

Quatorzième édition des Journées scientifiques
du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton
(RF)²B

Sherbrooke, Québec, Canada
22-23 août 2013

VALORISATION DES FIBRES DE VERRES POLYESTER ISSUES DU RECYCLAGE DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE : AMELIORATION DE L'ADHERENCE FIBRE MATRICE PAR SILANISATION

M. Benzerzour ^A, N. Sebaibi ^B, N. E Abriak ^A, C. Binetruy ^C, R. Achour ^{A,D}

A Département Génie Civil et Environnemental, Mines Douai, Douai, France

B Ecole d'ingénieurs et travaux de construction (ESITC) Caen, France

C Institut de recherche Génie Civil et Mécanique, Ecole Centrale de Nantes, Nantes, France

D Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Québec, Canada

RÉSUMÉ

L'industrie automobile génère chaque année des quantités très importantes de résidus issus de rebus de fabrications ou du déchetage de véhicules en fin de vie. Le recyclage de ces matériaux composites thermodurcissables et leurs incorporations dans des matrices à base cimentaire constituent un potentiel de valorisation non négligeable (Sebaibi et al. 2012). Dans cet article, une étude de l'amélioration des contraintes d'adhérences des fibres utilisées (Polyester/fibres de verre) par un traitement chimique par silanisation optimisé est proposée. Des essais pull-out sont réalisés sur des fibres afin de déterminer la résistance à l'arrachement, de caractériser la liaison interfaciale et d'estimer leur capacité à suivre la déformation. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le traitement optimisé des fibres par silanisation améliore significativement la liaison interfaciale « fibre-matrice ».

1. INTRODUCTION

Les fibres discontinues telles que les fibres d'acier, carbone, verre,...etc, entrent couramment dans la composition des structures en béton (Rossi et Renwez., 1996), (Parant, 2003) et (Colombo et al., 2009). Lorsqu'elles sont mélangées avec le béton, elles permettent d'améliorer la résistance à la traction ainsi que la ductilité du matériau sachant que le béton résiste très mal à la traction (Naaman et Reinhardt, 1995). Les fibres utilisées dans ces recherches, proviennent du recyclage par broyage des composites thermodurcissables (polyester insaturé/fibres de verre). En raison de la présence d'enrobage sur ces fibres (résidus polymère), l'adhésion et la transmission de charge entre la matrice cimentaire et la fibre ne sont pas bien définies. Un autre problème majeur constaté réside dans l'alcalinité du béton et son influence sur la surface de la fibre.

La zone interfaciale fibre-matrice est assez poreuse ce qui peut fragiliser cette interface. Un contact direct et une rugosité avec la matrice cimentaire sont nécessaires pour améliorer cette adhérence (Yunsheng et Chung, 1999). Ce travail a pour objectif la modification de la surface des fibres, pour assurer une bonne adhésion de la fibre à la matrice cimentaire et donc améliorer les propriétés mécaniques du composite. Un traitement optimisé par silanisation des fibres selon différentes

concentrations est proposé. Des essais de pull-out sont réalisés sur des fibres traitées et non traitées afin de quantifier l'apport du traitement sur l'adhérence.

2. TRAITEMENT DES FIBRES PAR SILANISATION

L'utilisation des fibres issues du recyclage des matériaux composites thermodurcissables soulèvent la question de la transmission des charges de la matrice à la fibre, ceci en raison de l'enrobage des fibres de verre.

