
Amélioration du comportement à long terme de composites cimentaires renforcés par des fibres de lin

Page Jonathan^{1,2}

¹ ESITC Caen, 1 rue Pierre et Marie Curie, 14610 Epron, mail : jonathan.page@esitc-caen.fr

² Laboratoire CRISMAT UMR6508, 6 boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen

RÉSUMÉ. Le travail réalisé dans cette étude vise à améliorer le comportement mécanique à long terme de composites renforcés par des fibres de lin selon différentes stratégies. Tout d'abord, plusieurs traitements de surface appliqués aux fibres sont étudiés, tels qu'un enrobage minéral au liant hydraulique (ciment + laitier), un enrobage organique à l'huile de lin et un traitement physique de surface au plasma atmosphérique. Bien que ces traitements aient permis d'améliorer certaines propriétés des mortiers, ils n'ont pas permis de réduire dans le temps la dégradation des fibres au sein de la matrice cimentaire (hydrolyse alcaline des fibres et leur minéralisation sous l'action de l'hydroxyde de calcium). Il apparaît donc nécessaire de recourir à des liants alternatifs pour tenter d'améliorer la durabilité de ces composites à fibres végétales. Ainsi, de nouvelles formulations de mortiers sont proposées, dans lesquelles le ciment Portland est remplacé partiellement par le métakaolin / le laitier de hauts fourneaux ou totalement par un ciment sulfo-alumineux. L'étude des nouveaux composites formulés avec le métakaolin ou le ciment sulfo-alumineux indique des niveaux de résistance mécanique et de ténacité élevés.

ABSTRACT. This study aims to improve the long-term mechanical behaviour of flax fibre reinforced composites using different strategies. Foremost, several treatments applied to flax fibres are studied, such as a mineral coating with hydraulic binder (cement + slag), an organic coating using linseed oil and a physical surface treatment by atmospheric-pressure plasma. Although these surface treatments have effectively improved some properties of mortars, the degradation of the fibres within the cement matrix remain active over the long term (alkaline hydrolysis of the fibres and their mineralization under the action of calcium hydroxide). It therefore appears necessary to use alternative binders in an attempt to improve the durability of these plant fibre reinforced composites. Thus, new formulations of mortars are proposed, in which the Portland cement is partially replaced by metakaolin / blast furnace slag or totally by calcium sulfo-aluminate cement. The study of the new composites formulated with metakaolin or sulfoaluminate cement indicates high levels of mechanical strength and toughness.

MOTS-CLÉS : fibre de lin, composite cimentaire, propriétés mécaniques, traitements de surface, éco-liant, durabilité.

KEY WORDS : flax fibre, cementitious composite, mechanical properties, surface treatment, eco-friendly binder, durability.

1. Introduction

Les fibres habituellement utilisées dans les matériaux cimentaires ont l'inconvénient d'être dérivées de ressources non renouvelables (fibres d'acier, de polypropylène, de verre, etc.). Les enjeux économiques liés à la hausse des coûts des ressources fossiles, leur raréfaction, et les impacts environnementaux inhérents à leur fabrication conduisent donc à explorer d'autres sources de matériaux et d'autres filières de production. De ce point de vue, les fibres végétales, du fait de leur caractère naturel et renouvelable, pourraient constituer une solution d'avenir pour l'industrie de la construction à base de ciment. Parmi les fibres végétales, le lin se démarque en raison de ses propriétés mécaniques élevées et sa faible densité. En outre, la région Normandie est le leader français de la production de lin, ce qui permet de valoriser une ressource locale.

Depuis plusieurs années, les laboratoires ESITC Caen et CRISMAT travaillent sur la formulation et la caractérisation de composites cimentaires renforcés de fibres de lin [CHA 14 ; LEH 15]. Il apparaît qu'à l'état frais, la nature, la morphologie et le caractère fortement hydrophile de ces fibres affectent de manière significative la rhéologie du matériau. A l'état durci, les performances mécaniques des composites sont plus faibles que celles des composites non fibrés. La bibliographie met en évidence une perte de la résistance et de la ductilité des fibres végétales en milieu alcalin par décomposition partielle de ses constituants et en particulier des hémicelluloses [TOL 00 ; RAM 10]. La modification sur le long terme des propriétés des composites incorporant des fibres végétales résulte de la combinaison de différents mécanismes qui modifient les propriétés de la zone de transition (interface) fibre/matrice.

Ce travail propose d'améliorer les propriétés et le comportement mécaniques des composites ciment-lin sur le long terme. Pour cela, deux stratégies ont été mises en œuvre dans ce cadre. La première consiste à appliquer un traitement à la surface des fibres dans le but de modifier certaines de leurs caractéristiques et de l'isoler de la matrice. Trois traitements ont donc été expérimentés : plasma atmosphérique, enrobage coulis de ciment et laitier de haut fourneau ou à l'huile de lin. La deuxième solution envisagée pour améliorer le comportement à long terme des composites consiste à modifier la matrice afin de réduire son agressivité envers celles-ci. Le ciment Portland a été partiellement ou totalement remplacé par des liants alternatifs tels que le métakaolin, le laitier de haut fourneau, ou encore le ciment sulfo-alumineux.

