

DÉVELOPPEMENT DE COMPOSITES À MATRICE MINÉRALE ET À RENFORT TEXTILE

Marie MICHEL, Jean AMBROISE

Université de Lyon, INSA-Lyon, LGCIE, F-69621, Villeurbanne, France

marie.boulet-michel@insa-lyon.fr

jean.ambroise@insa-lyon.fr

1. AVANT-PROPOS

Le CCV (Composite Ciment Verre) est un matériau dont les développements remontent aux années 1970 avec la mise sur le marché par la société Pilkington en 1971 d'une fibre de verre alcali – résistante. Le CCV est un mélange de micro- béton fluide et de roving de fibres de verre coupées dont la longueur varie entre 6 mm et 24 mm. Le dosage en fibres est de 1,5 à 2 % du poids total sec dans la solution prémélange (premix), il est de 5 % quand la mise en œuvre est réalisée par projection. La résistance en traction par flexion se situe entre 10 et 14 MPa dans le cas d'une mise en œuvre de type "coulé – vibré ". Dans le cas de la mise en œuvre par projection, la résistance en traction atteint des niveaux de 20 à 30 MPa. Une solution de renforcement alternative aux fibres courtes est l'utilisation de renforts textiles avec le développement des composites à matrice minérale et renfort textile (textile reinforced concrete TRC). Les CCV ou les TRC sont des matériaux

dont le coût matière est très nettement supérieur à celui des bétons traditionnels, ce qui a un impact sur le prix des produits finis. La réduction des coûts passe par la réduction des épaisseurs et par une diminution des cycles de fabrication. Concernant la diminution des cycles de fabrication, les techniques classiques d'accélération du durcissement de la matrice (étuvage – emploi d'accélérateurs) permettent au mieux de démoluer 3 à 4 heures après le coulage de la pièce. Une autre voie consiste à utiliser des liants à prise rapide tels que les systèmes [CAC – sulfate de calcium]. Le développement de ce composite à matrice minérale et renfort textile se fait en partenariat avec la société **MIHB Moulage Industriel du Haut-Bugey**¹.

2. INTRODUCTION

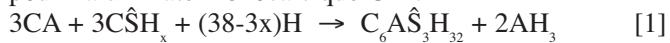
L'aspect novateur du composite présenté dans cette étude concerne la nature du renfort qui est un textile, l'hyper flu-

1. MIHB 215 Voie Romaine Parc Industriel de Nerciat 01100 Groissiat www.mihb.com

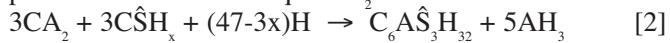
dité de la matrice qui permet une imprégnation du renfort sans serrage mécanique et le temps de durcissement rapide qui conduit à un démoulage à 20°C entre 40 minutes et 60 minutes. La diminution du cycle de fabrication passe par le choix du liant de la matrice avec un liant ettringitique [CAC – sulfate de calcium – CEM]. Les techniques classiques d'accélération du durcissement de la matrice (étuvage – emploi d'accélérateurs) permettent au mieux de démouler 3 à 4 heures après le coulage de la pièce.

La montée rapide en résistance de ces mélanges est le fait de la précipitation rapide d'ettringite, cette précipitation dépendant de la nature cristallochimique des phases présentes dans le CAC et de la nature du sulfate (équations [1] à [3]) :

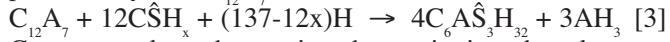
pour l'aluminate monocalcique CA :



pour l'aluminate dicalcique CA₂ :



pour la mayénite C₁₂A₇ :

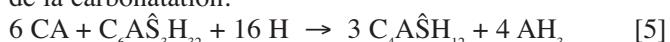


Concernant la carbonatation des ettringites dans les systèmes [CAC – sulfate de calcium – CEM], il y a une analogie avec le ciment Portland. La carbonatation de l'ettringite est contrôlée par la progression du CO₂, l'humidité dans la matrice et la porosité. La carbonatation des ettringites conduit à la formation de gypse, de carbonate de calcium, d'hydroxyde d'alumine selon l'équation [4] :



L'eau libérée au cours de la réaction favorise la progression du gaz et après dessiccation entraîne une augmentation de la porosité.

Suivant le rapport CAC/sulfate de calcium, la nature du sulfate de calcium, on formera plus ou moins d'ettringite (AFt), d'AH₃ et dans le cas d'un sous dosage en sulfate de calcium du monosulfoaluminate de calcium (AFm) et de l'hydroxyde d'aluminium, hydrates plus stables vis-à-vis de la carbonatation.



