

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de Génie

Département de Génie Civil

MODÉLISATION DE LA DURABILITÉ DES PRFB
ET PRFV EN BÉTON HUMIDE BASÉ SUR LA
DÉGRADATION FIBRE / MATRICE

Mémoire de maîtrise

Spécialité : Génie civil

Vianney POISBEAU

Jury :

Prof. Brahim Benmokrane (Directeur de recherche)

Prof. Matthieu Robert (Rapporteur et examinateur)

Prof. Saïd Elkoun (Examineur)

À Jean-Baptiste,

RESUME

L'étude de la durabilité des polymères renforcés de fibres (PRF) dans le béton est un enjeu majeur de leur développement en tant qu'alternative aux armatures d'acier soumises à la corrosion. La simulation à long terme de la solution interstitielle est le plus souvent assurée par l'immersion des barres de composite dans des solutions acides ou basiques, dans lesquelles la température agit comme accélérateur. La littérature propose principalement des analyses physiques et mécaniques des PRF dans leur globalité, sans forcément concentrer l'étude sur chaque composant. C'est donc l'objectif de cette étude de vouloir suivre l'impact des solutions corrosives sur un large panel de matériaux, à la fois sur les résines pures, les fibres, et les composites qui en découlent.

Pour cela, des matériaux couramment utilisés en génie civil ont été choisis : deux types de fibres synthétiques (verre et basalte) avec différents agents d'ensimage, trois types de résines thermodurcissables (polyuréthane, époxy et vinylester), et donc six types de composites (3 PRFV et 3 PRFB) fabriqués par pultrusion. Les échantillons ont été conditionnés de façon accélérée à 24°C, 40°C et 65°C dans l'eau et en solution alcaline jusqu'à 10 jours pour les fibres, et entre 2 et 3 mois pour les résines et composites. Des tests physiques et mécaniques ont été menés, tels qu'un suivi de l'absorption d'eau, des mesures de la température de transition vitreuse par DSC, des analyses thermiques et infrarouges et des observations microscopiques.

Contrairement à la solution acide, la solution alcaline attaque la fibre de basalte par piquuration de façon hétérogène, et aucune espèce chimique n'est dissoute. La durabilité des fibres dans l'alkali dépend de l'agent d'ensimage, une même fibre n'ayant pas le même comportement en traction ni en microscopie selon son traitement de surface.

L'eau provoque dans la résine un réarrangement moléculaire visible par DSC, qui ressemble à une plastification irréversible mais qui ne peut pas être une hydrolyse selon l'analyse FTIR. Cela s'explique par la création de deux phases de résine, confirmé dans la littérature par l'observation de deux pics de Tg par DMA, et par la théorie des volumes libres par ATM. La relation de Kelley-Bueche simplifiée permet de conclure que l'absorption de solvant, eau ou alkali, est le facteur critique initiant la dégradation de la résine.

Une loi fickienne permet d'approximer la diffusion d'eau dans le polymère et le composite, ce dernier diffusant plus fortement que la résine pure, même lorsqu'aucun vide ou descellement à l'interface n'est constaté. Une interphase aux propriétés modifiées est en fait créée autour de la fibre par l'interaction de la résine avec l'ensimage et l'eau. Une analyse par éléments finis, ainsi que des résultats par AFM et μ -TA de la littérature permettent d'estimer que cette zone diffuse cinq fois plus que la résine pure et mesure entre 1 et 6 μm selon les matériaux.

Mots-clés : Polymères renforcés de fibre (PRF), durabilité, vieillissement accéléré, alkali, diffusion d'eau, microstructure, interphase, basalte, verre, polyuréthane, vinylester, époxy

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici mes collègues m'ayant accompagné tout au long de ce projet, particulièrement Patrice Cousin qui s'est montré disponible pour m'aider et répondre à mes interrogations. Je remercie également Stéphane Gutierrez, du CCM, qui a pris le temps de m'épauler dans les analyses microscopiques. Enfin, j'ai une pensée pour mes colocataires et amis, ma famille, et Chloé qui m'ont tous soutenu durant ces deux dernières années.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1	INTRODUCTION	1
1.1	Contexte et problématique	1
1.2	Définition du projet de recherche.....	2
1.3	Objectifs du projet de recherche.....	3
1.4	Contributions originales	4
1.5	Plan du document.....	4
CHAPITRE 2	ÉTAT DE L'ART	7
2.1	Les limites de l'acier dans le béton armé	7
2.2	L'alternative des matériaux composites.....	13
2.3	Les environnements initiateurs de dégradation.....	19
2.4	Les agents accélérateurs de dégradation	28
2.5	Les mécanismes de dégradation dans l'eau.....	34
CHAPITRE 3	METHODOLOGIE.....	37
3.1	Conception	37
3.2	Conditionnement.....	41
3.3	Tests	43
3.4	Propriétés des échantillons	48
CHAPITRE 4	RESINES : REARRANGEMENT MOLECULAIRE PAR L'EAU..	51
4.1	Constat des dégradations.....	51
4.2	Les preuves du réarrangement moléculaire.....	54
4.3	Suivi du changement de phase par la théorie des volumes libres	56
4.4	L'absorption d'eau responsable de la chute du T_g	58
CHAPITRE 5	FIBRES : INFLUENCE DE L'AGENT D'ENSIMAGE	61
5.1	Perte de matière en surface de certaines fibres	61
5.2	Évolution de la composition chimique.....	64
5.3	Essais de traction.....	66
CHAPITRE 6	RESINES ET COMPOSITES : DIFFUSION D'EAU	69
6.1	Modèles de diffusion dans un polymère	69
6.2	Suivi temporel de l'absorption	71
6.3	Suivi temporel de la diffusion.....	78
CHAPITRE 7	COMPOSITES : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERPHASE.....	83
7.1	Les preuves de l'existence d'une interphase.....	83
7.2	Mécanismes de création de l'interphase.....	89
CHAPITRE 8	COMPOSITES : MODELE DE DIFFUSION.....	93
8.1	Modèle d'éléments finis par analogie électrique.....	93
8.2	Estimation des coefficients.....	95
CHAPITRE 9	CONCLUSION	97
9.1	Contexte et méthodologie.....	97
9.2	Résultats	97
9.3	Ouverture.....	99

ANNEXE A : COURBES DE DSC	101
ANNEXE B : COURBES ATM.....	102
ANNEXE C : COURBES D'ABSORPTION	103
LISTE DES REFERENCES.....	104

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Diagramme potentiel-pH de Pourbaix du système Fe-H ₂ O	8
Figure 2.2 : Corrosion active par carbonatation (a) ou induite par les ions chlorure (b)	9
Figure 2.3 : Exemple d'enrobages trop faibles menant à la corrosion.....	11
Figure 2.4 : Types de chaînes polymère	14
Figure 2.5 : Architecture atomique des polymères, amorphe (gauche), cristallin (milieu) et semi-cristallin (droite).....	14
Figure 2.6 : Lois de comportement des fibres	17
Figure 2.7 : Micrographie d'un PRF unidirectionnel.....	18
Figure 2.8 : Rupture interlaminaire de la matrice après conditionnement en solution saline ..	19
Figure 2.9 : Évolution de la résistance en traction des PRFB sous charge maintenue et en solution saline	20
Figure 2.10 : Initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution saline (ténacité initiale=41 J/m ²).....	21
Figure 2.11 : Microscopie des PRFV avant (a), après 1 mois (b) et 5 mois (c) en solution alcaline à 65°C	22
Figure 2.12 : Microscopie des PRFC avant (gauche) et après (droite) conditionnement en solution alcaline	22
Figure 2.13 : Microscopie des fibres de verre (gauche) et de basalte (droite) dans l'alkali	22
Figure 2.14 : Evolution des propriétés mécaniques en solution alcaline. Résistance à la traction (a) et Module d'Young (b) des PRFC et résistance à la flexion des PRFV (c).....	23
Figure 2.15 : Initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution alcaline (ténacité initiale=41 J/m ²).....	23
Figure 2.16 : PRFV de référence (a) et préchargés à 80% UTS dans l'air (b), dans le mortier (c) et en solution alcaline (d)	24
Figure 2.17 : Microscopie des PRFV avant (a), après 1 mois (b) et 5 mois (c) en solution acide à 65°C	25
Figure 2.18 : Evolution des propriétés mécaniques en solution acide. Résistance à la flexion des PRFV (gauche) et initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution acide (droite).....	25
Figure 2.19 : Interface entre le mortier et le PRFV avant (gauche) et après (droite) immersion dans le béton humide 240 jours à 50°C	26
Figure 2.20 : Microscopie MEB de l'interface entre la fibre et la résine des PRFV avant (gauche) et après (droite) immersion dans le béton humide 240 jours à 50°C ...	26
Figure 2.21 : Evolution de l'adhérence PRFV/béton selon le conditionnement. (D16=Diamètre 16mm, C15=revêtement de béton de 1,5db)	27
Figure 2.22 : Effet de la température sur la dégradation des PRFB en mortier (pH9)	28
Figure 2.23 : Effet de la température sur la dégradation des PRFB en solution alcaline	29
Figure 2.24 : Evolution de la force d'adhérence avec le béton selon la température du PRFC 29	
Figure 2.25 : Effet de la température sur la dégradation de la surface des PRF : disparition de la résine et décollement des fibres	30
Figure 2.26 : Processus d'accélération de la contrainte	31
Figure 2.27 : Microscopie longitudinale sur les PRFV avant (a) et après précontrainte à 20%UTS (b), 40% UTS (c), 60%UTS (d), 80%UTS (e) et (f).....	31

Figure 2.28 : Effet du chargement sur la densité (gauche) et l'absorption d'eau (droite) des PRFV immergés en mortier	31
Figure 2.29 : Effet de l'amplitude de chargement sur la résistance des PRFB.....	32
Figure 2.30 : Effets de la précontrainte et de la température sur les PRFB en solution alcaline	33
Figure 2.31 : Effet de la plastification dans une macromolécule	34
Figure 2.32 : Evolution des propriétés du polymère exposé à l'eau	35
Figure 3.1 : Plaques de résines démoulées	38
Figure 3.2 : Tube de verre Vitrocom	39
Figure 3.3 : Procédé de pultrusion des composites	39
Figure 3.4 : Échantillons de résines (haut) et de composites (milieu et bas)	40
Figure 3.5 : Courbe typique d'une mesure par DSC.....	44
Figure 3.6 : Exemple d'hydrolyse décelée par FTIR	45
Figure 3.7 : Échantillons de composites coulés dans la résine époxy pour la microscopie transversale	46
Figure 4.1 : Résine PU de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)	51
Figure 4.2 : Résine EP de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)	51
Figure 4.3 : Résine VE de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)	52
Figure 4.4 : FTIR de la résine PU en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali.....	52
Figure 4.5 : FTIR de la résine EP en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali.....	53
Figure 4.6 : FTIR de la résine VE en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali.....	53
Figure 4.7 : Suivi du T _g par DMA sur les résines pures	55
Figure 4.8 : Représentation schématique du volume libre entre les molécules.....	56
Figure 4.9 : Représentation schématique du volume libre entre les molécules.....	57
Figure 4.10 : Evolution du T _g en fonction du volume de solvant.....	59
Figure 5.1 : Fibres Verre VECR de référence (gauche) et conditionnées (droite).....	62
Figure 5.2 : Fibres Verre VBF-EP de référence (gauche) et conditionnées (droite).....	62
Figure 5.3 : Fibres Verre VBF-Multi de référence (gauche) et conditionnées (droite).....	62
Figure 5.4 : Fibres Basalte B-EP de référence (gauche) et conditionnées (droite)	62
Figure 5.5 : Fibres Basalte B-PU de référence (gauche) et conditionnées (droite).....	63
Figure 5.6 : Fibres Basalte B-VE de référence (gauche) et conditionnées (droite).....	63
Figure 5.7 : Mapping MEB fibre Verre VECR de référence. Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e).....	65
Figure 5.8 : Mapping MEB fibre Verre VECR conditionnées en solution alcaline à 65°C. Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e).....	65
Figure 5.9 : Mapping MEB fibre Verre VECR conditionnées en solution acide à 65°C. Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e).....	65
Figure 5.10 : Évolution du module d'Young des monofilaments de fibres	66

Figure 5.11 : Évolution de la résistance à la rupture des monofilaments de fibres	67
Figure 6.1 : Absorption d'eau dans les résines PU (rouge), EP (bleu) et VE (vert) à 65°C dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps.....	71
Figure 6.2 : Absorption d'eau dans les résines PU sous différentes températures dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps	72
Figure 6.3 : Absorption d'eau dans les composites à 65°C dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps	74
Figure 6.4 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice polyuréthane à 65°C.....	75
Figure 6.5 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice époxy à 65°C.....	76
Figure 6.6 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice vinylester à 65°C.....	76
Figure 6.7 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice polyuréthane à 65°C.....	78
Figure 6.8 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice époxy à 65°C	78
Figure 6.9 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice vinylester à 65°C.....	79
Figure 6.10 : Diffusion dans les composites PUV et PUB normalisée par la diffusion dans la résine pure.....	80
Figure 6.11 : Diffusion dans les composites EPV et EPB normalisée par la diffusion dans la résine pure.....	80
Figure 6.12 : Diffusion dans les composites VEV et VEB normalisée par la diffusion dans la résine pure.....	81
Figure 7.1 : Microscopie optique transversale des composites PUV (a), EPV (b), VEV (c), PUB (d), EPB (e) et VEB (f)	83
Figure 7.2 : MEB du composite PUV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	84
Figure 7.3 : MEB du composite PUB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	85
Figure 7.4 : MEB du composite EPV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	85
Figure 7.5 : MEB du composite EPB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	85
Figure 7.6 : MEB du composite VEV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	86
Figure 7.7 : MEB du composite VEB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)	86
Figure 7.8 : Evolution du module de la matrice selon la distance à la fibre, par AFM.....	87
Figure 7.9 : Evolution de la température de ramollissement de la matrice selon la distance à la fibre, par μ -TA.....	88
Figure 7.10 : Zone d'interphase estimée mécaniquement par AFM (gauche) et thermiquement (droite)	88
Figure 7.11 : Suivi du Tg par DMA sur les résines pures	90
Figure 8.1 : Élément du modèle de composite utilisé pour l'analogie électrique, nécessitant une intégration numérique (a), et simplifié (b).....	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Désignation des classes d'exposition du béton	11
Tableau 2.2 : Caractéristiques des classes de polymères	15
Tableau 2.3 : Propriétés standards des polymères thermodurcissables	16
Tableau 2.4 : Propriétés standards des fibres	17
Tableau 2.5 : Propriétés standards des PRF (pour $0.5 < V_f < 0.75$)	18
Tableau 3.1 : Composition chimique de la solution alcaline.....	41
Tableau 3.2 : Récapitulatif des échantillons de chaque résine pour chaque test.....	42
Tableau 3.3 : Récapitulatif des échantillons de fibres pour chaque test.....	42
Tableau 3.4 : Récapitulatif des échantillons de composites pour chaque test.....	42
Tableau 3.5 : Diamètres moyens des fibres.....	47
Tableau 3.6 : Dimensions en mm (in.) de l'échantillon de fibre pour les tests de traction.....	47
Tableau 3.7 : Propriétés des fibres.....	48
Tableau 3.8 : Composition des fibres de référence par fluorescence X (%massique)	48
Tableau 3.9 : Propriétés des résines.....	48
Tableau 3.10 : Propriétés des composites.....	50
Tableau 4.1 : Tg (°C) par DSC des résines conditionnées 2 mois	54
Tableau 4.2 : Fractions de volume libre dans la résine pure, par ATM	57
Tableau 5.1 : Aspect et évolution de la masse des fibres après conditionnement.....	61
Tableau 5.2 : Composition des fibres avant et après conditionnement en solution alcaline par fluorescence X (%massique)	64
Tableau 6.1 Absorption à saturation des résines conditionnées 2 mois dans l'eau (% masse).....	72
Tableau 6.2 Absorption à saturation des résines conditionnées 2 mois dans l'eau (% masse).....	75
Tableau 6.3 : Valeurs du ratio de diffusion	81
Tableau 7.1 : Observations sur les composites conditionnés 2 mois dans l'alkali.....	84
Tableau 8.1 : Coefficients de diffusion de l'eau dans l'élément de composite (10^{-12} m ² /s).....	95
Tableau 8.2 : Valeurs géométriques de l'élément de composite.....	95
Tableau 8.3 : Épaisseur e de l'interphase, à partir de l'équation (8.7) (μm)	96

LISTE DES ACRONYMES

ACI	Institut Américain du béton (American Concrete Institute)
AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
ASTM	Société américaine pour les essais de matériaux (American Society for Testing Materials)
ATM (TMA)	Analyseur thermo-mécanique (Thermomechanical Analyser)
BAN	Béton autonivelant
BAP	Béton autoplaçants
BHP	Béton haute performance
BUHP	Béton très haute performance
CET	Coefficient d'expansion thermique
CSA	Association canadienne de normalisation (Canadian Standard Association)
DMA	Analyse mécanique dynamique (Dynamic mechanical analysis)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersion Spectroscopy)
EP	Époxy
EPB	Composite Époxy / Basalte
EPV	Composite Époxy / Verre
IRTF (FTIR)	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transformed Infra-red Spectroscopy)
ISIS	Innovations en structures avec systèmes de détection intégrés (Intelligent Sensing for Innovative Structures)
MEB (SEM)	Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy)
MC	Agent d'ensimage « Multi compatible »
MO (OM)	Microscopie optique (Optical Microscopy)
Po (in.)	Pouce (inch), unité de longueur (=25,4 mm)
PRF (FRP)	Polymère renforcé de fibres (Fiber reinforced polymer)
PRFB (BFRP)	Polymère renforcé de fibres de basalte (Basalt Fiber reinforced polymer)
PRFC (CFRP)	Polymère renforcé de fibres de carbone (Carbon Fiber reinforced polymer)
PRFV (GFRP)	Polymère renforcé de fibres de verre (Glass Fiber reinforced polymer)
PU	Polyuréthane
PUB	Composite Polyuréthane / Basalte
PUV	Composite Polyuréthane / Verre
TEX	Unité de masse linéique caractérisant la finesse (= 1 gramme par kilomètre)
VE	Vinylester
VEB	Composite Vinylester / Basalte
VEV	Composite Vinylester / Verre
μ-TA	Analyse microthermique (Micro-thermal Analysis)

LISTE DES SYMBOLES

a	Dimension d'un élément du modèle d'éléments finis
D	Diffusion dans le composite
d_f	Densité de la fibre
D_f	Diffusion dans les fibres
D_i	Diffusion à l'interphase
d_p	Densité du polymère
D_p	Diffusion dans le polymère
D_v	Diffusion dans les vides
E	Energie d'activation du processus de diffusion
e	Epaisseur de l'interphase
e_v	Epaisseur équivalent de vide (dans le modèle d'éléments finis)
f	Fraction de volume libre du polymère
f_g	Fraction de volume libre du polymère à $T=T_g$
G	Indice de perméabilité
h	Epaisseur de l'échantillon
m_0	Masse d'un échantillon à l'instant initial
m_f	Masse de fibre (grammes)
m_t	Masse d'un échantillon à l'instant t
M_t	Absorption à l'instant t
M_∞	Absorption à saturation
R	Constante des gaz parfaits
r	Rayon de la fibre
t	Temps
T_g	Température de transition vitreuse
T_{gp}	Température de transition vitreuse de référence du polymère
T_{gs}	Température de transition vitreuse du solvant
V_f	Volume de fibre
v_f	Fraction volumique de fibre
V_{H_2O}	Volume d'eau
v_{H_2O}	Fraction volumique du solvant « eau »
V_p	Volume de polymère
v_p	Fraction volumique de polymère
v_s	Fraction volumique de solvant
V_v	Volume de vide
v_v	Fraction volumique de vide
w_f	Fraction massique de fibre
w_{H_2O}	Fraction massique du solvant « eau »
w_p	Fraction massique de polymère
w_s	Fraction massique de solvant
ΔH	Variation d'enthalpie
$\Delta \alpha$	Variation du coefficient de dilatation avant et après T_g
α_g	Coefficient de dilatation du polymère vitreux (glassy)
α_l	Coefficient de dilatation du polymère liquide (liquid)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte et problématique

Face à la faible résistance à la corrosion de l'acier dans l'environnement du béton, les polymères renforcés de fibre (PRF) constituent une alternative de plus en plus viable en génie civil. Leur utilisation passe néanmoins par une étude précise de leur durabilité en milieu corrosif pour créer des normes adaptées aux différents PRF. Cependant, l'essence même du matériau composite et la variabilité des phénomènes de corrosion apportent énormément d'inconnus et d'hypothèses à l'étude de leurs performances. En effet, il existe une infinité de combinaisons aux PRF selon l'origine des fibres (naturelles, synthétiques) et leur type (verre, basalte, carbone, aramide...), selon la classe des polymères (thermoplastique, thermodurcissable) et leur composition (polyester, polyuréthane, époxy, vinylester...), selon l'agent d'ensimage des fibres, selon le traitement de surface (sable, silice, quartz...). De même il existe une pluralité des méthodes de vieillissement accéléré, selon l'environnement (eau, humidité, mortier, solution saline, acide ou alcaline...), selon le temps de conditionnement, ou encore selon les conditions (température, contraintes appliquées...). La littérature propose ainsi des études sur tel ou tel matériau d'une certaine taille, dans telle ou telle condition, et il est délicat de comparer tous ces résultats entre eux car beaucoup trop de facteurs différents entrent en jeu.

L'analyse mécanique d'un PRF dans sa globalité implique et exige de s'intéresser précisément à la dégradation physique ou microscopique de ses constituants. Malheureusement il existe une telle multitude de paramètres qu'il est difficile de théoriser parfaitement la durabilité d'un composite.

On en vient alors à se poser la question : quels sont les principaux mécanismes physiques et chimiques qui entrent en jeu dans l'environnement du béton ? Existe-t-il un facteur plus critique que les autres quant à la dégradation des PRF ?

1.2 Définition du projet de recherche

Ce travail est parti d'un postulat simple : c'est l'accessibilité des composants à la solution corrosive qui est la cause principale de leur dégradation. Autrement dit, des composites très peu poreux et imperméables n'offriront pas la possibilité à la solution interstitielle d'accéder à leurs composants et d'initier des dommages. Il a donc été estimé que **l'absorption et la diffusion de solution corrosive dans le PRF constituait le facteur critique de dégradation**. Cette assertion sera prouvée dans le Chapitre 6 par le suivi du T_g en fonction de l'absorption de solvant.

A partir de ce postulat, l'enjeu a été de ne pas tomber dans le piège présenté plus haut, à savoir étudier un PRF, une résine ou une fibre uniquement, dans un environnement particulier avec des conditions spécifiques et des dimensions originales. Trois idées ont alors été mis en place :

- Un conditionnement identique pour tous les échantillons, correspondant le plus possible à l'environnement classique du béton
- Un large panel d'échantillons de plusieurs fibres et plusieurs résines
- Des PRF fabriqués à partir des résines et des fibres étudiées, dans les mêmes conditions et de mêmes dimensions

Ces trois principes offrent trois avantages :

- Comparatif, puisque les conditionnements et le procédé de fabrication sont les mêmes et les résultats sur les différents échantillons pourront être superposés
- Qualitatif, puisque chaque échantillon aura ses propres conclusions
- Informatif, puisque les conclusions sur les fibres ou les résines seules pourront être exploités dans l'analyse des composites

Basé sur un large panel de matériaux et une étude « individualisée » de ceux-ci, ce procédé doit permettre de savoir si une faiblesse de la fibre ou de la résine seule se retrouvera également dans le composite, si son impact sera négligé ou décuplé. Il solutionne ainsi le problème expliqué plus haut, à savoir d'étudier un composant particulier sans se soucier des conséquences globales sur le PRF, ou inversement d'étudier le PRF dans sa globalité sans connaître ses faiblesses microstructurales.

1.3 Objectifs du projet de recherche

L'objectif principal de l'étude peut être exprimé de la façon suivante : Cerner les facteurs et les phénomènes qui accentuent la diffusion d'agent corrosif dans le PRF, et en constater les conséquences selon le type de matériau.

Les objectifs secondaires sont les suivants :

1. Fabrication : Réussir à fabriquer des échantillons de résine correctement polymérisés ainsi que des PRF par pultrusion, avec un taux minimal de fibre de 50% (en masse)
2. Conditionnement : Choisir un milieu environnant le plus représentatif de la solution interstitielle à partir d'une revue de la littérature, et immerger les échantillons au minimum 2 mois
3. Analyse physico-chimique :
 - a. Mettre en évidence une éventuelle attaque chimique ou physique de la solution sur la résine
 - b. Déceler un éventuel retrait de matière ou d'espèce chimique des fibres par la solution
 - c. Estimer l'impact de la solution sur la mobilité moléculaire des résines
4. Analyse de la diffusion :
 - a. Comparer les résultats d'absorption et de diffusion temporel des résines et composites
 - b. Trouver un modèle de diffusion compatible avec les résultats expérimentaux
 - c. Développer un modèle d'éléments finis discernant chaque zone diffusante du PRF

A travers l'analyse de la diffusion, l'objectif sous-jacent est de mettre en évidence que le polymère n'est pas la seule zone diffusante, et que la fibre, l'interface ou les vides sont susceptibles de diffuser d'une manière ou d'une autre.

1.4 Contributions originales

L'enjeu de ce mémoire est par conséquent de cerner les phénomènes (physiques, chimiques...) et les zones critiques (fibre, matrice, interface...) affectées par la diffusion d'agents corrosifs dans les PRF, à partir de l'étude d'un large panel de composants. C'est là que se concentre tout l'intérêt de l'étude puisqu'aucun travaux n'a encore comparé autant de composants à la fois, dans les mêmes conditions, et en constatant l'impact sur les PRF fabriqués. Des valeurs d'absorption et de coefficients de diffusion seront donc proposés pour chaque résine et chaque composite, et le modèle d'éléments finis tentera de proposer des ratios de diffusion entre le PRF et sa résine pure, ainsi que des valeurs géométriques pour chaque zone diffusante.

La diffusion apparaît par conséquent comme une nouvelle approche pour considérer les différentes zones d'un composite, et notamment l'interface, ce qui a déjà été initié empiriquement par la théorie des volumes libres (Tsenoglou, Pavlidou et Papaspyrides, 2006) et numériquement par des logiciels d'éléments finis (Joliff, Belec, Heman et Chailan, 2012). D'autres études privilégient ou y ajoutent l'analyse thermique (Joliff, Rekik, Belec et Chailan, 2014; Mallarino, Chailan et Vernet, 2005), la microscopie atomique (Joliff et al., 2014; Tillman, Hayes et Seferis, 2001), l'approche mécanique et dynamique (Mallarino et al., 2005; Yu, Li, Sui, Yang et Liu, 2009), ou encore la réponse spectroscopique infrarouge (Cross et al., 2002). Toutes les méthodes citées sont autant d'études sur lesquels ce mémoire s'appuie pour que la diffusion donne des informations sur les zones diffusantes, et par conséquent sur les zones du composite aux propriétés différentes ou changées.

1.5 Plan du document

État de l'art

L'état de l'art présente dans un premier temps les limites de l'acier dans l'environnement du béton, en apportant des précisions sur les phénomènes physiques et chimiques entrant en jeu. Des informations sont ensuite apportées sur les PRF, en détaillant leur composition et leurs propriétés. Enfin, un paragraphe important est consacré aux différentes méthodes de vieillissement accéléré, afin de pouvoir choisir dans la méthodologie celle qui représente le mieux et le plus généralement la solution interstitielle du béton. Une dernière partie s'attarde

sur les dégradations initiées par l'eau, qui s'avèrent être les phénomènes les plus observables dans l'étude des PRF.

Méthodologie

Cette partie présente les matériaux utilisés, les procédés de fabrication ainsi que la composition et les caractéristiques du conditionnement. Enfin, une partie est consacrée aux tests et mesures menés, en prenant soin de décrire les procédés avec précision.

Résines : réarrangement moléculaire

Ce chapitre est consacré aux résultats sur les résines. Il met en évidence qu'un changement de phase s'opère dans la résine à cause de l'eau, à partir de considérations thermiques, microscopiques et infrarouges, et que l'absorption d'eau est le facteur critique initiateur de dégradation.

Fibres : influence de l'agent d'ensimage

Les résultats sur les fibres sont ici présentés, avec des analyses de composition chimique, des observations microscopiques et des tests de traction. Cette partie arrive à la conclusion que l'agent d'ensimage influence la tenue physique et mécanique des fibres.

Composites : diffusion

Les derniers paragraphes s'attardent sur les résultats d'absorption dans les résines et les composites, en les comparant, pour cerner l'impact du polymère sur la diffusion et mettre en évidence que d'autres zones diffusent. Ces zones sont caractérisées de façon précise, notamment par des renvois à la littérature. Enfin, des coefficients de diffusion pour chaque zone sont proposés, ainsi que des estimations de leur taille, par un modèle d'éléments finis.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

2.1 Les limites de l'acier dans le béton armé

Apparu pour la première fois au 19^{ème} siècle en Angleterre, le béton armé est constitué de béton et d'armatures d'acier. Son essor fulgurant en génie civil s'explique par son incroyable tenue mécanique, fruit de l'alliance entre les résistances en compression du béton et en traction de l'acier. En effet, le béton supporte assez bien les efforts de compression entre 10 et 100MPa, mais très peu les efforts de traction. L'idée de placer des armatures d'acier dans les zones les plus sollicitées en traction est donc née de ce constat.

2.1.1 La corrosion de l'acier

L'acier est un métal soumis à la corrosion dans l'environnement du béton, impliquant des mécanismes électrochimiques. Elle est initialement passive, donc ralentie, mais peut devenir active par intervention des ions carbonates ou chlorure.

Le mécanisme électrochimique de corrosion

Le liquide interstitiel du béton sert de milieu électrolytique au mécanisme d'oxydo-réduction responsable de la corrosion. Les réactions à l'anode et à la cathode sont les suivantes :



De ces demi-équations d'oxydo-réduction découlent la formation de divers produits de corrosion, énumérés selon leur ordre d'apparition : hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$, rouille verte, magnétite noire Fe_3O_4 en l'absence d'oxygène, ou hydroxyde $Fe(OH)_3$ et hématite Fe_2O_3 en présence d'oxygène (L'Hostis, Taché et Raharinaivo, 2009b).

La corrosion passive

A l'air libre, un film passif apparaît spontanément par oxydation sur les barres d'armatures. Cette couche protectrice est composée essentiellement de magnétite Fe_3O_4 . Dans un milieu aqueux comme le béton, les réactions d'électrodes font intervenir les ions H_3O^{+} et donc le pH. Les différents équilibres selon le pH sont représentés dans le diagramme de Pourbaix de la Figure 2.1. A fort pH et en l'absence d'ions chlorure, la réaction de dissolution du fer (2.1) à

l'anode est équilibrée par la réduction de l'eau avec (2.3) ou sans (2.2) oxygène à la cathode (Hansson, Poursaeed et Jaffer, 2007). Les produits de corrosion énumérés plus haut sont stables et forment à la surface de l'acier un film protecteur de plusieurs micromètres d'épaisseur.

L'environnement basique du béton

Le ciment contient des substances chimiques anhydres que sont les silicates C_2S et C_3S , et les aluminates C_3A et C_4AF . Ces substances anhydres réagissent avec l'eau pour former un liquide interstitiel composé de Portlandite $Ca(OH)_2$ et de silicate de calcium hydraté C-S-H. Enfin, ce liquide interstitiel réagit avec les sulfates alcalins K_2SO_4 et Na_2SO_4 du ciment pour former des hydroxydes KOH ou $NaOH$. Au moment où le béton est coulé autour des armatures, la solution interstitielle du béton présente un pH très basique autour de 13,5 (Capra, 2014). D'après le diagramme de Pourbaix de la Figure 2.1, le béton sain (pH=13,5 à 25°C) est un milieu dans lequel le fer est stable (Fe) ou passivé (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4).

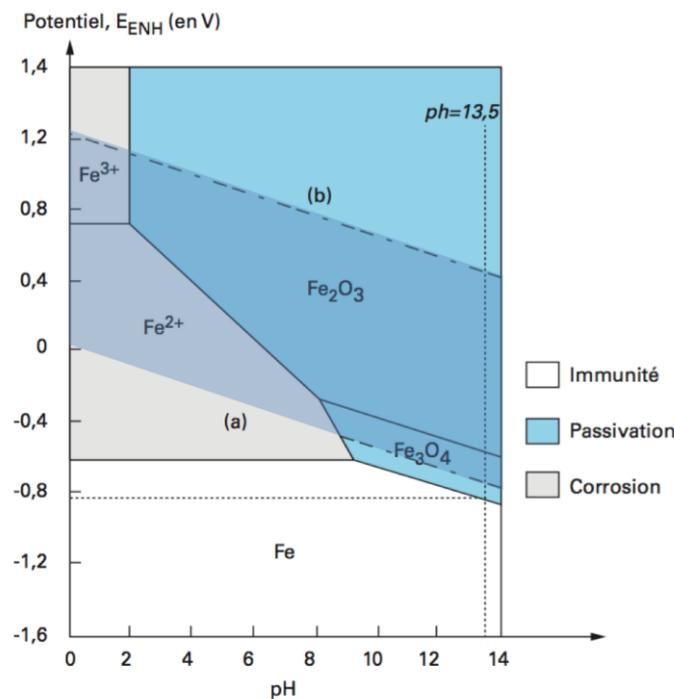


Figure 2.1 : Diagramme potentiel-pH de Pourbaix du système Fe-H₂O

La corrosion active

L'amorçage de la corrosion active correspond à une dépassivation des armatures, le plus souvent par des anions chlorures ou carbonates (L'Hostis et al., 2009b).

- La carbonatation correspond à l'immersion de dioxyde de carbone dans le béton poreux. Le CO_2 réagit avec l'eau pour former des carbonates H_2CO_3 , CO_3^{2-} et HCO_3^- , et réagit aussi avec le ciment pour former de l'eau et des ions H_3O^+ .
- L'incorporation d'ions chlorure Cl^- dans le film passif protecteur réduit sa résistance de façon localisée, créant ainsi une zone anodique où la corrosion continue tandis que l'acier alentour demeure passif (Hansson et al., 2007). Ces ions chlorure peuvent provenir des sels de déverglaçage ou de l'atmosphère marin. Ils réagissent avec le fer pour former des ions complexes instables (2.4), puis avec les ions hydroxyles pour former des produits de corrosion (2.5).



