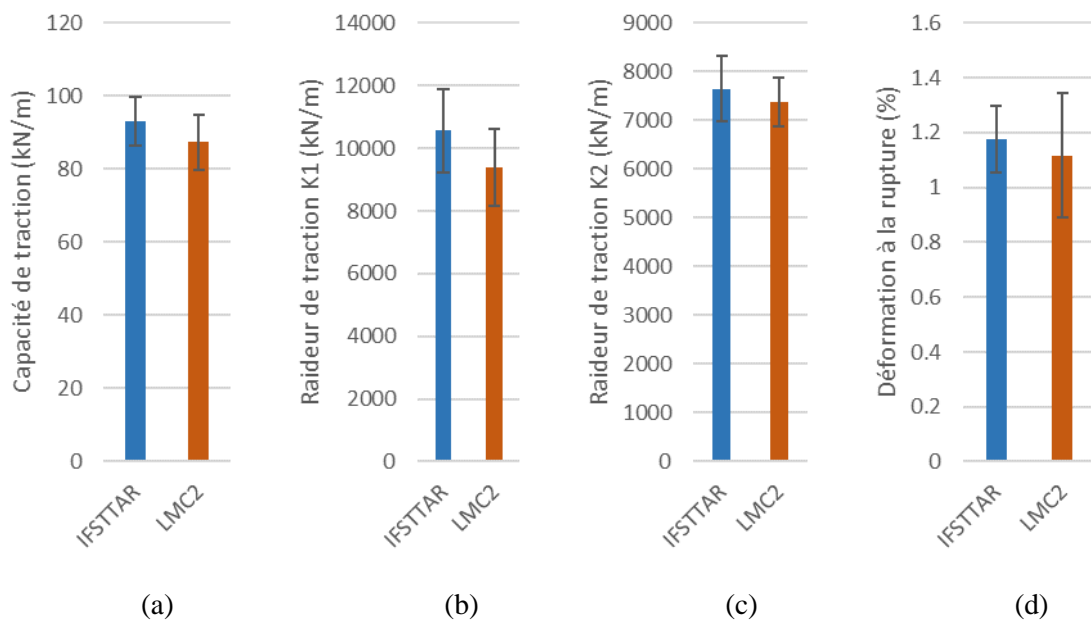


Figure III-50 : Résultats des essais de traction réalisés dans les deux laboratoires (IFSTTAR et LMC²) sur les composites de lin non vieilliss : (a) capacité de traction (b) raideur de traction K1 (c) raideur de traction K2 et (d) déformation à la rupture.

Evolution des Propriétés en traction dans les différentes conditions de vieillissement

Des essais de traction ont ensuite été réalisés à différentes échéances de temps (entre 3 mois et 24 mois) sur les composites bio-sourcés exposés aux diverses conditions de vieillissements accélérés et naturel, afin d'évaluer les évolutions des indicateurs de performances en traction.

Un premier examen visuel paraît indiquer que le mode de rupture obtenu lors des essais de traction reste inchangé après les vieillissements. On observe en effet toujours une rupture transverse de l'éprouvette

perpendiculaire aux fibres de lin (Figure III-51-a). Cependant, après une analyse plus approfondie au MEB, les échantillons vieillis dans l'eau (Figure III-51-c) semblent présenter plus de déchaussement des fibres que ceux des échantillons non vieillis ou vieillis à {20°C ; 50% HR} (Figure III-51-b). En ce qui concerne les échantillons exposés à une haute température (60°C) un déchaussement des fibres moins important est observé (Figure III-51-d).

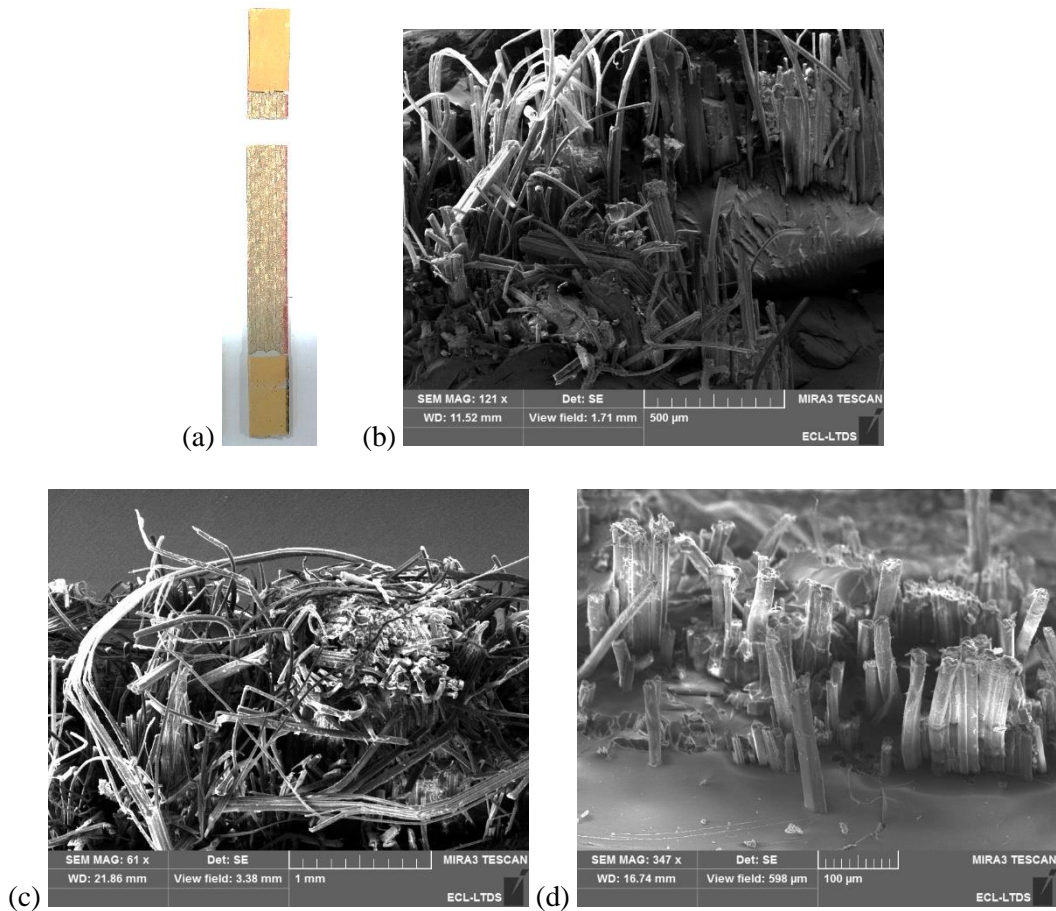


Figure III-51 : Modes de rupture des échantillons de composite de lin en traction : (a) exemple de mode de rupture d'une éprouvette, (b) image MEB de la surface de rupture après 12 mois de vieillissement à {20°C ; 50% HR}, (c) image MEB de la surface de rupture après 12 mois de vieillissement en immersion à 20°C et (d) image MEB de la surface de rupture après 12 mois de vieillissement à {60°C ; 50% HR}.

Afin d'illustrer les évolutions de comportement en traction du composite, la Figure III-52 compare les courbes (Force par unité de largeur *versus* déformation) obtenues pour le composite de référence, et les échantillons exposés pendant des périodes de 3 et 24 mois dans les conditions de vieillissement accélérés, et pendant des périodes de 12 et 24 mois sur le site de vieillissement naturel à Lyon.

Au cours des vieillissements, l'une des premières constatations est l'atténuation et parfois la disparition de la pente initiale visible sur les courbes de traction entre 0 et 0,1% de déformation, et à partir de laquelle était déterminée la rigidité K_1 . Ce phénomène est particulièrement visible pour les composites

immergés en température, et pourrait être lié à la perte d'adhérence entre la matrice et les faisceaux de fibres induite par la fissuration et les décohésions aux interfaces. Le transfert d'effort entre la matrice et les fibres serait alors moins efficient et pourrait réduire les possibilités de réorientation des microfibrilles à l'origine du changement de pente dans les matériaux non vieillis.

La rigidité en traction K_2 et la déformation maximale à la rupture ensuite été calculées à partir des courbes. Ces valeurs ont ensuite été normalisées par les valeurs moyennes de référence avant vieillissement. Pour rappel, les matériaux vieillis dans les conditions V1{20°C ; 50% HR}, V2{20°C ; 100% HR} et V3{60°C ; 50% HR} ont été testés à l'Ifsttar, et leurs performances ont donc été normalisées par rapport aux valeurs de références obtenues dans ce même laboratoire. Les performances des composites vieillis dans les conditions V4{40°C ; 100% HR}, V5{60°C ; 75% HR} et V6{60°C ; 100% HR} ont été normalisées par rapport aux performances de référence obtenues au LMC².

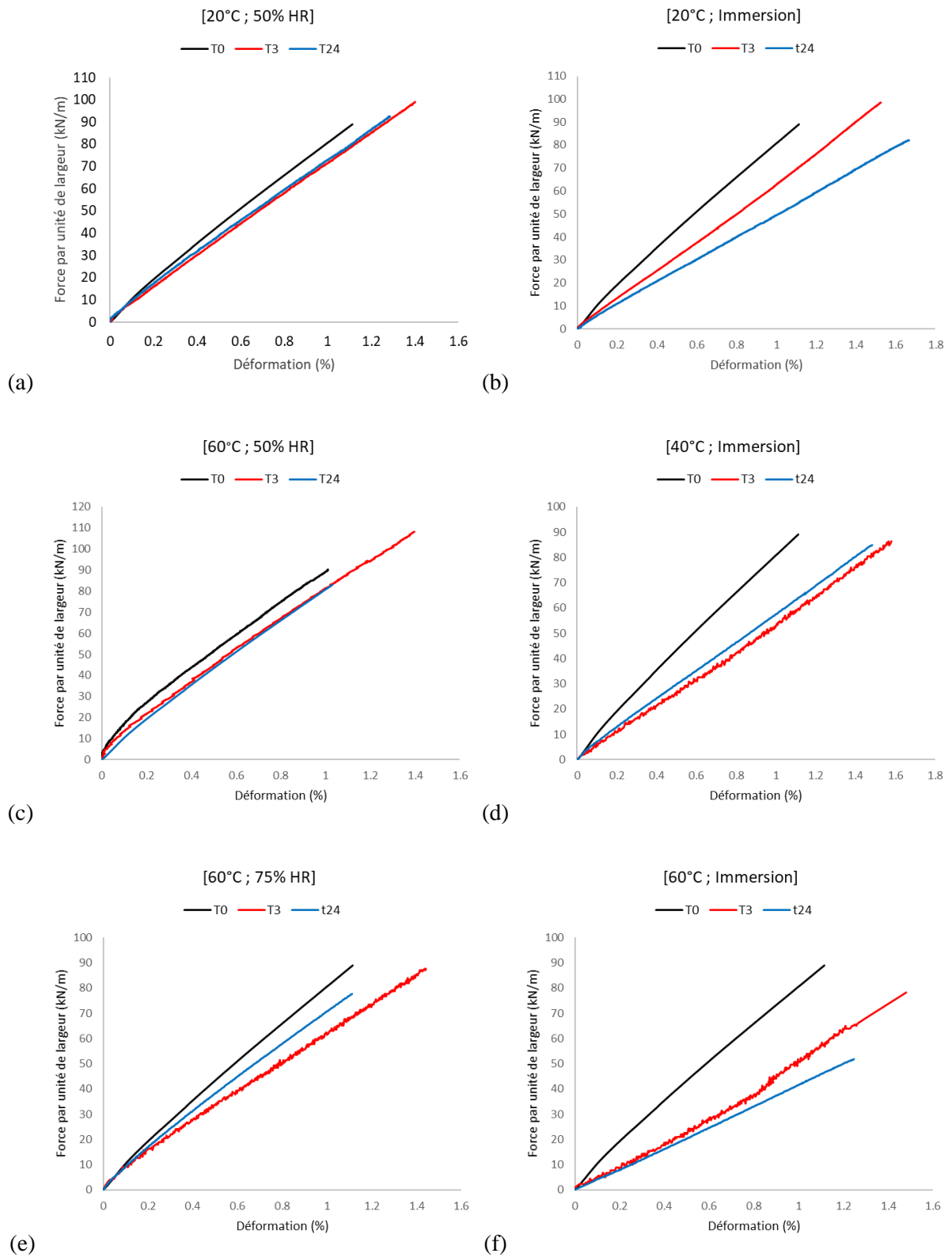
La Figure III-53 présente les capacités de traction par unité de largeur normalisées pour les composites de lin vieillis dans les différents environnements pendant des durées allant jusqu'à 24 mois.

Les composites de lin soumis à {20°C ; 50% HR} ne montrent pas de dégradation significative de leur capacité de traction sur cette période.

Les échantillons exposés dans l'air à 60°C (à 50% HR et 75% HR) présentent une augmentation de leur capacité en traction après 3 mois de vieillissement, qui peut être attribuée au processus de post-cuisson de la matrice bio-époxyde mis en évidence par DSC et DMA. Au-delà de 3 mois, on observe en revanche une diminution de la capacité en traction qui pourrait résulter des phénomènes de dégradation thermique mis en évidence par spectroscopie IRTF et par microscopie (oxydation de la matrice, dégradation de la paroi mitoyenne des faisceaux de fibres entraînant une décohésion entre fibres) et qui réduisent globalement l'efficacité du transfert d'effort aux interfaces entre les faisceaux de fibres et la matrice.

Les éprouvettes immergées présentent une réduction significative de leur capacité en traction résiduelle au cours du vieillissement, avec une cinétique qui dépend de la température de vieillissement (plus la température est élevée, plus la cinétique de dégradation est rapide). Cette diminution pourrait résulter de l'augmentation du volume de microfissures révélée en microtomographie X et par la quantité importante d'eau absorbée qui influence négativement les performances du composite.

Les échantillons exposés aux conditions extérieures (VN) pendant 24 mois ne montrent pas de variation significative de leur capacité en traction par rapport à la référence.



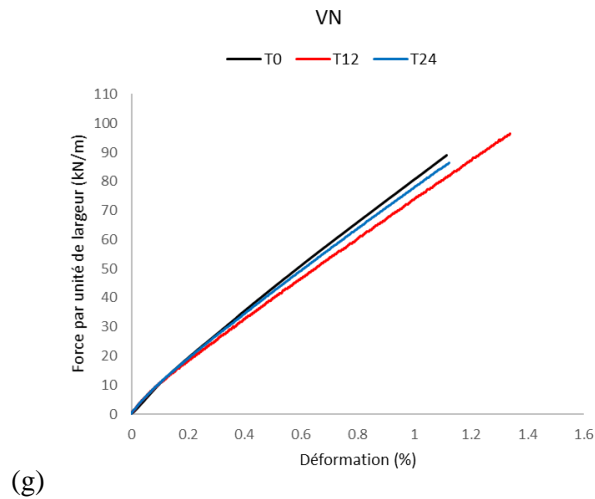


Figure III-52 : Illustration des courbes de traction (force par unité de largeur-déformation) obtenues pour les composites bio-sourcés à l'état de référence et après exposition aux différentes conditions de vieillissement.

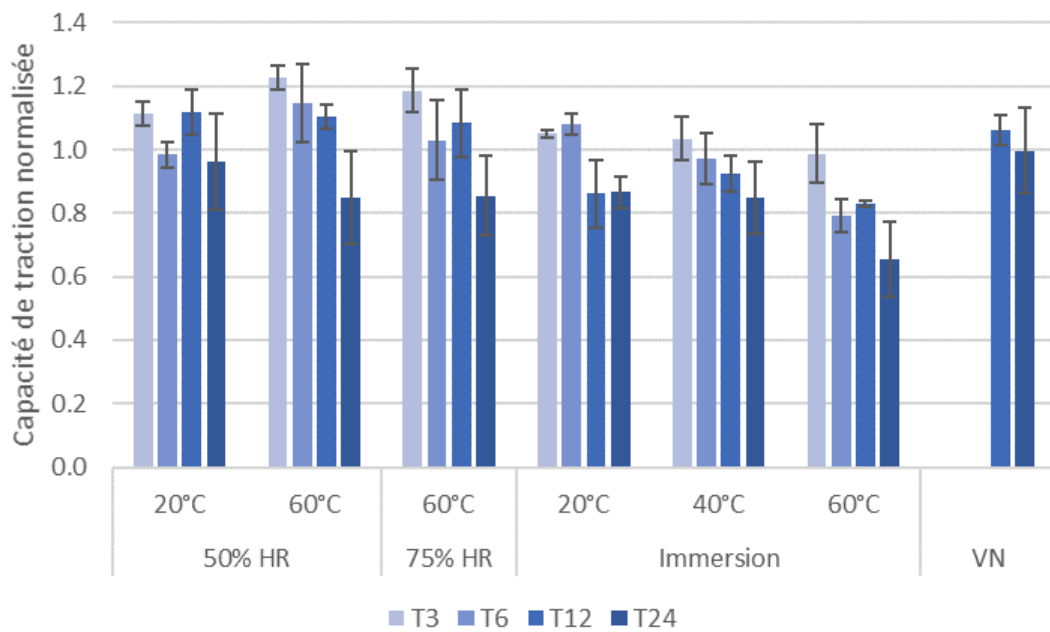


Figure III-53 : Evolution de la capacité en traction des composites bio-sourcés après vieillissement dans les différents environnements pendant des périodes de 3 à 24 mois.

Les Figure III-54 et Figure III-55 présentent respectivement les évolutions de la raideur de traction et de la déformation à la rupture des composites bio-sourcés au cours des vieillissements dans les différentes conditions.

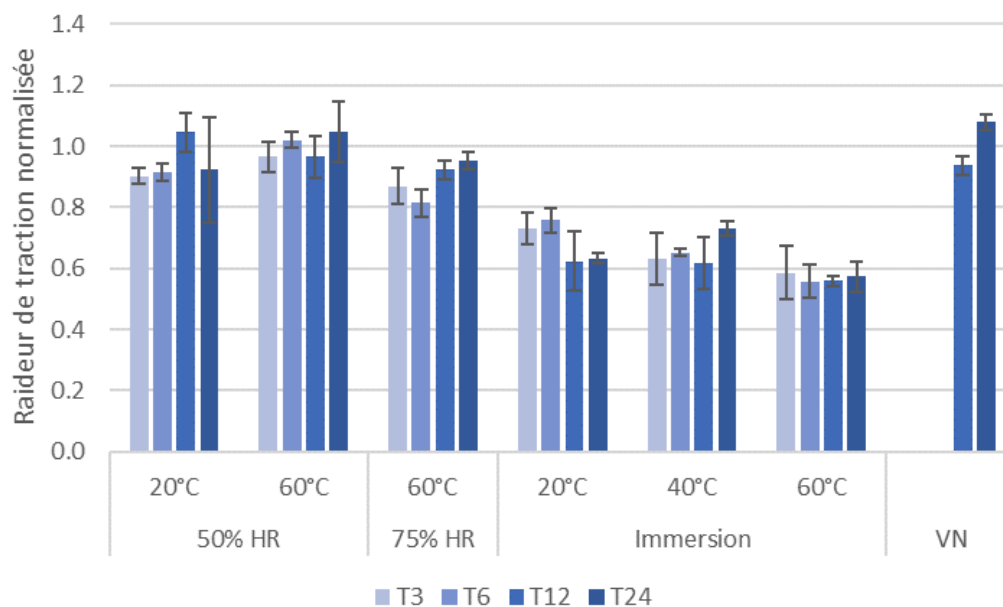


Figure III-54 : Evolution de la raideur K_2 de traction des composites bio-sourcés après vieillissement dans les différents environnements pendant des périodes de 3 à 24 mois.

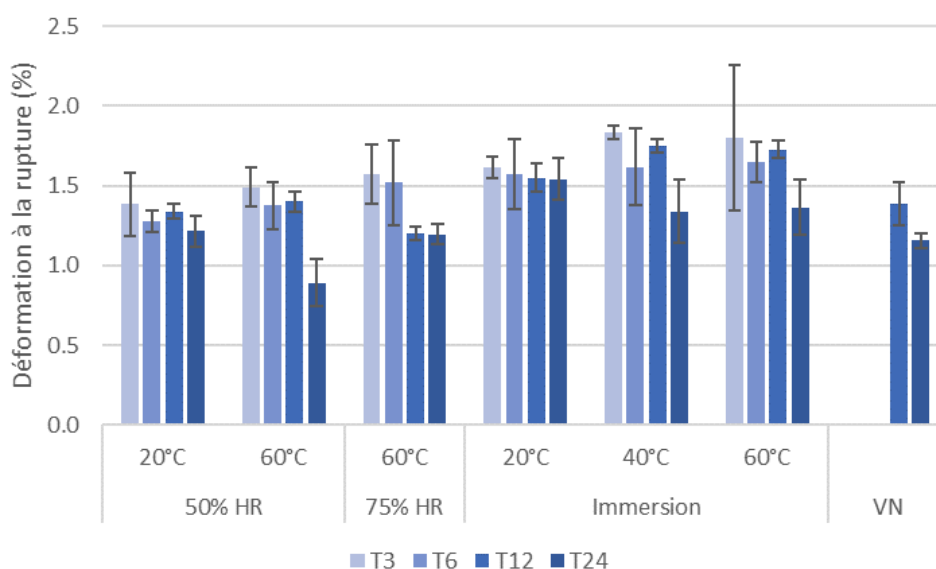


Figure III-55 : Evolution de la déformation à la rupture des composites bio-sourcés après vieillissement dans les différents environnements pendant des périodes de 3 à 24 mois.

De manière générale, l'exposition en environnement humide entraîne une diminution significative de la rigidité longitudinale du composite bio-sourcé au cours du vieillissement, et se traduit aussi par une augmentation de la déformation à la rupture. Pour les échantillons immergés en température, une chute de raideur de l'ordre de 40% est observée dès les 3 premiers mois d'exposition, se stabilisant ensuite. Ces phénomènes peuvent être attribués à la conjonction entre l'effet de plastification du réseau époxyde par l'eau absorbée et les dégradations multiples qui se développent au sein du matériau (hydrolyse de la paroi externe des fibres de lin, décohésions aux interfaces fibres/fibres, fissuration des interfaces entre matrice et faisceaux de fibres).

Pour les échantillons exposés dans l'air (non immergés), on note une légère diminution de la rigidité par rapport à la référence. La déformation à rupture augmente dans les premiers mois de vieillissement, probablement du fait de la post-réticulation, de manière analogue à ce qui est observé pour la matrice non renforcée (Cf. Figure III-45). Aux temps plus longs, on note une diminution de la déformation à rupture dans les conditions à {60°C, 50% HR} et {60°C, 75% HR}, qui pourrait être liée aux dégradations par oxydation du réseau époxyde mises en évidence par spectroscopie IRTF.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que 24 mois de vieillissement naturel n'affectent pas significativement la rigidité du composite de lin, contrairement à ce que l'on observe avec les tests de vieillissement accéléré, notamment sous immersion. Ce résultat suggère que les conditions d'immersion sont très sévères par rapport au vieillissement naturel.

III.2.2 Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire

L'interface fibre/matrice joue un rôle majeur dans la performance à long terme du composite. Il est responsable du transfert de l'effort de la matrice vers les fibres, donc tout endommagement ou affaiblissement de cette interface aura un impact négatif sur la performance globale du composite.

En vue de caractériser cette interface dans le composite bio-sourcé, des essais de cisaillement ont d'abord été effectués en utilisant les normes ASTM D 3165 (ASTM D3165-07 2014) et AFGC (Association Française de Génie Civil 2011). Cependant, ces essais n'ont pas pu être exploités en raison du mode de rupture inadéquat des échantillons. En effet, cet essai consiste à soumettre une éprouvette comportant un joint de recouvrement entre deux plis de composites à un effort de traction jusqu'à rupture, cette dernière devant intervenir au niveau du joint de recouvrement comme illustré sur la Figure III-56. Dans le cas présent, il apparaît que la résistance au cisaillement interlaminaire du composite bio-sourcé est supérieure à sa résistance en traction, conduisant à une rupture systématique en traction du stratifié au lieu de la rupture interlaminaire escomptée (Figure III-57). Plusieurs modifications du protocole d'essai ont été tentées, comme l'augmentation du nombre de couches ou la diminution de la surface de recouvrement des éprouvettes, mais cela n'a pas permis de modifier le mode de rupture.

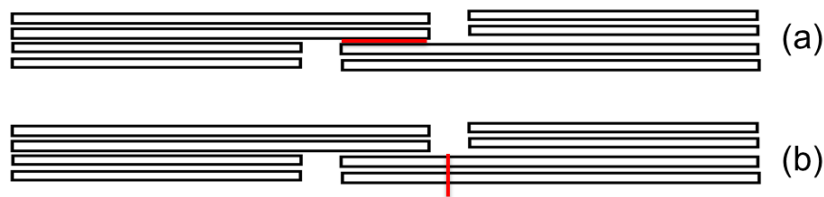


Figure III-56 : Mode de rupture attendu dans le cadre des essais de cisaillement interlaminaire selon la norme ASTM D 3165 : (a) mode de rupture acceptable et (b) mode de rupture inadapté.



Figure III-57 : Mode de rupture obtenu lors des essais de cisaillement interlaminaire (ASTM D 3165) sur éprouvettes de composite bio-sourcé.

Suite à ce constat d'échec, il a été décidé de changer de méthode d'essai et d'adopter une configuration de flexion 3 points avec appuis rapprochés selon la norme NF EN ISO 14130. La réalisation pratique de ces essais s'est révélée concluante.

Des essais selon ce nouveau protocole ont donc été réalisés sur le composite bio-sourcé à l'état de référence initial et après expositions de 3 à 24 mois aux différents vieillissements accélérés et naturel.

Pour les échantillons de référence non vieillis, une valeur de résistance au cisaillement interlaminaire de $8,5 \pm 0,8$ MPa a été obtenue. La Figure III-58 rapporte les valeurs de résistances au cisaillement interlaminaire déterminées sur les éprouvettes vieilles, normalisées par cette valeur de référence.

Pour les échantillons exposés en condition nominale à $\{20^{\circ}\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$, aucune évolution n'est observée. Les échantillons exposés dans l'air à température élevée, dans les conditions $\{60^{\circ}\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$ et $\{60^{\circ}\text{C}, 75\% \text{ HR}\}$, voient leur résistance au cisaillement interlaminaire augmenter pendant les 6 premiers mois, en raison de la post-réticulation de la matrice époxyde. Cependant, aux temps plus longs, une diminution de la résistance est observée, en particulier à 75% HR, et qui pourrait être liée à la dégradation thermique des constituants (oxydation de la matrice, dégradation thermique de la paroi externe des fibres de lin) conduisant à l'affaiblissement de l'interface entre matrice et faisceaux de fibres.

Pour les échantillons immergés dans l'eau, une diminution progressive de la résistance au cisaillement interlaminaire est observée sur les 24 mois d'exposition. Cette chute de performances est à nouveau attribuée aux fissurations et décohésions interfaciales révélées par les observations microscopiques et par la tomographie X. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la température ne semble pas

influencer la cinétique de dégradation des performances, tous les échantillons immergés perdant environ 35% de leur résistance au cisaillement interlaminaire après 24 mois d'exposition.

Les échantillons exposés aux conditions climatiques (VN) présentent une diminution de ~9 % et ~15 % de la résistance au cisaillement interlaminaire après 12 et 24 mois, respectivement. Cette diminution est très limitée par rapport à celle des échantillons immergés, mais traduit néanmoins un affaiblissement des interfaces fibres/fibres et matrice/faisceau de fibres dans le temps.

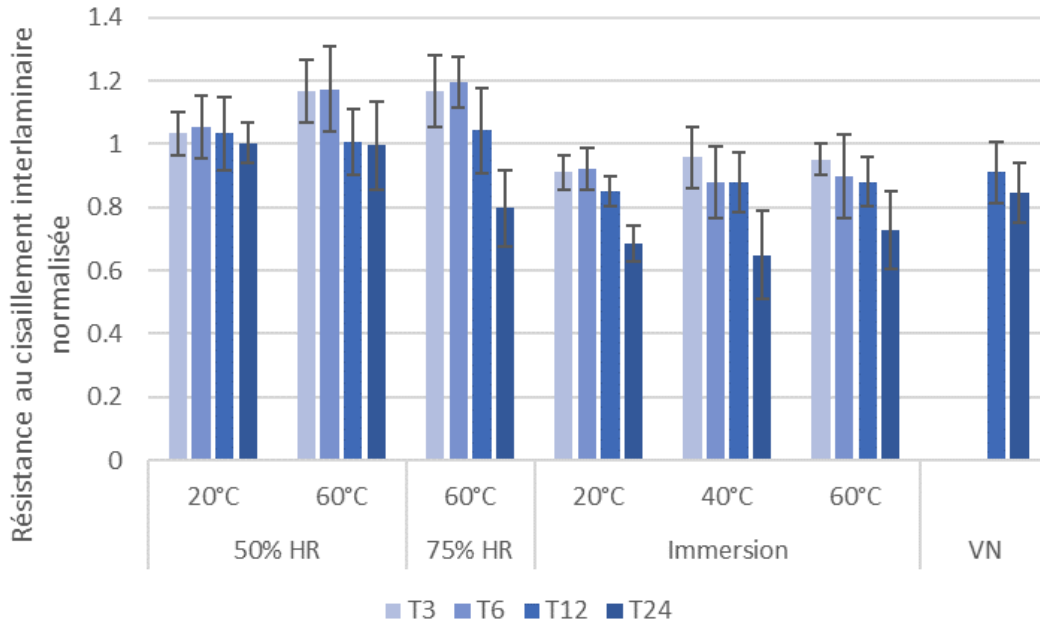


Figure III-58 : Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire normalisée des composites de lin après vieillissement dans les différents environnements sur des périodes de 3 à 24 mois.

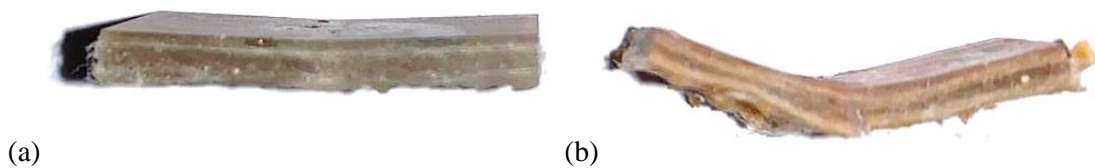


Figure III-59 : Modes de ruptures d'essai de flexion 3 points avec appuis rapprochés des composites de lin.

La Figure III-59 présente les modes de rupture obtenus lors des essais de flexion 3 points effectués sur les composites de lin. Avant le vieillissement, le mode de rupture observé correspond à une rupture en cisaillement interlaminaire comme le montre la Figure III-59-a. Après vieillissement, le mode de rupture est resté inchangé pour les échantillons non immergés. Cependant pour ceux immergés dans l'eau, une déformation plastique est survenue et la rupture de l'échantillon a été obtenue par la rupture en traction des fibres en partie inférieure (Figure III-59-b).

III.2.3 Evolution de la résistance mécanique de l'interface béton/composite

La résistance mécanique de l'interface béton/composite a été évaluée par tests d'arrachement en traction directe (encore appelés tests de pastillage ou de pull-off) sur dalles de béton renforcées par un pli de composite bio-sourcé, selon le protocole expérimental décrit au paragraphe II.4.2.4. Ces essais d'arrachement ont également été répartis sur les deux laboratoires partenaires (IFSTTAR et LMC²).

Pour les corps d'épreuve de référence non vieillis, une résistance à l'arrachement proche de 4 MPa a été obtenue, mais une petite différence est notée entre les résultats des deux laboratoires (Figure III-60-a). Dans tous les cas, le mode de rupture observé est un mode cohésif dans le béton (Figure III-61-a).

La Figure III-60-b présente les évolutions de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite pour les corps d'épreuve soumis aux différents vieillissements accélérés et naturel sur des périodes de 3 à 24 mois. Les valeurs de résistance ont été normalisées par rapports à la valeur moyenne du composite de référence obtenue par le laboratoire ayant effectué les essais.

Les composites exposés à la condition nominale à {20°C ; 50% HR} sont les seuls à ne pas connaître de diminution de performance de l'interface béton/composite. Tous les autres corps d'épreuve sont significativement affectés.

Les échantillons directement immergés dans l'eau sont les plus pénalisés, avec une réduction allant jusqu'à 70 % dans le cas des dalles immergées dans l'eau à 60°C pendant 24 mois. Cette chute des propriétés d'adhérence dans des conditions humides est accompagnée d'un changement de mode de rupture, qui passe d'une rupture cohésive dans le béton (Figure III-61-a) à une rupture mixte (Figure III-61-b) voire à un décollement total du composite (Figure III-61-c). Ce changement de mode de rupture et la réduction de la résistance à l'arrachement peuvent tous deux être attribués à un affaiblissement des liaisons physico-chimiques à l'interface béton/composite et au phénomène de plastification de la matrice sous l'action de l'eau. Le gonflement du composite et dilatation différentielle à l'interface liés à la forte absorption d'eau des fibres de lin sont sans doute des facteurs clés à l'origine de ces dégradations.

Par ailleurs, concernant les échantillons exposés à 60°C dans l'air, une diminution de la résistance à l'arrachement est observée sans changement du mode de rupture, ce dernier restant cohésif dans le béton. Compte tenu de ce mode de rupture, l'évolution observée ne peut pas être imputée à une dégradation de l'interface composite/béton. Une cause possible serait une diminution de la résistance en traction du béton dans cette condition de vieillissement.

Les échantillons exposés à l'extérieur pendant 24 mois montrent une diminution limitée de leur résistance à l'arrachement (environ 18 %), ainsi qu'un mode de défaillance mixte similaire à la Figure III-61-b. Ceci suggère que ce type d'exposition est nettement moins agressif que le vieillissement par immersion dans l'eau.

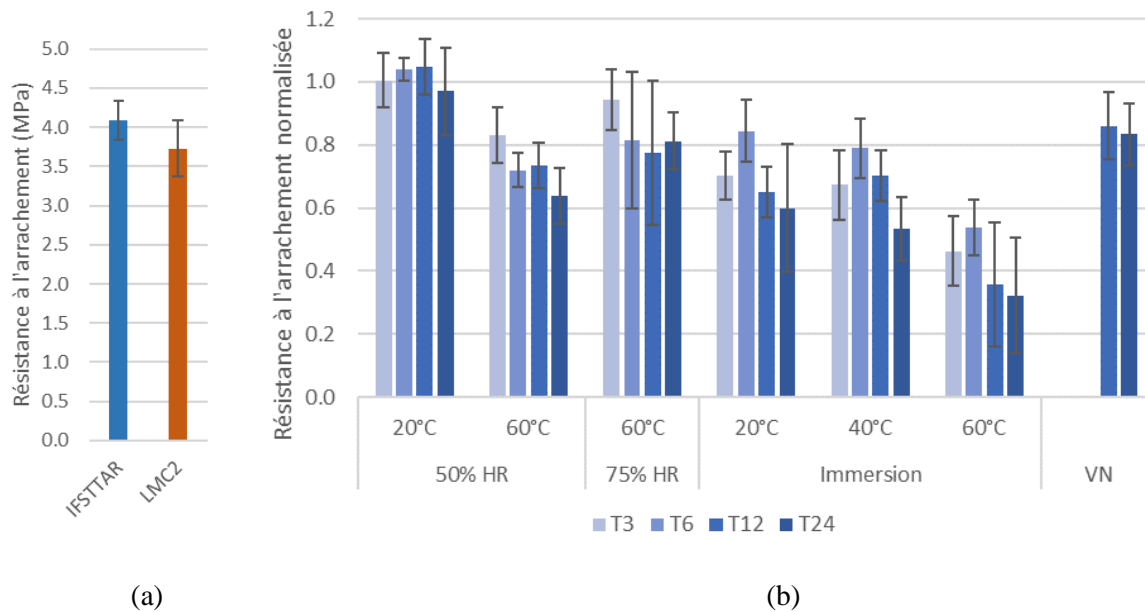


Figure III-60 : Résultats des essais d'adhérence sur les dalles du bétons renforcées par des composites de lin (a) Résistance à l'arrachement des composites non-vieillis (b) Evolution de la résistance à l'arrachement normalisée après vieillissement dans les différents environnements.

