

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences-Technologies-Santé

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N°65-2009

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Marianne LE TROEDEC

Le 1^{er} décembre 2009

Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un
matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de
fibres cellulosiques

Directeur de Thèse : Agnès SMITH
Claire PEYRATOUT

Jury

Rapporteurs

René GUYONNET
Christian OLAGNON

Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne
Professeur des Universités, INSA, Lyon

Examineurs

Jean-Pierre BONNET
Thierry CHOTARD
Daniel DAVILLER
Hervé LEMERCIER
Claire PEYRATOUT
Agnès SMITH

Professeur Emérite des Universités, Université de Limoges,
ENSCI, Limoges
Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges
Directeur Général Délégué, BCB, Besançon
Responsable du Département R&D, Terreal, Castelnaudary
Maître de Conférence, GEMH, ENSCI, Limoges
Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Remerciements

Ce travail a été mené au Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH) au sein de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges, grâce au soutien financier de la Région Limousin. Je remercie Monsieur Jean-Pierre BONNET et Monsieur David Stanley SMITH, directeurs successifs du GEMH, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Christian OLAGNON, Professeur des Universités de l'INSA de Lyon, et René GUYONNET, Directeur de Recherche de l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, pour avoir jugé ce travail avec pertinence, ainsi que Monsieur Jean-Pierre BONNET pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. De même, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Messieurs Daniel DAVILLER et Hervé LEMERCIER pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Merci également à mes encadrants de thèse, Mesdames Agnès SMITH et Claire PEYRATOUT, ainsi qu'à l'aimable participation de Monsieur Thierry CHOTARD sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Merci pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie Monsieur Andreas FERY pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de Physico-chimie, PCII, à Bayreuth en Allemagne et pour m'avoir permis d'utiliser la Microscopie à Force Atomique comme moyen de caractérisation.

J'associe à mes remerciements Monsieur Vincent GLOAGUEN, Maître de Conférences à l'Université de Limoges rattaché au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de Limoges, LCSN, pour son aide et les discussions que nous avons eues au cours de ses trois années.

Je souhaiterais remercier tous les membres du laboratoire et de l'ENSCI, permanents, techniciens et secrétaires, qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Une pensée s'adresse à toi Miguel, qui nous a quittés trop vite...

Je remercie mes camarades doctorants pour l'entraide dont ils ont toujours fait preuve et l'ambiance amicale qu'ils ont su faire régner à l'ENSCI et ailleurs.

Merci à Monsieur David SEDAN et Monsieur Pierre DALMAY pour les nombreuses discussions scientifiques et non-scientifiques autour d'un café ou d'une course à pieds. Merci à Öznur KAFTAN, pour sa gentillesse et son accueil lors de mon séjour en Allemagne.

Enfin, merci à ma famille et à Laurent qui m'ont apporté le soutien affectif et moral dont j'avais besoin pour conclure ce travail.

SOMMAIRE GENERAL

GLOSSAIRE.....	1
----------------	---

INTRODUCTION.....	3
-------------------	---

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES MATIERES PREMIERES.....	7
---------------------------------------	----------

I.1. Les argiles	7
------------------------	---

<i>I.1.1. Définition</i>	<i>7</i>
--------------------------------	----------

<i>I.1.2. Classification des minéraux argileux.....</i>	<i>8</i>
---	----------

<i>I.1.3. Structure des phyllosilicates</i>	<i>8</i>
---	----------

<i>I.1.4. Comportement des argiles dans l'eau.....</i>	<i>10</i>
--	-----------

<i>I.1.5. Applications</i>	<i>12</i>
----------------------------------	-----------

I.2. La chaux	13
---------------------	----

<i>I.2.1. Présentation</i>	<i>13</i>
----------------------------------	-----------

<i>I.2.2. Prises de la chaux hydraulique.....</i>	<i>14</i>
---	-----------

<i>I.2.3. Applications</i>	<i>15</i>
----------------------------------	-----------

II. LES FIBRES	16
-----------------------------	-----------

II.1. Généralités	16
-------------------------	----

<i>II.1.1. Les fibres synthétiques et artificielles.....</i>	<i>16</i>
--	-----------

<i>II.1.2. Les fibres naturelles.....</i>	<i>17</i>
---	-----------

II.2. Les fibres de chanvre	17
-----------------------------------	----

<i>II.2.1. Présentation.....</i>	<i>17</i>
----------------------------------	-----------

<i>II.2.2. Constitution de la plante.....</i>	<i>17</i>
---	-----------

<i>II.2.3. Structure de la fibre de chanvre</i>	<i>18</i>
---	-----------

<i>II.2.4. Composition chimique des fibres de chanvre</i>	<i>20</i>
---	-----------

III. LES MATERIAUX COMPOSITES	23
--	-----------

III.1. La matrice	23
-------------------------	----

<i>III.1.1. Les matrices synthétiques organiques.....</i>	<i>23</i>
---	-----------

<i>III.1.2. Les matrices métalliques</i>	<i>23</i>
--	-----------

<i>III.1.3. Les matrices minérales.....</i>	<i>24</i>
---	-----------

III.2. Le renfort	24
-------------------------	----

IV. LES COMPOSITES RENFORCES PAR DES FIBRES NATURELLES	25
IV.1. Intérêt des fibres végétales	25
IV.2. Matrice polymère renforcée par des fibres naturelles	27
IV.3. Matrice minérale renforcée par des fibres naturelles	30
CONCLUSION.....	33

CHAPITRE 2: MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES	39
I.1. Les argiles	39
<i>I.1.1. Composition chimique</i>	<i>39</i>
<i>I.1.2. Composition minéralogique.....</i>	<i>41</i>
<i>I.1.3. Morphologie des plaquettes.....</i>	<i>43</i>
<i>I.1.4. Surface spécifique</i>	<i>44</i>
<i>I.1.5. pH naturel des argiles.....</i>	<i>45</i>
<i>I.1.6. Distribution granulométrique</i>	<i>46</i>
<i>I.1.7. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique</i>	<i>47</i>
I.2. La chaux	49
<i>I.2.1. Composition chimique</i>	<i>49</i>
<i>I.2.2. Composition minéralogique.....</i>	<i>49</i>
<i>I.2.3. Distribution granulométrique</i>	<i>50</i>
<i>I.2.4. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique</i>	<i>50</i>
I.3. Les fibres de chanvre	51
<i>I.3.1. Protocole d'extraction.....</i>	<i>51</i>
<i>I.3.2. Cristallinité</i>	<i>52</i>
<i>I.3.3. Analyse surfacique</i>	<i>55</i>
<i>I.3.4. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique</i>	<i>59</i>
<i>I.3.5. Caractérisation de l'adhésion.....</i>	<i>61</i>
II. METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DU MATERIAU	
COMPOSITE.....	66
II.1. Elaboration des échantillons	66
II.2. Etude rhéologique	67
II.3. Mesure du temps de prise	67
II.4. Caractérisation mécanique en flexion 3 points et 4 points	68
II.5. Suivi de l'endommagement par émission acoustique	70
CONCLUSION.....	72

CHAPITRE 3: INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES

I. INTERACTIONS ARGILE/CHAUX : COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE	76
I.1. Rhéologie de chaque constituant.....	76
I.2. Rhéologie des mélanges chaux- suspensions argileuses	79
II. INTERACTIONS FIBRES/MATRICE : ETUDE DE L'ADSORPTION D'IONS A LA SURFACE DES FIBRES	81
II.1. Interactions fibres/argiles.....	81
II.2. Interactions fibres/chaux.....	83
II.3. Influence de la nature du cation	84
II.4. Influence du pH	85
III. TRAITEMENTS CHIMIQUES DES FIBRES : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	86
III.1. Présentation des traitements chimiques.....	86
III.2. Analyses physico-chimiques	89
<i>III.2.1. Aspect visuel.....</i>	<i>89</i>
<i>III.2.2. Analyses microscopiques.....</i>	<i>90</i>
<i>III.2.3. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique.....</i>	<i>94</i>
<i>III.2.4. Cristallinité.....</i>	<i>96</i>
<i>III.2.5. Analyse des lixiviats</i>	<i>99</i>
<i>III.2.6. Analyse en spectroscopie Infrarouge</i>	<i>100</i>
<i>III.2.7. Comportement des fibres en présence de calcium</i>	<i>102</i>
III.3. Caractérisation de l'adhésion entre des fibres et un colloïde de silice.....	103
<i>III.3.1. Forces d'adhésion</i>	<i>103</i>
<i>III.3.2. Travail d'adhésion.....</i>	<i>105</i>
CONCLUSION.....	108

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT DU MATERIAU COMPOSITE

I. OPTIMISATION DU COMPOSITE	112
I.1. Retrait.....	112
I.2. Porosité.....	113
II. COMPORTEMENT DU COMPOSITE A MATRICE CHAUX	115
II.1. Influence de l'incorporation de fibres sur le temps de prise	115
II.2. Caractérisation mécanique du composite	116
II.2.1. Généralités et comparaison avec le monolithique	116
II.2.2. Influence des traitements chimiques des fibres	118
III. COMPORTEMENT DU COMPOSITE A MATRICE CHAUX-ARGILES	121
III.1. Influence des traitements chimiques des fibres	121
III.1.1. Composite à matrice K50C50	121
III.1.2. Composite à matrice I50C50.....	123
III.2. Traitement à la soude.....	125
III.2.1. Comportement mécanique.....	125
III.2.2. Effet du vieillissement.....	128
IV. COMPORTEMENT ENDOMMAGEABLE DES DIFFERENTS COMPOSITES... 130	
IV.1. Composite à matrice chaux	130
IV.1.1. Analyse du comportement pré-pic	131
IV.1.2. Analyse du comportement post-pic.....	133
IV.2. Composite à matrice chaux-argile.....	136
IV.2.1. Composite à matrice K90C10	136
IV.2.2. Composite à matrice I90C10.....	139
CONCLUSION.....	142
CONCLUSION GENERALE	144

GLOSSAIRE

I	illite	
K	kaolin	
C ₂ S	CaO ₂ . SiO ₂	
C ₃ S	CaO ₃ .SiO ₂	
CSH	CaO.SiO ₂ nH ₂ O	
I ₀	intensité du faisceau incident	u.a.
e	charge de l'électron	C
m	masse de l'électron	g
c	vitesse de la lumière	m/s
θ _{hkl}	angle de Bragg de la famille de plans d'indices de Miller hkl	°
β _{hkl}	angle de Bragg du monochromateur	°
R	distance échantillon-détecteur	m
λ	longueur d'onde du faisceau de rayons X	Å
n _{hkl}	facteur de multiplicité	
F _{hkl}	facteur de structure	
V _c	volume de la maille élémentaire	m ³
A	coefficient d'absorption massique moyen du mélange	
D	facteur de Debye traduisant l'agitation thermique des atomes autour de position d'équilibre	
Ω	volume de phase diffractant	m ³
F _{ad}	forces d'adhésion	nN
F _{el}	forces électrostatiques	nN
F _{vdw}	forces de Van der Waals	nN
F _{cap}	forces capillaires	nN
F _{chem}	forces dues à des interactions chimiques	nN
γ	tension superficielle du liquide	N/m
θ ₁ et θ ₂	angles de contact	°
R _c	rayon du colloïde	m

k	constante de raideur	N/m
x	distance	m
σ_R	contrainte maximale	MPa
F_m	charge maximale	N
L	longueur de l'éprouvette	m
h	hauteur de l'éprouvette	m
b	largeur de l'éprouvette	m
E	module d'Young	MPa
τ	contrainte seuil	Pa
τ_0	seuil minimum à l'écoulement	Pa
k	consistance	Pa.s ⁿ
n	indice d'écoulement	
W_a	travail d'adhésion	mJ/m ²
E	eau	
MS	matière sèche	
n	porosité totale	%
ρ_r	masse volumique réelle	g/cm ³
ρ_{app}	masse volumique apparente	g/cm ³
R_t	rigidité tangente	N/mm
R_s	rigidité sécante	N/mm

INTRODUCTION

Le protocole de Kyoto, ratifié en 1998 et visant à lutter contre les changements climatiques mondiaux en réduisant les émissions de gaz carbonique, a suscité un engouement pour l'emploi de matériaux plus respectueux de l'environnement. Le gouvernement français, de son côté, a initié une démarche actée par les rencontres dites du « Grenelle de l'Environnement » en 2007 afin de placer le développement durable au cœur de ses priorités politiques. Dans le domaine des matériaux de construction, cette évolution se traduit par la conception d'un béton dit "environnemental" [HAB 08]. Les fibres naturelles sont appelées à jouer un rôle de premier plan dans cette transition vers des matériaux certes traditionnels mais permettant d'offrir un habitat sain, confortable, respectueux de l'environnement et économique.

Le béton environnemental de notre étude est un matériau de terre crue constituée d'argiles et de chaux, renforcé par des fibres de chanvre.

La terre crue est d'une mise en œuvre aisée et peu coûteuse. De nombreux types de construction en terre crue sont utilisés, et comprennent notamment :

- le pisé, qui consiste à compacter la terre dans des coffrages en bois appelés banches,
- les murs de bauge, mélange de terre et de paille,
- le torchis, mélange de terre et de paille, servant de garnissage pour les ossatures en bois,
- l'adobe, brique de terre crue moulée et séchée au soleil,
- les blocs de terre comprimée : ce sont des bétons de terre composés de sable et d'argile, éventuellement stabilisés par un liant hydraulique (chaux ou ciment) et pressés [PIG 05].

Obtenue par cuisson du calcaire, la chaux naturelle a depuis longtemps servi comme liant minéral pour assembler des blocs de pierre. Elle était généralement associée à d'autres matériaux tels que des cendres volcaniques et de la brique pilée dans le but d'améliorer la résistance mécanique du mortier. Au milieu du 19^{ème} siècle, l'utilisation de la chaux dans la construction connaît un déclin dû à la maîtrise du procédé de fabrication des liants hydrauliques cimentaires. Pendant le 20^{ème} siècle, la production de liants hydrauliques et de ciment connaît une croissance exponentielle. L'urbanisation nécessite des matériaux

présentant une meilleure résistance mécanique et les développements dans le domaine des mélanges ont favorisé l'emploi du béton [SED 04]. Néanmoins, depuis ces 10 dernières années, l'essor du marché de la restauration du patrimoine historique a généré un regain d'intérêt pour l'emploi de la chaux comme matériau de construction, à la fois comme liant et comme enduit de parement.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques des mortiers de chaux en faisant varier la nature de la chaux, en optimisant le pourcentage d'eau et le taux de porosité, ou en introduisant d'autres matériaux, tels que des charges minérales, comme du sable ou du gravier [ARA 05, SED 03, STE 05, LAN 04]. Toutefois, seules les matrices polymères ou cimentaires ont été associées avec des fibres naturelles [LI 06, MAC 07, TOL 99]. L'incorporation de fibres naturelles, matières premières abondantes et bon marché, dans une matrice à base de chaux et d'argile peut être une voie intéressante pour améliorer les propriétés des mortiers.

Les travaux préalablement menés démontrent que l'introduction dans des matrices cimentaires de fibres végétales, telles que le lin, le chanvre et le bois, améliore la contrainte maximale en flexion trois points des mortiers, la cohésion fibres/matrice restant faible [LI 06, MAC 07, TOL 99, GOV 04, LAN 04]. Nous avons donc orienté nos efforts de recherche vers l'amélioration de la compréhension des mécanismes aux interfaces entre les fibres et la matrice, constituée tout d'abord de chaux, puis ensuite de chaux et d'argiles, en s'intéressant aux échanges ioniques mis en jeu. Un des points forts et original de notre travail repose sur le fait que la matrice est de constitution variable alors que le renfort reste identique. En effet, les matrices étudiées comprennent des minéraux argileux de natures différentes et en proportions variables.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Dans la première partie, à travers une étude bibliographique, nous décrivons de façon générale les matières premières employées, puis nous ferons état des différents travaux consacrés aux matériaux composites et plus spécialement à l'utilisation de fibres naturelles dans diverses matrices telles que des matrices polymères et minérales. Dans une deuxième partie, nous présenterons les différentes matières premières et les techniques de caractérisation employées, ainsi que les méthodes permettant de déterminer les propriétés mécaniques du matériau composite. La troisième partie concerne l'étude des échanges ioniques entre les éléments constitutifs de la matrice, d'une part, ainsi qu'entre les matrices et les fibres, d'autre part. Les effets de différents traitements chimiques

sur les caractéristiques physico-chimiques des fibres ont également été étudiés. Le dernier chapitre s'intéresse aux interactions fibre/matrice et à leurs répercussions sur les propriétés mécaniques des composites, suivi d'une étude dédiée à l'endommagement des matériaux.

Enfin, une conclusion générale reprendra les principaux résultats obtenus dans cette thèse et présentera les futures orientations concernant les échanges physico-chimiques entre les constituants minéraux chaux et argile et les renforts cellulosiques.

Bibliographie

[ARA 05] Arandigoyen M., Perez Bernal J.L., Bello Lopez M.A., Alvarez J.I., "Lime-pastes with different kneading water : Pore structure and capillary porosity". *Applied Surface Science* 2005, 252, 1449-1459.

[GOV 04] Govin A., "Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment – Modification de l'hydratation du ciment par le bois", Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France 2004- 331 CD.