Les propriétés de surface des fibres utilisées sont modifiées par un traitement chimique optimisé de « silanisation ». Du Vinyle triméthoxy silane a été utilisé sous la forme $(\text{CH}_3\text{-O})_3\text{Si-CH=CH}_2$ selon le protocole suivantes (Bismarck et al., 1999):

- Hydrolyse : 2,18% de fibres en volume par rapport au mélange eau – méthanol sont mélangées dans une solution isopropanol à une concentration de 1% en volume à température ambiante pendant 30 minutes. La réaction avec l'eau se fait à l'aide d'un catalyseur (acide acétique), la réaction dépend du pH de la solution (3,5 à 5,5).
- Réaction du silanol avec la surface : quatre concentrations en silane ont été utilisées 0% ; 0,5% ; 0,75% et 1%. Les groupes OH du silanol interagissent avec les groupes hydroxyles à la surface de la fibre pour créer des liaisons hydrogènes. Le nombre de ponts hydrogène est proportionnel au nombre de groupements hydroxyles disponibles sur la surface de la fibre. Le silanol se transforme en siloxane par condensation. Cette réaction est due à la grande affinité chimique du silicium et de l'oxygène. Le siloxane hydrophobe protégeant le verre contre l'agression alcaline du béton. La vitesse de la réaction de condensation dépend de la concentration, du type et de la quantité de catalyseur utilisée et donc du pH de la solution. Dans la silanisation des fibres, tous les groupes OH ne doivent pas réagir pour pouvoir réagir ensuite lors de la dissolution alcaline du béton. La réaction de silanisation dure 10 minutes.
- Séchage : Après la silanisation, les fibres sont séchées en quelques minutes à l'air puis pendant 30 minutes à l'étuve à 80°C. Le séchage a pour but d'éliminer l'eau et l'alcool en excès et de provoquer la condensation des groupes OH encore libres. Cette phase est une étape importante destinée à terminer la réaction des fibres modifiées.

3. PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Les différents constituants utilisés dans cette partie sont:

- Une matrice cimentaire à ultra haute performance. La matrice est très compacte avec un ratio $E/(C+FS)$ égale à 0,17.
- Des Fibres RECY FIB-100 issues ue recyclage de matériaux composites thermodurcissables (fibres de verre/Polyester) de densité $1,873 \text{ g/cm}^3$ et de longueur variable (de 0.4 à 23 mm)
- Du Vinyle triméthoxy silane a été utilisé pour traiter la surface des fibres RECY FIB-100.

3.1 Préparation des échantillons.

Huit mini-éprouvettes de $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$ ont été fabriquées pour chaque traitement (figure 1). Au total 32 échantillons ont été réalisés pour quatre dosages en silane (0%, 0,5%, 0,75% et 1%) pour l'essai d'arrachement (pull-out) afin de caractériser la liaison interfaciale fibre-matrice.

Les éprouvettes sont confectionnées à 20° et conservées pendant 28 jours dans une chambre à 50% d'humidité relative et 20°C. Une colle est appliquée sur le bout des fibres afin d'éviter le glissement dans le mors supérieur (Figure 1).

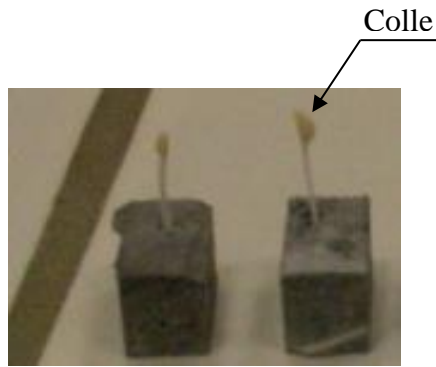


Figure 1 : Préparation des échantillons pour l'essai d'arrachement

Le tableau 1 synthétise les quantités massiques des différents constituants utilisés pour le traitement des fibres.

Tableau 1: Fraction massique des constituants utilisés pour la silanisation des fibres

Teneur en Silane (wt %)	Eau	Fibre	Méthanol	Acide Acétique	Silane (VTMO)
0	—	—	—	—	—
0,5	1	0,042	0,01	0,01	0,0049
0,75	1	0,042	0,01	0,01	0,0075
1	1	0,042	0,01	0,01	0,01

3.2 Dispositif expérimental

Les essais de déchaussement des fibres ont été menés sur une micro-machine DMA (Dynamic Mechanical Analysis), d'une capacité de 150 N (Figure 2). Ils ont été réalisés sur des fibres ancrées dans la matrice cimentaire UHP.