Dans les deux cas, on assiste à une diminution du pH de la solution interstitielle jusqu'à environ 8 (L'Hostis et al., 2009b), et même à un recyclage des ions chlorure (Capra, 2014). La dépassivation de l'acier est donc enclenchée puisque les oxydes ne sont plus en équilibre comme le montre la Figure 2.1. Une fois l'acier dépassivé, la corrosion active suit le même mécanisme électrochimique qu'avant, mais de façon accélérée. La carbonatation provoque une corrosion généralisée, car la surface de l'armature est uniformément corrodée, tandis que la piquuration des ions chlorures provoquent une corrosion localisée. La Figure 2.2 schématise ces deux types de corrosions actives.

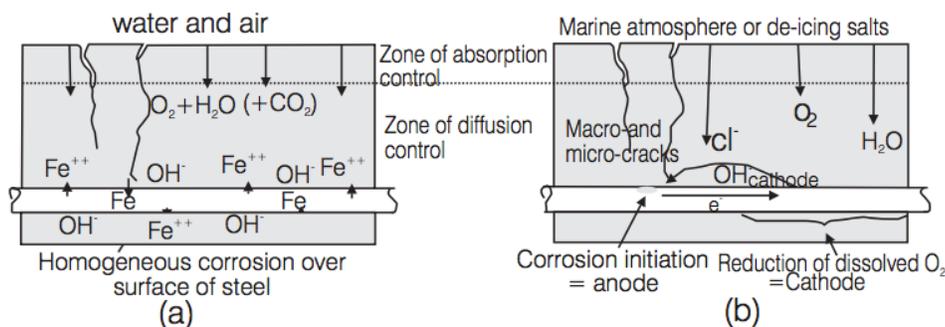


Figure 2.2 : Corrosion active par carbonatation (a) ou induite par les ions chlorure (b)

2.1.2 Les conséquences sur le béton

La période d'amorçage, ou d'incubation, correspond à la phase durant laquelle la stabilité du système décroît. Cette période peut déjà laisser entrevoir des tâches de rouilles à la surface du béton. Durant la phase de propagation qui suit, deux phénomènes dégradants pour le béton armé se mettent en place : l'expansion de l'acier à cause des produits de corrosion, et la diminution de la section des armatures. Des produits de corrosion apparaissent, de volumes 2 à 6 fois supérieurs à celui de l'acier sain (Capra, 2014). Des contraintes se créent, et des fissurations peuvent alors apparaître parallèlement aux aciers d'armature, entraînant le décollement avec l'acier et l'éclatement du béton. Ces phénomènes ont des conséquences à la fois esthétiques et mécaniques puisque les sections des structures sont diminuées, et le renforcement n'a plus d'adhérence.

La corrosion des aciers au carbone dans le béton s'avère extrêmement coûteuse en terme de maintenance : aux États-Unis, près de 88 000 ponts présentent des déficiences structurelles, tandis qu'au Canada environ 40% des ponts ont dépassé les 40 ans de service (Capra, 2014). En 1998 au Québec, la corrosion des armatures était considérée comme le facteur principal de dégradation d'un pont sur quatre. La restauration de ces structures coûte jusqu'à 10 milliards de dollars par an aux États-Unis ou au Canada (Capra, 2014).

2.1.3 Les solutions envisagées

Les trois principaux paramètres susceptibles d'assurer la protection des armatures sont la qualité du béton, l'enrobage des armatures et enfin la qualité de celles-ci (L'Hostis et al., 2009b).

La qualité du béton

La qualité du béton a évolué au fil du temps, l'industrie proposant des bétons « autoplaçants » (BAP), « autonivelants » (BAN), à hautes performances (BHP), ou même à très hautes performances (BUHP). Cependant c'est surtout avec les bétons usuels que les risques d'altération sont les plus importants, la compacité de l'enrobage étant le critère majeur (L'Hostis, Taché et Raharinaivo, 2009a). On parle par conséquent de classes d'exposition pour désigner le type d'environnement auquel sera exposé le béton, pour mieux adapter sa qualité ; les désignations sont présentées dans le Tableau 2.1, en y ajoutant fréquemment un

indice de 1 à 4 selon la gravité de l'exposition. Pour chaque classe d'exposition, un rapport eau/liant ainsi qu'un dosage en ciment est proposé.

Tableau 2.1 : Désignation des classes d'exposition du béton

X0	XC	XD
Humidité faible	Carbonatation	Chlorures
XS	XF	XA
Chlorures (d'eau de mer)	Attaques gel/dégel (avec ou sans sels de déverglaçage)	Attaques chimiques

L'enrobage de l'armature

Ce facteur correspond à l'épaisseur de recouvrement entre l'armature et l'environnement extérieur. Le retour d'expérience prouve que le non-respect des enrobages est la principale cause de la formation d'épaufrures, comme le montre le Figure 2.3 (L'Hostis et al., 2009a). Pour chaque classe d'exposition, un enrobage minimal est recommandé, qui tient compte de la durabilité des structures.



Figure 2.3 : Exemple d'enrobages trop faibles menant à la corrosion

La qualité des armatures

Il est également envisageable de changer la nature du métal, soit par acier inoxydable, soit par armature galvanisée. Les acier inoxydables contiennent une teneur en chrome d'au moins 10,5 à 12% en poids, et une teneur en carbone inférieure à 1,2% (L'Hostis et al., 2009a). La résistance à la corrosion est améliorée, et l'épaisseur d'enrobage peut être diminuée. Selon chaque classe d'exposition, des nuances d'aciers inoxydables sont conseillés.

Un revêtement de galvanisation s'obtient par immersion de l'acier dans un bain de zinc pur fondu, et peut atteindre 40 à 10 μ m (L'Hostis et al., 2009a). Cependant, l'adhérence avec le béton peut être diminué car celui-ci réagit avec le zinc et dégage de l'hydrogène gazeux, créant des bulles à l'interface. Une fois le béton durcit, la corrosion par carbonatation est

rendue impossible, mais les ions chlorures peuvent quand malgré tout dégrader l'armature par piquuration.

Autres solutions

Plusieurs autres alternatives sont mises en place pour lutter contre la corrosion : les imprégnations hydrophobes en surface, les imprégnations dans les porosités, ou encore les revêtements par « mise en peinture ».

Toutes ces techniques de prévention par protection ne sont pas assez fiables à long terme et dans des conditions extrêmes : l'acier présente ses limites quant à son comportement dans le béton.

2.2 L'alternative des matériaux composites

Les matériaux composites, et plus précisément les polymères renforcés de fibres (PRF) constituent une alternative de plus en plus viable en génie civil. Ils sont composés d'une matrice polymère et d'un renfort de fibres, avec un traitement de surface pour assurer l'adhérence avec le béton. La caractérisation des polymères est primordiale pour cerner les propriétés physiques des PRF, et leur capacité à protéger correctement les fibres.

2.2.1 Les matrices polymères

Les polymères appartiennent à une classe de matériaux assez récente, apparus il y a une centaine d'année et qui ont connus une forte expansion dans les années 1960 et 1970. On produit à l'heure actuelle plus de 100 millions de tonnes de polymères par an, pour différents domaines de la vie courante et des applications en ingénierie.

La polymérisation

Les monomères sont l'unité fondamentale de la formation des polymères. La plupart du temps, un atome (tel que le carbone) possédant une liaison double aura tendance à libérer un électron de valence au détriment d'une liaison, afin établir une liaison avec un atome d'un autre monomère, formant ainsi un début de polymère. On parle de polymérisation pour désigner la formation de la chaîne de polymère. On en distingue deux types :

- La polymérisation par addition : un initiateur est ajouté aux monomères, fournissant par conséquent une énergie d'activation pour ouvrir la double liaison $C=C$, ainsi que des radicaux en tête et fin de chaîne pour respecter les électrons de valence.
- La polymérisation par condensation : deux produits différents réagissent entre eux pour former un troisième, accompagné d'un sous-produit.

La polymérisation étant un processus aléatoire, toutes les chaînes n'auront pas la même longueur et les macromolécules auront des masses moléculaires différentes. Le degré de polymérisation permet donc d'évaluer l'homogénéité moléculaire du matériau suite à sa fabrication. Théoriquement, il est caractérisé par la masse moléculaire moyenne, mais on utilise le taux de cure pour l'estimer concrètement.

Les structures de polymères

La structure d'un polymère est caractérisée par son type de chaîne et la disposition des chaînes entre elles.

Les chaînes peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées, comme illustré par la Figure 2.4 :

- Les chaînes dites « **linéaires** » sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals et peuvent être enchevêtrées.
- Les chaînes dites « **ramifiées** » sont également reliées par des liaisons de VdW, mais comportent en plus des branchements entre elles, ce qui augmente l'encombrement.
- Les chaînes dites « **réticulées** » se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel de chaînes liées chimiquement entre elles. Le pontage entre les chaînes est réalisé par des liaisons solides (covalentes).

On parle d'architecture atomique pour désigner la disposition des chaînes moléculaires entre elles. Le polymère est dit « **amorphe** » si les chaînes sont disposées au hasard, sans ordre particulier, ce qui offre une structure moins dense. Au contraire, il est dit « **cristallin** » lorsque les chaînes sont ordonnées de façon alignée. La cristallisation est rarement complète à cause de l'encombrement, on peut ainsi avoir un polymère semi-cristallin comme le montre la Figure 2.5.

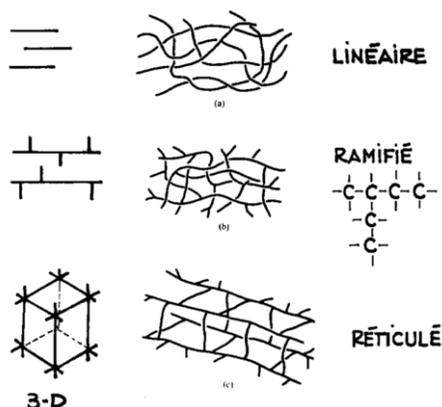


Figure 2.4 : Types de chaînes polymère

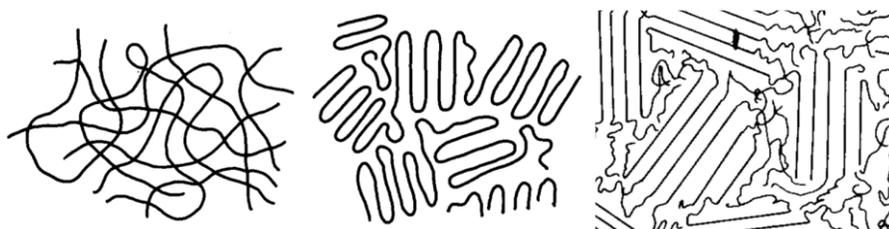


Figure 2.5 : Architecture atomique des polymères, amorphe (gauche), cristallin (milieu) et semi-cristallin (droite)

Les classes de polymères

Selon leur structure, on recense deux classes de polymères : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Leurs caractéristiques sont énumérées dans le Tableau 2.2.

- Les thermoplastiques se présentent sous la forme de longues chaînes linéaires ou ramifiées, avec des molécules de tailles limitées et une architecture amorphe ou semi-cristalline. Ce sont des matériaux ductiles car les chaînes de polymères sont plus mobiles à cause des faibles liaisons entre chaînes, ils sont recyclables et fusibles à haute température.
- Les thermodurcissables présentent une structure tridimensionnelle rigide : celle-ci est composée de chaînes liées entre elles de façon latérale par des liaisons covalentes fortes (on dit des liaisons qu'elles assurent le « pontage » des chaînes). Plus ces liaisons fortes sont nombreuses, plus la structure est dite « réticulée », on parle ainsi de densité de réticulation pour désigner les liaisons solides de ces chaînes entre elles. Les thermodurcissables ont la caractéristique d'avoir une bonne résistance mécanique et thermique, mais sont souvent fragiles. Le matériau sera plus durable et difficile à dégrader, mais infusible et par conséquent non recyclable. Enfin il reste rigide jusqu'à sa température de décomposition.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des classes de polymères

	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Type de chaînes	Linéaires ou ramifiées	Réticulées
Architecture	Amorphe ou semi-cristalline	Amorphe
Cohésion entre chaînes	Liaisons de VdW et enchevêtrement	Liaisons covalentes fortes
Mobilité	Forte	Faible
Propriétés	Ductile, recyclable	Fragile, non recyclable

Les polymères utilisés en génie civil

Dans le cadre du génie civil, les polymères peuvent être à la fois thermodurcissables ou thermoplastiques, mais si les premiers sont plus couramment utilisés. En effet, on préférera utiliser les résines thermodurcissables pour les PRF car leur comportement est plus stable en température, leur fabrication à froid est plus simple et leur porosité est plus faible. La résine polymère sert de matrice aux fibres, qui assureront quant à elles le renforcement des barres d'armatures. En tant que matrice, la résine a deux missions :

- Assurer le maintien et la cohésion des fibres entre elles : c'est en effet grâce à la bonne liaison entre les fibres que les efforts seront uniformément répartis dans le PRF
- Protéger les fibres de l'environnement extérieur : l'environnement du béton est nuisible pour les fibres, qui assure pourtant la résistance mécanique du PRF ; leur protection est donc primordiale.

Plus concrètement, trois types de polymères sont extrêmement développés dans les barres d'armatures en PRF : la polyuréthane, l'époxy et le vinylester (ce dernier étant le plus courant). Leurs propriétés sont énumérées dans le Tableau 2.3 (Bardonnnet, 1992; Berthier, 2009; Hamelin, 2010; G. Schneider, 2003).

Tableau 2.3 : Propriétés standards des polymères thermodurcissables

	Polyuréthane	Époxy	Vinylester
Densité	1.05	1.1 – 1.4	1.15
Résistance en traction (MPa)	24	50 - 120	68 - 85
Module d'Young (GPa)	0.7 - 7	3 - 10	3.4 – 3.5
Allongement à la rupture (%)	180	1 - 8	2 - 5
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	50 - 200	60	53 - 57
Température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)	100 - 150	50 - 250	100 - 150

2.2.2 Le renforcement par des fibres

Il existe différents types de fibres, les plus couramment utilisées étant les fibres d'aramide, de carbone, de basalte ou de verre. Les lois de comportement des fibres sont observables sur la Figure 2.6 ; ces propriétés mécaniques dépendent principalement du titre du fil (masse linéique), de sa torsion et du traitement de surface (Hamelin, 2010). On peut dégager les propriétés suivantes des études portant sur les PRF :

- Module d'élasticité plus élevé pour le carbone
- Allongement à la rupture plus fort pour le verre
- Ténacité plus importante pour l'aramide

Les fibres de verre E sont les plus couramment utilisées en raison de leur faible coût, tandis que la fibre de verre S présente de meilleures performances et la fibre de verre AR est résistante à l'alkali grâce à l'ajout de zirconium. Les fibres de basalte sont obtenues à partir des laves d'origine volcanique broyées, fondues à 1500°C puis étirées ; elles présentent ainsi

une bonne stabilité en température. Les propriétés standards des fibres utilisés dans cette étude sont présentées dans le Tableau 2.4 (Hamelin, 2010).

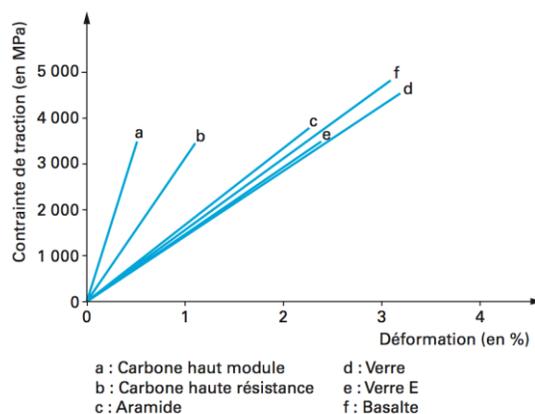


Figure 2.6 : Lois de comportement des fibres

Tableau 2.4 : Propriétés standards des fibres

	Verre ECR	Basalte
Densité	2.62	2.8
Résistance en traction (MPa)	3500	4840
Module d'Young (GPa)	80.5	89
Allongement à la rupture (%)	4.6	3.1
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	6	8
Diamètre (μm)	20 - 25	13 - 20

2.2.3 Les propriétés des PRF

En associant les matrices thermodurcissables avec différents types de fibres par des techniques de pultrusion, il est possible de fabriquer des armatures pour le renforcement des bétons. Elles peuvent être formées selon différentes géométries et différentes sections variant entre 5 et 38mm. L'adhérence des armatures avec le béton peut être accentuée par un traitement de surface (sable, grain de silice, quartz) ou par l'usinage de joncs pultrudés. Ces polymères renforcés de fibres (PRF) sont majoritairement constitués de fibres continues ou discontinues imprégnées dans des résines comme le montre la Figure 2.7. Les propriétés standards des PRF étudiés sont énumérées dans le Tableau 2.5, pour des taux de fibres compris entre 50% et 75%, et selon le type de résine et de fibre utilisés (Elgabbas, Ahmed et Benmokrane, 2015; Hamelin, 2010). Il faut noter que les PRFB sont développés depuis peu de temps en génie civil, et leurs propriétés physiques et mécaniques sont par conséquent peu normées ; les valeurs présentées s'inspirent d'articles scientifiques.

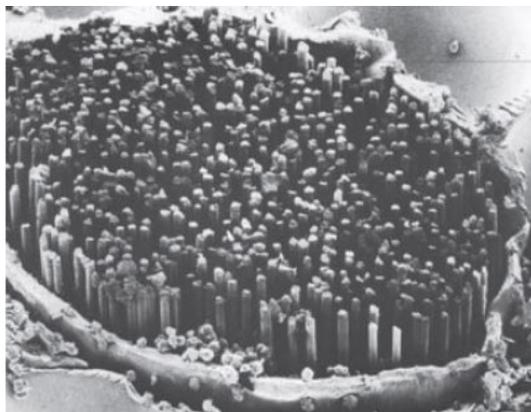


Figure 2.7 : Micrographie d'un PRF unidirectionnel

Tableau 2.5 : Propriétés standards des PRF (pour $0.5 < V_f < 0.75$)

		Acier	PRFV	PRFB
Densité (pour $V_f = 0.5$)		7.85	1.73 – 2.18	1.8 – 2.3
Résistance en traction (MPa)		450 – 700	450 – 1600	1035 - 1650
Module d'Young (GPa)		200	35 – 60	45 - 59
Allongement à la rupture (%)		5 – 20	1.2 – 3.7	1.6 – 3.0
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Longitudinal	11	6 - 10	6 - 12
	Transversal	11	21 - 23	18 - 26

2.3 Les environnements initiateurs de dégradation

Après avoir énuméré les différents types de composites ainsi que leur application en construction, il convient de cerner l'environnement du béton, de déterminer quels agents extérieurs constituent des agents dégradants. Nous nous intéresserons donc à l'impact de plusieurs facteurs sur les PRF, les fibres et les résines : l'eau, l'humidité, la solution alcaline, l'environnement salé ou acide, ou encore les cycles de gel-dégel.

2.3.1 La solution saline

On se place dans ce cas-ci dans une solution de Chlorure de Sodium NaCl de pH moyen (autour de 8,5). Cet environnement caractérise bien le béton armé attaqué par l'eau de mer, directement (colonnes de ponts sous-marins, digues...) ou indirectement (tabliers de ponts, murs ou colonnes à proximité de l'eau salée). L'eau salée aura tendance à d'infiltrer dans les pores du béton pour parvenir jusqu'aux armatures. Dans le cas de l'acier, la corrosion peut entraîner le gonflement des câbles, la fissuration et l'éclatement du béton. Pour les PRF, les dégradations sont plus souvent dues à des réactions avec l'alkali ou à l'infiltration d'eau, mais certains signes démontrent quand même que l'effet de l'eau de mer est plus sévère que celui de l'eau du robinet (Banthia, Benmokrane et Kharbhari, 2006). Voici les trois principaux impacts de la solution saline sur les polymères renforcés de fibres.

Rupture interlaminaire de la matrice

L'étude réalisée par Banthia et al indique que les PRFC conditionnés à 23°C en solution saline présente en réduction de résistance de 69% après 12 mois, et 100% après 18 mois. La dégradation est localisée dans la résine supposée garantir la liaison des fibres entre elles. D'autres spécimens testés (fibres de verre et de carbone, résine époxy) présentaient les mêmes caractéristiques, parfois jusqu'à la rupture. On peut observer sur les photographies de la Figure 2.8 la perte d'adhérence entre la résine et les fibres (Banthia et al., 2006).

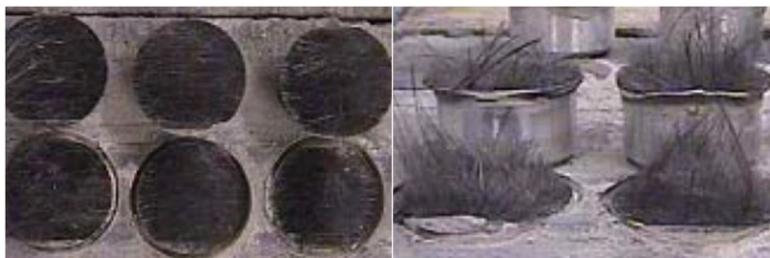


Figure 2.8 : Rupture interlaminaire de la matrice après conditionnement en solution saline

Impact sur les propriétés physiques et mécaniques

Cette perte d'adhérence entre les fibres et la résine a des conséquences directes sur les propriétés mécaniques du PRFC. En effet, la résine permettait autrefois le transfert de charge entre les fibres, mais une fois celle-ci dégradée, les propriétés en tension et en flexion s'en trouvent diminués. Une chute de la résistance à la traction allant jusqu'à 9% de sa valeur initiale a été observé, pour des PRFB en solution saline et sous charge maintenue (simulation du béton précontraint), comme le montre la Figure 2.9 (Wang, Wu, Wu, Dong et Xie, 2014). Pour des bétons non précontraints, la perte de résistance en traction peut atteindre 3% au bout de 120 jours seulement, ce qui laisse envisager de plus sévères dégradations sur des périodes de 12 à 18 mois. Par exemple, après 4, 8 et 16 mois d'exposition en solution d'eau de mer et sous charge maintenue, la résistance élastique des PRFV peut diminuer de moitié, tandis que des diminutions équivalentes sont notées sur la résistance en flexion (Almusallam et Al-Salloum, 2006). Les études ajoutent que le module d'Young demeure peu sensible à la solution saline, avec des diminutions inférieures à 2%.

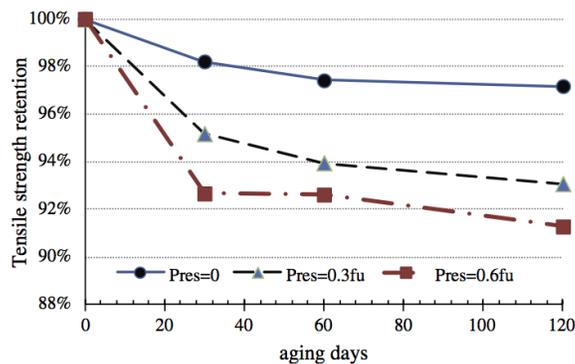


Figure 2.9 : Évolution de la résistance en traction des PRFB sous charge maintenue et en solution saline

Dégradation de la ténacité du béton renforcé de PRF

Une seconde étude menée par Woods présente une dégradation de l'adhérence entre le béton et le PRF. Cette étude en conclut que, parmi toutes les solutions salines, l'eau de mer est la solution qui endommage le plus la liaison entre le béton et le composite. En effet, la concentration d'ions chlorure aurait un impact négatif sur le béton lui-même, qui constitue en fait le point faible de la liaison avec le PRF (Banthia et al., 2006). La ténacité des spécimens de béton renforcé s'en retrouve donc amoindrie. La courbe d'évolution de la ténacité

(résistance à la propagation d'une fissure) des PRF enrobés de béton après conditionnement est observable en Figure 2.10.

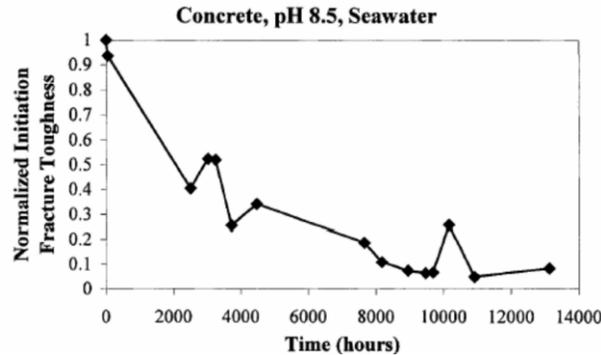


Figure 2.10 : Initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution saline (ténacité initiale=41 J/m²)

2.3.2 La solution alcaline

On se place ici à des pH=12 (basique), avec du Ca(OH)₂ ou Na(OH). La plupart des tests sur les PRFV se basent sur la norme (ASTM E2098/E2098M – 13, 2006) pour l'exposition en solution basique, avec quelques variantes comme la température ou la charge comme accélérateurs. La solution alcaline contient du calcium, du sodium et de l'hydroxyde de potassium, ce qui simule chimiquement l'environnement du béton. Ces hydroxydes sont susceptibles d'affecter les différents composants, selon plusieurs aspects détaillés ici.

Dégradation de la résine et de l'interface

Les groupes esters sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse dans l'environnement alcalin. En général, la résine époxyde résiste plutôt bien à l'alcali. En effet, elle n'est pas traitée avec des anhydrides, donc ne contient pas de groupe ester et demeure résistante au milieu alcalin. Cependant, une légère dissolution de la matrice autour des fibres est observée sur les PRFV en solution alcaline pendant 1 à 5 mois, notamment à 65°C (Marru et al., 2014) : des pores apparaissent à l'interface et certaines fibres sont décollées et même brisées comme le montre la Figure 2.11. En présence d'eau, à haute température et à fort taux de pH, des dégradations chimiques apparaissent à l'interface. Les liants chimiques comme le silane (pour le verre) se dégradent lors du contact avec une forte concentration d'hydroxydes (Benmokrane, Ali, Mohamed, Robert et ElSafty, 2016). Les pores et fissures présents initialement s'agrandissent donc à cause de la diffusion de solution alcaline, comme l'illustre la Figure 2.12. Il convient cependant de nuancer l'impact sur les fibres : les fibres de carbone ne sont pas affectées par

les attaques alcalines, quelle que soit la concentration et la température (Benmokrane et al., 2016), et les fibres de verre AR sont résistantes à l'alkali par définition.

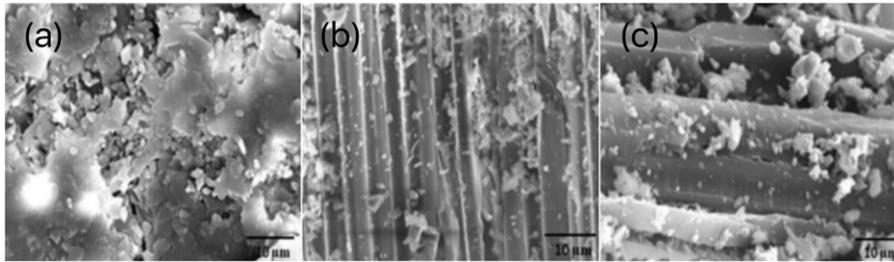


Figure 2.11 : Microscopie des PRFV avant (a), après 1 mois (b) et 5 mois (c) en solution alcaline à 65°C

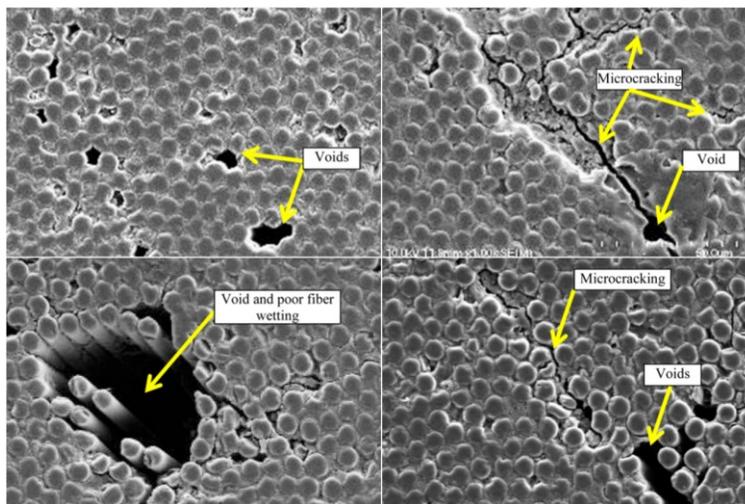


Figure 2.12 : Microscopie des PRFC avant (gauche) et après (droite) conditionnement en solution alcaline

Piquuration des fibres de verre et de basalte

La littérature présente les résultats microscopiques du conditionnement de fibres de verre et de basalte en solution alcaline : l'attaque s'opère par piquuration comme le montrent la Figure 2.13 (G. Wu, Wang, Wu, Dong et Zhang, 2015).

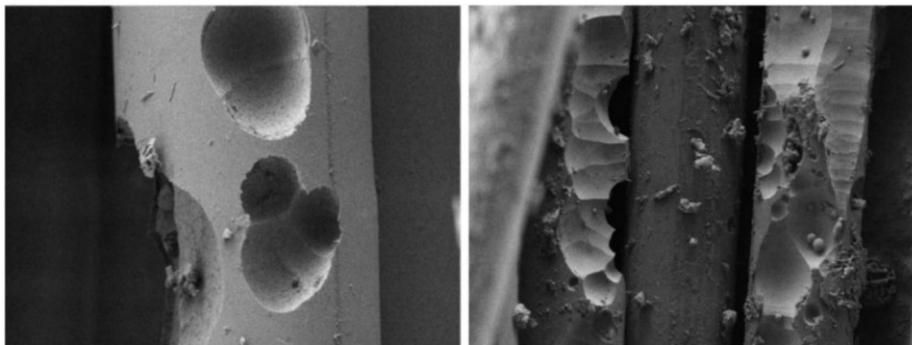


Figure 2.13 : Microscopie des fibres de verre (gauche) et de basalte (droite) dans l'alkali

Diminution des propriétés mécaniques

Cette dégradation de l'interface a un impact direct sur les propriétés mécaniques des PRF. En effet, la résine n'assurant plus le transfert de contraintes vers les fibres, et celles-ci étant rongées, la résistance à la traction des CFCC peut chuter jusqu'à 7% de sa valeur initiale (Benmokrane et al., 2016), ou même 10% pour les PRFV (Banthia et al., 2006). On observe également une détérioration de la résistance à la flexion des PRFV (Marru et al., 2014). Par contre, le module élastique est peu affecté par la solution alcaline. La Figure 2.14 illustre ces trois observations. Comme pour le conditionnement en eau de mer, la solution alcaline affecte la ténacité du béton renforcé de PRF. La Figure 2.15 illustre la diminution de l'initiation de résistance à la fracture avec le temps de conditionnement en environnement alcalin (Banthia et al., 2006).

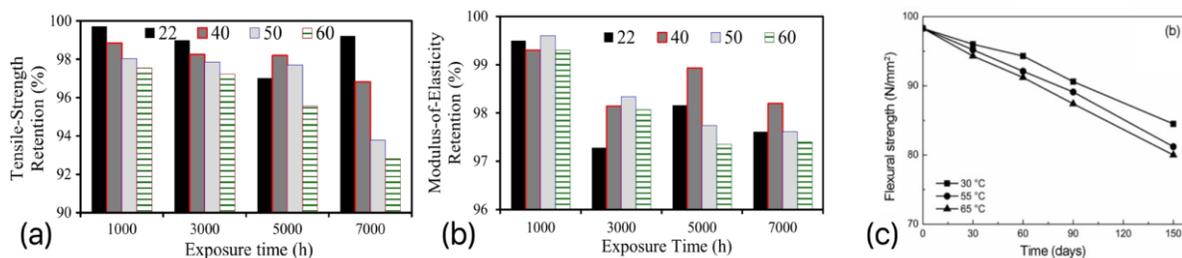


Figure 2.14 : Evolution des propriétés mécaniques en solution alcaline. Résistance à la traction (a) et Module d'Young (b) des PRFC et résistance à la flexion des PRFV (c)

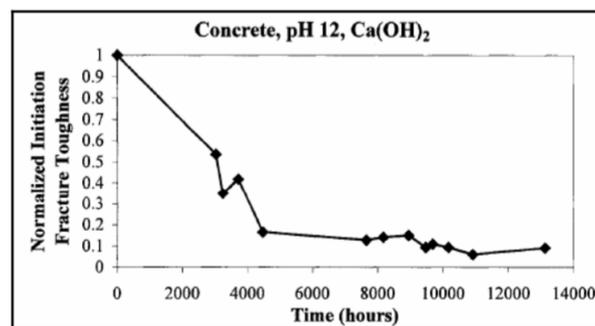


Figure 2.15 : Initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution alcaline (ténacité initiale=41 J/m²)

Limites du conditionnement alcalin

Les études de Paul and Youssefi (1978) et Scholze (1982) en parlaient déjà : Le défaut de la solution alcaline est qu'elle exagère l'environnement du béton, créant des gravures qui peuvent mener à la dissolution du verre pour les PRFV. Contrairement à la solution alcaline, le conditionnement en mortier (plus proche du béton) ne dégrade pas l'interface fibre/matrice.

L'environnement réel du béton humide ne dégrade pas l'interface, alors que la solution alcaline qui est censée simuler le béton exagère les conditions (Mathieu Robert et Benmokrane, 2010).