[HAB 08] Habert G., Roussel N., "Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental?". XXVIème Rencontres Universitaire de Génie Civil, Nancy, 4 –6 juin 2008.

[LAN 04] Lanas J., Pérez Bernal J.L., Bello M.A., Alvarez Galindo J.I., "Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars". *Cement and Concrete Research* 2004, 34, 2191-2201.

[LI 06] Li Z., Wang X., Wang L., "Properties of hemp reinforced concrete composites". *Composites : Part A* 2006, 37, 497-505.

[MAC 07] Mac Vicar R., Matuana L.M., Balatinecz J.J., "Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites". *Cement and Concrete Composites* 1999, 21, 189-196.

[PIG 05] Pignal B., "Terre crue". Edition Eyrolles, Paris, 2005.

[SED 03] Sédaiïbi Y., Dheilily R.M., Quéneudec M., "Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar : Influence of the physicochemical characteristics of the lime". *Cement and Concrete Research* 2003, 33, 689-696.

[SED 04] Sédaiïbi Y., Dheilily R.M., Quéneudec M., "A study of the viscosity of lime-cement paste : influence of the physico-chemical characteristics of lime". *Construction and Building Materials* 2004, 18, 653-660.

[STE 05] Stefanidou M., Papayianni I., "The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars". *Cement and Concrete Composites* 2005, 27, 914-919.

[TOL 99] Toledo Filho R.D., Joseph K., Ghavami K., England G.L., "The use of sisal fibre as reinforcement in cement based composites". *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 1999, 3, 245-256.

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre s'articule autour de deux thèmes. Dans un premier temps, une description générale des matières premières sera présentée. Puis, une étude bibliographique concernant les matériaux composites à base de fibres naturelles et leur utilisation sera exposée.

I. Les matières premières

I.1. Les argiles

I.1.1. Définition

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité, cependant le mot argile est plus récent. L'origine du terme argile vient du grec Argilos dont la racine Argos signifie blanc. L'argile est une roche sédimentaire, souvent meuble (glaise), qui, imbibée d'eau, peut former une pâte plus ou moins plastique pouvant être façonnée et durcissant à la cuisson. Mais le mot argile n'a pas la même définition suivant le domaine dans lequel elle est employée. Ainsi, pour les géologues, l'argile est une roche meuble, de dureté très faible, constituée de minéraux argileux accompagnés d'impuretés qui lui donnent des couleurs variées. Grasse au toucher, elle est avide d'eau, imperméable. Lorsqu'elle se dessèche, elle diminue de volume et acquiert une certaine dureté. La plus grande partie des argiles est d'origine sédimentaire. L'altération des roches cristallines ou la reprise d'anciens sédiments argileux produisent des minéraux argileux qui sont transportés par les cours d'eau et déposés dans les zones de sédimentation, sous forme de vases. Celles-ci sont ensuite compactées sous l'effet de la diagenèse. Mais il existe également des argiles néoformées dans les océans ou liées à une activité hydrothermale. D'un point de vue minéral, les argiles sont des minéraux silicatés dont la dimension est inférieure à 2 μm .

I.1.2. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets,
- le type de cations dans l'octaèdre,
- la charge de la couche,
- la nature des espaces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue trois grandes familles :

- les minéraux phylliteux,
- les minéraux fibreux,
- les minéraux interstratifiés.

Les minéraux phylliteux sont les plus répandus et sont utilisés dans notre étude. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie sur le mode d'association des couches et sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique.

I.1.3. Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont constitués par un empilement de feuillets élémentaires de 7 à 15 Angströms (Å) d'épaisseur. Ce sont essentiellement des silicates hydratés, souvent d'aluminium associé à du magnésium ou du fer, dont la charpente est constituée par des ions oxygène et des hydroxyles. Les ions oxygène et hydroxyles sont disposés de façon jointive dans différents plans, où ils constituent des ensembles compacts.

Les tétraèdres (T) de SiO_4^{4-} forment des feuillets infinis bidimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène. L'arrangement pseudo-hexagonal de six tétraèdres ayant chacun un sommet commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (Figure 1.1).

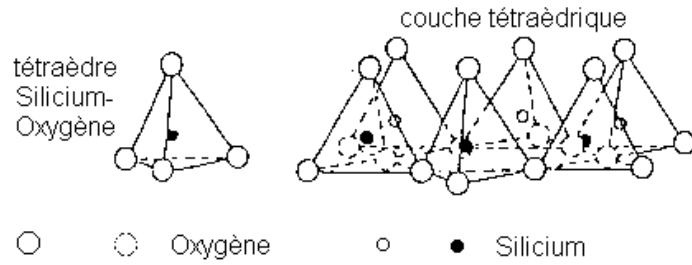


Figure 1.1 Représentation d'un tétraèdre de silicium et d'une couche tétraédrique

Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres (O) d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. La couche octaédrique est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} (Figure 1.2).

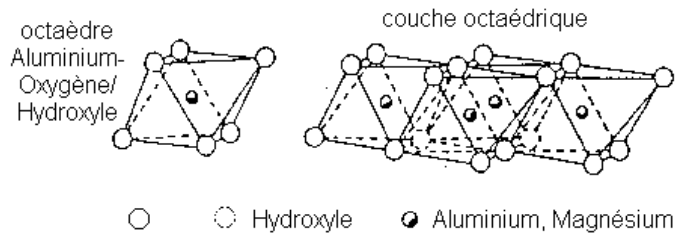


Figure 1.2 Représentation d'un octaèdre de d'aluminium (ou magnésium) et d'une couche octaédrique

I.1.1.1 Structure du kaolin

Le kaolin est un minéral de type 1:1, constitué de feuillets comprenant une couche tétraédrique accolée à une couche octaédrique (T-O ou 1:1), comme présenté Figure 1.3. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique.

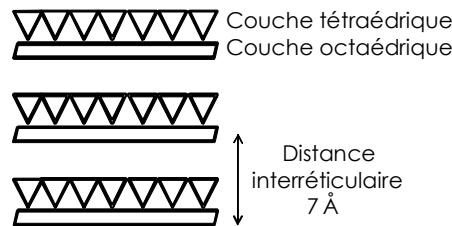


Figure 1.3 Structure de la kaolinite $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$

L'épaisseur des feuillets empilés correspond à des plans distants d'environ 7,1 Angströms. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Le réseau est stabilisé par des liaisons hydrogène interfeuillets.

I.1.1.2 Structure de l'illite

L'illite est un minéral de type 2:1, constitué d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques (T-O-T). L'empilement de ces feuillets conduit à une distance interfoliaire de l'ordre de 10 Å. Chaque couche tétraédrique est constituée d'anneaux pseudo-hexagonaux de six tétraèdres. Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par les trois oxygènes de la base, appelés oxygène pontant ou oxygène basal. Le quatrième atome d'oxygène, oxygène apical, situé à la pointe de chaque tétraèdre, fait le lien avec la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygènes apicaux et deux groupements OH.

Le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. Ce déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques où les cations compensateurs sont des ions K^+ non hydratés (Figure 1.4). Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

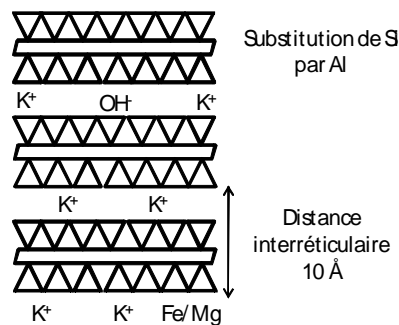


Figure 1.4 Structure de l'illite $KAl_2(OH)_2, (AlSi_3(O, OH)_{10})$

I.1.4. Comportement des argiles dans l'eau

Le comportement des argiles en milieu aqueux dépend de la nature des surfaces. Ainsi, une plaquette de kaolinite est délimitée par 3 surfaces différentes [KON 06, BON 09] :

- une surface latérale caractérisée (dans le vide) par des liaisons coupées très électrophiles Si-O ou Al-O (Figure 1.5). La présence de doublets électroniques incomplets sur Si, Al et sur O entraîne une forte affinité pour les anions et les espèces donneuses d'électrons. Le résultat est une surface latérale chargée négativement.

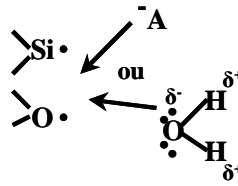


Figure 1.5 Représentation schématique de la surface latérale siliceuse de l’illite et schéma de la réaction avec des donneurs d’électrons

- une surface basale "alumineuse" caractérisée (dans le vide) par l’absence de liaisons coupées (Figure 1.6). En solution aqueuse, la surface se comporte comme un acide car elle peut réagir avec des anions ou des doublets d’électrons (comportement électrophile). Lorsque la solution est riche en espèces négatives (anions ou ions hydroxyde), la surface alumineuse est chargée négativement.

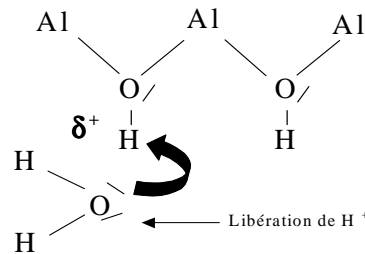


Figure 1.6 Réaction sur la surface alumineuse d’une kaolinite

- une surface basale “siliceuse” caractérisée (dans le vide) par l’absence de liaisons coupées (Figure 1.7). En solution aqueuse, la surface se comporte comme une base car elle peut réagir avec des cations ou des protons (comportement nucléophile). Ainsi, en milieu acide ou neutre, la surface est plutôt chargée positivement.

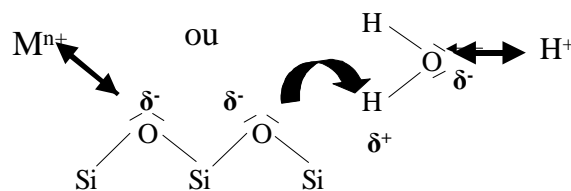


Figure 1.7 Réaction sur la surface siliceuse d’une kaolinite

En prenant en considération ces différents phénomènes, les surfaces peuvent être chargées en solution et la nature de la charge évolue en fonction du pH de la solution comme indiqué Figure 1.8.

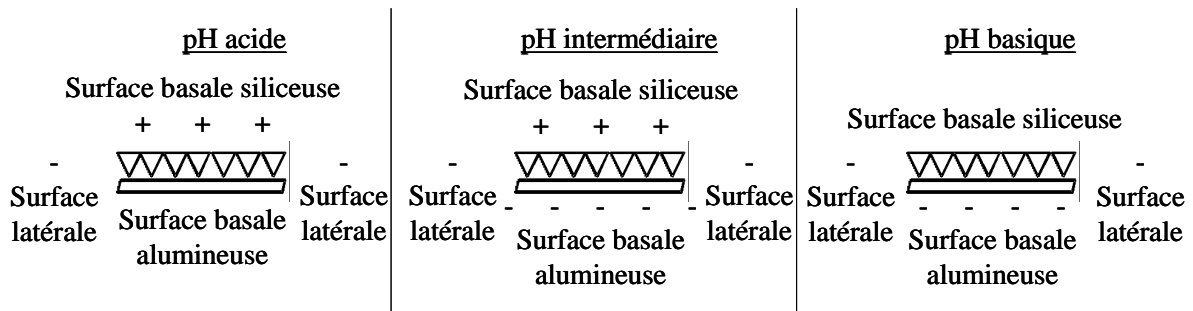


Figure 1.8 Charge de surface d'une kaolinite en fonction du pH

Une plaquette d'illite, quant à elle, est délimitée par :

- une surface latérale caractérisée (dans le vide) par des liaisons coupées très électrophiles,
- deux surfaces basales "siliceuses" caractérisées (dans le vide) par l'absence de liaisons coupées.

En appliquant la même approche que précédemment, la charge de surface varie également en fonction du pH (Figure 1.9).

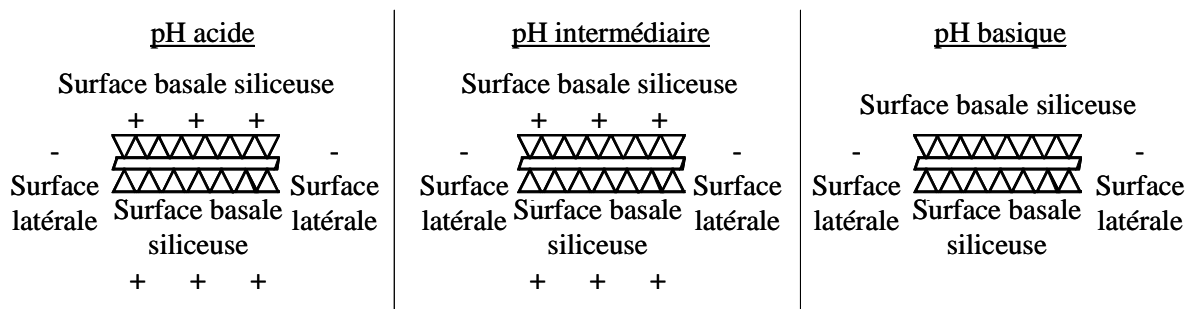


Figure 1.9 Charge de surface d'une illite en fonction du pH

Les plaquettes d'illite immergées dans une solution possédant un pH acide ou intermédiaire présente des surfaces basales chargées positivement et des surfaces latérales négatives. En milieu basique, la charge, de signe négatif, est portée par les surfaces latérales.

I.1.5. Applications

La disponibilité des argiles et leur facilité de transport ont conduit à les utiliser dans de nombreux domaines. Traditionnellement employées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, elles sont employées dans l'industrie chimique à cause de leurs propriétés absorbantes, émulsifiantes et abrasives. Les propriétés absorbantes font qu'elles sont usitées pour filtrer les eaux souillées, les vins et dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Les propriétés émulsifiantes proviennent du caractère plus ou moins hydrophile des argiles. Cette

propriété permet de les employer dans la fabrication des papiers, des emballages, des caoutchoucs et des matières plastiques.

Les argiles crues, comme le talc, grâce à leur caractère abrasif, servent à polir des métaux précieux.

Notons également l'emploi d'argiles dans l'industrie pharmaceutique, où elles peuvent servir d'emplâtre pour consolider les fractures, mais permettent également la fabrication de médicaments à effets retardés ou de pansements stomacaux. Les argiles sont également à la base de nombreuses formulations de produits cosmétiques, savons, shampoings, pommades, masques purifiants. Utilisées en bain de boue, elles agissent sur les rhumatismes et affections de la peau.

Une importante utilisation des argiles est celle de la fabrication de réfractaires pour les fours, creusets et moufles. Ces argiles sont essentiellement à base de kaolin et servent aussi à la fabrication des cheminées et conduits de fumées.

Les argiles sont très présentes dans le domaine de l'habitat, sous forme de briques, tuiles, pavages de sol, faïences émaillées. Mais ont également un usage domestique. En effet, elles rentrent dans la composition des porcelaines, faïences.

Les argiles sont également utilisées dans des technologies plus innovantes, elles entrent en effet dans la composition de nanocomposites, comme renfort de polymère principalement [BAN 10, MES 09].

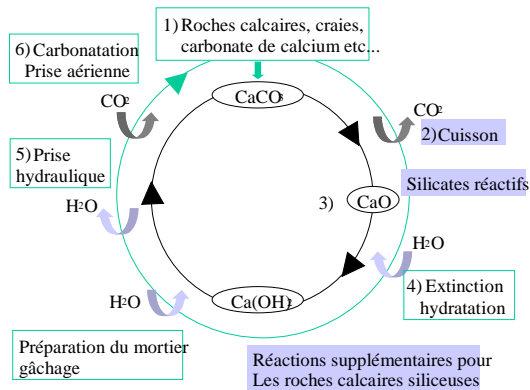
I.2. La chaux

I.2.1. Présentation

La chaux existe depuis plusieurs milliers d'années. Les Égyptiens la mirent en œuvre, alliée ou non au plâtre, pour monter les pyramides. Les civilisations mésopotamiennes, phéniciennes, les Incas ou les Mayas eurent également recours à la chaux pour bâtir. Dès les premiers siècles, la chaux fit l'objet de toutes les études et connut son heure de gloire dans le bâtiment. Avec la découverte du ciment dans la 2^{ème} moitié du XIX^{ème} siècle et sa production industrielle en début de XX^{ème} siècle, la chaux perdit de sa prédominance dans le bâtiment. Les fours à chaux très abondants dans nos campagnes s'éteignirent les uns après les autres.

La chaux résulte de la cuisson d'une roche calcaire à une température comprise entre 800 et 1000 °C (Etape 2, Figure 1.10). Le constituant majoritaire à ce stade est l'oxyde de calcium CaO, ou chaux vive, qui va s'hydrater pour donner de la chaux dite éteinte, ou chaux

aérienne (Etape 2, Figure 1.10). Suivant la composition de la chaux de base, on obtiendra une chaux aérienne ou une chaux hydraulique. La chaux aérienne correspond à la carbonatation d'une chaux, en général très pure, et sa prise est lente (Etape 3, Figure 1.10). La chaux hydraulique, quant à elle, provient de la calcination de calcaire mêlé d'argiles. Au contact de l'eau, elle fait prise en quelques heures (Etape 5, Figure 1.10). Une deuxième prise aérienne intervient à des intervalles de temps plus longs, de l'ordre de quelques semaines (Etape 6, Figure 1.10).