2. Matériaux et méthodes

2.1.1. Matériaux utilisés

Le ciment utilisé dans cette étude est un ciment Portland CEM I 52,5 N blanc (CIM), conforme à la norme NF EN 196-1. Par ailleurs, trois liants alternatifs différents ont été utilisés : le métakaolin (MK), le laitier de haut fourneau (LHF) et le ciment sulfo-alumineux (C_{SA}). Le sable utilisé est conforme à la norme NF P 18-545, alluvionnaire de classe granulaire 0/4 mm avec une masse volumique de 2,66 g.cm⁻³. Les fibres de lin utilisées ont été récoltées en Normandie en 2014, coupées et fournies par le Groupe Depestele. La longueur des fibres de lin est égale à 12 mm et le diamètre moyen est de 14,7±3,0 μm. Les fibres de lin brutes seront par la suite abrégées FB. Des fibres de verre de longueur 12 mm (diamètre 14-19 μm) ont également été utilisées, et sont abrégées FV.

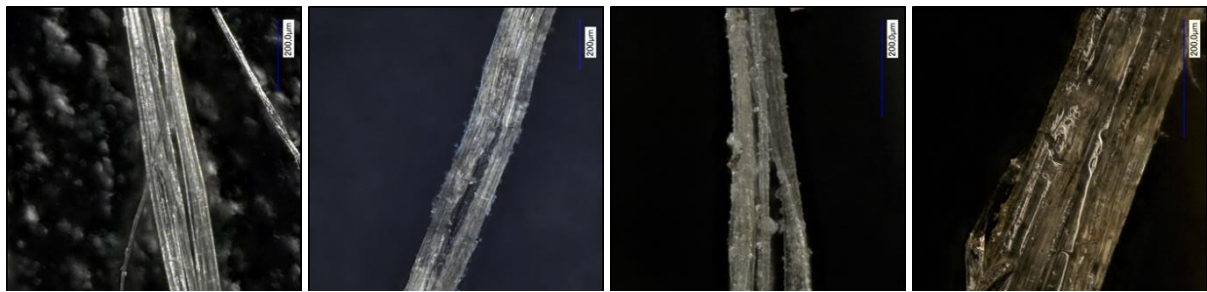
2.1.2. Traitements des fibres de lin

Le premier traitement est un enrobage minéral à base de ciment Portland CEM I 52.5N et de laitiers de haut-fourneau (LHF). Le liant hydraulique final utilisé pour le traitement est ainsi composé de 50 % en volume de LHF et de 50 % de ciment CEM I. Pour ce traitement, les fibres sont enrobées par un coulis de ce liant préparé avec un rapport eau/liant massique égal à 1 et un rapport fibres/liant égal à 2/3. Les fibres ainsi obtenues sont abrégées FC.

Le deuxième traitement est un enrobage à l'huile de lin avec un ratio massique huile/fibres égal à 0,25. Cette substance est très siccatrice et forme un film solide en séchant au contact de l'oxygène [ABR 96]. Une période minimale de séchage (50 ± 1 °C and < 10 %RH) de 14 jours a été appliquée afin d'assurer la bonne polymérisation de l'huile. Les fibres ainsi obtenues sont abrégées FH.

Le troisième traitement réalisé est un traitement physique de surface en couche mince au plasma atmosphérique. Ce traitement a été réalisé au laboratoire CREPIM. Le précurseur utilisé fut l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO) sous gaz azote. L'objectif de ce dépôt est de diminuer la tension de surface des fibres afin de diminuer le caractère hydrophile des fibres de lin [GAQ 13]. Les fibres ainsi obtenues sont abrégées FP.

Dans le but d'évaluer l'effet des traitements sur la morphologie des fibres et leur homogénéité, des images des fibres brutes et traitées ont été prises à l'aide d'un microscope vidéo numérique (Figure 1).



FB : Fibres Brutes

FP : Fibres traités par Plasma atmosphérique

FC : Fibres traitées par coulis de Ciment-laitier

FH : Fibres traitées par de l'huile de lin

Figure 1. Observations microscopiques de fibres de lin brutes et traitées.

2.1.3. Elaboration et caractérisation des mortiers

Les mortiers ont été fabriqués avec un rapport sable/ciment de 3 et un rapport eau_{efficace}/liant de 0,51, selon la norme NF EN 196-1. Les différentes compositions de mortiers sont récapitulées dans le tableau 1. Après fabrications, les mortiers ont été stockés dans une salle de conservation (20±2 °C et >80 %HR) jusqu'à l'échéance des tests mécaniques. Les mortiers ont été testés mécaniquement en compression et flexion, selon la norme NF EN 196-1. Toutefois, afin de mieux observer le comportement en flexion, il est plus l'essai a été piloté en déplacement plutôt qu'en charge, avec une vitesse de chargement de 0,20 mm.min⁻¹.

Tableau 1. Compositions des mortiers testés.