Après plusieurs essais de mise au point du test de déchaussement, la vitesse de mise en charge a été fixée à 0.016 N/s.

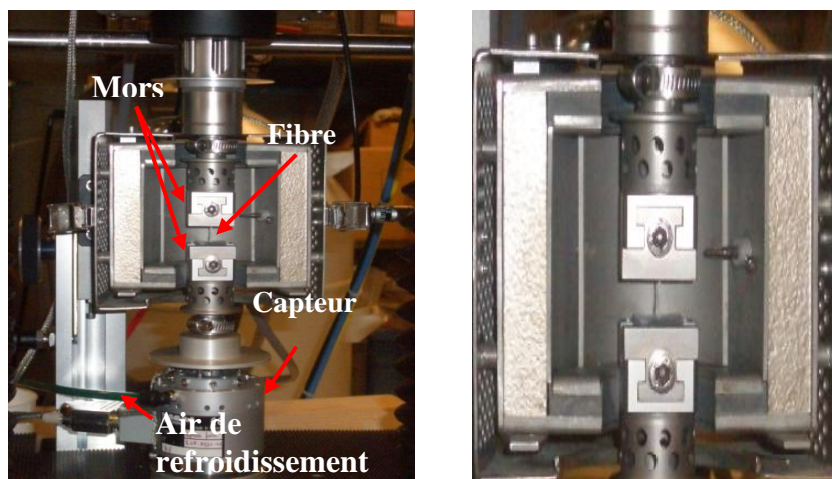


Figure 2: Micro-machine d'essai mécanique (DMA),

4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Comportement à l'arrachement des fibres avec et sans traitement

Fibres non traitées

Les échantillons de fibres ont une surface transversale qui varie de 0,29 à 0,4 mm² et de 0,4 à 23 mm en longueur. Pour les essais de déchaussement sur la DMA, la longueur de la fibre doit être supérieure à 15 mm pour assurer une bonne prise aux mors et éviter le glissement de la fibre.

La figure 3, présente la force à l'arrachement en fonction de la surface transversale sur six échantillons de fibres non traitées. La force d'arrachement croît logiquement avec la surface transversale de l'échantillon. Ainsi, plus cette dernière augmente plus la contrainte d'adhérence est importante. D'autres travaux constatent la même tendance sur des matrices à UHP avec des échantillons de fibres de différents diamètres (Gopalaratnam et shah, 1987) et (Orange et al., 2000).

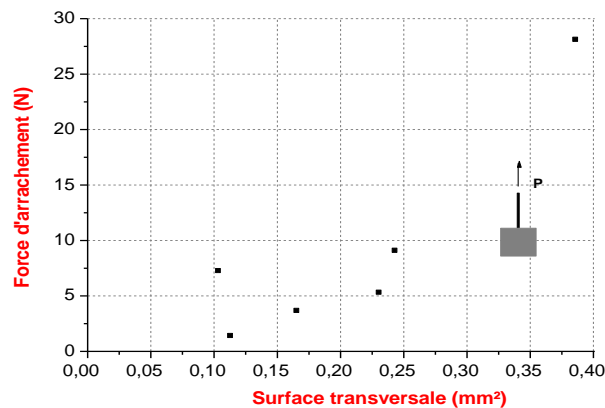


Figure 3 : Force d'arrachement en fonction de la surface transversale des échantillons de fibres

La figure 4 présente les réponses mécaniques variables de cinq éprouvettes testées au déchaussement.

