

Durabilité des matériaux composites réticulés à l'ambiante pour des applications de renforcement par collage structural : Analyse statistique des résultats expérimentaux

W Zombré¹, M Michel¹, R Chlela², K Benzarti², L Curtil¹

¹ Université de Lyon, Université Lyon 1, LMC² (EA 7427),

² Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205), IFSTTAR, France

Dans le cadre d'un projet intitulé MICRO financé par l'Agence nationale de recherche Française (ANR), une étude de durabilité à grande échelle est menée sur les matériaux composites pour le renforcement des structures en béton. Ce document présente une partie des résultats des tests de vieillissement hygrothermique réalisés sur des stratifiés carbone/époxy (CFRP). Le programme expérimental consiste à soumettre les différents spécimens à 3 environnements hygrothermiques sévères (60°C-75%HR, 40 °C-immersion, 60 °C, immersion). Ce document présente les résultats de l'analyse statistique à partir des données de la traction simple sur composite et des indicateurs physico-chimiques tels que la cinétique de sorption, la température de transition vitreuse et la porosité du temps initial jusqu'à 6 mois. Il a été mis en évidence quelques corrélations entre ces indicateurs et aussi que le suivi de ces indicateurs permet de décrire le vieillissement hygrothermique.

MOTS-CLÉS : Composite Carbone/époxy, Vieillissement hygrothermique, Essais mécaniques, Analyses physico-chimiques, traitement statistique ACP

As part of a project funded by the French National Research Agency (ANR), which is called MICRO, a large-scale sustainability study is being conducted on composite materials for reinforcement of concrete structures. This document presents a part of the results of hygrothermal ageing tests carried out on carbon/epoxy laminates (CFRP). The experimental program consists in subjecting the various specimens to 3 severe hydrothermal environments (60 °C-75%RH, 40 °C-immersion, 60 °C, immersion). This document will present the results of statistical analysis through first data of simple composite traction with physico-chemical indicators such as sorption kinetics, glass transition temperature and voids up to 6 months. It has been highlighted some correlations between these indicators and that the monitoring of most of these indicators helps to describe hygrothermal ageing of composites.

KEY WORDS: Carbon/epoxy composite, hygrothermal ageing, mechanical testing, physicochemical analysis, PCA statistical treatment

1. Introduction

La construction de modèles robustes de durabilité nécessite la réalisation d'un programmes expérimental basés sur des expositions à long terme et de nombreuses séries de tests. Pour surmonter cette faiblesse, des stratégies optimisées ont été proposées dans la littérature. Les auteurs réduisent le coût des tests (proportionnels au nombre de produits testés et le temps d'essai cumulé), tout en garantissant un niveau de qualité suffisant pour l'estimation des modèles. Le plus souvent, une telle optimisation repose sur des protocoles de test de vieillissement accéléré. Les protocoles de vieillissement des composites visant à écrire des modèles de durée de vie dans la littérature sont abondants. En général, le choix d'un protocole repose sur plusieurs paramètres intimement liés aux propriétés du composite et au domaine d'application. On retiendra que la simulation en accéléré d'un vieillissement doit permettre la manifestation des phénomènes de dégradations attendus en milieu naturel. Dans le domaine du génie civil, il est indéniablement prouvé que les effets de l'humidité H et de la température T ont des effets dominants dans les processus de dégradation des composites à matrice réticulés à l'ambiante [XU 14] [WAN 18]. Dans cette logique, le projet MICRO a choisi comme méthode de vieillissement accéléré, le vieillissement hygrothermique à facteurs constants afin de suivre l'évolution des indicateurs de performance mécaniques et physico-chimiques. 3 niveaux ont été pris en compte pour chacun de ces facteurs : 20 °C, 40 °C et 60 °C pour T , 50% HR, 75% HR, et immersion pour H . Combinées à ces conditions, 5 échéances sont au programme allant du temps initial $T=0$ à $T=2$ ans. Dans ce présent article, les discussions concerneront l'analyse de corrélation des résultats expérimentaux obtenus à partir du temps initial en ambiante et des 3 environnements hygrothermiques sévères (60°C-75%HR, 40°C-immersion, 60°C, immersion) pour les échéances de $T=3$ mois et $T=6$ mois. Ces résultats concernent la résistance en traction simple R , le module de traction E et les paramètres physico-chimiques tels que l'absorption d'eau maximale, le coefficient de diffusion, l'eau désorbée, l'eau liée, la porosité, la distribution de la porosité suivant la circularité des pores et la température de transition vitreuse. Ces indicateurs sont connus pour décrire le vieillissement hygrothermique [TSA 09] [GOU 17] [HAM 17]. L'évaluation des corrélations et leur pertinence en tant qu'indicateur de suivi de durabilité est réalisée à partir d'une analyse factorielle statistique : l'analyse de composantes principales (ACP).