	MT	MFV	MFB	MFP	MFC	MFH	CIM 100	CSA 100	MK 15	MK 30	LHF 30	LHF 60
Ciment CEM I 52,5N	100 %	100%	100 %	100%	100 %	100%	100 %	-	85%	70%	70%	40%
Ciment sulfo-alumineux	-	-	-	-	-	-	-	100%	-	-	-	-
Métakaolin	-	-	-	-	-	-	-	-	15%	30%	-	-
Laitier de haut fourneau	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30%	60%
Taux de fibres (% vol.)	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Type de fibres	-	FV	FB	FP	FC	FH	FB	FB	FB	FB	FB	FB

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ dans un environnement inerte (azote) à une pression de 1 bar dans un four Netzsch STA449 F3 Jupiter®. Des mesures de pH sur des échantillons de mortier ont également été faites dans un mélange d'eau et de poudre de mortier avec un rapport de 1/10 [RAS 04].

3. Résultats et discussions

3.1. Effet des traitements des fibres de lin sur les propriétés mécaniques des mortiers

3.1.1. Résistances à la compression et à la flexion

Les résultats en compression sur les éprouvettes 4x4x16 des différents mortiers sont présentés dans la Figure 2. Pour tous les mortiers, les résistances augmentent de manière cohérente au cours du temps et varient peu (faibles écart-types). On note tout d'abord un développement cohérent des résistances du mortier témoin (MT) au cours du temps qui évoluent de 35,1 MPa à 7 jours à 41,0 MPa à 320 jours. Le mortier renforcé de fibres de verre (MFV) est celui qui montre les résistances les plus élevées, comprises entre 45,7 et 54,2 MPa, du fait des très hautes propriétés mécaniques des fibres de verre. Pour les mortiers MFB, MFP et MFC, les résistances en compression sont équivalentes voire supérieures au mortier MT. Seul le mortier MFH possède des résistances inférieures à celles du mortier témoin aux différentes échéances. Par ailleurs ce mortier présente la plus forte porosité ; ceci pourrait expliquer ces faibles résistances en compression. La résistance en compression à 320 jours de ce mortier est inférieure à celle à 90 jours. Cela pourrait s'expliquer par la présence du traitement à l'huile de lin qui pourrait ne pas être durable au contact du milieu cimentaire. La dégradation de cette huile de lin engendrerait alors une porosité plus forte, ce qui induirait une diminution de la résistance en compression.

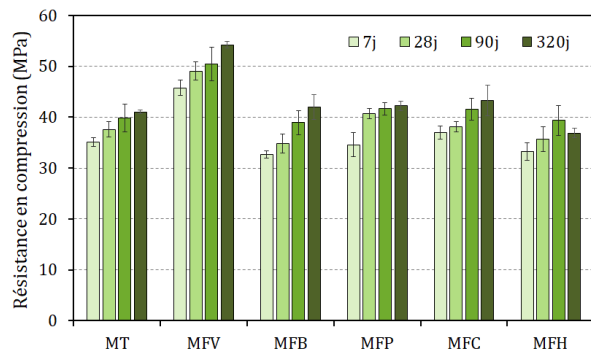


Figure 2. Résistances en compression des mortiers avec fibres traitées après 7, 28, 90 et 320 jours.

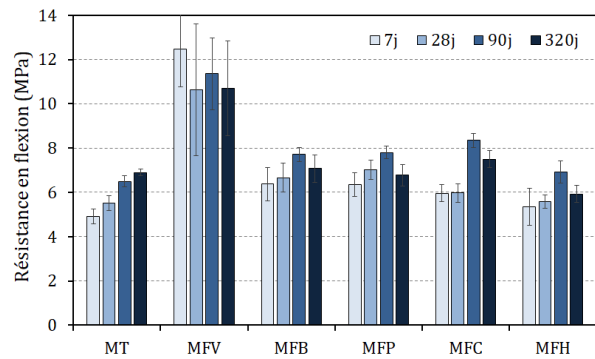


Figure 3. Résistances en flexion des mortiers avec fibres traitées après 7, 28, 90 et 320 jours.

Dans la Figure 3 sont présentées les résistances en flexion des différents mortiers après 7, 28, 90 et 320 jours de cure. Comme pour la compression, on peut noter un développement cohérent des résistances du mortier témoin (MT) au cours du temps. Le mortier renforcé de fibres de verre (MFV) est celui qui montre les résistances les plus élevées qui peut s'expliquer par la contrainte à rupture plus élevée de ce renfort. Malgré de fortes variations, c'est le mortier MFV qui présente de loin la plus haute résistance mécanique. Les quatre mortiers biofibrés (MFB, MFP, MFC et MFH) ont des résistances en flexion plus élevées que le mortier témoin, qui augmentent avec les échéances de 7, 28 et 90 jours. Les variations de résistances entre les quatre mortiers biofibrés restent relativement faibles. Les résistances des mortiers MFB et MFP sont quasiment similaires à toutes les échéances. Le traitement au plasma atmosphérique ne semble donc pas avoir d'influence sur la résistance des composites. Les résistances du mortier MFC sont plus faibles que MFB à 7 et 28 jours mais plus élevées à partir de 90 jours. Cela pourrait provenir de la présence de laitier de haut fourneau dans les fibres. Ce liant, à réaction pouzzolanique, est connu pour avoir un développement de résistances plus lent. MFH présente des résistances globalement plus faibles que MFB. L'huile de lin pourrait affecter de manière plus ou moins significative l'hydratation de la matrice cimentaire à proximité. Par ailleurs, il est probable que l'interface entre la matrice et les fibres FH soit de moins bonne qualité qu'avec les fibres FB. En effet, la très faible rugosité apparente de l'huile de lin pourrait engendrer un glissement plus important des fibres au sein de la matrice et donc réduire l'adhérence entre ces deux éléments au niveau de l'interface. D'autres auteurs ont également observé une porosité accrue au niveau de l'interface entre des granulats de chanvre enrobés d'huile de lin et une matrice minérale [NOZ 12].