- 1) Extraction de la pierre
- 2) Cuisson
- 3) Formation de chaux vive
- 4) Extinction de la chaux
- 5) Prise hydraulique
- 6) Prise aérienne

Figure 1.10 Cycle d'obtention de la chaux www.c-e-s-a.fr/generalites_chaux

I.2.2. Prises de la chaux hydraulique

La chaux utilisée dans cette étude est une chaux hydraulique naturelle, dénommée NHL5 (Natural Hydraulic Lime), provenant des Chaux et Enduits de Saint-Astier (France). Elle est issue de calcaires siliceux et présente un phénomène de double prise. Dans un premier temps, il se produit un durcissement à l'eau, relativement rapide, puis un durcissement à l'air dû au CO₂ qui s'étend sur plusieurs années (Figure 1.11). La première prise, la prise hydraulique, est assurée par la réaction entre les silicates de calcium (ou les aluminates et ferro-aluminates de calcium) et l'eau qui forment des hydrates insolubles (CSH) et de la chaux aérienne. Ces éléments confèrent à la chaux des propriétés mécaniques à court terme, tandis que les propriétés à long terme sont dues à la carbonatation de la chaux aérienne.

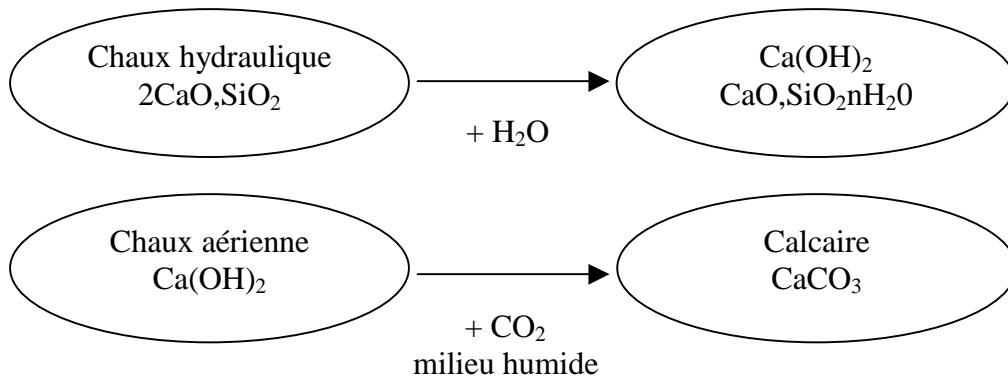


Figure 1.11 Prise de la chaux hydraulique

I.2.3. Applications

Produit entièrement naturel, connu depuis fort longtemps, les chaux connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt dans le bâtiment mais ont toujours connu un grand nombre d'utilisations. La sidérurgie, le traitement des eaux, l'agriculture, ou encore le bâtiment utilisent la chaux aérienne. La chaux hydraulique naturelle, depuis son origine, est principalement employée dans le bâtiment et dans le traitement des sols en place. Ses propriétés uniques en font un liant très indiqué à tous les stades de la construction : elle intervient dans des mortiers à la préparation de la fondation d'un édifice, au montage de maçonnerie, à la pose du carrelage, au ragréage des murs et à la fixation des couvertures. En raison de son hydraulité, elle effectue une prise plus rapide que la chaux aérienne et ses résistances mécaniques lui sont supérieures. En application manuelle ou mécanique, elle est également très facile à travailler, ce qui la met à la portée d'un plus grand nombre d'utilisateurs.

Les maçons et les décorateurs utilisent aujourd'hui, de plus en plus fréquemment la chaux pour la décoration extérieure comme intérieure du bâti ancien et moderne. La couleur blanche constante de la chaux hydraulique naturelle met en valeur les sables locaux et les terres naturelles pour la mise en œuvre d'enduits de façade colorés et de crépis. Elle isole et protège les habitations et s'adapte davantage que les liants artificiels aux mouvements des murs de constructions.

La chaux est également utilisée en agriculture pour augmenter le pH des sols, ce qui contribue à augmenter le rendement des cultures dans plusieurs conditions de sols. Elle permet d'améliorer la structure physique du sol en réduisant la formation de croûte en surface, en augmentant la rétention d'eau et en réduisant l'érosion du sol. Le chaulage aide les cultures

à tolérer la sécheresse ou l'humidité en augmentant la pénétration des racines et la percolation de l'eau à travers le sol.

L'utilisation de chaux pour ajuster le pH des sols peut réduire les niveaux de toxicité du manganèse, du fer et de l'aluminium. Le manganèse et le fer sont toxiques pour les plantes dans un sol à faible pH. La solubilité de l'aluminium augmente avec la diminution du pH du sol. Des niveaux élevés d'aluminium peuvent restreindre le développement des racines et des plantes. En plus des usages précédents, il a été démontré que la chaux augmente l'assimilabilité des nutriments par les plantes et, naturellement, ajoute du calcium au sol.

II. Les fibres

II.1. Généralités

Les fibres sont caractérisées par une longueur au moins trois fois supérieure à leur diamètre. Elles peuvent être classées selon plusieurs critères, leur nature chimique, leur longueur, leur origine... Dans la suite, nous distinguerons les fibres synthétiques et artificielles des fibres naturelles.

II.1.1. Les fibres synthétiques et artificielles

Les fibres synthétiques (polyamides, polyuréthanes...) s'obtiennent par polymérisation de monomères organiques provenant des produits de la distillation de la houille, du pétrole ou des produits dérivés du gaz naturel. La première fibre plastique, le nylon, a été commercialisée en 1938, et depuis de nombreux tissus synthétiques sont apparus : les fibres acryliques, l'aramide, l'oléfine et le polyester. Elles sont principalement utilisées pour réaliser des matériaux d'isolation, mais également pour la fabrication de tissus pare-balles.

Les fibres artificielles (viscose, acétate de cellulose...) sont issues de la transformation chimique de polymères organiques provenant de matières naturelles brutes (cellulose, caséine, algues...). Les substances obtenues sont pressées dans des filières puis solidifiées par refroidissement, évaporation du solvant ou précipitation. L'étirage final oriente les molécules et confère à la fibre des propriétés techniques spécifiques.

II.1.2. Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des substances filamenteuses issues de végétaux, d'animaux et de minéraux susceptibles d'être filées pour fabriquer des fils et des cordes. Elles sont tissées, tricotées ou tressées pour confectionner des textiles indispensables à la société.

On distingue :

- Les fibres végétales qui comprennent : les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres dures extraites de feuilles (sisal), de troncs (chanvre de Manille), d'enveloppes de fruits (noix de coco),
- les fibres animales qui proviennent des poils, telle que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie,
- les fibres minérales, telle que l'amiante.

II.2. Les fibres de chanvre

II.2.1. Présentation

Le chanvre ou *Cannabis Sativa* est originaire d'Asie centrale, cultivé depuis 8000 ans pour sa fibre textile et sa graine oléagineuse. Il aurait été introduit en Europe par les Scythes, il y a environ 3000 ans. En France, sa culture atteignait 200 000 hectares au milieu du XIX^{ème} siècle, mais 50 ans plus tard, la disparition de la marine à voile, grande utilisatrice de ce textile solide, conjointement avec l'importation des fibres textiles d'Outre-mer comme le coton, fait chuter les surfaces exploitées à 37 000 hectares. Cinquante années plus tard, l'arrivée des textiles synthétiques finit d'achever l'exploitation du chanvre. Il n'en reste qu'une soixantaine d'hectares dans les années soixante. Aujourd'hui, le chanvre présente un regain d'intérêt grâce à de nouveaux débouchés : matériaux de construction, remplacement des fibres de verre en plasturgie ou textile [MAI 03].

II.2.2. Constitution de la plante

Le chanvre ou *Cannabis Sativa* est une plante annuelle et herbacée de la famille des Cannabinacées. Elle est constituée de deux parties : la graine et la tige. La graine, ou chènevis, connaît des applications dans l'alimentation et la cosmétique. Quant à la tige, un défibrage mécanique permet de séparer la fibre et le bois, appelé chènevotte. La chènevotte est la partie ligneuse et représente 40 à 60 % de la masse de la tige. Ce sous produit du

chanvre est capable d'absorber jusqu'à quatre fois son poids en eau ; elle est donc principalement vendue comme litière pour les animaux. Les particules de chènevotte possèdent une faible densité (130 kg/m^3) et un pouvoir isolant élevé, lié à la constitution du bois, formé par des vaisseaux permettant la circulation de la sève. Après séchage, ces vaisseaux se vident de la sève laissant ainsi place à des alvéoles renfermant de l'air, d'où le caractère isolant (Figure 1.12).

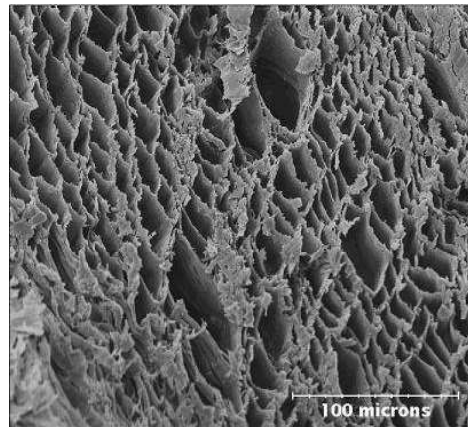


Figure 1.12 Micrographie de la partie boisée d'une tige de chanvre [SED 07]

La fibre, quant à elle, sert principalement à la confection de papier haut de gamme. Mais aujourd'hui, la fibre trouve de nouveaux débouchés : l'isolation, la plasturgie en automobile notamment, pour remplacer la fibre de verre, et le textile.

II.2.3. Structure de la fibre de chanvre

Les fibres de chanvre, fibres végétales extraites de la tige de la plante, sont assimilables à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La coupe d'une tige est schématisée Figure 1.13.

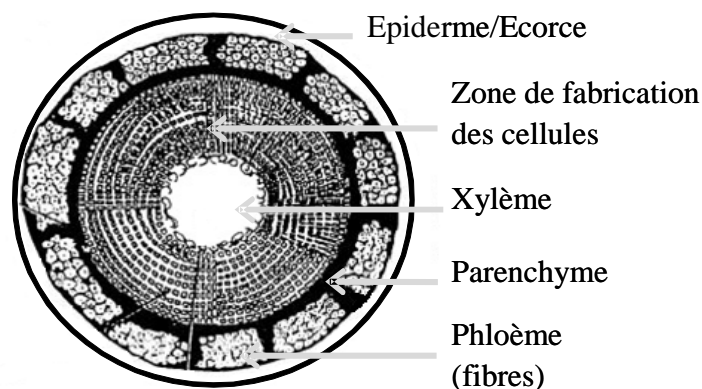


Figure 1.13 Schéma en coupe d'une tige <http://plantes-a-fibres.goum.info/>

Une fois les cellules créées dans la zone de fabrication, elles se déplacent soit vers l'intérieur (vers le xylème), soit vers l'extérieur (vers le phloème) de la tige. C'est par ce phénomène que lors de la croissance du chanvre, les diamètres des tiges augmentent. A leur création, les cellules sont indifférenciées. Elles deviennent alors des fibres au cours d'une étape appelée maturation. Durant cette étape, la paroi de ces cellules devient épaisse, ce qui leur confèrera certaines propriétés mécaniques intéressantes.

Avec le temps, plusieurs couches de fibres vont être créées, les fibres les plus anciennes étant poussées vers l'extérieur par les plus jeunes. On parle alors d'anneaux de fibres. Plus on considère une section vers le pied de la tige (partie la plus vieille) plus il y aura d'anneaux.

Les fibres végétales sont en fait regroupées dans des faisceaux de fibres. La structure d'une fibre est constituée d'une lamelle moyenne, d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire, elle-même constituée de trois couches (Figure 1.14).

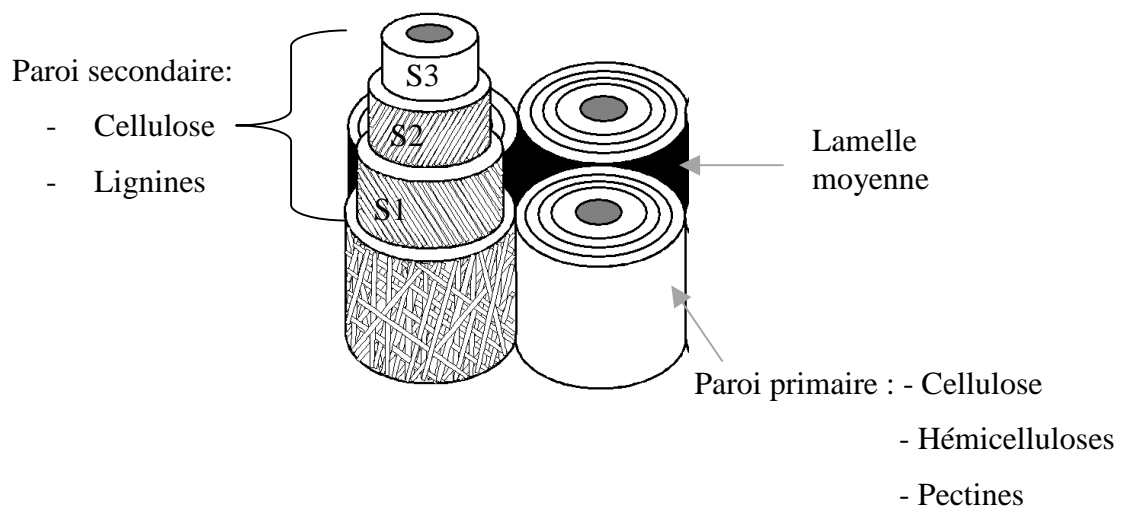


Figure 1.14 Structure d'une fibre

La lamelle moyenne se forme la première et est riche en substances pectiques. Les parois primaire et secondaire contiennent une armature formée de microfibrilles de cellulose, dans une matrice contenant des hémicelluloses, des pectines et de la lignine [MOH 00]. La paroi primaire se présente comme un réseau lâche de microfibrilles de cellulose, englobées dans une matrice amorphe fortement hydratée de pectines et d'hémicelluloses. La paroi secondaire, quant à elle, est une structure inextensible et faiblement hydrophobe, constituée de cellulose et de lignines. Elle présente trois couches successives S1, S2 et S3, se distinguant par l'orientation des microfibrilles de cellulose, et conférant une grande résistance à la paroi.

Les propriétés mécaniques des fibres naturelles sont déterminées par le pourcentage de cellulose et l'angle des microfibrilles de cellulose dans la paroi cellulaire secondaire. Un faible

angle de microfibrilles indique un alignement parallèle des fibrilles de cellulose dans la direction de la fibre.

II.2.4. Composition chimique des fibres de chanvre

I.1.3.3 La cellulose

La cellulose est une molécule glucidique formée de longues chaînes dont le motif de base est le glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, n étant compris entre 200 et 3000 (Figure 1.15). Des liaisons hydrogènes au sein des chaînes ou entre les chaînes relient plusieurs molécules de cellulose et permettent la formation de feuillets ou microfibrilles rigides et résistants.

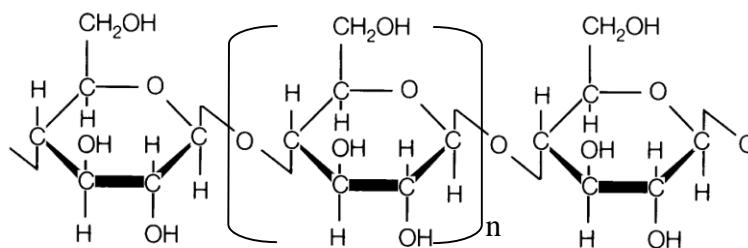


Figure 1.15 Structure chimique de la cellulose

Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Malgré la présence multiple de groupements fonctionnels hautement réactifs que sont les hydroxyles, la cellulose réagit difficilement. Les liaisons intermoléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. La cellulose n'est pas hydrosoluble, mais est fortement hydrophile. Afin d'augmenter la capacité de la cellulose à réagir chimiquement, en augmentant par exemple l'accessibilité des surfaces cristallines, divers traitements sont employés. En particulier, l'utilisation de certaines bases organiques, comme l'hydroxyde de sodium à forte concentration, mène à une ouverture des régions amorphes liant les cristallites.

I.1.3.4 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés et donc mal définis : pour certains biologistes, il s'agit de la fraction extraite de la paroi en conditions alcalines. Pour d'autres, il s'agit d'un polymère de la paroi avec une structure particulière par rapport aux pectines. Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et acides uroniques (Figure 1.16) [JOS 80].