Les caractéristiques mécaniques et l'évolution de la microstructure d'un composite à matrice minérale et renfort textile ayant été conservé dans différents environnements sont présentés.

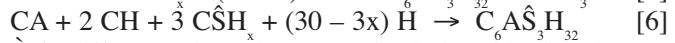
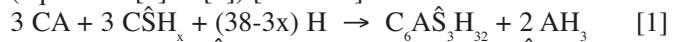
3. PRÉSENTATION DES MATERIAUX

3.1. Matrice minérale

La composition minérale est constituée de trois grandes phases qui ont chacune une action spécifique sur les pro-

priétés recherchées : le squelette granulaire, le liant et le système d'adjuvancement (Figure 1).

La particularité de la composition mise au point réside dans la nature du liant qui est un liant ettringitique, constitué de ciment alumineux (CAC), de sulfate de calcium (anhydrite) et de ciment blanc, le CAC étant majoritaire. Le ciment Portland est ajouté pour avoir un pH initial du mortier > 10,5 qui assure la précipitation d'ettringite stable [HAV 93] et pour augmenter la quantité d'ettringite formée. Par exemple, avec l'aluminate monocalcique, d'un point de vue stoechiométrique, la quantité d'ettringite formée est trois fois plus élevée en présence de portlandite (équations [1] et [6]) [ODL 00].



À la différence d'un ciment Portland, dont l'hydratation est lente, le liant ettringitique se caractérise par le fait qu'on réduit sa période dormante à quelques minutes seulement. Le principal hydrate, l'ettringite, se forme dès les premiers instants ce qui confère au produit des caractéristiques particulières, à savoir un durcissement et une montée en résistance rapides. Des additifs modificateurs de prise sont associés pour ajuster la durée pratique d'utilisation (DPU) du coulis et son temps de durcissement : un retardateur (acide carboxylique) et un accélérateur (sel de lithium).

Les charges utilisées sont une combinaison de silice broyée, de fillers calcaires et de laitier broyé de haut fourneau. La taille maximale du squelette granulaire a été fixée à 300 µm pour éviter un blocage des plus gros grains dans le renfort et une séparation des phases au cours de l'imprégnation du textile.

Deux agents de rhéologie sont associés : un superplastifiant et un agent de viscosité pour assurer une double fonction : assurer une hyper fluidité et une stabilité de la matrice. L'imprégnation nécessite une viscosité très faible et la formulation du couple [agents de rhéologie – eau de gâchage] est un facteur déterminant à l'obtention d'une matrice homogène sur l'épaisseur du composite.

3.2. Renfort textile

Le renfort textile utilisé dans cette étude est une grille de verre uni-directionnelle de type alcali-résistant (AR) dont les caractéristiques sont données sur la Figure 2.

3.3. Composite

Des plaques de composite de dimensions 50 x 30 x 1 cm³, constituées de 4 couches de renfort et de matrice minérale,