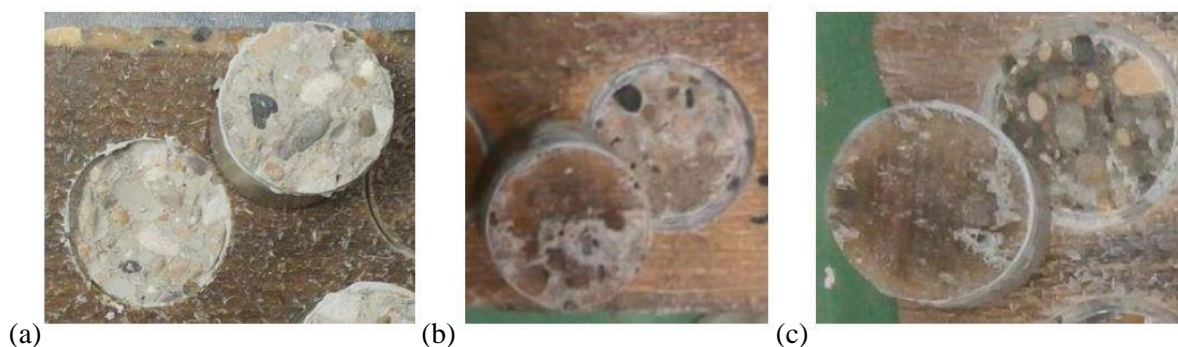


Figure III-61 : Modes de rupture de l'interface béton/composites (a) cohésive dans le béton (b) rupture mixte (c) décollement du composite.

III.2.4 Bilan de l'évolution des indicateurs de performance

Les caractérisations mécaniques systématiques réalisées à différentes échéances ont permis d'analyser l'évolution des indicateurs de performances du composite bio-sourcé lorsqu'il est exposé aux différentes conditions de vieillissement hygrothermique et naturel. Ces évolutions sont récapitulées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Récapitulatif de l'évolution des performances mécaniques des composites bio-sourcés et de l'interface composite/béton sous les différentes conditions de vieillissement hygrothermique et naturel

	Evolution des performances en traction	Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire	Evolution de la résistance de l'interface composite/béton
V1 <i>20°C, 50% HR</i>	- Pas d'évolution de la capacité de traction - Disparition de la pente initiale <i>K1</i>	- Pas d'évolution	- Pas d'évolution (la rupture reste cohésive dans le béton)
V2 <i>20°C, immersion</i>	- Diminution de la capacité et de la raideur de traction (respectivement ~15% et ~40% après 24 mois d'exposition) due à l'absorption d'eau	- Réduction considérable de la résistance (~30% après 24 mois d'exposition)	- Dégradation significative de l'interface - Décollement du composite
V3 <i>60°C, 50% HR</i>	- Augmentation de la capacité de traction suivie d'une diminution sévère après 3 mois d'exposition - Disparition de la raideur initiale <i>K1</i> et diminution limitée de la raideur <i>K2</i>	- Augmentation de la résistance due à la post-réticulation suivie d'une diminution sévère après 6 mois d'exposition	- Diminution de la résistance à la traction du béton suite à l'exposition à haute température - Rupture cohésive dans le béton
V4 <i>40°C, immersion</i>	- Diminution de la capacité et de la raideur de traction (respectivement ~20% et ~40% après 24 mois d'exposition) due à l'absorption d'eau	- Réduction considérable de la résistance (~30% après 24 mois d'exposition)	- Dégradation de l'interface - Décollement du composite
V5 <i>60°C, 75% HR</i>	- Augmentation de la capacité de traction suivie d'une diminution sévère après 3 mois d'exposition - Disparition de la raideur initiale <i>K1</i> et diminution limitée de la raideur <i>K2</i>	- Augmentation de la résistance due à la post-réticulation suivie d'une diminution sévère après 6 mois d'exposition	- Diminution de la résistance à la traction du béton suite à l'exposition à haute température - Rupture cohésive dans le béton
V6 <i>60°C, immersion</i>	- Diminution de la capacité et de la raideur de traction (respectivement ~30% et ~40% après 24 mois d'exposition) due à l'absorption d'eau	- Réduction considérable de la résistance (~30% après 24 mois d'exposition)	- Dégradation de l'interface - Décollement du composite
VN <i>Vieillissement naturel</i>	- Pas d'évolution de la capacité de traction - Disparition de la pente initiale <i>K1</i>	- Diminution limitée (~9 à 15% après 2 ans)	- Rupture cohésive dans le béton

III.3 Eléments de comparaison entre le système de renforcement bio-sourcé et un système traditionnel à fibres de carbone

Les parties précédentes ont permis d'appréhender les évolutions de propriétés physico-chimiques ainsi que les évolutions des principaux indicateurs de performance mécanique du système de renforcement dans les différentes conditions de vieillissement du plan d'expériences. Afin de confirmer l'intérêt de ce système innovant pour les applications de renforcement structural, il est maintenant proposé d'établir quelques éléments de comparaison avec un système traditionnel à base de tissu UD de carbone et couramment utilisé sur chantier en France et en Europe, à savoir le procédé SikaWrap® (pour mémoire, une description de ce procédé est disponible au paragraphe II.1.3).

Cette comparaison porte d'une part sur l'évolution de certaines propriétés physico-chimiques du composite stratifié dans les différentes conditions de vieillissement (absorption d'eau, évolution microstructurale de la matrice polymère), et d'autre part sur le niveau initial de performances mécaniques du système et sur les évolutions de ces performances au cours des vieillissements.

III.3.1 Evolution des propriétés physico-chimiques du composite stratifié à base de tissus de carbone

III.3.1.1 Etude gravimétrique

Comme précédemment pour le système bio-sourcé, des plaques composites à deux plis UD ont été fabriquées par stratification au contact à partir des tissus de fibres de carbone et de la matrice époxyde du procédé SikaWrap®. Une cure de 3 semaine a été respectée sur ces plaques de manière à avoir un état de référence identique à celui du système bio-sourcé.

Des échantillons de dimension 25x25 mm² ont ensuite été découpés dans ces plaques, puis soumis à un vieillissement par immersion dans l'eau à différentes températures (20, 30 et 40°C). Des mesures gravimétriques ont ensuite été effectuées périodiquement pour suivre la prise de masse des échantillons dans ces conditions de vieillissement.

La Figure III-62 présente les courbes de prise de masse des échantillons de composite à fibres de carbone dans les différents environnements, ainsi que les courbes modélisées à partir du modèle à deux phases de Carter et Kibler (Cf. paragraphe III.1.1.2). Les coefficients du modèle identifiés à partir des courbes expérimentales sont rapportés dans le Tableau III-6.

Comme pour le composite bio-sourcé, on observe un phénomène de diffusion d'eau aux temps courts (pente initiale), suivi par un mécanisme d'absorption complémentaire aux temps plus longs. L'augmentation de température accélère à la fois la cinétique de diffusion initiale, et la quantité d'eau

absorbée dans la seconde phase. De manière générale, les coefficients de diffusion déterminés au moyen du modèle sont nettement plus faibles que ceux du composite bio-sourcé dans les mêmes conditions, (coefficients divisés par deux à 20°C et à 60°C, et même divisé par 3 à 40°C), et la quantité d'eau absorbée au bout d'un an est également nettement réduite (Cf. Tableau III-1). Ce résultat confirme que les fibres de lin jouaient un rôle très important dans l'absorption d'eau du composite bio-sourcé, alors que les fibres de carbone contribuent très peu dans le cas présent.

Par ailleurs, les valeurs du paramètre k du modèle de Carter et Kibler (qui traduit l'influence des défauts et de la relaxation de la matrice sur le processus d'absorption) sont également beaucoup plus faibles que celles obtenues pour le composite bio-sourcé et semblent indépendantes de la température. Ce résultat tend à indiquer que le volume de pores et de microfissures est nettement plus faible dans le composite à fibres de carbone, et que l'augmentation de la température du milieu d'immersion ne conduit pas à la création de défauts supplémentaires, contrairement à ce qui était observé pour le composite bio-sourcé.

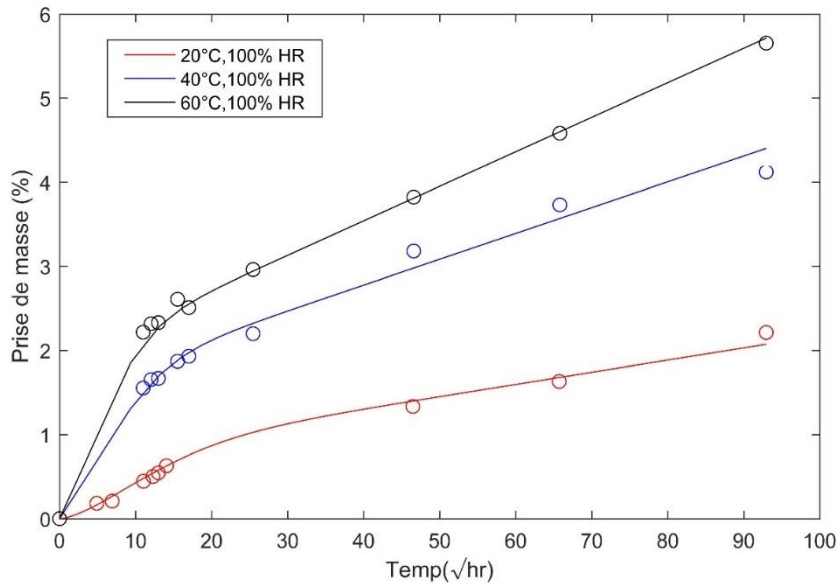


Figure III-62 : Prise de masse des composites à fibres de carbone soumis à des vieillissements par immersion dans l'eau à différentes températures.

Tableau III-6 : Paramètres du modèle de « diffusion en deux étapes » pour les différentes températures d'immersion de composites de carbone

Conditions de vieillissement	m_{∞} (%)	D ($\times 10^{-6}$ mm ² /s)	k ($\times 10^{-5}$ s ^{1/2})
20°C ; immersion	0.73	0.26	33
40°C ; immersion	1,55	0.68	35
60°C ; immersion	1,9	1.01	36

III.3.1.2 Evolutions microstructurales – Analyses par DSC

Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont également été réalisées sur le stratifié composite à fibres de carbone avant et après exposition aux différents vieillissements accélérés et naturel pendant des durées de 3 à 12 mois (l'échéance de vieillissement à 24 mois reste à venir).

Ces analyses ont permis de déterminer les valeurs de la température de transition vitreuse T_g du réseau époxyde pour l'ensemble des échantillons de composites vieillis, selon le même protocole utilisé précédemment pour le composite bio-sourcé. Ces évolutions de T_g sont rapportées sur la Figure III-63.

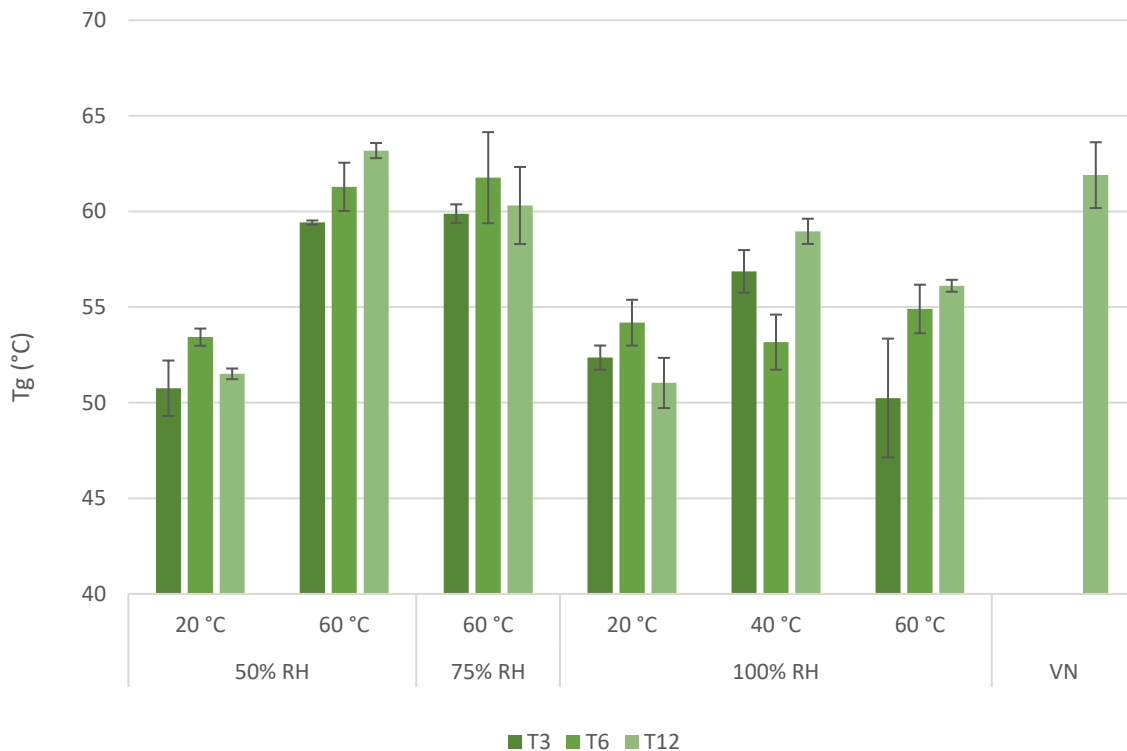


Figure III-63 : Valeurs de T_g déterminées par DSC pour le composite à fibres de carbone exposé aux différentes conditions de vieillissement accéléré pendant des périodes de 3 à 12 mois (T3 à T12), ou exposé au vieillissement naturel (VN) pendant 12 mois.

Comme précédemment pour système bio-sourcé, les résultats montrent à nouveau que l'exposition en condition nominale à {20°C, 50% HR} ne modifie que très peu la T_g du composite en raison de la cinétique très lente de réaction à cette température. L'effet de post-réticulation est donc très limité. Le constat est le même dans la condition à 20°C en immersion.

Le vieillissement à 60°C dans l'air conduit à une nette augmentation de T_g (de l'ordre de 11°C°) au cours des 6 premiers mois d'exposition, mettant en évidence une post-réticulation du réseau époxyde. Cette augmentation se poursuit encore entre 6 et 12 mois dans l'environnement {60°C, 50% HR}, tandis qu'une stabilisation de T_g voire une légère diminution est notée dans l'environnement {60°C, 75% HR}

probablement liée à l'effet de plastification du réseau par l'humidité. De manière générale, on note que la T_g maximale atteinte par le procédé SikaWrap[®] est nettement inférieure à celle du système bio-sourcé dans ces conditions (pratiquement 20°C de moins).

Les vieillissements par immersion en température (à 40°C et 60°C) conduisent à une augmentation limitée de T_g au cours des 12 mois d'exposition. Ce constat souligne à nouveau qu'il existe une compétition entre la post-réticulation et la plastification du réseau par l'eau dans ces conditions de vieillissement, ces mécanismes ayant des effets opposés sur T_g .

Enfin, il est important de noter que le vieillissement naturel conduit à une augmentation importante de T_g (de l'ordre 10°C, comparable à celle obtenue après vieillissement à 60°C dans l'air) au cours de la première année d'exposition. La T_g atteinte après 12 mois de vieillissement naturel reste cependant inférieure de près de 20°C à celle du système bio-sourcé. Cette différence provient essentiellement de la nature des monomères utilisés dans la matrice du procédé SikaWrap[®], qui ne permet pas d'atteindre la même densité de nœuds de réticulation après polymérisation complète.

III.3.2 Evolution des indicateurs de performance mécanique du composite stratifié à base de tissus de carbone

III.3.2.1 Evolution des propriétés en traction

Caractérisations sur la matrice non renforcée

Des essais de traction ont d'abord été réalisés sur la matrice du procédé SikaWrap[®] (résine SikaDur[®]330) après exposition aux différentes conditions de vieillissement accélérés pendant des durées de 3 et 6 mois.

Avant caractérisation mécanique, la prise de masse associée à l'absorption d'eau des éprouvettes ISO a été évaluée (Figure III.60). Il apparaît que la quantité d'eau absorbée par la matrice SikaDur[®]330 est nettement plus importante que celle absorbée par la matrice bio-sourcée, pour une condition de vieillissement donnée. A titre d'exemple, les échantillons SikaDur[®]330 immergés dans l'eau à 60°C présentent une prise de masse de l'ordre de 6% après 6 mois d'exposition, contre 2% environ pour la matrice bio-sourcée (Cf. Figure III-44). Cette différence de comportement peut être attribuée à nouveau à la nature des monomères utilisés (on rappelle que dans le cas de la matrice bio-sourcée, le durcisseur phénalkamine était hydrophile, ce qui conférait au réseau une bonne résistance à l'absorption), mais également à la présence de charges minérales hydrophiles dans la résine SikaDur[®]330 (silice notamment).

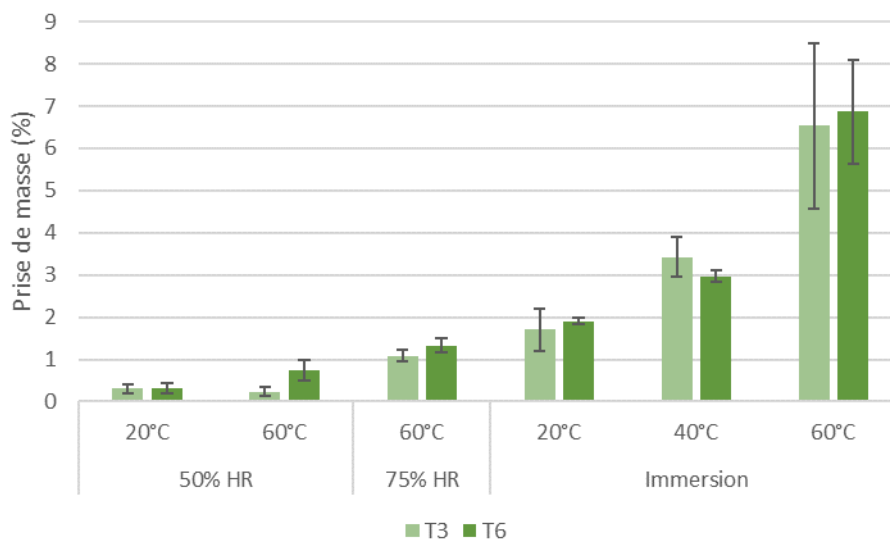


Figure III-64 : Prise de masse des éprouvettes de résine Sikadur®330 exposées aux différentes conditions de vieillissements accélérés pendant des périodes de 3 et 6 mois.

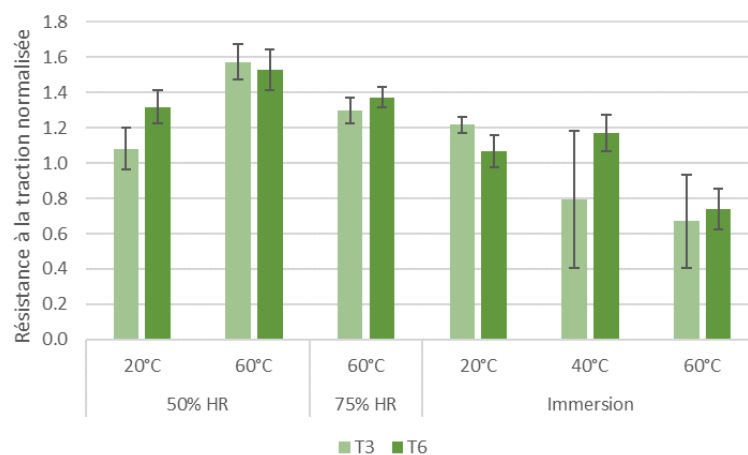
Les essais de traction effectués sur des éprouvettes de résine Sikadur®330 non vieillis ont fourni des valeurs de référence de 25 ± 4 MPa pour la résistance en traction et de $4,3 \pm 0,7$ GPa pour le module de Young.

La Figure III-65 rapporte les valeurs des résistances et des modules de Young déterminées pour les échantillons de matrice Sikadur®330 ayant été exposés pendant 3 et 6 mois aux différentes conditions hygrothermiques. Ces valeurs sont normalisées par rapport aux valeurs de référence des échantillons non vieillis. La Figure III-66 illustre par ailleurs l'allure des courbes de traction obtenues pour les éprouvettes immergées dans l'eau à différentes températures pendant une durée de 3 mois.

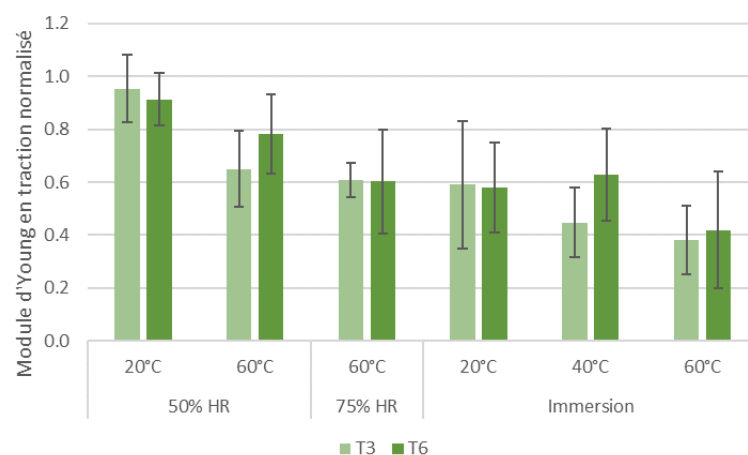
La Figure III-65 fait apparaître les tendances suivantes :

- les échantillons soumis à {20°C, 50% HR} voient leur résistance légèrement augmenter du fait de la post-réticulation lente du réseau époxyde à température ambiante, tandis le module de Young évolue peu dans cette condition,
- les échantillons exposés à 60°C dans l'air présentent une augmentation notable de résistance (30 à 50% selon l'humidité relative du milieu) liée à la post-réticulation du réseau, mais le module de Young est fortement affecté avec des pertes atteignant 40% dans la condition {60°C ; 75% HR},
- les échantillons immergés sont ceux qui présentent les plus grandes pertes de propriétés, en termes de résistance et de module de Young. La température du milieu d'immersion est par ailleurs un facteur aggravant. Ainsi, les échantillons immergés à 60°C présentent une perte de résistance de l'ordre de 30%, et une perte de rigidité de 60% après 6 mois d'exposition. Ces

pertes importantes sont associées à un changement de comportement mécanique en traction de la matrice, ce comportement passant d'un type élastique-fragile à un type élasto-plastique pendant les premiers mois d'exposition (Figure III-66). Cette évolution résulte de la quantité d'eau importante absorbée par les éprouvettes immergées, et n'est pas observée dans le cas du système bio-sourcé.



(a)



(b)

Figure III-65 : Evolution des propriétés en traction de la matrice Sikadur®330 après vieillissement dans les différents environnements hygrothermiques - (a) résistance à la traction et (b) module de Young.

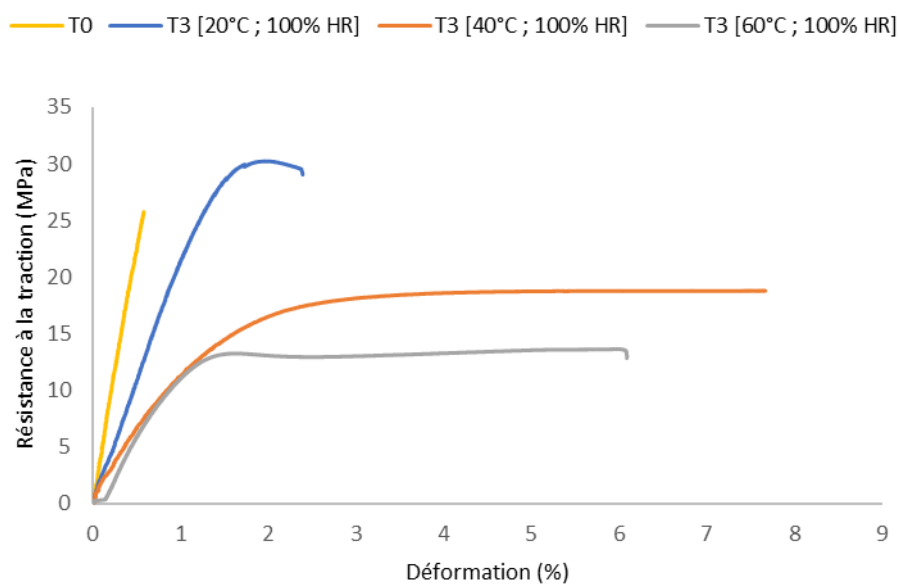


Figure III-66 : Allure typique des courbes de traction pour les éprouvettes de matrice Sikadur®330 après vieillissement dans l'eau à différentes températures pendant 3 mois.

Caractérisations sur le composite à fibres de carbone

Des essais de traction ont ensuite été réalisés sur les échantillons de composite à fibres de carbone, à l'état de référence et après vieillissement dans les différentes conditions de vieillissement accéléré et naturel pendant des périodes de 3 à 12 mois.

La Figure III-67 présente l'allure typique d'une courbe de traction (force par unité de largeur-déformation) obtenue pour l'échantillon de référence non vieilli. La courbe de référence du composite bio-sourcé est également représentée à titre de comparaison.

Contrairement au composite bio-sourcé, la raideur de traction du composite à fibres de carbone reste constante tout au long de l'essai. Le composite de référence non vieilli présente une force maximale par unité de largeur de 507 ± 50 kN/m, une rigidité de $27\,620 \pm 2\,900$ kN/m et une déformation à la rupture de $1,6 \pm 0,1\%$.

Ces propriétés sont évidemment très supérieures à celles des composites bio-époxy/lin, compte tenu des performances élevées des fibres de carbone (capacité en traction 5,5 fois plus élevée et rigidité 4 fois plus élevée). Il ressort de cette comparaison que le système bio-sourcé ne peut pas rivaliser avec le système à fibres de carbone, et doit être réservé à des applications nettement moins exigeantes en terme de sollicitation mécanique.

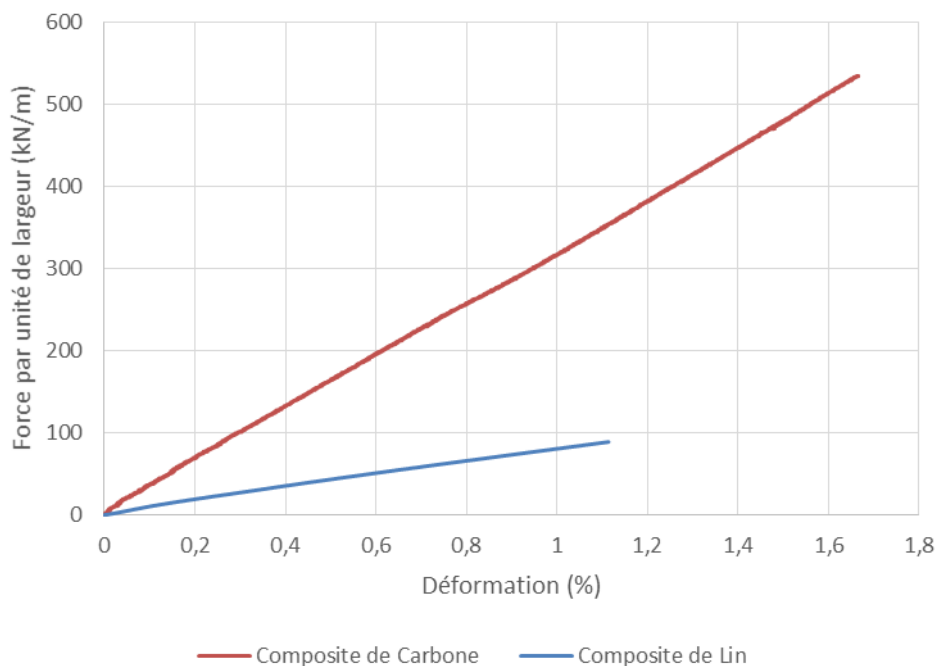


Figure III-67 : Allure typique de la courbe de traction longitudinale (force par unité de largeur-déformation) obtenue pour le stratifié à fibres de carbone, et comparaison avec la courbe du composite bio-sourcé.

La Figure III-68 présente les valeurs des propriétés en traction (Force par unité de largeur, rigidité, et déformation à la rupture) qui ont été déterminées pour les éprouvettes de composite à fibres de carbone après exposition aux différentes conditions de vieillissement pendant des périodes de 3 à 12 mois. Ces valeurs sont normalisées par rapport aux valeurs initiales de référence, compte tenu des écarts types, les résultats ne font pas apparaître de variation significative de la capacité ni de la raideur en traction dans les différents milieux hygrothermiques ou en vieillissement naturel sur ces 12 premiers mois d'exposition. Il est prévu de poursuivre le programme d'essais sur 2 ans afin de confirmer ce résultat.

Cette bonne tenue des propriétés en traction longitudinale des composites au cours des vieillissements peut être attribuée à l'insensibilité des fibres de carbone vis-à-vis de la température et de l'humidité. Il faut noter que les caractéristiques mécaniques dans le sens longitudinal sont gouvernées par les caractéristiques des fibres. Le changement de comportement observé sur la matrice époxyde (évolution vers un comportement élasto-plastique et chute de résistance et de raideur) influe peu sur ces caractéristiques longitudinales.

Il s'agit là d'une différence importante avec le composite bio-sourcé, pour lequel des évolutions notables des caractéristiques en traction avaient été observées, notamment en conditions d'immersion, en raison de l'endommagement des fibres elles-mêmes (hydrolyse de certains composés) et de la micro-fissuration à l'interface entre faisceaux de fibres et matrice.

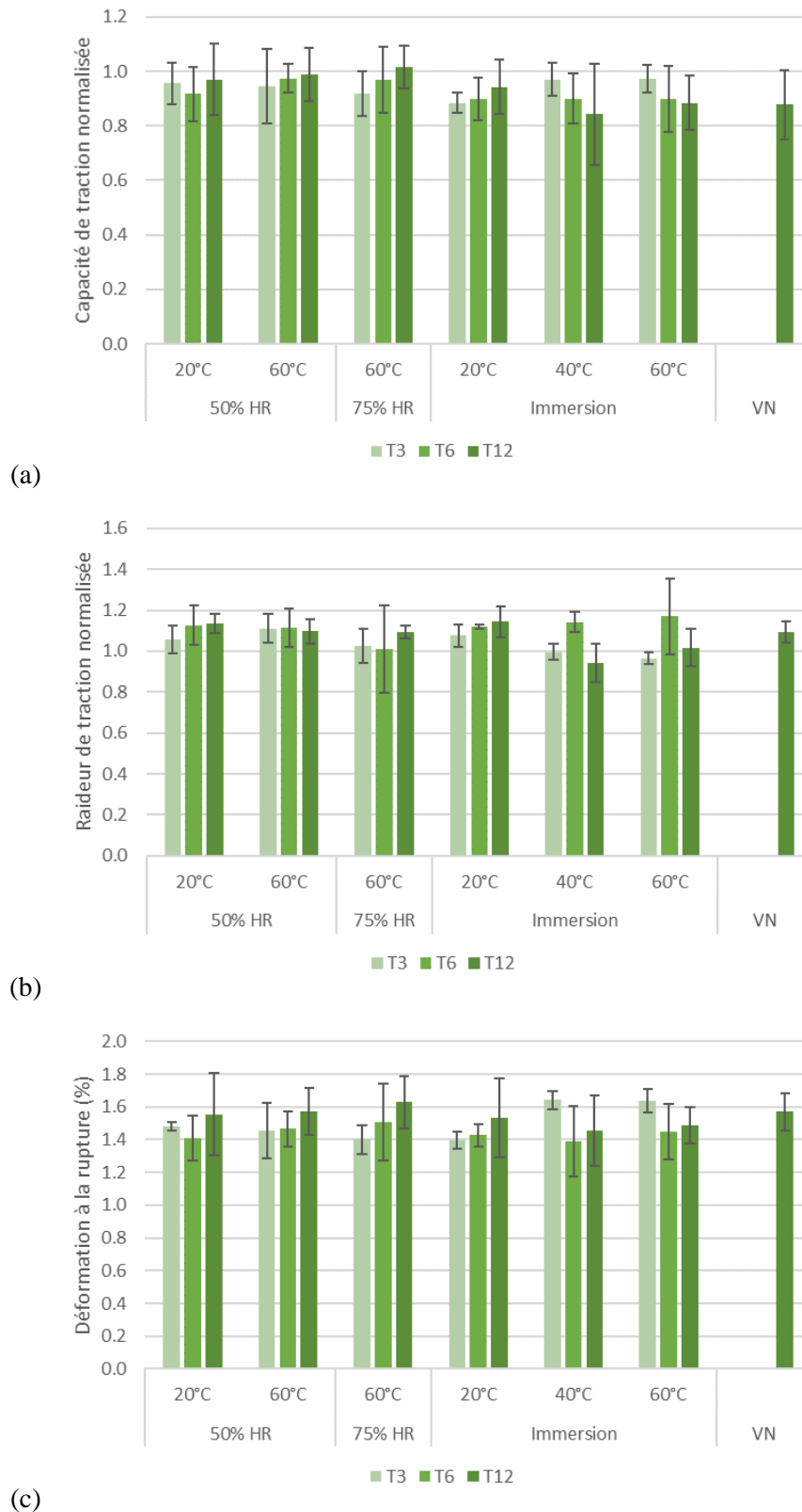


Figure III-68 : Evolution des propriétés de traction des composites époxy/carbone après vieillissement de 3 à 12 mois dans les différents environnements : (a) capacité de traction (b) raideur de traction et (c) déformation à la rupture.

III.3.3 Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire

La résistance au cisaillement interlaminaire des composites à fibres de carbone a été déterminée par deux méthodes différentes : des essais de cisaillement interlaminaire (ASTM D 3165)) et des essais de flexion 3 points avec appuis rapprochés (NF EN ISO 14130). Toutefois, il convient de noter que la résistance au cisaillement interlaminaire est calculée différemment dans les deux méthodes, et qu'une comparaison directe en les valeurs obtenues reste délicate. De plus, l'essai ASTM sollicite davantage le joint de matrice époxyde entre deux plis de composites, tandis que l'essai de flexion 3 points génère un effort de cisaillement au niveau de l'axe neutre de l'éprouvette à travers un moment de flexion.

Pour le composite à l'état initial non vieilli, l'essai ASTM fournit une valeur de référence de $11,3 \pm 1,2$ MPa, pour la résistance au cisaillement interlaminaire, et l'essai de flexion 3 points donne une valeur de $16,6 \pm 1,8$ MPa. Sur la base des valeurs obtenues en flexion 3 points, la résistance au cisaillement interlaminaire des composites de carbone est presque deux fois supérieure à celle des composites de lin.