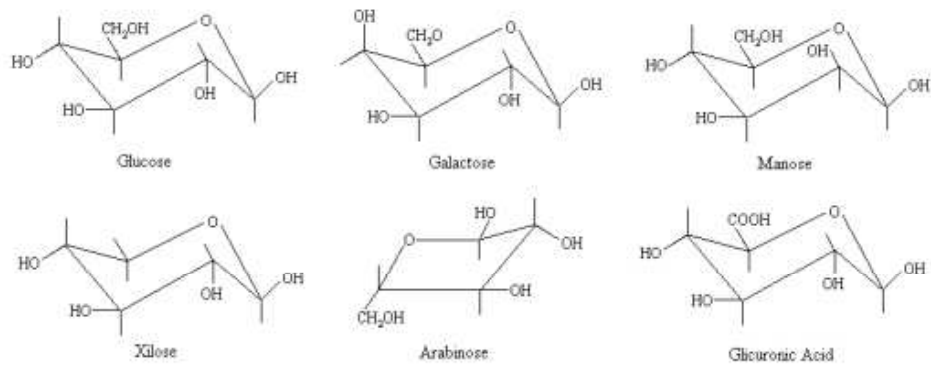


Figure 1.16 Principaux constituants des hémicelluloses

L'hémicellulose diffère de la cellulose selon quatre aspects :

- le premier est qu'elle contient plusieurs unités de sucres différentes contrairement à la cellulose qui contient seulement des unités de glucose ;
- elle peut être ramifiée, contrairement à la cellulose qui est linéaire ;
- le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de résidus 'ose' par chaîne, est 10 à 100 fois plus élevé pour l'hémicellulose que pour la cellulose ;
- les constituants de la cellulose diffèrent d'une plante à l'autre.

La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes, présentée Figure 1.17.

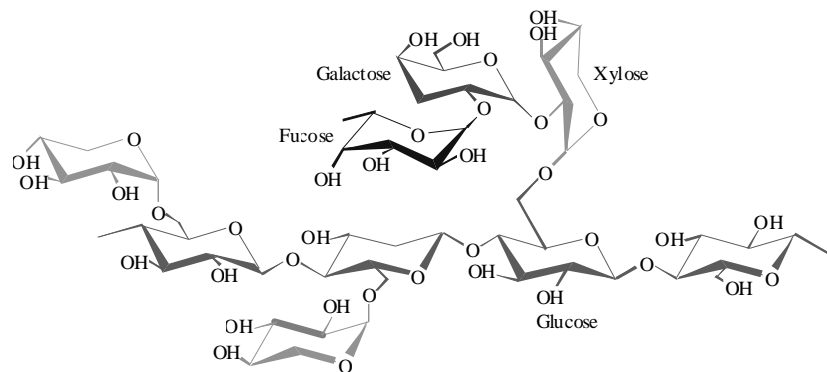


Figure 1.17 Structure d'un type de xyloglucane

Les xyloglucanes sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [GAS 99, PRA 02]. Par suite de leur conformation, les xyloglucanes peuvent contracter des liaisons H avec la cellulose. A cause de la présence de chaînes latérales, ils ne sont pas eux-mêmes susceptibles de constituer des fibrilles. Ils peuvent ainsi jouer un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale, organisée en liant les fibrilles de cellulose entre elles.

I.1.1.5 Les pectines

Les pectines constituent un ensemble complexe de macromolécules. Elles sont formées d'une chaîne principale et de chaînes secondaires greffées. Les monomères sont variés, ainsi que le type de branchement. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Elle forme un acide polygalacturonique et certains de ses monomères peuvent être méthylés (Figure 1.18) [BAR 80].

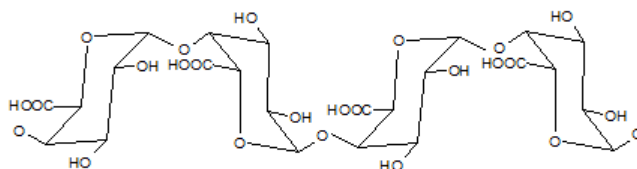


Figure 1.18 Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique

Leur structure est souvent idéalisée par la succession de zones dites "lisses", constituées d'homogalacturonanes, et de zones dites "hérissées", constituées d'un squelette principal "rhamnogalacturonane I" branché par des chaînes latérales d'oses neutres. Ces trois entités "homogalacturonane", "rhamnogalacturonane I", "chaînes latérales d'oses neutres" forment les domaines constitutifs des pectines (Figure 1.19).

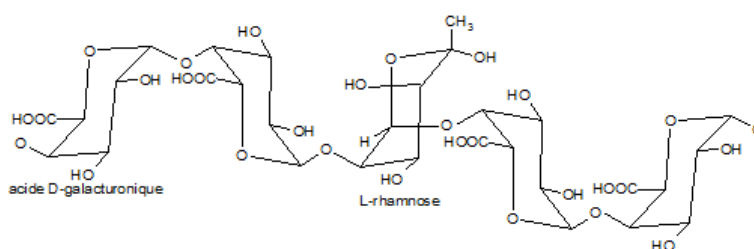
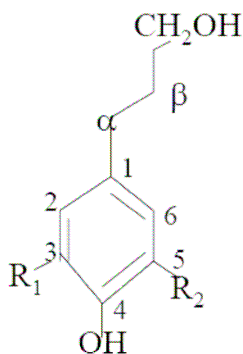


Figure 1.19 Formation d'un coude par la présence de rhamnose

I.1.1.6 Les lignines

Les lignines sont des polymères complexes constituées de phénylpropanes avec des constituants aliphatiques et aromatiques à caractère plutôt hydrophobe. La lignine est associée de façon covalente à la cellulose ou à l'hémicellulose via l'acide férulique. Il existe trois constituants de base de la lignine : l'alcool 4-coumarylique (G pour gaïacylpropane), l'alcool coniférylique (H pour p-hydroxyphenylpropane) et l'alcool sinapylique (S pour siringylpropane (Figure 1.20).



Alcool para-coumarylique : R1, R2=H
 Alcool coiférylique : R1= OCH₃, R2=0
 Alcool sinapylique : R1, R2=OCH₃

Figure 1.20 Formule chimique de la lignine

Les proportions des différents monomères varient selon l'espèce végétale et la localisation au sein de la paroi [FRE 65, SAK 80]. La lignine contribue à la résistance mécanique des parois des cellules de la plante et confère une résistance aux agents pathogènes.

III. Les matériaux composites

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leur performance et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [GAY 87]. Au sein d'un matériau composite, nous avons donc toujours l'association de deux constituants de base, le renfort et la matrice.

III.1. La matrice

III.1.1. Les matrices synthétiques organiques

Les composites à matrice organique (CMO), ou composites à matrice polymérique (CMP), offrent de hautes propriétés mécaniques, une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation, de bonnes propriétés électriques et diélectriques. L'inconvénient de ces matrices est leur tenue limitée en température et au feu. Leur vieillissement est également un inconvénient.

III.1.2. Les matrices métalliques

Les composites à matrice métallique (CMM) possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électrique et thermique. Par rapport aux métaux, ils ont une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure.

III.1.3. Les matrices minérales

Les composites à matrice céramique (CMC) sont réalisés dans le but de remédier au caractère fragile de la céramique et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau. Les CMC (C, Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MgO , SiC) peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres [DUP 04].

III.2. Le renfort

Le renfort a pour rôle d'assurer la fonction mécanique. Il existe deux types de renforts : les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être :

- Inorganiques : verre, silice, carbone, céramiques,
- organiques : aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

En fonction des propriétés mécaniques recherchées, on rencontre plusieurs architectures de renforcement :

- unidimensionnelle : les fibres sont orientées dans la même direction ;
- bidimensionnelle : les surfaces sont tissées ou non tissées ;
- tridimensionnelle : il existe des volumes préformés ou non, constitués par des fibres orientées suivant plusieurs directions de l'espace ;
- multidirectionnelle aléatoire : il s'agit soit de fibres coupées et broyées sans arrangement particulier, soit de feutres de fibres agglomérées par un liant.

Parmi les matériaux composites récents, le plus employé est le béton, mélange composé de granulats minéraux rigides, de ciment, de sable et d'eau. Cette formulation de base peut être agrémentée d'adjuvants, de façon à obtenir des propriétés particulières, e.g. fluidité, prise plus ou moins rapide. D'autres constituants peuvent également être ajoutés, comme l'acier dans des bétons armés ou précontraints, ou des fibres, afin d'augmenter les performances mécaniques. Ce matériau présente donc des propriétés mécaniques intéressantes et une bonne durabilité, mais son impact sur l'environnement n'est pas négligeable. Or, le protocole de Kyoto, ratifié en 1998, visant à lutter contre les changements climatiques mondiaux en réduisant les émissions de gaz carbonique, a eu pour conséquence d'accélérer la transition vers des matériaux plus respectueux de l'environnement. Cette évolution s'effectue

par la conception d'un béton "environnemental" et par le remplacement progressif des produits pétrochimiques par des ressources renouvelables, telles que les cultures non vivrières [HAB 08]. Etant une importante ressource renouvelable, les fibres naturelles sont appelées à jouer un rôle de premier plan dans cette transition vers des matériaux traditionnels permettant d'offrir un habitat sain, confortable, respectueux de l'environnement et économique.

IV. Les composites renforcés par des fibres naturelles

IV.1. Intérêt des fibres végétales

L'utilisation de fibres végétales comme agent de renfort dans les matériaux composites connaît un intérêt croissant depuis les années 1990, car elles jouent un rôle important dans le développement de composites haute performance respectueux de l'environnement [VAN 05].

Les fibres végétales, telles que le bois, le coton, le lin, le chanvre, le sisal ou le jute, sont des matières premières abondantes dans le monde qui présentent un faible coût, une densité peu élevée et un caractère recyclable. En conséquence, elles viennent concurrencer les fibres synthétiques, telles que les fibres de verre, dont la production et le recyclage ont un impact plus lourd sur l'environnement [JOS 04]. En effet, les besoins en énergie pour la production de couches de fibres de verre ou de fibres de lin diffèrent considérablement puisqu'ils s'élèvent respectivement à 57,4 MJ/kg et 9,6 MJ/kg. Les fibres naturelles sont également biodégradables car elles sont dégradées par des micro-organismes, et lors de leur dégradation, seuls de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane et des produits non-toxiques pour l'environnement se forment. La quantité de dioxyde de carbone émise n'est pas néfaste, car elle correspond à la quantité de carbone absorbée pendant la croissance de la plante [BAL 04]. Un composite renforcé par des fibres naturelles peut également contribuer au respect de l'environnement grâce à son poids inférieur et, pour une application dans l'automobile, une consommation réduite de carburant des véhicules de transport en résulte [FAO 04].

De plus, les fibres végétales possèdent de caractéristiques mécaniques très intéressantes, comme indiqué dans le Tableau 1.1. Elles trouvent donc des applications dans les domaines de l'ingénierie, de l'électronique et de l'automobile [TSE 05- ADE 05]. Les valeurs du Tableau 1.1 présentent une certaine variabilité liée à l'origine des fibres, leur variété, à la nature des constituants, aux conditions de croissance et de récolte des fibres, ainsi qu'aux différents traitements qu'elles peuvent avoir subi [BAL 02, BAL 04, THY 08].

Fibres végétales	Module d'Young en traction (GPa)	Allongement à la rupture en traction (%)	Contrainte à la rupture en traction (MPa)	Masse volumique (g.cm ³)
Lin	12-85	1-4	600-2000	1,54
Ramie	27-128	1,2-3,2	400-1000	1,56
Chanvre	35	1,6	389	1,48
Jute	26,5	1,5-1,8	393-773	1,44
Sisal	9-21	3-7	350-700	1,45
Coton	5,5-12,6	7-8	287-597	1,5
Fibres synthétiques	Module d'Young en traction (GPa)	Allongement à la rupture en traction (%)	Contrainte à la rupture en traction (MPa)	Masse volumique (g.cm ³)
Verre	72-73	4,6-4,8	3200-3400	2,54

Tableau 1.1 Propriétés mécaniques moyennes des fibres en traction [BAL 04]

L'âge de la plante intervient également sur les propriétés mécaniques de la fibre. En effet, les propriétés des fibres naturelles sont dépendantes des propriétés de leurs constituants ainsi que de leur arrangement. La cellulose, constituant majoritaire des fibres, confère aux fibres de bonnes propriétés de résistance mécanique, de part sa forte structure cristalline et son arrangement très ordonné. Cette quantité ne cesse de croître avec le temps ; une plante jeune aura donc une résistance mécanique plus faible car elle possèdera moins de cellulose [KEL 01]. Cependant, si la structure cristalline de la cellulose est modifiée, e.g. lorsque l'on passe de la cellulose I, très cristalline, à de la cellulose II, amorphe, les propriétés mécaniques sont dégradées [BLE 99].

Les avantages et les inconvénients des fibres naturelles sont regroupés dans le Tableau 1.2.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Biodégradabilité - Faibles coûts - Densité faible - Absence de résidu après incinération - Entièrement recyclables - Neutre pour l'émission de gaz carbonique - Propriétés mécaniques identiques aux renforts traditionnels - Bonnes propriétés d'isolation phonique et thermique 	<ul style="list-style-type: none"> - Biodégradabilité - Absorption d'eau - Les conditions de culture et de conservation influent sur les propriétés des fibres - Faible résistance au feu (200-230°C) - Faible stabilité dimensionnelle - Anisotropie des fibres - Disponibilité des fibres

Tableau 1.2 Avantages et inconvénients des fibres végétales

L'inconvénient majeur des fibres végétales est leur faible stabilité dimensionnelle due principalement à leur caractère hydrophile. La biodégradabilité des fibres est un avantage mais également un inconvénient. C'est un avantage du point de vue de la recyclabilité, mais lorsque ces fibres sont introduites dans des matrices, elles peuvent être dégradées à long terme par les micro-organismes présents dans le milieu ou par la basicité de ce dernier.

IV.2. Matrice polymère renforcée par des fibres naturelles

De nombreuses études s'intéressent à l'incorporation de fibres naturelles dans des matrices polymériques de type thermodurcissables ou thermoplastiques. Ce type de composites existe depuis plus de 100 ans. En 1896, par exemple, les sièges des avions et les réservoirs à essence étaient faits en fibres naturelles avec un faible pourcentage de liant polymérique. En 1908, des composites associant une résine phénolique au coton ou au papier ont été développés pour la réalisation industrielle de panneaux et de tubes pour l'électronique [BLE 99]. Cependant, ces tentatives ne prenaient pas en compte le caractère composite des matériaux ni le rôle de renfort joué par les fibres. Les fibres naturelles ont ensuite été remplacées par des fibres plus performantes, de type synthétiques ou métalliques (fibres de verre, polypropylène...).

De nos jours, les polymères renforcés par des fibres végétales ont des applications techniques dans le domaine de l'automobile et les industries de conditionnement principalement. Ce matériau composite est chauffé et comprimé pour en faire des morceaux moulés dans les trois dimensions. Dans l'automobile, ce type de composite est le plus souvent utilisé pour les garnitures intérieures comme les panneaux de portières, les accoudoirs moulés, le bas de la surface vitrée arrière, les garnitures de pavillon, les doublures de coffres de voiture et les tableaux de bord. L'Allemagne, par exemple, produit environ 5,5 millions de véhicules (voitures et camions), et son industrie automobile a consommé, en 2005, 19 000 tonnes de fibres naturelles dans des matériaux composites, hors bois et coton, soit 3,45 kg par véhicule [ARI 07]. Si la teneur en fibres naturelles des composites est renforcée en vue d'obtenir une qualité équivalente aux matériaux à base de fibres de verre, la quantité de polymères synthétiques peut de ce fait être réduite. L'étude comparative du cycle de vie d'une pièce pour véhicule automobile en résine époxyde renforcée par des fibres de chanvre, et d'une pièce réalisée à partir de polystyrène-butadièneacrylonitrile (ABS) selon différentes méthodes, a révélé que non seulement la pièce renforcée avec des fibres de chanvre présentait un avantage du point de vue de l'environnement durant la phase de production, et que la réduction de poids permettait une économie d'énergie substantielle avec des avantages additionnels pour l'environnement au cours de la phase d'utilisation [FAO 04].

Les interactions fibres/fibres ainsi que les interactions fibres/matrice ont un rôle crucial sur les propriétés mécaniques du matériau composite. Si l'adhésion à l'interface entre la fibre et la matrice est trop faible, les fibres ne vont pas jouer leur rôle de renfort. En effet, les propriétés mécaniques vont dépendre de nombreux paramètres tels que la fraction volumique de fibres, leur longueur, l'adhésion fibres/matrice, le transfert de charges à l'interface et l'orientation des fibres. Par ailleurs, l'incorporation de fibres hydrophiles dans une matrice hydrophobe conduit à un système hétérogène qui peut être la source de nombreux problèmes causés par l'incompatibilité entre les caractères hydrophile des fibres et hydrophobe des polymères, mais également par l'instabilité thermique des fibres, ce qui rend l'utilisation des thermoplastiques délicate [BEL 05]. Ce problème de compatibilité est accentué par la variation dimensionnelle des composites dans des conditions d'humidité accrue. En effet, lorsque de l'eau est absorbée, la matrice plastique est comprimée par le gonflement des fibres, et lors du séchage, les fibres se rétractent, ce qui provoque une propagation de fissures et donc une détérioration sévère des propriétés mécaniques [TSE 05]. Les propriétés mécaniques de ce système vont être dégradées dû au manque d'adhésion entre

les fibres et la matrice. Afin de palier ce problème, un pré traitement des fibres est nécessaire, de type blanchiment, acétylation, greffage de monomère. En addition du traitement chimique, l'utilisation d'un agent couplant peut également être explorée (silane, zirconate).