3.1.2. Comportement en flexion 3 points

Les propriétés mécaniques dans un composite fibré dépendent principalement de la teneur en fibres, de leur orientation, mais aussi de la qualité du transfert de charge à l'interface fibre-matrice. Le transfert des efforts entre la fibre et la matrice a lieu au niveau de leur interface et joue un rôle essentiel dans le comportement du composite [BRA 08]. Lorsque la rupture en flexion n'est pas brutale, comme c'est le cas ici, il est pertinent de s'intéresser aux courbes charge-déplacement obtenues durant les essais de flexion.

La Figure 4 présente donc l'évolution de la contrainte appliquée en fonction du déplacement du point d'appui, mesuré au centre de l'éprouvette pour le mortier non fibré (MT) et pour des mortiers incorporant des fibres de lin brutes ou traitées après 28 jours de cure. Deux types de comportement peuvent être observés. Le premier correspondant à l'échantillon du mortier témoin (MT) se caractérise par un comportement linéaire jusqu'à la rupture qui survient brutalement (caractère fragile). Le second est relatif aux mortiers biofibrés. Le comportement est linéaire jusqu'au premier décrochage qui traduit la première fissuration de la matrice. Les fibres voisines du fond de fissure sont alors sollicitées et cela se traduit par une remontée de la charge. Le comportement non linéaire qui s'ensuit perdure jusqu'à la charge maximale. Le comportement post-pic est du type adoucissant avec une décroissance graduelle de la charge et un allongement persistant. L'ajout de fibres de lin permet donc d'éviter une rupture fragile du matériau en flexion et induit même un comportement ductile. On note qu'à 28 jours, le premier incident sur les courbes contrainte-déplacement des mortiers biofibrés (à la fin de la partie linéaire) survient à un déplacement quasi-identique au mortier MT. On observe également que seuls les mortiers MFB et MFP parviennent à afficher une contrainte plus élevée après la première fissuration de la matrice, grâce à la reprise des efforts par les fibres. Pour les mortiers incorporant des fibres traitées par enrobage (MFC et MFH), la contrainte ne va pas au-delà de la résistance en flexion de la matrice. Un comportement ductile est tout de même observé avec ces deux mortiers. Il semblerait donc que les traitements d'enrobage (ciment/laitier et huile de lin) limitent l'adhérence à l'interface fibre/matrice, empêchant un transfert conséquent des efforts de traction de la matrice cimentaire sur les fibres de lin.

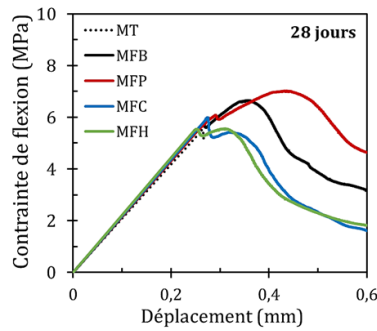


Figure 4. Comportement en flexion des mortiers avec fibres traitées après 28 jours de cure.

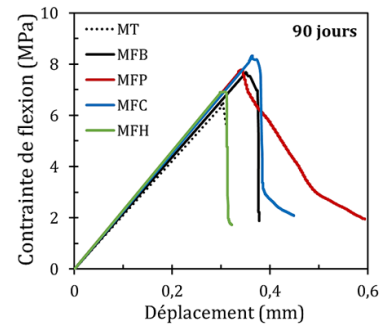


Figure 5. Comportement en flexion des mortiers avec fibres traitées après 90 jours de cure.

Les comportements mécaniques de ces composites fibrés (MFB, MFP, MFC et MFH) sont considérablement modifiés après 90 jours d'âge sans vieillissement accéléré (Figure 5). Sur les courbes contrainte-déplacement, on observe seulement une pente linéaire jusqu'à la contrainte maximale, suivie d'une rupture fragile, comme le mortier non fibré (MT). La zone post-pic n'est plus présente, ou très peu. La modification du comportement mécanique de ces composites pourrait s'expliquer par l'évolution de la nature de l'interphase et des fibres elles-mêmes. En effet, certains auteurs ont reporté une minéralisation des fibres par un processus de calcification parfois observé dès 28 jours d'âge [SED 07]. Ce processus de minéralisation pourrait se poursuivre au cours du temps et créer ainsi une liaison de plus en plus forte entre les fibres et la matrice cimentaire. La modification de l'interface fibre/matrice d'un état faible à un état fort se reflète sur le comportement mécanique des composites qui passe de ductile à fragile. En effet, à 90 jours d'âge, les valeurs des contraintes en fin de comportement linéaire sont différentes, contrairement aux mortiers à 28 jours. Après 90 jours de cure, les contraintes des mortiers biofibrés sont toutes supérieures au mortier témoin (MT), ce qui indique un apport des fibres toujours présent. Toutefois, celles-ci ne permettent plus de conserver un comportement ductile en flexion mais seulement d'augmenter quelque peu la contrainte maximale de flexion.