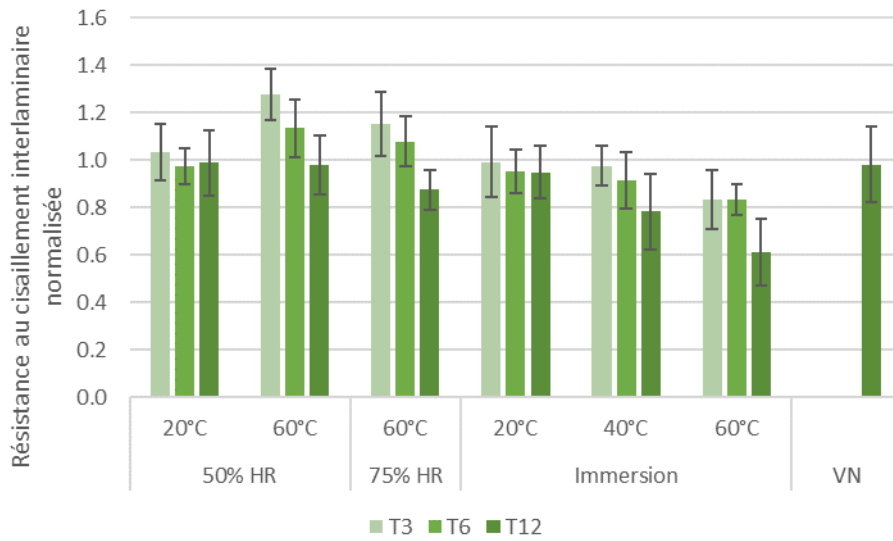
Les valeurs des résistances au cisaillement interlaminaire obtenues pour les échantillons de composites après vieillissements de 3 à 12 mois dans les différentes conditions, sont présentées sur la Figure III-69. Les valeurs sont normalisées par la valeur de référence du composite non vieilli. Sont présentées à la fois les valeurs déterminées par l'essai ASTM (Figure III-69-a) et par l'essai de flexion 3 points (Figure III-69-b).

Les deux essais mettent en évidence une chute de performance des échantillons immergés, d'autant plus forte que la température du milieu d'immersion est élevée. Cette dégradation des performances semble plus marquée sur les valeurs issues de l'essai que flexion 3 point que sur celles du test ASTM.

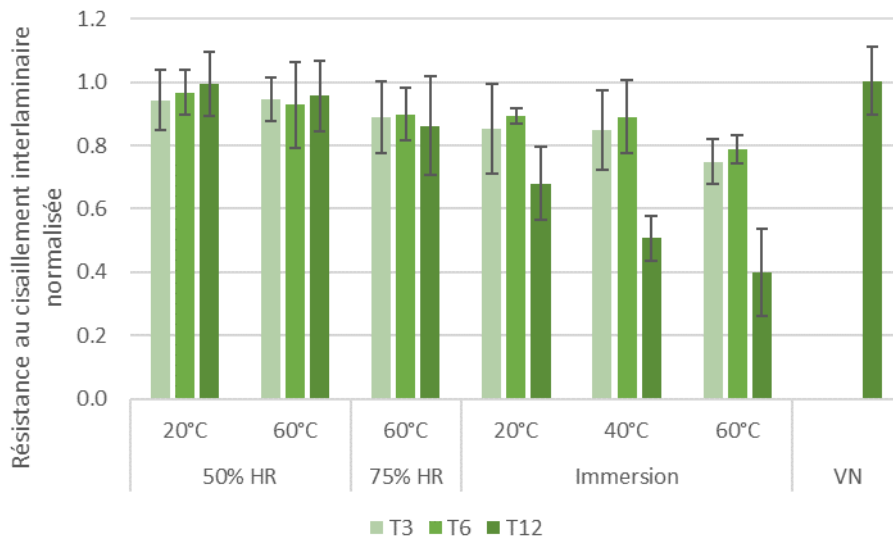
Pour les échantillons exposés dans l'air à 60°C, le test ASTM met en évidence une augmentation de performance associée au phénomène de post-réticulation, tandis que cette évolution n'est pas visible sur les résultats du test de flexion 3 points.

De manière générale, les évolutions observées montrent que cet indicateur de performance est sensible aux évolutions de propriétés de la matrice polymère, à la différence des propriétés en traction longitudinale du composite.

Il est également intéressant de souligner qu'aucune variation significative de la résistance au cisaillement interlaminaire n'est observée pour les échantillons exposés au vieillissement naturel sur la durée de 12 mois considérée.



(a)



(b)

Figure III-69 : Evolution de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite à fibres de carbone après vieillissement dans les différents environnements. Caractérisations : (a) par essai de cisaillement interlaminaire ASTM D 3165 et (b) par essai de flexion 3 points NF EN ISO 14130.

III.3.4 Evolution de la résistance mécanique de l'interface béton/composite

Des essais d'arrachement par traction directe ont également été réalisés sur des dalles de béton renforcées par un pli de composite à fibres de carbone, avant et après expositions de 3 à 12 mois dans les différentes conditions de vieillissements accélérés et naturel. L'objectif était ici de déterminer les évolutions du dernier indicateur de performance, à savoir la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite.

Les essais d'adhérence effectués sur les corps d'épreuve non vieilli ont donné une valeur de référence égale à $4,9 \pm 0,5$ MPa pour la résistance à l'arrachement, avec un mode de rupture cohésif dans le béton. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour les dalles renforcées par le système bio-sourcé.

La Figure III-70 présente les valeurs de résistance à l'arrachement des corps d'épreuves soumis aux différents vieillissements. Ces valeurs sont normalisées par rapport à la valeur de référence initiale.

Une diminution significative de la résistance à l'arrachement est observée après vieillissement, pour l'ensemble des conditions hygrothermiques considérées, à l'exception de la condition nominale à $\{20^{\circ}\text{C}-50\% \text{ HR}\}$.

Les échantillons directement immergés dans l'eau sont à nouveau les plus affectés, avec une réduction de performance de l'ordre de 60 à 70 % pour ceux immergés à 60°C . De plus, le mode de rupture évolue à nouveau au cours du vieillissement humide, d'une rupture cohésive dans le béton à une rupture par décollement total du composite. Ces évolutions sont nettement plus marquées que celles qui avaient été constatées pour le système bio-sourcé, et traduisent la forte dégradation des propriétés du joint adhésif en milieu humide, liée à la forte absorption d'eau de la matrice, entraînant sa plastification et la rupture de liaisons adhésives à l'interface composite/support béton.

On note une nouvelle fois que les corps d'épreuve exposés au vieillissement naturel pendant 12 mois ne subissent aucune diminution de la résistance de l'interface béton/composite.

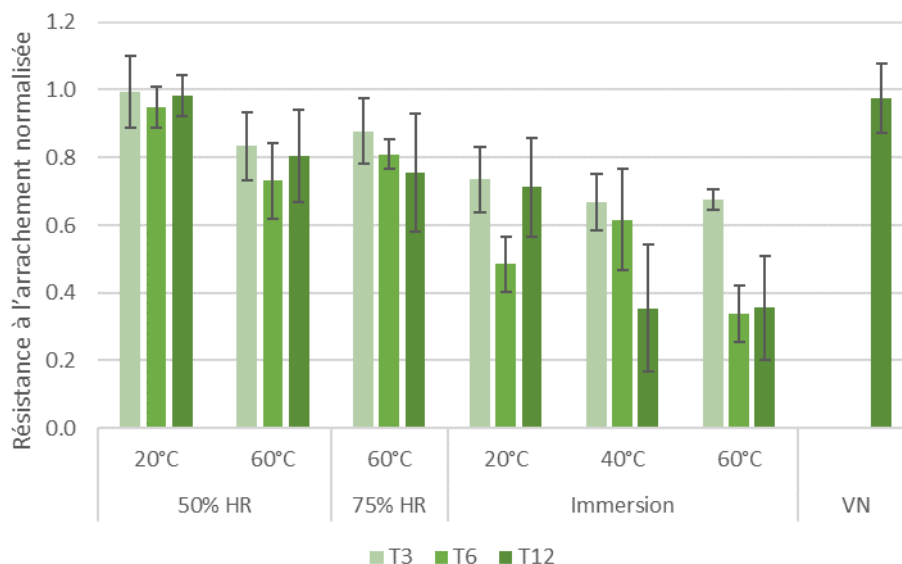


Figure III-70 : Evolution de la résistance à l'arrachement normalisée des composites de carbone après vieillissement dans les différents environnements pendant des durées de 3 à 12 mois.

III.3.5 Bilan sur les performances comparées des deux systèmes de renforcement

La comparaison entre les propriétés du système de renforcement bio-sourcé développé dans ce projet et celle du procédé SikaWrap® à base de tissus de fibres de carbone a tout d'abord mis en évidence le niveau de performance bien plus élevé du système traditionnel, particulièrement pour les propriétés mécaniques gouvernées par les caractéristiques des fibres comme la capacité et la raideur en traction (les propriétés du stratifié à fibre de lin sont alors environ 4 à 5 fois inférieures à celle du système à fibres de carbone). Ce résultat était bien sûr attendu et confirme que le système bio-sourcé n'a pas vocation à remplacer les systèmes classiques dans des applications sur structures très sollicitées en génie civil par exemple.

Néanmoins, les diverses caractérisations menées sur les deux systèmes ont mis en relief plusieurs points positifs du système bio-sourcé proposé.

En premier lieu, les caractérisations physico-chimiques ont montré le très bon comportement de la matrice bio-sourcée DGEBA/phénalkamine en conditions environnementales. Cette matrice apparaît nettement plus résistante à l'absorption d'eau que la matrice du système traditionnel, et présente également une température de transition vitreuse maximale du réseau réticulé de l'ordre de 81°C, qui est supérieure de 20°C à celle de la matrice Sikadur330®. L'exposition au vieillissement naturel permet d'ailleurs de compléter la réticulation de la matrice et de se rapprocher des performances maximales du réseau au cours de la première année.

Par ailleurs, les évolutions des indicateurs de performance du système bio-sourcé dans les différentes conditions vieillissement sont assez comparables à celles du système traditionnel, et même plus favorable en ce qui concerne la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite. On note néanmoins une perte de raideur en traction en milieu immergé à température élevée, liée aux dégradations par hydrolyse de certains constituants des fibres de lin, phénomène que l'on n'observe pas bien sûr avec les fibres de carbone.

En définitive, ce type de système bio-sourcé pourrait être envisagé dans certaines applications de bâtiment, de préférence sur des éléments de structure abrités du ruissellement.

III.4 Conclusion du Chapitre III

Ce chapitre a présenté les résultats de l'étude de durabilité menée sur des systèmes de renforcement composites bio-époxy/lin et époxy/carbone, ainsi que sur leur interface adhésive avec le béton, soumis à diverses conditions de vieillissement accéléré (6 combinaisons différentes de température et d'humidité relative) ainsi qu'à un vieillissement naturel. À ce stade du programme d'essais, les évolutions des propriétés physico-chimiques et mécaniques ont été suivies sur une période de 24 mois pour les composites bio-époxyde/lin et 12 mois pour les composites époxyde/carbone.

Pour ce qui concerne les composites à fibres de lin :

- Les matériaux exposés à {20°C ; 50% HR} n'ont pas subi d'évolution significative de leur microstructure (pas d'absorption d'eau, pas de micro-fissuration) en dehors d'une légère augmentation de T_g associé à une cinétique de post-réticulation très lente et à un phénomène de vieillissement physique de la matrice polymère à température ambiante. De la même façon, les indicateurs de performance mécanique ont peu évolué. C'est pourquoi cette condition sera considérée comme la condition nominale dans l'approche fiabiliste au chapitre suivant ;
- Les vieillissements accélérés par immersion se sont révélés très sévères, affectant profondément la microstructure des composites. Ils ont en effet entraîné une importante absorption d'eau du matériau (largement liée à l'absorption des fibres de lin), et généré une micro-fissuration du matériau et une dégradation des constituants (hydrolyse des fibres de lin, thermo-oxydation de la matrice à température élevée). Les cinétiques de dégradation semblent avoir fortement augmenté avec la température, induisant même l'apparition de macro-fissures au sein du composite soumis à une immersion à 60°C. De manière générale, ces modifications se sont accompagnées d'une chute importante des indicateurs de performances mécaniques du stratifié (pertes de résistance et de raideur en traction pouvant atteindre respectivement -20% et -40%, et perte de résistance CIL pouvant atteindre -30% après 24 mois). L'interface béton/composite a également été fortement affectée, avec des pertes de résistance allant jusqu'à -70% après 24 mois en cas d'immersion à 60°C, et une évolution du mode de rupture d'un mode cohésif dans le support béton à un mode de rupture adhésive à l'interface ;
- Les expositions dans l'air à {60°C ; 50% HR} et {60°C ; 75% HR} n'ont pas généré de fissuration au sein du stratifié, mais on induit des dégradations thermiques des fibres de lin et une oxydation de la matrice à travers l'épaisseur du composite. Une augmentation importante de T_g liée à une post-réticulation du réseau polymère à cette température a également été notée. Ces phénomènes ont induit une augmentation des indicateurs de performance en traction et CIL à court terme (les 6 premiers mois), associée à la post-réticulation, suivie par une dégradation

de ces mêmes indicateurs à plus long terme, liée à la thermo-oxydation des constituants (matrice bio-époxyde et fibres de lin). Une diminution de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite (jusqu'à - 35% environ) a également été observée sans changement du mode de rupture, ce dernier restant cohésif dans le béton. Cette dégradation pourrait donc être liée à une diminution de la résistance en traction du béton dans ces conditions particulières ;

L'exposition au vieillissement naturel a sans doute apporté les résultats les plus importants, en lien avec les conditions de service réels de ces matériaux. En effet, il apparaît que cette condition n'induit pas d'évolution microstructurale ni de dégradation marquées du composite bio-sourcé sur les 24 mois de l'étude (en dehors d'une photo-oxydation de la matrice à la surface des échantillons), et permet en revanche d'achever la réticulation du réseau époxyde dès la première année d'exposition. Il y a également eu peu d'évolution des indicateurs de performance du stratifié en traction. On a en revanche observé une diminution limitée de la résistance CIL (-15%), et de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/bio-composite (-18 %, environ), après 24 mois d'exposition. Globalement, le vieillissement naturel est apparu nettement moins sévère que les vieillissements accélérés, ne mettant pas du tout en évidence de phénomène de micro-fissuration, de gonflement interne ou d'oxydation dans l'épaisseur du matériau. En particulier, le vieillissement par immersion directe ne semble pas du tout représentatif de cette exposition naturelle.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la comparaison entre les propriétés du système de renforcement bio-sourcé et celles du procédé traditionnel à base de fibres de carbone a d'abord mis en relief l'écart de performances mécaniques entre ces deux systèmes (notamment, propriétés en traction 4 à 5 fois inférieures avec les fibres de lin). Ce résultat attendu confirme que le bio-composite n'a pas vocation à remplacer les systèmes classiques dans des applications sur structures très sollicitées.

Néanmoins, les résultats montrent que les évolutions des indicateurs de performance du bio-composite dans les différents environnements (en dehors de l'immersion directe à haute température) sont assez comparables à celles du système traditionnel, et même plus favorables en ce qui concerne la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite. Ce résultat prometteur en terme de durabilité semble fortement corrélé à la très bonne tenue environnementale de la résine époxy bio-sourcée DGEBA /phénalkamine développée dans le cadre du projet MICRO.

CHAPITRE IV. MISE EN ŒUVRE D'UNE DEMARCHE FIABILISTE.

ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES EXPERIMENTALES, DEVELOPPEMENT ET PROBABILISATION D'UN MODELE DE DEGRADATION

La campagne expérimentale présentée au chapitre précédent a permis de collecter une importante base de données relative à la durabilité du renfort composite bio-sourcé et de son interface adhésive avec le béton. Cette base de données comporte notamment les valeurs de plusieurs indicateurs de performance déterminées à différentes échéances de temps sur une période totale de 24 mois, dans différentes conditions de vieillissement accéléré et sous exposition à l'environnement extérieur (vieillissement naturel en région Lyonnaise).

L'étape suivante, décrite dans le présent chapitre, consiste à exploiter cet ensemble de données expérimentales collectées sur une période réduite de temps, afin de construire des outils d'analyse statistique et de modélisation prévisionnelle. Cette étape doit permettre :

- d'établir des lois d'évolution des différents indicateurs de performance sur le long terme,
- d'estimer les durées de vie du système de renforcement dans les différents environnements considérés et en particulier dans les conditions de service (vieillissement naturel),
- d'évaluer d'un point de vue fiabiliste, la probabilité de défaillance du système sur l'ensemble de sa durée de vie.

Cette étape s'appuie sur une démarche fiabiliste complète, qui est développée ici uniquement pour le composite bio-sourcé à fibres de lin. Néanmoins, la méthodologie proposée pourra ultérieurement être étendue à d'autres systèmes de renforcement comme les systèmes traditionnels à base de fibres de carbone.

IV.1 Description de la démarche proposée

La problématique principale de ce chapitre est in fine, d'estimer la durée de vie et la fiabilité des renforts composites dans les conditions environnementales rencontrées en génie civil. Pour atteindre cet objectif, une démarche en trois étapes peut être proposée :

- **Etape 1**

Une première étape va consister à établir des lois de distributions statistiques associées aux valeurs expérimentales des différents indicateurs de performance du système de renforcement à l'état initial non vieilli.

Une analyse statistique complémentaire de type ANOVA (analyse de la variance) sera également menée sur l'ensemble des données après vieillissement, afin d'évaluer la sensibilité de chaque indicateur de performance vis-à-vis des facteurs environnementaux étudiés (température et humidité relative), de leurs effets quadratiques et de leur couplage.

- **Etape 2**

Dans une seconde étape, il s'agira de construire un modèle général capable de décrire la dégradation des performances du système en fonction du temps, de la température et de l'humidité relative. Ce modèle analytique ou physique devra permettre :

- de décrire l'évolution de chaque indicateur de performance en fonction du temps, en condition nominale (20°C, 50%) comme en conditions sévérées (Figure IV-1),
- de relier entre elles les différentes conditions de vieillissement, à travers une loi d'accélération faisant intervenir la température et l'humidité.

Une fois le modèle établi, il sera alors nécessaire de définir des critères de fin de vie du système de renforcement, à partir de valeurs seuils des différents indicateurs de performance. En se basant sur les simulations fournies par le modèle, il sera alors possible d'évaluer les durées de vie du système dans les différentes conditions de vieillissement.

En outre, une procédure devra être développée pour permettre l'application du modèle de dégradation dans le cas du vieillissement naturel, en intégrant les variations cycliques de température et d'humidité du site de vieillissement (à partir des données météorologiques mises à disposition par Météo-France). Ceci ouvrira la voie à l'estimation de durées de vies du renfort composite en conditions de service réelles.

- **Etape 3**

Une dernière étape consistera à probabiliser le modèle général pour prendre en compte les incertitudes du système (Figure IV-1 courbes pointillées). Il sera alors possible de déterminer les probabilités de défaillance du renfort composite à tout instant de sa vie.

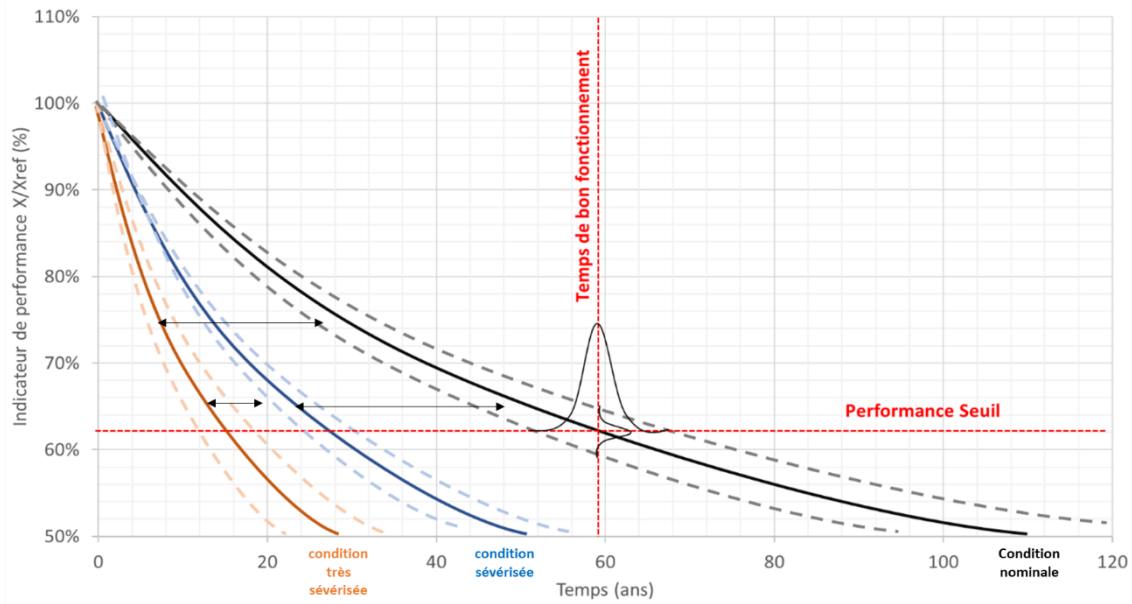


Figure IV-1 : Schématisation globale de la démarche fiabiliste.

IV.2 Traitement statistique des données expérimentales

IV.2.1 Lois de distribution des indicateurs de performance

Dans le cadre du projet MICRO, l'un des objectifs majeurs de la démarche fiabiliste est d'établir des lois de distribution statistique du « temps de bon fonctionnement » en condition effective de service, pour des renforts composites soumis à des sollicitations de traction pure ou de cisaillement interlaminaire, et pour les assemblages collés béton/renforts composites soumis à une sollicitation d'arrachement par traction directe.

Le « temps de bon fonctionnement » sous une condition de sollicitation donnée, peut être défini comme l'intervalle de temps allant de la mise en service du système considéré jusqu'à l'instant où la performance résiduelle de ce système atteint une valeur seuil dont le franchissement sera jugé inacceptable. Cette valeur seuil peut elle-même être définie en termes statistiques, comme le moment à partir duquel la probabilité de défaillance atteint une valeur jugée non acceptable.

En vue de probabiliser ce « temps de bon fonctionnement », il est donc nécessaire en premier lieu de définir la loi de distribution de l'indicateur de performance considéré, pour pouvoir ensuite probabiliser la dégradation.

Dans la présente étude de durabilité, le plan d'expérience a été calibré de manière à optimiser le nombre d'essais à réaliser. En particulier, les caractérisations mécaniques sur échantillons vieillis se sont limitées à un nombre réduit de répétitions (séries de 4 à 9 essais), alors qu'un nombre de répétitions plus élevé a été retenu pour les caractérisations initiales sur échantillons de référence non vieillis (séries de 25 essais ou plus). On supposera néanmoins que la nature de la loi de distribution reste inchangée dans le temps pour chaque indicateur de performance. Par exemple, si la charge à rupture en traction du renfort composite suit une loi normale à l'état de référence (au temps initial $t = 0$), alors elle suivra également une loi normale (mais avec des paramètres actualisés) à un temps de vieillissement donné (par exemple à $t = 3$ mois), et ce quel que soit le type de vieillissement accéléré considéré.

Une première étape a donc consisté à déterminer le type de loi le plus adapté pour décrire les distributions des différents indicateurs de performance à l'état initial (non vieilli). Plusieurs types de lois de distribution ont ainsi été considérées, de types normale, log-normale, gamma, inverse-gaussienne et Weibull (Annexe 4). Une comparaison de ces différents types de lois a été réalisée sur la base du log-vraisemblance et du critère d'information d'Akaike (Tableau IV.1). Le log-vraisemblance est utilisé pour comparer l'ajustement de deux modèles : le modèle fournissant la valeur la plus élevée correspond à la loi décrivant le mieux la distribution des valeurs expérimentales (Annexe 2). Le critère d'information d'Akaike (Akaike Information Criterion ou *AIC*) est une autre mesure de la qualité d'un modèle statistique proposée par Hirotugu Akaike en 1973 (Akaike 1973). Ce critère s'écrit comme suit :

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad (\text{Eq IV-33})$$

Avec :

- k : nombre de paramètres à estimer dans le modèle (ici $k = 2$)
- L : maximum de la fonction de vraisemblance du modèle

La valeur la plus basse du critère *AIC* permet d'identifier la loi de distribution la plus adaptée.

Tableau IV-1 : Comparaison des différentes lois de distribution des indicateurs de performance à l'état initial non vieilli pour le composite bio-sourcé

Indicateurs de performance	Types de loi de distribution	Log-vraisemblance	Critère d'information d'Akaike (AIC)
Charge maximale de traction (par unité de largeur)	Normale	38,5	-73
	Log-normale	38,42	-72,83
	Gamma	38,47	-72,93
	Inverse-gaussienne	38,42	-72,85
	Weibull	37,62	-71,24
Raideur de traction (par unité de largeur)	Normale	32,19	-60,37
	Log-normale	33,14	-62,29
	Gamma	32,86	-61,71
	Inverse-gaussienne	33,14	-62,28
	Weibull	27,57	-51,13
Résistance au Cisaillement interlaminaire	Normale	25,37	-46,73
	Log-normale	25,26	-46,51
	Gamma	25,32	-46,63
	Inverse-gaussienne	25,26	-46,53
	Weibull	24,85	-45,7
Résistance à l'arrachement	Normale	33,89	-63,78
	Log-normale	33,96	-63,92
	Gamma	33,97	-63,93
	Inverse-gaussienne	33,96	-63,92
	Weibull	31,74	-59,48

Au vu des résultats du Tableau IV-1, la loi normale a été retenue pour décrire les distributions des valeurs de capacité en traction et de résistance au cisaillement interlaminaire, tandis que la loi log-normale est sélectionnée pour décrire les distributions des valeurs de raideur de traction et de résistance à l'arrachement. Les paramètres caractéristiques (moyenne μ et écart type σ) des lois de distribution retenues sont rapportées dans le Tableau IV-2 et les fonctions de répartition correspondantes sont représentées sur la Figure IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres (moyenne μ et écart type σ) des lois de distribution retenues pour les différents indicateurs de performance à l'état initial non vieilli du composite bio-sourcé

Indicateurs de performance	Lois de distribution	Paramètres de la loi de distribution	
Capacité en traction par unité de largeur (kN/m)	Normale	$\mu = 87,25$	$\sigma = 6,67$
Raideur de traction par unité de largeur (kN/m)	Log-normale	$\mu = 8,88$	$\sigma = 0,078$
Résistance au cisaillement interlaminaire (MPa)	Normale	$\mu = 8,84$	$\sigma = 0,75$
Résistance à l'arrachement (MPa)	Log-normale	$\mu = 1,36$	$\sigma = 0,08$

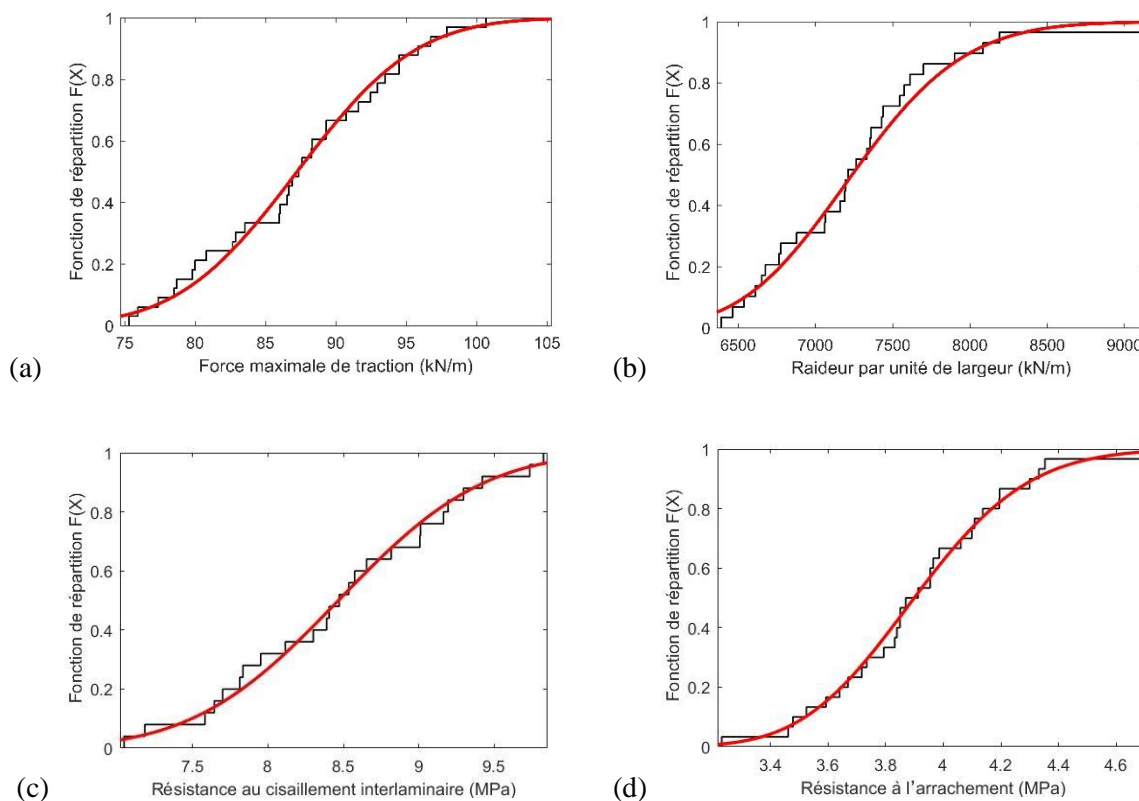


Figure IV-2 : Fonction de répartition des indicateurs de performance : (a) capacité en traction, (b) raideur de traction, (c) résistance au cisaillement interlaminaire et (d) résistance à l'arrachement.

IV.2.2 Analyse ANOVA

Une analyse de la variance ANOVA (Annexe 5) a été conduite afin d'évaluer la sensibilité des indicateurs de performance vis à vis des facteurs environnementaux considérés (température T , humidité relative H). Elle vise à évaluer non seulement l'influence directe de ces facteurs (T et H), mais aussi les éventuels effets quadratiques (T^2 , H^2) et l'effet de couplage ($T \times H$).

Le Tableau IV-3 présente les résultats de l'analyse ANOVA réalisée à partir des données expérimentales issues des différentes caractérisations mécaniques sur le composite bio-sourcé à l'état initial et après vieillissements accélérés.

Tableau IV-3 : Influence des facteurs sur la variation des indicateurs de performance

Indicateurs de performance	Facteurs d'influence				
<i>Capacité en traction</i>	T	H	T^2	H^2	$T \times H$
<i>Raideur de traction</i>	T	H	T^2	H^2	$T \times H$
<i>Résistance au cisaillement interlaminaire</i>	T	H	T^2	H^2	$T \times H$
<i>Résistance à l'arrachement de l'interface adhésive</i>	T	H	T^2	H^2	$T \times H$

■ Pas Influent
 ■ Peu Influent
 ■ Influent

Il est clair que les effets de la température et de l'humidité relative sur la durabilité du composite bio-sourcé ne sont pas simples, et que chaque indicateur de performance présente une sensibilité propre aux effets directs, quadratiques et au couplage de ces facteurs environnementaux.

Cette sensibilité propre est sans doute liée à l'impact relatif des différents mécanismes d'évolution microstructurale (post-réticulation et plastification de la matrice polymère) ou de dégradation (thermo-oxydation de la matrice, fissuration et ruptures de liaisons aux interface) mis en évidence dans le Chapitre III, sur la performance mécanique concernée du composite. En effet, ces mécanismes d'évolution sont eux même activés et gouvernés de manière complexe par T et H .

De manière générale, le Tableau IV-3 montre que la raideur de traction est le seul indicateur qui soit sensible à tous les effets directs, quadratiques et au couplage.

Pour les autres indicateurs, si l'on n'observe pas systématiquement d'influence directe des facteurs environnementaux, il existe néanmoins toujours un effet quadratique ou un effet de couplage.

Ainsi, la capacité en traction apparaît peu sensible aux effets directs de T et H , mais présente une grande sensibilité aux effets quadratiques et au couplage. Cette particularité est illustrée par le fait qu'une augmentation de l'humidité relative de 50% à 75% HR n'affecte pas la capacité en traction les échantillons soumis à une température de 60°C. Néanmoins, à cette même température de 60°C, l'immersion des échantillons dans l'eau induit une diminution significative de cette capacité. Ceci traduirait l'effet quadratique de l'humidité sur la capacité en traction.

Les indicateurs associés aux caractéristiques des interfaces (fibres/matrice ou béton/composite semblent quant à eux plus particulièrement affectés par les effets directs et quadratiques de l'humidité relative, ce facteur jouant un rôle prépondérant sur les phénomènes de dégradation interfaciale. En revanche, ces mêmes indicateurs ne sont pas ou peu influencés par les effets de couplages entre T et H .

En définitive, l'analyse ANOVA montre que l'ensemble des effets primaires, quadratiques et de couplage exercés par les différents facteurs environnementaux devra être pris en compte dans la construction d'un modèle de dégradation. De plus, les contributions relatives de ces effets sont propres à chaque indicateur de performance, ce qui pourra compliquer l'élaboration d'un modèle de dégradation unique capable de décrire l'évolution de tous les indicateurs.

IV.3 Développement de modèles de dégradation

Dans le cadre du projet MICRO, deux modèles de dégradation ont été développés, le premier adoptant une approche analytique et le second une approche plus physique. La première partie de ce paragraphe est consacrée à l'identification d'une loi de dégradation unique apte à décrire les évolutions de tous les indicateurs de performance. Les parties suivantes décrivent les étapes de construction des deux modèles proposés.

IV.3.1 Choix d'une loi d'évolution des indicateurs de performance

Le paragraphe IV.2.1 a permis de définir pour chaque indicateur de performance les paramètres de la loi de distribution à l'état de référence non vieilli (à l'instant initial, soit $t = 0$). L'étape suivante consiste à déterminer la loi d'évolution en fonction du temps $L(t)$ que suivent les indicateurs de performance du composite bio-sourcé au cours du vieillissement accéléré.

Quatre différents types de lois ont été considérés : linéaire (Eq IV-34), puissance (Eq IV-35), logarithmique (Eq IV-36) et exponentiel (Eq IV-37).

$$L_1(t) = P_t/P_{t0} = A \times t + B \quad (\text{Eq IV-34})$$

$$L_2(t) = P_t/P_{t0} = A \times t^B + C \quad (\text{Eq IV-35})$$

$$L_3(t) = P_t/P_{t0} = A \times \ln(t) + B \quad (\text{Eq IV-36})$$

$$L_4(t) = P_t/P_{t0} = 1 + A \times (1 - e^{-Bt}) \quad (\text{Eq IV-37})$$

- Avec :
- P_t : performance à l'instant t
 - P_{t0} : performance à $t = 0$ (avant vieillissement)
 - t : temps
 - A, B, C et D : coefficients constants

Parmi ces différentes lois, il ressort que la loi $L_3(t)$ est la plus appropriée pour décrire l'évolution de l'ensemble des indicateurs de performance. Ce choix s'est basé sur la comparaison des coefficients de déterminations R^2 des différentes lois considérées (Figure IV-3). De plus, la loi logarithmique a déjà été utilisée par plusieurs chercheurs pour décrire l'évolution des performances structurelles des renforts composites (Karbhari & Abanilla 2007; Silva *et al.* 2014).