2. Matériels et plan d'expérience

Les matériaux de l'étude proviennent du fournisseur international Freyssinet. Il s'agit d'une résine époxyde bi-composant (intitulé Epx TFC) et un tissu bi-directionnel non équilibré en fibre de carbone (intitulé Foreva TFC). Le ratio en poids trame/chaîne est 70/30. Les propriétés mécaniques indiquées par le fournisseur pour la résine réticulée, le tissu et le composite stratifié pli (après 7 jours de réticulation à 23 °C) sont indiquées dans le tableau 1. Les stratifiés composites pour l'étude sont constitués de 2 couches de tissu. Ils ont été fabriqués par moulage par contact en utilisant le même protocole recommandé pour les applications sur le chantier. De plus amples informations sur les constituants et le protocole de fabrication sont disponibles dans les fiches techniques du produit Freyssinet international.

La température de transition vitreuse estimée après l'état initial (après 3 semaines de réticulation dans des conditions de laboratoire) a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à une vitesse de chauffage de 10 °C/min, et était égale à 54 °C. Cet état initial correspond au temps initial T_0 du programme de test de durabilité.

Pour la stratification, une durée de réticulation de 21 jours a été respecté avant de commencer les premiers essais et la mise en vieillissement. Pendant le temps de réticulation, les conditions de stockage du laboratoire étaient en moyenne 20 °C et 45% HR. La géométrie des plaques stratifiées est tel que dans les enceintes et les bains, la diffusion est privilégiée dans une direction à savoir à travers l'épaisseur (Diffusion 1D).

La géométrie de la plaque type est de : 350 mm x 250 mm x épaisseur et celle de l'éprouvette de traction est 25 mm x 250 mm en accord avec la norme ISO 52. Au préalable, une partie périphérique (50 mm) des plaques stratifiées a été enlevée avant la découpe en éprouvette de traction. De cette partie retirée, sont prélevés les échantillons pour les tests physico-chimiques, sauf, en particulier le suivi de masse qui a été effectuée sur des petits spécimens 25 mm x 25 mm x épaisseur découpés à partir d'une plaque entière.

Le plan d'expérience incluant en plus des conditions d'exposition, les échéances, les méthodes d'essais et le nombre d'échantillons par série est résumé dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Programme expérimental

Information sur le plan d'expérience				Test de traction	Observation tomographique	Analyse de transition vitreuse	Suivi de masse
				Échéance			
				{0 ;3 ;6} mois			
T °C	HR (%)	Méthode d'exposition	Code	Nombre de tests			
≈20	≈ 45	Ambiante laboratoire	V0	56 ép à T0 4ép/échéance	1 ép/échéance	4ép/échéance	
60	75	Enceinte	V1	4ép/échéance	1 ép/échéance	4ép/échéance	2 ép/échéance

Les vieillissements 40°C, immersion et 60°C, immersion sont conduits dans des bains thermostatés. Les échéances et le nombre d'essais par série sont les mêmes que pour le vieillissement V1.

3. Méthodes

3.1. La cinétique de sorption

La méthode utilisée est la gravimétrie. Les masses ont été prises à l'aide d'une balance de précision de 0,001 g (Mettler Toledo) sur une période de 10 jours en continu pour mieux identifier le début de saturation, puis à 3 et 6 mois de vieillissement. A ces 2 dernières échéances, une désorption en ambiante pendant 3 semaines a été évaluée afin d'évaluer l'hydrophilie du composite.

