



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **09 Juillet 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur ZOMBRE Wendlamita Serge Christian**

Titre de la thèse : « **Durabilité des matériaux composites dans un environnement Génie Civil : approche expérimentale multi-échelle et analyse statistique** ».



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

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

- **Meilleure appréhension de la durabilité et de la fiabilité** de ces procédés constructifs à travers une analyse multi-échelle et une approche probabiliste.
- **Anticipation des évolutions probables de la réglementation européenne**, en proposant un système de renforcement composite innovant à empreinte environnementale réduite, basé sur l'utilisation de constituants naturels ou biosourcés et dépourvus de composés CMR.

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

- le système couramment utilisé sur chantier : tissu de fibres de carbone / résine d'impregnation époxy (procédé de référence),
- des systèmes innovants et plus écologiques : tissus de fibres de lin / polymères « verts » (résine thermodurcissable de type époxy biosourcée).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Après identification des divers indicateurs, nous avons réalisé des analyses physico-chimiques (absorption-désorption, DSC, TMA, Infrarouge, DMA et Tomographie) ainsi

qu'un suivi des caractéristiques mécaniques (traction, cisaillement interlaminaire, pull-out et double cisaillement) afin de définir les différents mécanismes de dégradation des propriétés mécaniques et physicochimiques des matrices polymères, des interfaces fibres-matrice, des joints de colle à l'interface composite-structure renforcée au cours du vieillissement pour le système classique Carbone/Epoxy.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