3.2. Effet des liants alternatifs sur les propriétés mécaniques des mortiers

3.2.1. Résistances à la compression et à la flexion

Les valeurs de résistance à la compression des mortiers avec liants alternatifs après 7, 28, 90 et 320 jours de cure sont présentées dans la Figure 6. Tout d'abord, les mortiers MT et CIM100 présentent des valeurs de résistance à la compression plus au moins similaires à chaque échéance, bien que les résistances à plus court terme (7 et 28 jours) soient plus faibles pour le mortier CIM100. Le mortier incorporant 100% de C₅A à la place du ciment Portland présente une résistance à la compression à 320 jours similaire au mortier CIM100. Toutefois, le développement des résistances semble être plus lent. Ceci pourrait provenir des saccharides présents dans les fibres de lin pouvant passer en solution dans la pâte et perturber l'hydratation, en particulier des aluminates [PAG 16].

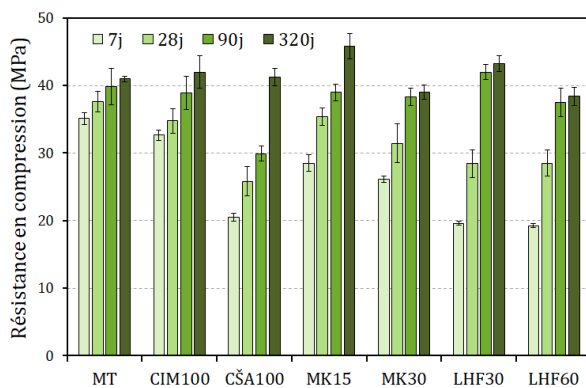


Figure 6. Résistances en compression des mortiers avec liants alternatifs après 7, 28, 90 et 320 jours.

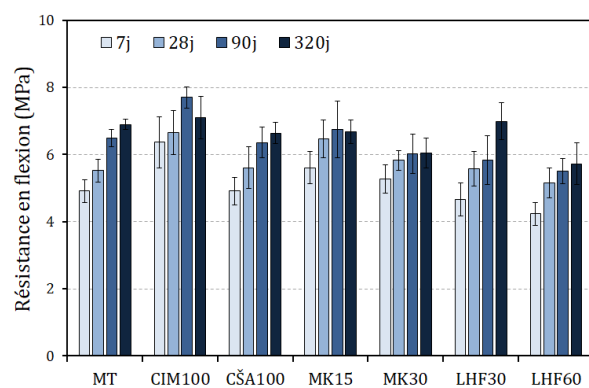


Figure 7. Résistances en flexion des mortiers avec liants alternatifs après 7, 28, 90 et 320 jours.

Les mortiers biofibrés incorporant partiellement du MK et du LHF développent également des résistances à la compression plus lentement que CIM100. Ce constat est néanmoins logique pour ces liants, du fait de leur caractère pouzzolanique. On peut noter que les résistances à 320 jours des mortiers MK15 et LHF30 sont supérieures à

celles du mortier CIM100. Les performances en compression des mortiers avec des taux de substitution de 15% de MK et 30% de LHF sont tout à fait satisfaisantes. Cependant, les mortiers biofibrés avec les taux de 30% de MK et 60% de LHF ont des résistances à la compression inférieures. Il est probable que la quantité de ciment par rapport à l'addition minérale soit trop faible, ce qui limiterait le développement des propriétés pouzzolaniques.

Les résistances à la flexion des mortiers après 7, 28, 90 et 320 jours de cure sont présentées dans la Figure 7. Tout d'abord, le mortier incorporant du ciment sulfo-alumineux (CSA100), les résistances à la flexion sont plus inférieures au mortier biofibré à base de ciment Portland (CIM100). On note toutefois que les résistances à 320 jours de ces deux mortiers sont proches puisque la résistance du mortier CSA100 ne diminue pas entre 90 et 320 jours. Cela confirme l'intérêt du ciment sulfo-alumineux en remplacement du ciment Portland vis-à-vis des fibres végétales. Concernant la substitution du ciment par le métakaolin, comme pour les résistances à la compression, MK30 présente des résistances inférieures à celles de MK15. Pour ces deux mortiers, les résistances à la flexion sont relativement proches de celles du mortier CIM100 pour les échéances de 7 et 28 jours. Toutefois, pour les échéances de 90 et 320 jours, les résistances de MK15 et MK30 restent bien inférieures à celles de CIM100. On notera par ailleurs que pour les deux mortiers avec la métakaolin, la résistance à la flexion n'a pas augmenté entre 90 et 320 jours. Pour la substitution du ciment par le laitier de haut fourneau, là aussi le mortier à plus fort taux de substitution (LHF60) présente des résistances inférieures à celles de LHF30. Les résistances à la flexion du mortier MK15 augmentent avec le temps de cure, mais là encore dans des proportions inférieures aux résistances en compression. Le mortier LHF30 présente toutefois une résistance après 320 jours de cure supérieure à celle du mortier CIM100. Le mortier LHF60 est celui qui présente les plus faibles résistances à la flexion. D'une manière générale, concernant les additions minérales (MK et LHF), il semblerait que plus le taux de substitution augmente, plus la résistance maximale à la flexion diminue. Par ailleurs, on observe pour les mortiers MK et LHF un écart entre les résistances à la flexion à 7 jours et à 320 jours largement plus faible que pour la compression. Il est probable que pour ces mortiers, la dégradation des fibres ne permet pas d'améliorer davantage la résistance à la flexion pour des échéances plus longues (90 et 320 jours), à l'inverse des résistances à la compression.