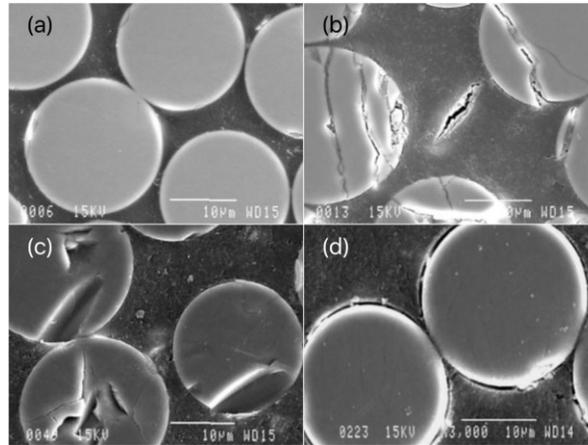


Figure 2.16 : PRFV de référence (a) et préchargés à 80% UTS dans l'air (b), dans le mortier (c) et en solution alcaline (d)

2.3.3 La solution acide

On trouve de l'exposition à l'acidité dans les structures proches des eaux usées, des égouts, de la pluie acide ou des usines chimiques. On se place ici à des pH=3 (acide), avec de l'acide chlorhydrique HCl ou HSO. Les mécanismes de dégradation de la solution acide sont les mêmes qu'en solution alcaline, mais s'expriment de façon plus violente (Marru et al., 2014). La résine est fortement attaquée car l'hydrolyse est rendue plus systématique (Figure 2.17(b)). Les fibres, et notamment les fibres de verre, sont susceptibles d'être rongées et découpées comme le montre la Figure 2.17(c). Des éléments chimiques comme l'aluminium et le calcium disparaissent en périphérie des fibres après conditionnement, confirmant l'attaque de l'acide chlorhydrique.

La disparition de la résine, la perte d'éléments chimiques en périphérie des fibres, ainsi que la diminution de leur section par piquuration sont autant d'éléments qui dégradent l'interface et permettent à la solution de s'immiscer davantage dans le PRF. Il en résulte une importante diminution des propriétés mécaniques comme la ténacité et la résistance à la flexion notamment.

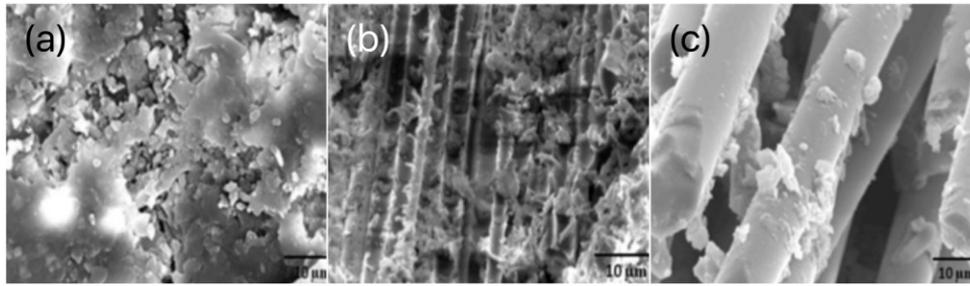


Figure 2.17 : Microscopie des PRFV avant (a), après 1 mois (b) et 5 mois (c) en solution acide à 65°C

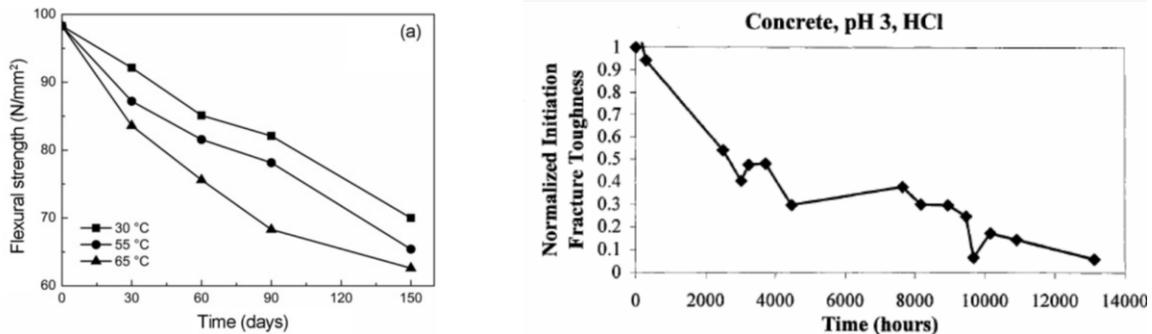


Figure 2.18 : Evolution des propriétés mécaniques en solution acide. Résistance à la flexion des PRFV (gauche) et initiation de la résistance à la fracture des PRF en solution acide (droite)

2.3.4 Humidité

Les conclusions des précédents conditionnements proposaient un contact direct des PRF avec la solution, ce qui simule mal l'enrobage du béton humide. Le vieillissement des barres de PRFV enrobées dans un mortier immergé est beaucoup moins prononcé et plus proche de la réalité que lors du vieillissement traditionnel dans barres directement en solution (Mathieu Robert, Cousin et Benmokrane, 2009). Même en environnement agressif à 50 degrés Celsius, la résistance en traction reste quasi intacte (de 788 à 665 MPa dans le pire des cas). Le module d'Young n'est pas du tout impacté. Aucun changement microstructural notable n'a été observé dans les pires conditions, seule la porosité des barres est augmentée en surface. La qualité de l'interface entre les barres de PRFV et le mortier ne semble pas affectée par l'absorption d'humidité, ni par la haute température (Figure 2.19). Enfin, la matrice et son interface ne sont pas affectées par l'absorption d'humidité ni par la haute température comme le montre la Figure 2.20. On ne constate pas de changement de température de transition vitreuse, pas d'hydrolyse par FTIR, donc pas de changement de structure chimique majeur ni de dégradation particulière.

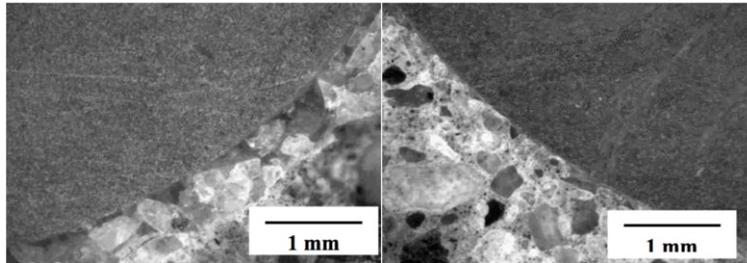


Figure 2.19 : Interface entre le mortier et le PRFV avant (gauche) et après (droite) immersion dans le béton humide 240 jours à 50°C

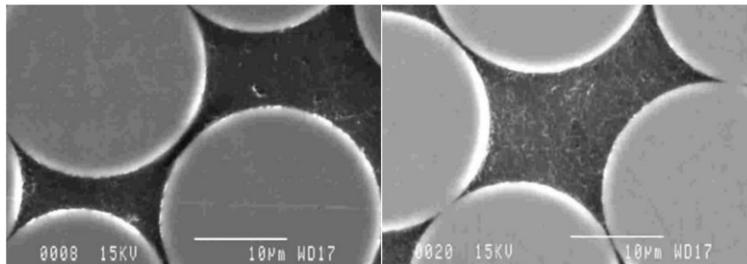


Figure 2.20 : Microscopie MEB de l'interface entre la fibre et la résine des PRFV avant (gauche) et après (droite) immersion dans le béton humide 240 jours à 50°C

2.3.5 Gel-dégel

Le béton est un matériau poreux permettant l'accumulation d'eau, notamment à l'interface entre l'armature et le béton. Lorsque le béton est placé dans des environnements aux températures hivernales rigoureuses, l'eau contenue à l'intérieur du béton est soumise à des cycles de gel-dégel. Quand la température baisse, le volume occupé par l'eau augmente en gelant et peut potentiellement créer des contraintes internes qui endommageront l'interface entre le béton et la barre de PRF, et pourront créer des fissures dans le béton. L'adhérence PRF/béton est donc particulièrement ciblée par les cycles de gel-dégel. Plusieurs études s'attardent sur ces conditions de PRFV enrobées de béton : Sous charge (moment constant ou charges de fatigue) et sous cycles de gel-dégel (entre -20°C et 20°C en moyenne, 100 à 300 cycles en moyenne). L'adhérence avec le béton est impactée par les cycle de gel-dégel qu'à hauteur de 6% dans le pire des cas. Ainsi de manière générale, les cycles de gel-dégel ont très peu d'influence sur les capacités des barres de PRF en ce qui concerne à la fois la flèche, les contraintes et les capacités ultimes. (Laoubi, El-Salakawy et Benmokrane, 2006). Cependant quelques nuances sont apportées car certains facteurs entrent en jeu (Alves, El-Ragaby et El-Salakawy, 2011) :

- Le type de renfort :

- Les capacités des barres de fibres de verres et de carbone ne sont pas influencées par les cycles de gel-dégel.
 - Par contre, l'aramide et l'acier (le plus fortement) sont sensibles aux cycles de gel-dégel
- Le type de fini de surface :
- Les barres recouvertes de sable possèdent une très bonne adhérence et ne se laissent pas du tout influencer par les cycles de gel-dégel.
 - L'adhérence des barres dont la surface est lisse diminue avec l'augmentation du nombre de cycles de gel-dégel.
- Le diamètre de la barre :
- L'influence des cycles de gel-dégel est négligeable sur des barres de diamètres importants (D19 sur la Figure 2.21)
 - Les barres de diamètre plus réduits (D16 sur la Figure 2.21) se renforcent sous les cycles de gel-dégel, et leur adhérence avec le béton augmente. Ceci peut s'expliquer par l'absorption d'eau durant les cycles de mouillage, puis par l'augmentation de la section lorsque cette eau gèle. Les forces de friction sont alors renforcées à l'interface barre/béton, et l'adhérence augmente.

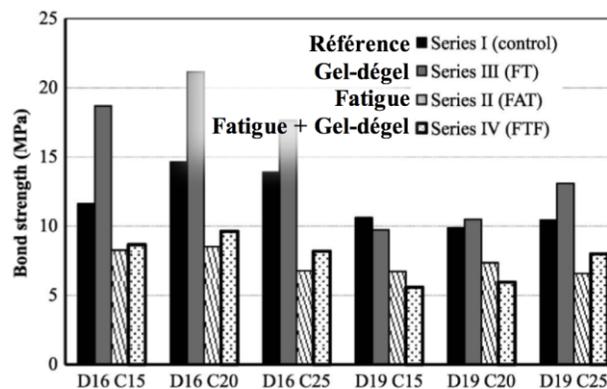


Figure 2.21 : Evolution de l'adhérence PRFV/béton selon le conditionnement.
(D16=Diamètre 16mm, C15=revêtement de béton de 1,5db)

En choisissant correctement le fini, le type de fibre et le diamètre de chaque barre, les cycles de gel-dégel n'ont pas d'influence sur les barres de PRF. Dans certains cas, les cycles de gel-dégel peuvent même être utilisés pour renforcer les capacités des barres.

2.4 Les agents accélérateurs de dégradation

Les mécanismes de dégradations cités précédemment sont la plupart du temps accentués par la température ou le chargement. Ce sont d'ailleurs ces deux principaux agents accélérateurs qui sont responsables de la forte dégradation des PRF à long terme. Ces deux facteurs sont souvent mis en place dans les études de durabilité afin d'accélérer la dégradation pour simuler une étude à long terme.

2.4.1 La température

La température est un agent accélérateur de dégradation : en effet, il existe une incompatibilité entre les coefficients d'expansion thermique du béton, autour de $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, et des fibres, proche de zéro (Banthia et al., 2006). Ainsi de grands écarts de température seront susceptibles de créer des contraintes à l'interface PRF/béton car les déformations y sont discontinues (par exemple, les PRFC sont plus affectés que les PRFV à cause de leur coefficient d'expansion thermique plus faible). Les normes ASTM D3681 et ASTM D5365 proposent des méthodes de tests pour déterminer la durabilité des PRF en environnement chimique à déformation constante (Maru et al., 2014). Cependant ces mesures nécessitent du temps et beaucoup d'échantillons, ce qui conduit au principe de méthode de test accéléré par l'effet des hautes températures. Les lois d'Arrhenius viennent confirmer cette dépendance de la durabilité à la température. Le taux de diffusion des éléments corrosifs (H_2O ou OH^-) est accéléré par les hautes températures (Maru et al., 2014; Serbescu, Guadagnini et Pilakoutas, 2014; Gang Wu, Dong, Wang, Zhu et Wu, 2015), ce qui diminue les résistances en flexion et en traction comme expliqué plus haut dans les mécanismes de dégradation, et comme l'illustrent les Figure 2.23 et Figure 2.22.

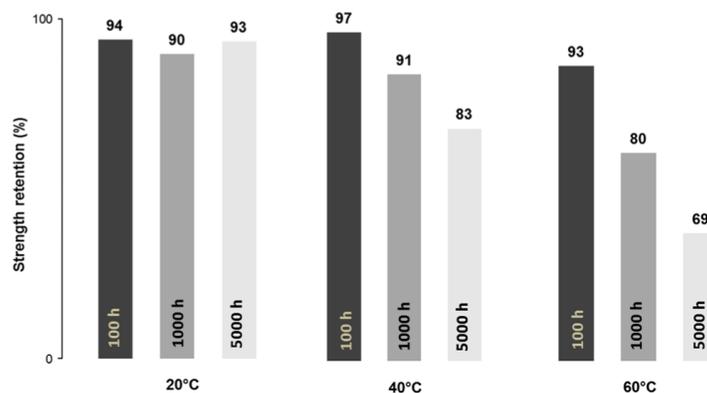


Figure 2.22 : Effet de la température sur la dégradation des PRFB en mortier (pH9)

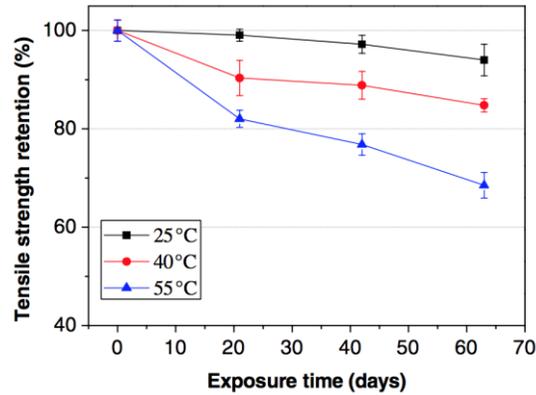


Figure 2.23 : Effet de la température sur la dégradation des PRFB en solution alcaline

Les tests menés par Woods laissent par ailleurs apparaître une décomposition chimique du béton à l'interface avec le PRF, ce qui diminue la force d'adhérence avec le béton comme l'illustre la Figure 2.24 (Banthia et al., 2006).

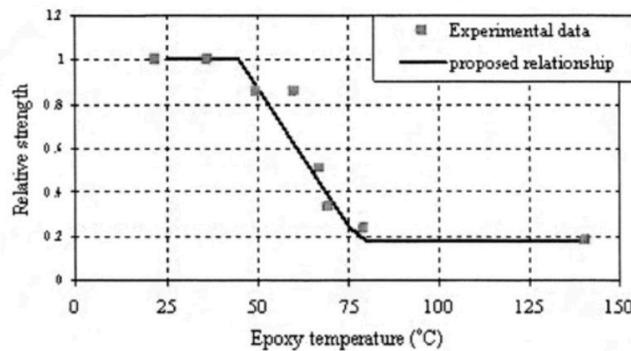


Figure 2.24 : Evolution de la force d'adhérence avec le béton selon la température du PRFC

Des températures négatives (-60°C) peuvent augmenter les propriétés mécaniques, par contre des températures proches de la température de transition vitreuse (120°C), entraînent une baisse de propriétés à cause du changement d'état de la matrice polymère : la résine brûle et les fibres se décollent progressivement, comme l'illustre la Figure 2.25. Enfin à des températures très hautes (350°C), des microfissures apparaissent dans le polymère, ce qui implique une diminution des propriétés mécaniques. Les mesures enregistrent des pertes de masse pouvant atteindre 18% et une chute du T_g de 113°C à 67°C après deux heures de conditionnement à 350°C (Mathieu Robert et Benmokrane, 2009).

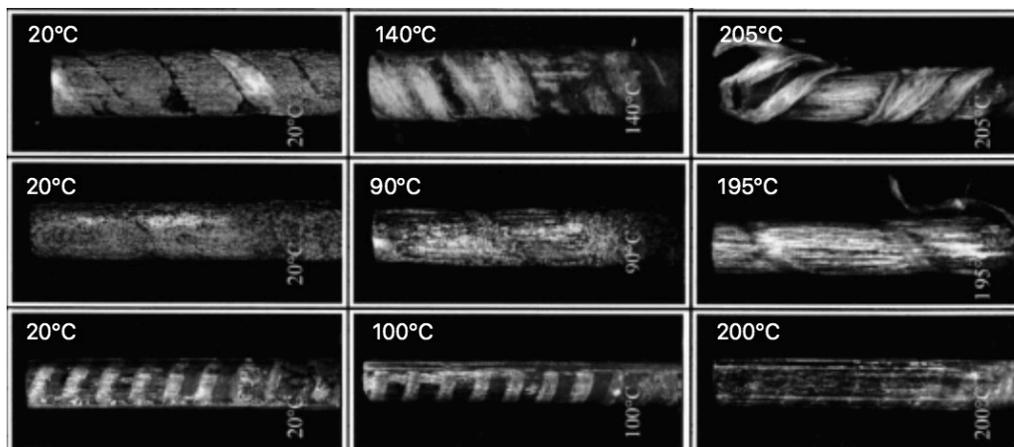


Figure 2.25 : Effet de la température sur la dégradation de la surface des PRF : disparition de la résine et décollement des fibres

2.4.2 Le chargement (maintenu ou précontraint)

On définit la précontrainte (preload) comme une charge appliquée avant conditionnement, et la charge maintenue (sustained load) comme une charge appliquée pendant le conditionnement. La précontrainte et la charge maintenue sont des accélérateurs (comme la température) : une charge permanente en traction accélère la formation de microfissures car les micropores dans la résine entraînent des concentrations de contrainte. Il est donc nécessaire de réaliser des tests de durabilité sous charge permanente pour mieux simuler l'environnement du béton précontraint.

Dégradations physiques

La Figure 2.26 propose un schéma du processus d'accélération de contrainte au cœur du PRF (Gang Wu et al., 2015). La précontrainte et les défauts de fabrication créent des microfissures (Figure 2.27) et permettent l'absorption d'agents corrosifs comme l'eau entre les chaînes de polymères (Mathieu Robert et Benmokrane, 2010). La dégradation microstructurale apparaît surtout pour les fortes précontraintes (autour de 80% de la déformation ultime). La création de microfissures entraîne une perte de densité, ainsi qu'une absorption de solution plus importante, comme l'illustre la Figure 2.28 (Mathieu Robert et Benmokrane, 2010). A titre indicatif, ISIS Canada 2006 impose la limite d'absorption à 0,75% de la masse. Enfin, quelques changements de température de transition vitreuse sont observables près des microfissures, là où l'eau a pu modifier la structure polymère (Mathieu Robert et Benmokrane, 2010).

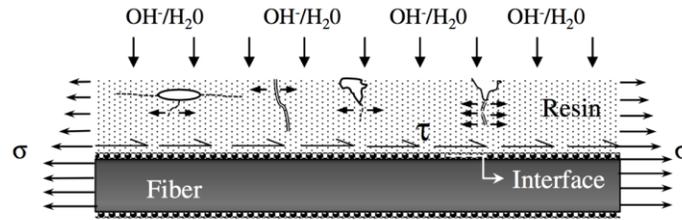


Figure 2.26 : Processus d'accélération de la contrainte

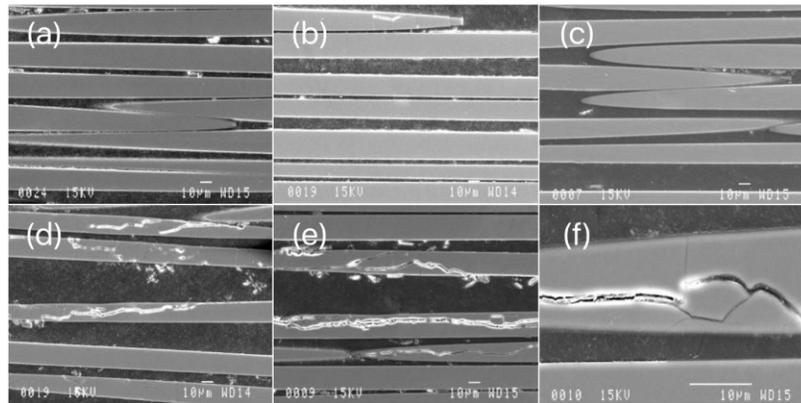


Figure 2.27 : Microscopie longitudinale sur les PRFV avant (a) et après précontrainte à 20%UTS (b), 40% UTS (c), 60%UTS (d), 80%UTS (e) et (f)

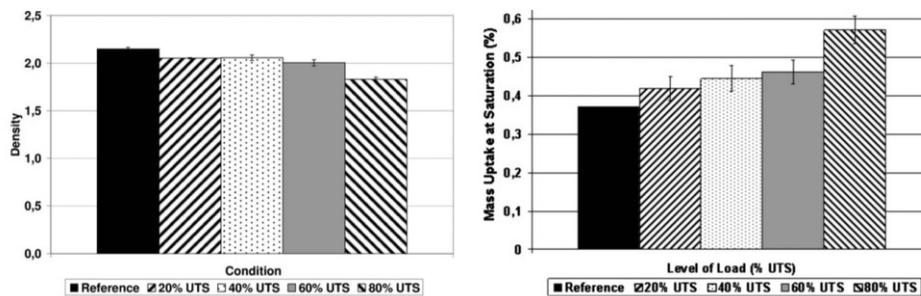


Figure 2.28 : Effet du chargement sur la densité (gauche) et l'absorption d'eau (droite) des PRFV immergés en mortier

Accélération de la dégradation des propriétés mécaniques

Tout comme pour la température, le chargement appliqué a des conséquences physiques sur les PRF, qui implique des dégradations mécaniques. Ainsi, la création de microfissures facilite l'insertion d'agents corrosifs dans la matrice et à l'interface, endommageant les fibres et la résine censés assurer la résistance mécanique de l'ensemble. La Figure 2.9 citée plus haut vient illustrer ces affirmations, en constatant l'effet de la charge maintenue sur la diminution de la résistance à la traction des PRFB et PRFC en solution salée (Wang et al., 2014; Gang Wu et al., 2015). On remarque par ailleurs qu'une forte amplitude de chargement aura plus

d'impact qu'une évolution progressive du chargement, comme le montre la Figure 2.29 (Wang et al., 2014).

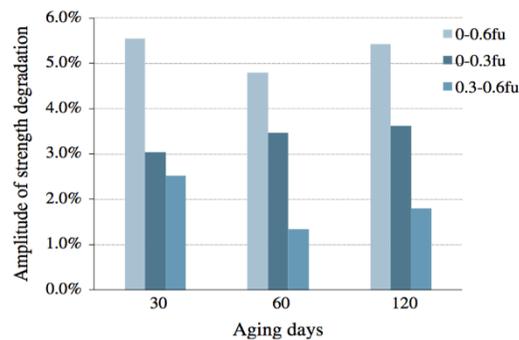


Figure 2.29 : Effet de l'amplitude de chargement sur la résistance des PRFB

On peut identifier trois mécanismes de contrainte due au chargement (Gang Wu et al., 2015) :

- Contrainte dominante : pour de hautes charges appliquées, à cause de la caractéristique de rupture par fluage des PRF, les barres se brisent au bout d'un certain temps, même sans contact avec l'agent corrosif. Cet agent corrosif accélère cependant la rupture des barres.
- Propagation de fissures dominante : pour une charge entre 20 et 40%, la matrice souffre de microfissures, ce qui favorise l'attaque de l'interface. Le degré de propagation de fissure devient le principal critère de résistance à la traction.
- Diffusion dominante : des charges inférieures à 20% n'augmentent pas assez les poches dans la matrice pour pouvoir créer des fissures. Il n'y a pas d'attaque directe à l'interface, et les corps étrangers ne pénètrent que par diffusion dans la barre.

Effets combinés de la température et du chargement

En combinant les effets de la température et du chargement, on remarque ainsi que c'est la température qui constitue le facteur le plus dégradant pour le conditionnement des PRF (Gang Wu et al., 2015). C'est pour cela qu'on utilisera principalement la température pour simuler de longues périodes de conditionnement.

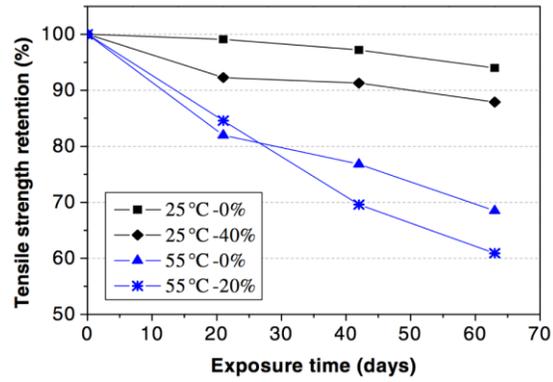


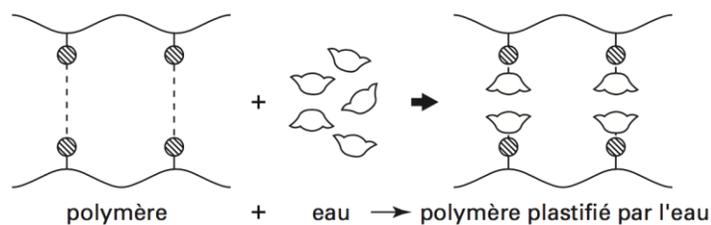
Figure 2.30 : Effets de la précontrainte et de la température sur les PRFB en solution alcaline

2.5 Les mécanismes de dégradation dans l'eau

Les paragraphes 2.3 et 2.4 ont permis de cerner les agents initiateurs et accélérateurs de dégradation dans l'environnement du béton. De manière générale, les solutions acides, salée et alcaline agissent de la même façon sur le PRF : immersion de solution dans le composite, décollement de l'interface et attaque des fibres et de la résine. Dans le cas des fibres, l'attaque de l'acide ou de l'alkali peut conduire à la piquuration, la fissuration ou l'extraction d'éléments chimiques. Dans le cas des résines, l'attaque des solutions mène à la plastification ou l'hydrolyse, deux mécanismes de dégradation en présence d'eau. Il faut bien comprendre que la dégradation de la résine à l'interface favorise la mise en contact des fibres avec la solution et accélère donc la chute des propriétés mécaniques. C'est pour cette raison que cette étude s'intéresse particulièrement à l'impact de l'eau sur le polymère, et par conséquent aux mécanismes physiques et chimiques qui entrent en jeu.

2.5.1 Plastification par l'eau

Dans un environnement aqueux, les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent les liaisons secondaires latérales entre groupes polaires pour établir des liaisons préférentielles avec eux, comme l'illustre la Figure 2.31. La mobilité moléculaire du réseau est donc augmentée, et les propriétés mécaniques sont dégradées. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne ainsi un gonflement, et une diminution de la température T_g de transition vitreuse. A titre d'exemple, dans les époxydes réticulés par des amines, la chute de T_g peut atteindre 30 à 40 °C pour les systèmes absorbant 2 à 3 % d'eau, et dépasser 80 °C pour les systèmes absorbant plus de 6 % d'eau



Zones hachurées : groupements polaires.

Figure 2.31 : Effet de la plastification dans une macromolécule

La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée par

divers phénomènes, comme la rupture par gonflements différentiels, l'hydrolyse ou la relaxation de contraintes résiduelles. Néanmoins, dans le contexte du béton, une plastification est dommageable étant donné la complexité de chauffer ou déshydrater les structures en place.

2.5.2 Hydrolyse

Les polymères peuvent se dégrader par solvolyse, et notamment par hydrolyse (solvolyse de l'eau) : elle engendre une coupure des chaînes (ou squelette) pour donner des molécules de plus faible masse moléculaire. Cette réaction chimique a lieu en présence d'eau contenant un acide ou une base. Les résines thermodurcissables sont plus résistantes à l'hydrolyse que les résines thermoplastiques car ces dernières présentent des chaînes linéaires facilement attaquables. La réaction est lente à température ambiante car le processus est contrôlé par la diffusion de l'eau, mais peut s'activer par élévation de température. L'hydrolyse est susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers tels que H^+ , OH^- ou des métaux de transition, etc., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement. Dans des conditions normales, les effets de l'hydrolyse se manifestent par conséquent assez tard, à plusieurs mois ou plusieurs années. Ses effets chimiques s'additionnent aux effets physiques de l'absorption, mais sont quant à eux irréversibles : la Figure 2.32 illustre que le palier de stabilisation disparaît. Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les groupes ester, amide ou encore imide.

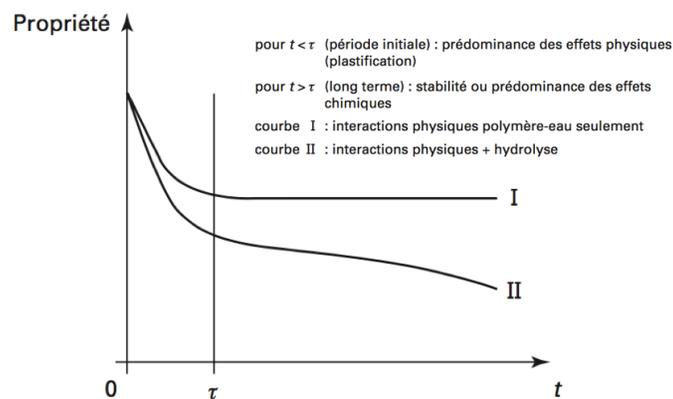


Figure 2.32 : Evolution des propriétés du polymère exposé à l'eau

CHAPITRE 3 METHODOLOGIE

3.1 Conception

L'objectif de cette étude est de comparer les performances de trois types de résines couramment utilisées dans les polymères renforcés de fibres (PRF). L'interface entre la fibre et la résine étant un des critères principaux de durabilité des PRF, il a été convenu d'étudier les résines à la fois indépendamment, puis en tant que matrice d'un composite renforcé de fibres. Les travaux ont donc été séparés en trois parties, à savoir :

- L'étude des fibres de verre et de basalte
- L'étude des trois résines thermodurcissables : époxy, vinylester et polyuréthane
- L'étude des composites résultants de l'association des fibres et résines ci-dessus.

3.1.1 Caractérisation des Matériaux

Dans la littérature, les fibres d'aramide sont dommageables par l'alkali, mais peu utilisées, tandis que les fibres de carbone résistent déjà très bien à la solution alcaline (Balázs et Borosnyói, 2001; G. Wu et al., 2015). Par contre, les fibres de basalte sont peu développées et peu normalisées, tandis que les fibres de verre présentent des diminutions de capacité en traction de 30 à 100% après immersion dans l'alkali (Balázs et Borosnyói, 2001). C'est pourquoi on s'est intéressé spécifiquement au verre et au basalte, qui présente par ailleurs la particularité d'être compatible avec de nombreuses résines (Serbescu et al., 2014). Pour les besoins de l'expérience, six sortes de fibres ont été commandées pour avoir un agent d'ensimage adapté aux résines, avec les particularités suivantes :

- Fibres de verre ECR (sans bore), « sans bore » avec agent d'ensimage pour résine époxydes, et « sans bore » avec agent d'ensimage « multi-compatible »
- Fibres de basalte 2400 TEX : KV 11 pour résine vinylester, KV 12 pour résines époxydes, et KV 42 pour résines polyuréthanes

Les résines utilisées ont les particularités suivantes :

- Résine Polyuréthane RIMLINE SK 97007 Polyol, avec durcisseur SUPRASEC 9700 MDI-based isocyanate.
- Résine Epoxy AMPREG 22 de GURIT avec durcisseur lent
- Résine Vinylester de Pultrall

Les propriétés des composants sont listées dans le paragraphe 3.4, les caractéristiques des fibres ayant été fournies par le fabricant, tandis que les propriétés des résines et composites ont été mesurées expérimentalement.

3.1.2 Fabrication

Les fibres ont été conditionnées et testées telles que reçues, en les séparant par monofilaments pour les tests de traction seulement. Les résines et composites ont été coulées de deux manières différentes, explicitées ci-dessous.

Fabrication des résines

Les résines liquides ont été coulées dans des plaques rectangulaires creuses en acier, d'une épaisseur de 3mm environ. Nous avons pris soin de retirer les bulles d'air de la résine liquide avant de couler les plaques, à l'aide d'un dessiccateur et d'une pompe à vide. Une fois la résine durcie et polymérisée (comme expliqué au paragraphe 3.1.3), des échantillons identiques de 30x6mm (1.2x0.24 in.) ont été découpés à l'aide d'une scie circulaire.

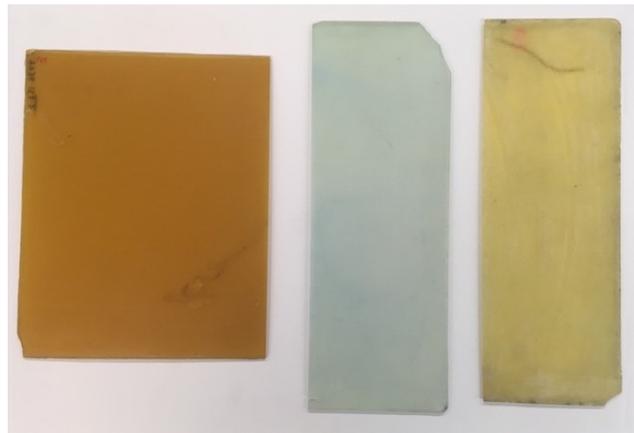


Figure 3.1 : Plaques de résines démoulées

Fabrication des composites

Une méthode différente a été adoptée pour fabriquer les composites, compte tenu de la difficulté d'incorporer des fibres à la résines de façon homogène. Des tubes en verre de la société VitroCom ont été commandés afin de servir de moule pour fabriquer les composites. La section de 2x6mm a été choisie volontairement petite pour s'assurer un certain taux de fibre et une répartition homogène des fibres dans la résine. Le dispositif est présenté sur la Figure 3.2.



Figure 3.2 : Tube de verre Vitrocom

La surface intérieure des tubes a d'abord été enduite d'agent de démoulage. Ensuite les brins de fibre ont été immergés dans un bain de résine, en prenant bien soin de brasser la résine pour que celle-ci enduise le plus possible la surface des fibres. Enfin, les fibres enduites ont été insérées dans le tube par pultrusion, aspirant la résine avec elles lors du remplissage. Le procédé de fabrication est illustré par la Figure 3.3.