Dans les composites à matrice therm durcissable, les fibres naturelles sont utilisées de façon unidirectionnelle sous forme de ruban ou tapis. Ces fibres sont imprégnées avec des résines de type époxy, phénol ou polyester puis exposées à de hautes températures pour qu'elles durcissent. Ces polymères therm durcissables contiennent des groupements réactifs qui aident au développement de l'interface et permettent ainsi d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques [NAB 99]. Pour des composites sisal/polyester, l'effet de traitements avec du silane, du titanate de Neopentyl (diallyl)oxy, tri(dioctyl)pyro-phosphato et du zirconate de Neopentyl (diallyl)oxy, triacryl a été étudié par Singh et al. [SIN 96]. Les traitements engendrent une augmentation des propriétés des composites aussi bien dans des conditions humides que sèches [BIS 91]. Les différents paramètres utilisés lors du procédé ainsi que la fraction volumique de fibres ont également un impact sur les propriétés et font l'objet de plusieurs études [SEM 86, ZHU 95, SAN 86].

La mise en forme de composites thermoplastiques renforcés par des fibres naturelles nécessite l'extrusion de la matière première à la température de ramollissement suivie par des procédés de mise en forme tels que le moulage sous pression ou le formage à chaud. L'influence de divers traitements chimiques sur les propriétés de composites sisal/polyéthylène a été étudiée par Joseph et al. [JOS 96]. Les traitements chimiques à base d'hydroxyde de sodium, d'isocyanate et de peroxyde de sodium permettent d'améliorer les liaisons entre les fibres de sisal et la matrice, ce qui augmente les propriétés mécaniques et assure une meilleure stabilité dimensionnelle. Pour les composites constitués de fibres de cellulose dans une matrice polypropylène, les études de Dalvag et al. ont montré que l'utilisation d'anhydride maléique modifiait le polypropylène et engendrait une amélioration de la résistance et de la ductilité du matériau [DAL 85]. L'introduction de bois traité avec du silane dans une matrice PMMA améliore la résistance en compression des composites de 180 à 210 % par rapport à du bois non traité. Cette augmentation pourrait venir de l'insertion de polymère dans les espaces du bois [ELV 95].

IV.3. Matrice minérale renforcée par des fibres naturelles

L'incorporation de fibres végétales dans des mortiers connaît une réelle expansion depuis les années 1990 suite aux problèmes rencontrés avec l'amiante. En effet, les fibres végétales sont beaucoup plus saines et leur incorporation dans un mortier, de type plâtre ou ciment, n'engendre aucun problème de type sanitaire. L'autre atout majeur est que le prix de revient d'un tel composite est 30 % inférieur à un produit de construction traditionnel [ARS 01].

La fonction des fibres dans une matrice minérale est de conférer au matériau composite de bonnes propriétés mécaniques tout en diminuant sa densité. Mais les propriétés obtenues sont fortement dépendantes du type de fibres, de leur longueur, de leur forme, du choix de mélange et des conditions de séchage. Li et al. ont ainsi démontré que la réalisation d'échantillons avec du ciment en voie humide avait un effet positif sur les propriétés mécaniques obtenues en flexion et la dureté des composites résultants, probablement dû à une meilleure adhérence fibre/matrice [LI 06].

Le vieillissement de telles fibres dans un milieu hautement alcalin doit également être pris en considération et être évité par des modifications aussi bien sur la surface des fibres que dans la composition de la matrice [RAM 05]. En effet, les fibres végétales sont affectées par l'humidité et la température extérieure, mais également par le milieu dans lequel elles sont immergées. L'alcalinité du milieu cimentaire, susceptible de décomposer différents constituants de la fibre (hémicelluloses, lignines...) ainsi que la variation dimensionnelle des fibres engendrent une dégradation des propriétés mécaniques des fibres à long terme [VAN 05, JOH 05].

Gram s'est intéressé à la détérioration des fibres végétales de sisal dans du ciment Portland [GRA 83]. La dégradation en milieu alcalin a été évaluée en immergeant les fibres dans des solutions alcalines, sous différentes atmosphères, et en mesurant leur résistance en tension. Ces études ont permis de conclure que le traitement alcalin entraînait une délignification des fibres, ce qui diminuait considérablement la résistance en tension mais aucune mesure directe de la diminution du taux de lignine n'a été effectuée. Un autre phénomène, la minéralisation des fibres, intervient conjointement à la délignification. Cette minéralisation provient de la migration des produits d'hydratation du ciment et consiste en l'imprégnation d'ions calcium, magnésium, aluminium et silicium sur les pectines des parois cellulaires ainsi qu'à l'intérieur du lumen [JOH 05]. D. Sedan et al. ont montré que cette

fixation d'ions minéraux engendrait une augmentation du temps de prise [SED 07]. Cet effet résulterait de la formation d'un complexe entre les pectines et les ions calcium. Toutefois, aucune relation directe entre la résistance mécanique du composite et la minéralisation observée n'a été démontrée.

Pour accroître les performances mécaniques et améliorer l'adhésion à l'interface fibres naturelles/matrice minérale, plusieurs approches ont été étudiées, incluant l'imprégnation des fibres avec des agents bloquants l'adsorption d'eau, tels que le silicate de sodium et le sulfure de sodium, ou des agents hydrophobes [TOL 03]. Les traitements avec les agents bloquants n'ont pas amélioré la cohésion des fibres dans le ciment. Quant aux agents hydrophobes, seul l'acide stéarique a retardé la cassure du composite. Les autres traitements du même type avec de la silicone, du goudron, de l'asphalte ou du polyvinyle acétate, n'ont pas empêché la minéralisation des fibres.

Plusieurs travaux ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques des fibres de cellulose après alcalisation avec différentes concentrations de NaOH [KNI 03, VAL 99, ZHA 05, OUA 05]. Les premières études sont réalisées par Mercer en 1831, qui a découvert que des fibres de coton immergées dans un bain de soude à une concentration de 300 g/l devenaient plus solides et plus réceptives aux teintures. Mwaikambo et Ansell ont traité du chanvre, du jute et des fibres de kapok avec plusieurs concentrations de NaOH et ont montré que la concentration optimale correspondait à 6 % massique [MWA 02]. A ce taux, la plupart des composants non cellulosiques sont dégradés, la cellulose reste sous forme cristalline et l'adhésion fibre/matrice est améliorée. En effet, Oh et al. ont montré que la cellulose I se transformait en cellulose II pour une concentration en soude supérieure à 15 % en masse, et que cela engendrait une diminution des propriétés mécaniques. Okano et al. estiment quant à eux que cette transformation s'effectue au dessus de 6 % en masse [OH 05, OKA 84]. Le traitement à la soude à 6 % en masse permet ainsi d'enlever partiellement les matériaux amorphes présents à la surface de la fibre (cires, graisses..), ce qui modifie la composition chimique et la morphologie de la fibre et entraîne une augmentation de la rugosité ainsi que l'exposition de microfibrilles de cellulose [VAL 99]. Ouajai et Shanks se sont intéressés à l'extraction de solvant (e.g. : acétone, benzène, éthanol) qui modifie la structure de la fibre et ne laisse apparaître qu'une surface cellulosique, ainsi qu'à l'utilisation d'enzymes pour supprimer les pectines et éviter la formation d'un complexe avec les ions calcium et éviter la dégradation des fibres [OUA 05].

Au cours de ces dernières années, plusieurs types de fibres végétales ont été étudiés comme renfort pour une matrice de plâtre. Par exemple, Jorillo et al. ont étudié l'ajout de fibres de sisal dans du plâtre [JOR 95]. Selon eux, les mécanismes de liaison des fibres et du plâtre sont principalement l'adhésion mécanique et les liaisons physico-chimiques de type liaisons hydrogènes. Henandez-Olivarez et al. attribuent, eux, l'augmentation des propriétés mécaniques de composites plâtre-sisal, principalement la ténacité, au déchaussement des fibres et à l'énergie consommée durant le glissement de la fibre dans la matrice [HER 92].

Les études menées sur la chaux évaluent quant à elles l'influence du pourcentage d'eau, de la taille des agrégats et de la porosité sur les propriétés mécaniques des mortiers, mais ne s'intéressent pas à l'introduction de fibres [ARA 05, SED 03, STE 05, LAN 04]. Elles démontrent le fait que la résistance en traction est améliorée en présence d'un faible rapport eau/chaux et par l'ajout de charges minérales grossières. Des écrits portent cependant sur l'incorporation de particules végétales de chanvre dans des matrices de chaux formulées, le matériau composite résultant est appelé béton de chanvre. Cérézo, lors de sa thèse, s'est intéressée à déterminer l'optimum de formulation et à modéliser le comportement mécanique et thermique d'un tel matériau [CER 05].

Peu de travaux portent sur des composites fibres végétales et matrice argileuse. En effet, seuls Al Rim et al. se sont intéressés à l'incorporation de copeaux de bois dans une matrice ciment-argiles [ALR 99]. Ils ont ainsi montré que l'ajout de bois diminuait la masse volumique ainsi que les propriétés mécaniques du matériau composite, mais augmentait son caractère déformable et isolant. La conductivité thermique, mesurée par une méthode de sonde cylindrique, passe ainsi de 0,24 W/m.K à 0,08 W/m.K lorsque le pourcentage massique de bois croît de 10 à 50 %. Ces matériaux présentent également une certaine sensibilité à l'eau, ce qui entraîne des problèmes de durabilité.

CONCLUSION

Les matériaux que nous nous proposons d'étudier dans cette thèse sont des composites très hétérogènes à la fois au niveau de la structure chimique et des propriétés morphologiques, puisqu'ils assemblent des matrices minérales à des fibres d'origine végétales.

L'élaboration, la caractérisation et plus fondamentalement la compréhension des échanges entre les constituants de tels composites est, du fait de l'évolution sociétale de ces dernières années, devenue une préoccupation aussi bien des chercheurs que des industriels. En particulier, l'introduction de fibres végétales dans des matrices minérales (mélange de liants divers et de charges argileuses et siliceuses) est utilisée de façon artisanale par l'homme depuis des millénaires dans le domaine de la construction. Toutefois, les produits artisanaux obtenus présentent une grande variabilité et les propriétés obtenues sont plus dépendantes d'un certain savoir-faire que d'un savoir certain sur la nature des échanges, en particulier physico-chimiques, entre les différents constituants.

Les travaux de cette thèse visent à identifier les échanges, en particulier chimiques, à l'interface fibre végétale/matrice minérale. Pour ce faire, différents traitements chimiques des fibres ont été initiés, et leur conséquence sur les matériaux résultants a été mesurée en terme de performance mécanique (flexion 3 points, 4 points) et de propagation de l'endommagement.

Bibliographie

- [ADE 05] Ademe. "Etude de marché des nouvelles utilisations des fibres végétales", 2005.
- [ALR 99] Al Rim K., Ledhem A., Douzane O., Dheilily R. M., Queneudec, M., "Influence of the proportion of wood on the thermal and mechanical performances of clay-cement-wood composites". *Cement and Concrete Composites* 1999, 21, 4, 269-276.
- [ARA 05] Arandigoyen M., Perez Bernal J. L., Bello Lopez M. A., Alvarez J. I., "Lime-pastes with different kneading water : Pore structure and capillary porosity". *Applied Surface Science* 2005, 252, 1449-1459.
- [ARI 07] ARIST Champagne Ardenne. "Les fibres naturelles dans les matériaux composites en Allemagne". Fiche technique Textiles Techniques n°60, septembre 2007.
- [ARS 01] Arsene M.A., Bilba K., Ouensanga A., " Etude d'un matériau composite : ciment/fibre de bagasse de canne à sucre". *Revue des Composites et Matériaux Avancés* 2001, 1, 11, 7-20.
- [BAL 02] Baley C., "Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase". *Composites : Part A* 2002, 33, 939-948.
- [BAL 04] Baley C., "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites". *Les techniques de l'Ingénieur*, AM 5 130, 2004.
- [BAN 10] Baniyadi, H., Ramazani S.A., A., Javan Nikkhah, S. "Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method". *Materials and Design* 2010, 31, 1, 76-84.
- [BAR 80] Barnoud F., "Les Polymères Végétaux". Edition Monties, Bordas, Paris 1980.
- [BEL 05] Bellman C., Caspari A., Albrecht V., Loan Dan T-T., Mäder E., Luxbacher T., Kohl R., "Elektrokinetic properties of natural fibres". *Colloids and Surfaces A : Physicochemical engineering Aspects* 2005, 267, 19-23.
- [BIS 91] Bisanda E.T.N., Ansell M.P., "The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal epoxy composites". *Composites Science and Technology*, 1991, 41, 2, 165-178.
- [BLE 99] Bledzki A.K., Gassan J., "Composites reinforced with cellulose fibres". *Progress in Polymer Science*, 1999, 24, 221-274.
- [BOU 07] Bourmaud A., Baley C., "Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 1034-1045.

- [CER 05] Cérézo V., "Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de fibres végétales : approche expérimentale et modélisation théorique". Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, MEGA, 2005. Numéro d'ordre 2005ISAL0037.
- [DAL 85] Dalvag H., Klason C., Stromvall H.E., "The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part II : Filling With Processing Aids and Coupling Agents". International Journal of Polymeric Materials, 1985, 11, 9, 9-38.
- [DUP 04] Dupeux M., "Aide-mémoire Science des Matériaux". Edition Dunod, Paris, 2004, 276-277.
- [ELV 95] Elvy S.B., Dennis G.R., Ng L.T., "Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites ". Journal of Materials processing Techniques, 1995, 48, 1-4, 365-371.
- [FAO 04] FAO, "Consultation sur les fibres naturelles". Rome, 15-16 décembre 2004.
- [FON 02] Fontanille M., Gnanou Y., "Chimie et physico-chimie des polymères". Edition Dunod, France, 2002, 462-463.
- [FRE 65] Freudenberg K., "Lignin : its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols". Science, 1965, 148, 595-600.
- [GAS 99] Gassan J., "Composites reinforced with cellulose based fibres". Progress in Polymer Science, 1999, 221-274.
- [GAY 87] Gay D., "Matériaux composites", Edition Hermès, Paris, 1987, 30-38.
- [GRA 83] Gram H.E., "Durability of natural fibres in concrete". Swedish Cement and Concrete Research Institute 1983, 255 pages.
- [HAB 08] Habert G., Roussel N., "Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental?". XXVIème Rencontres Universitaire de Génie Civil, Nancy, 4 –6 juin 2008.
- [JOH 05] John V. M, Cincotto M. A., Sjöström C., Agopyan V., Oliveira C. T. A., "Durability of slag mortar reinforced with coconut fibre". Cement and Concrete Composites 2005, 27, 565-574.
- [JOS 04] Joshi S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K., Arora S., "Are natural fibers composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?". Composites Part A, 2004, 5; 371-376.
- [JOS 80] Joseleau J.P., "Les hémicelluloses", Les polymères végétaux, les polymères pariétaux et alimentaires non azotés. Edition Monties, Bordas, Paris, 1980, 87-121.

- [JOS 96] Joseph K., Thomas S., Pavithran C., " Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibres reinforced polyethylene composites ". *Polymer*, 1996, 37, 23, 5139-5149.
- [KEL 01] Keller A., Leupin M., "Influence of the growth stage of industrial hemp on chemical and physical properties of the fibres". *Industrial crops and products* 2001, 13, 35-48.
- [KNI 03] Knill C.J., Kennedy J.F., "Degradation of cellulose under alkaline conditions". *Carbohydrate Polymers* 2003, 51, 281-300.
- [KON 06] Konan K.L., "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium". Thèse de l'Université de Limoges, GEMH, 2006. Numéro d'ordre 32-2006.
- [LAN 04] Lanas J., Pérez Bernal J.L., Bello M.A., Alvarez Galindo J.I., "Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars". *Cement and Concrete Research* 2004, 34, 2191-2201.
- [LI 06] Li Z., Wang X., "Properties of hemp fibre reinforced concrete composites". *Composites Part A* 2006, 37, 497-505.
- [MAI 03] "La Maison Ecologique". Association Bio Ch'min, février-mars 2003, numéro 13.
- [MES 09] Mesbah, A., Zaïri, F., Boutaleb, S., Gloaguen, J.M., Naït-Abdelaziz, M., Xie, S., Boukharouba, T., Lefebvre, J.M. "Experimental characterization and modeling stiffness of polymer/clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework". *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 114, 5, 1, 3274-3291.
- [MIT 80] Mitra G.B., Mukherjee P.S., "X-Ray diffraction study of fibrous polymers/ Degree of paracrystallinity a new parameter for characterizing fibrous polymers". *Polymer*, 1980, 21, 1403-1409.
- [MOH 00] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G., " Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : an overview". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 276-277, 1-24.
- [MWA 02] Mwaikambo L., Ansell M., "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization". *Applied Polymer Science* 2002, 84, 2222-2234.
- [NAB 99] Nabi Saheb D., Pog J.P., "Natural fibres polymer composites : a review". *Advances in Polymer Technology*, 1999, 18, 4, 351-363.
- [OH 05] Oh S.Y., Yoo D.I., "Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy". *Carbohydrate Research* 2005, 340, 2376-2391.