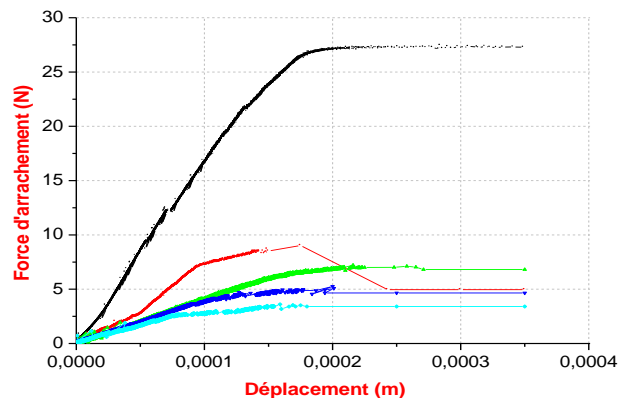


Figure 4 : Réponse mécanique de cinq échantillons testés en déchaussement

Fibres traitées

Différents dosages en silane ont été utilisés : 0%, 0,5%, 0,75% et 1%. Au total 32 éprouvettes ont été testées à l'arrachement et seulement 23 essais ont pu être exploités.

La figure 5 illustre la comparaison du comportement à l'arrachement des fibres traitées aux fibres non traitées (de référence (0%)).

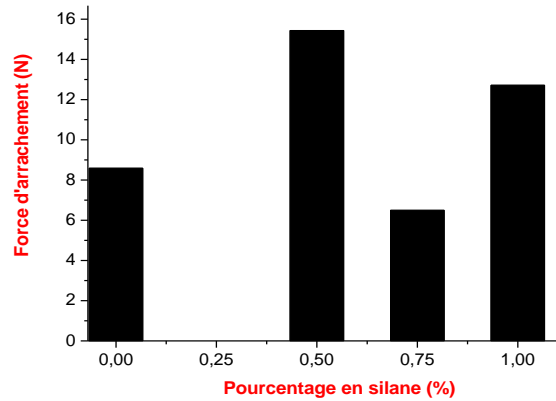


Figure 5 : Comportement à l'arrachement pour différents traitements des fibres

Ce résultat n'est qu'indicatif car les fibres utilisées ne sont pas homogènes et les résultats sont très difficiles à interpréter. Ceci, nous conduit à exprimer le comportement mécanique à l'arrachement des fibres en fonction de la contrainte d'adhérence moyenne.

4.2 Contrainte d'adhérence « τ »

La contrainte d'adhérence est déterminée par la relation suivante (Chan et Li, 1997):

$$\tau_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_{fr}} \quad (4.1)$$

où τ_{\max} est la contrainte frictionnelle ou l'adhérence interfaciale, F_{\max} représente la force maximale à l'arrachement et A_{fr} la surface de la partie exposée au frottement fibre-matrice. Cette dernière, peut être déterminée par l'expression suivante :

$$A_f = p \cdot L_a \quad (4.2)$$

Avec : p : le périmètre de la fibre en contact avec la matrice déterminé avec un logiciel de traitement d'image « Image J », L_a : Longueur d'ancrage dans la matrice UHP.

Les fibres (FIB RECY 100) se présentent comme un groupe de plusieurs fibres de verre (100 à 300 fibres de verre) liées par une résine polyester (Sebaibi 2011 ; sebaibi et al 2012). Pour déterminer A_f nous devons trouver le nombre de fibres enchâssées dans la matrice ainsi que le périmètre des fibres en contact avec la matrice. Les observations au microscope optique (Leica) sur des fibres arrachées après l'essai Pull-out, montrent que le contact de la matrice s'effectue uniquement sur la surface externe du groupement des fibres (figure 6).

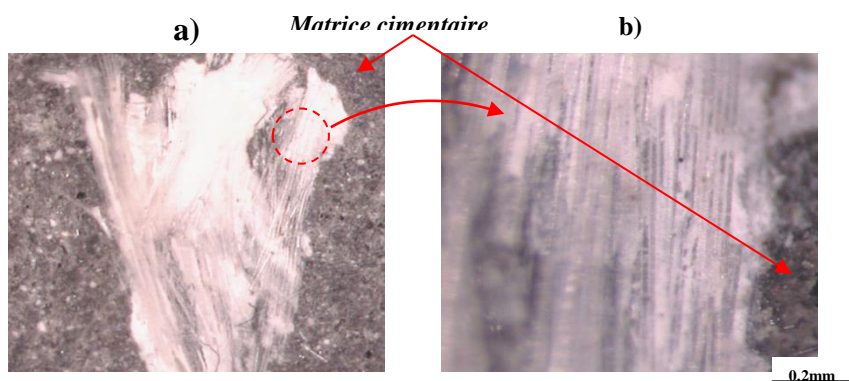


Figure 6 : a) Observation par microscope optique (Leica) d'une fibre arrachée de la matrice ;
b) Grossissement