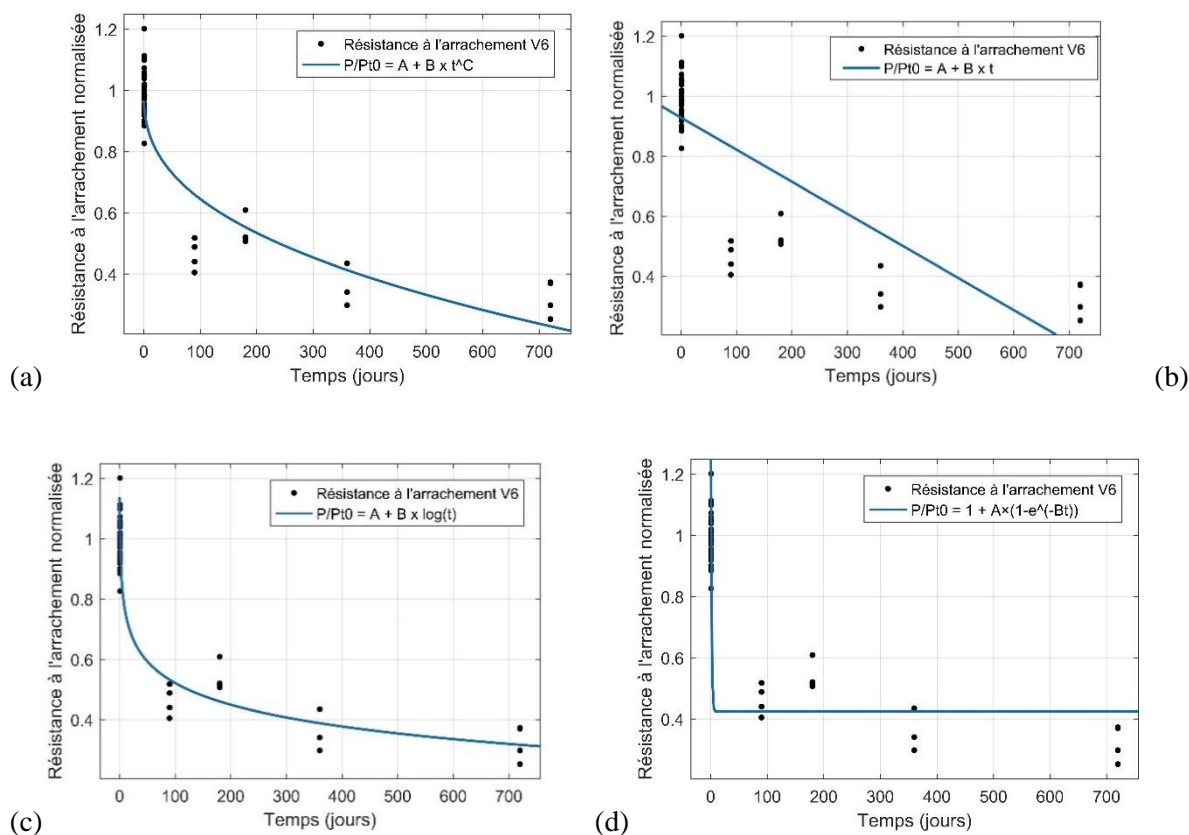


Figure IV-3 : Exemples d'ajustement des différentes lois de dégradation (a) L1, (b) L2, (c) L3 et (d) L4 pour décrire l'évolution de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite bio-sourcé lors du vieillissement en condition V6 (60°C, immersion).

IV.3.2 Modèle analytique de dégradation

Dans cette étude, deux modèles ont été construits pour estimer les performances à long terme des composites de lin en fonction des conditions hygrothermiques. La différence principale entre les deux modèles réside dans la façon dont la température et l'humidité sont introduites dans le modèle. Dans le premier modèle analytique, elles sont introduites par une relation quadratique qui conserve l'expression de leurs effets primaires, quadratiques et de couplage. De manière différente, dans le deuxième modèle, les effets de la température et de l'humidité sont traduits à travers des lois d'accélération physiques.

Un modèle de dégradation résulte de la fusion d'une loi d'évolution des indicateurs de performance et d'une loi d'accélération. Le rôle de la loi d'accélération est de lier les différentes conditions de vieillissement en introduisant les facteurs qui influencent le vieillissement des matériaux dans le modèle de dégradation. Une façon d'y parvenir est d'utiliser une approche analytique où les facteurs environnementaux (X_i) sont intégrés dans par une relation quadratique $R(X_i)$ sous la forme quadratique :

$$R(X_i) = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i X_i + \sum_{i=1}^N a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N a_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq IV-38})$$

Avec :

- $\sum_{i=1}^N a_i X_i$: effets principaux
- $\sum_{i=1}^N a_{ii} X_i^2$: effets quadratiques
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N a_{ij} X_i X_j$: effets de couplage

Dans notre cas, les facteurs d'influence sont la température T et l'humidité relative H , donc la relation s'écrit :

$$R(\tilde{T}, \tilde{H}) = a + a_T \tilde{T} + a_H \tilde{H} + a_{T-H} \tilde{T} \tilde{H} + a_{TT} \tilde{T}^2 + a_{HH} \tilde{H}^2 \quad (\text{Eq IV-39})$$

$$\tilde{T} = \frac{T - T_{\text{nominale}}}{T_{\text{nominale}}} \quad \text{et} \quad \tilde{H} = \frac{H - H_{\text{nominale}}}{H_{\text{nominale}}}$$

Avec :

- $T_{\text{nominale}} = 293,15 \text{ K}$
- $H_{\text{nominale}} = 50\% \text{ HR}$
- T : température en K
- H : humidité relative en %
- a : constante directement liée à la condition $\{20^\circ\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$
- a_T et a_H : constantes associés aux effets directs de la température et de l'humidité relative
- a_{T-H} : constante associée aux effet de couplage entre la température et l'humidité relative
- a_{TT} et a_{HH} : constantes associées aux effets quadratiques de la température et de l'humidité relative

Dans l'équation (Eq IV-39), une transformation a été effectuée sur la température et l'humidité relative afin d'imposer les conditions $\{20^\circ\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$ comme conditions nominales de référence. Par conséquent, la relation devient :

$$R(\tilde{T}(293,15), \tilde{H}(50)) = a + a_T 0 + a_H 0 + a_{T-H} 0 + a_{TT} 0 + a_{HH} 0 = a \quad (\text{Eq IV-40})$$

Bien que la loi d'évolution des indicateurs de performance $R(\tilde{T}, \tilde{H})$ et la relation entre les facteurs soient définies, la problématique consiste à trouver la méthode la plus appropriée pour les lier afin de construire le modèle de dégradation. Cependant, après plusieurs itérations avec – à chaque fois – une légère amélioration, nous avons pu construire le modèle analytique de dégradation (D_{ana}) qui estime l'évolution des indicateurs de performance en fonction du temps, de la température et de l'humidité relative. Ce modèle s'écrit comme suit :

$$D_{ana}(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = \frac{P_t}{P_{t0}} = R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) + R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A \times \ln(t) \quad (\text{Eq IV-41})$$

Avec :

$$R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) = a_1 + a_{T1}\tilde{T} + a_{H1}\tilde{H} + a_{T-H1}\tilde{T}\tilde{H} + a_{TT1}\tilde{T}^2 + a_{HH1}\tilde{H}^2 \quad (\text{Eq IV-42})$$

$$R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) = 1 + a_{T2}\tilde{T} + a_{H2}\tilde{H} + a_{T-H2}\tilde{T}\tilde{H} + a_{TT2}\tilde{T}^2 + a_{HH2}\tilde{H}^2 \quad (\text{Eq IV-43})$$

$$R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) \neq R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$$

A , le taux de dégradation du composite dans les conditions nominales {20°C, 50% HR} qui prend toujours une valeur négative.

Dans le modèle de dégradation proposé (Eq IV-41), la performance calculée P_t est normalisée par sa valeur initiale P_{t0} . Ceci facilite l'analyse des résultats et la mise en évidence d'éventuelles améliorations de propriétés associées au phénomène de post-réticulation de la matrice époxyde se produisant notamment lors du vieillissement à haute température et à humidité relative modérée (Cf. Chap. III). Ceci se traduit alors par l'obtention d'une valeur de performance normalisée supérieure à 1.

Le premier terme du modèle $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ correspond à la performance du composite à l'état initial non vieilli (c'est-à-dire à l'instant $t = 0$). Il est important de noter que le choix d'une loi d'évolution logarithmique des indicateurs de performance (Cf. paragraphe IV.3.1) force la réponse du modèle à diminuer strictement la performance avec le temps (le logarithme étant multiplié par une constante négative). Cependant, les essais décrits au Chapitre III ont montré qu'il peut se produire une augmentation des performances dans les tout premiers instants du vieillissement due à la post-réticulation de la matrice polymère, en particulier dans les environnements à haute température. Comme le terme logarithmique n'est pas capable de décrire cette amélioration initiale, le terme $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ du modèle permet justement de rendre compte des cas où les « performances initiales » sont supérieures à 1. Pour les indicateurs de performance qui ne sont pas influencés par l'effet de post-cuisson, tels que la raideur de traction et la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite, ce terme $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ est alors égal à 1.

$R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ est le terme qui relie le taux de dégradation associé aux différentes conditions de vieillissement accéléré au taux de dégradation en condition nominale {20°C, 50% HR} (Eq IV-44). Par conséquent,

dans les conditions sévères, comme à {60°C, immersion} par exemple, le terme $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ devient supérieur à 1.

$$R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) = \frac{\text{taux de dégradation } (\tilde{T}, \tilde{H})}{\text{taux de dégradation (en condition nominale)}} \quad (\text{Eq IV-44})$$

Les coefficients ($a_1, a_{T1}, a_{H1}, a_{T-H1}, a_{TT1}, a_{HH1}, A, a_{T2}, a_{H2}, a_{T-H2}, a_{TT2}, a_{HH2}$) sont calculés à partir des données expérimentales en utilisant des régressions non linéaires (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Valeurs des coefficients du modèle déterminées par régression non linéaire à partir des évolutions de performances expérimentales du composite bio-sourcé

	Indicateur de performance considéré			
	Capacité en traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement
Coefficients du modèle				
a_1	1,255	1	1,1238	1
a_{T1}	2,625	0	8,0877	0
a_{H1}	0,2217	0	2,502	0
a_{T-H1}	-6,3372	0	-3,9915	0
a_{TT1}	24,974	0	-31,4266	0
a_{HH1}	0,0904	0	-2,1776	0
A	-0,0352	-0,0085	-0,0165	-0,0004
a_{T2}	3,5954	-29,1	87,6979	-4472,7
a_{H2}	0,0051	-3,117	25,97	-3288,1
a_{T-H2}	-26,0112	24,123	-40,5747	-517,2
a_{TT2}	190,4839	154,74	-371,6323	9647,3
a_{HH2}	2,1297	8,845	-20,3741	4622,5
Coefficient de détermination R²	0,7	0,7	0,66	0,8
RMSE* (modèle vs observations)	0,096	0,079	0,105	0,0863

*RMSE (Root Mean Squared Error) est la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne entre le modèle et les données expérimentales.

En ce qui concerne les indicateurs de performance qui ont connu une augmentation due à la post-réticulation (capacité en traction ; résistance au cisaillement interlaminaire), les performances initiales ($t = 0$) n'ont pas été utilisées pour le développement du modèle de dégradation. La raison en est que la performance a augmenté puis diminué, ce comportement ne peut pas être modélisé en utilisant un modèle logarithmique qui est un modèle strictement décroissant.

Une autre étude devrait être réalisée avec des essais approfondis à différents instants avant 3 mois (par exemple des essais au temps $t = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$ mois de vieillissement) pour la caractérisation et la modélisation des phénomènes de post-cuisson au jeune âge (temps inférieur à 3 mois).

Après détermination de l'ensemble des coefficients du modèle analytique, ce dernier a permis de simuler les évolutions des quatre indicateurs de performance dans les différentes conditions de vieillissement accéléré (Figure IV-4 à Figure IV-7).

La Figure IV-4 et la Figure IV-6 présentent respectivement les évolutions simulées de la capacité en traction et de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite bio-sourcé, dans les différentes conditions de vieillissement accéléré. Ces graphes montrent que les performances aux temps courts fournies par le modèle sont supérieures à 1 en raison de l'effet de post-réticulation de la matrice polymère. On rappelle que dans ce cas particulier, l'ajustement du modèle est réalisé uniquement sur les points expérimentaux acquis à partir de 3 mois, et ne tient pas compte des performances expérimentales du système de référence non vieilli pour lequel n'y a pas eu de post-réticulation. On peut considérer que les valeurs fournies par le modèle ne sont pertinentes qu'à partir de 3 mois de vieillissement dans ce cas de figure, et surestiment les performances aux temps plus courts. Pour cette raison, la partie des courbes comprise entre ($t = 0$ et $t = 3$ mois) est représentée en pointillé sur les Figure IV-4 et Figure IV-6. Au-delà de 3 mois, les valeurs estimées par le modèle convergent vers les performances réelles avec une racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (Root Mean Squared Error (RMSE)) d'environ 0,1 pour les échéances de vieillissement comprises entre 3 et 24 mois.

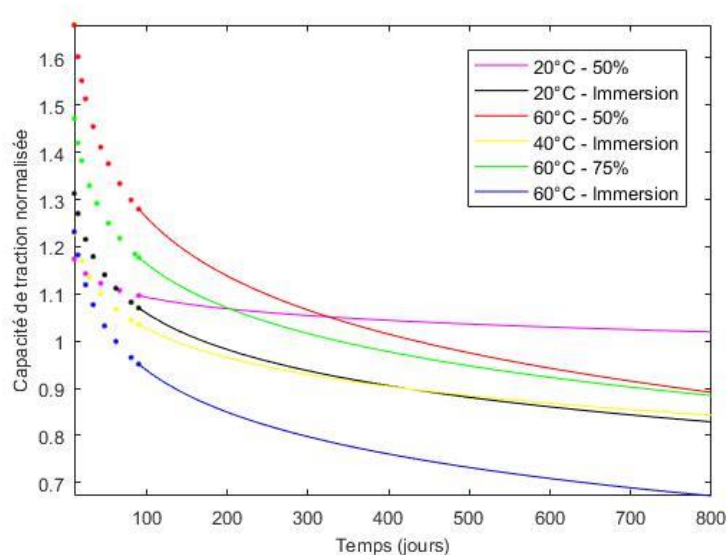


Figure IV-4 : Evolutions simulées de la capacité en traction du composite bio-sourcé en fonction du temps, pour les différentes conditions de vieillissement accéléré.

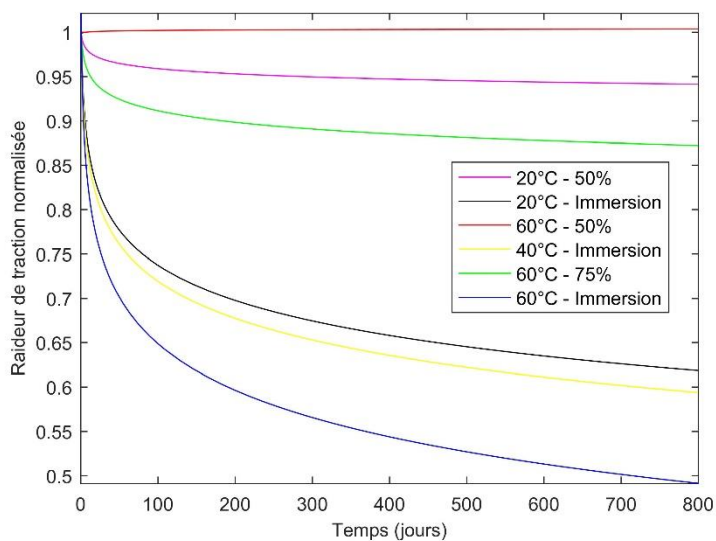


Figure IV-5 : Evolutions simulées de la raideur en traction du composite bio-sourcé en fonction du temps, pour les différentes conditions de vieillissement accéléré.

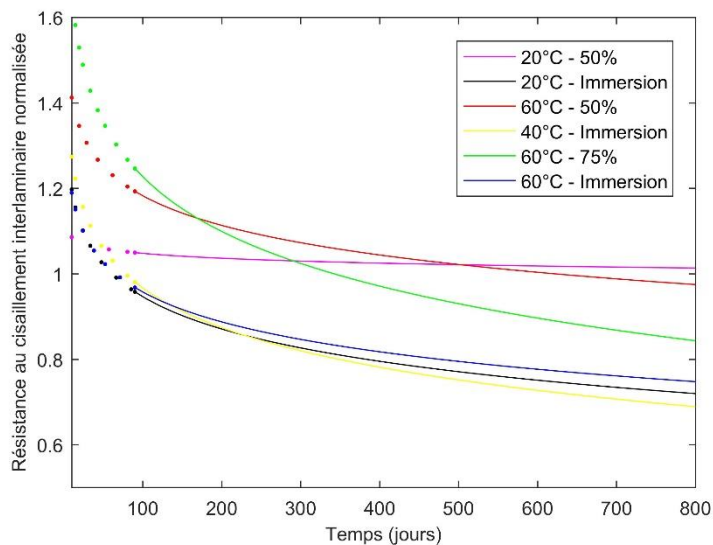


Figure IV-6 : Evolutions simulées de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite bio-sourcé en fonction du temps, pour les différentes conditions de vieillissement accéléré.

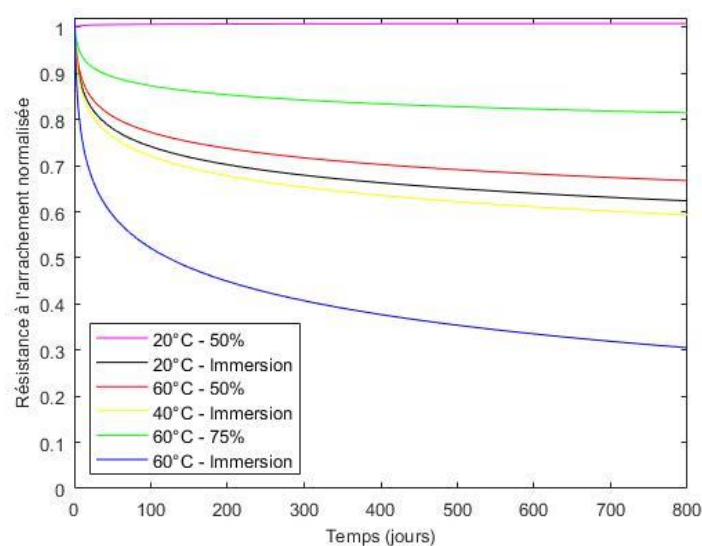


Figure IV-7 : Evolutions simulées de la résistance à l'arrachement normalisée de l'interface béton/composite bio-sourcé en fonction du temps, pour les différentes conditions de vieillissement accéléré.

La Figure IV-5 et la Figure IV-7 montrent respectivement les évolutions de la raideur de traction et de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite bio-sourcé pour les différentes conditions de vieillissement accéléré. Ces deux indicateurs de performance ne sont pas influencés par le phénomène de post-réticulation de la matrice polymère (les valeurs expérimentales à 3 mois sont toutes inférieures aux valeurs du système de référence à l'état initial non vieilli), et dans ce cas l'ajustement du modèle a pu tenir compte de ces valeurs de références expérimentales à $t = 0$. Toutes les courbes de performance normalisée modélisées débutent ici à la valeur 1, car le terme $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ est alors une constante égale à 1 et est indépendant de la température et de l'humidité. Pour ces indicateurs de performance peu sensibles à la post-cuisson de la matrice, on note de manière générale un meilleur coefficient de régression et une valeur de RMSE inférieure à celle obtenue précédemment, car les performances sont toujours strictement décroissantes en fonction du temps.

Les surfaces de réponse des termes $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ et $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ du modèle en fonction de la température et de l'humidité relative peuvent être tracées pour révéler d'autres informations sur le processus de vieillissement du composite de lin. Comme indiqué précédemment, $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ est un terme lié aux performances à l'état initial et aux premiers instants du vieillissement, et qui va donc être sensible aux éventuels effets de post-cuisson. Le terme $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ quant à lui, compare le taux de dégradation des différentes combinaisons de vieillissement.

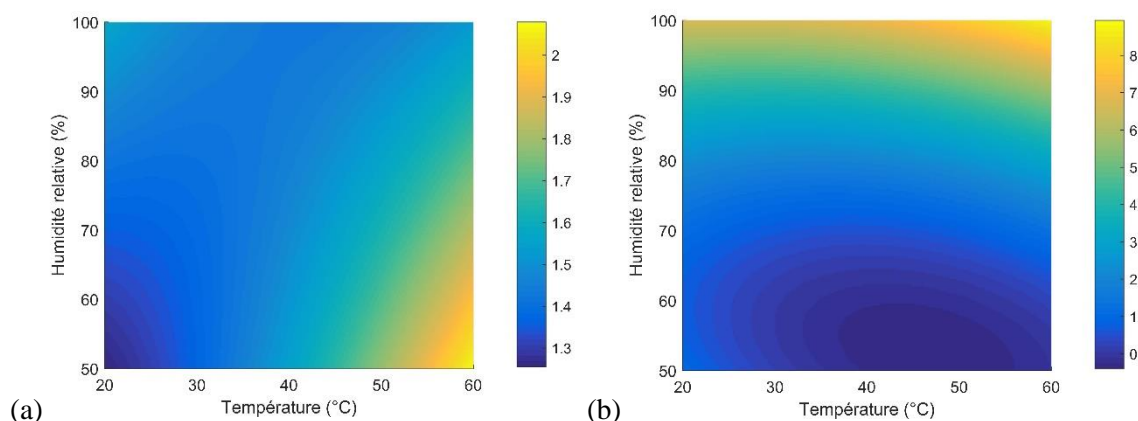


Figure IV-8 : Surfaces de réponse en fonction de la température et l'humidité relative (a) du terme $R_1(\tilde{T}, \tilde{H})$ dans le cas de la capacité en traction et (b) du terme $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ dans le cas de la raideur de traction du composite bio-sourcé.

La Figure IV-8-a illustre par exemple la surface de réponse du terme R_1 dans le cas de la capacité en traction du composite bio-sourcé. Elle montre que la combinaison $\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{ HR}\}$ conduit à la valeur la plus élevée de R_1 , indiquant que la capacité en traction est particulièrement sensible à l'effet de post-cuisson dans ces conditions de température élevée et d'humidité relative modérée. La Figure IV-8-b présente la surface de réponse du terme R_2 pour la raideur de traction du composite. Le graphe montre que le taux de dégradation est globalement élevé à niveau d'humidité élevé (au voisinage de 100% HR), et que ce taux est maximal à haute température et humidité élevée $\{60^\circ\text{C}, 100\% \text{ HR}\}$.

IV.3.3 Modèle physique de dégradation

En complément du modèle analytique, un modèle de dégradation physique a également été développé. Dans ce modèle, des lois d'accélération ayant un sens physique ont été utilisées pour introduire les facteurs environnementaux dans la loi de dégradation, en remplacement de la relation quadratique analytique utilisé au paragraphe précédent. Cependant, l'utilisation de données expérimentales brutes pour l'établissement de ce modèle le rend imprécis. Pour surmonter ce problème, les données expérimentales doivent d'abord être analysées et traitées avant de pouvoir envisager la phase d'identification.

IV.3.3.1 Traitement des données par méthode d'interpolation par spline cubique

Les données expérimentales de notre étude ont été obtenues par des essais destructifs, ce qui signifie que l'évolution des performances est tracée à partir d'échantillons indépendants testés chacun une fois à l'échéance prédéfinie. Ainsi, contrairement aux expériences non destructives où l'évolution des performances est analysée en fonction du temps sur un même échantillon, nos données se présentent sous la forme de points indépendants à des instants précis.

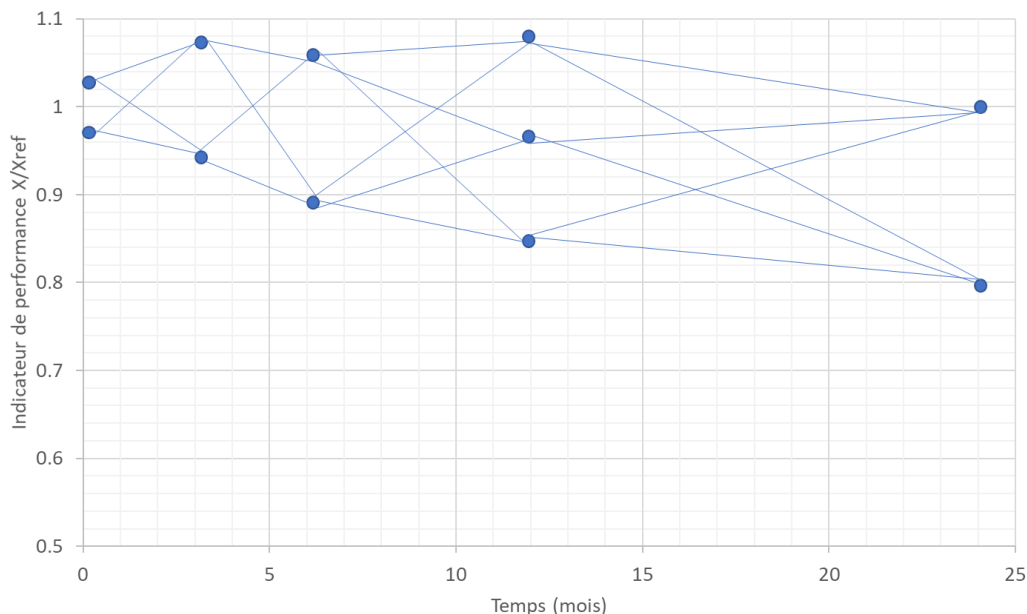


Figure IV-9 : Exemple de la création de trajectoires à partir d'un ensemble de 11 valeurs expérimentales issues d'essais destructifs réalisés à échéances données.

La première étape du traitement des données a donc consisté à relier nos données expérimentales pour créer une trajectoire de performance en fonction du temps. Pour chaque indicateur de performance et chaque condition de vieillissement, un grand nombre de trajectoires peut être créé en considérant toutes les permutations et combinaisons possibles. La Figure IV-9 montre un exemple de toutes les trajectoires possibles qui peuvent être créées à partir de 11 points, soit 48 courbes individuelles. L'étape suivante consiste à éliminer toutes les trajectoires qui ont 2 points avec une dérivée nulle (Figure IV-10).

A l'issue de ce processus d'élimination, les trajectoires restantes sont de deux types : soit elles sont strictement décroissantes, soit elles augmentent pour atteindre un maximum, puis deviennent strictement décroissantes.

Les courbes présentant une première phase croissante traduisent une augmentation initiale des performances du composite bio-sourcé qui peut être attribuée, comme cela a déjà été précisé, au phénomène de post-réticulation de la matrice lors du vieillissement. Ces courbes ne peuvent être directement exploitées dans un modèle de dégradation physique, car ce dernier n'est pas capable de décrire la phase d'amélioration des propriétés. On se propose donc de ne conserver que la phase strictement décroissante de ces trajectoires, et de ramener artificiellement le niveau de performance de départ à une valeur de 1 en réalisant les transformations décrite dans la suite du paragraphe. Le modèle de dégradation pourra ensuite être facilement appliqué à des données expérimentales partant du même niveau initial et strictement décroissantes dans le temps.

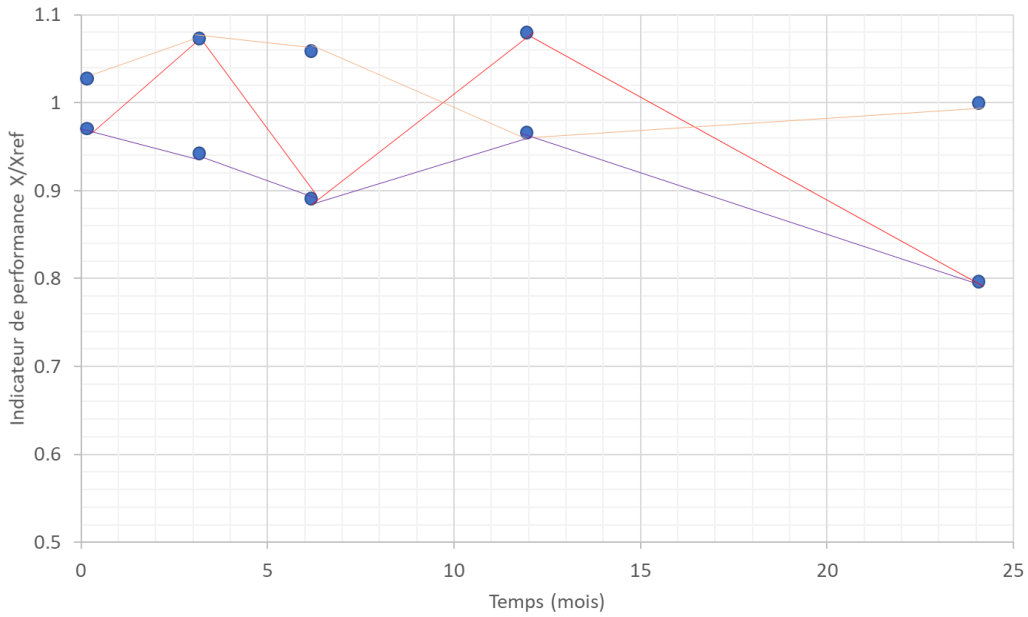


Figure IV-10 : Exemples de trajectoires éliminées.

La Figure IV-11 présente la procédure suivie dans le cas des trajectoires qui présentent une augmentation initiale des performances, comme la courbe en rouge. A l'aide de la méthode d'interpolation par spline cubique, le point pic P_{pic}/P_{t0} est d'abord identifié sur cette courbe. Deux translations sont ensuite effectuées : une translation selon l'axe des temps (Translation 1 correspondant à la courbe bleue) qui déplace l'abscisse du point pic t_{pic} au niveau de l'origine, puis une translation selon l'axe des ordonnées (Translation 2 illustrée par la courbe verte) qui impose au rapport P_{pic}/P_{t0} la valeur 1.

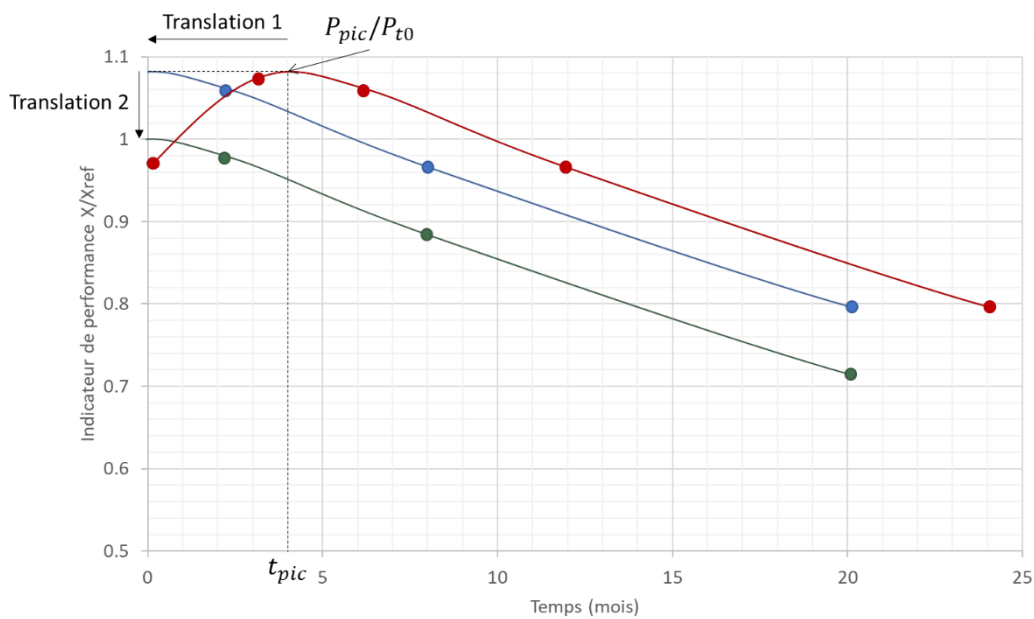


Figure IV-11 : Translation des trajectoires de performances pour les courbes présentant une phase initiale croissante.

Les valeurs moyennes de P_{pic}/P_{10} et leurs temps respectifs t_{pic} (avant translations) sont présentés dans le Tableau IV-5 pour les différents indicateurs de performances et conditions de vieillissement. Les valeurs de t_{pic} fournissent une estimation de la durée nécessaire pour atteindre les performances maximales (P_{pic}) du système dans la phase de post-réticulation de la matrice. Ces temps de stabilisation sont très variables en fonctions des indicateurs de performance considérés.

Tableau IV-5 : Valeurs moyennes de t_{pic} et P_{pic}/P_{10}

Indicateur de performance	Vieillissement	t_{pic} (jours)	P_{pic}/P_{10}
<i>Capacité en traction</i>	V1	1	1
	V2	175,33	1,0901
	V3	160,46	1,2957
	V4	111,53	1,0787
	V5	193,31	1,226
	V6	74,092	0,9978
<i>Raideur de traction</i>	V1	284	1,1194
	V2	7	1
	V3	8,1748	0,9999
	V4	1	1
	V5	147,48	1,058
	V6	1	1
<i>Résistance au cisaillement interlaminaire</i>	V1	335,55	1,159341
	V2	75,088	1,009647
	V3	191,27	1,321176
	V4	87,968	1,044176
	V5	185,25	1,307765
	V6	137,04	1,027741
<i>Résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite</i>	V1	284	1,1194
	V2	7	1
	V3	8,1748	0,9999
	V4	1	1
	V5	147,48	1,058
	V6	1	1

IV.3.3.2 Choix de la loi d'accélération

Plusieurs lois d'accélération physiques permettent l'intégration des facteurs environnementaux dans un modèle de dégradation $D(t, T, H)$. Ces lois peuvent être appliquées soit comme un facteur d'accélération, soit comme un facteur d'aggravation. La différence entre ces deux derniers est que pour le facteur d'accélération (Eq IV-45), le temps est directement multiplié par le facteur d'accélération, mais dans le second cas, le facteur d'aggravation peut s'appliquer à n'importe quel terme de l'équation ((Eq IV-46) ou (Eq IV-47)).

$$\begin{aligned} D(t, T, H) &= A + \ln (\text{facteur d'accélération} \times t) \\ &= A + \ln (\text{facteur d'accélération}) + \ln(t) \end{aligned} \quad \text{(Eq IV-45)}$$

$$D(t, T, H) = A + \text{facteur d'aggravation} \times \ln (t) \quad \text{(Eq IV-46)}$$

$$D(t, T, H) = \text{facteur d'aggravation} \times (A + \ln (t)) \quad \text{(Eq IV-47)}$$

Le Tableaux IV-6 présente les différents modèles de dégradation physiques qui ont été envisagés dans le cadre du projet MICRO. Ces différents modèles ont été appliqués aux données expérimentales du composite bio-sourcé, et une comparaison des ajustements modèle/expérience a ensuite été réalisée sur la base du coefficient de détermination R^2 (Annexe 3).

Tableau IV-6 : Les différents modèles physiques de dégradation étudiés

Modèles de dégradation	Lois associées
Peck avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) + A n \ln \left(\frac{H}{H_{ref}} \right) - A \ln(t)$
Guan (mod) avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) + A B \left(\frac{1}{H_{ref}} - \frac{1}{\tilde{H}} \right) - A \ln(t)$
Lawson (mod) avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) + A B (H - H_{ref})^n - A \ln(t)$
Eyring I avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A n \ln \left(\frac{H}{H_{ref}} \right) - A a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) + A b (H - H_{ref}) - A c \left(\frac{H}{\tilde{T}} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) - A \ln(t)$
Eyring II avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\left(\frac{\tilde{T}}{T_{ref}} \right)^m \times \exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \exp \{ b (H - H_{ref}) \} \right] \times \exp \left\{ c \left(\frac{H}{\tilde{T}} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \ln(t)$
Peck avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \left(\frac{H}{H_{ref}} \right)^n \right] \ln(t)$
Guan (mod) avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \exp \left\{ B \left(\frac{1}{H_{ref}} - \frac{1}{\tilde{H}} \right) \right\} \right] \ln(t)$
Lawson (mod) avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \exp \{ B (H - H_{ref})^n \} \right] \ln(t)$
Eyring I avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\left(\frac{H}{H_{ref}} \right)^n \times \exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \exp \{ b (H - H_{ref}) \} \right] \times \exp \left\{ c \left(\frac{H}{\tilde{T}} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \ln(t)$
Eyring II avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A \left[\left(\frac{\tilde{T}}{T_{ref}} \right)^m \times \exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{\tilde{T}} \right) \right\} \times \exp \{ b (H - H_{ref}) \} \right] \times \exp \left\{ c \left(\frac{H}{\tilde{T}} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \ln(t)$

La comparaison des ajustements modèle/expérience a montré que le modèle d'Eyring I avec facteur d'aggravation fournit la valeur la plus élevée de R^2 ($R^2 = 0,7793$), et semble donc le plus apte à décrire les évolutions des performances du composite bio-sourcé et de l'interface béton/composite.