3.2. L'essai de traction simple

Les essais de traction ont été effectués conformément à la norme ISO 527 et aux recommandations de l'AFGC, et ont permis de déterminer la résistance ultime dans la direction longitudinale et le module d'élasticité. L'essai a été effectuée sur une machine de 50 kN avec une vitesse de déplacement de 1mm/min. les jauges de déformation ont été placées au milieu de l'échantillon à tester. Les échantillons qui ont rompus dans les talons ont été systématiquement invalidés.

3.3. La tomographie RX

Les observations ont été réalisées grâce à un tomographe RX à l'Institut MATEIS de l'INSA de Lyon avec des échantillons ayant pour dimension environ 15 mm x 5mm x épaisseur (avec épaisseur ≈ 2,5 mm). La fenêtre d'observation est de 1500 pixels x 500 pixels avec une échelle : 1 pixel correspond à 5 µm. Ces observations permettent après traitement d'image de connaître la densité des vides (porosité), et d'effectuer d'autres analyses supplémentaires comme l'étude des densités et des distributions des pores selon leur circularité. La circularité est calculée selon la formule :

[1]

Cette formule est inspirée de celle renseignant sur la circularité des bassins versants en hydrologie [BEN 02]. Dans notre étude, après plusieurs observations, il a été conclu qu'un pore ayant une circularité > 0,8 est considérée comme quasi-circulaire tandis que qu'un pore avec $c < 0,8$ est allongé. La Porosité globale est alors égale à la somme des deux types de porosité.

3.4. La température de transition vitreuse

Elle a été effectuée par la méthode DSC modulée. La masse des échantillons introduits dans les capsules est comprise entre 5 et 10 mg, et sont soumis à une rampe de température linéaire de -10°C-180°C effectuées à une vitesse de 2 °C.min⁻¹ avec un signal modulé d'amplitude 0,5 °C et de période 80 s.

3.5. L'analyse par composantes principales

L'ACP consiste à transformer les variables liées en nouvelles variables non corrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont appelées « composantes principales ». Dans cet article, l'ACP a été réalisée sur les 2 premiers axes principaux pour l'analyse d'une éventuelle corrélation entre les indicateurs et leur rapport avec les facteurs temps, température, humidité.