- [OKA 84] Okano T., Sarko A. "Mercerization of cellulose I. X-Ray diffraction evidence for intermediate structures". *Journal of Applied Polymer Science*, 1984,29,4175-82.
- [OUA 05] Ouajai S., Shanks R.A., "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments". *Polymer Degradation and Stability* 2005, 89, 327-335.
- [PIG 05] Pignal B., "Terre crue". Edition Eyrolles, Paris, 2005.
- [PRA 02] Prat R., Mosiniak M., Roland J.C., "La paroi primaire de la cellule végétale". *Cours de biochimie de l'université Pierre et Marie Curie de Paris*, 2002.
- [RAM 05] Ramakrishna G, Sundararajan T., "Studies of the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar". *Cement and Concrete Composites* 2005, 27, 575-582
- [RAM 05] Ramakrishna G., Sundararajan T., "Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs : a comparative study". *Cement and Concrete Composites* 2005, 27, 547-553.
- [SAK 80] Sakakibara A., "A structural model of softwood lignin". *Wood Science and Technology*, 1980, 14, 89-100.
- [SAN 86] Sanadi A.R., Prasad S.V., Rohadgi P.K., "Sunhemp fibre-reinforced polyester - Part 1 Analysis of tensile and impact properties". *Journal of Materials Science*, 1986, 21, 12, 4299-4304.
- [SED 03] Sédaiïbi Y., Dheilily R.M., Quéneudec M., "Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar : Influence of the physicochemical characteristics of the lime". *Cement and Concrete Research* 2003, 33, 689-696.
- [SED 07] Sedan D., "Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite". *Thèse de l'Université de Limoges, GEMH*, 2007, numéro d'ordre 63-2007.
- [SEM 86] Semsarzadeh M.A., "Fibres matrix interactions in jute reinforced polyester resin". *Polymer Composite*, 1986, 7, 1, 23-25.
- [SIN 96] Singh B., Gupta M., Verma A., "Influence of fiber surface treatment on the properties of sisal polyester composites". *Polymer Composites*, 1996, 17, 6, 910-918.
- [SPE] http://www.spectrosiences.com/IMG/png/parois_vegetales.png
- [STE 05] Stefanidou M, Papayianni I., "The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars". *Cement and Concrete Composites* 2005, 27, 914-919.
- [THY 08] Thygesen L.G., Asgharipour M.R., "The effects of growth and storage conditions on dislocations in hemp fibres". *Journal of Materials Science* 2008, 43, 3670-3673.

- [TOL 03] Tolêdo Filho R.D, Ghavami K., England G.L., Scrivener K., "Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability". *Cement and Concrete Composites* 2003, 185-196.
- [TSE 05] Tserki V., Zafeiropoulos N.E., Simon F., Panayiotou C., "A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres". *Composites Part A*, 2005, 1110-1118.
- [VAL 99] Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera Franco P. J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fibres reinforced composites". *Composites Part B*, 1999, 309-320.
- [VAN 05] Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest I., "Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying alkaline fibre treatment". *Composites Part A*, 2005.
- [ZHA 05] Zhang W., Okubayashi S., Bechtold T., "Fibrillation of cellulosic fibers-Part 4. Effects of alkali pre-treatment of various cellulosic fibers". *Carbohydrate Polymers* 2005, 61, 427-433.
- [ZHU 95] Zhu W.H., Tobias B. C. Coutts R.S.P., "Banana fibre strands reinforced polyester composites". *Journal of Materials Science Letters*, 1995, 14, 7, 508-510.

CHAPITRE 2: MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes matières premières, les techniques de caractérisation employées ainsi que les méthodes utilisées pour élaborer et déterminer les propriétés mécaniques du matériau composite résultant.

I. Caractérisation des matières premières

I.1. Les argiles

Les minéraux argileux utilisés au cours de cette étude sont un kaolin (K) et une illite (I), tous deux commercialisés par la société Imerys.

I.1.1. Composition chimique

I.1.1.1 Méthode d'analyse de la composition chimique

La composition chimique des argiles a été déterminée à l'aide d'un Spectromètre d'Emission Atomique par Couplage de Plasma Induit (ICP-AES), modèle « IRIS » de la société THERMO ELECTRON. Cet appareil permet de réaliser l'analyse qualitative et quantitative de solutions pouvant contenir jusqu'à 70 éléments de la classification périodique de Mendeleïev, les composés de l'air, les halogènes, les gaz rares étant exclus. Pour réaliser cette analyse, les solutions passent par différentes étapes conduisant à leur vaporisation complète et une atomisation à l'intérieur d'un plasma d'argon. L'échantillon à doser, préalablement mis en solution, est pompé et converti en aérosol par nébulisation. Cet aérosol est ensuite transporté jusqu'au plasma où il est ensuite vaporisé, atomisé, excité et/ou ionisé. La Figure 2.1 présente en détail les différentes étapes rencontrées lors de l'analyse de l'échantillon.

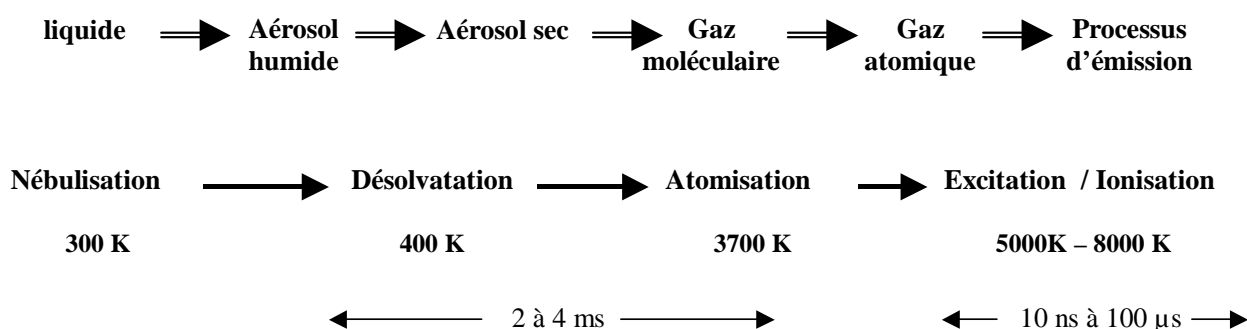


Figure 2.1 Etapes successives d'une analyse ICP-AES

Chaque atome ou ion excité émet une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. Les atomes libres, issus de l'atomisation, émettent donc de la lumière qui sera dirigée vers un système optique terminé par un capteur CCD (Charged Coupled Device) permettant de déterminer les longueurs d'onde émises (analyse qualitative), et de mesurer leur intensité (analyse quantitative).

Cette technique nécessite une mise en solution des échantillons. Pour cela, 50 mg de chaque argile sont introduits dans un tube en téflon puis dissous par l'action de 9 mL de HF et de 3 mL de HNO₃ dans un dispositif micro-ondes (CEM, MARS 5). Les solutions sont d'abord soumises à une montée en température et en pression, pendant 35 min, jusqu'à atteindre 180°C et 3 MPa, et restent dans ces conditions pendant 20 min. La descente en pression et en température n'est pas contrôlée. La mise en solution étant une étape capitale pour l'obtention de résultats fiables : il faut éviter toute contamination, une dissolution incomplète ou une perte de matière.

I.1.1.2 Résultats

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage massique d'oxydes pour chaque argile et sont regroupés dans le Tableau 2.1.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	P.F. à 1000°C	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Kaolin K	54,40	41,60	0,92	2,10	0,14	0,00	0,47	0,47	11,6	1,31
Illite I	51,78	20,45	7,74	6,77	0,56	8,44	3,67	0,57	10,6	2,53

Tableau 2.1 Composition chimique des argiles exprimée en pourcentage massique d'oxydes (P.F. : perte au feu à 1000°C)

Les deux argiles sont constituées majoritairement de silice et d'alumine. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ est de 1,31 pour le kaolin K au lieu d'environ 1,1 pour un kaolin pur, ce

qui suggère la présence de silice libre dans cet échantillon (quartz). L'illite I dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse, argile dite 2/1, a un rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 2,53. Cet écart à la valeur de 2 est probablement imputable à la présence de silice libre sous forme de quartz ou à de nombreuses substitutions.

La teneur en oxyde de fer est relativement faible dans le kaolin mais assez importante dans l'illite. D'après la littérature, le fer présent dans l'illite se trouve généralement sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$) [SEI 02, SOR 03].

I.1.2. Composition minéralogique

Afin de connaître la composition minéralogique de nos argiles, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées. Pour cela, deux types de diffractogrammes sont réalisés :

- un diffractogramme sur poudre dans le but d'identifier le cortège minéral présent,
- deux diffractogrammes de lame orientée : un diffractogramme de lame naturelle, i.e. enregistré à l'air ambiant, et un diffractogramme de lame saturée à l'éthylène glycol, afin d'identifier avec précision les différents minéraux argileux. L'avantage des préparations orientées est d'augmenter l'intensité des raies ($00l$) des minéraux argileux, ce qui rend plus facile leur identification et améliore la statistique de comptage pour le traitement informatique ultérieur. De plus, ces préparations facilitent la mise en oeuvre des traitements classiquement utilisés en minéralogie des argiles.

I.1.2.1 Etude sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre dont la configuration est dérivée de celle du montage Debye Scherrer, comportant une source équipée d'une anode en cuivre et un monochromateur placé avant l'échantillon. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120) au centre duquel est placé l'échantillon. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) [MAS 96]. Les informations obtenues ont été collectées pour des angles de diffraction 2θ compris entre $0,2$ et 120° .

La Figure 2.2 représente les diffractogrammes obtenus pour ces deux argiles.

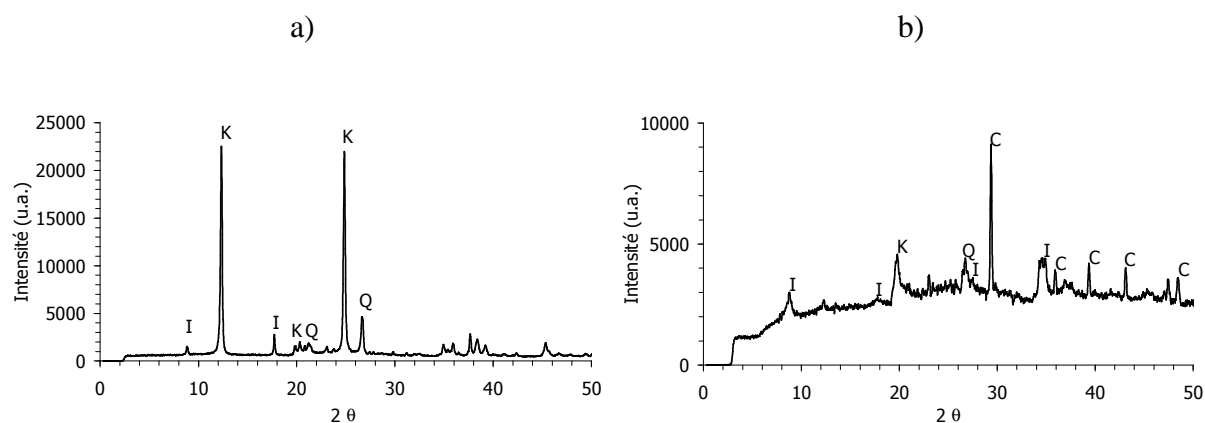


Figure 2.2 Diffractogrammes des argiles étudiées : (a) Kaolin K, (b) Illite I I : Illite, K : Kaolin, Q : Quartz, C : Carbonate de calcium

Le diffractogramme relatif au kaolin K révèle les pics caractéristiques de la kaolinite ($12,30^\circ$; $19,85^\circ$; $24,85^\circ$) associés aux principaux pics de l'illite ($8,7^\circ$; $19,70^\circ$) et du quartz ($26,5^\circ$).

Le diagramme de diffraction de l'illite I présente quant à lui les pics caractéristiques de l'illite ($8,70^\circ$; $19,70^\circ$; 29° , 36°), ainsi que ceux de la kaolinite, du quartz et du carbonate de calcium.

I.1.2.2 Etude sur lame orientée

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X est réalisée sur un diffractomètre Siemens (générateur Kristalloflex équipé d'un goniomètre vertical D 500 ; radiation $\text{Cu K}\alpha$) muni d'un détecteur EDS Si(Li) refroidi par effet Peltier. Les diffractogrammes de la fraction utilisée sont enregistrés de $2,5$ à 16° avec une vitesse de balayage de $0,375^\circ/\text{minute}$ (pas de $0,025^\circ$, 4 secondes par pas) sur un micro-ordinateur à l'aide d'un dispositif d'acquisition DACO-MP (SOCABIM). Ce domaine angulaire correspond aux petits angles, où sont réunies les raies les plus intenses des minéraux argileux [BRO 80]. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.2. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire d'Etudes Recherches et Matériaux de Poitiers (ERM).

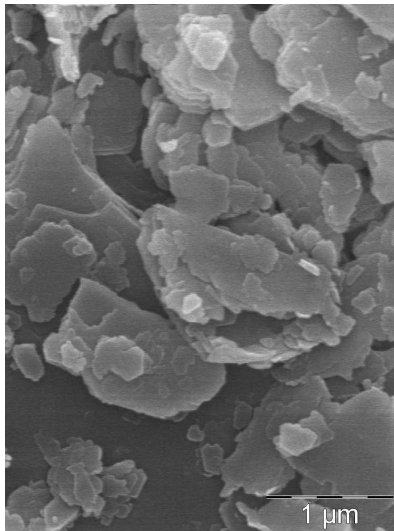
Minéraux	Kaolin K		Illite I	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Kaolinite	74	81	6	10
Quartz	>0	4	1	4
Mica+Illite	7	18	70	81
Calcite	0	1	12	14
Feldspath K	0	3	0	4
Plagioclases	-	1	0	3
Oxy-hydroxydes de fer	0	1	0	4
Dolomite	-	-	0	1
TiO ₂	0	<1	0	<1

Tableau 2.2 Composition minéralogique (% massique) du kaolin K et de l'illite I [BOU 08]

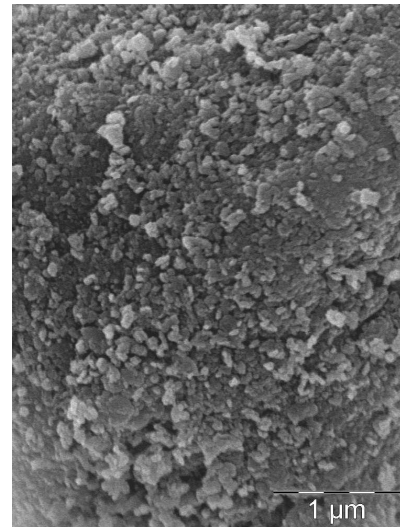
Les deux argiles utilisées contiennent des impuretés. En effet, le kaolin est constitué de 74 à 81 % en masse de kaolinite. La présence d'illite et de mica qui ne peuvent être différenciés dans cette analyse (7 à 18 % en masse), de quartz (jusqu'à 4 % en masse) et d'oxy-hydroxydes de fer (1 % au maximum) est à signaler. L'illite, quant à elle, est constituée de 70 à 81 % en masse d'illite et de micas. Elle contient également de la kaolinite (6 à 10 % en masse), de la calcite (12 à 14 % en masse) et des oxy-hydroxydes de fer (jusqu'à 4 % en masse).

I.1.3. Morphologie des plaquettes

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) a été utilisé pour observer la morphologie des plaquettes argileuses. Les observations sont effectuées avec un appareil HITACHI SC-2500. Les particules d'argiles sont dispersées dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est posée sur un porte-échantillon pour séchage. L'ensemble est ensuite métallisé par une couche de platine pour rendre l'échantillon conducteur et permettre ainsi l'observation.



Kaolin K



Illite I

Figure 2.3 Morphologie des plaquettes argileuses

Les micrographies présentées dans la Figure 2.3 montrent une morphologie des plaquettes de kaolin assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées. Les particules d'illite sont de taille et de forme variables et semblent plus petites que celles de kaolin. La taille des plaquettes de kaolin varie de 1 μm à 5 μm .

I.1.4. Surface spécifique

La surface spécifique, ou aire massique, correspond à la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Sa connaissance est utile pour estimer l'aire potentiellement active d'une poudre. La détermination de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre. Ces forces agissent sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser. Elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

La mesure de la surface spécifique est basée sur les calculs de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui ont traité analytiquement l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Les échantillons sont préalablement dégazés à 300 °C afin d'évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ qui se sont adsorbées sur nos poudres. La température a été choisie telle qu'elle n'engendre pas de modification au niveau des argiles.

La surface spécifique obtenue pour l'illite est 4,7 fois supérieure à celle obtenue pour le kaolin (Tableau 2.3), ce qui est en accord avec les images obtenues par MEB, où les grains sont de dimension très inférieure aux plaquettes de kaolin.

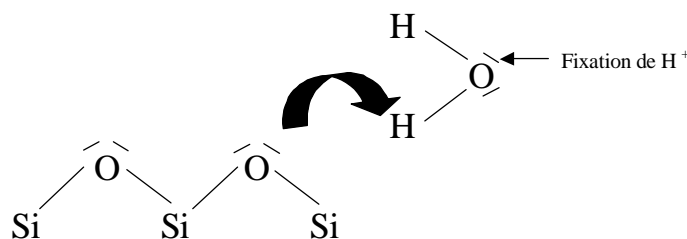
	Kaolin K	Illite I
Surface spécifique (m ² /g)	17	80

Tableau 2.3 Surface spécifique des argiles

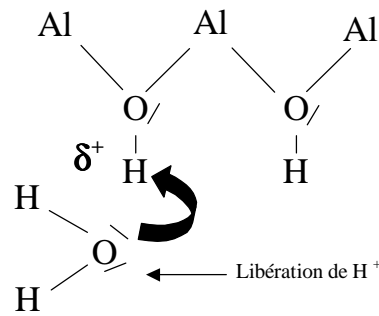
I.1.5. pH naturel des argiles

La mesure de pH va nous apporter des informations sur la prédominance du caractère accepteur ou donneur des surfaces argileuses étudiées. Les valeurs de pH des surnageants ont été obtenues en plaçant 15 g d'argiles dans 30 ml d'eau osmosée. Le pH du kaolin, de 5,6, est légèrement acide, alors que celui de l'illite, 8, est basique. Ceci peut s'expliquer par la nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de kaolinite présentent une surface basale siliceuse, une surface basale alumineuse et des surfaces latérales. Les plaquettes d'illite quant à elles comportent deux surfaces basales siliceuses et des surfaces latérales.