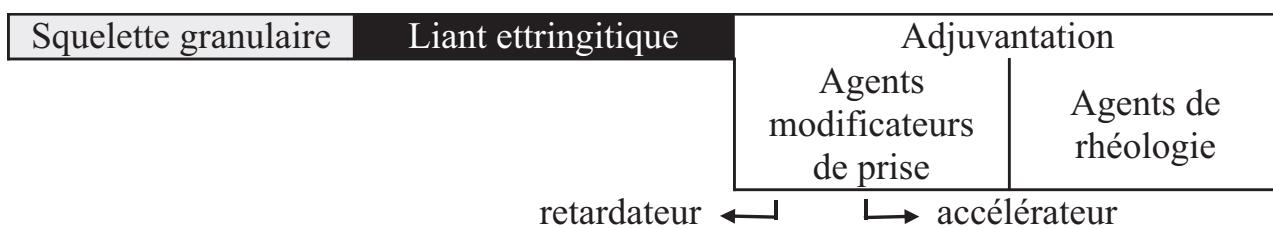


Figure 1. Composition de la matrice minérale

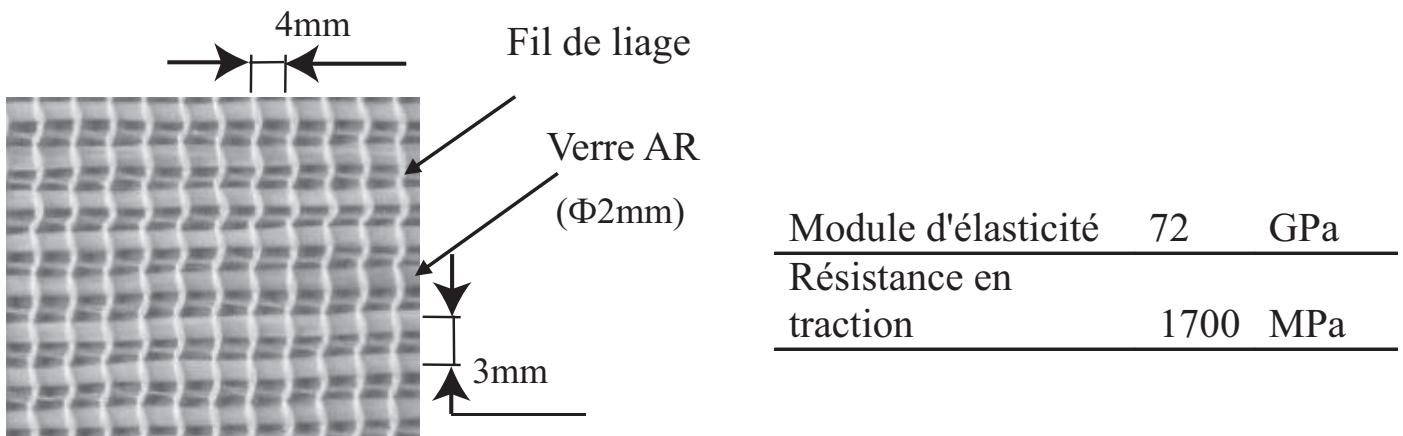


Figure 2. Données sur le renfort textile

sont réalisées sans serrage mécanique. Elles sont démoulées après 45 minutes à 20°C puis conservées en sacs étanches pendant 7 jours et enfin tronçonnées en éprouvettes de dimension 7 x 30 x 1 cm³. La fibre de verre, positionnée dans le sens de sollicitations, est présente à raison de 5% en volume.

4. TECHNIQUES EXPÉIMENTALES

Un des problèmes majeurs des composites ciment verre est d'une part la pérennité du comportement mécanique ductile amenée par le renfort des fibres, car certaines fibres sont sensibles à l'alcalinité du milieu et perdent leurs propriétés de renfort dans les matrices cimentaires, et d'autre part l'intégrité de la matrice cimentaire elle-même [MAJ 91] [BUT 10]. L'objectif de ces essais est d'évaluer la durabilité du comportement mécanique des composites en suivant l'évolution de la ductilité avec différents modes de conservation.

4.1. Définitions des modes de conservation

Après une cure de 7 jours en sac étanche, les plaques de composites ont été soumises à différents modes de vieillissement :

- deux modes de vieillissement naturel :
- Vieillissement dit normal à 20°C et HR = 50%
- Vieillissement aux intempéries
- un mode de vieillissement accéléré : carbonatation accélérée

Les échantillons sont placés dans une enceinte de carbonatation alimentée par une injection quotidienne de quelques litres d'un mélange gazeux constitué de 40% d'azote et de 60% de CO₂ (en moles). L'hygrométrie est contrôlée et maintenue supérieure à 80% (Figure 3). Les échantillons sont rincés chaque semaine sous eau déminéralisée pour simuler les effets de rinçage d'une pluie extérieure.

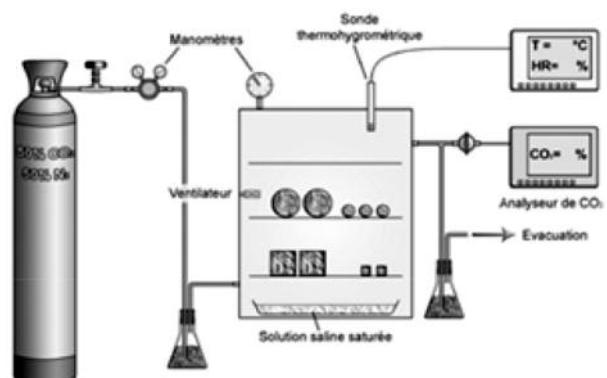


Figure 3. Principe du dispositif de carbonatation accélérée

4.2. Essai de flexion 4 points

L'essai de flexion 4 points est utilisé pour caractériser le comportement mécanique et la déformabilité des composites, un capteur LVDT étant placé à mi-portée de la plaquette, selon la méthode ASTM C1018 [AST 92] (Figure 4).