4. Résultats et discussions

Les résultats obtenus à l'issue des tests expérimentaux ne sont pas détaillés dans cet article. Ils ont été directement moyennés puis soumis à l'ACP. Les résultats de l'ACP sont consignés dans la **Figure 1**. Les indicateurs sont projetés sur les deux premiers plans principaux (**Figure 1.a et Figure 1.b**). Les vecteurs qui ont une coordonnée inférieure à 0,5 sur un axe sont supposés mal projetés sur cet axe. Globalement, sur les 2 plans les propriétés mécaniques du composite sont bien représentées. On note une corrélation négative entre ces propriétés et les facteurs temps, humidité, température indiquant ainsi une baisse de performance mécanique liée au vieillissement. En particulier, le module est fortement lié à l'humidité, tandis que la résistance ultime évolue principalement avec le temps de vieillissement. Quant aux caractéristiques liées à la porosité, plusieurs tendances différentes sont observées. Les paramètres liés à la distribution des pores circulaires (facteur de forme, facteur d'échelle) sont très dépendants du temps mais aussi liés positivement à la température et à l'humidité. Un facteur de forme élevé est synonyme d'une distribution fortement asymétrique avec une queue de distribution vers les grandes aires de pores. Autrement dit, plus le facteur de forme est grand, plus la proportion des pores circulaires de petites tailles est grande. Aussi, plus le facteur d'échelle est grand et plus la quantité dénombrée des pores circulaires est élevée. De ce fait, la dépendance de ces facteurs au temps indique une augmentation conséquente des pores circulaires de petites tailles dans le temps. Ce changement de distribution n'a pas d'incidence sur les performances mécaniques ni sur la porosité globale. En revanche, le pourcentage volumique des vides allongés liés principalement à la température et à l'humidité semble bien expliquer les variations de la porosité globale. C'est aussi un paramètre qui évolue inversement par rapport aux performances en traction. Autrement dit, plus, la densité volumique des pores allongés augmente à mesure que la température et l'humidité sont élevés, plus la porosité globale augmente et plus les propriétés mécaniques du composite diminuent. Les caractéristiques de la distribution des pores circulaires semblent être affecté principalement par le temps tandis que la porosité globale ainsi que la porosité des vides allongés sont plus dépendantes de la température et de l'humidité indiquant ainsi une dégradation due au vieillissement. Aussi, la porosité totale du composite est principalement décrite par la porosité liée aux vides allongés. Par observation des scans tomographiques, il a été constaté que ces vides sont surtout concentrés à l'interface fibre/matrice et dans les fibres, plutôt que dans la résine. Ceci traduit une dégradation de l'interface suivant la sévèrisation des facteurs environnementaux et explique que le type de porosité responsable des baisses de performance en traction des composites est celle qui est concentré aux interfaces. La température de transition vitreuse T_g est inversement liée au temps par une forte corrélation négative, mais aussi inversement liée à la température et à l'humidité. Par l'ACP, on constate que la diminution des performances mécaniques est aussi expliquée par la diminution de la T_g au cours du vieillissement. En particulier, la corrélation négative entre la T_g et la température suggère une dégradation oxydative [BRU 04]. Le coefficient de diffusion, est à la fois liée positivement à l'humidité et à la température. L'absorption, la désorption, toutes dépendantes principalement de l'humidité et du temps sont très corrélés dans le même sens. L'absorption et l'eau lié semble être négativement corrélée à la température, ceci témoigne un changement du caractère hydrophile du matériau vis-à-vis de la température. Toutes les propriétés obtenues suite à l'étude du suivi de masse peuvent expliquer la diminution de la T_g et des performances mécaniques en traction. Cependant, le suivi de l'eau liée est seulement pertinent pour le suivi de l'évolution du module. Aussi, le suivi de la densité volumique des vides circulaires ne permet pas d'expliquer clairement les diverses évolutions puisque cette variable est « mal » projetée sur les plans.