3.2.2. Résistances à la compression et à la flexion

L'étude des courbes contrainte-déplacement obtenues lors des essais de flexion 3 points permet d'évaluer l'effet des liants alternatifs sur le comportement des composites (Figure 8). Comme précédemment, l'addition de fibres de lin permet d'éviter la rupture fragile du composite (comme pour MT) et induit un caractère ductile. Après 28 jours de cure, on remarque sur les courbes contrainte-déplacement des mortiers contenant du ciment Portland (CIM100, MK et LHF) que la première fissure apparaît pour un déplacement quasiment identique à celui du mortier témoin (MT), c'est à dire aux alentours 0,2 mm. Seul le mortier ne comportant pas de ciment Portland mais uniquement du ciment sulfo-alumineux (CSA-100) a un déplacement de premier endommagement plus faible, aux alentours de 0,17 mm. C'est d'ailleurs avec ce mortier que les fibres ont l'effet le plus prononcé sur le comportement post-pic du composite.

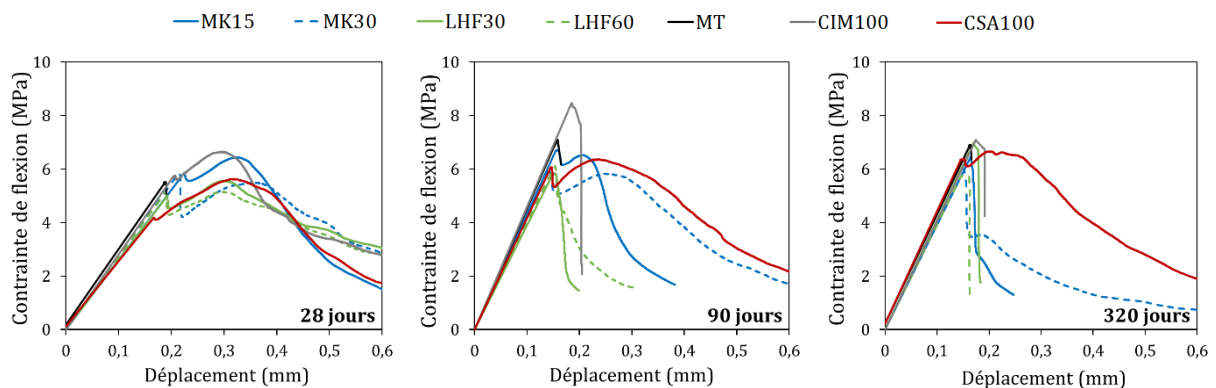


Figure 8. Comportement en flexion des mortiers avec liants alternatifs après 28 jours.

Figure 9. Comportement en flexion des mortiers avec liants alternatifs après 90 jours.

Figure 10. Comportement en flexion des mortiers avec liants alternatifs après 320 jours.

Après 90 jours de cure, le mortier CIM100 a une résistance à la flexion élevée mais une rupture fragile (Figure 9). Le comportement ductile post-pic présent à 28 jours n'est plus perceptible sur les courbes de CIM100. Les fibres ne permettent donc plus d'apporter une ductilité au composite soumis à la flexion. L'hydrolyse alcaline des fibres de lin au sein de la matrice cimentaire et la minéralisation de celles-ci sont très probablement à l'origine de cette perte de ductilité [RAM 10]. Concernant les mortiers avec 30 % ou 60 % de LHF, les courbes de flexion ne présentent pas

de déformation post-pic notable. Le laitier ne semble donc pas être un liant de substitution au ciment Portland suffisamment efficace pour empêcher la dégradation des fibres. D'autres auteurs ont abouti aux mêmes conclusions concernant le remplacement du ciment par du laitier de haut fourneau sur des composites cimentaires à renfort de fibres de sisal ou de coco [TOL 03]. Ces auteurs attribuent ces résultats à la diminution insuffisante de l'alcalinité de la solution interstitielle. Cependant, après 90 jours de cure, le métakaolin semble plus efficace que le laitier malgré des taux de substitution plus faibles. On note d'ailleurs que plus le taux de substitution augmente, plus les courbes présentent un comportement ductile important après l'apparition de la première fissure. Pour finir, le mortier fabriqué avec 100% de ciment sulfo-alumineux (CŠA100) a un comportement post-pic après 90 jours de cure semblable à celui observé à 28 jours. Ce mortier est le seul pour lequel la résistance à la flexion post-pic dépasse la résistance à l'apparition de la première fissure. Ceci témoigne d'une bonne adhésion entre la fibre et la matrice.