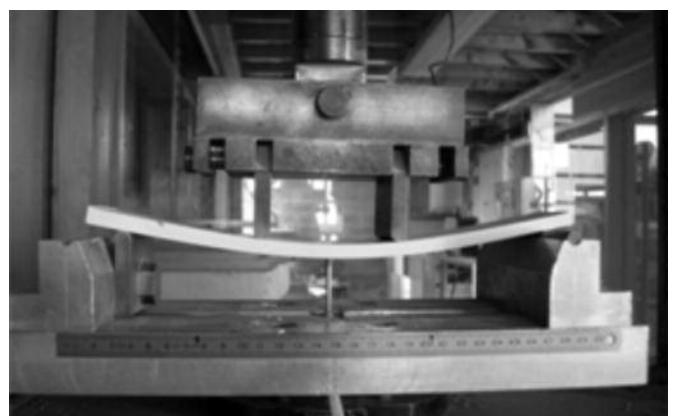


Figure 4. Dispositif expérimental de l'essai de flexion 4 points

4.3. Techniques d'analyse physico-chimiques

La porosimétrie au mercure permet d'accéder aux deux grandeurs qui définissent la porosité des composites ciments verre : le facteur poreux et la distribution poreuse qui sont respectivement des indicateurs de durabilité et d'hydratation. Les mesures de porosité ont été réalisées, à l'aide d'un porosimètre à mercure de type Micrometrics AutoPore III sous une pression d'intrusion de 200 MPa, sur des fragments de plaques. L'échantillon est immergé dans le mercure puis soumis à une pression de mercure. La porosité est déterminée par la loi de Washburn qui relie le diamètre des pores et la pression de mercure appliquée sur l'échantillon.

L'analyse en **diffraction des rayons X (DRX)** a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre BRUKER® D8 Advance, équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO. Cette méthode permet d'identifier les phases minérales sous réserve qu'elles soient bien cristallisées et présentes à des teneurs supérieures à 2 à 3 % en volume. Nous utilisons la diffraction des rayons X pour suivre l'évolution de la consommation des phases anhydres et l'évolution du phénomène de carbonatation.

Lors d'une **analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)**, la représentation de l'évolution du flux thermique permet d'identifier les différents produits d'hydratation formés. Le diagramme issu de l'analyse thermique différentielle permet d'identifier les différents produits d'hydratation formés : avec la déshydratation des C-S-H (épaulement vers 115°C), la déshydratation de l'ettringite (pic vers 140°C), la déshydratation d'un aluminate de calcium ou du monosulfoaluminate de calcium (pic à 190°C), la déshydratation de la gibbsite AH₃ (pic vers 270°C). La mesure de la perte de masse permet d'évaluer la part d'eau ayant réagi avec le ciment (eau non évaporable NEW ou eau liée). L'appareillage utilisé est de type Setaram, Setsys Evolution couplé à un logiciel de pilotage, d'analyse et de traitement des données : setsoft 2000.

La **microscopie électronique à balayage (MEB)** permet l'étude des interfaces fibres-matrice pour mettre en évidence les mécanismes de renfort et de suivre leur évolution au cours des essais de vieillissement. Les observations ont été réalisées au microscope QUANTA-FEG 250 en mode low-vacuum. Les échantillons ont été collés sur un portoir avec de la laque d'argent conductrice. Ils n'ont pas été métallisés et la pression appliquée est de 5,9 torr afin de ne pas affecter la structure de l'échantillon.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1. Essai de flexion 4 points

La résistance en flexion a été mesurée sur des plaquettes à 28 jours, 6 mois et un an à partir d'un essai de traction par flexion quatre points. Deux zones caractérisent les courbes contrainte – flèche de la Figure 5 :

– une zone de comportement élastique linéaire jusqu'à un point de brisure qui correspond à la rupture de la matrice (LOP). La contrainte de rupture de la matrice du TRC renforcé avec le textile unidirectionnel est égale à celle de la matrice seule ($\sigma_{LOP} = \sigma_{matrice} = 7 \text{ MPa}$). Cela témoigne de l'homogénéité de la matrice sur l'épaisseur du composite : il n'y a pas de filtration au travers du renfort textile et donc pas de ségrégation.

– une zone de comportement post-fissuration non linéaire caractérisée par une contrainte maximale appelée module de rupture (MOR). On atteint un module de rupture à 28 jours compris entre 48 MPa pour l'échantillon conservé en enceinte de carbonatation et 51 MPa pour le mode de conservation à 20°C et HR = 50%. Si la perte de performance mécanique est négligeable en carbonatation accélérée, la ductilité du composite est fortement réduite (-20%).