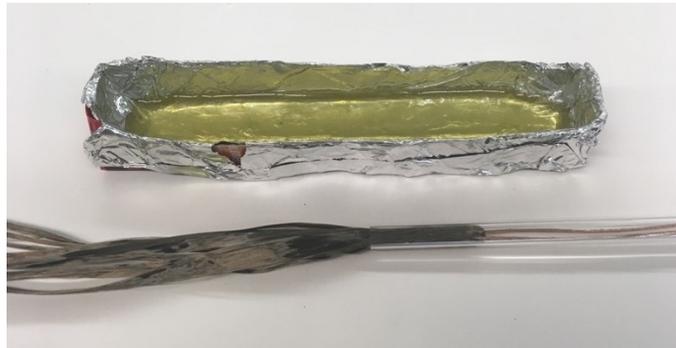


Figure 3.3 : Procédé de pultrusion des composites

Une fois remplis de fibre et de résine, les tubes sont bouchés aux extrémités, puis placés dans un four pour la polymérisation, comme expliqué au paragraphe 3.1.3. Par la suite, les tiges sont extraites des tubes en verre ou les tubes sont détruits, selon l'efficacité de l'agent de démoulage.

Les tiges de composites de 300mm sont découpées en échantillons de 30mm, en prenant soin de retirer les extrémités des tiges. En effet, ces zones sont susceptibles de contenir moins de résine à cause des fuites, ou de présenter une répartition moins homogène des fibres.

Les échantillons de résines et de composites sont présentés sur la Figure 3.4 avec les distinctions suivantes : PU pour Polyuréthane, EP pour Époxy, VE pour Vinylester, B pour Basalte et V pour Verre.



Figure 3.4 : Échantillons de résines (haut) et de composites (milieu et bas)

3.1.3 Polymérisation de la résine

La fabrication d'une résine ou d'un composite nécessite de veiller à ce que la polymérisation soit complète, c'est à dire que les macromolécules aient une masse molaire moyenne satisfaisante, comme expliqué au paragraphe 2.2.1.

Pour cela, les échantillons fabriqués sont placés dans un four entre 120 et 150°C pour environ 15 à 20 minutes. Une post-cuisson peut être réalisée à 175°C si le taux de cure de 100% n'est pas atteint après vérification par DSC. Lors de la fabrication, deux post-cuissons, et donc trois vérifications par DSC ont été effectuées pour parvenir à un taux de cure satisfaisant, et à un Tg optimal. Les températures de transition vitreuse obtenues finalement sont présentées dans le Tableau 3.9 et le Tableau 3.10.

3.2 Conditionnement

3.2.1 Les solutions

L'état de l'art du Chapitre 2 présente l'impact de différents types de solutions sur les composites, qui ont pour la plupart les mêmes effets sur les fibres, la résine et l'interface. On retiendra donc deux solutions corrosives :

- L'eau, qui constitue un environnement normé pour le suivi de l'absorption, et étant susceptible de plastifier la résine polymère
- La solution alcaline saturée, qui simule bien l'environnement basique du béton et sa forte concentration en hydroxyde de calcium (Balázs et Borosnyói, 2001), et étant susceptible de déclencher des réarrangements moléculaires.

Le conditionnement des fibres s'effectue seulement en solution alcaline à 60°C, avec la composition indiquée dans le Tableau 3.1, puisque la littérature indique que les fibres de verre et de basalte réagissent peu à l'eau et aux solutions salées (Balázs et Borosnyói, 2001). Les fibres étant directement en contact avec la solution alcaline saturée, leur période d'immersion est limitée à 24h, 68h, 96h et 168h. Le conditionnement des échantillons de résines et de composites s'effectue par contre dans l'eau déionisée et en solution alcaline saturée. Il a été mentionné que la solution alcaline avait tendance à exagérer les conditions réelles du béton, c'est pourquoi on a cherché à ne pas sur-saturer la concentration de la solution. L'immersion dure 1 à 2 mois dans les deux solutions. La solution alcaline présente la composition suivante :

Tableau 3.1 : Composition chimique de la solution alcaline

Ca(OH) ₂ (g/L)	KOH (g/L)	NaOH (g/L)	Eau (L)
1.0	4.2	0.9	1

3.2.2 Les températures

Trois températures assez classiques des tests de vieillissement ont été sélectionnées pour accélérer le conditionnement des résines et des composites :

- 24°C, pour simuler la température ambiante
 - 40°C, pour simuler les fortes chaleurs auxquelles peut être soumis le béton armé.
-

- 65°C, pour exagérer les conditions extrêmes de chaleur, accélérer la réaction, et juger de l'évolution exponentielle du taux de dégradation chimique avec la température, notamment au-delà de 50°C (Matthieu Robert, Wang, Cousin et Benmokrane, 2010).

La littérature indique avec certitude que la combinaison du temps et de la température joue un rôle fondamental dans la dégradation des PRFV et PRFB, comme l'illustrent les Figure 2.23 et Figure 2.22 (Serbescu et al., 2014).

3.2.3 Récapitulatif des échantillons

Tableau 3.2 : Récapitulatif des échantillons de chaque résine pour chaque test

Tests	Dimension	Temps			Solution	T (°C)	Nombre
		Ref	1m	2m			
Absorption	25.4mm (1in.)	3 (suivi temporel)			Eau et Alkali	24	3
						40	3
						65	3
MEB	25.4mm (1in.)	1	1	1	Eau et Alkali	24	3
FTIR	Poudre					40	3
DSC	5 à 20mg					65	3
ATM	5 à 10mm						

Tableau 3.3 : Récapitulatif des échantillons de fibres pour chaque test

Tests	Dimension	Temps					Solution	T (°C)
		Reference	24h	68h	96h	168h		
Test de traction	300mm (10in.)	8 ¹	Alkali	65				
MEB	25.4mm (1in.)	1	-	-		1		
Fluorescence X	Poudre	1				1	Alkali	65

Tableau 3.4 : Récapitulatif des échantillons de composites pour chaque test

Tests	Dimension	Temps			Solution	T (°C)	Nombre
		Ref	1m	2m			
Taux de fibre	>0.5g	3	-	-	-	-	3
Absorption	25.4mm (1in.)	3 (suivi temporel)			Eau et Alkali	24	3
						40	3
						65	3
MEB	25.4mm (1in.)	1	1	1	Eau et Alkali	24	3
FTIR	Poudre					40	3
DSC	5 à 20mg					65	3
ATM	5 à 10mm						

¹ Les tests de traction sur des monofilaments présentant des divergences, 8 courbes considérées comme similaires ont été conservées parmi un panel de 15 à 25 essais.

3.3 Tests

3.3.1 Taux de fibre

Un contrôle de la fraction massique de fibres est effectué après chaque conception de composite pour que les tests physiques et mécaniques se basent sur les mêmes compositions en fibre et en résine. Le taux de fibre influe directement sur la tenue mécanique du composite puisque les fibres assurent la résistance en traction longitudinale, tandis que la résine assure le maintien de ces fibres entre elles. Il s'agit donc de trouver un bon équilibre entre ces deux matériaux. Ce test est basé sur la norme (ATSM D3171 – 15, 2015), en adoptant le méthode 1, procédure G. Des échantillons d'au moins 0.5g sont placés dans un four à 450°C pendant plusieurs heures, ce qui brûle la résine pour ne conserver que les fibres. On obtient :

$$w_f = 100 \cdot \frac{m_f}{m_0} \quad (3.1)$$

Avec m_0 la masse initiale avant que le composite soit brûlé, et m_f la masses des fibres après brûlage. Les normes CSA S-807-10 et ACI 440.6M-08 requièrent un minimum de 70% du poids ou 55% du volume pour les PRF industriels. Dans cette application, un taux de fibre de 50% du poids est atteint par pultrusion manuelle, ce qui est correct étant donné que l'étude est comparative.

3.3.2 Absorption

Étant donné la très faible section des tubes fabriqués, les échantillons sont considérés comme des « tiges » et découpés à 25,4mm (1in.) comme le stipule le paragraphe 5.4 de la norme (ASTM D570-98, 2010). Une fois fabriqués, les échantillons sont chauffés dans un four à $50 \pm 3^\circ\text{C}$ pendant 24h, puis refroidis dans un dessiccateur et immédiatement pesés à 0,001g près. Cette étape permet d'enlever l'éventuelle humidité du matériau. Les échantillons sont ensuite immergés dans l'eau pendant différentes périodes, jusqu'à 1000h. On calcule enfin l'absorption selon l'équation (3.2), avec m_t et m_0 les masses des échantillons respectivement dans les états humide et sec :

$$M_t = 100 \cdot \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (3.2)$$

3.3.3 Température de transition vitreuse T_g

La température de transition vitreuse désigne l'intervalle de température à laquelle la résine passe d'un état vitreux (solide) à un état caoutchouteux. Au delà de cette température, les liaisons faibles entre les chaînes de polymères vont avoir tendance à se fragiliser à cause de l'agitation thermique, provoquant une perte des propriétés mécaniques. Cette propriété est très intéressante à suivre : en effet, lors d'une dégradation physique (plastification) ou chimique (hydrolyse), le T_g est susceptible de diminuer.

La méthode la plus répandue pour calculer cette température et le DSC (Differential Scanning Calorimetry), ou « Calorimétrie différentielle à balayage », basée sur la norme (ASTM D3418 – 08, 2012). Des échantillons de résine de 5 à 20mg (ou de composite de 10 à 40mg si l'on considère un taux de résine de 50%) sont découpés pour s'adapter au plateau d'aluminium de la DSC. Ils sont ensuite pesés et placés dans ce récipient en aluminium chauffé jusqu'à 250°C dans l'azote gazeux à une vitesse de 20°C/min. La valeur T_{mg} est mesurée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique, lorsque qu'il y a un changement brutal de courbure, comme l'illustre la Figure 3.5.

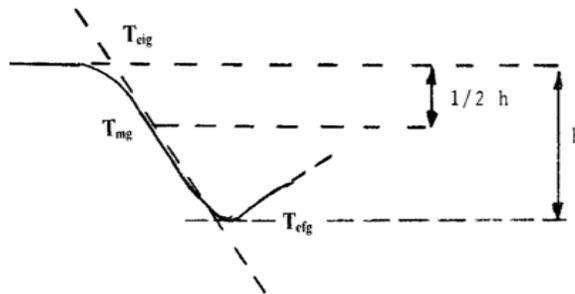


Figure 3.5 : Courbe typique d'une mesure par DSC

3.3.4 Taux de cure

Il se peut que la résine ne soit pas entièrement polymérisée lors de sa cure : cela implique que les propriétés habituelles physiques (comme la température de transition vitreuse) et mécaniques (comme le module d'Young ou la résistance à la rupture) du matériau ne sont pas atteintes. La technique de DSC fait alors observer un pic de post-polymérisation lors du chauffage de la résine jusqu'à 250°C, duquel on peut tirer l'enthalpie de post-polymérisation du composite, puis celle de la résine grâce au taux de résine. Enfin, on compare cette

enthalpie avec celle de la résine liquide, pour obtenir le taux de cure selon l'équation suivante (ASTM D3418 – 08, 2012) :

$$\text{Taux de cure} = 100 \cdot \frac{\Delta H_{\text{liquide}} - \Delta H_R}{\Delta H_{\text{liquide}}} \quad (3.3)$$

3.3.5 Analyse FTIR

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier a été mis en place pour identifier les éventuelles réactions chimiques post-conditionnement. Chaque pic d'absorption se traduit par la présence d'un groupe chimique, caractérisé par une certaine longueur d'onde : par exemple, la réaction d'hydrolyse produit de nouveaux groupes hydroxyles, ce qui correspond à une augmentation de l'absorption dans la bande infrarouge entre 2400 et 3300 cm^{-1} . La Figure 3.6 illustre un exemple d'hydrolyse détectée par FTIR : les courbes sont normalisées par rapport au groupe CH (2900 cm^{-1}), et on observe une augmentation du pic OH (3300 cm^{-1}) après 3000h (rouge), 5000h (bleu), et 7000h (vert) de conditionnement.

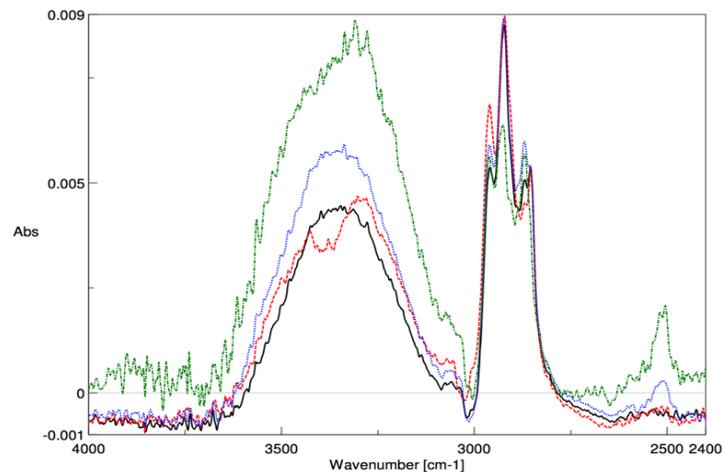


Figure 3.6 : Exemple d'hydrolyse décelée par FTIR

3.3.6 Microscopie

Deux types d'observation sont mises en place pour juger de l'état des fibres, des résines et des composites en surface ou en coupe : la microscopie optique, et la microscopie électronique à balayage.

Microscope optique (MO)

Ce simple microscope doté d'un objectif et d'un oculaire offre un grossissement de l'image et un pouvoir de résolution limité autour de 0,25 μm . Cependant, il permet d'estimer l'état général des échantillons : la porosité apparente, les rugosités et les vides en surface.

Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique de microscopie offre des images en haute résolution par le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon préalablement métallisé, qui émet certaines particules en retour. L'analyse de ces particules permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Par ailleurs, ces particules ne sont pas seulement des électrons secondaires, mais aussi des rayons X dont l'analyse permet d'établir la composition chimique de l'échantillon observé. La résolution se situe entre 0,4 et 20 nanomètres.

La technique du MEB offre trois avantages :

- Une observation en très haute résolution de l'interface entre la fibre et la résine
- Une observation en 3D de la surface, pour déceler d'éventuels pores et décollements
- Une analyse de la composition, pour déceler les espèces chimiques disparues après conditionnement. Cette dernière analyse s'effectue par EDS ou par Mapping.

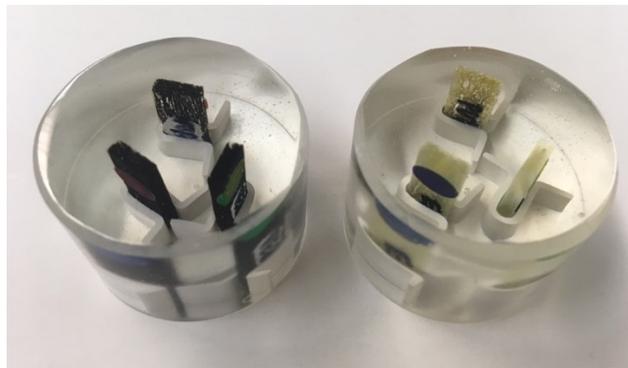


Figure 3.7 : Échantillons de composites coulés dans la résine époxy pour la microscopie transversale

3.3.7 Coefficient d'expansion thermique (par ATM)

Le coefficient d'expansion thermique se mesure à l'aide d'un analyseur thermomécanique (ATM) qui mesure précisément les changements dimensionnels de l'échantillon en fonction de la température. La transition vitreuse des polymères est ainsi détectée puisqu'elle s'accompagne d'une augmentation du volume libre, et donc du coefficient de dilatation.

La norme (ASTM E831 – 14, 2014) explique la méthode de calcul du coefficient d'expansion thermique transversal (CET). Les échantillons doivent mesurer entre 2 et 10mm, avec des extrémités plates et parallèles. Suite à la calibration, la dimension initiale de l'échantillon est mesurée directement par l'appareil à température ambiante, puis il est chauffé entre 0°C et

175°C pour bien observer le changement de pente autour de la température de transition vitreuse. Enfin, le coefficient d'expansion thermique est calculé par le logiciel d'analyse, ou à la main puisqu'il correspond tout simplement au coefficient directeur des courbes. La première courbe pour $T < T_g$ correspond à la dilatation thermique dans la zone vitreuse, tandis que la zone au-delà de T_g correspond à la résine liquide. Ces deux coefficients seront essentiels dans la suite de l'étude pour quantifier la fraction de volume libre dans la résine.

3.3.8 Tests de traction

Les tests de traction s'effectuent sur des monofilaments de fibres, selon la norme (ASTM D2256/D2256M – 10, 2015). Une mesure du diamètre moyen des fibres est préalablement effectué sur une gamme de 10 fibres à l'aide d'un microscope. On remarque par observation MEB que les fibres de basalte présentent le plus de divergence avec des diamètres entre 12 et 16 μm .

Tableau 3.5 : Diamètres moyens des fibres

Fibre	Verre ECR	Verre Boron Free	Basaltes
Diamètre moyen \bar{D} (μm)	21,7	24,5	14,9
Ecart type standard s	0,4	0,8	0,8

Tableau 3.6 : Dimensions en mm (in.) de l'échantillon de fibre pour les tests de traction

Length overall, min	Distance between grips
LO	D
300 \pm 3mm (12 \pm 0.1)	250 \pm 3mm (10 \pm 0.1)

Les tests de traction sont effectués sur une presse Zwick Roell avec une cellule de charge de 5N. On applique un pré-chargement de 0,5cN/tex sur l'échantillon, puis le déplacement est maintenu à une vitesse de 5mm/min. Au total, 15 à 25 échantillons seront testés pour ne conserver que les 8 valeurs les plus concordantes.

3.4 Propriétés des échantillons

Dans un premier temps, il est primordial de présenter les caractéristiques intrinsèques des matériaux avant de procéder à l'analyse des résultats.

3.4.1 Les fibres

Les densités des fibres ont été fournies par le fabricant, tandis que la composition a été analysée par fluorescence X.

Tableau 3.7 : Propriétés des fibres

	Verre ECR	Verre BF	Basalte
Densité d_f (g/cm ³)	2.61	2.61	2.67
Rayon r (μm)	10.9	12.3	7.45

Tableau 3.8 : Composition des fibres de référence par fluorescence X (%massique)

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>K₂O</i>
Verre ECR	58.3	10.5	21.7	3.1	0.5	0.8	0.3
Verres BF	59.8	16.0	12.1	8.6	0.6	1.1	0.3
Basaltes	54.1	17.5	8.1	4.0	2.5	10.0	1.6

3.4.2 Les résines

Les densités des résines ont été mesurées expérimentalement, à l'aide d'une balance pour mesurer la masse et d'un pied à coulisse pour mesurer le volume de l'échantillon. Les taux de cure sont tous égaux à 100%, ce qui signifie que la résine est bien entièrement polymérisée.

Tableau 3.9 : Propriétés des résines

	PU	EP	VE	
Densité d_p (g/cm ³)	1.21	1.15	1.10	
Tg (°C)	<i>Run1</i>	133	97	127
	<i>Run2</i>	138	97	128
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	71.18	70.98	60.21	

3.4.3 Les composites

Il est primordial dans un premier temps de bien cerner les différentes mesures et grandeurs qui entrent en jeu par la suite.

Fractions massiques

Dans un composite sec ou humide, on considère l'égalité (3.4), résumant le partage de la masse entre la fibre, la résine et éventuellement l'eau :

$$w_p + w_f (+w_{H_2O}) = 1 \quad (3.4)$$

Avec w_p , w_f et w_{H_2O} les fractions massiques respectives du polymère, de la fibre et de l'eau. La fraction massique de fibre pour un échantillon sec est plus communément appelée « taux de fibre ». Cependant, on distinguera ces deux appellations lorsque le composite est humide, car la fraction massique d'eau fera varier la fraction massique de fibres.

Une fraction massique se calcule de la façon suivante :

$$\forall k = \{H_2O, f, p\}, \quad w_k = \frac{m_k}{m_f + m_p (+m_{H_2O})} \quad (3.5)$$

Avec m_k la masse d'un composant du composite.

Il ne faut pas confondre la fraction massique d'eau w_{H_2O} avec l'absorption M : la première correspond au pourcentage d'eau inclus dans la masse finale, la seconde au pourcentage d'eau ajouté à la masse initiale. Par exemple, sur un échantillon de résine mouillé de 100g, une fraction massique de 3% correspond à 3g d'eau dans 97g de polymère, tandis qu'une absorption de 3% correspond à 3g d'eau pour 100g de polymère. Ainsi, on peut mesurer expérimentalement l'absorption à l'aide de l'équation (3.7) et la fraction massique d'eau à l'aide de l'équation (3.6) (ASTM D570-98, 2010; Broudin et al., 2015) :

$$w_{H_2O} = \frac{m(t) - m(0)}{m(t)} \quad (3.6)$$

$$M_t = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \quad (3.7)$$

Fractions volumiques

Pour s'intéresser aux vides, aux pores et à l'interface dans un composite, il est courant de considérer les volumes plutôt que les masses qui sont nulles. On peut alors écrire pour un composite sec ou mouillé, en considérant que l'apport volumique de l'agent d'ensimage est négligeable (Tsenoglou et al., 2006) :

$$v_p + v_f + v_v (+v_{H_2O}) = 1 \quad (3.8)$$

Avec v_p , v_f , v_{H_2O} et v_v les fractions volumiques respectives du polymère, de fibre, d'eau et de vide restant. Ces fractions volumiques concernent l'ensemble du matériau.

Une fraction volumique se calcule de la façon suivante :

$$\forall k = \{v, f, p, H_2O\}, \quad v_k = \frac{V_k}{V_f + V_p + V_v (+V_{H_2O})} \quad (3.9)$$

Avec V_k le volume d'un composant du composite.

Volume de vide

La fraction volumique de vides dans un matériau composite peut se calculer de la façon suivante (Tsenoglou et al., 2006) :

$$v_v = \frac{d_{th} - d_{exp}}{d_{th}} \quad (3.10)$$

Où d_{exp} est la densité du PRF calculée expérimentalement à partir de la masse et du volume de l'échantillon mesuré au pied à coulisse, et d_{th} correspond à la densité théorique calculée à partir des fractions massiques de fibre et de résine selon l'équation (3.11) :

$$d_{th} = \left(\frac{w_p}{d_p} + \frac{w_f}{d_f} \right)^{-1} \quad (3.11)$$

Propriétés des composites

On peut ainsi dresser le tableau suivant, regroupant toutes les caractéristiques des composites fabriqués. Le coefficient d'expansion thermique indiqué correspond à la zone vitreuse. On remarque que PUV et PUB présentent d'importants vides, ce qui sera confirmé par microscopie.

Tableau 3.10 : Propriétés des composites

		PUV	PUB	EPV	EPB	VEV	VEB
Fraction massique (%)	<i>Fibre w_f</i>	56.0	57.4	49.1	51.5	50.2	54.4
	<i>Polymère w_p</i>	44.0	42.6	50.9	48.5	49.8	45.6
Fraction volumique (%)	<i>Fibre v_f</i>	17.4	18.1	20.2	21.3	16.9	17.8
	<i>Polymère v_p</i>	72.4	72.1	73.9	75.3	81.0	79.3
	<i>Vides v_v</i>	10.3	9.8	5.9	3.5	2.1	3.0
Densité d (g/cm³)	<i>d_{th}</i>	1.73	1.74	1.58	1.62	1.53	1.58
	<i>d_{exp}</i>	1.40	1.43	1.48	1.56	1.50	1.53
Tg (°C)	<i>Run1</i>	115	129	94	94	138	133
	<i>Run2</i>	125	131	97	98	138	136
Coefficient d'expansion thermique (10⁻⁶ °C⁻¹)		60.2	62.7	68.7	63.4	54.6	57.2

CHAPITRE 4 RESINES : REARRANGEMENT MOLECULAIRE PAR L'EAU

Ce chapitre s'attarde en premier lieu sur l'impact de l'eau et de la solution alcaline sur les résines pures. Les tests classiques ont tendance à déceler des traces de plastification ou d'hydrolyse, mais nous verrons qu'un autre type de mécanisme peut intervenir, qui réarrange les molécules et crée deux phases dans la résine.

4.1 Constat des dégradations

4.1.1 Aspect visuel par microscopie

Les photographies de microscopie présentées ci-dessous offrent un aperçu de la surface des résines pures avant et après conditionnement dans l'eau et l'alkali.

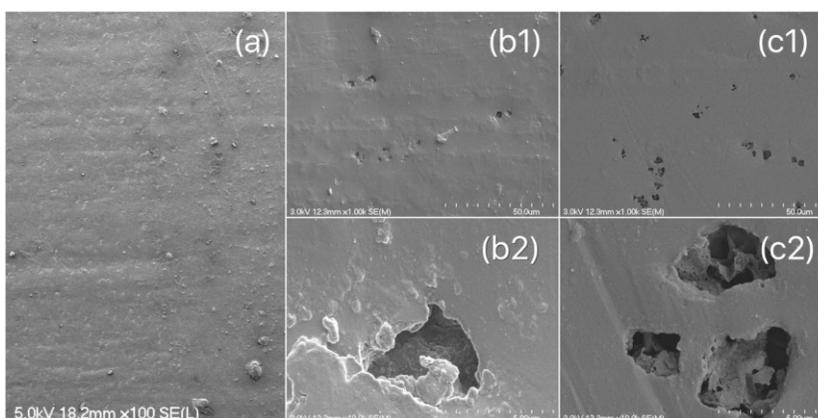


Figure 4.1 : Résine PU de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)

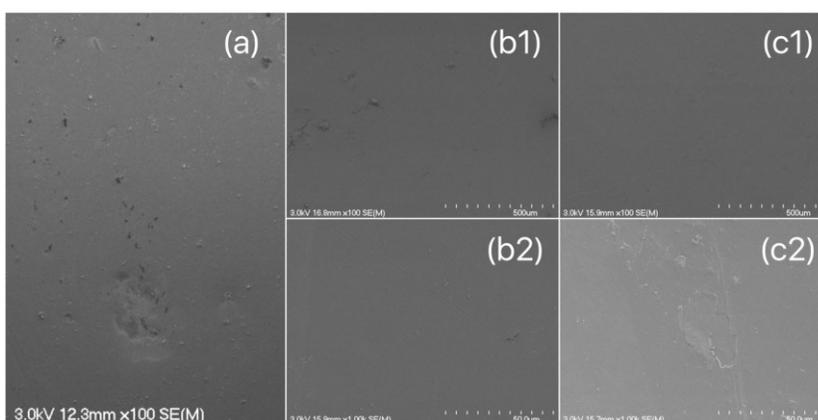


Figure 4.2 : Résine EP de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)

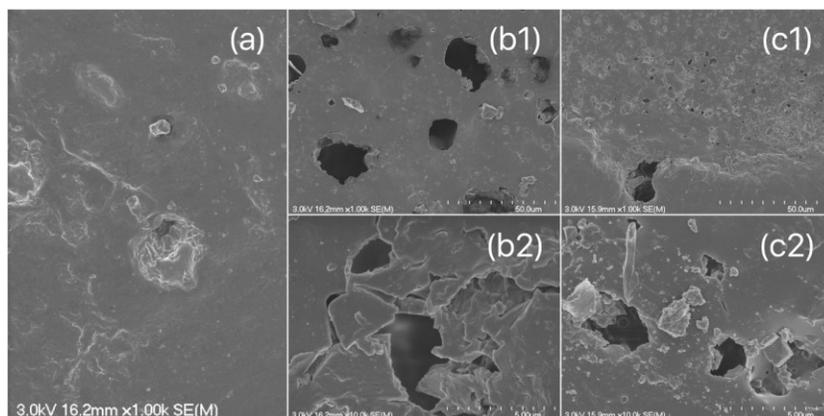


Figure 4.3 : Résine VE de référence (a), et conditionnée 1 mois dans l'eau (b) et en solution alcaline (c)

On remarque que la résine époxy présente une surface lisse et propre, même après conditionnement. La résine vinylester présente quant à elle une surface plus abîmée et mangée, même avant conditionnement, avec des trous et des pores qui demeurent après conditionnement. Une hydrolyse est envisageable. Enfin, la résine polyuréthane est initialement propre et lisse, mais une multitude de micropores apparaissent après immersion pendant 1 mois dans l'eau ou l'alkali.

4.1.2 Détection d'hydrolyse (par FTIR)

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de déceler l'évolution du pic OH (3300cm^{-1}) en fonction du pic CH (2900cm^{-1}) de référence. Les courbes sont normalisées par rapport au pic CH.

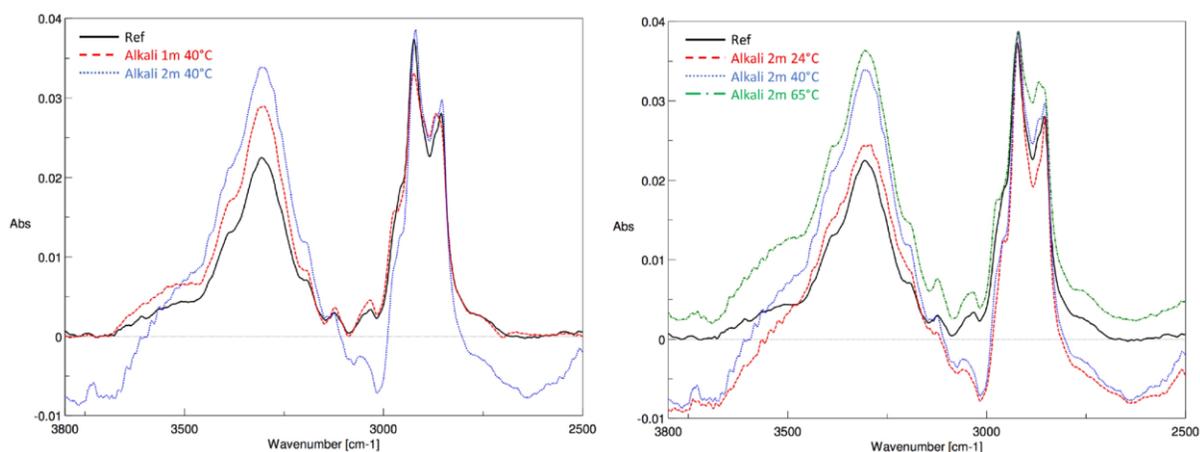


Figure 4.4 : FTIR de la résine PU en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali

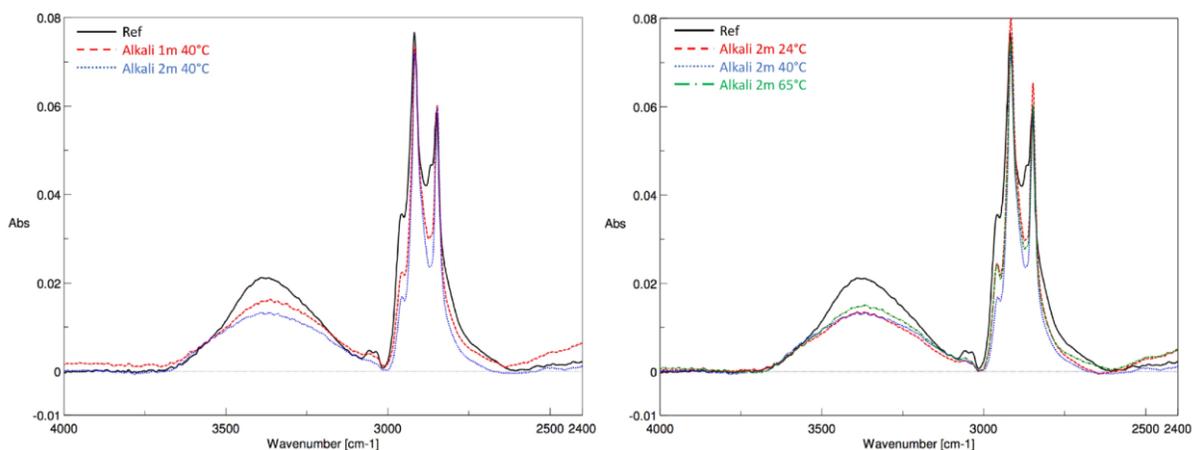


Figure 4.5 : FTIR de la résine EP en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali

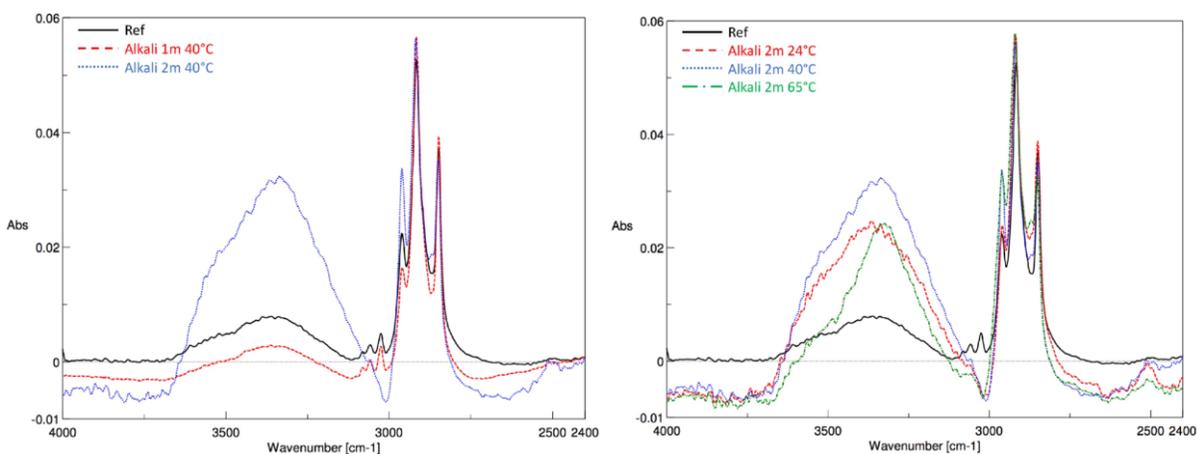


Figure 4.6 : FTIR de la résine VE en fonction du temps (gauche) et de la température (droite) dans l'alkali

On observe une augmentation du ratio OH/CH les résines VE, à la fois en fonction du temps et de la température. En croisant ces résultats avec ceux de l'évolution du Tg, on peut conclure que la résine VE subit une hydrolyse, et que la résine EP n'en subit pas malgré la baisse du Tg au *Run2*. Enfin la résine PU subit une très faible hydrolyse.