Les contraintes d'adhérences maximales sont regroupées dans le tableau 2 et présentées en figure 7 et 8. On constate que la concentration en silanol utilisée a une influence sur ces propriétés. Les valeurs les plus élevées sont obtenues lorsque la silanisation est effectuée avec des concentrations de 0 à 0,5%. L'adhérence moyenne dans ce cas, se situe entre 0,279 et 0,7 MPa, qui correspond à une augmentation de 140 %. Par contre, la silanisation des fibres montre une diminution sensible des propriétés mécaniques lorsque le dosage en silane dépasse 0,5%. On obtient une contrainte d'adhérence de 0,7 MPa à 0,5% en silane contre 4,8 MPa pour les fibres d'acier (Chan et Chu, 2004).

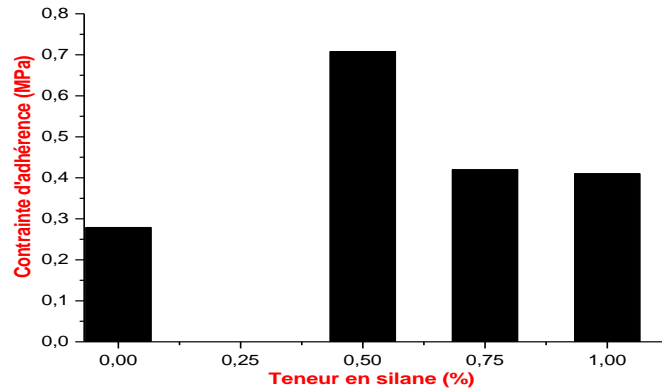


Figure 7 : Effet du traitement des fibres sur la contrainte d'adhérence

L'utilisation de concentration en silanol élevée (0,75%) induit un meilleur recouvrement des fibres par une couche de silane ce qui rend la surface homogène. Ce type de surface devient glissant donc l'interaction avec la matrice est trop faible.

Par contre, pour une solution en silanol de 0,5%, la surface de la fibre reste hétérogène ce qui augmente ses capacités d'accrochage à la matrice.