La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau via l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de H⁺. La surface se comporte donc comme une base faible de Brönsted [KON 06].



En revanche, la molécule d'eau peut se lier au proton disponible sur la surface basale alumineuse par l'intermédiaire du doublet électronique de son atome d'oxygène. Ceci favorise la libération de protons H⁺ dans le milieu.



La libération d'ions hydroxyle par les surfaces siliceuses et de protons par les surfaces alumineuses entraînent une neutralisation des effets des deux surfaces. C'est donc la nature des surfaces latérales qui va orienter le pH du surnageant issu du mélange kaolin-eau osmosée. Du fait du fort caractère covalent des liaisons Si-O, lorsque cette liaison est coupée, la plupart des atomes qui se trouvent sur cette surface sont déficitaires en électrons. Ces atomes ont donc tendance à fixer des donneurs d'électrons (OH^-) pour saturer leur couche électronique. Ce phénomène correspond à la formation des groupes silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) sur les bordures des plaquettes [KON 06]. L'action des atomes de bordure entraîne donc un appauvrissement du milieu en ions hydroxyle (OH^-), d'où le pH acide qui a été mesuré. Malgré l'existence d'un grand nombre de sites acides (accepteurs de doublets électroniques et donc donneurs de protons) et basiques (donneurs de doublets électroniques et donc accepteurs de protons) sur les faces basales des plaquettes de kaolin, ce sont les sites moins nombreux des surfaces latérales qui contrôlent le pH d'une solution aqueuse de kaolin.

L'illite, dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces basales siliceuses, présente des sites accepteurs de protons. La surface latérale totale étant faible par rapport à la surface basale totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent. Ces argiles ont donc tendance à libérer plus d'ions hydroxyle dans la solution. Cela est à l'origine du caractère faiblement basique du surnageant issus des mélanges de cette argile avec l'eau osmosée [KON 06].

I.1.6. Distribution granulométrique

Afin de déterminer les distributions granulométriques des argiles, une mise en suspension est nécessaire. Pour cela, 15 g d'argile brute sont placés dans 500 ml d'eau osmosée contenant un défloculant de type hexamétoposphate de sodium (HMPP) à raison de 1 gramme par litre d'eau. La suspension est ensuite soumise aux ultrasons pendant 5 min avant d'être introduite dans un granulomètre laser de type Coulter. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement

incident. En effet, le rayon laser traverse le liquide et les particules sphériques présentes dans la zone de détection, ce qui crée une extinction et une rétrodiffusion caractéristiques de leur taille et de leur nombre.

Les distributions granulométriques obtenues sont présentées Figure 2.4.

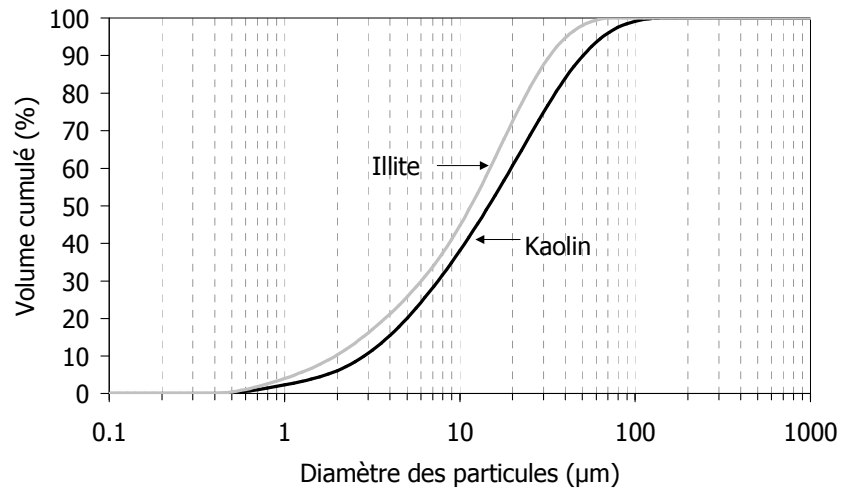


Figure 2.4 Distribution granulométrique des argiles

Les valeurs nous intéressant sont le diamètre maximum correspondant à un volume cumulé de 10 % (d_{10}), 50 % (d_{50}) et 90 % (d_{90}) du volume total des particules (Tableau 2.4).

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Kaolin	2,8	14,7	50,3
Illite	2,0	11,9	32,0

Tableau 2.4 Paramètres granulométriques

Le d_{50} présente des valeurs élevées aussi bien pour l'illite que pour le kaolin, ce qui proviendrait d'une agglomération des particules d'argile due à une mauvaise dispersion.

I.1.7. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Les analyses thermiques sont effectuées avec un appareil Setsys 2400 (SETARAM). Il permet de réaliser simultanément une analyse thermique différentielle (ATD) et une analyse thermogravimétrique (ATG) de nos produits. Les ATG sont faites sous air sec, dans des creusets en platine avec comme référence l'alumine α . Le cycle thermique adopté est le suivant : une montée en température à vitesse constante (5°C/min) jusqu'à 1200°C, puis une descente en température effectuée à une vitesse de 20°C/min, jusqu'à 30°C. L'analyse

thermogravimétrie permet de détecter l'occurrence de réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé (Figure 2.5).

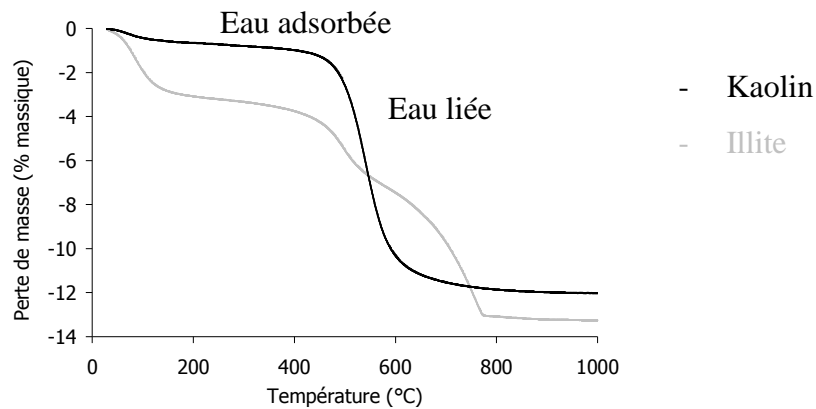


Figure 2.5 Perte de masse des argiles

Les variations du flux de chaleur sont reportées en fonction de la température. La courbe enregistre les pertes d'eau mais aussi les recristallisations et les recombinaisons, comme nous le montre la Figure 2.6.

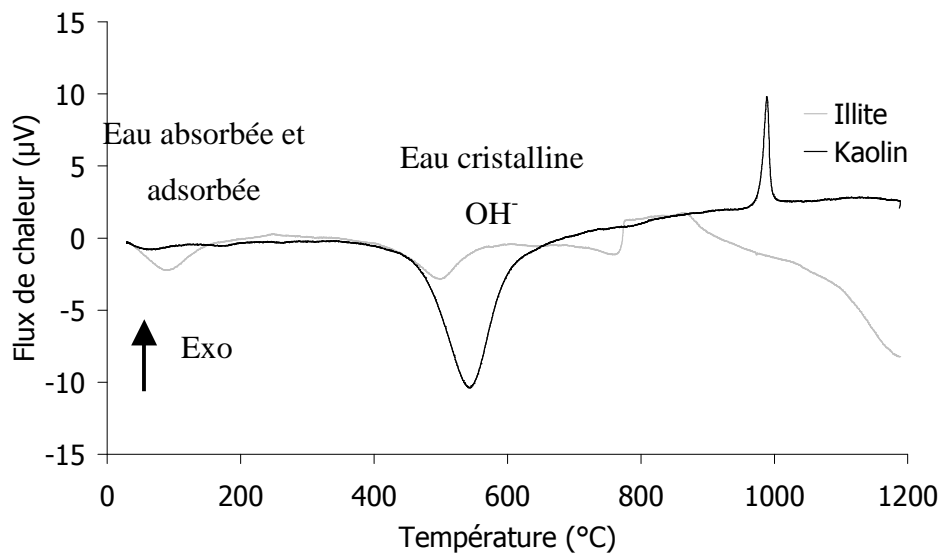


Figure 2.6 Courbes thermiques différentielles des deux argiles

Les courbes ATD obtenues montrent un premier pic endothermique à 100°C, plus marqué dans le cas de l'illite, correspondant à la perte d'eau. Pour la décomposition thermique du kaolin, un premier pic endothermique situé entre 460°C et 600°C est observé. Il s'agit du départ de l'eau de constitution et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin. La transformation associée au pic exothermique présent au voisinage de 950-980°C donne un mélange d'alumine et de silice amorphe. Mais ce dernier pic situé normalement à 1000°C

apparaît à une température plus basse, signe d'une kaolinite désordonnée et/ou contenant de l'oxyde de fer, comme nous l'a confirmé l'analyse chimique [FIS 55].

I.2. La chaux

I.2.1. Composition chimique

Les résultats présentés dans le Tableau 2.5 sont exprimés en pourcentage massique d'oxydes.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu
Chaux NHL5	57	19	1	0,09	0,6	0,5	0,06	0,12	21,5

Tableau 2.5 Composition chimique de la chaux NHL5 (EN 459)

La chaux hydraulique NHL5 est principalement constituée de composés contenant du calcium et du silicium. La présence d'alumine est à signaler.

I.2.2. Composition minéralogique

Pour connaître les phases en présence, une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée et est représentée dans la Figure 2.7.

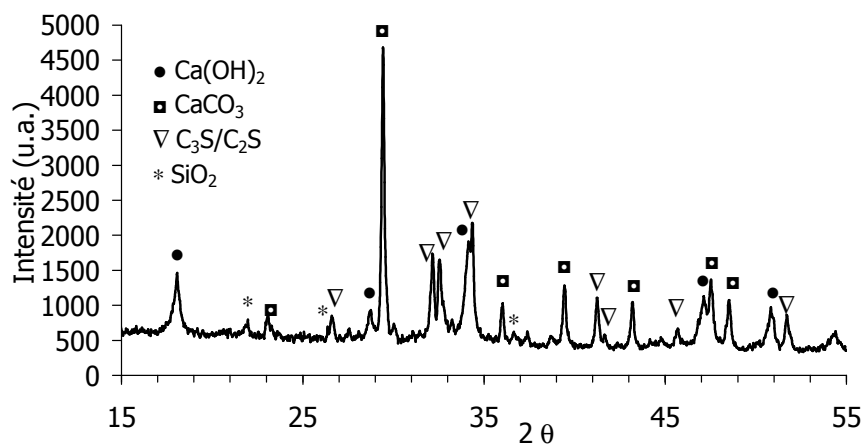


Figure 2.7 Diagramme de diffraction des rayons X de la chaux hydraulique naturelle NHL5

L'analyse du diagramme de diffraction laisse apparaître que la chaux contient du quartz (SiO₂), de la portlandite (Ca(OH)₂), du carbonate de calcium (CaCO₃) et des phases cimentaires, telles que du silicate de calcium tricalcique et du silicate de calcium bicalcique, notés respectivement C₃S et C₂S. La présence de portlandite et de phases cimentaires est à

l'origine de deux types de prise, la première prise, la prise hydraulique, due aux phases cimentaires. Et la seconde, la prise aérienne qui provient de la carbonatation de la portlandite.

I.2.3. Distribution granulométrique

L'analyse granulométrique de la chaux NHL5, réalisée dans de l'éthanol absolu, est présentée sur la Figure 2.8.

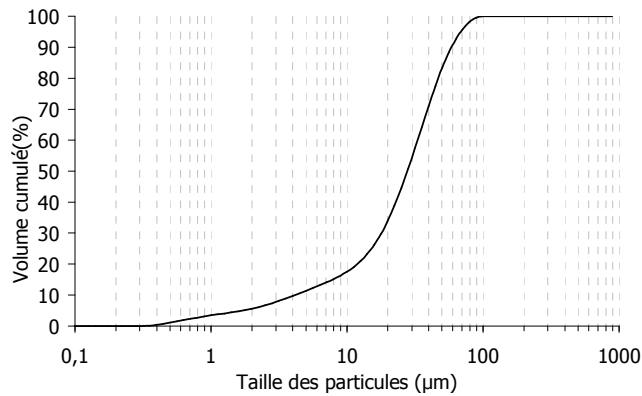


Figure 2.8 Répartition granulométrique en pourcentage cumulé de la chaux NHL5

Les particules de chaux ont un diamètre médian d_{50} de 31,1 μm , signe d'une éventuelle agglomération des particules ou simplement du fait que la chaux NHL5 contient des particules de taille importante.

I.2.4. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

L'analyse thermique différentielle de la chaux est présentée Figure 2.9.

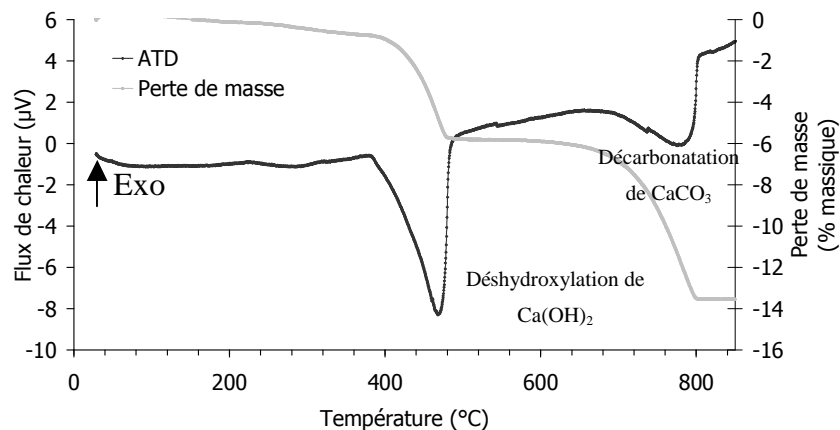


Figure 2.9 ATD-ATG Chaux NHL5

La première perte de masse (5,7 %), située entre 400°C et 480°C, correspond à un pic endothermique attribué à la décomposition de la portlandite, présentée équation (2.1) :



La deuxième perte de masse se produit sur une large plage de température, de 640 à 800°C. Elle est associée à un pic endothermique et correspond à la décarbonatation du CaCO₃, équation (2.2) :



Elle occasionne une perte de masse de 7,8 %.

I.3. Les fibres de chanvre

I.3.1. Protocole d'extraction

Les fibres de chanvre utilisées dans cette étude proviennent de la société Agrofibra (Espagne). La composition chimique en chacun de leurs constituants a été déterminée à partir d'une succession d'extractions de polysaccharides, selon le protocole décrit par Bailey et Carpita et présenté dans le thèse de Moine [BAI 67, CAR 84, MOI 05]. Les étapes sont résumées sur la Figure 2.10.

Ce protocole débute par une solvatation dans l'éthanol à chaud des sucres circulants (ex : saccharose..). Une masse connue de fibres (ici 10g), préalablement découpées puis broyées à 500 µm, à l'aide d'un broyeur à bois, est introduite dans 400 ml d'une solution éthanolique à 80 % en volume puis chauffée au reflux à 90°C pendant 20 min. La solution est ensuite filtrée et le résidu récupéré (R₁). Les pectines sont séparées à l'aide de deux extractions. La première est une extraction à l'eau chaude qui permet d'isoler les pectines hautement méthylestérifiées (HM). Elle consiste à placer le résidu R₁ dans 200 ml d'eau distillée. La solution va ensuite être chauffée à 90°C pendant 10 min et maintenue sous agitation. Le mélange est filtré, les pectines HM sont récupérées dans le filtrat (R₂). La seconde extraction à l'oxalate d'ammonium permet d'ôter les pectines faiblement méthylestérifiées (FM). Le résidu (R₂) est mélangé à 400 ml d'oxalate d'ammonium à 1 % en volume et chauffé à reflux à 85°C pendant 2 h sous agitation. La solution est ensuite filtrée. Le résidu (R_{dépect}) va subir une délignification par le chlorite de sodium conformément au protocole proposé par Adams. Deux extractions à 80°C pendant 1 heure sous agitation sont nécessaires [ADA 65]. Les hémicelluloses sont ensuite extraites du résidu délignifié (R_{délign}) par de l'hydroxyde de potassium à 24 % additionné d'un agent réducteur (NaBH₄) pendant 24 h sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute dégradation. La solution d'hémicelluloses est enfin filtrée et neutralisée à l'acide acétique glacial. Suite à ces extractions, le matériau insoluble restant est alors considéré comme le résidu cellulosique (R_{cell}).