4.2 Les preuves du réarrangement moléculaire

Plusieurs techniques viennent apporter des preuves qu'un réarrangement moléculaire semble s'opérer pour créer deux phases de résine.

4.2.1 Température de transition vitreuse (par DSC)

Le suivi du T_g est réalisé par DSC sur les résines de référence et les résines conditionnées 2 mois dans l'eau et en solution alcaline. Le Tableau 4.1 présente les résultats des essais à 2 mois, qui confirment la tendance des essais à 1 mois. Deux phénomènes peuvent être décelés par suivi du T_g : la plastification si le T_g du *Run 1* diminue, et l'hydrolyse si le *Run 2* ne remonte pas le T_g proche de sa valeur de référence. On constate ainsi que toutes les résines subissent une plastification dans l'eau avec des chutes du T_g au *Run1*. L'hydrolyse détectée par FTIR sur la résine VE n'est pas si évidente ici avec une chute de seulement -4°C au *Run2* dans l'alkali, alors que les résines PU et EP ne voient pas leur T_g remonter au *Run2*. Cette observation est anormale car ce phénomène ne peut pas être lié à une hydrolyse pour deux raisons :

- La FTIR n'indique aucune hydrolyse claire pour PU et EP
- Le conditionnement dans l'eau ne peut pas créer d'hydrolyse, or ici le T_g du *Run2* chute même dans l'eau pour PU, EP et VE dans une moindre mesure

Par conséquent un autre type de mécanisme rentre forcément en jeu, pour faire en sorte que la température de transition vitreuse chute de façon irréversible. Une hypothèse est alors envisageable : ces résines peuvent subir une plastification entraînant un réarrangement moléculaire après dessiccation. Deux phases seraient alors créées dans la résine, une phase « dure » aux mêmes propriétés que la résine initiale, et une phase « molle », moins dense et plus perméable.

Tableau 4.1 : T_g (°C) par DSC des résines conditionnées 2 mois

		Ref	Eau			Alkali		
			24°C	40°C	65°C	24°C	40°C	65°C
PU	<i>Run 1</i>	133	114	105	102	112	109	102
	<i>Run2</i>	138	126	124	131	125	124	131
EP	<i>Run 1</i>	97	80	71	69	79	72	68
	<i>Run2</i>	97	91	87	86	89	82	82
VE	<i>Run 1</i>	127	123	121	117	122	120	119
	<i>Run2</i>	128	128	124	122	124	124	125

4.2.2 Température de transition vitreuse (par DMA)

En effet, l'hypothèse de l'existence de deux phases dans la résine est à considérer, puisqu'il a déjà été prouvé plusieurs fois dans la littérature, notamment par DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Après immersion de composites carbone / vinylester dans l'eau à 65°C et 95°C jusqu'à 1000 heures, les courbes de DMA présentent deux pics de $\tan\delta$, correspondant à deux températures de transition vitreuse, là où la référence et la résine pure n'en présentent qu'un seul (Yu et al., 2009). Cette observation confirme qu'il existe deux phases de résines, une ayant les mêmes propriétés que la résine pure, et une autre étant affecté par l'eau et ayant un T_g inférieur. La Figure 4.7 illustre ces affirmations.

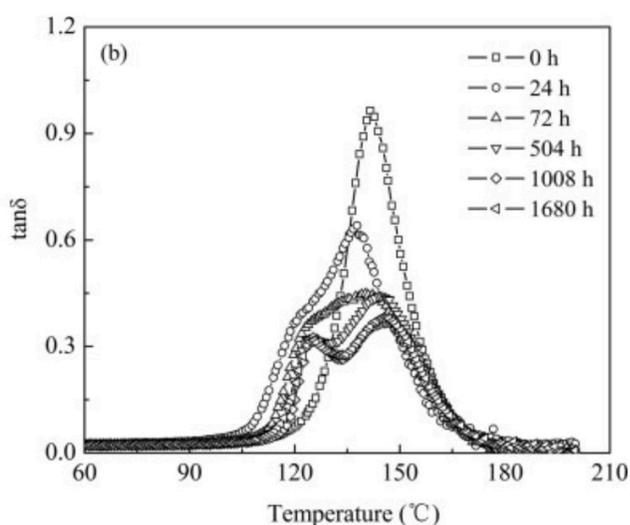


Figure 4.7 : Suivi du T_g par DMA sur les résines pures

4.3 Suivi du changement de phase par la théorie des volumes libres

Une hypothèse sur l'existence de deux phases consiste à affirmer que qu'une partie de la résine présente un volume libre important dû à un réarrangement moléculaire. La mobilité des molécules est augmentée, et de mouvements locaux de translation sont rendus possibles entre unités structurales (atomes ou segments de chaînes) comme le montre la Figure 4.8.

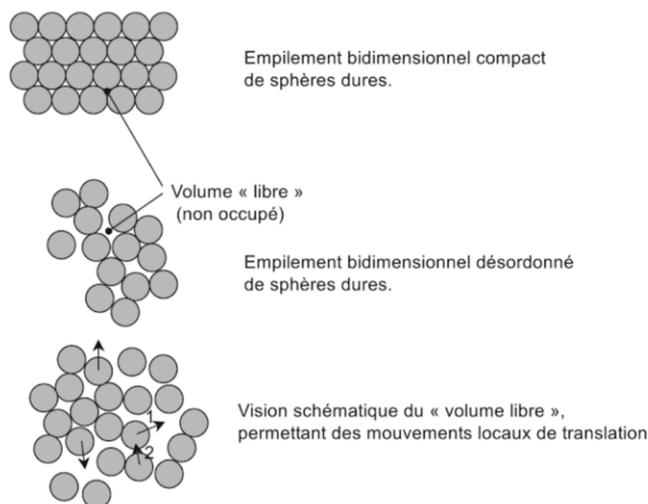


Figure 4.8 : Représentation schématique du volume libre entre les molécules

L'expansion thermique est un bon moyen de cerner l'évolution du volume spécifique d'un polymère en fonction de la température. En effet, la dilatation thermique d'un liquide a deux origines, la vibration de l'atome dans sa cage, mais aussi la formation de microvides entre atomes. Si on note α_l et α_g les coefficients de dilatation d'un polymère sous sa forme liquide et vitreuse respectivement, le coefficient $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ est par conséquent dû au volume libre et est spécifique aux liquides (Étienne et David, 2012).

Il est usuel de suivre la variation de volume en fonction de la température : on introduit pour cela un état de référence « compact » présentant une évolution linéaire, comme illustré en rouge sur la Figure 4.9. Cet état de référence correspond au volume occupé V_0 dans un état bidimensionnel compact de sphères dures comme illustré en Figure 4.8 ; ce volume occupé prend en compte le volume atomique de Van der Waals, mais aussi le volume associé aux vibrations de l'atome. Plusieurs hypothèses se contredisent à propos de l'expansion thermique et des conditions à l'équilibre de cet état de référence ; nous ne retiendrons que l'assertion la plus simple proposant $\alpha_0 \approx \alpha_g$ (Ferry, 1980). On note $f(T)$ la fraction de volume libre à une

température T . Pour la plupart des polymères, on considère que la fraction de volume libre à la température de transition vitreuse, notée f_g , est égale à 0,025. D'après la Figure 4.9, on voit qu'à l'état d'équilibre du liquide (Étienne et David, 2012) :

$$f(T \leq T_0) = 0 \quad (4.1)$$

$$f(T \geq T_0) = f_g + (\alpha_l - \alpha_g) \cdot (T - T_g) \quad (4.2)$$

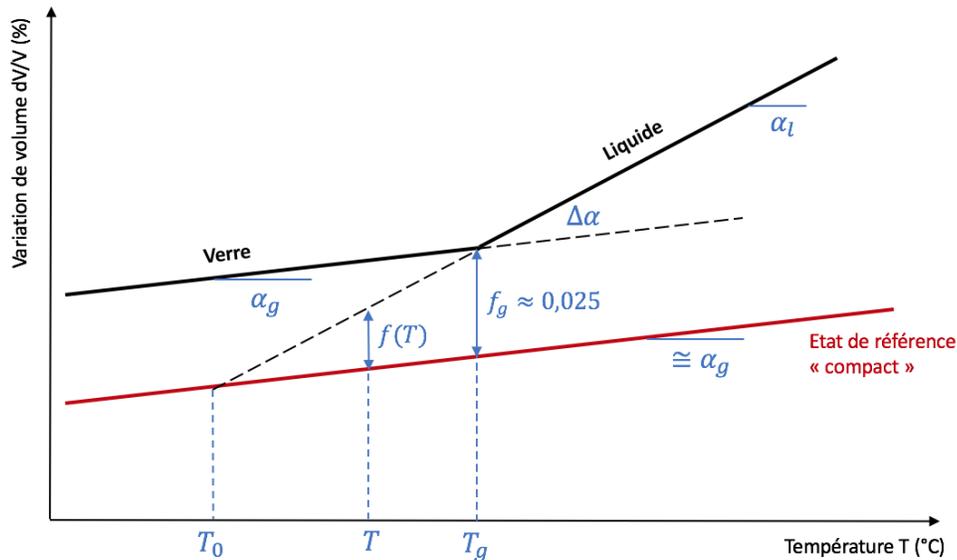


Figure 4.9 : Représentation schématique du volume libre entre les molécules

Les considérations présentées ci-dessus s'appliquent expérimentalement en mesurant par ATM les coefficients d'expansion thermique avant et après T_g pour chaque polymère. Le Tableau 4.2 illustre l'impact de l'eau sur l'augmentation du volume libre dans la résine, ce qui illustre bien qu'une seconde phase de résine apparaît. Les résultats dans l'alkali sont exactement les mêmes, ce qui prouve que l'absorption d'eau est le facteur critique.

Tableau 4.2 : Fractions de volume libre dans la résine pure, par ATM

	Ref	Eau		
		24°C	40°C	65°C
PU	1.16	1.62	1.99	2.21
EP	1.67	1.94	2.24	2.45
VE	0.99	1.44	1.54	1.97

4.4 L'absorption d'eau responsable de la chute du T_g

Cette partie entend prouver le postulat expliqué dans l'introduction, à savoir que l'absorption de solution corrosive est le facteur critique initiant la dégradation. Par ailleurs, on veut mettre en lumière que l'absorption de solvant est principalement responsable, et que le type de solution importe peu.

Les résultats de DSC ne permettent pas de discerner les deux phases de résine comme l'offrent la DMA ou l'analyse du volume libre, mais peuvent être croisés avec l'absorption d'eau dans la résine pure pour juger de l'impact de la solution. La littérature propose différentes formules pour théoriser la chute du T_g avec la quantité de solution absorbée, le plus souvent à partir de la fraction massique de solvant w_s selon l'équation de Fox (N. S. Schneider, Illinger et Karasz, 1993) ou à partir de la fraction volumique de solvant v_s (Broudin et al., 2015) selon l'équation :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{v_s}{T_{gs}} + \frac{v_p}{T_{gp}} \quad (4.3)$$

Les indices s et p renvoyant respectivement au solvant et au polymère. Bien que globalement abstraite, la température de transition vitreuse de l'eau est approximée dans la littérature à 110K (Broudin et al., 2015) et s'avère être en bon accord avec les résultats. L'équation (4.3) s'inspire initialement de celle de Kelley-Bueche, impliquant les coefficients d'expansion thermique avant et après T_g . La fraction volumique v_s se calcule à partir de la fraction massique w_s selon la formule suivante :

$$v_s = \frac{w_s}{w_s + \frac{w_p}{d_p} \left(+ \frac{w_f}{d_f} \right)} \quad (4.4)$$

Où d_f et d_p représentent la densité des fibres et résines respectivement, et w les fractions massiques. Dans le cas des résines pures avec peu de vides, $v_p = 1 - v_s$, et par conséquent on peut exprimer T_g seulement en fonction de v_s , offrant ainsi une décroissance linéaire :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{gp}} + \left(\frac{1}{T_{gs}} - \frac{1}{T_{gp}} \right) \cdot v_s \quad (4.5)$$

L'enjeu est donc de saisir l'acuité de ces modèles par rapport aux résultats expérimentaux d'absorption et de DSC, et d'en déduire si l'absorption de solution est LE facteur critique de réarrangement moléculaire qui fait chuter le T_g . Les mesures ont été réalisées à 1 et 2 mois, à 3

températures et dans deux types de solution pour chaque résine, afin de superposer un maximum de points. On a en effet constaté que les courbes $T_g = f(v_s)$ étaient les mêmes pour l'eau et l'alkali, c'est pourquoi on a rassemblé les données. La Figure 4.10 illustre la chute du T_g linéaire avec l'absorption de solvant, eau ou alkali. Le modèle théorique de l'équation (4.5) est comparé aux résultats expérimentaux.

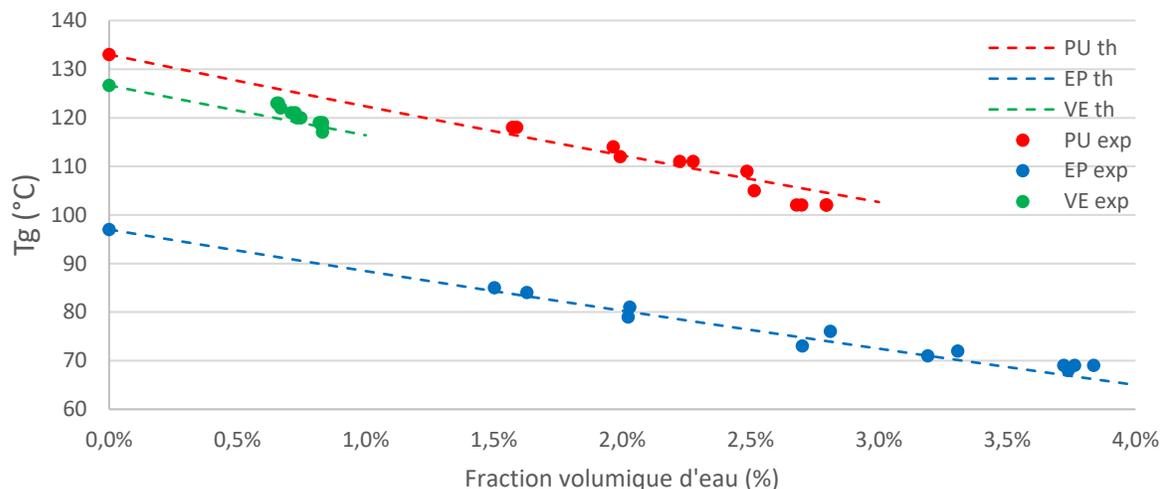


Figure 4.10 : Evolution du T_g en fonction du volume de solvant

On déduit de ce graphique que le modèle de Kelley-Bueche simplifié est plutôt adapté à la prédiction du T_g en fonction du volume de solvant dans l'échantillon. Les résultats ne présentent aucune différence entre l'eau et l'alkali, ce qui prouve que c'est tout simplement l'absorption d'eau qui fait chuter le T_g. Plus l'absorption de solvant est grande, plus le T_g diminuera.

L'absorption d'eau est donc le facteur critique responsable du réarrangement moléculaire de la résine, initiateur de la dégradation.

CHAPITRE 5 FIBRES : INFLUENCE DE L'AGENT D'ENSIMAGE

Le chapitre qui suit présente l'impact que peut avoir l'agent d'ensimage en surface des fibres, que ce soit pour protéger, raidir ou renforcer la fibre lors du conditionnement. Plusieurs tests sont menés, pour déceler une éventuelle perte de matière, juger de la disparition de certains éléments chimiques,

5.1 Perte de matière en surface de certaines fibres

5.1.1 Perte de masse et aspect

Les fibres conditionnées en solution alcaline sont pesées avant et après, et leur aspect est observé.

Tableau 5.1 : Aspect et évolution de la masse des fibres après conditionnement

Désignation	Masse résiduelle (%)	Apparence	Dépôts en surface	
Verre	VECR	100.7	Raide et fragile	Oui
	VBF-EP	100.1	Raide	Non
	VBF-Multi	102.2	Raide et fragile	Oui
Basalte	B-PU	99.1	Légèrement raide	Non
	B-EP	97.9	Flexible	Non
	B-VE	97.3	Flexible	Non

Les précédentes observations mènent aux conclusions suivantes :

- L'augmentation de la masse s'explique par les dépôts en surface de la fibre, tandis que la diminution de la masse s'explique par une perte de matière.
- La perte de matière rend la fibre plus flexible, tandis que les dépôts raidissent la surface de la fibre.
- Une perte de matière peut cependant être dissimulée sous les dépôts, c'est pourquoi l'analyse de la perte de masse n'est **pas assez fiable** pour juger de l'attaque de la fibre.

5.1.2 Microcopie en surface

L'ensemble des analyses microscopiques s'appuie sur la comparaison des fibres de référence avec les fibres conditionnées à 65°C en solution alcaline saturée pendant 7 jours. Les résultats sont présentés ci-dessous.

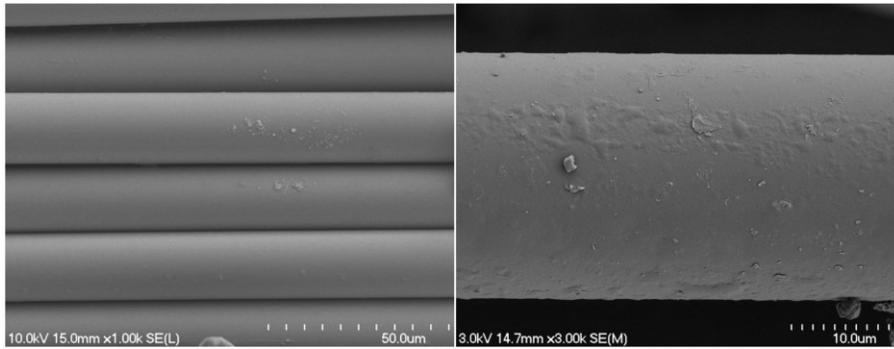


Figure 5.1 : Fibres Verre VECR de référence (gauche) et conditionnées (droite)

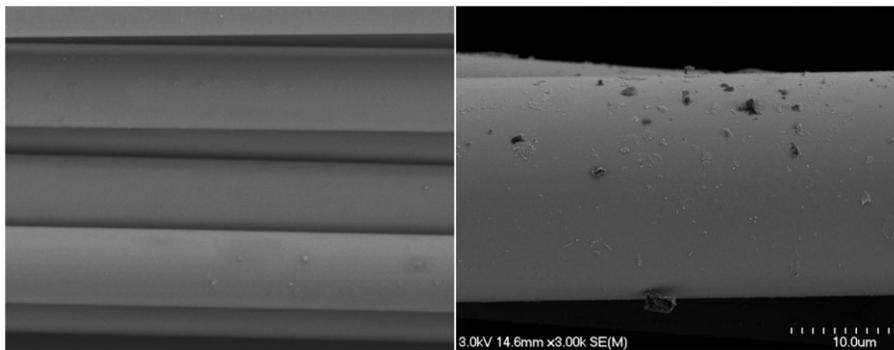


Figure 5.2 : Fibres Verre VBF-EP de référence (gauche) et conditionnées (droite)

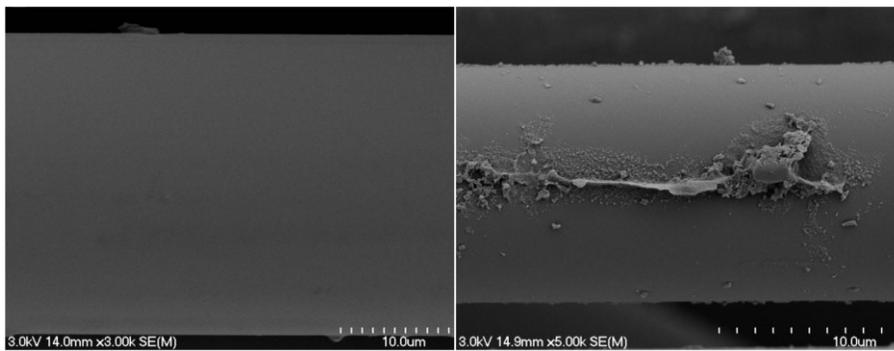


Figure 5.3 : Fibres Verre VBF-Multi de référence (gauche) et conditionnées (droite)

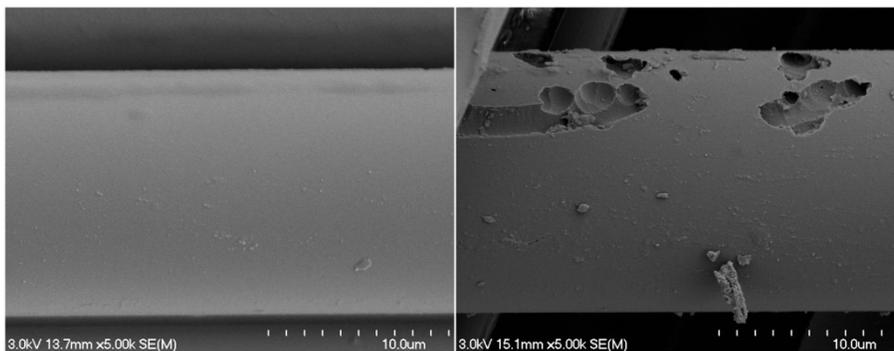


Figure 5.4 : Fibres Basalte B-EP de référence (gauche) et conditionnées (droite)

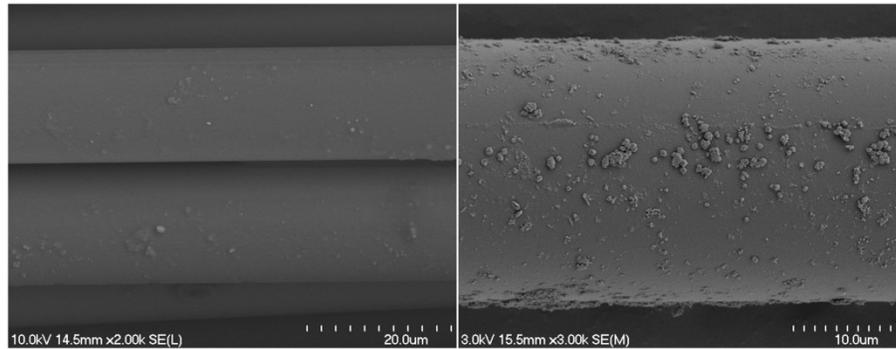


Figure 5.5 : Fibres Basalte B-PU de référence (gauche) et conditionnées (droite)

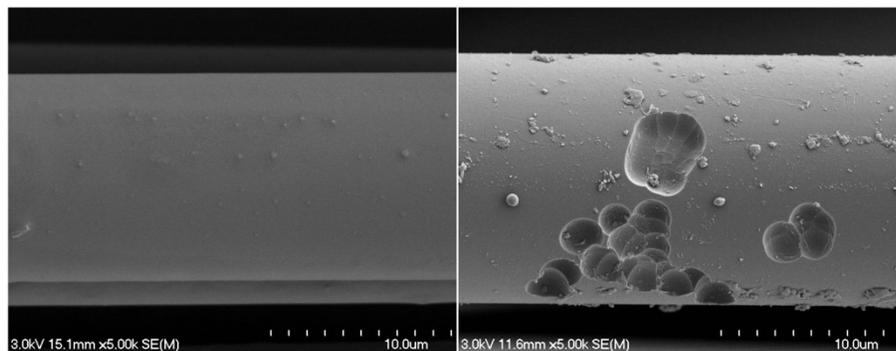


Figure 5.6 : Fibres Basalte B-VE de référence (gauche) et conditionnées (droite)

Ces observations au microscope électronique à balayage amènent les conclusions suivantes :

- Les fibres de **basalte** en solution alcaline à 65°C pendant 7 jours sont **rongées** à plusieurs endroits. Le conditionnement à 66 jours à 55°C des fibres de verre et de basalte présente les mêmes résultats de piquuration dans les deux cas, comme le montre la Figure 2.13 (Gang Wu et al., 2015)
- **L'agent d'ensimage semble jouer un rôle protecteur** sur les fibres : la fibre de basalte B-PU n'est pas rongée alors que les autres fibres de basalte le sont. De même, la fibre de verre VBF-EP présente une surface bien plus lisse que les autres fibres de verre

Les attaques ne sont pas homogènes en surface, ce qui implique que la fibre ne perd pas un élément chimique en particulier ; cette assertion sera confirmée plus bas par fluorescence X. La piquuration des fibres en solution alcaline est confirmée par la littérature sur les PRFV et PRFB (G. Wu et al., 2015). Par ailleurs, des observations de fibres conditionnées en solution sursaturée (concentration plus importante) présentent une couche de dépôt assez importante est présente à la surface des fibres. Une analyse précise par spectre EDS permet de connaître la nature des espèces chimiques présentes dans les croûtes et cristaux.

5.2 Évolution de la composition chimique

5.2.1 Fluorescence X

Les fibres ont été conditionnées à 65°C en solution alcaline saturée. Les résultats de la fluorescence X sont présentés dans le Tableau 5.2. Les trois fibres de basalte présentent la même composition car l'agent d'ensimage est retiré par cuisson à 450°C avant le test de fluorescence X. Il en est de même pour les deux fibres de verre BF. Ce test par fluorescence X indique **qu'aucun élément chimique n'a été extrait** durant le conditionnement à 65°C en solution alcaline. L'avantage de cette technique est qu'elle est représentative de l'ensemble de la fibre, puisque plusieurs brins de fibres sont broyés, mais ne permet pas de juger des zones plus locales où la fibre est attaquée.

Tableau 5.2 : Composition des fibres avant et après conditionnement en solution alcaline par fluorescence X (%massique)

		<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>K₂O</i>
Verre ECR	<i>Ref</i>	58.3	10.5	21.7	3.1	0.5	0.8	0.3
	<i>Cond</i>	57.3	10.5	21.5	3	0.7	0.9	0.3
Verres BF	<i>Ref</i>	59.8	16.0	12.1	8.6	0.6	1.1	0.3
	<i>Cond</i>	58.9	15.9	12.3	8.5	0.6	1.0	0.3
Basaltes	<i>Ref</i>	54.1	17.5	8.1	4.0	2.5	10.0	1.6
	<i>Cond</i>	54.4	17.9	8.2	3.9	2.8	9.8	1.6

5.2.2 Mapping

Le Mapping MEB permet au contraire de repérer quelles espèces ont disparues, et surtout de quantifier le **rayon d'attaque** de la solution en observant la section d'une fibre en particulier. Les fibres VECR ont été conditionnées dans l'alkali et dans l'acide à 65°C, et comparées aux références. Les observations sont les suivantes :

- La solution **acide** provoque une **perte d'Aluminium et de Calcium** en périphérie de la fibre, de façon très homogène.
- La solution alcaline n'extrait aucune espèce chimique : l'analyse par fluorescence X est confirmée.

En étendant l'étude par Mapping, on observe que les solutions d'eau salée ou d'eau distillée ne réagissent pas avec la fibre, et présentent les mêmes photographies que dans la Figure 5.8 en solution alcaline.

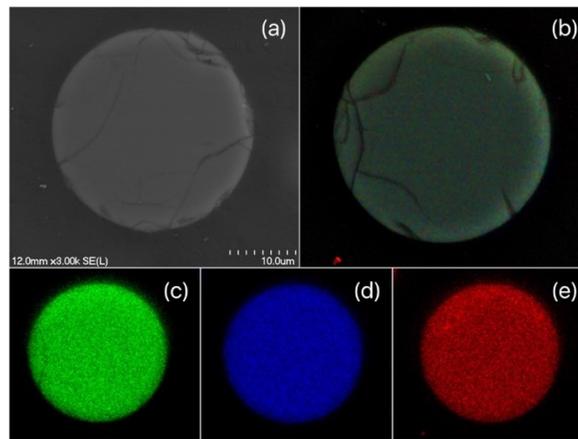


Figure 5.7 : Mapping MEB fibre Verre VECR de référence.
Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e)

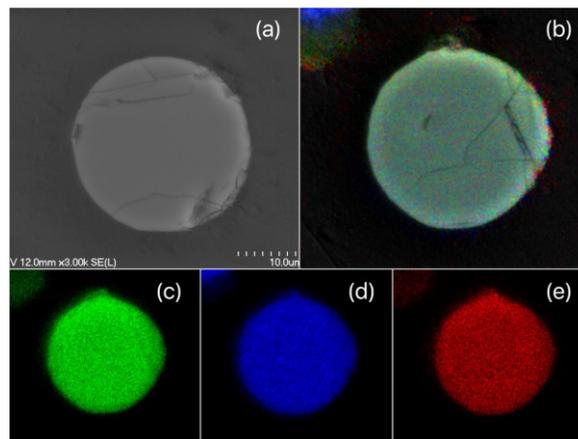


Figure 5.8 : Mapping MEB fibre Verre VECR conditionnées en solution alcaline à 65°C.
Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e)

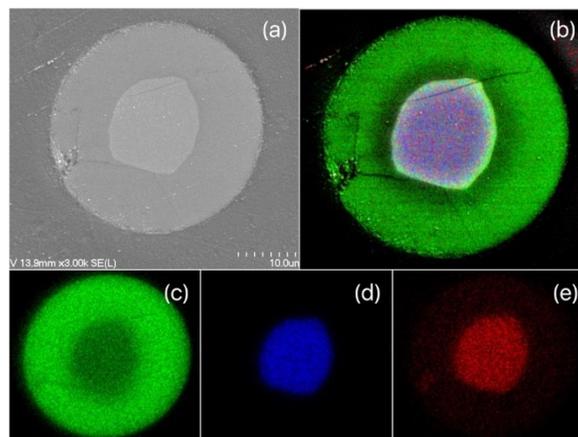


Figure 5.9 : Mapping MEB fibre Verre VECR conditionnées en solution acide à 65°C
Observation au MEB (a), Répartition globale des espèces (b), Répartition des espèces de Silicium Si (c), Calcium Ca (d), et Aluminium Al (e)

5.3 Essais de traction

Les tests de traction ont été effectués sur des monofilaments de chaque fibre, avant et après conditionnement jusqu'à 10 jours. Au-delà de cette période, les fibres ne sont plus exploitables car elle se décomposent. Le module d'Young reste globalement constant, tandis que la résistance à la rupture chute considérablement pour les fibres de basalte jusqu'à être divisée par quatre à 7 jours, et également pour les fibres de verre jusqu'à être divisé par deux à 10 jours.

Ces résultats sont seulement comparatifs et viennent quantifier les observations microscopiques précédentes : la solution alcaline agit par piquuration sur les fibres, notamment les fibres de basalte. C'est donc la diminution de la section des fibres qui provoque la chute des propriétés mécaniques. Les tests par fluorescence et par Mapping viennent bien confirmer que la solution alcaline n'extrait pas d'éléments chimiques, et donc que la composition n'est pas responsable de la chute des propriétés.

Enfin, comme pour la microscopie, **l'agent d'ensimage semble jouer un rôle** puisque les trois mêmes fibres de basalte aux traitements différents n'ont pas le même comportement mécanique, tout comme les deux fibres de verre BF.

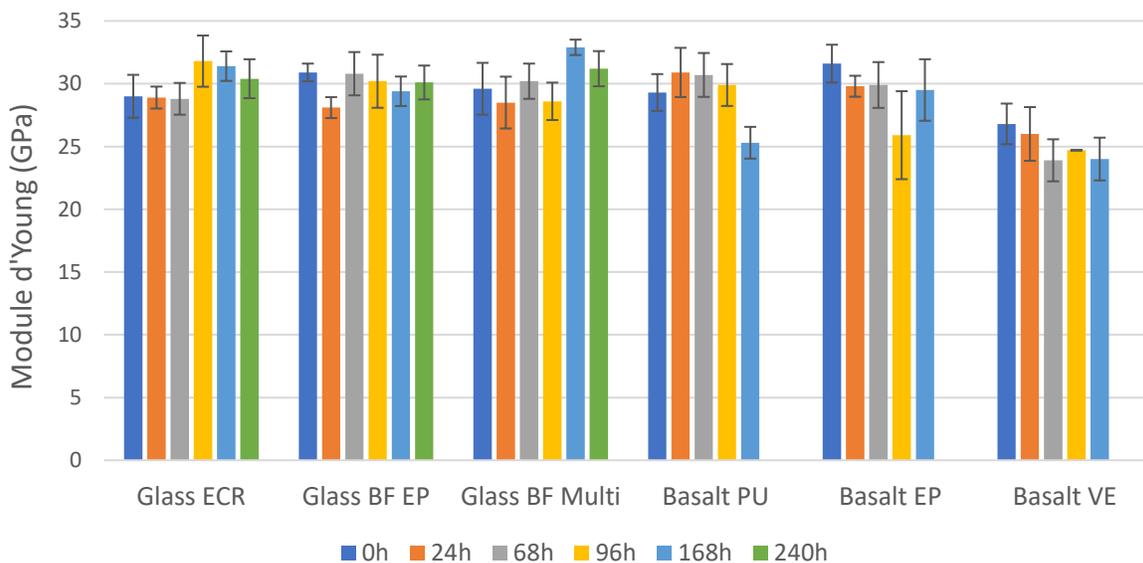


Figure 5.10 : Évolution du module d'Young des monofilaments de fibres

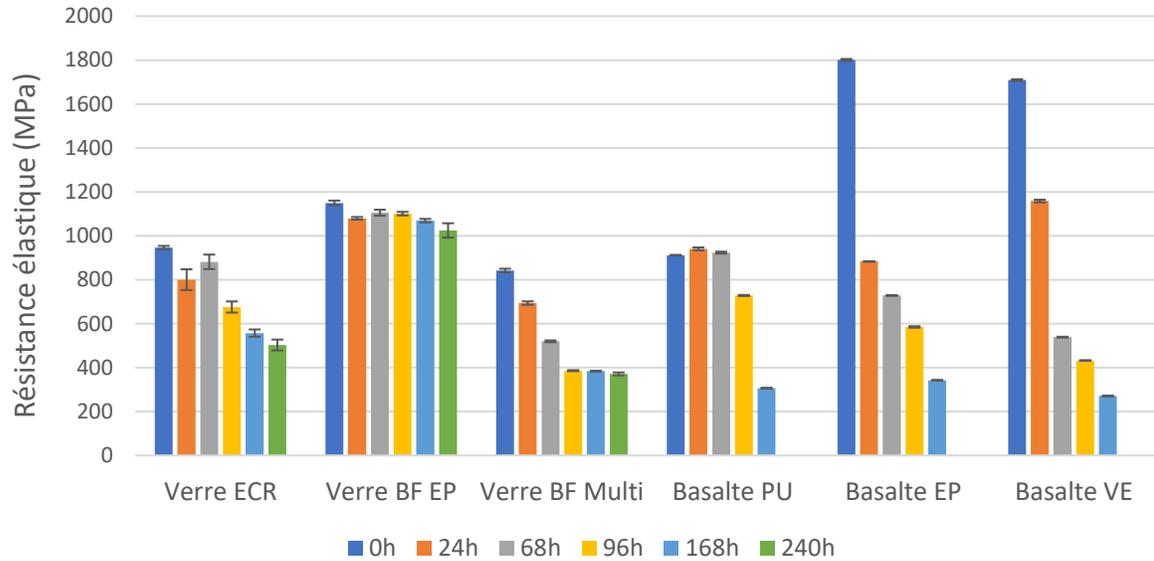


Figure 5.11 : Évolution de la résistance à la rupture des monofilaments de fibres

Ces résultats sont également confirmés par la littérature, dans laquelle le module élastique des PRFB et PRFV ne change pas dans l'alkali, mais où la résistance élastique chute (G. Wu et al., 2015).