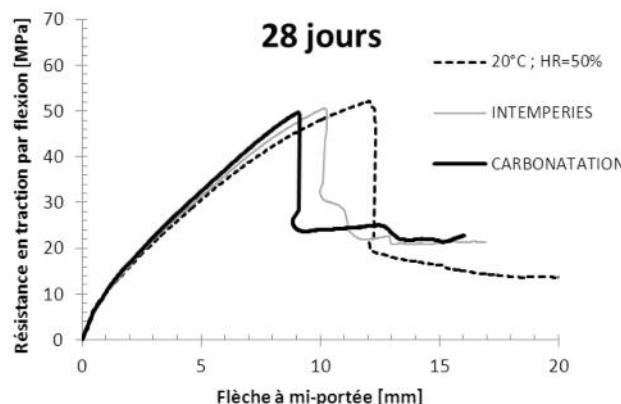


Figure 5. Courbe contrainte de traction par flexion – flèche à 28 jours

La Figure 6 représente l'évolution du comportement mécanique du composite pendant un an en vieillissement naturel. Lorsque le composite est stocké à (20°C ; HR=50%) ou soumis aux intempéries, les caractéristiques intrinsèques à la matrice (δ_{LOP} ; σ_{LOP}), sont équivalentes et évoluent très peu au cours du temps. En ce qui concerne les caractéristiques au MOR (δ_{MOR} ; σ_{MOR}), elles augmentent entre 28 jours et un an. Aucune perte de ductilité ou de résistance n'est enregistrée.

5.2. POROSITÉ, ATD-ATG, DRX

Sur la Figure 7, on notera la particularité des matrices ettringitiques qui est d'avoir une porosité centrée sur la mésoporosité en l'occurrence ici 0,3 µm. En carbonatation, la famille des pores caractéristiques de l'ettringite est moins importante. Le phénomène de carbonatation de l'ettringite constaté avec la baisse de ductilité des composites est ainsi confirmé. La microporosité est liée à la présence plus ou moins importante de gel d'AH₃ et de monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) (cf. pics à 190 et 270°C sur les diagrammes ATD de la figure 9). Au cours du temps, la porosité totale diminue (de 29% à 28 jours à 25% à un an). Les pores ont été comblés par les

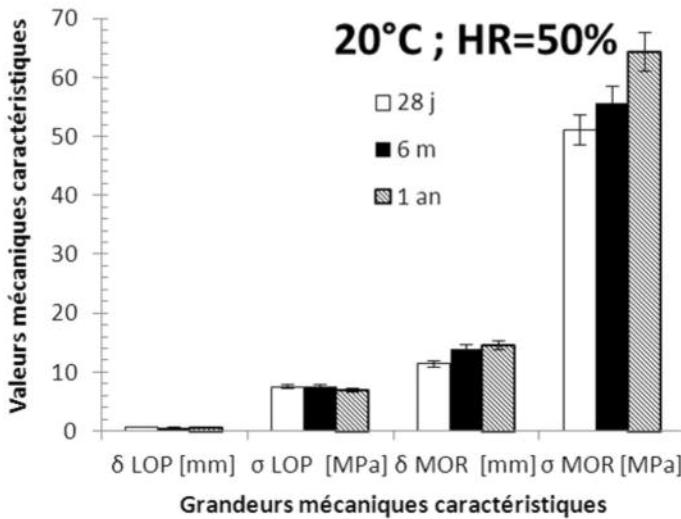
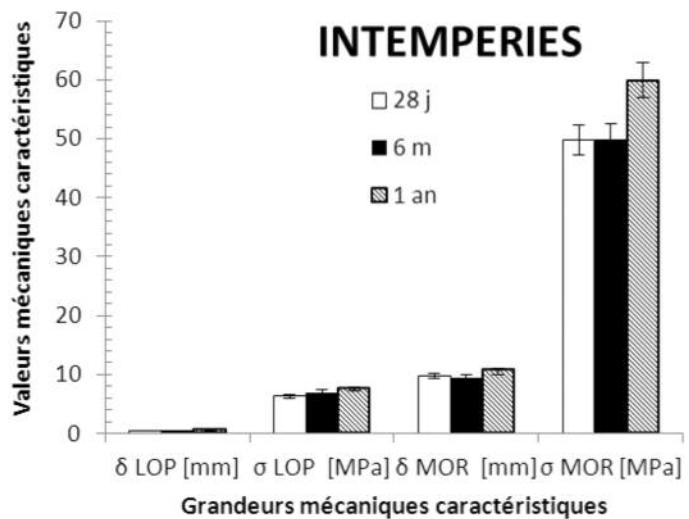


Figure 6. Grandeur mécaniques caractéristiques à 28 jours, 6 mois et un an



hydrates supplémentaires, ce que confirment les analyses ATD-ATG (non représentées ici).