Ainsi, le modèle de dégradation finalement retenu s'écrit comme suit :

$$D(t, T, H) = I + A \text{ (Loi d'Eyring I) } \ln(t) \quad (\text{Eq IV-48})$$

$$\begin{aligned} \text{Loi d'Eyring I} = & \left(\frac{H}{H_{ref}} \right)^n \times \exp \left\{ a \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \{ b (H - H_{ref}) \} \\ & \times \exp \left\{ c \left(\frac{H}{T} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{Eq IV-49})$$

Avec :

$$\begin{aligned} n &= n_0 + n_1 \times \ln(t) \quad ; \quad a = a_0 + a_1 \times \ln(t) \\ b &= b_0 + b_1 \times \ln(t) \quad ; \quad c = c_0 + c_1 \times \ln(t) \\ H_{ref} &= 50 \% \text{ HR} \quad ; \quad T_{ref} = 293,15 \text{ K} \end{aligned}$$

Après avoir défini le modèle de dégradation, tous les coefficients ($I, A, n_0, n_1, a_0, a_1, b_0, b_1, c_0, c_1$) ont été déterminés par régression non linéaire à partir des données expérimentales traitées par la méthode des splines cubiques (Cf. paragraphe IV.3.3.1) et sont rapportés dans le Tableau IV-7. Il est à noter que ce modèle obtient un meilleur coefficient de détermination que le modèle analytique précédent. Ceci est dû au fait que les données ont été traitées avant la construction du modèle.

Tableau IV-7 : Régressions non linéaires du modèle de dégradation utilisant la loi d'Eyring I

	Indicateurs de performances considérés			
	Capacité en traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement
I	1	1	1	1
A	-0,0076	-0,0378	-0,0247	-0,0281
n₀	7,6916	25,2476	-3,1512	-52,117
n₁	-1,1839	-2,973	1,0426	6,5257
a₀	-4530,1	-16695	-1264,48	-8047,6
a₁	2041,1	2005,7	735,84	1665
b₀	-0,0419	0,3361	0,0539	1,1736
b₁	-0,0288	-0,0412	-0,0314	-0,1667
c₀	-17,0402	-202,17	-18,427	-139,07
c₁	14,2133	24,667	8,0194	24,212
Coefficient de détermination R²	0,79	0,9	0,8	0,85
RMSE* (modèle vs observations)	0,058	0,046	0,064	0,062

*RMSE = racine carrée de l'erreur quadratique moyenne entre le modèle et les données expérimentales.

Dans le Tableau IV-7, le coefficient I représente la performance initiale de chaque indicateur avant le début du processus de vieillissement. En d'autres termes, c'est l'intersection de la courbe de performance avec l'axe des ordonnées. Contrairement au cas du modèle analytique, ce terme est constant (égal à 1) et indépendant des facteurs environnementaux. Ceci est le résultat du traitement préalable des données par la méthode d'interpolation par spline cubique, et plus spécifiquement des translations effectuées selon les deux axes (Cf. Figure IV-11). Par conséquent, pour rétablir l'effet de la post-réticulation sur les données modélisées, des translations doivent être effectuées dans le sens inverse sur les courbes simulées (on rappelle que les paramètres des translations en x et y sont les valeurs moyennes de t_{pic} et P_{pic}/P_{to} rapportées dans le Tableau IV-5). Cette opération permet d'une part, de faire démarrer chaque courbe simulée au temps t_{pic} correspondant (c'est le temps nécessaire pour obtenir une performance stabilisée du matériau à l'issue de la phase de post-réticulation), et d'autre part, de recalibrer cette performance de départ par rapport à la performance à l'état non vieilli (rapport P_{pic}/P_{to}).

Le coefficient A représente le taux de dégradation de l'indicateur de performance qui est toujours un nombre négatif.

Les Figure IV-12 à Figure IV-15 exposent les simulations fournies par le modèle physique pour les évolutions des indicateurs de performance du composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement accéléré. Sont présentées à la fois les courbes brutes directement issues du modèle, et les courbes modifiées par translations pour tenir compte de la phase de post-réticulation.

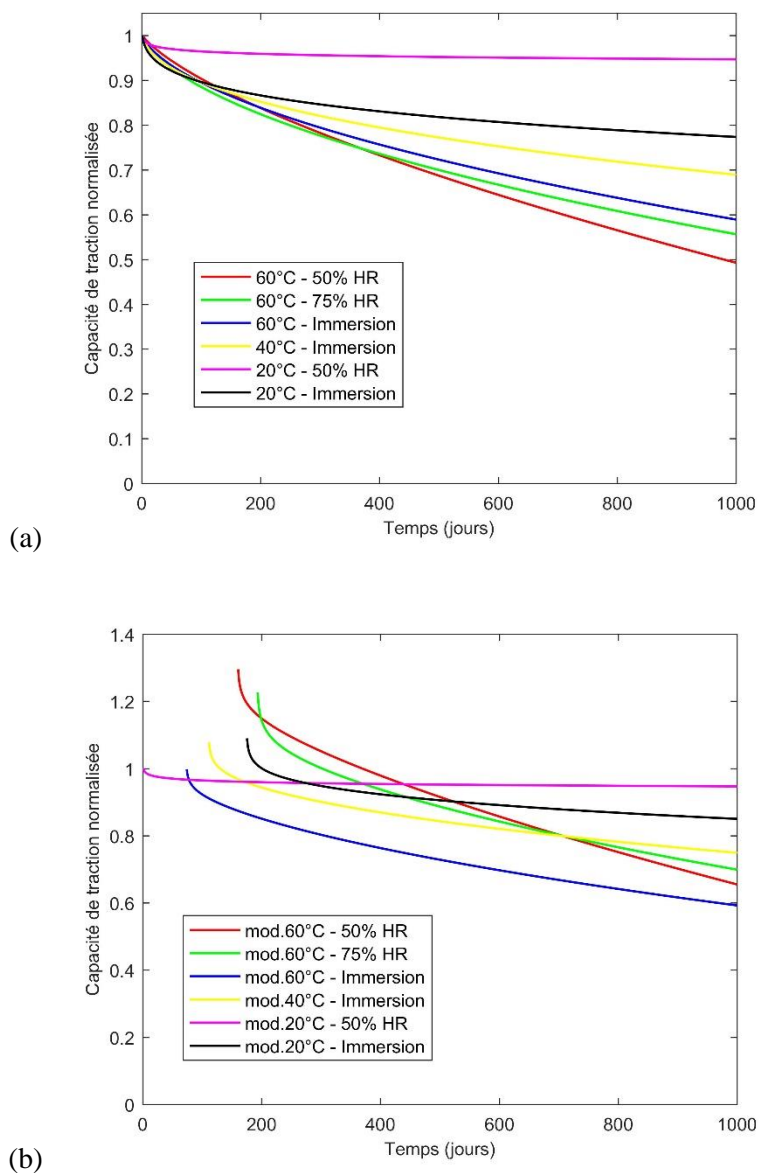


Figure IV-12 : Evolutions simulées de la capacité en traction du composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement accéléré : (a) courbes brutes et (b) courbes modifiées par translations.

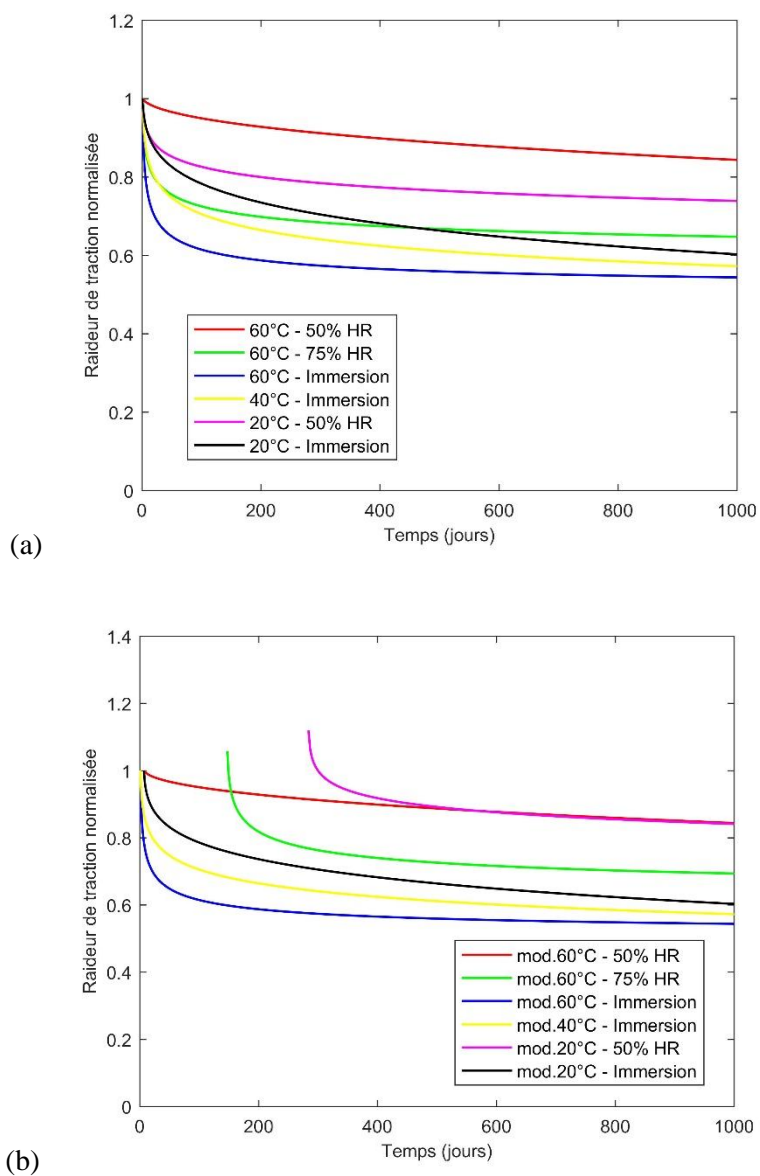


Figure IV-13 : Evolutions simulées de la raideur de traction du composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement accéléré : (a) courbes brutes et (b) courbes modifiées par translations.

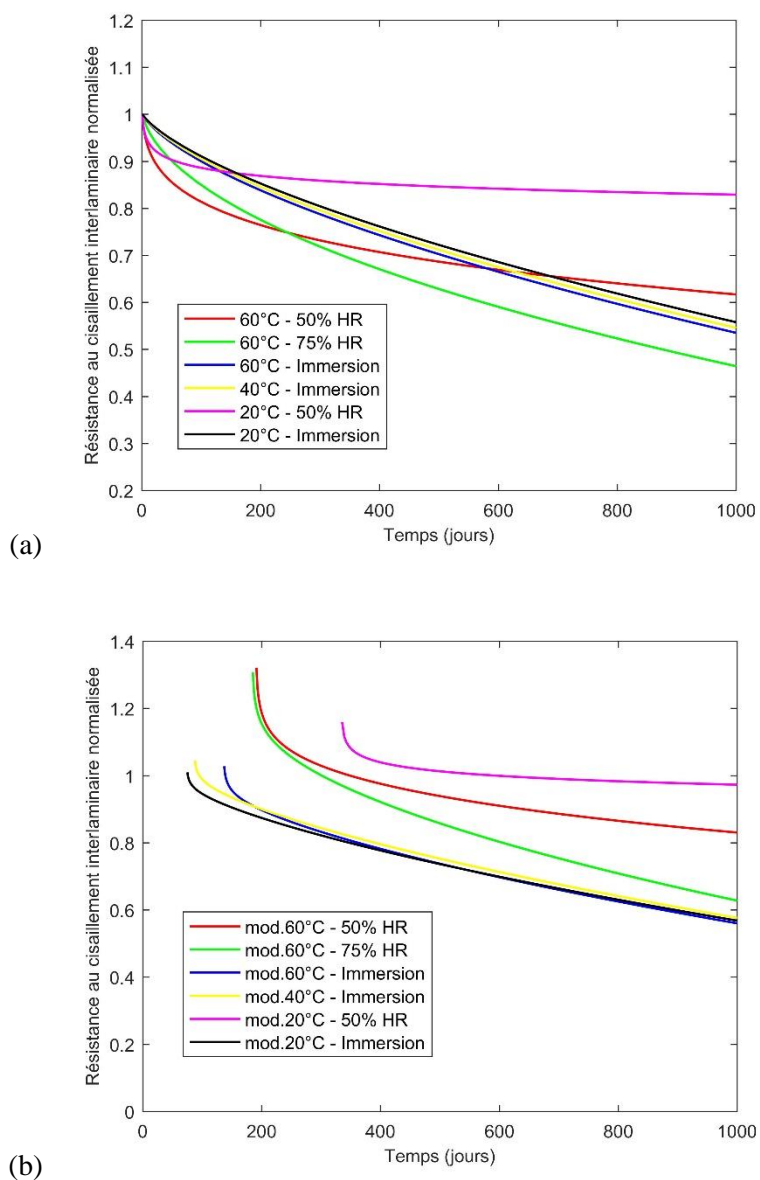


Figure IV-14 : Evolutions simulées de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement accéléré : (a) courbes brutes et (b) courbes modifiées par translations.

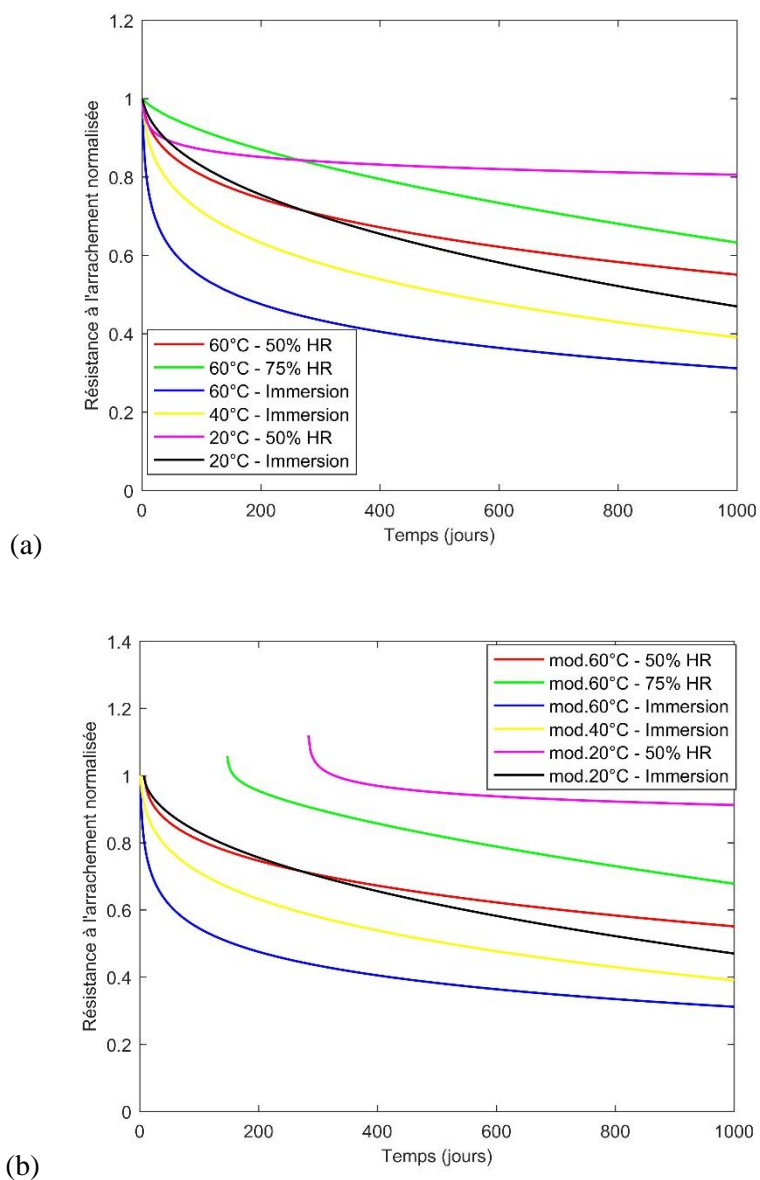


Figure IV-15 : Evolutions simulées de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement accéléré : (a) courbes brutes et (b) courbes modifiées par translations.

IV.3.4 Avantages et désavantages des deux modèles

Les avantages et désavantages des deux modèles de dégradation proposés dans les paragraphes précédents sont résumés dans le Tableau IV-8 ci-dessous.

Tableau IV-8 : Avantages et désavantages des deux modèles de dégradation

	Modèle physique	Modèle Analytique
Avantages	Utilise une loi d'accélération physique d'Eyring	Modèle simple
	Bon ajustement modèle/expérience, coefficient de détermination R^2 élevé	Application directe sur les données expérimentales brutes
	Le traitement préalable des données permet d'évaluer la performance max (P_{pic}) et le temps de stabilisation des performances (t_{pic}) associés à la phase de post-réticulation. Ces paramètres sont ensuite pris en compte dans la modélisation de manière explicite.	Les coefficients du modèle font apparaître explicitement les effets de couplages et les effets quadratiques.
Désavantages	Modèle plus complexe à mettre en œuvre	Pas de sens physique
	Ne peut être appliqué sur les données expérimentales brutes et nécessite un traitement préalable des données qui peut avoir un impact sur les résultats du modèle.	Coefficient d'ajustement R^2 plus faible
	Nécessite un recalage des courbes modélisées par translations pour tenir compte de la post-réticulation	Partie initiale des courbes modélisées non significative ($t < 3$ mois).

IV.4 Estimation de la durée de vie

Dans cette partie, les simulations fournies par les deux modèles (analytique et physique) ont été utilisées pour estimer des durées de vie du composite bio-sourcé dans les différentes conditions de vieillissement considérées. Une étape préliminaire a consisté à identifier des valeurs seuils pour les différents indicateurs de performances à partir des référentiels réglementaires et normatifs existants, de manière à établir des critères de fin de vie du renfort composite et de l'interface béton/composite. Sur cette base les simulations ont d'abord permis d'estimer des durées de vie pour les composites soumis au vieillissement accéléré, puis une méthode a ensuite été proposée pour étendre les prévisions dans le cas du vieillissement naturel.

IV.4.1 Définition de performances seuils du renfort composite

Pour prédire la durée de vie des renforts composites, il est nécessaire de définir des performances seuils en deçà desquelles le système composite est considéré comme défaillant et n'assurant plus sa fonction de renforcement structural. Le respect de ces limites est essentiel dans les applications de génie civil et du bâtiment en vue de garantir la sécurité et l'intégrité des ouvrages.

La détermination des performances seuils s'est appuyée sur les recommandations techniques établies par l'American Concrete Institute (ACI Committee 440 2008) et par l'AFGC (Association Française de Génie Civil 2011) ainsi que sur les recommandations proposées dans une étude de Cromwell *et al.* (Cromwell *et al.* 2011). Ces documents proposent notamment des valeurs de dimensionnement (ou de calcul) des différentes propriétés du renfort composite, qui peuvent être considérées comme des valeurs seuils pour un fonctionnement sécuritaire du renfort.

Recommandations de l'ACI committee 440

Le guide ACI 440.2R-17 spécifie que la valeur de dimensionnement de la résistance en traction du composite f_{fu} est égale à la résistance garantie par le fabricant f_{fu}^* pondérée par un facteur de réduction environnemental C_E :

$$f_{fu} = C_E \times f_{fu}^* \quad (\text{Eq IV-50})$$

Avec :

$$f_{fu}^* = \overline{f_{fu}^*} - 3\sigma \quad (\text{Eq IV-51})$$

Où $\overline{f_{fu}^*}$ est la valeur moyenne de résistance issue des essais de traction et σ l'écart type. Le facteur de réduction environnemental C_E varie en fonction de l'environnement de service et du type de composite utilisé (nature des fibres de renfort). Ses valeurs caractéristiques sont rapportées dans le Tableau IV-9.

Par ailleurs, le guide ACI 440.2R-17 ne fournit pas de recommandation claire pour prendre en compte l'influence des conditions environnementales sur le module de traction. De plus, le guide ne fait aucune recommandation concernant les propriétés d'adhérence de l'interface composite/béton. Dans ce cadre, les valeurs de calcul de la raideur de traction et de la résistance à l'arrachement par traction directe de l'interface peuvent être évaluées de manière similaire à celle de la résistance en traction du composite, c'est-à-dire en définissant une valeur caractéristique (à partir de la valeur moyenne et de l'écart type), puis une valeur de calcul (à partir du facteur de réduction environnemental).

Tableau IV-9 : Valeurs du facteur de réduction environnemental C_E pour divers types de fibres et conditions d'exposition selon le guide ACI 440.2R-17

Conditions d'expositions	Types de fibres	Facteur de réduction environnemental C_E
<i>Exposition intérieure</i>	Carbone	0,95
	Verre	0,75
	Aramide	0,85
<i>Exposition extérieure</i>	Carbone	0,85
	Verre	0,65
	Aramide	0,75
<i>Environnement agressif</i>	Carbone	0,85
	Verre	0,5
	Aramide	0,7

Recommandations de l'AFGC

Les recommandations de l'AFGC définissent quant à elles deux valeurs de dimensionnement des propriétés du système de renforcement : une première pour la résistance en traction du composite et une autre pour la résistance au cisaillement de l'interface composite/béton. Elles spécifient que la valeur de calcul de la résistance en traction du composite f_{fud} est égale à la résistance moyenne en traction f_{fu} (issue de l'expérimentation) pondérée par un rapport $\frac{\alpha_f}{\gamma_{fd}}$:

$$f_{fud} = \frac{f_{fu} \times \alpha_f}{\gamma_{fd}} \quad (\text{Eq IV-52})$$

Le coefficient α_f est égal à 0,65 et rend compte des effets liés au vieillissement des matériaux organiques et la diminution de leurs caractéristiques mécaniques avec le temps. Le coefficient de sécurité γ_{fd} dépend du type de composite utilisé (nature des fibres de renfort et type de mise en œuvre par pultrusion ou par stratification *in situ*) et des combinaisons d'actions envisagées. Les valeurs de ce coefficient sont rapportées dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Valeurs du coefficient de sécurité γ_{fd} pour divers types de fibres, types de mise en œuvre et combinaisons d'actions, selon les recommandations de l'AFGC (2011)

Type de matériau composite	γ_{fd}		
	ELS	ELU	
		Fondamental	Accidentel
<i>Pultrudé carbone-époxy</i>	1,4	1,25	1
<i>Stratifié in situ carbone-époxy</i>	2	1,4	1,1
<i>Stratifié in situ verre-époxy</i>	2,5	1,6	1,3

Concernant la résistance au cisaillement de l'interface composite/béton V_{add} , les recommandations de l'AFGC suggèrent que la valeur de dimensionnement est définie comme suit :

$$V_{add} = \min \left(\frac{f_{ctm}}{\gamma_{td}} ; \frac{\alpha_{ad} \times \tau_{ad,e}}{\gamma_{ad}} \right) \quad (\text{Eq IV-53})$$

- Où :
- f_{ctm} est la résistance moyenne à la traction du support béton mesurée par pastillage
 - γ_{td} est égal à 1 pour ELU et 1,5 pour ELS
 - $\tau_{ad,e}$ est la contrainte de cisaillement moyenne issue d'une caractérisation expérimentale
 - α_{ad} est égal à 0,8 si $T_g > 50^\circ\text{C}$ et 0,4 si $T_g \leq 50^\circ\text{C}$
 - γ_{ad} est un coefficient de sécurité dont les valeurs dépendent à nouveau du type de mise en œuvre du composite (pultrusion ou stratification in situ) et de la méthode de dimensionnement considérée, comme indiqué dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Valeur du coefficient de sécurité γ_{ad} selon les recommandations de l'AFGC (2011)

Type de mise en œuvre du composite	γ_{ad}		
	ELS	ELU	
		Fondamental	Accidentel
<i>Pultrusion</i>	2	1,4	1,1
<i>Stratification in situ</i>	1,4	1,25	1

Recommandation de Cromwell et al.

Cromwell *et al.* (Cromwell *et al.* 2011) ont proposé de modifier les valeurs du coefficient de réduction environnemental C_E du guide ACI 440.2R-17 (Tableau IV-12), suite à une étude de durabilité menée sur des composites à fibres de carbone et de verre. De plus, ces auteurs ont introduit un coefficient de réduction environnemental spécifique sur la résistance de l'interface adhésive béton/composite qui n'existait pas dans le guide ACI.

Tableau IV-12 : Modifications des coefficients de réduction environnementaux C_E proposées par Cromwell et al. (Cromwell et al. 2011)

		Pultrudé carbone-époxy	Stratifié <i>in situ</i> carbone-époxy	Stratifié <i>in situ</i> verre-époxy
ACI 440.2R-17	Exposition intérieure	0,95	-	0,75
	Exposition extérieure	0,85	-	0,65
	Environnement agressif	0,85	-	0,5
Performances résiduelles obtenues par Cromwell et al.	Résistance à la traction	0,96	0,9	0,94
	Module de traction	1	0,92	0,82
	Résistance de l'interface adhésive	0,91	0,6	0,52
Nouvelles recommandations	Résistance + Module	0,9	-	0,8
	Résistance d'adhérence	0,9	0,5	-

Il est à noter que tous ces coefficients de réduction environnementaux et de sécurité visent à réduire les valeurs de calcul des performances du composite lors de la phase de dimensionnement, afin de disposer d'une marge de sécurité. Leur application entraîne dans la plupart des cas une augmentation de la quantité de composite utilisée afin de compenser la réduction de résistance.

Comme il n'existe aucune recommandation sur les valeurs de ces coefficients de réduction pour les composites à fibres végétales, nous avons considéré deux cas de figure :

- un premier cas, jugé sécuritaire, basé sur les coefficients de réduction correspondant aux composites à fibres de carbone stratifiés *in situ* et exposés en milieu extérieur. Il va conduire à des valeurs de calcul élevées pour les différents indicateurs de performances, et donc à des seuils de performance élevés également, ce qui aura pour effet de réduire l'estimation de durée de vie du renfort pour tous les environnements considérés,

- un second cas, basé sur les coefficients de réduction des composites à fibre de verre stratifiés *in situ* et exposés en environnement extérieur, qui conduit à des valeurs de dimensionnement (et à des performances seuils) plus basses, et donc à des durées de vie plus longues. Ce cas peut sembler plus pertinent, car les composites à fibres de lin sont souvent comparés aux composites à fibres de verre, en raison de leurs performances en traction et de leurs coûts de fabrication assez similaires (Duigou *et al.* 2011; Hajj *et al.* 2009; Hallonet 2016; Roudier 2012; Scida *et al.* 2013).

De plus, comme il n'existe pas de consensus entre les référentiels existants, nous avons gardé les valeurs des coefficients proposées par l'ACI, l'AFGC et l'étude de Cromwell *et al.* pour déterminer des performances seuils du composite bio-sourcé dans les deux cas de figure évoqués. Ces valeurs sont rapportées dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13 : Valeurs des coefficients de réduction retenues pour le calcul des performances seuils du composite à fibres de lin, dans deux configurations jugées plus ou moins sécuritaires

Recommandations	Coefficients de réduction	Valeurs dans le cas 1 (+ sécuritaire)	Valeurs dans le cas 2 (-sécuritaire)
<i>ACI 440.2R-17</i>	C_E	0,85	0,65
<i>AFGC</i>	γ_{fd}	1,4	1,6
	γ_{ad}	1,25	1,25
	α_{ad}	0,8	0,8
<i>Cromwell et al.</i>	C_E (Résistance ; Module)	0,9	0,8
	C_E (Résistance d'adhéren	0,5	0,5

Le Tableau IV-14 présente les valeurs seuils de chaque indicateur de performance déterminées selon les recommandations de l'ACI, de l'AFGC et de Cromwell *et al.*, dans la configuration la plus sécuritaire (cas 1 basé sur les coefficients de réduction des stratifiés à fibres de carbone). Le Tableau IV-15 présente quant à lui les valeurs seuils dans la configuration moins sécuritaire (cas 2 basé sur les coefficients de réduction des composites à fibres de verre).

Les valeurs des performances seuils déterminées à partir des recommandations de dimensionnement de l'AFGC sont globalement plus basses que celles déterminées avec les autres référentiels, ce qui devrait conduire à des prévisions de durées de vie plus favorables à l'étape suivante.

Tableau IV-14 : Calcul des performances seuils dans le cas le plus sécuritaire (cas 1). Les performances seuils sont mentionnées en gras, les autres données ayant servi aux calculs sont affichées à titre informatif (on notera que certaines notations communes à l'AFGC 2011 et à l'ACI 440.2R-17 n'ont pas la même signification)

<i>Méthode utilisée</i>		Capacité en traction (kN/m)	Raideur de traction (kN/m)	Résistance au cisaillement Interlaminaire (MPa)	Résistance à l'arrachement (MPa)
<i>ACI-440</i>	$\overline{f_{fu}^*}$	87	7350	8,5	4,1
	σ	6,6	645	0,8	0,25
	f_{fu}^*	67,1	5415	6,1	3,34
	f_{fu}	57	4603	5,2	2,84
<i>AFGC</i>	f_{fu}	87	7350	8,5	-
	f_{fud}	40,4	3822	3,94	-
	$\tau_{ad,e}$	-	-	-	4,1
	V_{add}	-	-	-	2,6
<i>Cromwell et al.</i>	$\overline{f_{fu}^*}$	87	7350	8,5	4,1
	σ	6,6	645	0,8	0,25
	f_{fu}^*	67,1	5415	6,1	3,34
	f_{fu}	60,4	4874	5,49	1,67

Tableau IV-15 : Calcul des performances seuils dans le cas le moins sécuritaire (cas 2). Les performances seuils sont mentionnées en gras, les autres données ayant servi aux calculs sont affichées à titre informatif

<i>Méthode utilisée</i>		Capacité en traction (kN/m)	Raideur de traction (kN/m)	Résistance au cisaillement Interlaminaire (MPa)	Résistance à l'arrachement (MPa)
<i>ACI-440</i>	$\overline{f_{fu}^*}$	87	7350	8,5	4,1
	σ	6,6	645	0,8	0,25
	f_{fu}^*	67,1	5415	6,1	3,34
	f_{fu}	43,6	3519	3,97	2,17
<i>AFGC</i>	f_{fu}	87	7350	8,5	-
	f_{fud}	35,34	2985	3,45	-
	$\tau_{ad,e}$	-	-	-	4,1
	V_{add}	-	-	-	2,6
<i>Cromwell et al.</i>	$\overline{f_{fu}^*}$	87	7350	8,5	4,1
	σ	6,6	645	0,8	0,25
	f_{fu}^*	67,1	5415	6,1	3,34
	f_{fu}	53,68	4332	4,88	1,67

IV.4.2 Durées de vie en conditions de vieillissement accéléré

Suite à la définition des performances seuils du composite bio-sourcé, les deux modèles de dégradation, physique et analytique, ont permis d'estimer le temps nécessaire pour atteindre ce critère de fin de vie dans les différents milieux de vieillissement. Les durées de vie ainsi estimées sont rassemblées dans les Tableau IV-16 et Tableau IV-17 pour les deux cas de figure considérés (configurations plus ou moins sécuritaires). Concernant les échantillons maintenus en conditions nominales V1 (20°C, 50% HR), les durées de vie sont supérieures à 100 ans pour l'ensemble des indicateurs, quels que soient le modèle et le critère de fin de vie retenus. Pour les échantillons soumis aux conditions sévérées, une comparaison des résultats issus des deux modèles montre clairement que le modèle physique conduit à des durées de vie plus faibles que le modèle analytique, probablement parce qu'il s'appuie sur des taux de dégradation plus élevés.

De manière globale, les composites immergés dans l'eau présentent des durées de vie nettement plus courtes que les échantillons non immergés. Ceux immergés à 60°C (V6) présentent d'ailleurs les durées de vie les plus faibles, ce qui est cohérent avec les dégradations importantes mises en évidence sur ces échantillons lors de l'étude expérimentale.

Pour une même condition de vieillissement, il apparaît que les pronostics de durée de vie peuvent varier fortement selon l'indicateur de performance considéré. Les indicateurs les plus critiques semblent être la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite et la raideur de traction, car ils mènent aux durées de vie les plus courtes dans les divers environnements. On obtient ainsi des durées de vie inférieures à un an pour ces indicateurs dans les conditions d'immersion à haute températures (V4 et V6), selon les critères de fin de vie issus des recommandations de l'ACI et Cromwell *et al.* Des durées de vie sensiblement plus élevées sont observées en tenant compte des critères issus des recommandations de l'AFGC, qui semblent moins sécuritaires, ce qui souligne l'importance majeure du choix du critère de fin de vie.

Pour les échantillons soumis à des températures élevées et à une humidité modérée ou intermédiaire (V3 et V5), on note aussi des durées de vie réduites sur certains indicateurs comme la résistance interfaciale ou la résistance en traction, ce qui peut être associé à la fois aux phénomènes de dégradation oxydatifs mis en évidence au chapitre III, et à la rigidification de la matrice par post-réticulation pouvant induire des concentrations de contraintes à l'interface béton/composite.

Ces durées de vie ont été calculées en tenant compte des recommandations proposées pour les composites traditionnels à fibres synthétiques dont la durabilité est dans la plupart des cas supérieure à celle des fibres naturelles. Ces recommandations devraient donc être actualisées pour inclure l'utilisation de nouvelles fibres à empreinte carbone réduite, comme les fibres végétales ou les fibres de basalte.