L'agent d'ensimage est ciblé dans la littérature comme un facteur influençant la protection des fibres à l'alkali et influençant l'adhérence avec la résine (Benmokrane, Elgabbas, Ahmed et Cousin, 2015; G. Wu et al., 2015). Il constitue ainsi un critère déterminant de durabilité, et nécessite que l'interface soit étudiée avec plus de rigueur.

CHAPITRE 6 RESINES ET COMPOSITES : DIFFUSION D'EAU

On comprend dans l'état de l'art du Chapitre 2 et dans les conclusions du Chapitre 4 que l'absorption de solution corrosive est le critère principal de dégradation, puisque c'est cette même solution qui peut entraîner un réarrangement moléculaire de la résine, un décollement à l'interface, et une attaque des fibres. Il convient alors de cerner selon quelle loi la résine et le composite absorbent et diffusent l'eau et l'alkali, et si d'autres zones comme les vides ou l'interface affectent la diffusion.

6.1 Modèles de diffusion dans un polymère

On tâchera dans un premier temps d'explicitier les modèles de diffusion existants dans un polymère, afin de les comparer aux résultats expérimentaux sur les résines et sur les composites.

1.1.1 Le modèle de diffusion fickien

Le taux de diffusion est susceptible de varier avec la température, le taux d'humidité, l'environnement et la composition du matériau. La seconde loi de Fick propose un modèle pour quantifier une diffusion unidirectionnelle D_z d'un liquide dans un polymère (Bond, 2005) :

$$-\frac{\partial}{\partial z}(F_z) = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z \frac{\partial c}{\partial z}\right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6.1)$$

Avec F_z le flux d'humidité dans la direction z , c le gradient de concentration du liquide dans la direction z , et $\frac{\partial c}{\partial t}$ l'évolution de la concentration au fil du temps.

La solution de l'équation (6.1) dans le cas d'un échantillon d'épaisseur h initialement sec permet de relier la valeur de la diffusion dans la direction z aux valeurs d'absorption M_t à un instant t et M_∞ à saturation (Bond, 2005; Joliff et al., 2012; Kenyó, Kajtár, Renner, Kröhnke et Pukánszky, 2013) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot \exp\left(- (2m+1)^2 \cdot \frac{\pi^2 D t}{h^2}\right) \quad (6.2)$$

A court terme, l'équation (6.2) peut être simplifiée pour caractériser la partie linéaire de la courbe d'absorption, et en tirer le coefficient de diffusion D (Grammatikos et al., 2016; Joliff et al., 2012; Tsenoglou et al., 2006) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (6.3)$$

Cette équation n'est valable que dans le cas où $0 \leq \frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.5$ sur la partie linéaire de la courbe (Broudin et al., 2015). Elle ne prend en compte que la géométrie de l'échantillon, donc ne s'applique que pour des résines pures. Des modèles de diffusion non fickien ont été proposés pour prendre en compte l'influence de la température, de l'humidité, ou encore de phénomènes physiques et chimiques. On peut ainsi citer le modèle de Langmuir dans les composites, qui présente un premier palier de saturation, puis un sursaut d'absorption linéaire par la suite. Ce modèle complexe n'est pas présenté ici.

1.1.2 La relation d'Arrhenius

Les équations de Fick modélisent assez bien la diffusion unidirectionnelle dans les polymères avec ou sans renforcement, mais ne permettent pas de prendre en compte d'éventuels changements physiques ou chimiques induits par le liquide pénétrant (Bond, 2005). Néanmoins, la variation du coefficient de diffusion avec la température devrait suivre la loi d'Arrhenius, représentée par l'équation suivante (Bond, 2005) :

$$D_z = G e^{-E/RT} \quad (6.4)$$

Avec G l'indice de perméabilité, E l'énergie d'activation du processus de diffusion, T la température et R la constante des gaz parfaits. L'énergie d'activation est définie comme l'énergie nécessaire à produire le mouvement de diffusion d'une mole d'atome.

6.2 Suivi temporel de l'absorption

Comme expliqué au paragraphe 3.3.2, des mesures d'absorption sont effectuées à différentes périodes pendant 2500 heures environ. On aura pris soin d'effectuer les mesures sur trois échantillons de chaque sorte, pour minimiser l'écart type.

6.2.1 Absorption dans les résines

La Figure 6.1 présente les résultats d'absorption des résines PU, EP et VE conditionnées dans l'eau à 65°C. Les graphiques sont tracés en fonction de la racine carrée du temps pour donner un aperçu du coefficient de diffusion sur la partie linéaire de la courbe, qui s'exprime selon l'équation (6.3).

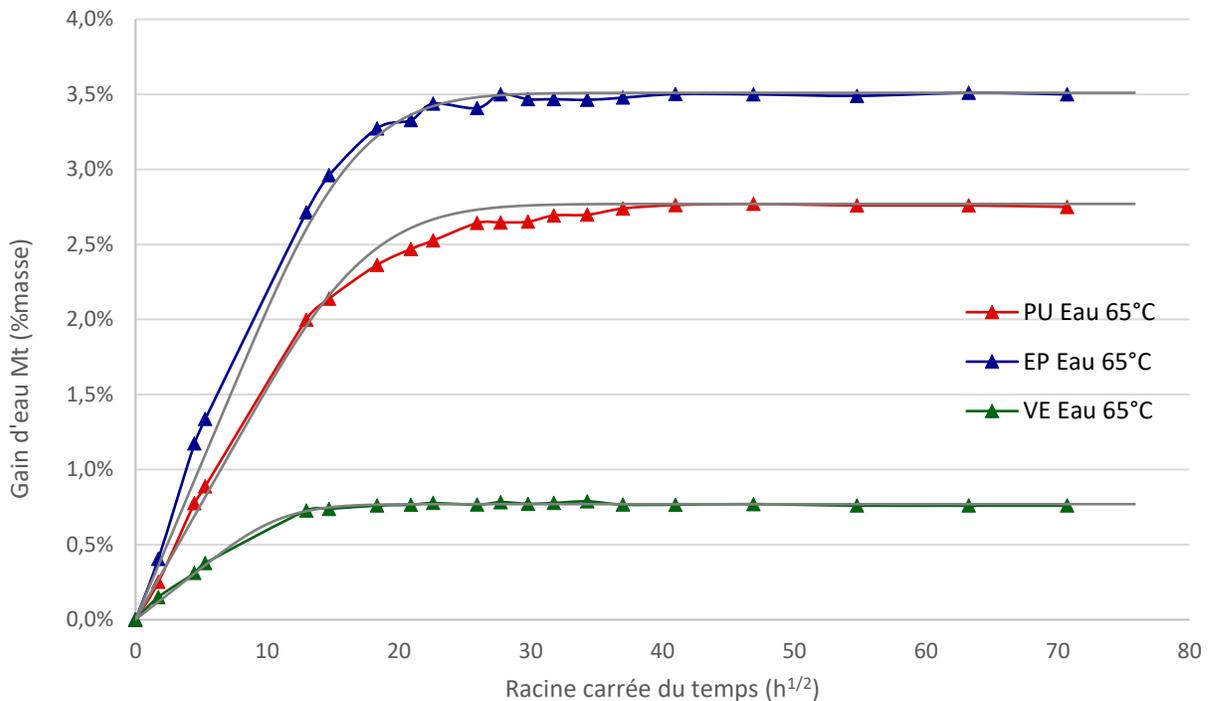


Figure 6.1 : Absorption d'eau dans les résines PU (rouge), EP (bleu) et VE (vert) à 65°C dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps

Comportement fickien et relation d'Arrhenius

Les résines n'ont pas la même absorption à saturation, cependant la Figure 6.2 montre qu'elles suivent la relation d'Arrhenius sur l'absorption : en effet à différentes températures de conditionnement, l'absorption tend à rejoindre le même palier de saturation. Ces tendances sont les mêmes pour les trois résines, et différents coefficients sont présentés dans le Tableau 6.1. Pour chaque type de résine, les graphiques présentent en gris le modèle empirique de

l'équation (6.2) : on remarque que ce modèle est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

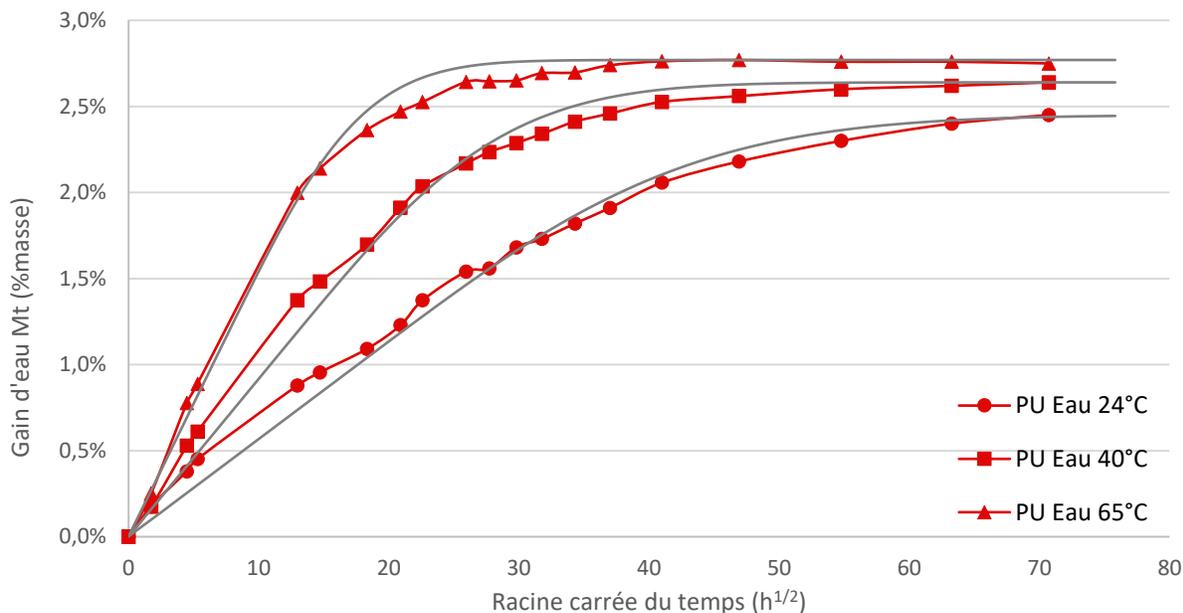


Figure 6.2 : Absorption d'eau dans les résines PU sous différentes températures dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps

Effet du type de solution

L'eau et la solution alcaline ont exactement le même impact sur les résines en ce qui concerne l'absorption et la diffusion d'eau. La suite de l'étude se contentera donc de présenter les résultats dans l'eau.

Effet de la température

La température a bien un effet accélérateur sur l'absorption d'eau, comme l'illustre la Figure 6.2 pour la résine PU : en moyenne la saturation sera atteinte au bout de 900 heures à 65°C, 2000 heures à 40°C et plus de 5000 heures à 24°C. Seule la résine vinylester VE, atteignant rapidement sa saturation, présente des résultats définitifs dès 400 heures environ, quelle que soit la température.

Tableau 6.1 Absorption à saturation des résines conditionnées 2 mois dans l'eau (% masse)

	PU	EP	VE
$M_{\infty 24}$	2.45	2.85	0.68
$M_{\infty 40}$	2.64	3.30	0.77
$M_{\infty 65}$	2.77	3.51	0.69

6.2.2 Absorption dans les composites

Il faut d'abord souligner que le suivi temporel de l'absorption d'eau dans les composites présente des écarts types bien plus importants que ceux des résines, principalement à cause des différences structurales internes de chaque échantillon : présence de vides, taux de fibre variant légèrement, perméabilité de la résine en surface... Les conclusions sur la solution et la température sont les mêmes que pour les résines :

- La température accélère la diffusion d'eau dans l'échantillon, ce qui conduit à une saturation atteinte plus rapidement
- Le type de solution a peu d'influence, l'eau ayant presque les mêmes résultats en absorption que l'alkali
- Les absorptions pour différentes températures (24, 40 et 65°C) ont tendance à converger vers la même valeur de saturation. Cependant pour certains composites le vieillissement n'a pas été assez long à 24°C et 40°C, donc la saturation n'est pas complètement atteinte.

Pour la suite de l'étude, on comparera uniquement les résultats à 65°C, pour lesquels la saturation est bien atteinte, et dans l'eau, puisque les résultats dans l'alkali sont similaires. La Figure 6.3 présente les résultats d'absorption d'eau dans les composites à 65°C, en comparant avec un modèle fickien d'un polymère pur, calculé selon les équations (6.2) et (6.3). Voici les différentes observations et hypothèses qu'on peut faire :

Adéquation du modèle Fickien

Pareillement aux résines pures, le modèle fickien semble adapté à l'évolution de l'absorption dans les composites. La diffusion est également modélisée correctement, on peut aisément le constater en observant la pente du modèle suivant celle des résultats expérimentaux. Ce choix est confirmé par d'autres travaux, qui considèrent que le modèle fickien est plus approximatif que celui de Langmuir, mais reste une estimation correcte (Bond, 2005; Joliff, Belec et Chailan, 2013).

Sursaut d'absorption après 700h

Tout comme dans le modèle de Langmuir, un premier palier de saturation semble être atteint, puis l'absorption augmente de nouveau vers 700 heures de conditionnement. Ce second pic est très observable pour les composites PUV et PUB, et légèrement pour les autres. Cela s'explique par la diffusion de molécules d'eau liées et non liées dans le réseau de polymère

(Joliff et al., 2013). On choisit de négliger ce phénomène, surtout observable pour la matrice polyuréthane.

Absorption dans la résine et dans les vides

Le Tableau 6.2 propose des valeurs d'absorption à saturation pour chaque type de composite à partir des résultats expérimentaux. Les valeurs à 65°C sont les plus intéressantes car l'absorption a bien atteint sa saturation. Pour les matrices EP et VE, l'absorption à saturation dans les composites est approximativement égale à la moitié de celle dans les résines, ce qui permettrait d'affirmer que l'absorption ne s'opère que dans la résine. Cependant, le composite à matrice PU absorbe presque autant que la résine PU pure, après son sursaut à 700 heures ; on en conclut donc que l'eau est également stockée dans les vides dans un second temps, extrêmement présents dans les composites PUV et PUB comme le montre le Tableau 3.10.

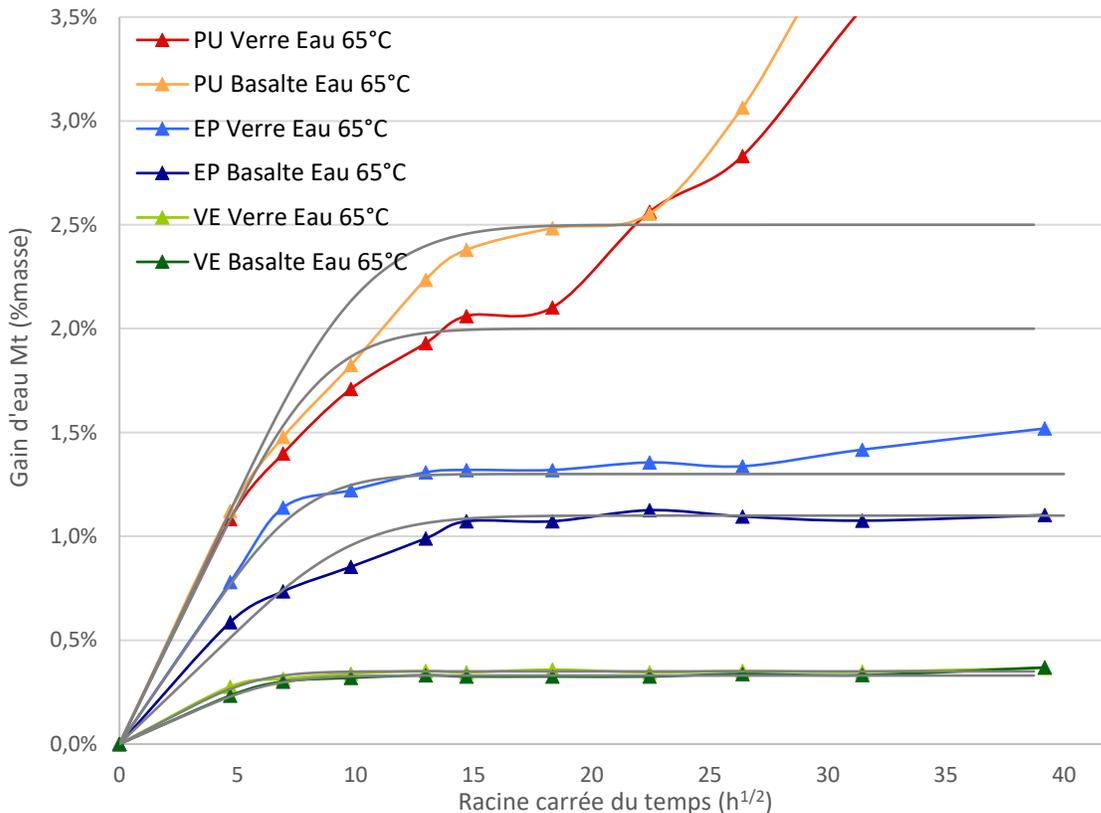


Figure 6.3 : Absorption d'eau dans les composites à 65°C dans l'eau en fonction de la racine carrée du temps

Le Tableau 6.2 confirme par ailleurs les observations de la littérature : les PRF à base vinylester présentent les plus faibles absorptions à saturation (Benmokrane et al., 2015).

Tableau 6.2 Absorption à saturation
des résines conditionnées 2 mois dans l'eau (% masse)

	PUV	PUB	EPV	EPB	VEV	VEB
$M_{\infty 24}$	1.40	1.30	1.12	0.70	0.17	0.15
$M_{\infty 40}$	1.80	2.00	1.12	0.78	0.28	0.23
$M_{\infty 65}$	2.00	2.50	1.30	1.09	0.35	0.33

6.2.3 Comparaison

Il est intéressant de comparer l'évolution de l'absorption des résines pures avec celle des composites associés, pour juger de l'impact des fibres et des éventuels défauts de fabrication (vides, pores). Les figures ci-dessous présentent les résultats d'absorption dans l'eau à 65°C des résines superposées à l'absorption des composites. Les valeurs d'absorption sont lissées par le modèle fickien qui concordait, normalisées par l'absorption à saturation, et tracés en fonction de la racine carrée du temps pour mieux comparer la cinétique de diffusion d'eau dans les deux matériaux.

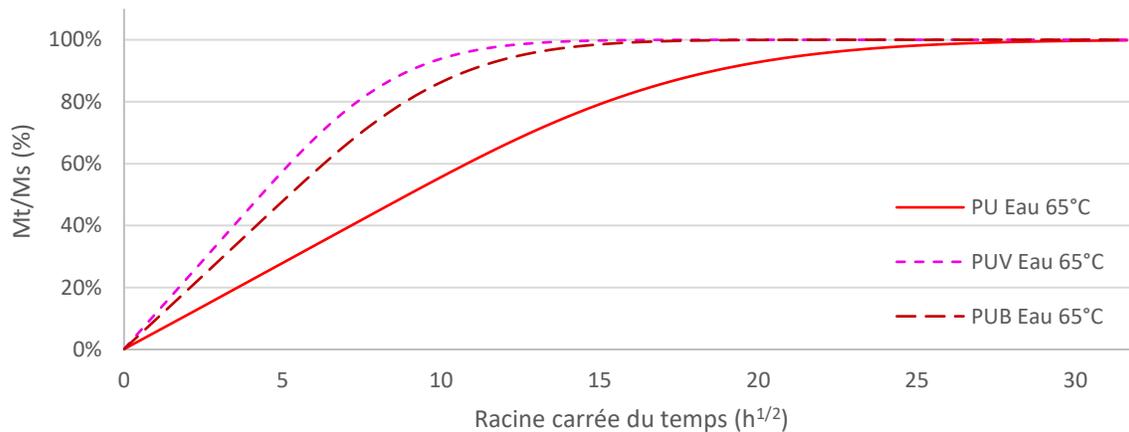


Figure 6.4 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice polyuréthane à 65°C

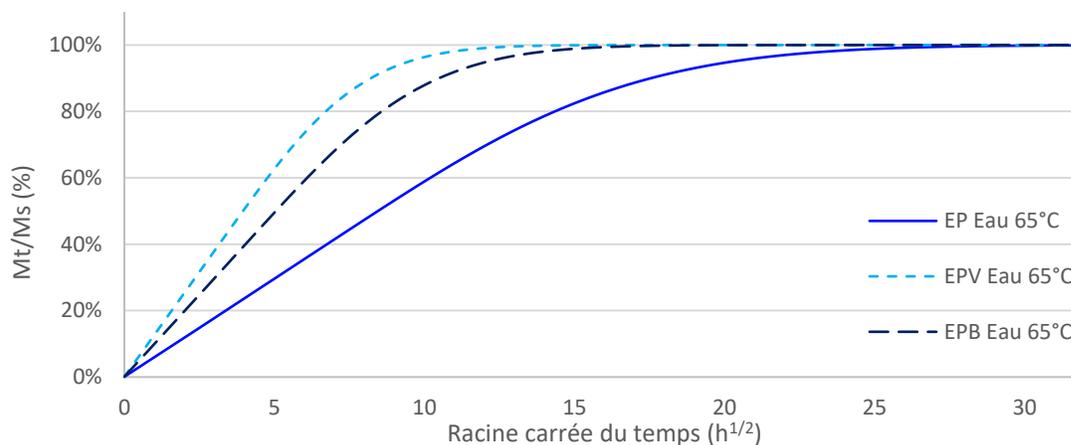


Figure 6.5 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice époxy à 65°C

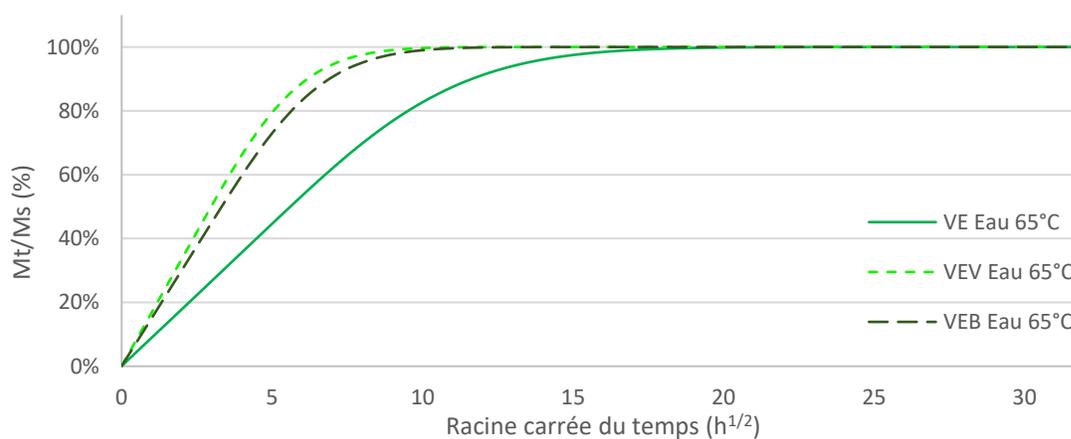


Figure 6.6 : Absorption d'eau normalisée par l'absorption à saturation des résines et composites à matrice vinylester à 65°C

Absorption plus faible dans les composites

Les composites absorbent jusqu'à 3,2 fois moins que les résines associées, ce qui s'explique par le phénomène de barrière que constituent les fibres imperméables. Ici le taux de fibre ne dépasse pas 22% en volume, mais quand on s'approche de 50%, le composite peut absorber jusqu'à 4 fois moins (Joliff et al., 2013). Plus le taux de fibre est important, plus l'absorption risque de diminuer (Woo et Piggott, 1988). Les composites PUV et PUB absorbent cependant plus que la résine PU pure (en pourcentage de résine). Ce taux d'absorption assez important peut s'expliquer par l'immobilisation des molécules d'eau sur la surface des fibres hydrophiles (Bond, 2005).

Diffusion plus rapide dans les composites

Pour les trois types de résine, le composite associé diffuse plus rapidement puisque l'absorption à saturation est atteinte plus vite. On peut conclure de ces observations que la résine polymère n'est pas la seule zone diffusante, et qu'une ou plusieurs autres zones interviennent dans la diffusion, avec des diffusivités différentes. On tentera par la suite de caractériser ces volumes qui diffusent plus.

6.3 Suivi temporel de la diffusion

Afin de mieux cerner les différentes zones qui peuvent intervenir dans la diffusion du composite, on s'intéresse dans ce paragraphe à l'évolution temporelle de la diffusion dans les PRF par rapport à celle dans la résine pure. Une revue de la littérature permet de conclure que les vides et l'interface entre la fibre et la matrice constituent des zones de forte diffusivité.

6.3.1 Comparaison de la diffusion des résines et des composites

On s'appuie sur l'estimation de l'équation (6.3) pour calculer la diffusion en tout temps dans les échantillons. A partir des courbes d'absorption du modèle fickien ci-dessus, les pentes des tangentes à chaque instant sont mesurées pour en déduire le coefficient de diffusion D . Les résultats de l'évolution de la diffusion à 65°C dans l'eau sont présentés ci-dessous.

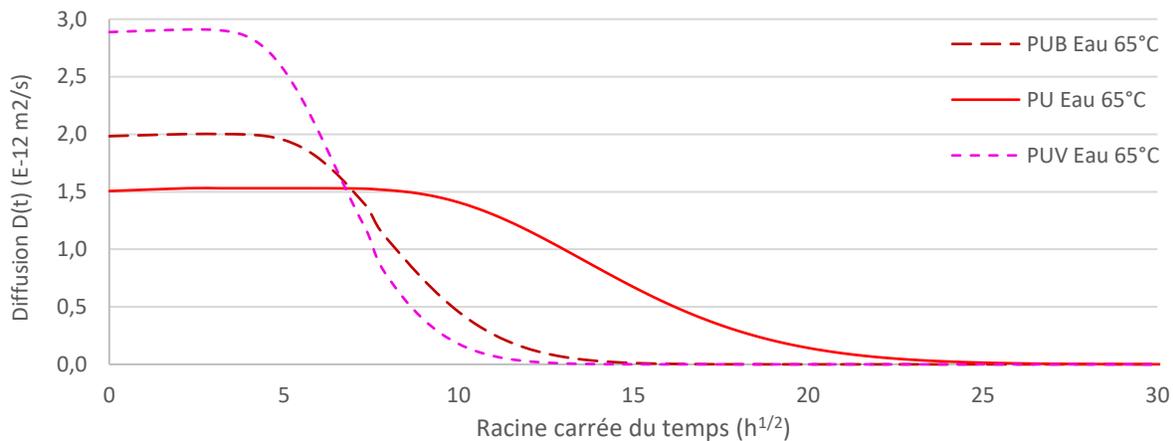


Figure 6.7 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice polyuréthane à 65°C

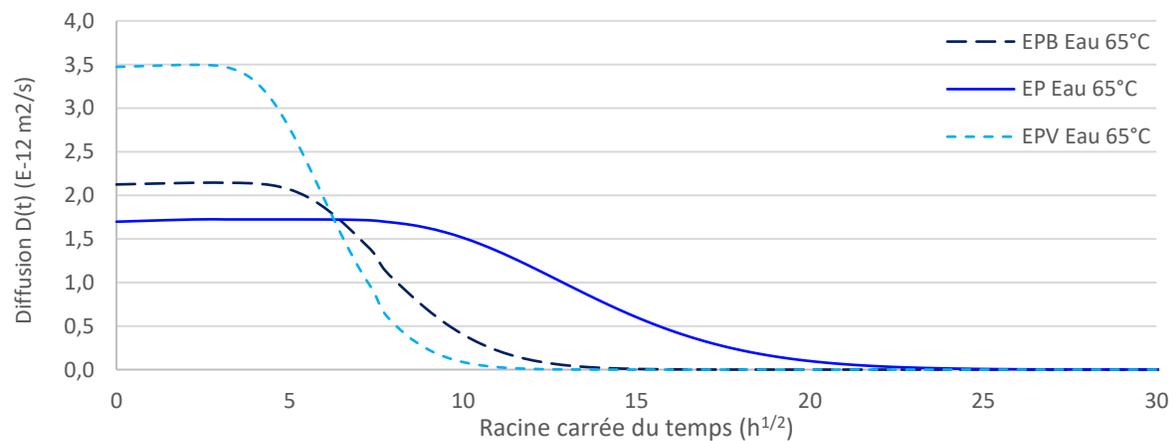


Figure 6.8 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice époxy à 65°C

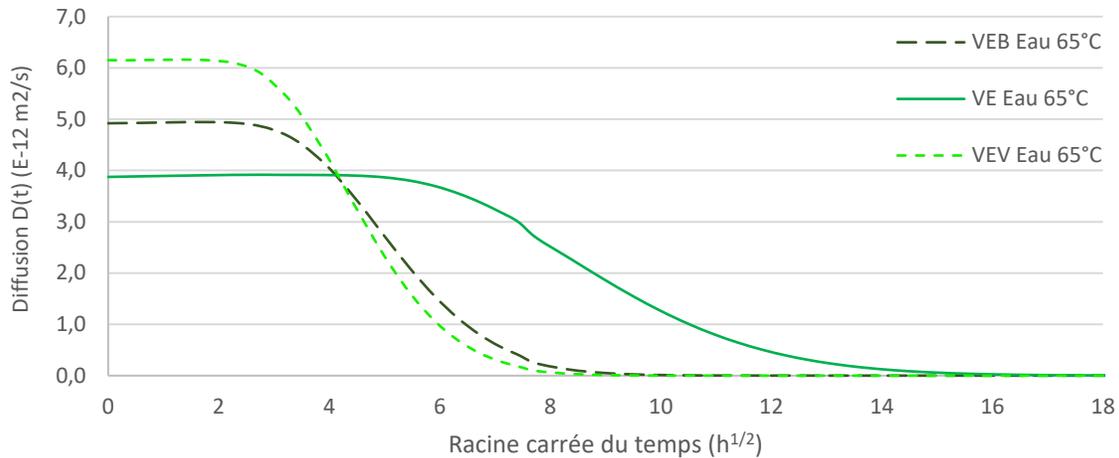


Figure 6.9 : Évolution de la diffusion d'eau dans la résine et les composites à matrice vinylester à 65°C

Trois conclusions peuvent être tirées de ces graphiques :

Les composites diffusent plus fortement que les résines

Les observations du paragraphe 6.2.3 sont confirmées puisque la diffusion initiale est plus importante dans les composites que dans les résines, mais chute beaucoup plus vite, ce qui peut s'expliquer par la saturation atteinte rapidement.

Le type de fibre influence la diffusion

On peut par ailleurs préciser que les composites à fibre de verre diffusent plus fortement que ceux à fibre de basalte : on en conclut que le type de fibre influe sur la diffusion, et étant donné que la fibre ne diffuse pas ou très peu, que l'interface fibre / matrice constitue une zone de diffusion privilégiée. Cette assertion sera vérifiée au paragraphe 6.3.3.

Deux phases de diffusion

On observe également que les trois courbes se coupent en un même point : à cet instant, les composites ont la même valeur de diffusion qu'une résine pure, ce qui peut laisser penser que l'interface est saturée et que seule la résine polymère diffuse. A long terme, toute la résine polymère est saturée, ce qui fait tendre la diffusion vers zéro.

6.3.2 Normalisation par la diffusion dans le polymère

Par la suite, on tâchera de normaliser les courbes de diffusion à 24°C, 40°C et 65°C par la diffusion dans les résines, pour avoir un meilleur aperçu sur plusieurs températures, et en tirer une relation entre la diffusion dans la résine et le composite associé. Pour chaque température,

la diffusion des composites à fibre de verre croise celle des composites à fibres de basalte autour de $D/D_p = 1$, ce qui confirme les assertions précédentes. Par ailleurs, la diffusion chute plus tôt lorsque la température est forte. Enfin, la diffusion à l'instant initial semble être la même quelle que soit la température. Le Tableau 6.3 présente les valeurs moyennes calculées aux trois températures du ratio D/D_p selon le type de fibre.