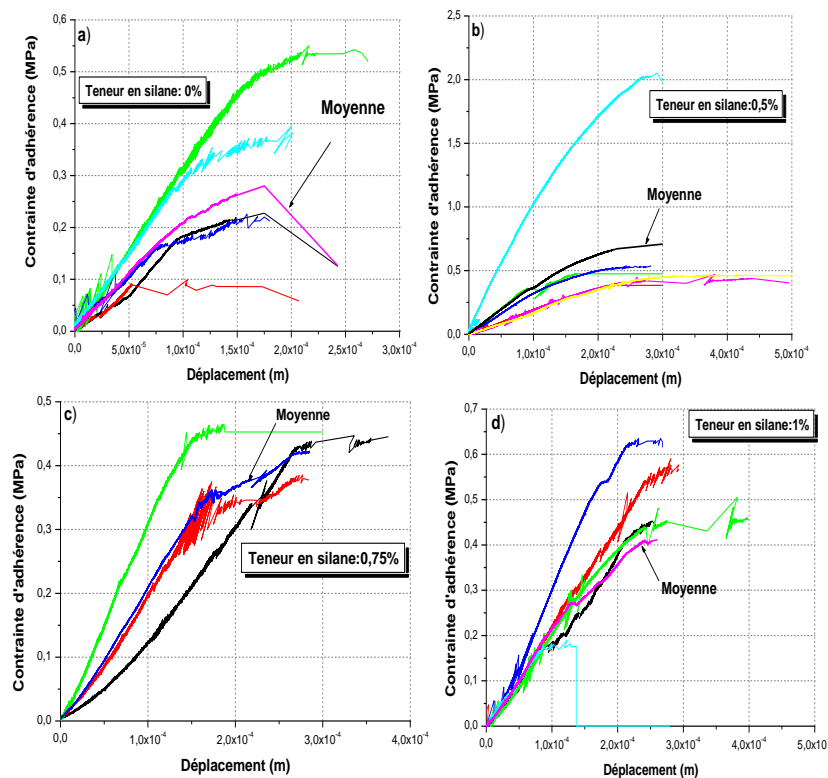


Figure 8 : Contrainte d'adhérence / teneur en silane ; a) 0% ; b) 0,5% ; c) 0,75% et d) 1%

Tableau 2 : Caractérisation de la liaison interfaciale fibre-matrice en fonction des différents dosages en silane

Silane (wt %)	0	0,5	0,75	1
Contrainte d'adhérence (MPa)	0,279	0,70	0,42	0,41
Augmentation (%)	–	186	-26	-36
Energie d'arrachement (N-mm)	0,0434	0,1745	0,088	0,0781
Augmentation (%)	–	303	105	81

4.3 Énergie dissipée

Le traitement des fibres par silanisation a un effet sur l'énergie consommée et le comportement mécanique des fibres à l'arrachement. L'énergie est obtenue en intégrant l'aire sous la courbe contrainte d'adhérence/déplacement (jusqu'à 0,25 mm). Les résultats sont résumés dans le tableau 3 et la figure 9.

Comme illustré sur la figure 9, l'augmentation de l'énergie dissipée est beaucoup plus importante que celle de la contrainte d'adhérence. L'énergie est accrue dans tous les cas de traitement, toutefois cette augmentation est optimale dans le cas des fibres traitées avec 0,5% de silanol avec 4 fois plus d'énergie dissipée que pour les fibres non traitées.

Ces résultats montrent que le traitement des fibres par silanisation peut effectivement augmenter la ténacité du matériau à la rupture. Il est constaté qu'une teneur de 0,5% de silane offre un effet optimal sur l'énergie dissipée.

Tableau 3: Energies mesurées associées à l'essai d'arrachement en fonction du traitement des fibres

Teneur en silane (wt %)	Energie d'arrachement (N.mm ⁻¹)							Moyenne (N.mm ⁻¹)
	1	2	3	4	5	6	7	
0	0,0354	0,0145	0,0945	0,0248	0,047	–	–	0,0434
0.5	0,0750	0,109	0,100	0,386	0,218	0,157	–	0,1741
0.75	0,0973	0,0675	0,1012	–	–	–	–	0,0880
1	0,06	0,090	0,124	0,0906	0,1	0,016	0,109	0,0781

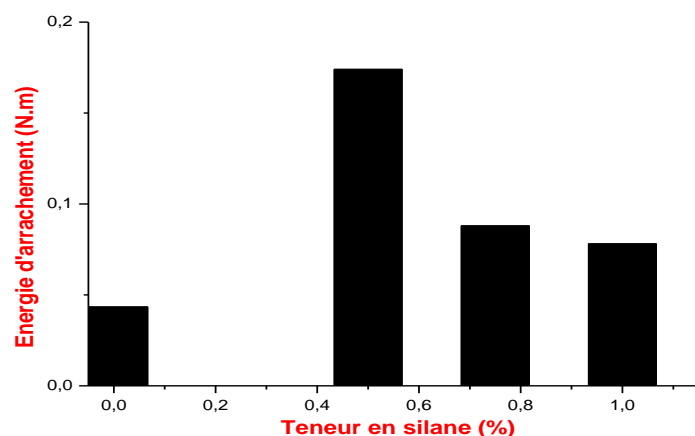


Figure 9 : Energie dissipée sur les fibres traitées

4.4 Microstructure de l'interface fibre-matrice

Toutes les fibres modifiées ont été observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Hitachi 4300 SE/N,) afin de détecter d'éventuels changements de morphologie de la surface. Ceci a été réalisé après l'arrachement des fibres. Les échantillons doivent être préparés avant la prise des