Tableau IV-16 : Durées de vie du composite bio-sourcé dans les différents milieux de vieillissement accéléré : prévisions fournies par les deux modèles de dégradation (analytique et physique) à partir des critères de fin de vie sur les différents indicateurs de performances dans le cas le plus sécuritaire (cas 1)

		<i>Durée de vie prédite par le modèle pour chaque indicateur (en années)</i>				
		<i>Capacité en traction</i>	<i>Raideur de traction</i>	<i>Résistance au cisaillement Interlaminaire</i>	<i>Résistance à l'arrachement</i>	
ACI-440	V1	Modèle analytique	>100	>100	>100	>100
		Modèle physique	>100	>100	>100	>100
	V2	Modèle analytique	10,5	1,9	5,9	0,67
		Modèle physique	19,7	2,12	2,36	0,84
	V3	Modèle analytique	8,3	>100	83,6	1,4
		Modèle physique	2,74	19,5	9,81	0,89
	V4	Modèle analytique	18,6	1,28	3,9	0,45
		Modèle physique	4,8	1,06	2,43	0,32
	V5	Modèle analytique	12,14	>100	7,7	>100
		Modèle physique	3,15	43	2,83	2,57
	V6	Modèle analytique	2,5	0,37	8,47	<0,25
		Modèle physique	2	<0,25	2,29	<0,25
AFGC	V1	Modèle analytique	>100	>100	>100	>100
		Modèle physique	>100	>100	>100	>100
	V2	Modèle analytique	>100	>100	13,66	1,96
		Modèle physique	>100	17,7	3,15	1,29
	V3	Modèle analytique	35	>100	>100	4,6
		Modèle physique	4,34	58	15,54	1,58
	V4	Modèle analytique	>100	54	7,75	1,19
		Modèle physique	13,9	62,2	3,21	0,57
	V5	Modèle analytique	82	>100	12,6	>100
		Modèle physique	5,9	>100	3,56	3,33
	V6	Modèle analytique	18	7,3	20,89	<0,25
		Modèle physique	5,3	17,8	3,09	<0,25
Cromwell et al.	V1	Modèle analytique	>100	>100	>100	>100
		Modèle physique	>100	>100	>100	>100
	V2	Modèle analytique	7,6	1,05	4,5	>100
		Modèle physique	14,39	1,38	2,07	3,51
	V3	Modèle analytique	6,8	>100	62,56	>100
		Modèle physique	2,5	15,35	8,19	6,5
	V4	Modèle analytique	12,5	0,73	3,15	51,7
		Modèle physique	3,9	0,55	2,17	2,5
	V5	Modèle analytique	9,3	>100	6,59	>100
		Modèle physique	2,8	7,12	2,61	6,45
	V6	Modèle analytique	1,9	<0,25	6,35	0,88
		Modèle physique	1,7	<0,25	2,03	1,09

* VX = condition de vieillissement accéléré

Tableau IV-17 : Durées de vie du composite bio-sourcé dans les différents milieux de vieillissement accéléré : prévisions fournies par les deux modèles de dégradation (analytique et physique) à partir des critères de fin de vie sur les différents indicateurs de performances dans le cas moins sécuritaire (cas 2)

<i>Durée de vie prédite par le modèle pour chaque indicateur (en années)</i>							
VX*	Modèle utilisé	Capacité à la traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement		
ACI-440	V1	Modèle analytique Modèle physique	>100 >100	>100 >100	>100 >100	>100 >100	
	V2	Modèle analytique Modèle physique	43 59,53	25 9	22 3,77	12 2,15	
	V3	Modèle analytique Modèle physique	20 3,7	>100 42	>100 20,57	34 3,19	
	V4	Modèle analytique Modèle physique	10 9,7	14 14,7	11 3,8	6 1,18	
	V5	Modèle analytique Modèle physique	39 4,7	>100 >100	17 4,06	>100 4,63	
	V6	Modèle analytique Modèle physique	8 3,9	2,5 17,8	34 3,67	0,25 0,32	
	AFGC	V1	Modèle analytique Modèle physique	>100 >100	>100 >100	>100 >100	>100 >100
		V2	Modèle analytique Modèle physique	>100 >100	>100 17,7	41 4,4	1,96 1,29
		V3	Modèle analytique Modèle physique	35 4,34	>100 58	>100 26,4	4,6 1,58
		V4	Modèle analytique Modèle physique	>100 13,9	54 62,2	19 4,4	1,19 0,57
		V5	Modèle analytique Modèle physique	82 5,9	>100 >100	24 4,6	>100 3,33
		V6	Modèle analytique Modèle physique	18 5,3	7,3 17,8	69 4,26	<0,25 <0,25
Cromwell et al.	V1	Modèle analytique Modèle physique	>100 >100	>100 >100	>100 >100	>100 >100	
	V2	Modèle analytique Modèle physique	15 26,5	3,6 3,7	8,3 2,68	>100 3,51	
	V3	Modèle analytique Modèle physique	10 3	>100 24,5	>100 12	>100 6,5	
	V4	Modèle analytique Modèle physique	28,7 5,83	2,36 2,1	5,17 2,76	51,7 2,5	
	V5	Modèle analytique Modèle physique	16 3,5	>100 >100	9,4 3,16	>100 6,45	
	V6	Modèle analytique Modèle physique	3,3 2,4	0,6 0,5	12,23 2,6	0,88 1,09	

* VX = condition de vieillissement accéléré

IV.4.3 Durée de vie en conditions de service

Pour estimer la durée de vie des composites en conditions de service, nous avons appliqué le modèle analytique aux données expérimentales obtenues sur les échantillons soumis au vieillissement naturel (exposition en milieu extérieur au laboratoire LMC² à Lyon). Le modèle physique n'a pas été utilisé pour cette partie, en raison de la problématique de traitement préalable des données expérimentales, et parce que ce modèle est toujours en cours de développement.

Pour rappel, le terme A dans l'expression du modèle analytique correspond à la dégradation du composite lorsqu'il est soumis aux conditions de référence. Le terme $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$ relie le taux de dégradation des différentes conditions de vieillissement accéléré au taux de dégradation en condition nominale {20°C, 50% HR}. Ainsi, pour estimer la durée de vie en condition de vieillissement naturel, il faudrait trouver une valeur équivalente de $R_2(\tilde{T}, \tilde{H})$, notée $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$, permettant de relier le vieillissement naturel au vieillissement sous conditions nominales.

IV.4.3.1 Calcul du terme $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$

Comme indiqué dans la partie précédente, les indicateurs de performance et leurs dérivées peuvent être exprimés sous la forme :

$$P_t/P_{t_0} = R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) + R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A \times \ln(t) \quad (\text{Eq IV-54})$$

$$\frac{d(P_t/P_{t_0})}{dt} = \frac{d(R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) + R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A \times \ln(t))}{dt} \quad (\text{Eq IV-55})$$

$$\frac{d(P_t/P_{t_0})}{dt} = \frac{R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A}{t} \quad (\text{Eq IV-56})$$

Or dans le cas du vieillissement naturel, la température et l'humidité varient en fonction du temps, alors \tilde{T} s'écrit $\tilde{T}(t)$ et \tilde{H} $\tilde{H}(t)$. L'équation (Eq IV-56) devient :

$$\frac{d(P_t/P_{t_0})}{dt} = \frac{R_2(\tilde{T}(t), \tilde{H}(t)) \times A}{t} \quad (\text{Eq IV-57})$$

$$P_t/P_{t_0} = \int_0^t \frac{R_2(\tilde{T}(t), \tilde{H}(t)) \times A}{t} dt \quad (\text{Eq IV-58})$$

Par suite, il existe un terme équivalent $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ qui relie le vieillissement naturel à la condition nominale et qui peut être calculé comme suit :

$$\int_0^t \frac{R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A}{t} dt = \int_0^t \frac{R_2(\tilde{T}(t), \tilde{H}(t)) \times A}{t} dt \quad (\text{Eq IV-59})$$

$$R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A \times \ln(t) = \int_0^t \frac{R_2(\tilde{T}(t), \tilde{H}(t)) \times A}{t} dt \quad (\text{Eq IV-60})$$

$$R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H}) = \frac{1}{\ln(t)} \int_0^t \frac{R_2(\tilde{T}(t), \tilde{H}(t))}{t} dt \quad (\text{Eq IV-61})$$

Comme indiqué au paragraphe II.3.1.1, les variations de température $T_{Lyon}(t)$ et d'humidité relative $H_{Lyon}(t)$ du site de vieillissement naturel (LMC² à Villeurbanne) ont été identifiées à celles mesurées à la station Météo France n°07481 de Lyon St Exupéry. Des relevés de mesure automatiques (mesures réalisées toutes les 3 heures) sont en effet disponibles sur le site de données publiques de Météo France et permettent de construire les courbes d'évolution présentées sur les Figure IV-16 et Figure IV-17.

Par conséquent, en intégrant les données $T_{Lyon}(t)$ et $H_{Lyon}(t)$ dans l'équation (Eq IV-61), nous avons pu obtenir le rapport $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ reliant les taux de dégradation en milieu extérieur et en condition nominale.

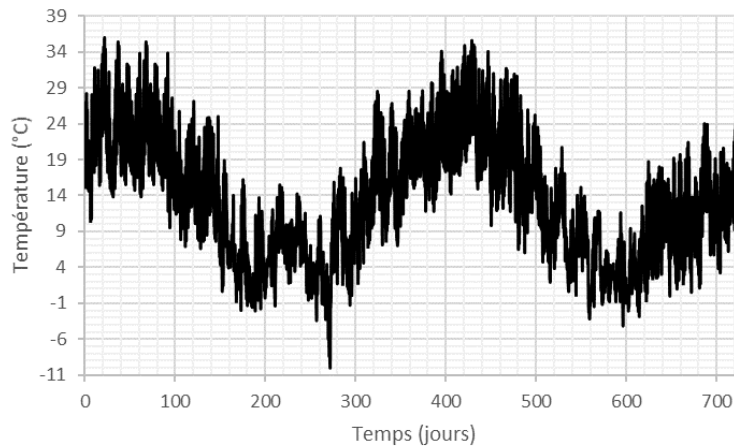


Figure IV-16 : Evolution de température $T_{Lyon}(t)$ au cours des 24 premiers mois de vieillissement naturel, tracée à partir des relevés de mesure Météo-France de la station météorologique 07481 de Lyon St Exupéry.

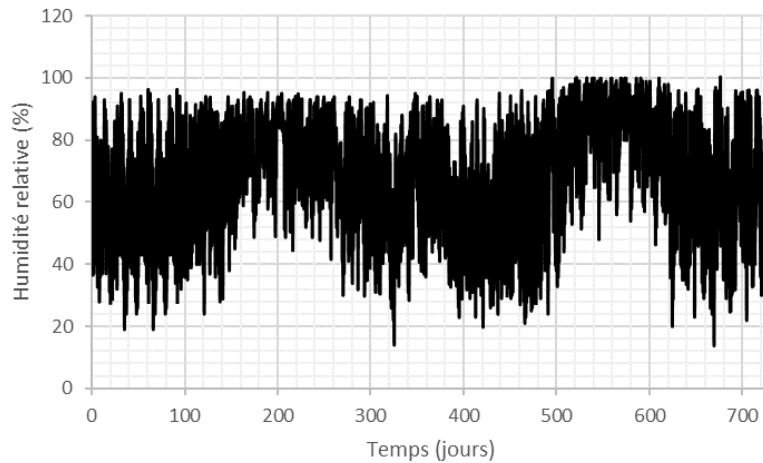


Figure IV-17 : Evolution de l'humidité relative $H_{Lyon}(t)$ au cours des 24 premiers mois de vieillissement naturel, tracée à partir des relevés de mesure Météo-France de la station météorologique 07481 de Lyon St Exupéry.

Les valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ sont présentées dans le Tableau IV-18 pour les différents indicateurs de performance du composite bio-sourcé.

Tableau IV-18 : Valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ pour les différents indicateurs de performance

Indicateurs de performances				
	Capacité en traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite
$R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$	1,79	2,12	3,78	90,92

Après avoir défini les valeurs du terme $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$, il est maintenant possible d'identifier une (ou plusieurs) condition(s) de vieillissement hygrothermique (combinaison Température-Humidité Relative), induisant un taux de dégradation comparable à celui du le vieillissement naturel. En effet, comme $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ est une équation quadratique, nous pouvons trouver non seulement une combinaison, mais un nombre infini de combinaisons pour chaque indicateur de performance. La Figure IV-18 illustre les ensembles de combinaisons déterminées pour les différents indicateurs de performance.

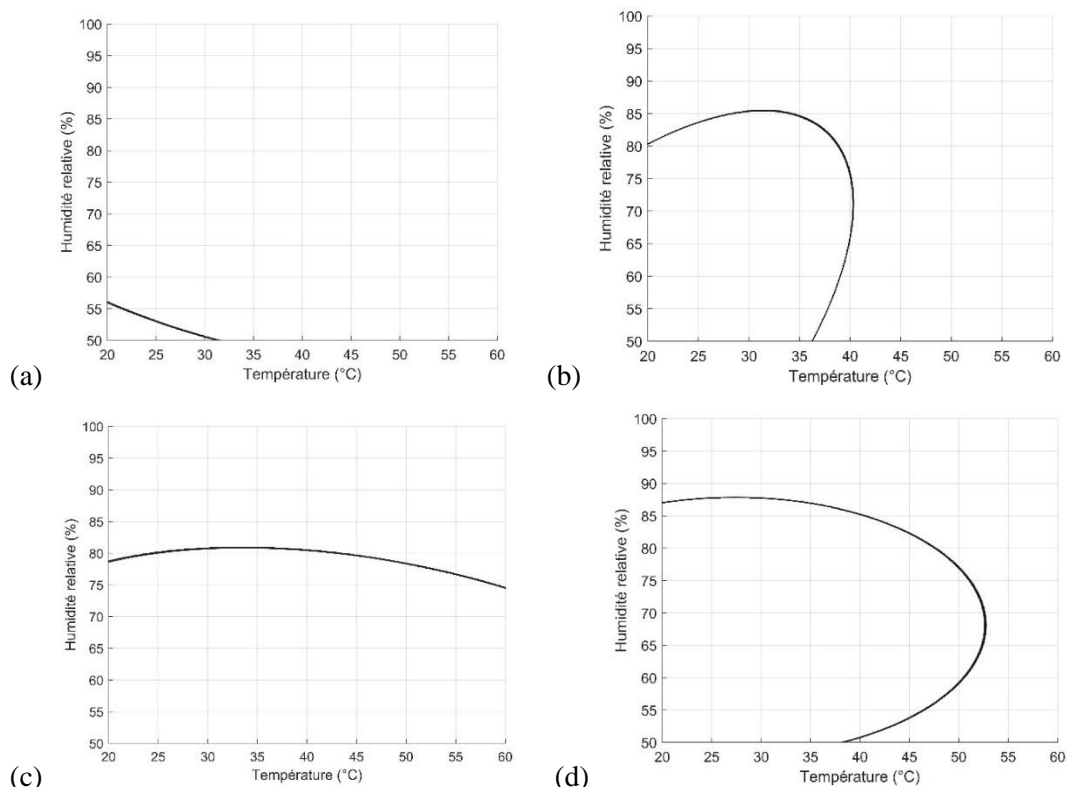


Figure IV-18 : Ensembles des conditions hygrothermiques (combinaisons Température / Humidité Relative) conduisant à des taux de dégradation équivalents à celui obtenu en conditions de service extérieure à Lyon, et pour les différents indicateurs de performance : (a) capacité en traction (b) raideur de traction (c) résistance au cisaillement interlaminaire et (d) résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite.

Il est intéressant de remarquer que pour chaque indicateur de performance, il existe bien un ensemble de combinaisons Température/Humidité Relative produisant des effets comparables au vieillissement naturel, selon les résultats du modèle analytique.

Un autre point intéressant est qu'il n'existe pas d'intersection entre les ensembles de combinaisons (T/HR) associées aux différents indicateurs. Ce résultat indique qu'il n'est pas possible de simuler les évolutions des différents indicateurs lors du vieillissement naturel à partir d'un test unique de vieillissement hygrothermique à température et humidité relative constantes. En effet, pour la résistance en traction, les effets du vieillissement naturel se rapprocheraient de ceux d'un vieillissement hygrothermique à température ambiante (20-30°C) et humidité modérée (50-55% HR). Pour les autres indicateurs, le vieillissement naturel se rapprocherait davantage d'essais hygrothermiques à 40°C et 80-85% HR, par exemple. Ces conditions sont assez proches des conditions de vieillissement accélérées de 40°C/90-95% HR préconisées par Benzarti *et al.* (Benzarti *et al.*, 2011).

Dans tous les cas, ces résultats montrent aussi que les vieillissements par immersion (100% HR) ou à température élevée (60°C et plus) ne sont pas représentatifs du vieillissement naturel et vont surestimer les taux de dégradation.

IV.4.3.2 Influence des conditions environnementales en début de vieillissement

Durant l'étape précédente, il est apparu que la valeur de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ était particulièrement influencée par les conditions environnementales rencontrées en début du vieillissement, et moins par les conditions à plus long terme. Les conditions météorologiques au jeune âge (dans la période suivant la réalisation des travaux de renforcement) pourraient ainsi gouverner les performances à long terme des renforts composites.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, le vieillissement naturel des composites de lin a débuté au mois de juin, avec des températures élevées et une hygrométrie modérée (Cf. valeurs initiales sur les graphes des Figure IV-16 et Figure IV-17). Les valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ indiquées précédemment dans le Tableau IV-18 correspondent à ce cas de vieillissement naturel démarré en été, et sont donc représentatives d'un chantier de renforcement estival.

Une autre simulation a été réalisée en considérant un début de vieillissement en hiver, ce qui correspondrait alors au cas d'un chantier de renforcement hivernal. Le Tableau IV-19 présente ainsi les valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ déterminées pour les différents indicateurs de performances en considérant un début de vieillissement naturel au mois de décembre (toujours à partir des relevés de Météo-France pour la station de Lyon Saint-Exupéry). Il ressort que les valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ augmentent significativement par rapport à la configuration estivale, et ce pour l'ensemble des indicateurs. Le modèle analytique mettrait ainsi en évidence des taux de dégradation globalement plus élevés dans le cas du chantier hivernal.

Tableau IV-19 : Valeurs de $R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$ pour un vieillissement naturel qui commence en hiver

Indicateurs de performance				
	<i>Capacité en traction</i>	<i>Raideur de traction</i>	<i>Résistance au cisaillement interlaminaire</i>	<i>Résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite</i>
$R_{eq}(\tilde{T}, \tilde{H})$	2,66	3,3	4,01	111,38

La Figure IV-19 compare les évolutions des indicateurs de performance simulées au moyen du modèle analytique en considérant des vieillissements naturels débutant en juin et en décembre 2017 (en s'appuyant sur les données de Météo-France). Les évolutions théoriques des indicateurs en conditions nominales (20°C et 50% HR) sont également représentées sur les graphes.

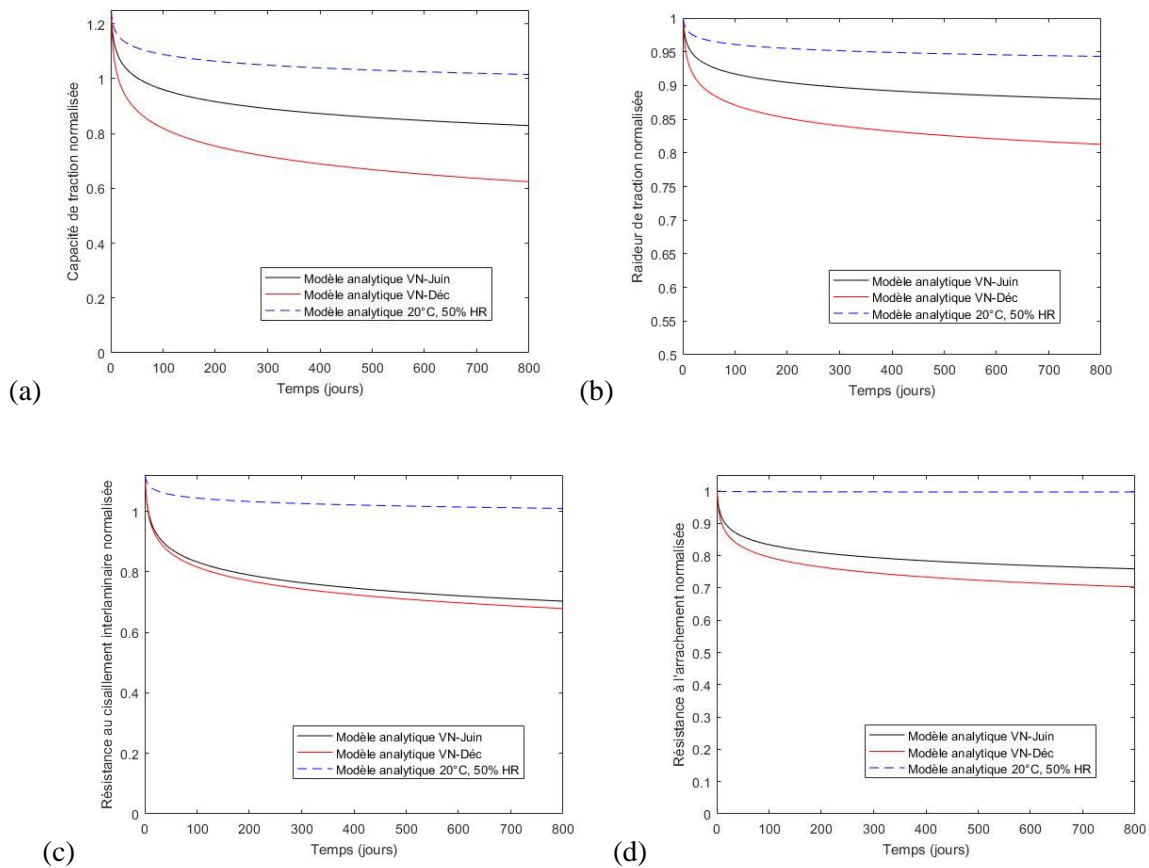


Figure IV-19 : Evolutions des indicateurs de performance prédites au moyen du modèle analytique pour des vieillissements naturels débutant aux mois de juin et décembre 2017 : (a) capacité en traction (b) raideur de traction (c) résistance au cisaillement interlaminaire et (d) résistance à l'arrachement. Les évolutions théoriques en conditions nominales (20°C, 50% HR) sont également représentées.

Les résultats de la Figure IV-19 mettent en évidence une dégradation plus rapide des propriétés du composite bio-sourcé pour un vieillissement naturel débutant en période hivernale, particulièrement pour les performances en traction (capacité et raideur).

Il s'agit d'un résultat important qui confirme l'importance du calendrier des travaux dans le cadre des chantiers de renforcement. Ce point est déjà généralement admis par les ingénieurs et maîtres d'ouvrages, car les retours d'expérience font souvent état de problématiques associées aux chantiers hivernaux.

On se propose alors de faire une optimisation en vue de déterminer les conditions environnementales les plus favorables pour le démarrage du vieillissement naturel, et donc pour la réalisation d'un chantier de renforcement. Ce travail d'optimisation a été réalisé par minimisation de la somme des taux de dégradation de tous les indicateurs de performance (en considérant un poids égal pour tous les indicateurs). La Figure IV-20 montre la surface de réponse du taux de dégradation moyen (somme du taux des 4 indicateurs divisée par 4) en fonction de la température et de l'humidité relative.

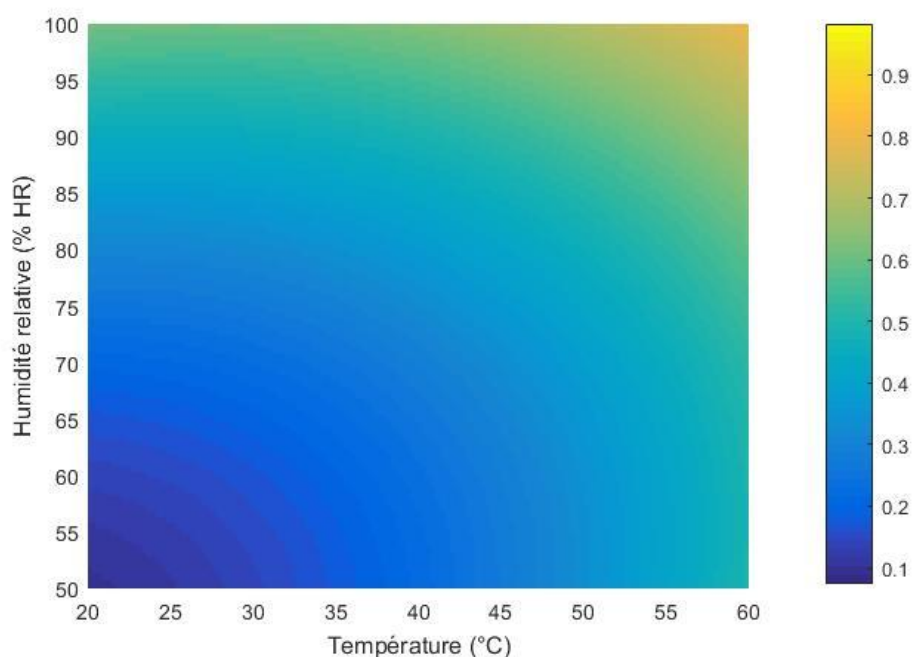


Figure IV-20 : Surface de réponse du taux de dégradation moyen des indicateurs de performance du composite bio-sourcé en fonction de la température et de l'humidité relative.

Les valeurs du taux de dégradation moyen sont restreintes à l'intervalle 0-1, la valeur 0 correspondant aux conditions les moins sévères et la valeur 1 aux plus agressives. On peut considérer que tant que la température est inférieure à 35°C et que l'humidité relative est inférieure à 68% HR, les conditions sont favorables à l'application des composites.

IV.4.3.3 Estimation des durées de vie en condition de service

La durée de vie des composites à fibres de lin a été déterminée au moyen du modèle analytique pour les conditions effectives de vieillissement naturel (démarrage du vieillissement en juin 2017). Comme dans le cas des vieillissement accélérés au paragraphe IV.4.2, les estimations se sont appuyées sur les critères de fin de vie établis selon les règles de dimensionnement proposées par les guides ACI 440.2R-17 et AFGC, ainsi que par Cromwell *et al.*

Tableau IV-20 : Durées de vie prédites au moyen du modèle analytique pour le composite bio-sourcé exposé aux conditions de service (vieillessement naturel à Lyon à partir de juin 2017)

	Durée de vie (en années)			
	Capacité en traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite
<i>ACI-440.2R-17</i>	100	100	97	100
<i>AFGC</i>	100	100	100	71
<i>Cromwell et al.</i>	63	100	17	100

Le Tableau IV-20 rapporte les durées de vie estimées pour les différents indicateurs de performance du composite bio-sourcé. En conditions de service (vieillessement naturel), la résistance au cisaillement interlaminaire semble être l'indicateur le plus critique si on se réfère aux critères de fin de vie basés sur les recommandations de l'ACI et de Cromwell *et al.* En revanche, selon les critères basés sur les recommandations de l'AFGC, la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite serait l'indicateur le plus limitant.

De manière générale, on note des durées de vie pouvant atteindre 70-100 ans, suggérant une très bonne durabilité en conditions de service.

IV.4.3.4 Proposition de coefficients de réduction environnementaux pour les composites à fibres de lin

En l'absence de recommandations pour les bio-composites à fibres naturelles dans les guides de l'ACI et de l'AFGC, nous proposons les coefficients de réduction environnementaux répertoriés dans le Tableau IV-21, en nous basant sur les résultats du modèle analytique dans le cas du vieillissement naturel. En outre, il est proposé de moduler ces coefficients de réduction en fonction de la durée de vie envisagée pour les renforts composites. Par exemple, si les composites sont conçus pour durer 10 ans, il conviendra d'utiliser un coefficient de réduction moins pénalisant que pour les composites destinés à fonctionner 50 ans.

Tableau IV-21 : Coefficients de réduction environnementaux proposés pour les composites à fibres de lin

	Durée de vie envisagée (années)	Coef.	Valeurs proposées pour les coefficients environnementaux de chaque indicateur			
			Capacité en traction	Raideur de traction	Résistance au cisaillement interlaminaire	Résistance à l'arrachement de l'interface
ACI-440	10	C_E	0,9	1	0,8	0,85
	25	C_E	0,85	1	0,75	0,8
	50	C_E	0,8	1	0,7	0,75
AFGC	10	γ	1	1	1,1	1
	25	γ	1	1	1,2	1
	50	γ	1,1	1	1,3	1,1

IV.5 Analyse fiabiliste

Suite au développement des modèles de dégradation analytique et physique, l'étape suivante consiste à probabiliser ces modèles en vue d'évaluer les incertitudes.

Dans le cadre de ce travail de thèse, cette étape n'a été réalisée que sur le modèle analytique, du fait de sa simplicité. Cependant, la probabilisation du modèle physique est également en cours de réalisation au Laboratoire LARIS de l'Université d'Angers, dans le cadre du projet MICRO.

IV.5.1 Probabilisation du modèle

L'introduction de l'incertitude dans le modèle peut se faire selon plusieurs méthodes, par exemple par approche bayésienne ou par processus stochastique. Dans cette étude, nous avons décidé d'exploiter les lois de distribution déterminées précédemment pour probabiliser le modèle analytique.

Dans le paragraphe IV.2.1, une loi de distribution particulière a été identifiée pour chacun des indicateurs de performance. Il a été établi que la capacité en traction et la résistance au cisaillement interlaminaire suivent des lois de distribution normale, tandis que la raideur de traction et la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite suivent des lois de distribution log-normale.

Par conséquent, pour probabiliser le modèle, il suffit de multiplier le modèle de dégradation de chaque indicateur de performance par une variable aléatoire qui suit la loi de distribution associée à cet indicateur :

$$D_{stat-ana}(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = X_0 \times [R_1(\tilde{T}, \tilde{H}) + R_2(\tilde{T}, \tilde{H}) \times A \times \ln(t)] \quad (\text{Eq IV-62})$$

Avec : - X_0 une variable aléatoire

- $X_0 \sim N(\mu, \sigma^2)$ pour la capacité en traction et la résistance au cisaillement interlaminaire

- $X_0 \sim \text{Log} - N(\mu, \sigma^2)$ pour la raideur de traction et la résistance à l'arrachement de l'interface.

La Figure IV-21 présente la probabilisation des différents indicateurs de performance dans les conditions de vieillissement naturel.

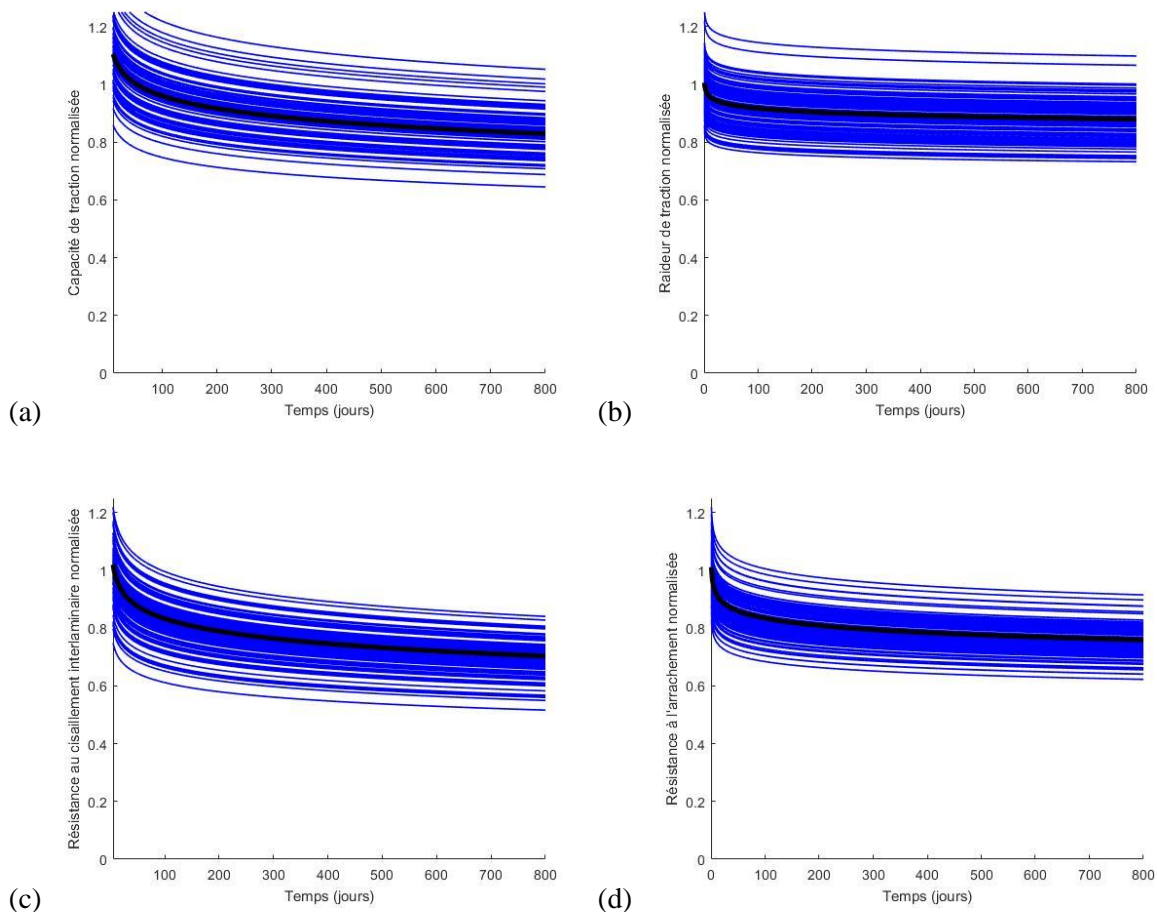


Figure IV-21 : Probabilisation des différents indicateurs de performance en condition de vieillissement naturel : (a) capacité en traction (b) raideur de traction et (c) résistance au cisaillement interlaminaire et (d) résistance à l'arrachement.

IV.5.2 Probabilité de défaillance

Suite à la probabilisation du modèle, il est maintenant possible de tracer la probabilité de défaillance du renfort composite pour les différents indicateurs de performance et toutes les conditions de vieillissement.

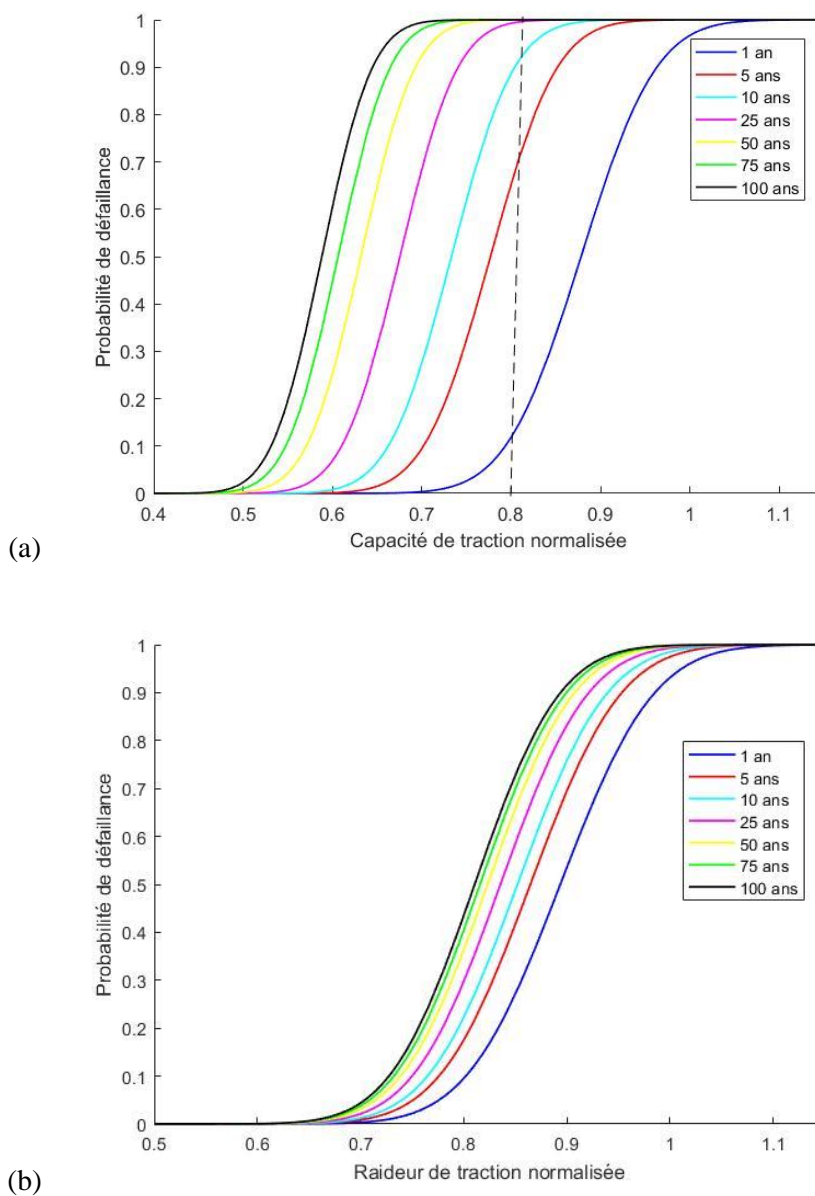


Figure IV-22 : Probabilité de défaillance en condition de vieillissement naturel : (a) capacité en traction et (b) raideur de traction.