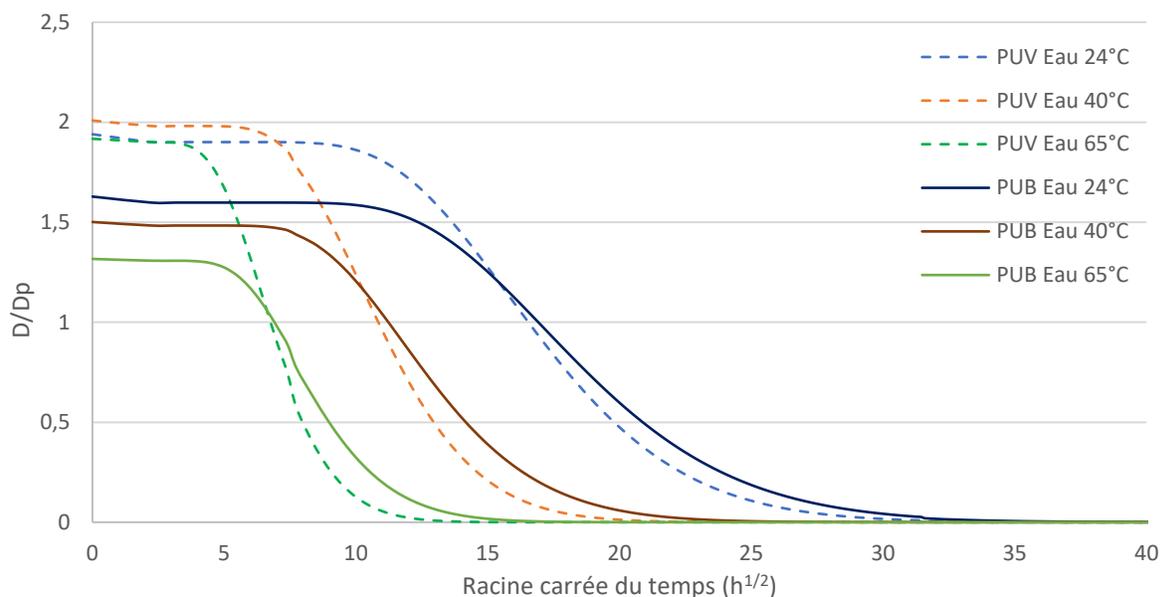


Figure 6.10 : Diffusion dans les composites PUV et PUB normalisée par la diffusion dans la résine pure

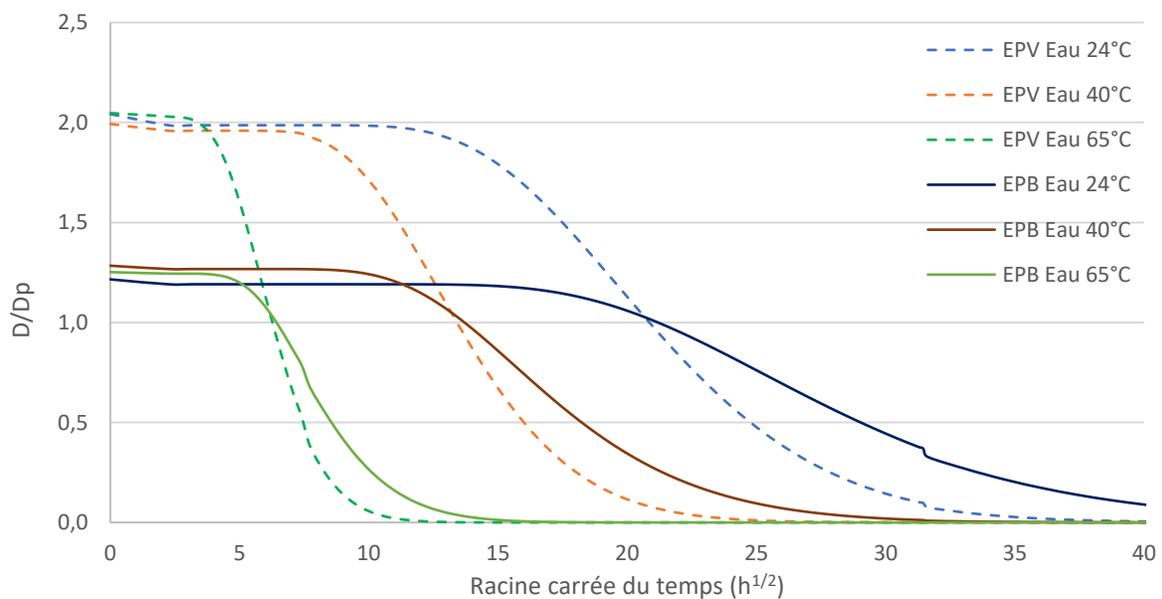


Figure 6.11 : Diffusion dans les composites EPV et EPB normalisée par la diffusion dans la résine pure

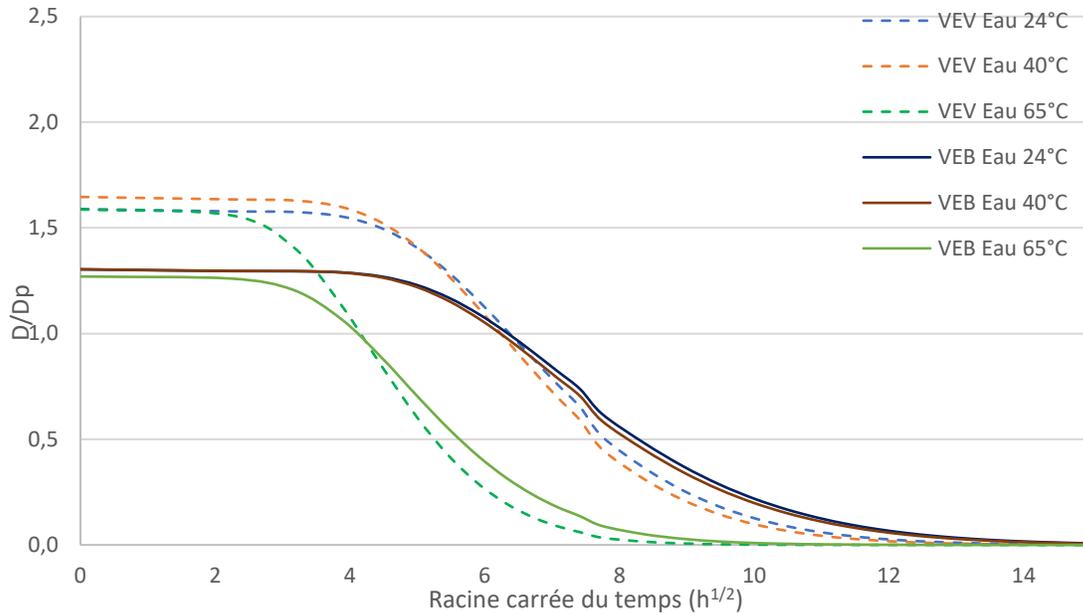


Figure 6.12 : Diffusion dans les composites VEV et VEB normalisée par la diffusion dans la résine pure

Tableau 6.3 : Valeurs du ratio de diffusion

	PUV	PUB	EPV	EPB	VEV	VEB
D/D_p	1.96	1.48	2.03	1.25	1.61	1.29

6.3.3 Les preuves d'une diffusion à l'interface

Les études s'accordent à affirmer que l'absorption d'eau dans un composite se manifeste sous trois formes (Bond, 2005; Tsenoglou et al., 2006) :

- Diffusion dans la matrice polymère
- Diffusion par capillarité dans un réseau de micro-canaux le long de l'interface fibre/matrice (« capillary flow » ou « water wicking »)
- Écoulement et stockage d'eau dans les vides du polymère et les microfissures (« percolating flow »)

La dégradation du matériau sous absorption d'eau est principalement interne, et les microfissures apparaissent le plus souvent à proximité de l'interface, ce qui laisse penser que la diffusion dans la matrice polymère a moins d'impact que la diffusion à l'interface. Il existe dans la littérature et dans les résultats de cette étude de claires évidences de l'absorption d'eau à l'interface :

- On assiste parfois à l'immobilisation des molécules d'eau sur la surface des fibres hydrophiles (Bond, 2005), comme pour les composites PUV et PUB
- Les énergies d'activation de diffusion des composites sont inférieures à celles des matrices correspondantes, alors qu'elles devraient être identiques si l'on considère que la diffusion d'eau se fait uniquement par la matrice (Tsenoglou et al., 2006)
- Les composites présentent un coefficient de diffusion supérieur à celui des résines associées, d'après les résultats expérimentaux.

Ces considérations prouvent que le composite diffuse non seulement dans la résine polymère, mais également dans les vides et à l'interface entre la fibre et la matrice. On peut alors considérer dans un premier temps que l'interface correspond au descellement de la fibre observable par microscopie. Cependant cette hypothèse sera réfutée pour considérer finalement une résine sous une autre phase.

CHAPITRE 7 COMPOSITES : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERPHASE

Le chapitre précédent a conclu que l'interface entre la fibre et la matrice constituait une zone de diffusion privilégiée qui explique la plus forte diffusion des composites par rapport aux résines pures. Dans un premier temps, cette interface peut être considérée comme un décollement des fibres et de la résine, comme on peut le voir en microscopie ci-dessous, mais s'avèrera finalement être une résine sous une autre phase. Deux phénomènes entrent en jeu pour créer cette interphase :

- L'interaction chimique avec l'agent d'ensimage de la fibre
- Le réarrangement moléculaire opéré par l'eau et expliqué au Chapitre 4

7.1 Les preuves de l'existence d'une interphase

7.1.1 Microscopie et diffusion

En comparant les résultats de diffusion aux observations microscopiques, on peut tenter de savoir si la plus forte diffusion dans les composites est liée aux vides ou au décollement à l'interface.

Aperçu des vides par microscopie optique

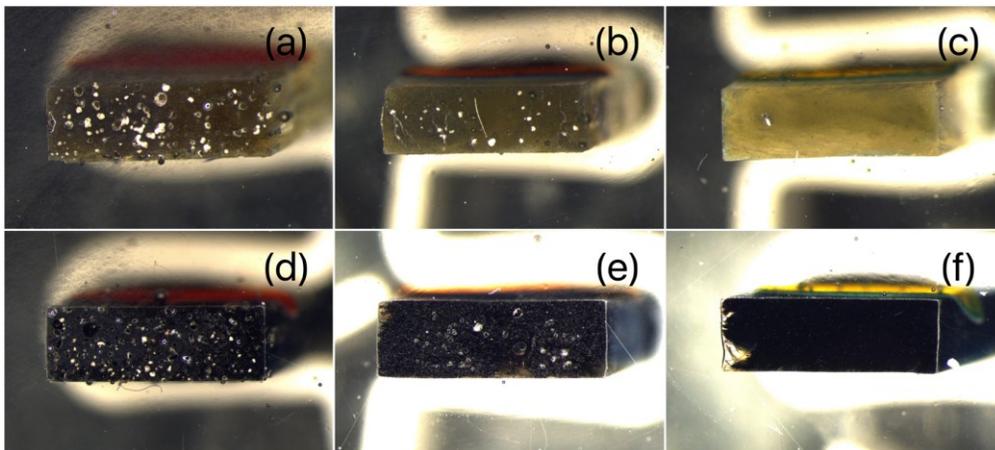


Figure 7.1 : Microscopie optique transversale des composites PUV (a), EPV (b), VEV (c), PUB (d), EPB (e) et VEB (f)

Cette observation microscopique à faible grossissement permet d'avoir un aperçu des vides présents dans les échantillons, et notamment dans PUV et PUB pour lesquels la pultrusion a été imparfaite, ce qui explique l'important taux de vide présenté dans le Tableau 3.10.

Cependant, certains composites comme VEV et VEB présentant un très faible taux de vide diffusent quand même plus que la résine VE pure, ce qui prouve que les vides n'expliquent pas à eux seuls la plus forte diffusion.

Observation de l'interface par microscopie électronique à balayage

Les observations au MEB permettent de déceler l'éventuelle apparition de pores supplémentaires, de rupture des fibres mais surtout de décollement à l'interface. Les figures et le tableau ci-dessous amènent les conclusions suivantes pour chaque composite :

Tableau 7.1 : Observations sur les composites conditionnés 2 mois dans l'alkali

	PUV	PUB	EPV	EPB	VEV	VEB
Vides	++	++	+	+	0	0
Décollement de l'interface	0	++	++	++	0	0

Les vides sont globalement les mêmes qui étaient présents avant conditionnement, et sont dû aux défauts de fabrication lors de la pultrusion. Par contre, des décollements apparaissent à l'interface après conditionnement. La compatibilité entre la résine et l'agent d'ensimage semble être responsable de ce descellement, puisque des mêmes fibres réagissent différemment selon leur traitement et la résine environnante.

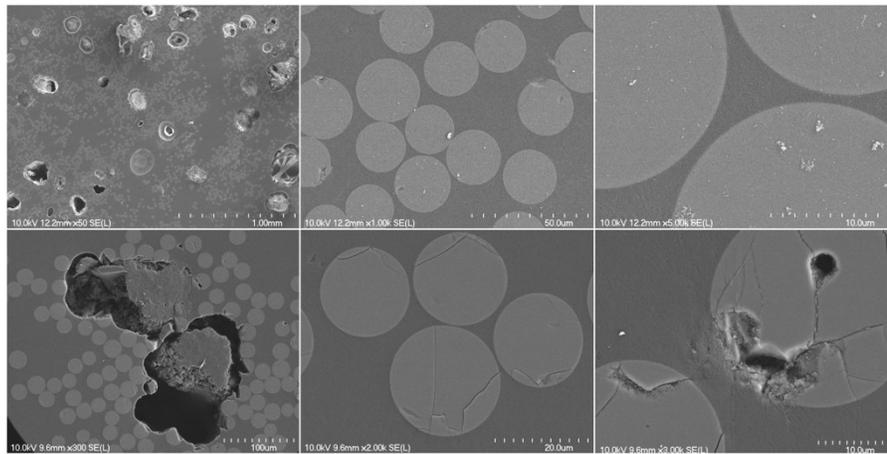


Figure 7.2 : MEB du composite PUV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

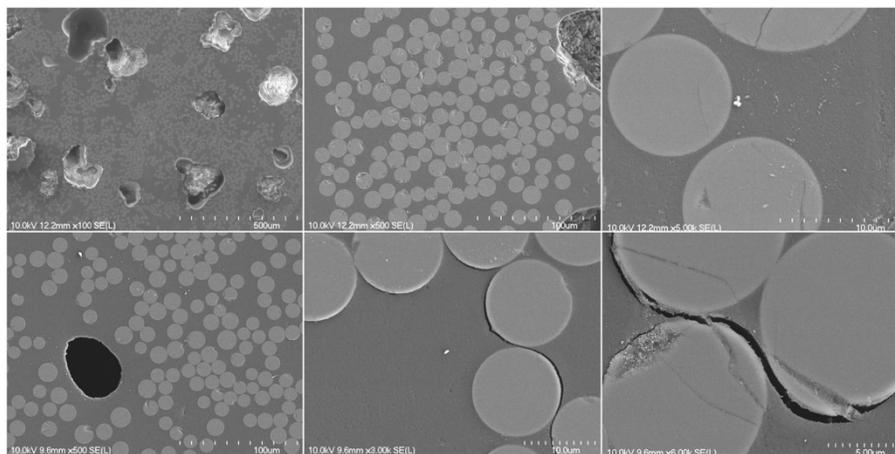


Figure 7.3 : MEB du composite PUB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

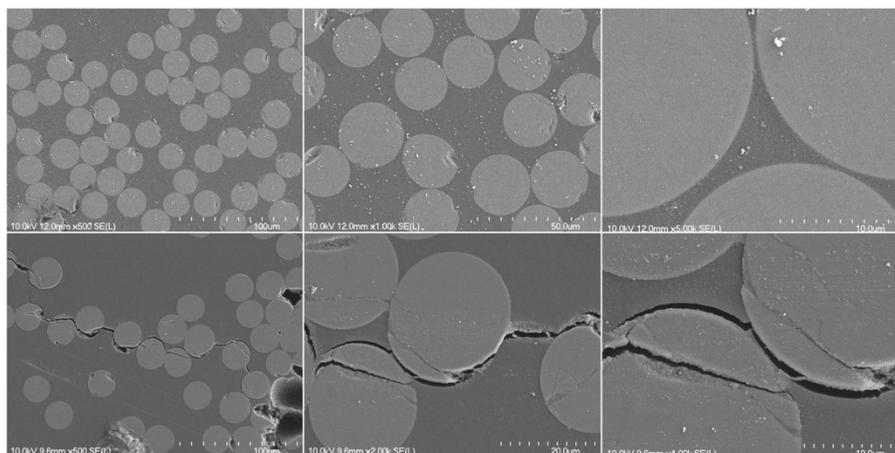


Figure 7.4 : MEB du composite EPV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

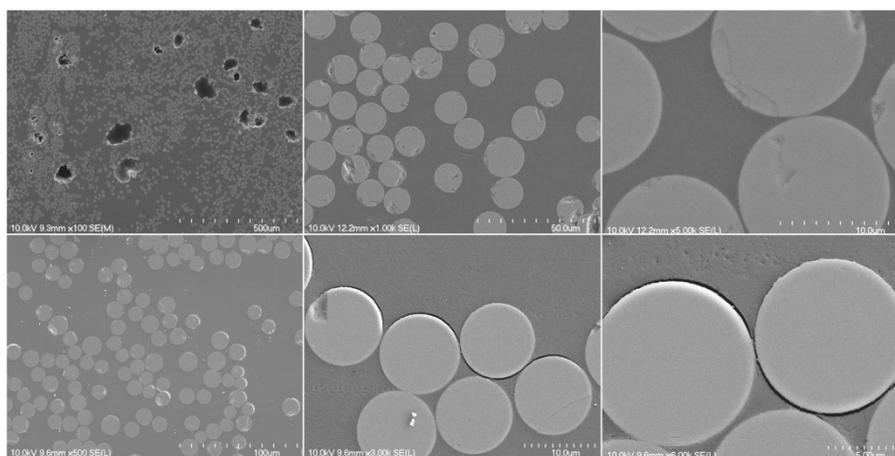


Figure 7.5 : MEB du composite EPB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

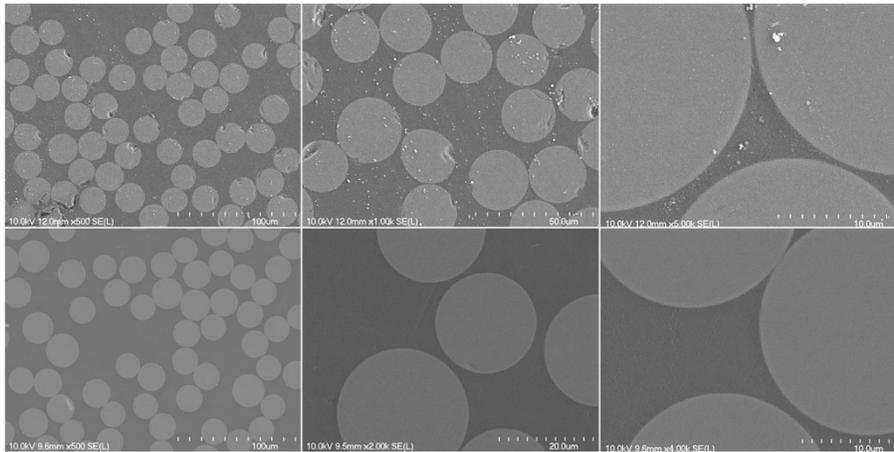


Figure 7.6 : MEB du composite VEV de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

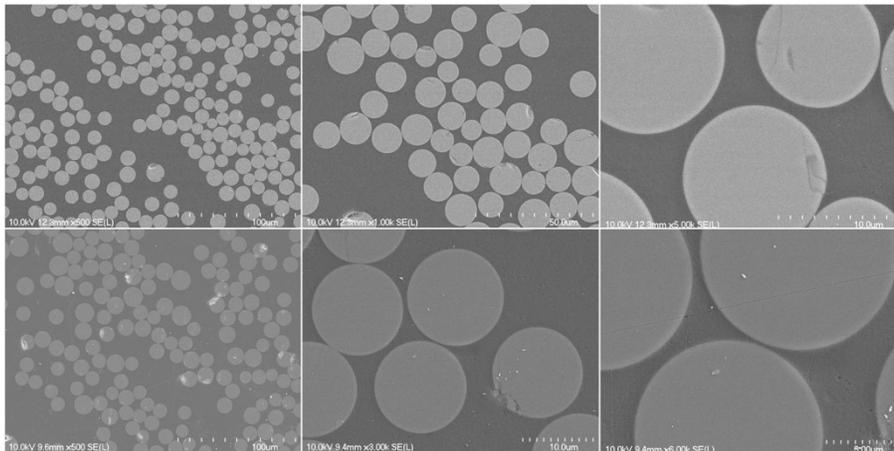


Figure 7.7 : MEB du composite VEB de référence (haut) et conditionné 2 mois à 65°C dans l'alkali (bas)

On pourrait croire que l'interface est donc responsable de la plus grande diffusion dans les composites. Cependant cette considération présente ses limites dans le cas des composites VEV, VEB et PUV : ils ne présentent aucune « interface visible » ni descellement des fibres, ce qui est confirmé sur le vinylester dans la littérature (Benmokrane et al., 2015), alors qu'ils diffusent plus que la résine pure. Par ailleurs, les composites suivent une loi fickienne d'absorption et de diffusion, tout comme leurs résines associées. Il existerait donc une interface « invisible » par microscopie, qui s'apparenterait à de la résine, mais aux propriétés différentes. On en vient alors à l'hypothèse que l'interface serait en fait une interPHASE, constituée non pas de vide mais de résine aux propriétés modifiées. Cette zone matricielle serait moins dense, laissant ainsi passer l'eau plus facilement.

7.1.2 Techniques de caractérisation

Il existe d'autres techniques plus quantitatives pour caractériser physiquement et mécaniquement l'interphase, qui par microscopie présente le même aspect que de la résine normale.

Microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode consiste à promener sur l'échantillon une sonde de 10 nanomètres de rayon au bout d'un levier en porte-à-faux, afin d'en tirer la topographie de la surface de l'échantillon. C'est l'analyse des flexions du micro-levier qui permet de suivre l'exact parcours de la pointe et la mesure des forces d'interaction entre elle et l'échantillon. Le module d'Young de la résine est alors obtenu en fonction de la distance à la surface de la fibre, comme le montre la Figure 7.8. Dans le cas de l'époxy / fibre de verre, le module d'Young est très affecté sur 1 micromètre, avec des valeurs entre 20 et 70% du module de la résine pure (Joliff et al., 2014).

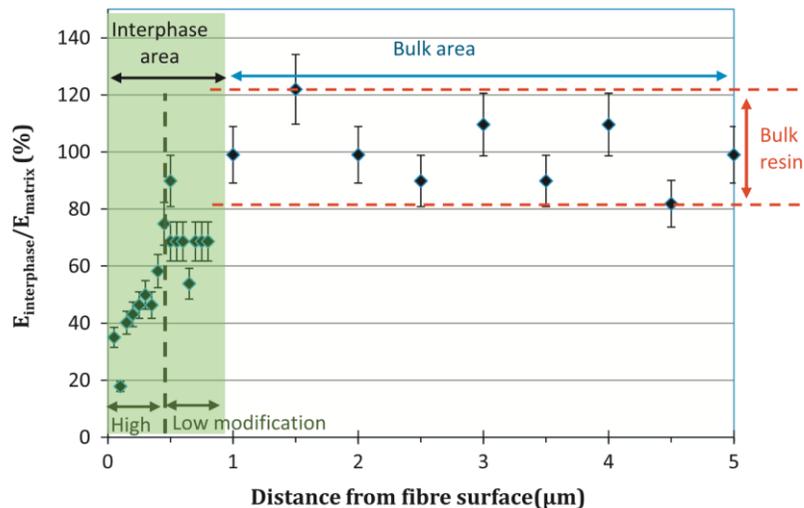


Figure 7.8 : Evolution du module de la matrice selon la distance à la fibre, par AFM

Analyse micro-thermique (μ -TA)

Une seconde méthode combine l'AFM à la mesure de la température de ramollissement, comparable à la température de transition vitreuse. Le graphique obtenu est présenté en Figure 7.9. Dans le cas de l'époxy / fibre de verre, les résultats montrent une chute du Tg de la résine à proximité de la fibre, égale à 30 à 75% du Tg de la résine pure sur 4 micromètres, et inférieur à 90% sur 10 micromètres (Joliff et al., 2014). D'autres études sur l'époxy ou le cyanate renforcé de fibres de verre viennent confirmer ces observations (Mallarino et al., 2005; Tillman et al., 2001).

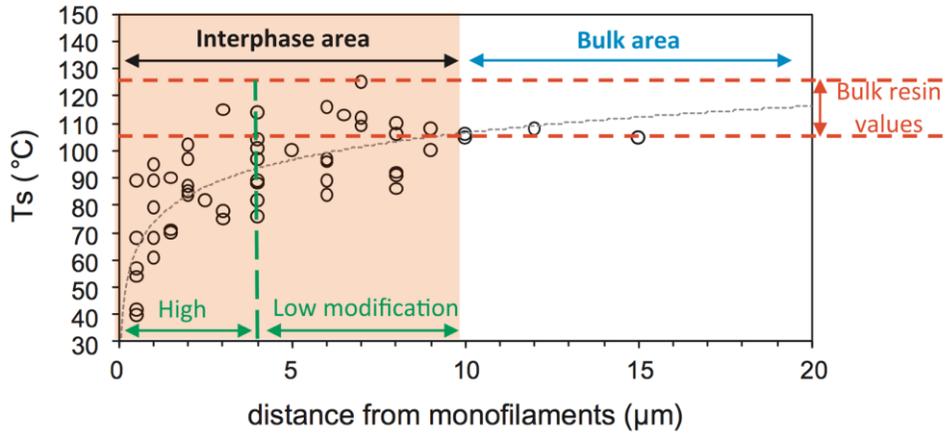


Figure 7.9 : Evolution de la température de ramollissement de la matrice selon la distance à la fibre, par μ -TA

Conclusions

On en conclut que dans le cas de l'époxy / fibre de verre, la matrice polymère est fortement modifiée mécaniquement sur 1 micromètre, et physiquement sur 4 micromètres, comme le montre la Figure 7.10. Ces valeurs d'épaisseur d'interphase doivent servir de référence pour la suite de l'étude. Par ailleurs ces mesures ont été majoritairement réalisées sur des composites de référence, non exposés à l'eau. La création de l'interphase serait ainsi essentiellement due à l'interaction avec l'ensimage.

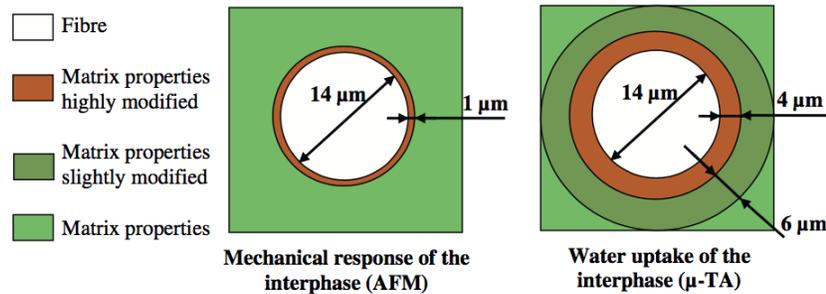


Figure 7.10 : Zone d'interphase estimée mécaniquement par AFM (gauche) et thermiquement (droite)

7.2 Mécanismes de création de l'interphase

Après avoir mis en évidence l'existence de deux phases de résine dans le composite, et notamment d'une phase plus molle proche de la fibre, il s'agit de comprendre comment cette interphase est créée. Deux mécanismes complémentaires participent à la détérioration des propriétés physiques et mécaniques dans cette zone : l'interaction avec l'agent d'ensimage de la fibre, et le réarrangement moléculaire opéré par l'eau lors du conditionnement.

7.2.1 Interaction de la résine avec l'agent d'ensimage des fibres

Malheureusement, les conditions de cette étude n'ont fait varier ni le taux de fibre ni l'agent d'ensimage pour une même résine, aucune conclusions expérimentales ne peuvent donc être tirées de nos résultats. Cependant, la littérature apporte plusieurs explications à l'augmentation de la mobilité moléculaire à l'interphase :

Le type de fibre

Les fibres de verre montrent une forte diminution du T_g à proximité de la fibre, alors que les fibres de carbone montrent peu de dégradation par AFM (Tillman et al., 2001).

Le type de résine

Certaines résines présentent une polymérisation incomplète à proximité de la fibre. Une analyse FTIR par onde évanescente dans des fibres optiques imprégnées dans de la résine mesure une polymérisation complète à 95% dans la résine et 75% à l'interphase pour de la résine époxy, avec une épaisseur d'interphase d'environ 2,5 micromètres par AFM. Cependant, la résine polyester ne présente ni interphase, ni polymérisation incomplète (Cross et al., 2002).

L'impact de l'agent d'ensimage

L'agent d'ensimage fait également chuter la polymérisation à l'interphase jusqu'à 68% pour l'époxy lorsqu'on ajoute 2% de silane en surface des fibres (Cross et al., 2002). Le silane et les autres agents d'ensimage réduisent la densité de réticulation de la couche limite, et une plastification locale peut être interprétée à l'interphase par DMA sur le cyanate renforcé de verre (Mallarino et al., 2005). Dans le cas de composites sans agent d'ensimage, la température de relaxation est la même que celle de la résine pure, et aucune interphase n'est décelable par analyse μ -TA (Mallarino et al., 2005). Cela prouve bien que les résultats par μ -

TA de la Figure 7.9 ne sont pas liés à la conductivité thermique de la fibre, mais bien à un réseau polymère modifié par l'ensimage durant la polymérisation (Joliff et al., 2014). La dispersion des résultats par μ -TA s'explique par l'hétérogénéité de la densité de réticulation et pas la distribution hétérogène de l'agent d'ensimage sur les fibres.

Ces résultats ont majoritairement été menés sur des échantillons de résine thermodurcissable (époxy, polyester ou cyanate) renforcés de fibres de verre ou de carbone, avec ou sans agents d'ensimage. Il serait intéressant d'étendre l'étude par AFM et μ -TA à d'autres résines (vinylester, polyuréthane) et de fibres (basalte, aramide), et de constater l'influence de l'agent de couplage.

7.2.2 Plastification par l'eau

L'eau est un autre phénomène qui entre en jeu pour modifier l'interphase lors du conditionnement en solution des échantillons. En effet, la propriété plastifiante de l'eau a été expliquée au paragraphe 2.5.1, et son impact sur la mobilité moléculaire du polymère a été observé sur les résines pures au Chapitre 4. Le paragraphe 4.2.2 explique d'ailleurs que deux Tg sont observables par DMA sur les résines pures conditionnées 1000h à 95°C, ce qui prouve l'existence de deux phases. Les mêmes observations sont constatées sur des composites, de façon encore plus évidente, comme le prouve la Figure 7.11 (Yu et al., 2009).

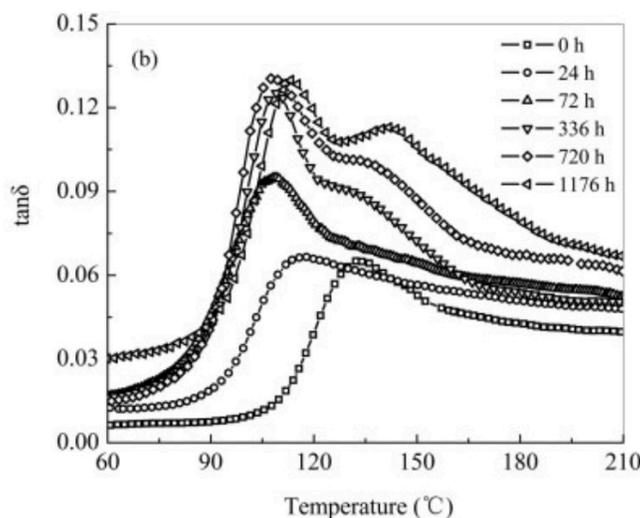


Figure 7.11 : Suivi du Tg par DMA sur les résines pures

L'eau s'infiltrerait plus facilement à l'interphase où la résine est plus molle et les molécules plus mobiles, afin d'accroître l'effet plastifiant initial de l'agent d'ensimage et affecter encore

davantage les propriétés physiques (T_g) et mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson). Les résultats du Chapitre 4 sur les résines pures permettent de confirmer ce mécanisme : un réarrangement moléculaire a été conclu par analyse DSC, et une augmentation du volume libre a été observé par DMA. Malheureusement, le suivi du volume libre est bien théorisé pour les polymères mais peu développé et inadapté pour les composites ; les mesures de ATM permettent donc de juger de l'impact de l'eau, mais pas de l'impact des fibres sur l'évolution du volume libre.

CHAPITRE 8 COMPOSITES : MODELE DE DIFFUSION

Il s'agit à présent de modéliser la diffusion d'eau dans les PRF pour quantifier la diffusion et la géométrie de chaque zone. On part de l'hypothèse que les fibres de verre et de basalte ne diffusent pas, ou très peu, car $D_f \approx 10^{-30} \text{ m}^2/\text{s} \sim 0$ (Joliff et al., 2012). Il s'agit alors de cerner trois zones aux diffusions différentes : le polymère, les vides, et l'interphase.

8.1 Modèle d'éléments finis par analogie électrique

Différentes études ont proposé de traiter la diffusion de molécules dans un matériau comme la conductivité d'électrons dans un système électrique, en faisant une analogie entre la diffusivité et donc l'inverse de la résistivité (Woo et Piggott, 1988). Si on considère un élément d'un composite de taux de fibre v_f , en ne conservant qu'un quart de fibre en particulier, comme le propose la Figure 8.1, on peut écrire que :

$$\frac{r}{a} = 2 \sqrt{v_f / \pi} \quad (8.1)$$

Où v_f représente la fraction volumique de fibre, r le rayon de la fibre, et a la largeur d'un élément.