photos au MEB. Les fibres ont été collées directement par un film de carbone sur un support d'échantillon. Ce dernier a été métallisé à l'or dont les ions sont projetés dans une enceinte sous vide secondaire, ce nuage d'or remplit l'enceinte et vient se déposer sur l'échantillon. La métallisation à l'or a été préférée à la métallisation au carbone pour éviter l'effet des charges sous le faisceau d'électrons.

La figure 10a présente la surface d'une fibre non traitée soumise à aucun effort d'arrachement. La figure 10b montre des fibres non traitées et arrachées, tandis que les figures 10c et d correspondent respectivement à des fibres traitées avec 0,5 et 1% de silanol, puis arrachées de la matrice cimentaire.

Les fibres arrachées de la matrice et traitées avec une teneur élevée en silane ont une microstructure très différente. L'observation des clichés en figures 10c et d montre que la surface des fibres est entourée par la matrice cimentaire, cela peut expliquer les résultats élevés sur la résistance au déchaussement. Les restes de ciment sur la surface des fibres contribuent donc à améliorer le frottement, la résistance et l'énergie dissipée. Cet effet peut être encore amélioré avec l'augmentation du diamètre et la longueur de la fibre.

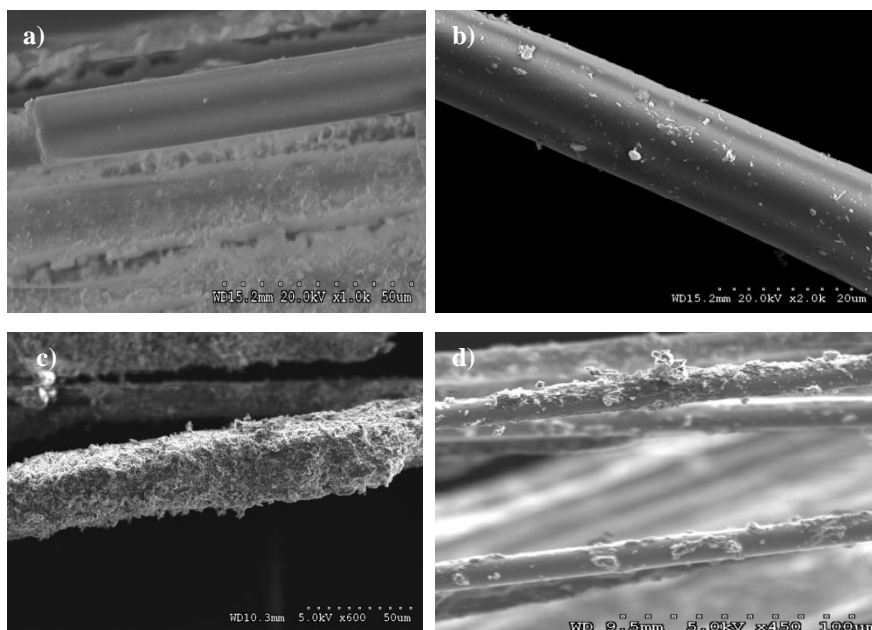


Figure 10 : Observation au MEB après l'arrachement des fibres sous différentes conditions : a) fibre non traitée et non sollicitée à l'arrachement ; b) fibre arrachée à 0% en silane ; c) fibre arrachée (0,5% en silane) ; d) fibre arrachée (1% en silane)

Ces observations renforcent nos hypothèses sur le fait que le traitement par silanisation peut améliorer de façon très sensible les caractéristiques interfaciales fibre-matrice.