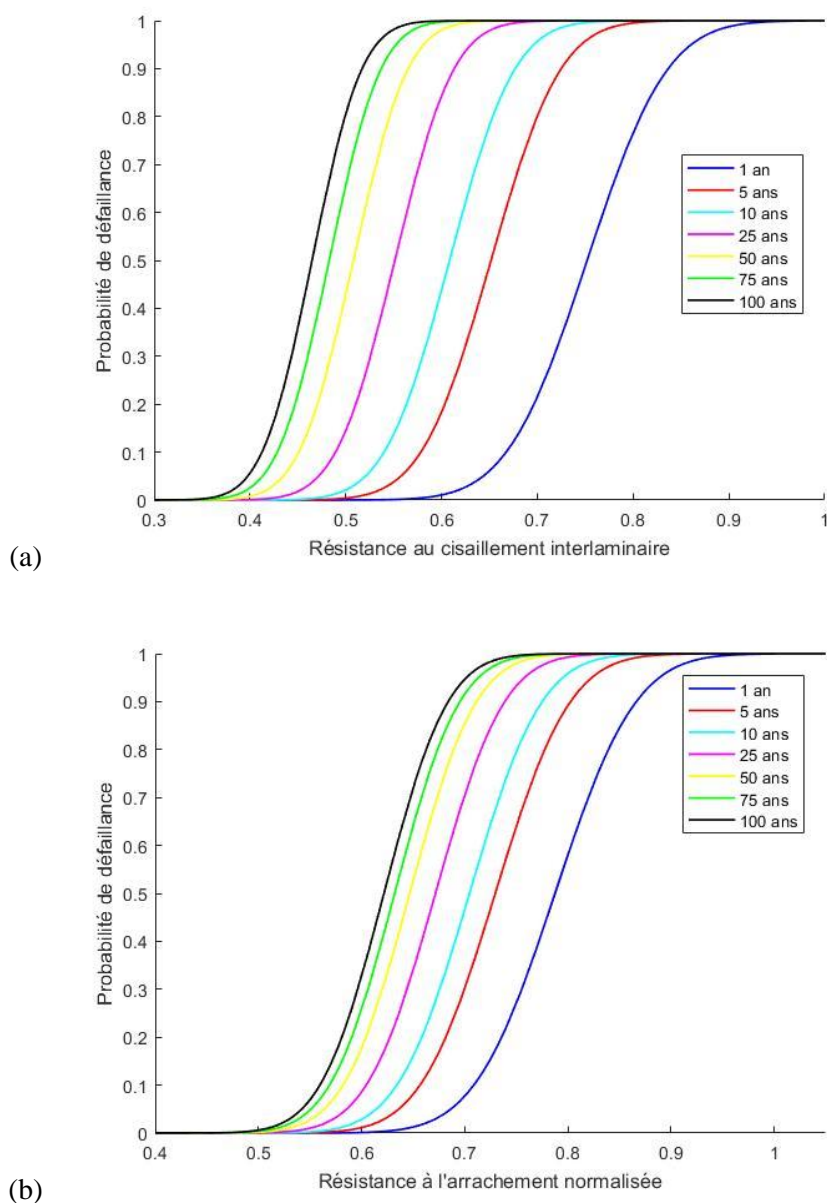


Figure IV-23 : Probabilité de défaillance en condition de vieillissement naturel : (a) résistance au cisaillement interlaminaire et (b) résistance à l'arrachement.

Les Figure IV-22 et Figure IV-23 illustrent la probabilité de défaillance pour les indicateurs de performances du composite bio-sourcé soumis au vieillissement naturel. Chaque courbe individuelle représente la probabilité de défaillance des composites de lin à une échéance donnée (après 1, 5, 10, ... et jusqu'à 100 ans de vieillissement). La courbe bleue, qui représente la capacité en traction du composite après 1 an de vieillissement naturel, montre par exemple qu'il y a une probabilité de 0% pour que le renfort soit défaillant, vis-à-vis de cette capacité, lorsqu'il est soumis à 70% de la capacité initiale du système de référence non vieilli (Figure IV-22-a). Cependant, cette probabilité augmente jusqu'à 50% lorsque le composite est soumis à 87% de sa capacité initiale et ainsi de suite.

D'autre part, la probabilité de défaillance augmente avec le temps, pour un niveau de charge donné. Par exemple, si nous fixons la charge appliquée à 80% de la résistance initiale, la probabilité de défaillance est de 14% après 1 an de vieillissement naturel, et augmente considérablement pour atteindre 75% après 2 ans de vieillissement pour le cas de la capacité en traction.

En revanche, après une exposition de longue durée, l'écart entre les courbes des probabilités de défaillance de 2 années consécutives devient négligeable, par rapport à ce que l'on observe entre 2 années consécutives au jeune âge. Ainsi, l'écart entre les courbes de probabilités de défaillance après 75 ans et 100 ans de vieillissement reste inférieur à celui obtenu entre les deux premières années de vieillissement. Ceci est dû au fait que le modèle de dégradation suit une loi logarithmique où la décroissance des performances intervient principalement dans les premiers temps de vieillissement.

Enfin, nous pouvons aussi conclure, qu'après 100 ans de vieillissement naturel :

- La capacité en traction est toujours supérieure à 45% de la capacité initiale.
- La raideur de traction est toujours supérieure à 65% de la raideur initiale.
- La résistance au cisaillement interlaminaire est toujours supérieure à 35% de la résistance initiale.
- La résistance à l'arrachement est toujours supérieure à 47,5% de la résistance initiale.

IV.6 Conclusion du Chapitre IV

Ce chapitre était consacré à la mise en œuvre d'une démarche fiabiliste s'appuyant sur la base de données expérimentale collectée pour le système bio-sourcé. Une analyse de la variance ANOVA a d'abord été réalisée sur l'ensemble des données expérimentales afin d'évaluer la sensibilité des indicateurs de performance vis à vis des facteurs environnementaux considérés (température T, humidité relative H). Cette analyse de sensibilité a montré que les différents indicateurs sont affectés de manière complexe par la température et l'humidité relative, et que les effets quadratiques et le couplage de ces facteurs doivent être pris en compte lors du développement d'un modèle d'endommagement induit par le vieillissement.

Une seconde partie de l'analyse a ensuite consisté à identifier les lois de distribution statistique les plus adaptées pour décrire les valeurs expérimentales des différents indicateurs de performance à l'état de référence. Selon les indicateurs, des lois de distribution normale ou log-normale ont ainsi été retenues, et on considèrera par la suite que le type de loi de distribution ne change pas au cours du vieillissement pour un indicateur donné.

Deux modèles de dégradation ont ensuite été élaborés en vue de décrire l'évolution dans le temps des indicateurs de performance pour toutes les conditions de vieillissement hygrothermique étudiées

expérimentalement : un modèle analytique incluant de manière explicite les effets quadratiques et le couplage entre la température et l'humidité relative, et un modèle physique basé sur la loi d'Eyring. Chacun de ces modèles comporte une loi de dégradation de type logarithmique et une loi d'accélération permettant de relier différentes conditions de vieillissement. Une comparaison entre les simulations issues des deux modèles et les évolutions expérimentales des indicateurs de performance dans les différentes conditions de vieillissement accéléré montre globalement un bon accord, avec un coefficient de détermination R^2 plus élevé dans le cas du modèle physique. Néanmoins la mise en œuvre du modèle physique apparaît nettement plus complexe que celle du modèle analytique, car elle nécessite un traitement préalable des données expérimentales pour être en mesure d'identifier les coefficients du modèle.

L'étape suivante a ensuite consisté à utiliser ces modèles pour estimer des durées de vie du système de renforcement bio-sourcé dans les conditions de vieillissement accéléré. Des critères de fin de vie du système ont d'abord été définis, en déterminant des valeurs minimales admissibles pour les différents indicateurs de performance à partir des recommandations de dimensionnement proposées notamment par les guides ACI 440-2R.17 et AFGC 2011. Les modèles ont alors permis de déterminer la durée nécessaire pour que chaque indicateur atteigne cette valeur minimale, fournissant ainsi une durée de vie du système selon ce critère. Il ressort que les conditions de vieillissement par immersion à haute température conduisent évidemment aux durées de vie les plus réduites, et que les indicateurs les plus critiques semblent être la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite et la raideur en traction.

En vue d'évaluer la durée de vie en condition de service, une procédure spécifique a ensuite été proposée pour appliquer le modèle analytique au cas du vieillissement naturel, en intégrant les variations réelles de température et d'humidité relative enregistrées sur le terrain pendant les 24 mois d'exposition (données météorologiques Météo-France). Des durées de vie supérieures à 70 ans ont alors été pronostiquées sur la base des critères de fin de vie établis à partir des règles de dimensionnement de l'ACI et de l'AFGC. Selon le modèle, il ressort également que la durée de vie est très impactée par les conditions climatiques en début de vieillissement et moins par les conditions à long terme ; la durée de vie du renfort collé serait ainsi sensiblement réduite s'il était mis en place en hiver.

Le modèle a également été utilisé pour proposer des coefficients de réduction environnementaux spécifiques au système de renforcement à base de fibres de lin.

Enfin, dans une dernière étape, une probabilisation du modèle analytique a été réalisée de manière à déterminer la probabilité de défaillance du système de renforcement bio-sourcé à tout instant de sa durée de vie.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail de recherche était d'étudier la durabilité et la fiabilité de systèmes composites bio-sourcés appliqués au renforcement structurel et à la réhabilitation du patrimoine bâti. Plusieurs types de fibres naturelles et de matrices therm durcissables bio-sourcées ont d'abord été considérés, mais à l'issue d'un travail de formulation et d'évaluation mené dans le cadre du projet ANR MICRO, un système composé d'un tissu UD de fibres de lin et d'une matrice époxyde bio-sourcée de type DGEBA/Phénalkamine a finalement été sélectionné, car présentant à la fois une bonne compatibilité fibre/matrice et de bonnes propriétés mécaniques initiales.

Une vaste campagne expérimentale a ensuite été menée afin d'évaluer l'influence de vieillissements accélérés (de type hygrothermique) et d'une exposition aux conditions climatiques naturelles, sur la microstructure et les performances mécaniques de ce système de renforcement bio-sourcé et de son interface adhésive avec le béton. Dans cette optique, différents types d'échantillons (plaques de composites constitués de 2 plis, et dalles en béton renforcé par un pli de composite) ont d'abord été fabriqués par stratification au contact (procédé aussi appelé « hand lay-up »), avec un temps de polymérisation de 3 semaines en conditions de laboratoire (à température et hygrométrie ambiantes). Ces échantillons ont ensuite été soumis aux différents vieillissements sur une période totale de 24 mois. La campagne de vieillissements accélérés s'est appuyée sur un plan d'expériences optimisé basé sur la matrice de Hoke, permettant de minimiser le nombre de conditions hygrothermiques considérées (6 couples Température - Humidité Relative) tout en permettant d'analyser l'influence de chaque facteur environnemental (T et HR) et l'effet du couplage entre ces facteurs. Quant au vieillissement naturel, il a été réalisé en environnement extérieur sur le site du Laboratoire LMC2 à Lyon.

Une caractérisation systématique des échantillons de composite bio-sourcé à différentes échéances de vieillissement et au moyen de plusieurs techniques d'analyse physico-chimique (gravimétrie, spectroscopie IRTF, DSC, DMA, microscopie) a ensuite permis de mieux appréhender les évolutions microstructurales et les mécanismes d'endommagement de ces matériaux dans les différents environnements. De la même façon, les caractérisations mécaniques systématiques ont permis de suivre les évolutions de plusieurs indicateurs de performances des stratifiés bio-sourcés (capacité et raideur en traction longitudinale, résistance au cisaillement interlaminaire CIL) et de l'interface béton/bio-composite (résistance à l'arrachement par traction directe) induites par les différents vieillissements. Cette campagne a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'exposition au vieillissement naturel ne conduit pas à des dégradations significatives sur la période étudiée (24 mois), en dehors d'une photo-oxydation de la matrice à la surface des échantillons. En revanche, les cycles naturels de température et l'exposition au rayonnement solaire induisent une post-réticulation du réseau époxyde (caractérisée notamment par une

augmentation importante de la T_g de la matrice), ce qui permet de s'approcher d'une polymérisation complète dès la première année d'exposition. D'autre part, le vieillissement naturel semble peu affecter les indicateurs de performance du stratifié en traction, et conduit à des réductions assez limitées (de l'ordre de 15%) de la résistance CIL et de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite après 24 mois d'exposition.

- Les vieillissements accélérés par immersion semblent au contraire très sévères car ils conduisent à une absorption d'eau importante (favorisée par la forte absorption des fibres de lin), générant de la microfissuration, une dégradation des constituants et des interfaces (hydrolyse des parois mitoyennes et primaires des fibres de lin, thermo-oxydation de la matrice à température élevée) ainsi qu'un phénomène intense de plastification de la matrice, qui ne sont pas observés dans le cas du vieillissement naturel. Ces endommagements s'accompagnent de chutes importantes des indicateurs de performances mécaniques du stratifié (pertes de résistance et de raideur en traction pouvant atteindre respectivement -20% et -40%, et perte de résistance CIL pouvant atteindre -30% après 24 mois) et de l'interface béton/composite (pertes de résistance allant jusqu'à -70% après 24 mois en cas d'immersion à 60°C, et évolution du mode de rupture d'un mode cohésif dans le support béton à un mode de rupture adhésive à l'interface). Les mécanismes mis en jeu ici semblent peu représentatifs du vieillissement naturel.
- Les vieillissements dans l'air à température élevée ($\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{HR}\}$ et $\{60^\circ\text{C}, 50\% \text{HR}\}$) semblent plus représentatifs car ils n'induisent pas de fissuration. Cependant, ils conduisent à des dégradations thermiques des fibres de lin et à une oxydation de la matrice à travers l'épaisseur du composite. Par ailleurs, ces conditions induisent une augmentation des indicateurs de performance en traction et CIL à court terme (les 6 premiers mois), associée à une post-réticulation, suivie par une dégradation de ces mêmes indicateurs à plus long terme, liée à la thermo-oxydation des constituants (matrice bio-époxyde et fibres de lin). Une diminution de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite (jusqu'à - 35% environ) a également été observée sans changement du mode de rupture, ce dernier restant cohésif dans le béton. Cette dégradation pourrait donc être liée à une diminution de la résistance en traction du béton dans ces conditions particulières.
- Quant au vieillissement à $\{20^\circ\text{C} ; 50\% \text{HR}\}$, il n'engendre pas d'évolution significative de la microstructure des stratifiés (pas de post-réticulation ou très peu) ni d'évolution notable des indicateurs de performances mécaniques. Ces éléments montrent que cette condition n'est pas non plus représentative de l'environnement de service.

Une dernière partie expérimentale a ensuite apporté des éléments de comparaison entre le système composite bio-sourcé et un système traditionnel à fibres de carbone (procédé SikaWrap® de l'entreprise Sika). Conformément à ce qui était attendu, le système traditionnel a présenté des performances mécaniques initiale bien plus élevée que celles du système bio-sourcé (notamment des propriétés en traction longitudinale 4 à 5 fois supérieures). Ce résultat confirme que le bio-composite n'a pas vocation à remplacer les systèmes existants dans les applications sur structures très sollicitées, car il serait nécessaire de superposer 4 à 5 plis de tissus de lin pour approcher les caractéristiques d'un pli usuel. Néanmoins, les évolutions normalisées des indicateurs de performances dans les différentes conditions de vieillissement (en dehors de l'immersion directe à haute température) sont apparues assez comparables pour les deux systèmes, et même plus favorables pour le bio-composite en ce qui concerne la résistance à l'arrachement de l'interface béton/composite. Ce résultat prometteur en terme de durabilité semble lié à la très bonne tenue environnementale de la résine époxy bio-sourcée DGEBA /phénalkamine développée dans le cadre du projet MICRO, qui présente une très faible absorption en eau, et une densité de réticulation assez élevée après post-réticulation comme en témoigne sa $T_{g_{max}}$ proche de 80°C.

La dernière partie du manuscrit a été consacrée à la mise en œuvre d'une approche fiabiliste s'appuyant sur la base de données expérimentale préalablement collectée pour le système de renforcement bio-sourcé à fibres de lin. Soulignons que la méthodologie proposée dans cette étude pourra parfaitement être appliquée à d'autres systèmes de renforcement dans des études ultérieures.

Une analyse statistique de l'ensemble des données par la méthode ANOVA (analyse de la variance) a d'abord montré que les différents indicateurs de performances du bio-composite sont affectés de manière complexe par la température et l'humidité relative. Il est ainsi apparu que les effets quadratiques et le couplage de ces deux facteurs environnementaux ont une influence sur l'évolution des indicateurs et doivent donc être pris en compte lors du développement d'un modèle de dégradation. Les lois de distribution statistique les plus adaptées pour décrire les performances des différents indicateurs de performance ont ensuite été identifiés à l'état de référence initial (avant vieillissement). Une loi de distribution normale a ainsi été retenue pour la capacité en traction et la résistance CIL, tandis qu'une loi log-normale a permis de mieux décrire les distributions statistiques de la raideur de traction et de la résistance à l'arrachement de l'interface béton/bio-composite. Une hypothèse forte faite à ce stade est que la loi de distribution de chaque indicateur reste ensuite inchangée au cours des vieillissements (quelle que soit l'environnement considéré).

Deux approches différentes ont alors été suivies en vue de construire un modèle de dégradation décrivant l'évolution des indicateurs de performance dans le temps pour toute condition de vieillissement hygrothermique. La première approche repose sur un modèle analytique incluant de manière explicite les effets quadratiques et le couplage entre la température et l'humidité relative. La deuxième approche

repose sur un modèle physique basé sur la loi d'Eyring. Chacun des modèles comporte une loi de dégradation de type logarithmique et une loi d'accélération permettant de relier entre elles les différentes conditions de vieillissement. Le modèle analytique est relativement simple à mettre en œuvre, (notamment pour identifier les paramètres à partir des données d'expériences) mais reste un modèle purement mathématique. Le modèle physique est lui beaucoup complexe et nécessite un traitement préalable des données ; des développements complémentaires restent en cours au Laboratoire LARIS de l'Université d'Angers en vue d'améliorer les performances et l'ergonomie de ce modèle.

Les deux modèles ont ensuite été utilisés pour estimer les durées de vie du système de renforcement bio-sourcé dans les conditions de vieillissements accélérés et naturel en se basant sur des critères de fin de vie définis par les guides ACI 440-2R.17 et AFGC 2011.

En vue d'évaluer la durée de vie en condition de service, une procédure spécifique a ensuite été proposée pour appliquer le modèle analytique dans le cas du vieillissement naturel, en intégrant les variations effectives de température et d'humidité relative enregistrées sur le terrain pendant les 24 mois d'exposition (données météorologiques de Météo-France). Des durées de vie supérieures à 60 ans ont alors été obtenues sur la base des critères de fin de vie établis à partir des règles de dimensionnement des 2 codes considérés (ACI et AFGC). Cette approche a également permis de proposer des coefficients de réduction environnementaux spécifiques à ces systèmes bio-époxy / fibres de lin.

Enfin, les lois de distributions statistiques précédemment définies ont été utilisées dans la phase de probabilisation du modèle analytique afin de calculer la probabilité de défaillance du système de renforcement bio-sourcé exposé aux différentes conditions de vieillissements accélérés / naturel.

En définitive, le système de renforcement à matrice bio-époxyde renforcée par fibres de lin a fourni des résultats plutôt prometteurs dans le cadre de cette étude de durabilité. En effet, les essais physico-chimiques ont démontré que le vieillissement naturel n'engendre pas de dégradation notable sur les 24 mois de l'étude (pas de microfissuration ni de phénomènes d'oxydation marqués en dehors d'une photo-oxydation de surface du polymère), mais au contraire une post-cuisson bénéfique de la matrice bio-époxy. De la même façon, les indicateurs de durabilité ont été peu affectés par l'exposition en environnement extérieur, et l'adhérence sur support béton ainsi que son évolution dans le temps semblent très comparables à celles des systèmes traditionnels à fibres de carbone. Les modélisations réalisées ont par ailleurs conduit à des prédictions de durée de vie relativement élevées pour ce système de renforcement bio-sourcé en conditions de service.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être esquissées et mériteraient d'être abordées dans des études complémentaires ultérieures.

Il apparaît tout d'abord que certaines améliorations pourraient être apportées au niveau du plan d'expérience et des protocoles d'essais / de vieillissement de l'étude de durabilité :

- Nous avons montré que le vieillissement par immersion directe dans l'eau met en jeu des mécanismes peu représentatifs de ce qui se passe en conditions de service (micro et macro-fissurations, hydrolyse et extraction de certains composés amorphes ou faiblement cristallisés des fibres de lin). En vue de simuler le vieillissement humide, il serait alors plus pertinent d'étudier le comportement de ces système bio-sourcés exposés dans l'air humide (à des taux élevés d'hygrométrie de l'ordre de 85 ou 90% HR par exemple) plutôt qu'en immersion ;
- Des essais de vieillissement accélérés utilisant des cycles de température et d'humidité devraient également être introduits dans le plan d'expériences pour essayer de mieux simuler le vieillissement naturel.
- Nous avons vu que l'exposition à des températures de 40 ou 60°C induit des phénomènes de post-cuisson dès les premières semaines de vieillissement. Il serait donc judicieux de suivre plus finement les évolutions des indicateurs de performances mécaniques des composites sur les 3 premiers mois d'exposition. Les données recueillies permettraient alors de modéliser l'augmentation des propriétés initiales liées à la post-réticulation, et de mieux découpler ces effets de ceux induits par les mécanismes de dégradation ;
- La température la plus basse considérée dans la présente étude était de 20°C. Afin de généraliser les résultats, il serait également intéressant d'inclure dans le programme expérimental des températures plus basses (entre 5 et 15°C par exemple), plus représentatives des températures extérieures en intersaison et en hiver, et de les associer à des taux d'hygrométrie élevés ;
- Il serait également souhaitable d'intégrer d'autres facteurs environnementaux dans le plan d'expérience, tels que l'effet des alcalis, l'influence de cycles gel/dégels, humidité/séchage, etc... ;
- Dans cette étude, la résistance à l'arrachement obtenue par essai de traction directe (ou pastillage) a été choisie comme indicateur de référence pour caractériser les performances de l'interface adhésive béton/composite. Ce choix était principalement guidé par des considérations pratiques liées à la facilité de réalisation de cet essai. Cependant, les renforts composites collés sur ouvrages étant plutôt sollicités en cisaillement, il serait pertinent de remplacer le pastillage par un essai de cisaillement à simple ou double recouvrement sur assemblage béton/composite. Mais en contrepartie, cela alourdirait bien sûr fortement la campagne expérimentale ;

De la même façon, certains aspects de l'approche fiabiliste méritent d'être approfondis dans le cadre d'études complémentaires :

- Une hypothèse forte faite dans la présente étude était de considérer que les lois de distributions statistiques des indicateurs de performances n'évoluaient pas pendant le vieillissement et restaient identiques à celles identifiées pour les échantillons de référence non vieillis. En toute rigueur, il conviendrait de vérifier ce point de manière expérimentale sur des séries statistiquement représentatives d'échantillons vieillis ;
- Des développements complémentaires doivent encore être apportés au modèle physique de dégradation ; la probabilisation de ce modèle sera ensuite plus adaptée pour évaluer la probabilité de défaillance des structures réparées par composites collés ;
- Des méthodes de probabilisation basées sur des approches stochastiques devraient également être explorées ;
- En vue d'améliorer les prédictions sur les durées de vie des renforts composites, il conviendrait de définir des critères de fin de vie plus pertinents que ceux basés sur les valeurs de dimensionnement fournies par les codes usuels ;
- Enfin, comme la méthodologie proposée est générique et peut être mise en œuvre pour tout système de renforcement, il serait intéressant de l'appliquer aux données expérimentales collectées pour le système traditionnel UD matrice époxyde / fibres de carbone (procédé SikaWrap®).

REFERENCES

- Abanilla, M. A., Li, Y., & Karbhari, V. M. (2005). Durability characterization of wet layup graphite/epoxy composites used in external strengthening. *Composites Part B: Engineering*, **37**(2–3), 200–212.
- Abeyasinghe, H. P., Edwards, W., Pritchard, G., & Swampillai, G. J. (1982). Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions. *Polymer*, **23**(12), 1785–1790.
- ACI. (2004). *Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening existing structures*. ACI committee 440.
- ACI Committee 440. (2008). *Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening concrete structures*, American Concrete Institute.
- Adamson, M. J. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, **15**(7), 1736–1745.
- Akaike, H. (1973). Information theory and an extension of the maximum likelihood principle. *International Symposium on Information Theory*, (Éds., B.N, 267-281.
- Akbarzadeh, H., & Maghsoudi, A. A. (2010). Experimental and analytical investigation of reinforced high strength concrete continuous beams strengthened with fiber reinforced polymer. *Materials & Design*, **31**(3), 1130–1147.
- Alix, S., Philippe, E., Bessadok, A., Lebrun, L., Morvan, C., & Marais, S. (2009). Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. *Bioresource Technology*, **100**(20), 4742–4749.
- Apicella, A., & Nicolais, L. (1985). Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 69–77.
- Arbelaiz, A., Fernández, B., Ramos, J. A., Retegi, A., Llano-Ponte, R., & Mondragon, I. (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology*, **65**(10), 1582–1592.
- Assarar, M., Scida, D., El Mahi, A., Poilâne, C., & Ayad, R. (2011). Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax–fibres and glass–fibres. *Materials & Design*, **32**(2), 788–795.
- Association Française de Génie Civil. (2011). Réparation et renforcement des structures en béton au moyen des matériaux composites, Bulletin Scientifique et Technique de l'AFGC.

- ASTM D3165-07. (2014). Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading of Single-Lap-Joint Laminated Assemblies.
- ASTM D7565 / D7565M. (2017). Standard Test Method for Determining Tensile Properties of Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites Used for Strengthening of Civil Structures.
- Aziz, S. H., & Ansell, M. P. (2004). The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 1 - polyester resin matrix. *Composites Science and Technology*.
- Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., & Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, **47**, 424–442.
- Bagdonavicius, V., & Nikulin, M. (2001). *Accelerated Life Models*, Vol. 94, Chapman and Hall/CRC.
- Balazs, G. L. (2017). Micromechanics of FRP, constituent materials and relationships. In *FRP training course UGent*.
- Baley, C. (2004). Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers. *Journal of Materials Science*, **39**(1), 331–334.
- Baley, C. (2005). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Ref: TIP580WEB - "Matériaux Fonctionnels."*
- Baley, C., Le Duigou, A., Bourmaud, A., & Davies, P. (2012). Influence of drying on the mechanical behaviour of flax fibres and their unidirectional composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(8), 1226–1233.
- Bank, L. C., Gentry, T. R., & Barkatt, A. (1995). Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **14**(6), 559–587.
- Bao, L. R., & Yee, A. F. (2002). Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: Part II-woven and hybrid composites. *Composites Science and Technology*, **62**(16), 2111–2119.
- Batra, S. K. (1985). Other long vegetable fibers. *Handbook of Fiber Science and Technology*, **4**, 727–808.
- Batra, S. K. (2006). Other long vegetable fibers. In M. Lewin, ed., *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition*, Vol. 20061511, CRC Press.
- Bellenger, V., & Verdu, J. (1985). Oxidative skeleton breaking in epoxy–amine networks. *Journal of Applied Polymer Science*, **30**(1), 363–374.

- Bensadoun, F., Vallons, K., Lessard, L., Verpoest, I., & Van Vuure, A. (2015). Residual properties and damage evolution of flax-epoxy composites subjected to fatigue loading.
- Benzarti, K., Chataigner, S., Quiertant, M., & Aubagnac, C. (2009). Durability of the composite/concrete adhesive bond under accelerated ageing. *17th International Conference on Composite Materials, ICCM-17*, (July).
- Benzarti, K., Chataigner, S., Quiertant, M., Marty, C., & Aubagnac, C. (2011). Accelerated ageing behaviour of the adhesive bond between concrete specimens and CFRP overlays. *Construction and Building Materials*, **25**(2), 523–538.
- Benzarti, K., Ruocci, G., Argoul, P., & Freddi, F. (2012). An improved damage model to predict the failure process in FRP/concrete assemblies. *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III - Proceedings of the 3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR 2012*, (September), 1278–1284.
- Berthelot, J.-M. (2012). Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures. *Er, Paris (5ième Édition)*. ISBN : 978-2-7430-1450- 6.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. In *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, pp. 221–274.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Lucka-Gabor, M., & Gutowski, V. S. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*.
- Boll, D. J., Bascom, W. D., & Motiee, B. (1985). Moisture absorption by structural epoxy-matrix carbon-fiber composites. *Composites Science and Technology*, **24**(4), 253–273.
- Bourchak, M., & Khan, A. (2013). Acoustic Emission Characterization of Matrix Damage Initiation in Woven CFRP Composites. *Materials Sciences & Applications*, **4**(9), 509–515.
- British Concrete Society. (2000). *Design guidance for strengthening concrete structures using fibre composite materials. Technical Report No 55*.
- Carfagna, C., & Apicella, A. (1983). Physical degradation by water clustering in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **28**(9), 2881–2885.
- Carter, H. G., & Kibler, K. G. (1978). Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, **12**, 118–131.
- CCFAT. (2016). Avis Technique 3/16-875 - Sika CarboDur SikaWrap, 24.
- CCFAT. (2017). Avis Technique 3/14-757*V2. *Foreva® TFC (Ou TFC H)*, 45.

- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2013). Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **130**(1), 297–306.
- Céline, A., Fréour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2014). The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. *Frontiers in Chemistry*, **1**, 43.
- Chaallal, O., Mofidi, A., Benmokrane, B., & Neale, K. (2011). Embedded Through-Section FRP Rod Method for Shear Strengthening of RC Beams: Performance and Comparison with Existing Techniques. *Journal of Composites for Construction*, **15**(3), 374–383.
- Chang, K. K. (2001). Aramid Fibers. In *ASM Handbook Volume 21-Composites*, pp. 41–45.
- Charlet, K., Baley, C., Morvan, C., Jernot, J. P., Gomina, M., & Bréard, J. (2007). Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38**(8), 1912–1921.
- Charlet, K., Eve, S., Jernot, J. P., Gomina, M., & Breard, J. (2009). Tensile deformation of a flax fiber. *Procedia Engineering*, **1**(1), 233–236.
- Chilali, A., Assarar, M., Zouari, W., Kebir, H., & Ayad, R. (2017). Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **95**, 75–86.
- Chlela, R., Zombré, W., Quiertant, M., Curtil, L., & Benzarti, K. (2019). Influence du vieillissement hygrothermique sur le comportement mécanique de composites conventionnels ou biosourcés destinés au renforcement de structures. In *JNC 21*, pp. 1–10.
- Clarke, J. L. (1993). The need for durable reinforcement. In *Alternate Materials for the Reinforcement and Prestressing of Concrete*, pp. 1–33.
- CLEC. (2019). Confédération Européenne du Lin et du Chanvre - <http://www.mastersoflinen.com/fre/celc/1-presentation>.
- CNR-DT 200 R1/2013. (2013). *Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Existing Structures*.
- Commission de l'aménagement du territoire et du développement durable. (2015). La requalification du parc immobilier privé à Marseille, 49.
- Commission de l'aménagement du territoire et du développement durable. (2017). Les infrastructures routières et autoroutières: un réseau en danger, 41.
- Commission de l'aménagement du territoire et du développement durable. (2019). Sécurité des ponts :

- éviter un drame, 148.
- Coroller, G., Lefeuvre, A., Le Duigou, A., ... Baley, C. (2013). Effect of flax fibres individualisation on tensile failure of flax/epoxy unidirectional composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **51**, 62–70.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press.
- Cromwell, J. R., Harries, K. A., & Shahrooz, B. M. (2011). Environmental durability of externally bonded FRP materials intended for repair of concrete structures. *Construction and Building Materials*, **25**(5), 2528–2539.
- Cuinat-guerraz, N. (2016). Environmental resistance of flax/bio-based epoxy and flax/polyurethane composites manufactured by resin transfer moulding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **88**, 140–147.
- Damian, C., Espuche, E., & Escoubes, M. (2001). Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy–amine networks. *Polymer Degradation and Stability*, **72**(3), 447–458.
- Daviaud, R., & Filliatre, C. (1985). Introduction aux matériaux composites, 1 Matrices organiques. *Institut Des Matériaux Composites, Edition CNRS (1985). ISBN 2-222-03628-3.*
- Deussen, H. (Schlafhorst, I. . C. N. (1993). Improved cotton fiber properties: the textile industry's key to success in global competition. *Proceedings - Beltwide Cotton Conferences (USA)*.
- Dittenber, D. B., & GangaRao, H. V. S. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**(8), 1419–1429.
- Duigou, A. Le, Davies, P., & Baley, C. (2011). Replacement of Glass/Unsaturated Polyester Composites by Flax/PLLA Biocomposites: Is It Justified? *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, **5**(4), 466–482.
- Ernault, E. (2016). Thermo-oxydation des réseaux Epoxy/Amine, 221.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, **37**(11), 1552–1596.
- Fatemi, S. Z. (2012). Planification des essais accélérés : optimisation, robustesse et analyse, 138 p.
- Fayolle, B., & Verdu, J. (2005). Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques Ingénieur*.

- Fib Bulletin 14. (2001). *Externally bonded FRP reinforcement for RC structures*.
- Fib Bulletin 40. (2007). *FRP reinforcement in RC structures*.
- Fiore, V., Valenza, A., & Di Bella, G. (2012). Mechanical behavior of carbon/flax hybrid composites for structural applications. *Journal of Composite Materials*, **46**(17), 2089–2096.
- Flax council of Canada. (2014). Flax council of Canada. <http://flaxcouncil.ca> (Page consultée le 6 septembre 2015).
- Fraga, A. N., Alvarez, V. A., Vazquez, A., & de la Osa, O. (2003). Relationship between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*, **37**(17), 1553–1574.
- Galy, J., & Viretto, A. (2018). Biobased epoxy networks for civil engineering applications. *Proceedings of the 9th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2018)*, 264–269.
- Green, M. F., Bisby, L. A., Beaudoin, Y., & Labossiere, P. (1998). Effects of freeze-thaw action on the bond of FRP sheets to concrete. In *Durability of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composites for Construction CDCC'98*, pp. 179–190.
- Groupe Depestele. (2016). Synthèse de l'analyse de cycle de vie, 3.
- Groupe Depestele. (2017). Fiche produit - Textile technique 100% LIN LINCORE ® FF. https://www.Groupepestele.Com/Pro_ecomateriaux_licoreffang.Html.
- Hajj, N. EL, Dheilily, R. M., Aboura, Z., Queneudec, M. ., & Benzeggagh, M. L. (2009). Procédé de fabrication des composites 100 % végétaux : Effet de la granulométrie des étoupes de lin et de l'ajout des bios liants. *Jnc 16*.
- Hallonet, A. (2016). Développement et caractérisation d'un matériau composite à base de fibres de lin : application au renforcement de structures en béton par collage externe.
- Hong, B., Xian, G., & Wang, Z. (2018). Durability study of pultruded carbon fiber reinforced polymer plates subjected to water immersion. *Advances in Structural Engineering*, **21**(4), 571–579.
- Hosen, M., Jumaat, M., Alengaram, U., Islam, A., & bin Hashim, H. (2016). Near Surface Mounted Composites for Flexural Strengthening of Reinforced Concrete Beams. *Polymers*, **8**(3), 67.
- Houhou, N., Benzarti, K., Quiertant, M., ... Gagnon, A. (2014). Durability of concrete / FRP bonded assemblies subjected to hydrothermal coupled creep ageing mechanisms : Experimental and numerical investigations. In *TRA 2014*, p. 10.