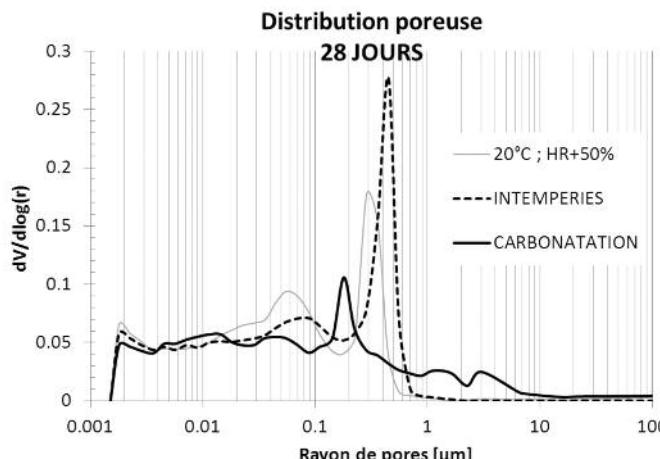


Figure 7. Distributions poreuses

Les analyses en DRX effectuées sur un prélèvement à la surface de la plaque (quelques micromètres d'épaisseur) et un au cœur de la plaque permettent de suivre la consommation de la phase principale du ciment alumineux : l'aluminat monocalcique CA et l'évolution de la quantité de carbonate de calcium (pics respectivement notés CAC et C \bar{C} sur la Figure 8). Pour les échantillons soumis aux intempéries et à la carbonatation accélérée, tandis qu'à cœur la phase CA est totalement consommée, en surface la quantité de CA n'est pas négligeable. Ces conditions de stockage entraînent un phénomène de gradient de séchage dans l'épaisseur de la plaque : en surface, la matrice n'a plus assez d'eau pour s'hydrater. De plus, la Figure 8 montre que la quantité de carbonate de calcium est plus importante en surface qu'à cœur : le phénomène de carbonatation n'a lieu qu'en surface du fait de la faible porosité de la matrice. Sur le diagramme ATG de la figure 9, on prend comme indicateur de la carbonatation la perte de masse entre 700 et 820°C, due à la décarbonatation du car-

bonate de calcium : la valeur de $TG_{700-820^\circ\text{C}}$ pour l'échantillon conservé en carbonatation accélérée pendant 28 jours est supérieure à celle des échantillons conservés pendant 28 jours, 6 mois et un an à 20°C et 50%HR et aux intempéries. Cela confirme la carbonatation de la matrice plus importante avec l'essai accéléré.

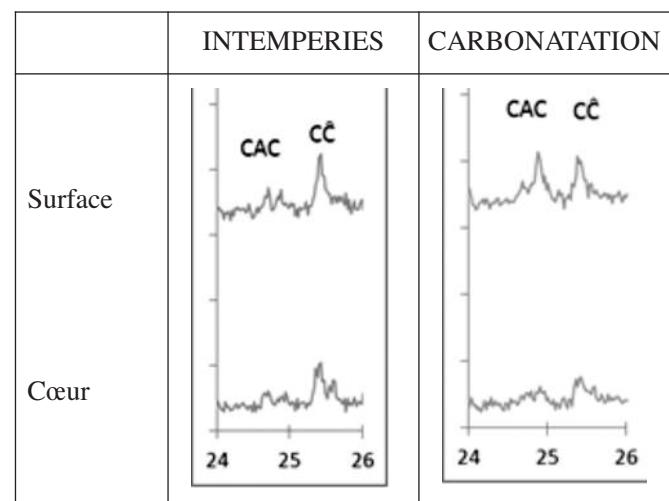


Figure 8. Diffractogrammes DRX pour un angle 2θ compris entre 24 et 26°

5.3. Observations au MEB

La dissipation d'énergie après fissuration est contrôlée par l'adhérence fibre-matrice, par la résistance frictionnelle de la fibre après perte d'adhérence des fibres. Il est important de prêter attention à l'adhérence du faisceau de fibres avec la matrice : quel que soit le mode de conservation, les observations au MEB montrent des dépôts de matrice sur les fibres (Figure 10).

La capacité d'imprégnation du renfort textile par la matrice est mise en évidence par le cliché MEB de la Figure 11 avec les inclusions de matrice hydratée à l'intérieur des faisceaux de mono-filaments.