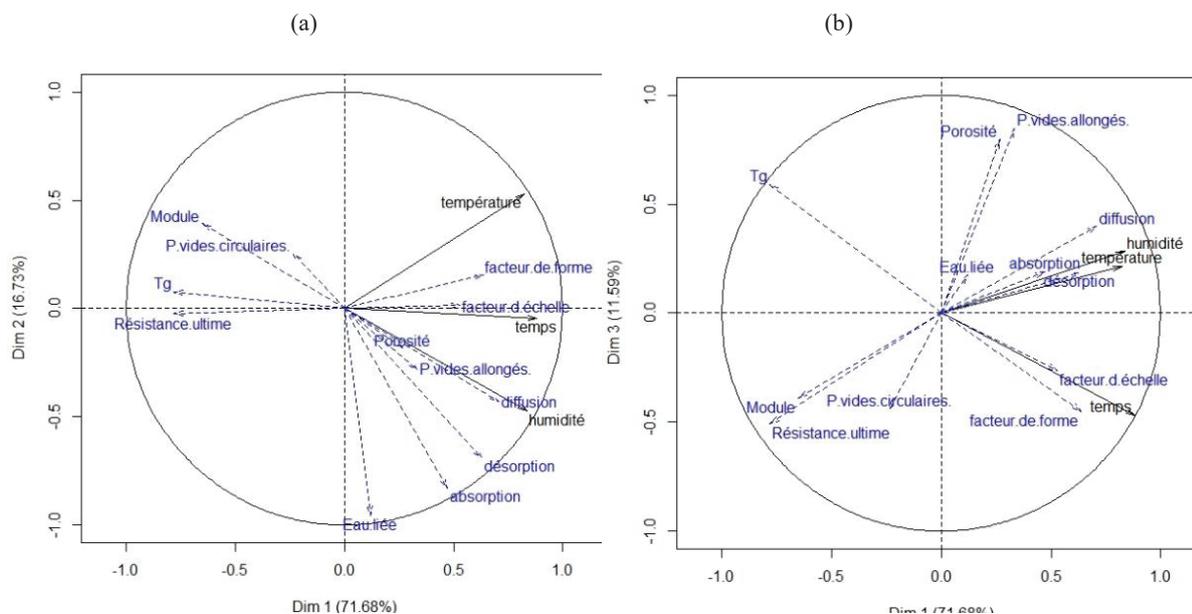


Figure 1. Résultats ACP (a) cercle de corrélations de tous les indicateurs sur le plan principal N°1, (b) cercle de corrélations de tous les indicateurs sur le plan principal N°2

5. Conclusion

Ce document a présenté les premiers résultats d'une étude de durabilité de composite carbone/époxy réticulés à l'ambiante en mettant en exergue par une analyse factorielle la pertinence des différents indicateurs évalués. Le traitement statistique a révélé que tous les indicateurs estimés (sauf la densité des vides circulaires) arrivent à suivre le vieillissement des composites puisqu'ils sont dépendants d'un ou de plusieurs des 3 facteurs : temps, humidité, température. Les indicateurs les plus pertinents sont ceux qui dépendent des 3 facteurs à la fois. Ce sont les indicateurs qui sont fortement corrélés (coordonnées supérieures à 0,6) à l'axe principal D1. Ce sont la Tg, les performances mécaniques, le facteur de forme et les paramètres liés au suivi de masse. Quant aux indicateurs physico-chimiques qui décrivent au mieux la performance mécanique, ils doivent être fortement corrélés à ce dernier. Ce sont : La Tg, la porosité globale, la porosité des pores allongés, les indicateurs obtenus par le suivi de masse. La baisse des performances mécaniques est sans doute liée à une plastification à humidité élevée et à une thermo-oxydation à température élevée. Ces deux mécanismes ont été mis en évidence par analyse de Tg et des spectres de réponses FTIR dans l'étude globale du projet. La post-réticulation n'a pas pu être mise en évidence par les méthodes conventionnelles (analyse de Tg) mais l'observation des modes de ruptures à ces conditions hygrothermiques ont montré une meilleure cohésion fibre/matrice qui ne peut être attribuée dans ce contexte qu'à la post-réticulation. Toutefois, il faut retenir que l'ACP ne conclut pas à une absence unanime de corrélation lorsqu'il y a absence de corrélation à l'issue du traitement, parce qu'elle ne considère que des corrélations linéaires.

6. Bibliographie

- [BEN 02] Bendjoudi H., Hubert P., "Le Coefficient de Compacité de Gravelius: Analyse Critique d'un Indice de Forme Des Bassins Versants", Journal Des Sciences Hydrologiques, 2002, p.921-930.
- [BRU 04] Bruneaux M-A., "Durability of Adhesively Bonded Structures: Development of a Predictive Mechanical Modelling Taking into Account Physico-Chemical Characteristics of the Adhesive" Thèse de Doctorat, 2004, 253p.
- [GOU 17] Goutham R., Krishna V., Shanker K., "Tensile and Water Absorption Properties of FRP Composite Laminates without Voids and with Voids", Procedia Engineering, 2017, p.1684-1691.
- [HAM 17] Hamid M., Ghiassi B., Lourenço P., "Effect of Synergistic Environmental Conditions on Thermal Properties of a Cold Curing Epoxy Resin", Composites Part B: Engineering. Elsevier Ltd, 2017, p.152-163.
- [TSA 09] Tsai Y., Bosze J., Barjasteh E., Nutt R., "Influence of Hygrothermal Environment on Thermal and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Fiberglass Hybrid Composites", Composites Science and Technology, Elsevier Ltd, 2009, p. 432-437.
- [WAN 18] Wang Z., Xian G., Zhao X L., "Effects of Hydrothermal Aging on Carbon Fibre/Epoxy Composites with Different Interfacial Bonding Strength", Construction and Building Materials, Elsevier Ltd, 2018, p.634-64