- Ilczyszyn, F., Cherouat, A., & Montay, G. (2012). Caractérisation des propriétés mécaniques de fibres de chanvre. *Matériaux & Techniques*, **100**(5), 451–457.
- International Organization for Standardization. (n.d.). ISO 14130:1997/Cor.1:2003(en), Fibre-reinforced plastic composites — Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method TECHNICAL CORRIGENDUM 1.
- ISIS Canada. (2001). ISIS, Design Manual No. “4: Strengthening Reinforced Concrete Structures with Externally Bonded Fibre Reinforced Polymers.” Intelligent Sensing for Innovative Structures.
- ISO 14125. (1998). Fibre-reinforced plastic composites — Determination of flexural properties.
- ISO 527-2. (2012). Plastiques -- Détermination des propriétés en traction -- Partie 2: Conditions d’essai des plastiques pour moulage et extrusion.
- ISO 527-5. (2009). Plastics -- Determination of tensile properties -- Part 5: Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites.
- JSCE. (2001). *Recommendations for Upgrading of Concrete Structures With Use of Continuous Fiber Sheets I. Recommendations for Upgrading of Concrete Structures With Use of Continuous Fiber Sheets Contents*.
- Kaiser, H. (1989). Strengthening of reinforced concrete with CFRP plates.
- Karbhari, V. M., & Abanilla, M. A. (2007). Design factors, reliability, and durability prediction of wet layup carbon/epoxy used in external strengthening. *Composites Part B: Engineering*, **38**(1), 10–23.
- Kato, Y., Yamaguchi, T., Nishimura, T., & Uomoto, T. (1997). Computational model for deterioration of aramid fibre by ultraviolet rays. In *Proceedings of the 3rd International Symposium Non-Metallic (FRP) Reinforcement for Concrete Structures*, Vol. 2, pp. 163–170.
- Kwan, W. H., Cheah, C. B., Ramli, M., & Chang, K. Y. (2018). Alkali-resistant glass fiber reinforced high strength concrete in simulated aggressive environment. *Materiales de Construcción*, **68**(329), 147.
- Lacoste, C., & Bergeret, A. (2018). Basalt, flax and hybrid fabrics reinforced epoxy composites to repair concrete structures. *Proceedings of the 9th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2018)*, 258–263.
- Lacoste, C., Bergeret, A., & Otazaghine, B. (2017). Rapport ANR micro - Tâche 1: Formulation et optimisation de la mise en œuvre des matériaux composites à fibres naturelles, Rapport d’étude de Ecole des Mines d’Alès, 57.

- Lamy, B., & Pomel, C. (2002). Influence of fiber defects on the stiffness properties of flax fibers-epoxy composite materials. *Journal of Materials Science Letters* 21, (15), 211–1213.
- Laronde, R. (2011). *Fiabilité et durabilité d'un système complexe dédié aux énergies renouvelables Application à un système photovoltaïque.*
- Le Duigou, A., Davies, P., & Baley, C. (2010). Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(l-lactide) bio-composites. *Composites Science and Technology*, 70(2), 231–239.
- Le Moigne, N. (2009). Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres To cite this version : HAL Id : tel-00353429.
- Li, K., Wang, K., Zhan, M., & Xu, W. (2013). The change of thermal–mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2340–2346.
- Li, S., Hu, J., & Ren, H. (2017). The combined effects of environmental conditioning and sustained load on mechanical properties of wet lay-up fiber reinforced polymer. *Polymers*, 9(7).
- Li, Y., & Xue, B. (2016). Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, 126, 144–158.
- Liang, H., Li, S., Lu, Y., & Yang, T. (2018). Reliability Study on FRP Composites Exposed to Wet-Dry Cycles. *Applied Sciences*, 8(6), 892.
- Machida, A. (1993). State-of-the-art report on continuous fiber reinforcing materials. *Second Research Committee on CFRM, Japan Society of Civil Engineers: Concrete Engineering Series 3.*
- Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Ouahioune, M., & Gardette, J.-L. (2005). Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(5), 575–584.
- Matthys, S. (2017). Introduction to FRP materials and industry perspective. In *FRP training course UGent*, FRP training course UGent.
- Maxwell, A. S., Broughton, W. R., Dean, G., & Sims, G. D. (2005). Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. In *NPL Report DEPC MPR*, 16, 22.
- McGarry, F. J. (1970). Building Design with Fibre Reinforced Materials. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 319(1536), 59–68.
- Moriana, R., Vilaplana, F., Karlsson, S., & Ribes, A. (2014). Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation. *Carbohydrate Polymers*, 112, 422–431.

- Mussig, J. (2010). Industrial Applications of Natural Fibres. *A John Wiley and Sons, Ltd., Publication*, **10**.
- Nanni, A., & Bradford, N. M. (1995). FRP jacketed concrete under uniaxial compression. *Construction and Building Materials*, **9**(2), 115–124.
- NF EN 1542. (1999). Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Measurement of bond strength by pull-off.
- Oksman, K., Skrifvars, M., & Selin, J.-F. (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, **63**(9), 1317–1324.
- Paiva Júnior, C. Z., De Carvalho, L. H., Fonseca, V. M., Monteiro, S. N., & D’Almeida, J. R. M. (2004). Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites. *Polymer Testing*.
- Phani, K. K., & Bose, N. R. (1986). Hydrothermal ageing of CSM-laminate during water immersion — an acousto-ultrasonic study. *Journal of Materials Science*, **21**(10), 3633–3637.
- Phani, K. K., & Bose, N. R. (1987). Temperature dependence of hydrothermal ageing of CSM-laminate during water immersion. *Composites Science and Technology*, **29**(2), 79–87.
- Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., & Le, T. M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **83**, 98–112.
- Pillin, I., Kervoelen, A., Bourmaud, A., Goimard, J., Montrelay, N., & Baley, C. (2011). Could oleaginous flax fibers be used as reinforcement for polymers? *Industrial Crops and Products*, **34**(3), 1556–1563.
- Poilâne, C., Cherif, Z. E., Richard, F., Vivet, A., Ben Doudou, B., & Chen, J. (2014). Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material. *Composite Structures*, **112**, 100–112.
- Quiertant, M., Benzarti, K., Schneider, J., Landrin, F., Landrin, M., & Boinski, F. (2017). Effects of Ageing on the Bond Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer/Concrete Adhesive Joints: Investigation Using a Modified Double Shear Test. *Journal of Testing and Evaluation*, **45**(6).
- Quiertant, M., & Clement, J.-L. (2011). Behavior of RC columns strengthened with different CFRP systems under eccentric loading. *Construction and Building Materials*, **25**(2), 452–460.
- Rahimi, H., & Hutchinson, A. (2001). Concrete beams strengthened with externally bonded FRP plates. *Journal of Composites for Construction*, (February), 44–56.
- Ramesh, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2013). Mechanical property evaluation of sisal–jute–

- glass fiber reinforced polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, **48**, 1–9.
- Regazzi, A. (2013). *A contribution to the study of the coupled thermo-hydro-mechanical aging of PLA/flax biocomposites*.
- Ritchie, P., Thomas, D., Lu, L., & Conneley, G. (1991). External reinforcement of concrete beams using fiber reinforced plastics. *ACI Structural Journal*, **88**(4), 490–500.
- Rosenboom, O., & Rizkalla, S. (2006). Behavior of Prestressed Concrete Strengthened with Various CFRP Systems Subjected to Fatigue Loading. *Journal of Composites for Construction*, **10**(6), 492–502.
- Rouch, M. (2018). Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin, 231.
- Roudier, A. (2012). Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin. *Thesis*, 204.
- Saadatmanesh, H., Ehsani, M. R., & Jin, L. (1996). Seismic strengthening of circular bridge pier models with fiber composites. *ACI Structural Journal*, pp. 639–647.
- Saadatmanesh, H., & Tannous, F. (1997). Durability of FRP rebars and tendons. In *Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Metallic (FRP) Reinforcement for Concrete Structures*, Vol. 2, pp. 147–154.
- Salvia, M. (2017). Résultats d'essais « caractérisation des matériaux en vue du choix du système bio », rapport du Laboratoire LTDS, Ecole Centrale de Lyon, 16.
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C., & Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. In *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, Pergamon, pp. 982–1021.
- Schwartz, M. M. (1992). *Composite Materials Handbook. Second Edition*, McGraw-Hill, New York.
- Scida, D., Assarar, M., Poilâne, C., & Ayad, R. (2013). Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering*, **48**, 51–58.
- Seible, F., Priestley, M. J. N., & Innamorato, D. (1995). Earthquake retrofit of bridge columns with continuous fiber jackets. In *Advanced Composites Technology Transfer Consortium Report No. ACTT-95/08UCSD*, University of California, San Diego.
- Sen, R., Shahawy, M., Rosas, J., & Sukumar, S. (1997). Durability of AFRP & CFRP pretensioned piles in a marine environment. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Non-Metallic (FRP)*

- Reinforcement for Concrete Structures*, **2**, 123–130.
- Sen, R., Mariscal, D., & Shahawy, M. (1993). Durability of Fiberglass Pretensioned Beams. *ACI Structural Journal*, **90**(5), 525–533.
- Sen, R., Mullins, G., & Salem, T. (2002). Durability of E-Glass/Vinylester Reinforcement in Alkaline Solution. *ACI Structural Journal*, **99**(3), 369–375.
- Sika France. (2016). Notice produit n°9.8 version n°2016-163, SikaWrap® -230 C - Tissu de fibres de carbone unidirectionnelles, conçu pour les applications de renforcement de structures, 1–5.
- Sika France. (2018). Notice produit version 03.01, Sikadur® 330- Résine d'imprégnation époxydique pour tissu de renforcement, 1–5.
- Silva, M. A. G., da Fonseca, B. S., & Biscaia, H. (2014). On estimates of durability of FRP based on accelerated tests. *Composite Structures*, **116**(1), 377–387.
- Singh, B., Gupta, M., & Verma, A. (2000). The durability of jute fibre-reinforced phenolic composites. *Composites Science and Technology*, **60**(4), 581–589.
- Singleton, A. C. N., Baillie, C. A., Beaumont, P. W. R., & Peijs, T. (2003). On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites Part B: Engineering*, **34**(6), 519–526.
- Stamboulis, A., Baillie, C. A., Garkhail, S. K., Melick, H. G. H. van, & Peijs, T. (2000). Environmental Durability of Flax Fibres and their Composites based on Polypropylene Matrix. *Applied Composite Materials*, **7**(5/6), 273–294.
- Steckel, G. L., Hawkins, G. F., & Bauer, J. L. (1998). Environmental durability of composites for seismic retrofit of bridge columns. In *Second International Conference on Composites in Infrastructure National Science Foundation*, Vol. 2.
- Struers. (2019). Généralité sur le prépolissage et le polissage, site internet de la société Struers. <https://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Grinding-and-polishing#>.
- Tarantili, P. A., & Andreopoulos, A. G. (1996). Mechanical Properties of Epoxies Reinforced with Chloride-Treated Aramid Fibers, 267–276.
- TenCate. (2017). TenCate Market Study - <https://www.toraytac.com>.
- Testoni, G. A. (2016). In situ long-term durability analysis of biocomposites in the marine environment.
- Thuault, A., Eve, S., Blond, D., Bréard, J., & Gomina, M. (2014). Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres. *Journal of Composite Materials*, **48**(14),

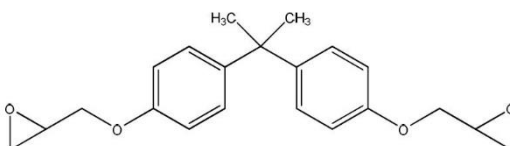
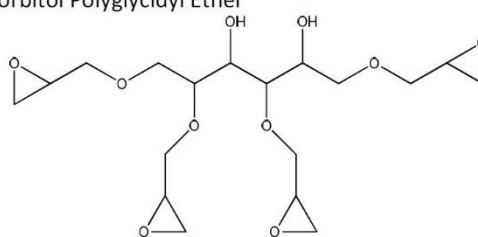
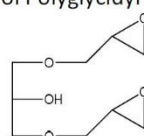
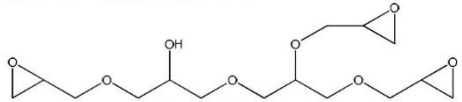
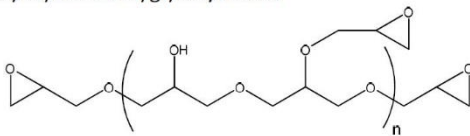
1699–1707.

- Thwe, M. M., & Liao, K. (2003). Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Science and Technology*, **63**(3–4), 375–387.
- Toutanji, H., & El-Korchi, T. (1998). Tensile durability performance of cementitious composites externally wrapped with FRP sheets. In *Second International Conference on Composites in Infrastructure National Science Foundation*, Vol. 2.
- Triantafillou, T. C., & Fardis, M. N. (1970). Strengthening Of Historic Masonry Structures With Fibre Reinforced Plastic Composites. *WIT Transactions on The Built Environment*, **17**.
- Tröger, F., Wegener, G., & Seemann, C. (1998). Miscanthus and flax as raw material for reinforced particleboards. *Industrial Crops and Products*, **8**(2), 113–121.
- Tsotsis, T. K., & Weitsman, Y. (1994). A simple graphical method for determining diffusion parameters for two-stage sorption in composites. *Journal of Materials Science Letters*, **13**(22), 1635–1636.
- Tysl, S. R., Imbrogno, M., & Miller, B. D. (1998). Effect of surface delamination on the freeze/thaw durability of CFRP-reinforced concrete beams. In *Durability of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composites for Construction CDCC'98*, pp. 317–324.
- Uomoto, T., & Nishimura, T. (1999). Deterioration of Aramid, Glass, and Carbon Fibers Due to Alkali, Acid, and Water in Different Temperatures. *Special Publication*, **188**, 515–522.
- Verdu, J. (2000). Action de L'eau Sur les Plastiques. *Techniques Ingénieur*.
- Verghese, N. E., Hayes, M., Garcia, K., Carrier, C., Wood, J., & Lesko, J. J. (1998). Effects of temperature sequencing during hygrothermal aging of polymers and polymer matrix composites: the reverse thermal effect. In *Second International Conference on Composites in Infrastructure National Science Foundation*, Vol. 2, Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics, University of Arizona.
- Verpoest, I., & Springer, G. S. (1988). Moisture Absorption Characteristics of Aramid-Epoxy Composites, (January), 2–22.
- Viretto, A., & Galy, J. (2016). ANR MICRO Matériaux Innovants Composites pour la Réparation d'Ouvrages, rapport d'étude du Laboratoire IMP - INSA de Lyon.
- Viretto, A., & Galy, J. (2018). Development of Biobased Epoxy Matrices for the Preparation of Green Composite Materials for Civil Engineering Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, **303**(5), 1–9.
- Wallenberger, F. T., Watson, J. C., & Hong, L. (2001). Glass Fibers. In *ASM Handbook volume 21:*

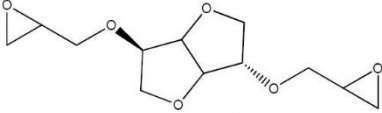
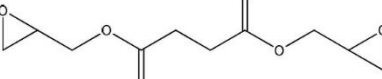
Composites.

- Walsh, P. J. (2001). Carbon Fibres. In *ASM Handbook Volume 21: Composites*, pp. 35–40.
- Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, **63**(9), 1259–1264.
- Wang, B., Panigrahi, S., Tabil, L., & Crerar, W. (2007). Pre-treatment of Flax Fibers for use in Rotationally Molded Biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **26**(5), 447–463.
- Wang, W., Sain, M., & Cooper, P. A. (2006). Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology*, **66**(3–4), 379–386.
- Weiss J., B. C. (1983). *Les Matériaux Composites*, Éditions de l'Usine, Paris.
- Weitsman, Y. (2012). *Fluid effects in polymers and polymeric composites*, Springer.
- Wojtasik, W., Kulma, A., Dymińska, L., Hanuza, J., Żebrowski, J., & Szopa, J. (2013). Fibres from flax overproducing β -1,3-glucanase show increased accumulation of pectin and phenolics and thus higher antioxidant capacity. *BMC Biotechnology*, **13**(1), 10.
- Wong, K. J. (2013). *Moisture absorption characteristics and effects on mechanical behaviour of carbon/epoxy composite: Application to bonded patch repairs of composite structures*.
- Xian, G., Hong, B., Wang, Z., & Li, H. (2014). Durability study of CFRP Pultruded plates subjected to water immersion. In *Proceedings of the 7th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering, CICE 2014*, pp. 1–5.
- Yan, L., Chouw, N., & Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites - A review. *Composites Part B: Engineering*.
- Yan, L., Chouw, N., & Yuan, X. (2012). Improving the mechanical properties of natural fibre fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **31**(6), 425–437.
- Zhang, A. Y., Zhang, D. X., Li, D. H., Sun, T., Xiao, H. Y., & Jia, J. (2011). Tensile strength of hygrothermally conditioned carbon/epoxy composites with voids. *Energy Procedia*, **16**(PART C), 1737–1743.
- Zombre, W. S. (2019). Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil : approche expérimentale multi-échelle et analyse statistique. *Thèse de L'université de Lyon*, 284.

ANNEXE 1

Famille	Fournisseurs	Références Commerciales	Acronymes	Noms et Structures Chimiques simplifiées
A base BPA	ENTROPY	Super Sap CLR Resin	SSAP	Diglycidyl Ether de Bisphénol A DGEBA  Mw = 340 g/mol
	SICOMIN	GreenPoxy 56 Resin	GP56	
	SPOLCHEMIE	CHS-G530	SPOLCH	
A base Sorbitol	NAGASE	Denacol EX612	SPE1	Sorbitol Polyglycidyl Ether  Mw = 406 g/mol
		Denacol EX614	SPE2	
		Denacol EX614B	SPE3	
		Denacol EX622	SPE4	
A base Glycérol	NAGASE	Denacol EX313	GPE1	Glycerol Polyglycidyl Ether  Mw = 204 g/mol
		Denacol EX314	GPE2	
		Denacol EX421	DGPE	DiGlycerol Polyglycidyl Ether  Mw = 334 g/mol
		Denacol EX512	PGPE1	PolyGlycerol Polyglycidyl Ether  Mw = 334 g/mol pour n = 1
		Denacol EX521	PGPE2	

Annexe 1

A base Sorbitol et/ou Glycérol	NAGASE	Denacol GSR103	GSR103	?
A base Isosorbide	NAGASE	Denacol GSR101	ISOPE	<p>Isosorbide Polyglycidyl Ether</p>  <p>Mw = 258 g/mol</p>
A base Acide Succinique	NAGASE	Denacol GSR105	SAPE	<p>Succinic Acid Polyglycidyl Ether</p>  <p>Mw = 230 g/mol</p>

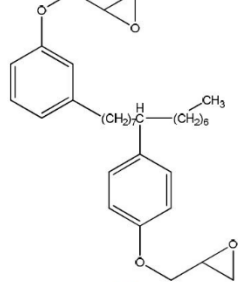
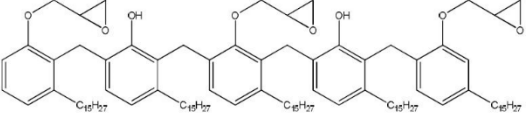
A base Cardanol	CARDOLITE	NC514	CARD1	<p>Cardanol Polyglycidyl Ether</p>  <p>Mw = 508 g/mol</p>
		NC514SG	CARD2	
		NC547	NOVOCARD	<p>Cardanol Polyglycidyl Ether type Novolac</p>  <p>Mw = 1716 g/mol</p>

Figure A.1 : Liste des monomères époxy bio-sourcés utilisés lors de la phase de formulation de la matrice « verte ».

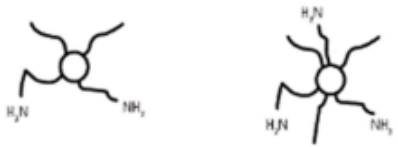
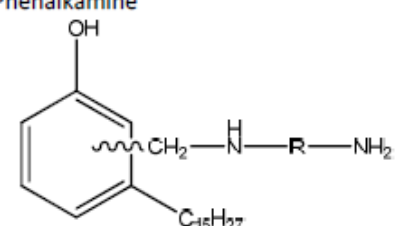
Fournisseurs	Références Commerciales	Acronymes	Noms et Structures Chimiques
CRODA	Priamine 1071	Priamine	<p>Priamine</p> 
CARDOLITE	NX5619	Phen1	<p>Phenalkamine</p> 
	NX5620	Phen2	

Figure A.2 : Liste des monomères amine bio-sourcés utilisés lors de la phase de formulation de la matrice « verte ».

ANNEXE 2

Définition du Log-vraisemblance

Soit X une variable aléatoire réelle, de loi discrète ou continue, dont on veut estimer un paramètre θ . On note D_θ cette famille de lois paramétriques. Alors on définit une fonction f telle que :

$$f(x; \theta) = \begin{cases} f_\theta(x) & \text{si } X \text{ est une v. a. continue} \\ P_\theta(X = x) & \text{si } X \text{ est une v. a. discrète} \end{cases}$$

$f_\theta(x)$ représente la densité de X (où θ apparaît) et $P_\theta(X = x)$ représente une probabilité discrète (où θ apparaît).

On appelle vraisemblance de θ au vu des observations $(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$ d'un n-échantillon indépendamment et identiquement distribué selon la loi D_θ , le nombre :

$$L(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n; \theta) = f(x_1; \theta) \times f(x_2; \theta) \times \dots \times f(x_n; \theta) = \prod_{i=1}^n f(x_i; \theta)$$

Dans de nombreux cas, il est plus commode de manipuler le logarithme de la vraisemblance, que l'on appelle fonction log-vraisemblance. En effet, on cherche souvent à atteindre le maximum de vraisemblance. La fonction logarithme étant strictement croissante, la vraisemblance et la log-vraisemblance atteignent leur maximum au même point. De plus la recherche du maximum de vraisemblance nécessite généralement de calculer la dérivée de la vraisemblance, et cela est beaucoup plus simple avec la log-vraisemblance, dans le cas de multiples observations indépendantes, puisque le logarithme du produit des vraisemblances individuelles s'écrit comme la somme des logarithmes des vraisemblances, et qu'il est plus aisé de dériver une somme de termes qu'un produit. En effet, on a :

$$\log L(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n; \theta) = \prod_{i=1}^n \log f(x_i; \theta)$$

ANNEXE 3

Tableau A.1 : Comparaison des ajustements modèle/expérience des différentes lois d'accélération

Modèles de dégradation	Lois associées	Coefficient de détermination R ²
Peck avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) + A. n. \ln \left(\frac{H}{H_{ref}} \right) - A. \ln(t)$	0,7547
Guan (mod) avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) + A. B. \left(\frac{1}{H_{ref}} - \frac{1}{H} \right) - A. \ln(t)$	0,6385
Lawson (mod) avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) + A. B. (H - H_{ref})^n - A. \ln(t)$	0,641
Eyring I avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. n. \ln \left(\frac{H}{H_{ref}} \right) - A. a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) + A. b. (H - H_{ref}) - A. c. \left(\frac{H}{T} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) - A. \ln(t)$	0,7793
Eyring II avec facteur d'accélération	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^m \times \exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \{ b. (H - H_{ref}) \} \times \exp \left\{ c. \left(\frac{H}{T} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \right] \cdot \ln(t)$	0,6449
Peck avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \left(\frac{H}{H_{ref}} \right)^n \right] \cdot \ln(t)$	0,6481
Guan (mod) avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \left\{ B. \left(\frac{1}{H_{ref}} - \frac{1}{H} \right) \right\} \right] \cdot \ln(t)$	0,6401
Lawson (mod) avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \{ B. (H - H_{ref})^n \} \right] \cdot \ln(t)$	-
Eyring I avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\left(\frac{H}{H_{ref}} \right)^n \times \exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \{ b. (H - H_{ref}) \} \times \exp \left\{ c. \left(\frac{H}{T} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \right] \cdot \ln(t)$	0,6643
Eyring II avec facteur d'aggravation	$D(t, \tilde{T}, \tilde{H}) = I - A. \left[\left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^m \times \exp \left\{ a. \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right\} \times \exp \{ b. (H - H_{ref}) \} \times \exp \left\{ c. \left(\frac{H}{T} - \frac{H_{ref}}{T_{ref}} \right) \right\} \right] \cdot \ln(t)$	0,6603

ANNEXE 4

Loi de probabilité, Fonction de répartition

La loi de probabilité d'une variable aléatoire permet de connaître les chances d'apparition des différentes valeurs de cette variable. On se place sur l'espace de probabilité (Ω, \mathbb{P}) .

Définition 1.1 Soit X une variable aléatoire. La loi de probabilité de X est définie par la fonction F_X , appelée fonction de répartition de la variable X , définie par :

$$F_X : R \rightarrow [0, 1]$$
$$X \mapsto \mathbb{P}(X \leq x).$$

On dit que deux variables aléatoires X et Y ont la même loi si elles ont la même fonction de répartition $F_X = F_Y$.

Loi Normale (ou loi Gaussienne)

$N(\mu, \sigma^2)$, avec $\mu \in R$, $\sigma > 0$ réel. La loi Normale est une loi centrale dans la théorie des probabilités. Elle est notamment très utilisée en statistique. Une grandeur influencée par un grand nombre de paramètres indépendants est souvent modélisée par une loi normale (par exemple, les erreurs de mesures lors d'une expérience). La densité de la loi Normale s'écrit comme suit :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

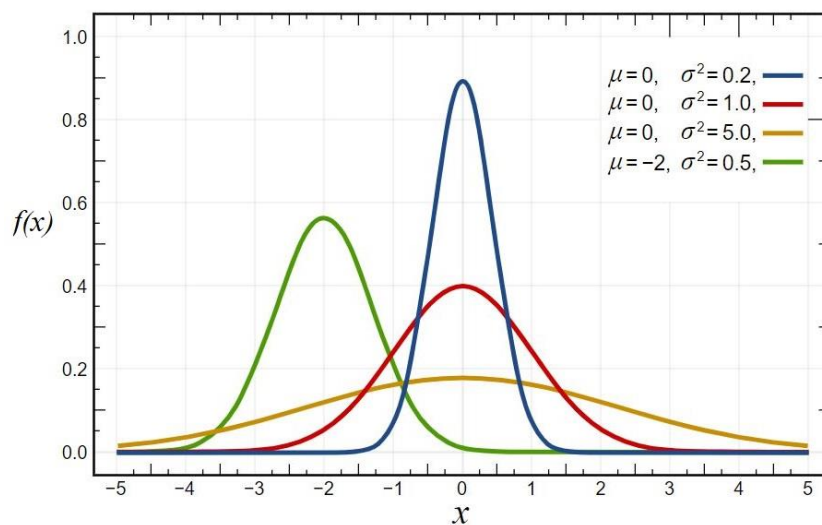


Figure A.3 : Exemple de densité de loi Normale.

Loi Log-Normale

$LN(\mu, \sigma^2)$, avec $\mu \in \mathbb{R}$, $\sigma > 0$ réel. Une variable X suit une loi Log-Normale $LN(\mu, \sigma^2)$ si $\ln(X)$ suit une loi normale $N(\mu, \sigma^2)$. La densité de la loi Log-Normale s'écrit comme suit :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

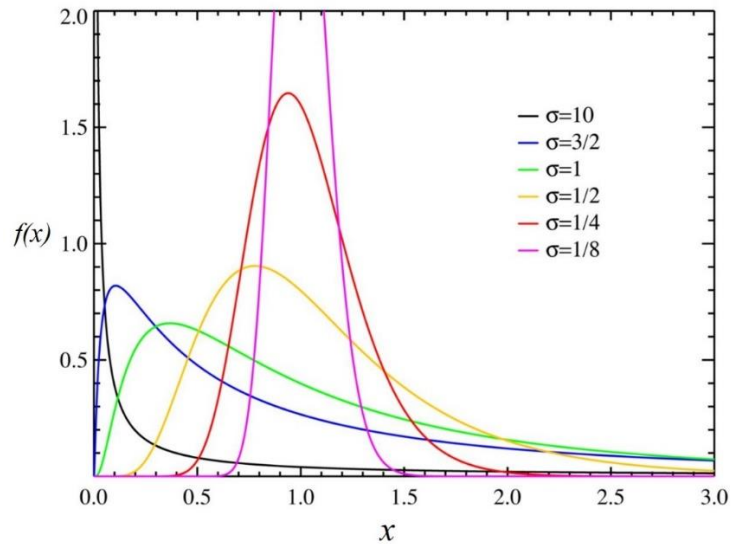


Figure A.4 : Exemple de densité de loi Log-Normale.

Loi Inverse-Gaussienne

Une variable aléatoire X suit une loi Inverse-Gaussienne de paramètres μ et λ (strictement positifs), ce que l'on note aussi $X \sim IG(\mu, \lambda)$ si sa fonction de densité de probabilité peut se mettre sous la forme :

$$f(x) = \begin{cases} \left(\frac{\lambda}{2\pi x^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{\lambda(x-\mu)^2}{2\mu^2 x}} & \text{pour } x > 0 \\ 0 & \text{pour } x \leq 0 \end{cases}$$

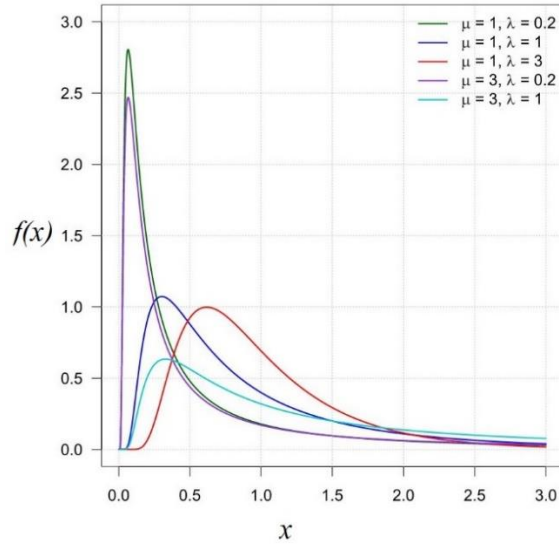


Figure A.5 : Exemple de densité de loi Inverse-Gaussienne.

Loi de Weibull

$W(a, b)$, avec $a > 0, b > 0$ réels. La loi de Weibull, nommée d'après Waloddi Weibull en 1951, est une loi de probabilité continue. La loi de Weibull est un cas spécial de loi d'extremum généralisée, sa densité s'écrit comme suit :

$$f(x) = \frac{a}{b} \left(\frac{x}{b}\right)^{a-1} e^{-\left(\frac{x}{b}\right)^a}$$

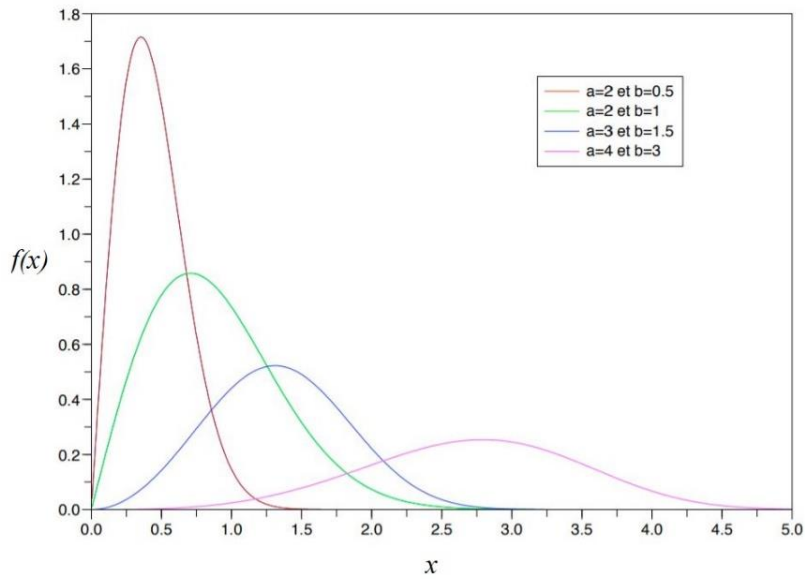


Figure A.6 : Exemple de densité de loi de Weibull.

Loi Gamma

Une variable aléatoire X suit une loi Gamma de paramètres k et θ (strictement positifs), ce que l'on note aussi $X \sim \Gamma(k, \theta)$ (où Γ est la majuscule de la lettre grecque gamma) si sa fonction de densité de probabilité peut se mettre sous la forme :

$$f(x) = \frac{x^{k-1} e^{-\frac{x}{\theta}}}{(k)! \theta^k}$$

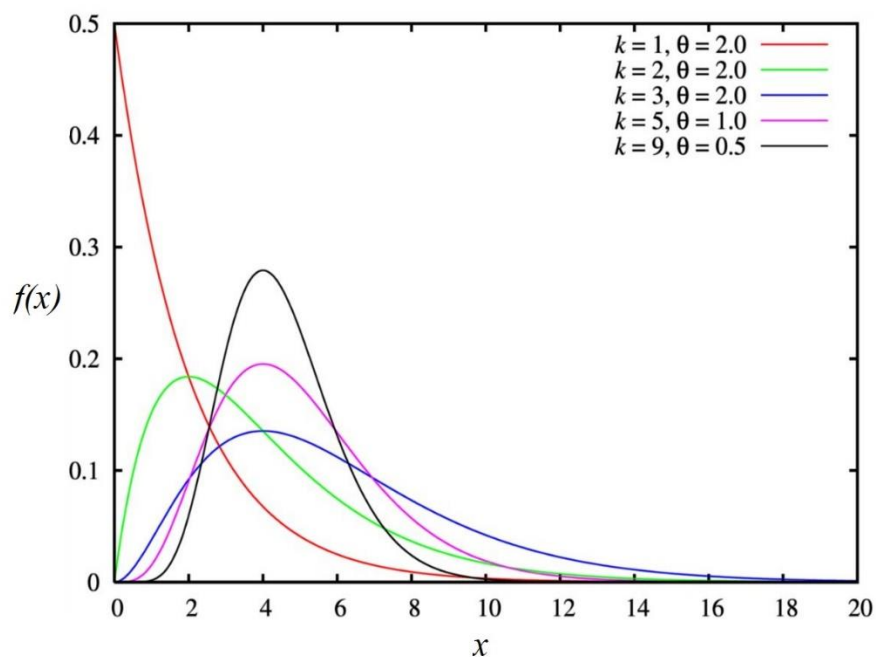


Figure A.7 : Exemple de densité de loi Gamma.

ANNEXE 5

Analyse de la Variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (terme souvent abrégé par le terme anglais ANOVA : ANalysis Of VAriance) est un modèle statistique utilisé pour comparer les moyennes d'échantillons. Ce modèle permet de savoir si une ou plusieurs variables dépendantes (appelées aussi variables endogènes ou variables à expliquer) sont en relation avec une ou plusieurs variables ou facteurs dites indépendantes (ou variables exogènes ou variables explicatives). On parle d'analyse à un facteur lorsque l'analyse porte sur un modèle décrit par un seul facteur de variabilité, sinon on parle d'analyse à deux facteurs ou d'analyse multifactorielle.

Le principe de l'analyse de la variance consiste à écrire le modèle théorique en fonction de la problématique à étudier. Il est souvent possible d'écrire plusieurs modèles pour un même problème, en fonction des éléments que l'on souhaite intégrer dans l'étude. Le modèle général s'écrit :

$$y_{ijk} = \mu + f(i, j, k, \dots) + \varepsilon$$

avec y_{ijk} ... variable à expliquer, μ une constante, f une relation entre les variables explicatives et ε l'erreur de mesure.

On pose l'hypothèse fondamentale que l'erreur suit une loi normale : $\varepsilon = N(0, \sigma^2)$.