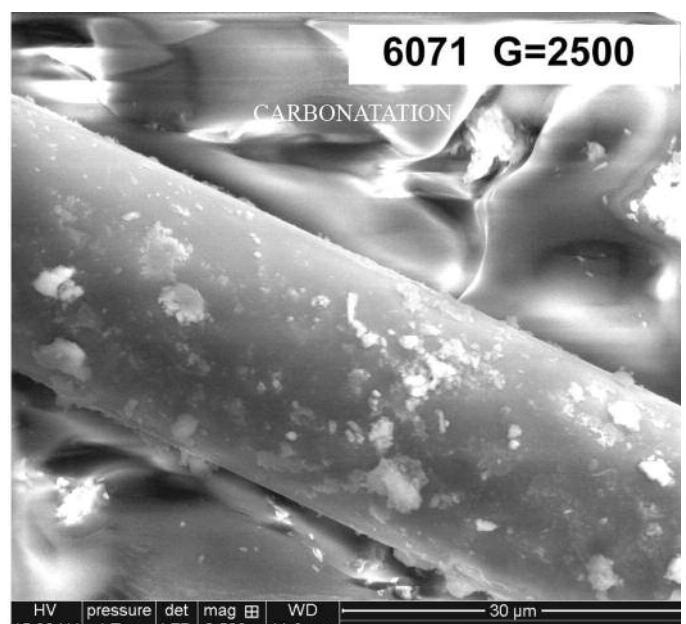
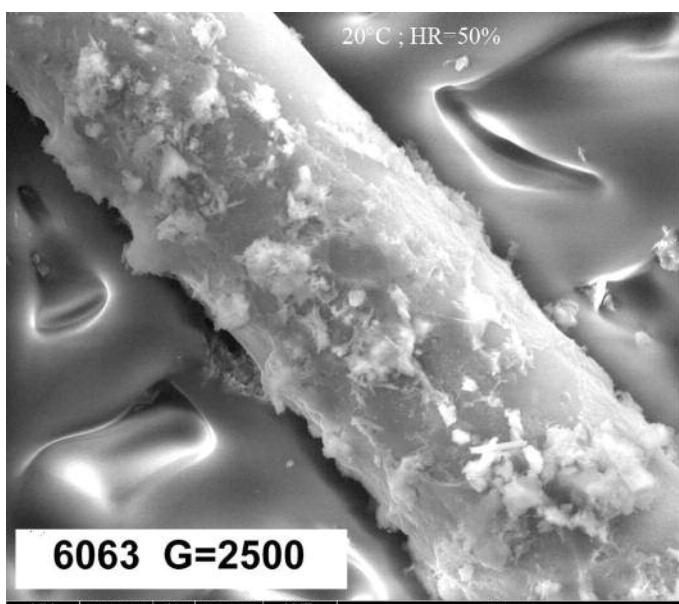
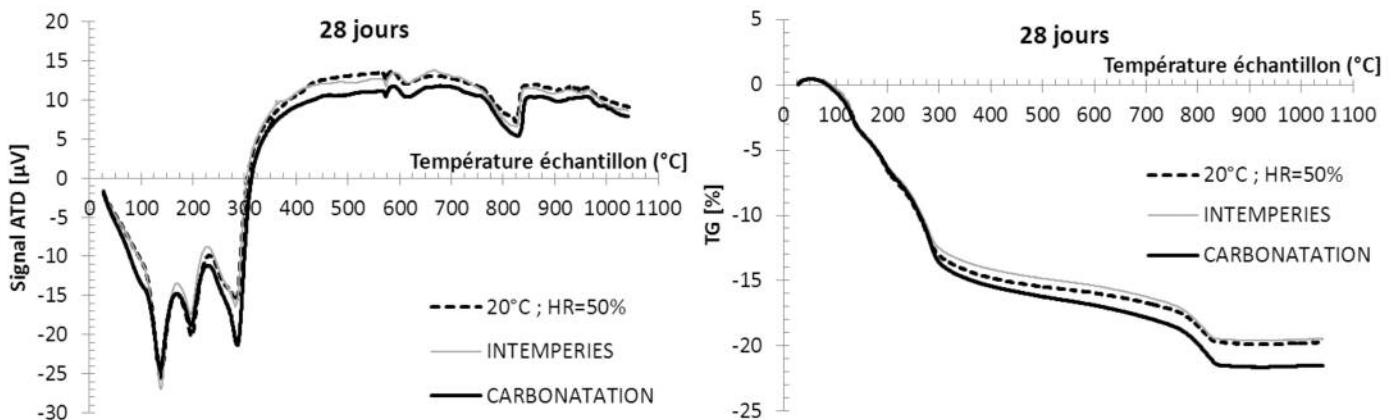