Les courbes contrainte-déplacement des essais de flexion menés après 320 jours de cure confirment les observations faites sur les mortiers LHF (Figure 10). On note également que les mortiers fabriqués avec du métakaolin ont perdu en ductilité. En effet, le mortier MK15 a un comportement quasi-fragile. Le mortier MK30 semble conserver une ténacité significative, qui est cependant très inférieure à celle que l'on pouvait estimer sur les courbes à 90 jours. Il semblerait donc que le métakaolin ne permette pas d'éviter la dégradation des fibres de lin. Toutefois, il permet de ralentir considérablement cette dégradation par rapport à une matrice composée exclusivement de ciment Portland. En revanche, le mortier CŠA100 conserve après 320 jours de cure une ductilité très importante, et une contrainte de flexion post-pic qui dépasse la résistance à l'apparition de la première fissure. Ceci reflète un bon état de l'interface fibre/matrice et augure une bonne durabilité du composite.

3.2.3. Analyses thermogravimétriques et mesure du pH

Des analyses thermogravimétriques ont été faites sur ces mortiers après 90 jours de cure (Figure 11). On peut retrouver en violet sur ce graphique les différents pics caractéristiques des matériaux cimentaires. Pour les mortiers incorporant partiellement du laitier de haut fourneau ou du métakaolin, on observe des pics endothermiques aux mêmes températures que pour le mortier CIM100. Les mortiers MK15, MK30 et LHF30 présentent les pics de l'ettringite et des C-S-H semblables à ceux de CIM100. La substitution du ciment Portland jusqu'à 30% n'a donc pas atténué fortement les quantités d'ettringite et de C-S-H formées. Toutefois, les quantités d'ettringite et de C-S-H plus sont faibles pour le mortier LHF60. Il est probable que ce taux de substitution soit trop élevé, la quantité de ciment Portland n'étant plus suffisante pour permettre l'activation du laitier [BER 09]. On note également pour MK et LHF que plus le taux de substitution augmente, plus la quantité de Portlandite formée est faible. Ce résultat paraît logique puisque seul le ciment Portland va former le $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De plus, la réaction pouzzolanique consomme de l'hydroxyde de calcium, ce qui tend à faire diminuer la quantité de Portlandite formée [GAR 95]. Concernant le ciment sulfo-alumineux, la courbe DTG du mortier CŠA présente un pic très important aux alentours de 130 °C, ce qui correspond à l'ettringite, hydrate principal du clinker sulfo-alumineux. Sont également présents dans ce même diagramme, la déshydratation du gypse vers 140°C et la perte de masse principale du monosulfoaluminate de calcium hydraté vers 180°C [BER 09]. On notera également vers 265 °C, la décomposition de la gibbsite (AH_3), hydrate spécifique de ce ciment. Le pic de la Portlandite, plus ou moins intense pour les autres mortiers, est totalement absent pour le mortier CŠA puisque son hydratation n'entraîne pas de formation d'hydroxyde de calcium.

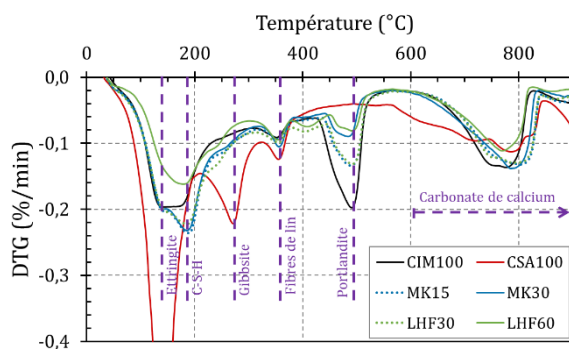


Figure 11. Analyses thermogravimétriques (courbes DTG) des mortiers avec liants alternatifs.

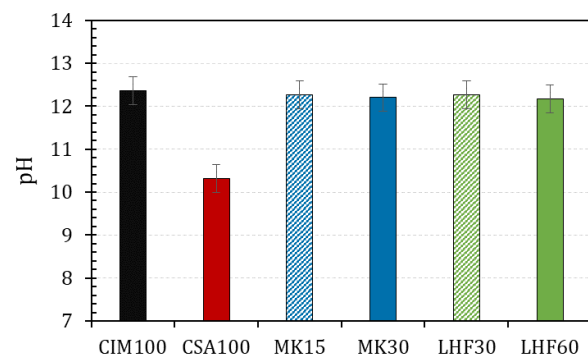


Figure 12. pH des mortiers avec liants alternatifs après 320 jours de vieillissement.

Le pH des mortiers après 320 jours de cure a été mesuré ; les valeurs sont données dans la Figure 12. Le mortier CIM100, utilisant uniquement du ciment Portland comme liant a un pH de $12,36 \pm 0,06$. La substitution du ciment par du métakaolin (MK) ou du laitier de haut fourneau (LHF) ne permet pas une réduction significative du pH du mortier. Toutefois, le mortier CŠA100 a un pH beaucoup plus faible, égal à $10,32 \pm 0,07$.