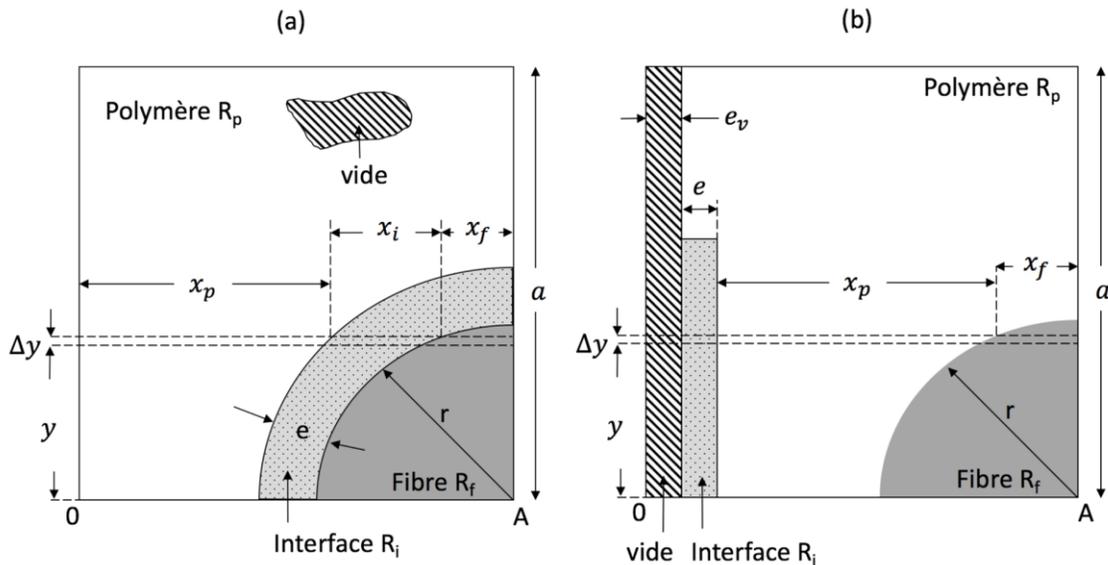


Figure 8.1 : Élément du modèle de composite utilisé pour l'analogie électrique, nécessitant une intégration numérique (a), et simplifié (b)

La résistance au courant ΔR de l'élément sera la somme des résistances de chaque Δy depuis $y = 0$ jusqu'à $y = a$. Chaque élément, pour $0 < y < r$, possède au moins trois résistances en parallèle : celle du polymère R_p , celle de la fibre R_f et celle de l'interphase R_i . Les résistances étant « montées en parallèle », on peut alors écrire que :

$$\Delta R = \left(\frac{1}{\Delta R_p} + \frac{1}{\Delta R_f} + \frac{1}{\Delta R_i} \right)^{-1} = \Delta y \left(\frac{x_p}{R_p} + \frac{x_f}{R_f} + \frac{x_i}{R_i} \right)^{-1} \quad (8.2)$$

On fait les approximations suivantes sur les grandeurs géométriques, pour $y \leq r$ (Woo et Piggott, 1988) :

$$x_p \approx a - e - \sqrt{r^2 - y^2} \quad (8.3)$$

$$x_i \approx e \quad (8.4)$$

$$x_f = \sqrt{r^2 - y^2} \quad (8.5)$$

La résistance totale de l'élément sera la somme des intégrales sur chaque intervalle, soit :

$$R = \int_0^r dR_{pfi} + \int_r^{r+e} dR_{pi} + \int_{r+e}^a dR_p \quad (8.6)$$

Où dR_p est la variation de résistance du polymère seul, dR_{pi} du polymère et de l'interphase, et dR_{pfi} la résistance des trois composants.

Enfin, on remplace $D_k = 1/R_k$ quel que soit $k = \{i, f, p\}$, on ajoute l'effet des vides de diffusivité D_v et d'épaisseur e_v , et on normalise le résultat par D_p (Woo et Piggott, 1988).

Enfin on considère que la fibre ne diffuse pas ($D_f = 0$). On obtient finalement :

$$\frac{D}{D_p} = \left[\left(\frac{2}{\sqrt{1-c^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{1+c}}{\sqrt{1-c}} \right) - \frac{\pi}{2} \right) + \frac{ec}{r} + \frac{D_p(a-r-e)}{D_p(a-e_v) + D_v e_v} \right]^{-1} \quad (8.7)$$

$$c = \frac{rD_p}{D_p(a-e-e_v) + D_i e + D_v e_v} \quad (8.8)$$

Il s'agit à présent de quantifier les valeurs des coefficients géométriques e et e_v , ainsi que des coefficients de diffusion D_v , D_i et D_p . On pourra ainsi calculer la diffusion D dans le composite.

8.2 Estimation des coefficients

Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de la résine polymère seule a été calculée précédemment. En ce qui concerne la diffusion dans les vides, on admet qu'elle vaut $15D_p$ (Bond, 2005; Woo et Piggott, 1988). Les valeurs de D_p et D_v sont présentées dans le Tableau 8.1. Enfin, les études ne s'accordent pas toutes sur la diffusion à l'interphase, entre $5D_p$ (Joliff et al., 2012), $7D_p$ (Joliff et al., 2013) et $10D_p$ (Bond, 2005; Woo et Piggott, 1988). On gardera seulement l'estimation la plus récente de $5D_p$ de l'étude de l'époxy / fibre de verre.

Tableau 8.1 : Coefficients de diffusion de l'eau dans l'élément de composite (10^{-12} m²/s)

	Polymère D_p			Vides D_v	Interface D_i	Composite D					
						Verre			Basalte		
	D_{p24}	D_{p40}	D_{p65}			D_{24}	D_{24}	D_{65}	D_{24}	D_{24}	D_{65}
PU	0.26	0.59	1.53	$15D_p$	$5D_p$	0.50	0.50	2.91	0.42	0.88	2.00
EP	0.16	0.39	1.72			0.33	0.77	3.50	0.19	0.50	2.14
VE	1.79	1.85	3.91			2.83	3.03	6.18	2.32	2.40	4.95

Épaisseur de vide e_v

La fraction volumique de vides dans un matériau composite est calculée comme explicité au paragraphe 3.4.3, et les valeurs sont listées dans le Tableau 3.10.

En considérant juste l'élément de la Figure 8.1, on peut estimer l'épaisseur de vide e_v de l'élément en fonction de la fraction volumique de vide v_v dans tout le composite de référence :

$$v_v = \frac{a \cdot e_v}{a^2} = \frac{e_v}{a} \quad (8.9)$$

On obtient les valeurs présentées dans le Tableau 8.2 à partir des équations (8.1) et (8.9).

Tableau 8.2 : Valeurs géométriques de l'élément de composite

	PUV	PUB	EPV	EPB	VEV	VEB
r (μm)	12.25	7.45	12.25	7.45	12.25	7.45
a (μm)	26.06	15.50	24.13	14.32	26.37	15.67
e_v (μm)	2.67	1.51	1.42	0.50	0.54	0.47

Épaisseur de l'interphase e

Comme expliqué au paragraphe 7.1.2, l'épaisseur de l'interphase peut être estimée par AFM ou μ -TA, en observant les zones autour de la fibre où le T_g et le module d'Young sont extrêmement modifiés ou légèrement modifiés. Les estimations données dans la littérature varient entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ pour l'époxy / fibre de verre, mais des modélisations par Abaqus confirment que la diffusion dans le composite est bien approximée pour une interphase de $4\mu\text{m}$ diffusant cinq fois plus que la résine pure. Ces estimations ayant été faits majoritairement sur un couple verre / époxy, il serait intéressant d'étendre l'étude à d'autres fibres et d'autres polymères, par AFM, μ -TA et Abaqus. En attendant, il est possible de juger de la fiabilité du modèle d'éléments finis présenté plus haut, en calculant l'épaisseur e à partir des équations (8.7) et (8.8) et des résultats expérimentaux de diffusion.

Tableau 8.3 : Épaisseur e de l'interphase, à partir de l'équation (8.7) (μm)

	Eau			Moyenne
	24°C	40°C	65°C	
EPV	4	3.55	4.05	3.87
EPB	0	0.25	0.05	0.10
VEV	5.2	5.8	5.2	5.40
VEB	0.4	0.4	0.2	0.33

Les composites PUV et PUB présentant plus des taux de vides (en vol.) supérieurs à $v_f = 7\%$, l'estimation de D par éléments finis s'avère bien supérieure aux résultats expérimentaux. On admet par conséquent que cette modélisation est fiable pour les composites présentant un faible taux de vide. Pour les composites EPV, on remarque que les valeurs de e s'accordent bien avec les estimations de la littérature. Le composite VEV présente une interphase encore plus épaisse, ce qui explique sa plus forte diffusion. Enfin, les fibres de basalte semblent moins réagir avec la résine environnante, l'interphase étant très faible. **Ces estimations restent à confirmer par AFM et μ -TA.** Enfin, on remarque globalement que l'interphase est presque constante avec la température, preuve que sa création remonte à l'interaction initiale avec l'agent d'ensimage.

CHAPITRE 9 CONCLUSION

9.1 Contexte et méthodologie

Les polymères renforcés de fibres (PRF) utilisés en génie civil sont des alternatives plus que viables aux armatures d'acier, qui trouvent leur limite face à la corrosion dans l'environnement du béton. Cependant, l'étude de la durabilité des composites implique de nombreux facteurs, tels que le choix des composants et la viabilité de la solution simulante. On a pu conclure de la revue de la littérature que la solution alcaline était la plus représentative de la solution interstitielle, et que la résine polymère était principalement exposée à la plastification et l'hydrolyse en présence d'eau. Par conséquent, cette étude a voulu montrer que la diffusion de solution dans le PRF constitue le facteur critique de dégradation, que ce soit en présence d'eau ou d'alkali, puisque c'est par elle que les agents corrosifs s'infiltrent.

Ce mémoire a voulu étendre les études de la littérature s'arrêtant fréquemment à l'analyse de fibres seules ou de résines pures, en y ajoutant l'analyse des composites qui en découlent. Un conditionnement similaire dans l'eau et l'alkali a donc été mis en place à 24, 40 et 65°C pour deux types de fibre (verre et basalte) et trois types de résines (PU, EP et VE), ainsi que sur les composites associés. Ces derniers ont été fabriqués par pultrusion, en prenant soin d'avoir un ensimage adapté. Différents tests ont été menés pendant 2 mois de conditionnement, comme le suivi de la température de transition vitreuse, la microscopie, l'analyse infrarouge, l'absorption d'eau ou l'expansion thermique.

9.2 Résultats

9.2.1 Influence de l'agent d'ensimage

L'étude des fibres seules arrive à la conclusion que les propriétés physiques (aperçu de la section par microscopie) et mécaniques (résistance à la rupture) sont altérées par la solution alcaline, et qu'une même fibre n'aura pas le même comportement selon son agent d'ensimage en surface. Ce dernier joue un rôle double : il peut protéger la fibre de l'environnement extérieur, et assurer plus ou moins bien l'adhérence avec la résine. Enfin, la solution alcaline agit sur les fibres par piquation et retrait hétérogène de matière ; contrairement à la solution acide, aucune espèce chimique particulière n'est extraite.

9.2.2 Réarrangement moléculaire dans la résine

L'analyse des résines dans l'eau et en solution alcaline pendant plus de 2 mois prouve qu'un réarrangement moléculaire s'est opéré dans certaines résines, puisqu'aucune hydrolyse n'a été détectée par FTIR malgré la chute irréversible du T_g par DSC, même dans l'eau. La littérature confirme ces observations par DMA en expliquant que l'eau est susceptible de créer une seconde phase de résine, moins dense et plus diffusante. Un suivi du volume libre par ATM prouve également que la mobilité moléculaire augmente avec le conditionnement. Enfin, la relation de Kelley-Bueche simplifiée prouve que l'absorption de solution est le facteur critique initiant la chute du T_g dans la résine, qu'importe la nature du solvant entre eau et alkali.

9.2.3 Existence d'une interphase dans les composites

La diffusion d'eau étant dès lors considérée comme un facteur critique, les composites sont soumis à un suivi temporel de l'absorption d'eau afin de retrouver le changement de phase visible dans les résines. C'est cette même « autre phase » que l'on retrouve dans les composites, et particulièrement à proximité des fibres. Cela est mis en évidence par diverses méthodes :

- La comparaison entre la diffusion et la microscopie, qui prouve que le composite diffuse plus, mais forcément dans de la résine puisque la microscopie ne montre pas systématiquement de vides ou de descellement des fibres
- Les mesures par AFM et μ -TA disponibles dans la littérature, qui montrent une chute des propriétés physiques (T_g) et mécaniques (module d'Young) de la résine à proximité de la fibre.

Cette interphase est initialement créée par interaction entre la résine et l'agent d'ensimage des fibres, et se trouve davantage détériorée par l'eau, initiant une plastification locale ou un réarrangement moléculaire.

9.2.4 Diffusion dans les composites

Un modèle fickien peut être adopté pour approximer l'absorption d'eau dans les résines pures et les composites. L'eau et la solution alcaline diffusent exactement de la même façon, tandis que la température joue un rôle d'accélérateur puisque les absorptions ont tendance à se rejoindre à saturation. Les PRF absorbent moins grâce à l'effet barrière des fibres, mais

diffusent plus que le polymère seul à cause de l'interphase dont les propriétés sont modifiées. Un modèle d'éléments finis a confirmé les estimations de la littérature : l'interphase diffuse cinq fois plus que la résine, et varie entre 1 et $6\mu\text{m}$.

9.3 Ouverture

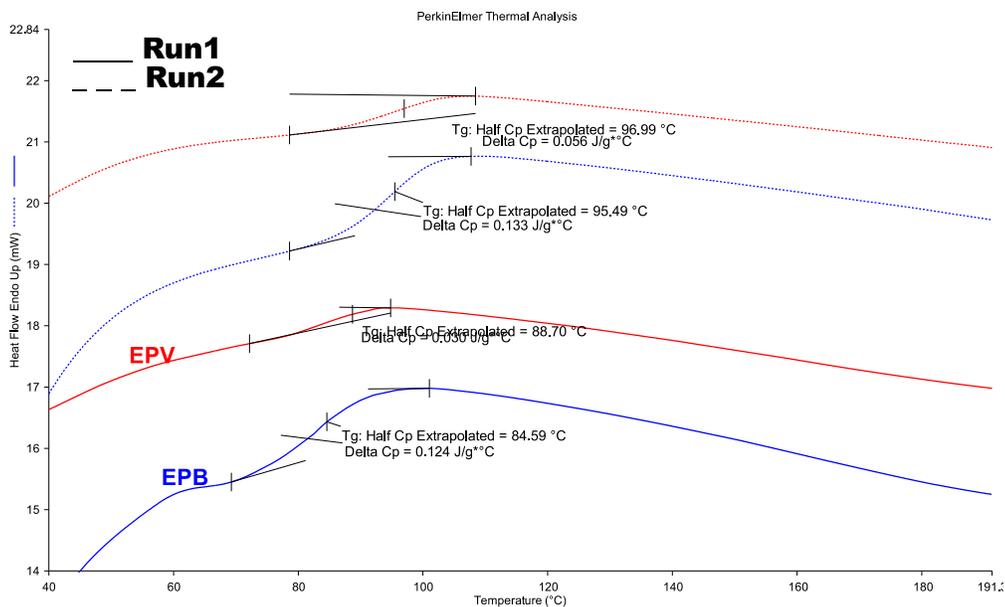
Cette étude a mis en évidence l'intérêt de certains tests, comme les mesures par AFM ou μ -TA pour caractériser l'interface. Il serait **extrêmement intéressant** d'étendre les données sur les composites époxy / fibre de verre à d'autres types de fibres et de résines, et avec différents agents d'ensimage pour bien cerner si l'interphase est créée par leur interaction.

Il est également envisageable d'étudier l'impact du taux de fibre sur la diffusion et l'interphase, et apporter ainsi plus de précisions sur la viabilité du modèle d'éléments finis.

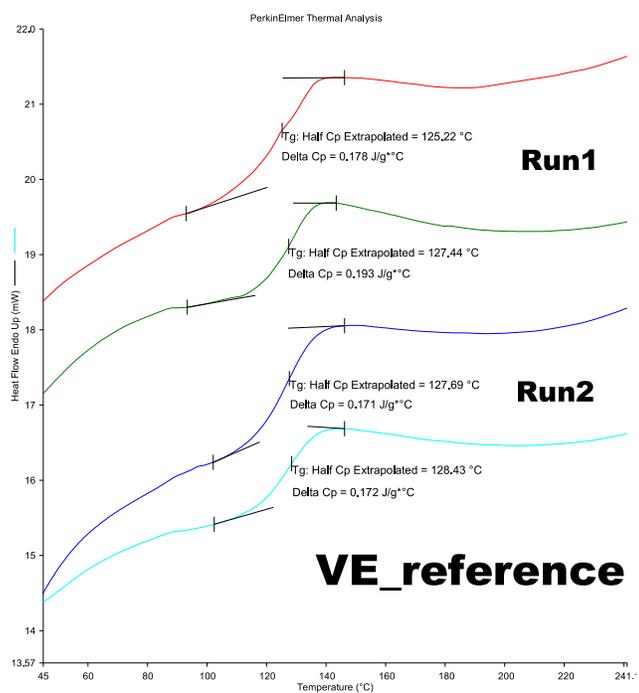
Enfin, la littérature propose déjà quelques modèles numériques sur Abaqus ou Ansys, il serait par conséquent intéressant de développer ces pratiques en les croisant avec les résultats expérimentaux, pour modéliser la durabilité des PRF dans différentes conditions.

ANNEXE A : COURBES DE DSC

Quelques courbes typiques de DSC pour déterminer la température de transition vitreuse sont présentées ici.



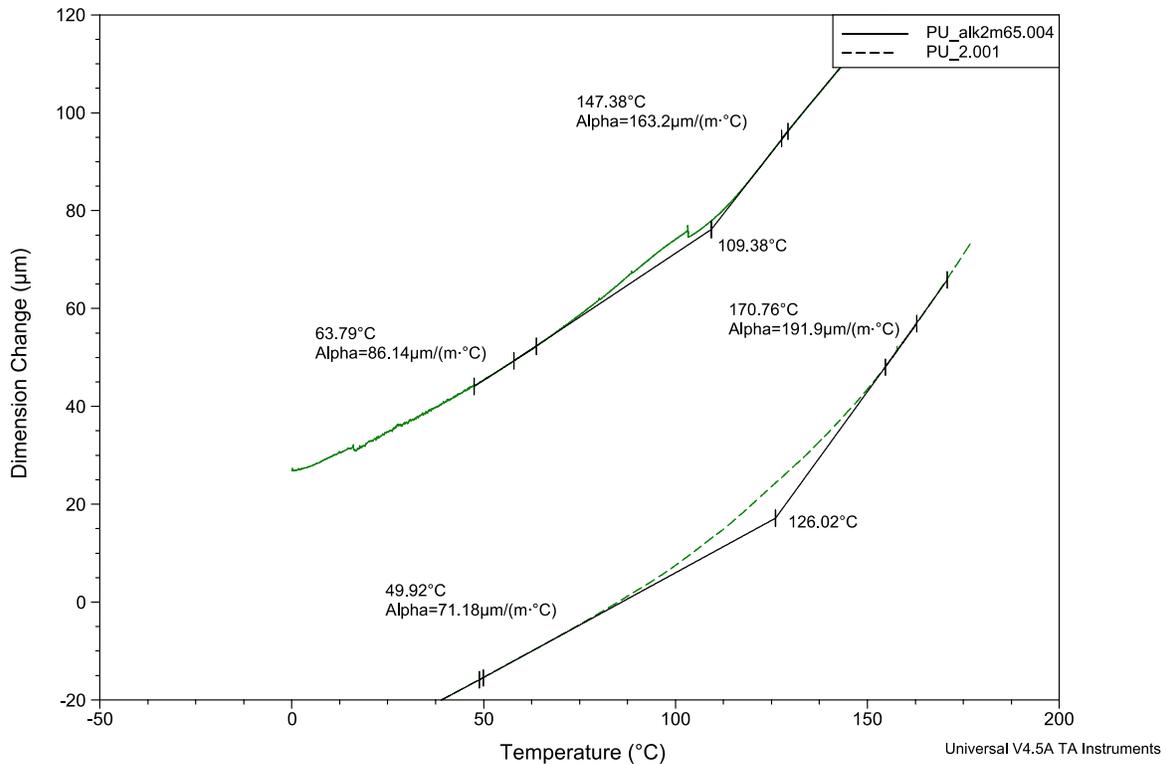
Courbe DSC des composites EPV et EPB de référence



Courbe DSC des résines VE de référence

ANNEXE B : COURBES ATM

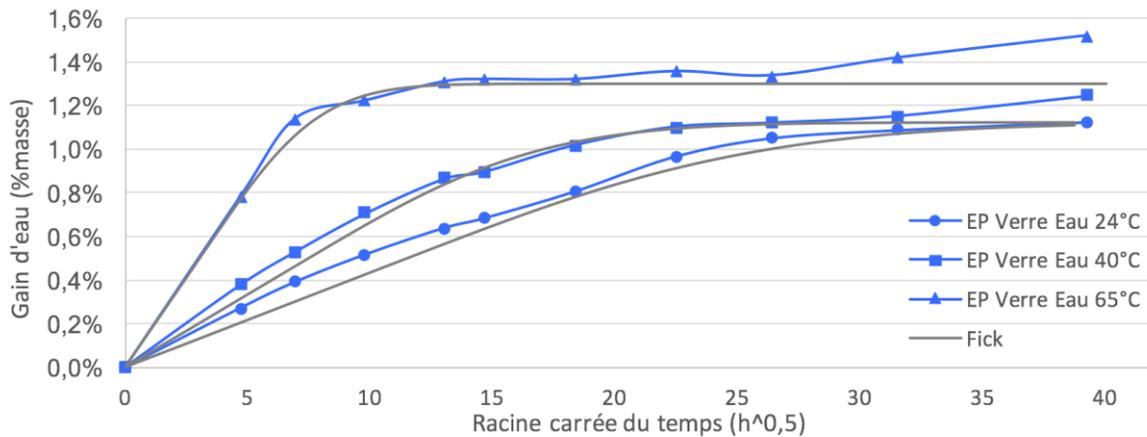
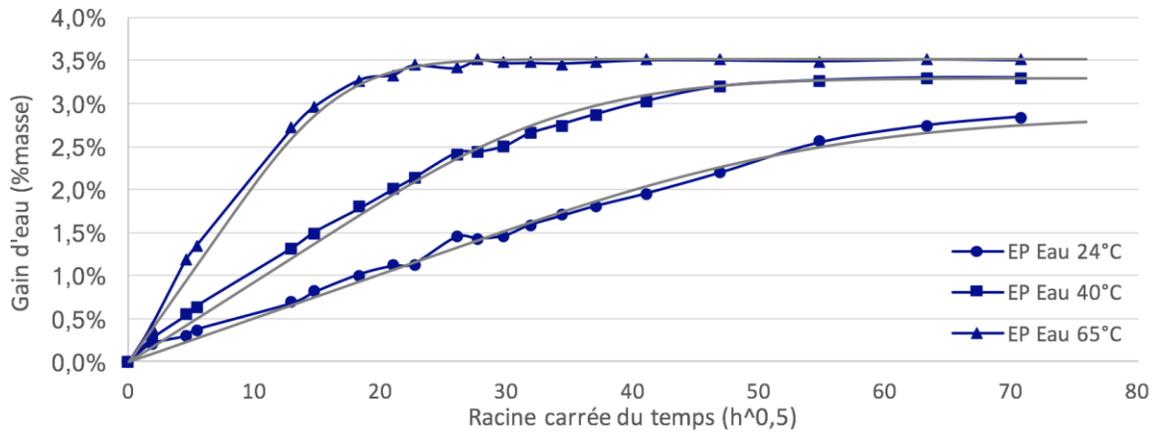
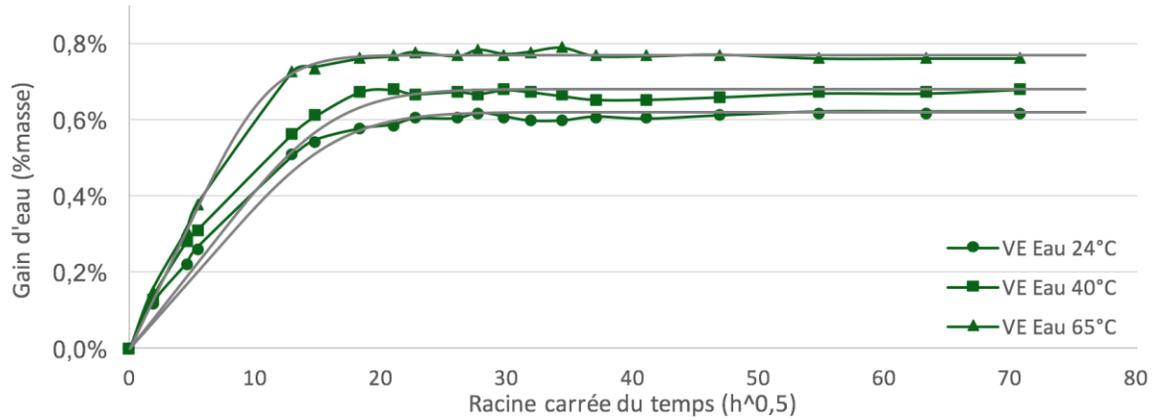
Les calculs de volume libre sur les résines pures ont été réalisés à partir de courbes de ATM. La courbe ci-dessous présente les résultats sur la résine PU plongée dans l'alkali pendant 2 mois, ainsi que la référence. Les coefficients d'expansion thermique avant et après Tg sont visibles, ainsi que la température de transition vitreuse qui est souvent inférieure à celle obtenue par DSC.



Courbe par ATM de la résine pure PU

ANNEXE C : COURBES D'ABSORPTION

Il a été précisé dans le Chapitre 6 que les courbes d'absorption en fonction de la température avaient le même comportement quel que soit la résine, mais seule la courbe de la résine PU avait été présentée. Voici par conséquent les résultats sur les résines EP et VE, ainsi que sur un exemple de composite (PUV). L'eau et l'alkali présentent les mêmes valeurs.



LISTE DES REFERENCES

- Almusallam, T. H. et Al-Salloum, Y. A. (2006). Durability of GFRP Rebars in Concrete Beams under Sustained Loads at Severe Environments. *Journal of Composite Materials*, 40(7), 623-637.
- Alves, J., El-Ragaby, A. et El-Salakawy, E. (2011). Durability of GFRP Bars' Bond to Concrete under Different Loading and Environmental Conditions. *Journal of Composites for Construction*, 15(3), 249-262.
- ASTM D570-98. (2010). *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D2256/D2256M – 10. (2015). *Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D3418 – 08. (2012). *Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM E831 – 14. (2014). *Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM E2098/E2098M – 13. (2006). *Determining Tensile Breaking Strength of Glass Fiber Reinforcing Mesh for Use in Class PB Exterior Insulation and Finish Systems (EIFS), after Exposure to a Sodium Hydroxide Solution*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ATSM D3171 – 15. (2015). *Constituent Content of Composite Materials*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Balázs, G. L. et Borosnyói, A. (2001). Long-term behavior of FRP. Dans *Composites in Construction: A Reality* (p. 84–91). Repéré à [http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/40596\(264\)10](http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/40596(264)10)
- Banthia, N. P., Benmokrane, B. et Kharbhari, V. (2006). *Durability of fibre reinforced polymers in civil infrastructure*. Winnipeg : ISIS Canada Research Network.
- Bardonnat, P. (1992). Résines époxydes (EP) - Composantes et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*.
- Benmokrane, B., Ali, A. H., Mohamed, H. M., Robert, M. et ElSafty, A. (2016). Durability Performance and Service Life of CFCC Tendons Exposed to Elevated Temperature and Alkaline Environment. *Journal of Composites for Construction*, 20(1), 4015043.
- Benmokrane, B., Elgabbas, F., Ahmed, E. A. et Cousin, P. (2015). Characterization and Comparative Durability Study of Glass/Vinylester, Basalt/Vinylester, and Basalt/Epoxy FRP Bars. *Journal of Composites for Construction*, 19(6), 4015008.
- Berthier, J.-C. (2009). Polyuréthanes PUR. *Techniques de l'ingénieur*.
- Bond, D. A. (2005). Moisture Diffusion in a Fiber-reinforced Composite: Part I - Non-Fickian Transport and the Effect of Fiber Spatial Distribution. *Journal of Composite Materials*,

- 39(23), 2113-2141.
- Broudin, M., Le Gac, P. Y., Le Saux, V., Champy, C., Robert, G., Charrier, P. et Marco, Y. (2015). Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory. *European Polymer Journal*, 67, 326-334.
- Capra, B. (2014). Corrosion des structures en béton armé. *Techniques de l'ingénieur - Pathologie générale - Pathologie du béton, TIB240DUO(c6151)*.
- Cross, W. M., Johnson, F., Mathison, J., Griswold, C., Kellar, J. J. et Kjerengtroen, L. (2002). The effect of interphase curing on interphase properties and formation. *The Journal of Adhesion*, 78(7), 571-590.
- Elgabbas, F., Ahmed, E. A. et Benmokrane, B. (2015). Physical and mechanical characteristics of new basalt-FRP bars for reinforcing concrete structures. *Construction and Building Materials*, 95, 623-635. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.036
- Étienne, S. et David, L. (2012). *Introduction à la physique des polymères: cours et exercices*. Paris : Dunod.
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers* (3d ed). New York : Wiley.
- Grammatikos, S. A., Evernden, M., Mitchels, J., Zafari, B., Mottram, J. T. et Papanicolaou, G. C. (2016). On the response to hygrothermal aging of pultruded FRPs used in the civil engineering sector. *Materials & Design*, 96, 283-295.
- Hamelin, P. (2010). Polymères renforcés de fibres (FRP) - Identification et champ d'application. *Techniques de l'ingénieur*.
- Hansson, C. M., Poursaeed, A. et Jaffer, S. J. (2007). Corrosion of reinforcing bars in concrete. *Portland Cement Association, Skokie*.
- Joliff, Y., Belec, L. et Chailan, J. F. (2013). Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach. *Composite Structures*, 97, 296-303.
- Joliff, Y., Belec, L., Heman, M. B. et Chailan, J. F. (2012). Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact. *Computational Materials Science*, 64, 141-145.
- Joliff, Y., Rekik, W., Belec, L. et Chailan, J. F. (2014). Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area. *Composite Structures*, 108, 876-885.
- Kenyó, C., Kajtár, D. A., Renner, K., Kröhnke, C. et Pukánszky, B. (2013). Functional packaging materials: factors affecting the capacity and rate of water adsorption in desiccant composites. *Journal of Polymer Research*, 20(11). Repéré à <http://link.springer.com/10.1007/s10965-013-0294-2>
- Laoubi, K., El-Salakawy, E. et Benmokrane, B. (2006). Creep and durability of sand-coated glass FRP bars in concrete elements under freeze/thaw cycling and sustained loads.
-

- Cement and Concrete Composites*, 28(10), 869-878.
- L'Hostis, V., Taché, G. et Raharinaivo, A. (2009a). Corrosion des armatures dans les bétons, Exemples et actions. *Techniques de l'ingénieur*.
- L'Hostis, V., Taché, G. et Raharinaivo, A. (2009b). Corrosion des armatures dans les bétons, Mécanismes. *Techniques de l'ingénieur*.
- Mallarino, S., Chailan, J. F. et Vernet, J. L. (2005). Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(9), 1300-1306.
- Marru, P., Latane, V., Puja, C., Vikas, K., Kumar, P. et Neogi, S. (2014). Lifetime estimation of glass reinforced epoxy pipes in acidic and alkaline environment using accelerated test methodology. *Fibers and Polymers*, 15(9), 1935-1940.
- Robert, M. et Benmokrane, B. (2009). Behavior of GFRP reinforcing bars subjected to extreme temperatures. *Journal of Composites for Construction*, 14(4), 353-360.
- Robert, M. et Benmokrane, B. (2010). Physical, mechanical, and durability characterization of preloaded GFRP reinforcing bars. *Journal of Composites for Construction*, 14(4), 368-375.
- Robert, M., Cousin, P. et Benmokrane, B. (2009). Durability of GFRP reinforcing bars embedded in moist concrete. *Journal of Composites for Construction*, 13(2), 66-73.
- Robert, M., Wang, P., Cousin, P. et Benmokrane, B. (2010). Temperature as an Accelerating Factor for Long-Term Durability Testing of FRPs: Should There Be Any Limitations? *Journal of Composites for Construction*, 14(4), 361-367.
- Schneider, G. (2003). Résines vinylestères. *Techniques de l'ingénieur*.
- Schneider, N. S., Illinger, J. L. et Karasz, F. E. (1993). Effect of water on the glass transition temperature of hydrophilic polyurethanes. *Journal of applied polymer science*, 48(10), 1723-1729.
- Serbescu, A., Guadagnini, M. et Pilakoutas, K. (2014). Mechanical characterization of basalt FRP rebars and long-term strength predictive model. *Journal of Composites for Construction*, 19(2), 4014037.
- Tillman, M. S., Hayes, B. S. et Seferis, J. C. (2001). Analysis of polymeric composite interphase regions with thermal atomic force microscopy. *Journal of applied polymer science*, 80(10), 1643-1649.
- Tsenoglou, C. J., Pavlidou, S. et Pappaspyrides, C. D. (2006). Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber-polymer composites. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2855-2864.
- Wang, X., Wu, G., Wu, Z., Dong, Z. et Xie, Q. (2014). Evaluation of prestressed basalt fiber and hybrid fiber reinforced polymer tendons under marine environment. *Materials & Design*, 64, 721-728.
-

- Woo, M. et Piggott, M. R. (1988). Water absorption of resins and composites: IV. Water transport in fiber reinforced plastics. *Journal of Composites, Technology and Research*, 10(1), 20–24.
- Wu, G., Dong, Z.-Q., Wang, X., Zhu, Y. et Wu, Z.-S. (2015). Prediction of Long-Term Performance and Durability of BFRP Bars under the Combined Effect of Sustained Load and Corrosive Solutions. *Journal of Composites for Construction*, 19(3), 4014058.
- Wu, G., Wang, X., Wu, Z., Dong, Z. et Zhang, G. (2015). Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments. *Journal of Composite Materials*, 49(7), 873-887. doi:10.1177/0021998314526628
- Yu, Y., Li, P., Sui, G., Yang, X. et Liu, H. (2009). Effects of hygrothermal aging on the thermal-mechanical properties of vinylester resin and its pultruded carbon fiber composites. *Polymer Composites*, 30(10), 1458-1464.
-