Figure 10. Clichés MEB de fibres extraites du composite avant observation

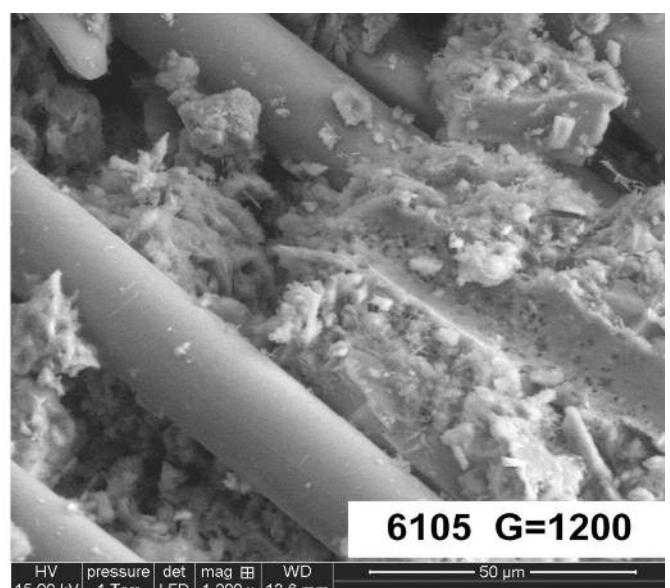
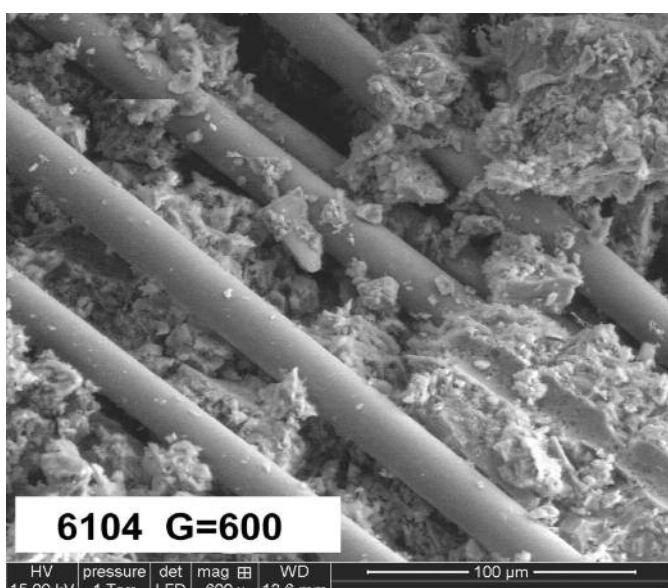


Figure 11. Clichés MEB de la matrice à l'intérieur des faisceaux de filaments

6. CONCLUSIONS

Le composite à matrice minérale et renfort textile développé offre des perspectives intéressantes pour :

- sa facilité de fabrication, d'une part lors du malaxage qui ne nécessite pas de malaxeurs à cisaillement élevé et d'autre part lors de la mise en œuvre puisque l'hyper fluidité de la matrice permet l'imprégnation des renforts sans serrage mécanique,
- sa montée rapide en résistance qui permet de démouler moins d'une heure après le coulage,
- ses caractéristiques mécaniques en flexion du même niveau qu'un BFUP,
- la stabilité du composite vis-à-vis de la carbonatation de la matrice ettringitique. L'essai de carbonatation accélérée mené pendant 28 jours est équivalent à un vieillissement naturel (aux intempéries) bien supérieur à 1 an.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [AST 92] ASTM. Standard test method for flexural toughness and first crack strength of fibre reinforced concrete (using beam with third-point loading) – ASTM C1018. ASTM Annual Book of Standards Philadelphia: ASTM, 1992, Vol. 04.02, p. 510-516.
- [BUT 10] BUTLER J., MECHTCHERINE V., HEMPEL S. “Durability of textile reinforced concrete made with AR glass fibre: effect of the matrix composition”, *Materials and structures*, vol. 43, n°10, 2010, p. 1351-1368
- [HAV 93] HAVLICA, J. et ROTZTOKA, D. “Hydration kinetics of calciumaluminate phases in the presence of various ratio Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions in liquide phase”, *Cement and Concrete Research* vol 23, n°2, (1993) p. 294–300.
- [ODL 00] I. ODLER. Cements containing calcium sulfoaluminate. In: *Special inorganic cements*. E & FN Spon, 2000, pp. 69-87.
- [MAJ 91] MAJUMDAR, A.J. LAWS, V. Glass fibre reinforced cement OXFORD – BPS Professional books: (1991) p. 134–139.