4. Conclusions

Dans le but de limiter la dégradation des fibres de lin dans les composites, trois solutions de traitements de surface pour les fibres ont d'abord été explorées : au plasma atmosphérique, un enrobage minéral au ciment/laitier et un enrobage à l'huile de lin. A l'état durci, l'ajout de fibres de lin dans apporte une ténacité importante aux mortiers, comparable à celle apportée par les fibres de verre. Toutefois, cet apport de ténacité par les fibres de lin diminue au cours du temps jusqu'à disparaître à moyen terme (90 jours). Aucun traitement n'a permis d'améliorer la durabilité des fibres de lin au contact de l'environnement fortement alcalin de la matrice cimentaire.

Devant ce constat, nous avons ensuite choisi de modifier la matrice cimentaire afin de diminuer son agressivité vis-à-vis des fibres de lin. Trois liants alternatifs ont donc été étudiés, avec différents taux de substitution par rapport au ciment Portland. Tout d'abord, l'utilisation de ces liants a modifié la cinétique de développement des résistances à la compression. Toutefois, après 90 jours de cure, les liants alternatifs permettent d'atteindre des résistances quasi-équivalentes à celles obtenues avec le ciment Portland. Ces liants alternatifs permettent de limiter plus ou moins la dégradation des fibres entre 28 et 90 jours. A long terme (320 jours), le ciment sulfo-alumineux, et le métakaolin (30 %) dans une moindre mesure, permettent au composite de conserver une ténacité importante en flexion. Cependant, le laitier de hauts fourneaux ne semble pas être efficace pour limiter la dégradation des fibres de lin. L'efficacité du ciment sulfo-alumineux pour améliorer le comportement sur le long terme des composites biofibrés a pu être confirmée par analyses thermogravimétriques et par mesure du pH. En effet, ce liant ne contient pas de Portlandite et est caractérisé par un faible pH (environ 10,3).

5. Références

- [ABR 96] ABRAHAM C. J., « A solution to spontaneous combustion in linseed oil formulations », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 54, n° 2-3, 1996, p. 157-166.
- [BER 09] BERGER S., Étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc : de l'hydratation à la durabilité, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2009.
- [BRA 08] BRANDT A. M., « Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering », *Composite Structures*, vol. 86, n° 1-3, 2008, p. 3-9.
- [CHA 14] CHAFEI S., Influence de différents traitements sur les comportements rhéologique et mécanique d'un composite cimentaire mortier-fibres de lin, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [GAQ 13] GAQUERE L., LAZKO J., LANDERCY N., DAVID R., DANGREAU L., KHELIFI S., POUTCH F., « Amélioration des propriétés hydrophobes et ignifuges des isolants naturels à base de fibres de lin et de chanvre par traitement au plasma atmosphérique », *Actes de la 2^{ème} édition du congrès scientifique et technique Ecobat*, Paris (France), 20-22 mars 2013, p. 137-147.
- [GAR 95] GARCIA-DIAZ E., Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralogiques des kaolinites, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- [LAZ 11] LAZKO J., DUPRÉ B., DHEILLY R. M., QUÉNEUDEC M., « Biocomposites based on flax short fibres and linseed oil », *Industrial Crops and Products*, vol. 33, n° 2, 2011, p. 317-324.
- [LEH 13] LE HOANG T., Etude de caractérisation du comportement de composites cimentaires incorporant des fibres courtes de lin, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2013.
- [NOZ 12] NOZAHIC V., AMZIANE S., « Influence of sunflower aggregates surface treatments on physical properties and adhesion with a mineral binder », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, n° 11, 2012, p. 1837-1849.
- [NOZ 12] NOZAHIC V., Vers une nouvelle démarche de conception des bétons de végétaux lignocellulosiques basée sur la compréhension et l'amélioration de l'interface liant/végétal, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont II, 2012.
- [PAG 16] PAGE J., KHADRAOUI F., BOUTOUIL M., GOMINA M., « Traitements des fibres de lin : influence sur l'hydratation d'un composite ciment-lin », *Actes des 34^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil*, Liège (Belgique), 25-27 mai 2016.
- [RAM 10] RAMAKRISHNA G., SUNDARARAJAN T., KOTHANDARAMAN S., « Evaluation of durability of natural fibre reinforced cement mortar composite - A new approach », *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 5, n° 6, 2010, p. 44-51.
- [RAS 04] RÄSÄNEN V., PENTTALA V., « The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 5, 2004, p. 813-820.
- [SED 07] SEDAN D., Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment - Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [THU 14] THUAULT A., EVE S., BLOND D., BREARD J., GOMINA M., « Effects of the hygrothermal environment on the mechanical properties of flax fibres », *Journal of Composite Materials*, vol. 48, n° 14, 2014, p. 1699-1707.
- [TOL 00] TOLEDO FILHO R. D., SCRIVENER K., ENGLAND G. L., GHAVAMI K., « Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites », *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, n° 2, 2000, p. 127-143.