L'effet bénéfique du traitement sur la contrainte d'adhérence et sur l'énergie dissipée au cours de l'arrachement (tableau 3) est constaté dans tous les cas de traitement (0.5, 0.75 et 1%). La contrainte d'adhérence a presque triplé dans le cas des fibres traitées à 0,5% en silanol, et l'énergie dissipée présente une amélioration encore plus forte comparée à la contrainte d'adhérence. Ces résultats sont cohérents avec les observations au MEB de la microstructure des fibres (FIB RECY-100) traitées après l'essai d'arrachement.

5. CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux présentés ont montré que le traitement des fibres par silanisation améliore significativement la liaison interfaciale « fibre-matrice ». Les principaux résultats obtenus sont les suivants:

1. Une amélioration significative de la contrainte d'adhérence et de l'énergie dissipée à l'arrachement est constatée pour tous les dosages en silane.
2. Par comparaison aux fibres non traitées, l'augmentation de l'énergie à l'arrachement est plus significative que la contrainte interfaciale fibre-matrice. A une teneur optimale de 0,5% en silanol, l'énergie dissipée augmente d'environ 300%, alors que la contrainte interfaciale augmente quand à elle de 130%. La différence peut être attribuée aux différents mécanismes agissant sur les fibres traitées et qui interviennent sur l'énergie d'arrachement et sur la contrainte interfaciale τ .
3. La microstructure des fibres déchaussées présentant une teneur optimale en silane, montre qu'une grande quantité de matrice cimentaire adhère à la surface des fibres. En conséquence, le matériau à base cimentaire contribue à la friction et à la résistance au cours du processus d'arrachement des fibres.

RÉFÉRENCES

- Colombo, M., Di Prisco, M. et Mazzoleni, L. (2009) Sprayed tunnel linings: a comparison between several reinforcement solutions, *Materials and Structures*, Vol. 42:1295 – 1311.
- Parant, E. (2003) Mécanismes d'endommagement et comportements mécaniques d'un composite cimentaire fibré multi-échelles sous sollicitations sévères: fatigue, choc, corrosion, Thèse doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).
- Rossi, P. Renwez S. et Belloc, A. (1995) Les bétons fibrés à ultra-hautes performances, *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol. 196 : 61 – 66.
- Naaman, A. E., Reinhardt, H.W. (1995) Characterization of high performance fiber reinforced cement composites – HPFRCC”, in *2nd International RILEM-Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cement Composites*, Ann Arbor.
- Yunsheng, X. et Chung, D.D.L (1999) Carbon fiber reinforced cement improved by using silane-treated carbone fibers, *Cement and concrete research*, Vol. 29:733 – 776.
- Bismarck, A. Ajuriagojeaskoa, EE. Springer, J. et Habel, W.R (1999) Modification et caractérisation de la surface de fibres de verre pour son insertion postérieure dans des matériaux cimentaires, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 96 :1269 – 1294.
- Gopalaratnam, V., Shah S. P. (1987) Failure Mechanisms and Fracture of Fiber Reinforced Concrete”, *Fiber Reinforced Concrete Properties and Applications*, Sp-105, *American Concrete Institute*, Detroit, Michigan.
- Orange, G., Dugat, J. et Acker, P (2000) Ductal: New Ultra-high Performance Concretes - Damage Resistance and Micromechanical Analysis, *5th International Rilem Symposium on Fibre Reinforced Concretes BEFIB*, Lyon, France.
- Chan, Y.W., Li, V.C. (1997) Effects of transition zone densification on fiber/cement bond strength improvement, *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 5:8 –17.
- Sebaibi, N (2011) Valorisation des composites thermodurcissables issus du recyclage dans une matrice cimentaire : application aux bétons à ultra haute performance, Ecole des Mines de Douai, Douai, France
- Sebaibi, N. Benzerzour, M. Abriak, NE. et Binetruy, C (2012) Mechanical properties of concrete-reinforced fibres and powders with crushed thermoset composites : the influence of fibre/matrix interaction, *construction and building materials* 29: 332-338.
- Chan, Y.W., Chu. S.H (2004) Effect of silica fume on steel fiber bond characteristics in reactive powder concrete, *Cement and concrete research*, Vol. 34:1167 – 1172.