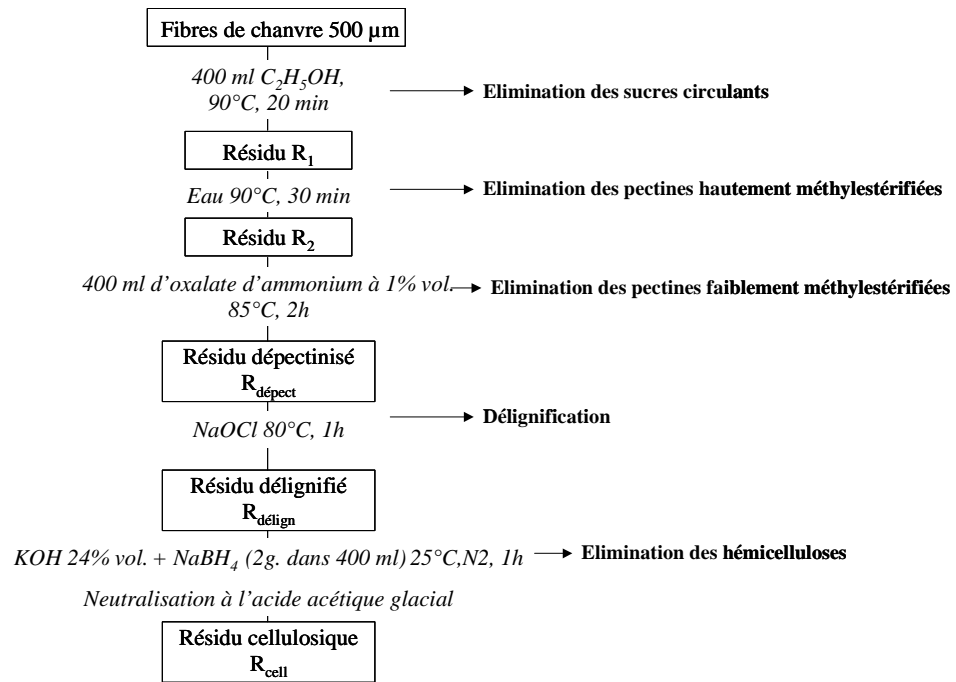


Figure 2.10 Etapes d'extraction des polysaccharides

Chacun des filtrats est ensuite évaporé, afin de concentrer les solutions, dialysé pour éliminer les sels, puis centrifugé. Les solutions sont au final lyophilisées afin d'éliminer l'eau contenue dans les échantillons et ne garder que la matière sèche qui va être placée 1 h au dessiccateur avant d'être pesée, ce qui nous permet de remonter aux quantités de polysaccharides présentes dans nos fibres. La composition chimique ainsi déterminée est résumée dans le Tableau 2.6.

Composition chimique des fibres de chanvre (% mass.)	résidus cellulosiques	Pectines	Hémicelluloses	Lignines	Cires/Graisses
	58,7	16,8	14,2	6	4,3

Tableau 2.6 Composition chimique des fibres de chanvre

Les fibres de chanvre utilisées pour cette étude contiennent 58,7 % en masse de cellulose, 16,8 % et 14,2 % en masse de pectines et hémicelluloses, respectivement. Ces valeurs sont comparables aux chiffres annoncés dans la littérature [SED 07].

I.3.2. Cristallinité

La cellulose existe dans plusieurs états polymorphiques, les plus importants étant la cellulose I, ou cellulose native, et la cellulose II. La diffraction des rayons X nous permet de les distinguer car elles diffèrent par leur cristallinité du fait d'une différence d'orientation de l'empilement des chaînes glucosidiques.

Le diffractogramme obtenu (Figure 2.11) présente un pic cristallin majeur pour 2θ compris entre 22 et 23° , qui correspond à la famille de plans (002) de la cellulose I.

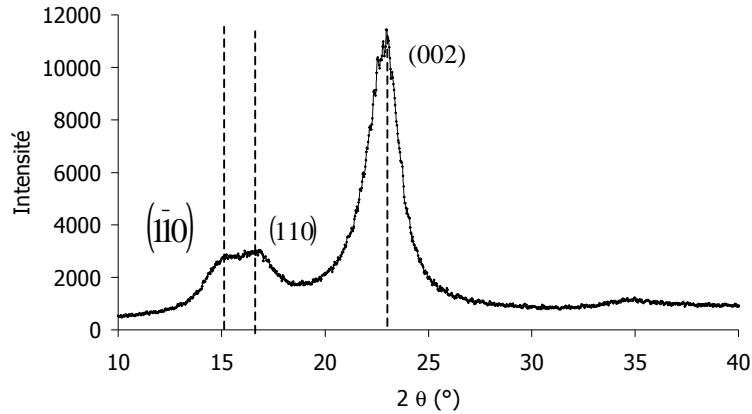


Figure 2.11 Diffractogramme de fibres de chanvre

Les deux autres pics présents aux angles $2\theta=15,2^\circ$ et $2\theta=16,8^\circ$ correspondent respectivement aux familles de plans $(\bar{1}\bar{1}0)$ et (110) . Quand le pourcentage de cellulose cristalline I est élevé, ces deux pics sont bien prononcés et distincts. En revanche, si les fibres contiennent un fort pourcentage de matériau amorphe (comme les lignines, hémicelluloses, pectines et cellulose amorphe II), ces deux pics sont confondus et apparaissent comme un seul et unique pic [SEG 59].

L'indice de cristallinité (IC), qui correspond à la quantité de cellulose cristalline par rapport à la quantité globale de matériau amorphe, a été calculé en suivant la méthode de l'étalon interne [ZHA 00].

D'après la théorie cinématique de la diffraction des rayons X, l'intensité intégrée des pics de diffraction d'une phase est directement proportionnelle à la quantité volumique de la phase correspondante, présente dans le mélange qui est supposé homogène. L'intensité d'une raie dépend également de la structure cristalline de la phase et de la famille de plans cristallographiques concernés. En prenant en compte la configuration du diffractomètre, l'intensité intégrée d'une raie (hkl), I_{int} (aire située sous le pic de diffraction et centrée sur la raie (hkl) de la famille de plans correspondante), est donnée par l'équation 2.3.

$$I_{\text{int},hkl} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2(2\beta) \cos^2(2\theta_{hkl})}{1 + \cos^2(2\beta)} \right) \left(\frac{1}{16\pi R \sin^2(\theta_{hkl}) \cos(\theta_{hkl})} \right) \left(\frac{\lambda^3 n_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) AD\Omega \quad (2.3)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident, e , m et c sont respectivement la charge et la masse de l'électron et la vitesse de la lumière, θ_{hkl} l'angle de Bragg de la famille de plans

d'indices de Miller hkl , β_{hkl} l'angle de Bragg du monochromateur, R la distance échantillon-détecteur, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n_{hkl} le facteur de multiplicité, F_{hkl} le facteur de structure, V_c le volume de la maille élémentaire, A le coefficient d'absorption massique moyen du mélange, D le facteur de Debye traduisant l'agitation thermique des atomes autour de leur position d'équilibre, et Ω le volume de phase diffractant.

Les intensités des raies de la phase à doser, la cellulose I, sont rapportées aux intensités de celles d'un matériau standard, l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), introduit en quantité connue dans le mélange. L'indice de cristallinité de l'échantillon est alors déterminé à partir d'une courbe de calibration obtenue par mélange d'un échantillon de référence (cellulose microcristalline, Avicel) avec le standard. Cette courbe représente le rapport des intensités des phases dosées en fonction de la proportion massique de cellulose.

La mesure des rapports d'intensité est plus précise si les intensités sont mesurées sur des raies intenses des deux phases et si les coefficients d'absorption de la phase à doser et du standard sont proches. La qualité des résultats est également dépendante de la pesée des échantillons, que ce soit pour la courbe de calibration ou pour l'ajout du standard interne dans le mélange à doser. Les mélanges sont composés ici de 280 mg de fibres, ainsi que de 120 mg de Ca(OH)_2 sous forme de poudre constituant l'étalon interne.

Afin de limiter le plus possible le phénomène d'orientation préférentielle, qui serait une source d'erreur pour les mesures, les fibres ont été préalablement broyées avant d'être ajoutées au standard. L'orientation préférentielle correspond à la tendance des cristallites à s'orienter selon une direction cristallographique privilégiée. L'intensité de chacune des raies étant proportionnelle au volume des cristallites en position de Bragg pour la famille des plans cristallographiques concernée, si une famille de plans est statistiquement plus souvent en position de Bragg que les autres familles, l'intensité de la raie de diffraction correspondante sera exacerbée. Ceci induira par conséquent une erreur sur le dosage des phases en présence. Des mesures sur des pastilles de même nature ont alors indiqué que le protocole de préparation des échantillons permettait bien de limiter ce phénomène.

L'indice de cristallinité des fibres brutes mesurées par cette méthode est de 55 %.

I.3.3. Analyse surfacique

I.3.3.1 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier nous renseigne sur la composition chimique à la surface des fibres.

L'acquisition des spectres s'est faite à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier de type Perkin Elmer (Spectrum One, Boston, USA) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement Infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe, ainsi que les intensités d'absorption. Les fibres ont préalablement été broyées et mélangées sous forme de pastilles à du bromure de potassium (KBr) à raison de 5 mg de fibres pour 300 mg de KBr.

Les fonctions les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des polysaccharides par spectroscopie Infrarouge sont regroupées dans le Tableau 2.7.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Type de déformation et liaison chimique	Composé associé
3300	O-H lié (cisaillement)	Polysaccharides
2885	C-H (élongation symétrique)	Polysaccharides
2850	CH ₂ (élongation symétrique)	Cires
1732	C=O non conjuguées aux cycles aromatiques	Xylanes (Hemicelluloses)
1650-1630	OH	Eau
1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique)	Lignines
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Pectines, lignines, hémicelluloses, pectates de calcium
1373	Déformation dans le plan de groupes CH ₂	Polysaccharides
1335	Vibration C _{aromatiques} -O	Cellulose
1240	Déformation de groupes acétyles (xylanes) et vibrations des unités syringiles	Lignines, Polyssacharides
1162	C-O-C (élongation symétrique)	Cellulose, hémicellulose
895	Vibrations des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
670	Vibration de déformation dans le plan du groupe C-OH	Cellulose

Tableau 2.7 Principales bandes infrarouges

Le spectre infrarouge de fibres brutes est présenté Figure 2.12. Les bandes caractéristiques des composés sont les suivantes :

- le pic présent à 1732 cm⁻¹ correspondant aux vibrations C=O présentes dans les xylanes et caractéristiques des hémicelluloses,

- le pic dans la région comprise entre 1650 et 1630 cm^{-1} correspond à l'eau absorbée dans la cellulose,

- le pic situé à 1505 cm^{-1} indique des liaisons C=C présentes dans des cycles aromatiques contenus dans les lignines.

Certains auteurs différencient les pics associés aux pectines [HIM 02]. Les pectines estérifiées possèdent trois pics caractéristiques à 1748, 1445 et 1234 cm^{-1} . Ces trois pics sont difficiles à dissocier des signaux relatifs à d'autres composés présents dans les fibres (Tableau 2.7).

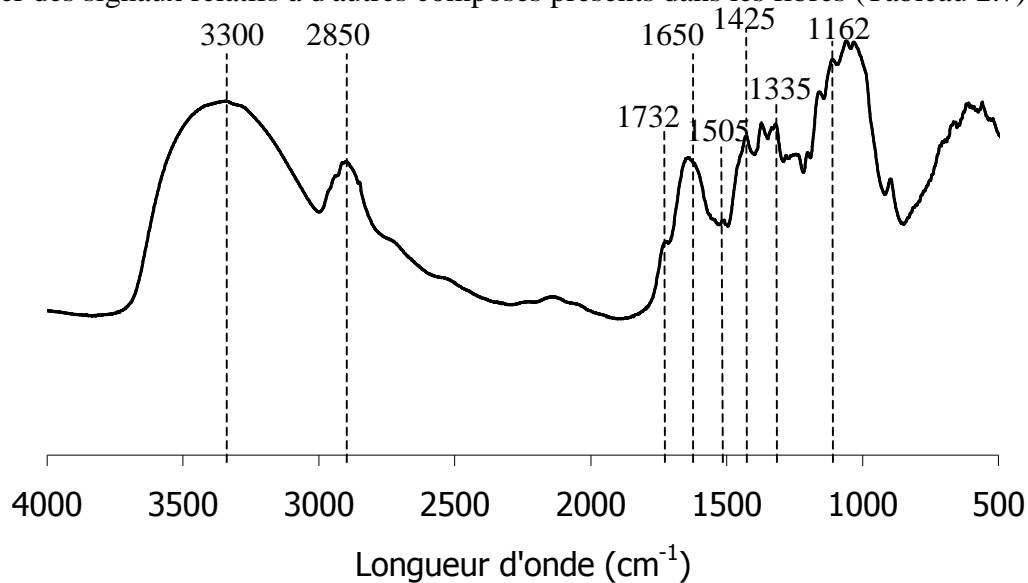


Figure 2.12 Spectre Infrarouge de fibres naturelles

I.3.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage va nous permettre d'observer la surface des fibres de chanvre. Les échantillons sont obtenus en découpant de petits morceaux de fibres et en les collant sur un adhésif de carbone, avant d'être recouverts d'un film de platine. Une fibre brute présente une surface comportant de nombreuses impuretés, telles que des cires ou des graisses (Figure 2.13).



Figure 2.13 Surface d'une fibre non traitée observée par MEB

I.3.3.3 Microscopie par Force Atomique (AFM)

Le principe des microscopies à champ proche est dans son concept général très simple. Il consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique tout en mesurant les forces d'interaction entre cet atome et la surface. A force d'interaction maintenue constante, il est possible de retrouver la topographie de l'échantillon.

Plus en détail, le schéma montre le principe de l'AFM. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La pointe de l'AFM est une pointe ultra-fine intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du micro-levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier.

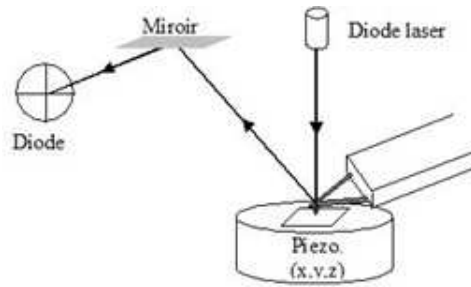


Figure 2.14 Principe de fonctionnement de l'AFM

www.sciencefrance.com/techniques/AFM/AFM.html

Les images obtenues par Microscopie à Force Atomique (AFM) ont été réalisées au Department of Physical Chemistry II, University of Bayreuth (PCII, Bayreuth, Allemagne) en utilisant un microscope à balayage multimode Nanoscope (Digital Instruments, Veeco, Santa Barbara, USA). Les images ont été obtenues en mode tapping où la fréquence de travail est légèrement inférieure à la fréquence de résonance du piézoélectrique placé à la base du levier et l'amplitude de vibration est assez grande (10-100 nm). La pointe est approchée de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle frappe celle-ci à chaque cycle. Dès lors, l'amplitude de vibration du micro-levier est limitée par l'interaction répulsive pointe-surface. Le balayage à amplitude de vibration constante permet d'obtenir une image topographique de la surface. Dans notre étude, le micro-levier équipé d'une pointe en Si_3N_4 oscille à une fréquence de résonance comprise entre 298,3 et 326,5 kHz et la constante de raideur k est comprise entre 41,6 et 54,9 N/m.

La surface de la fibre brute présentée Figure 2.15 confirme les observations obtenues par MEB, soit, que cette surface présente de nombreuses impuretés, de type cires et graisses.

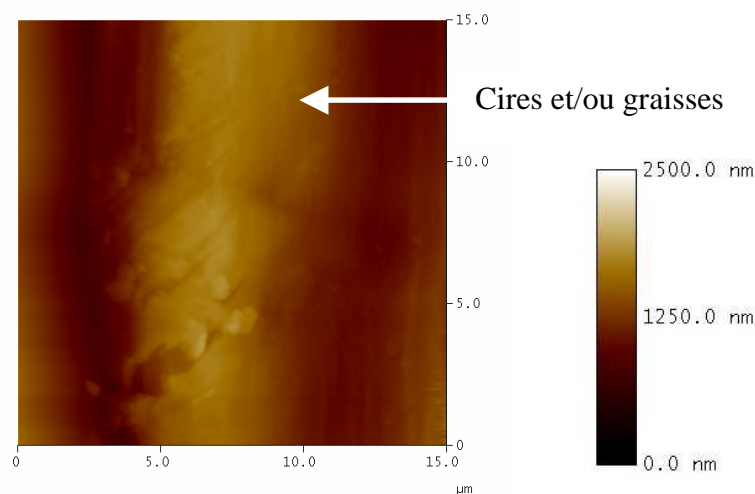


Figure 2.15 Image AFM d'une fibre brute

I.3.4. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Le cycle thermique consiste en une montée en température à vitesse constante de 5°C/min jusqu'à 600°C suivie d'une descente à 20°C/min jusqu'à 30°C. Les courbes d'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) des fibres de chanvre ont été réalisées sous air et sous atmosphère inerte (argon) (Figure 1.1).

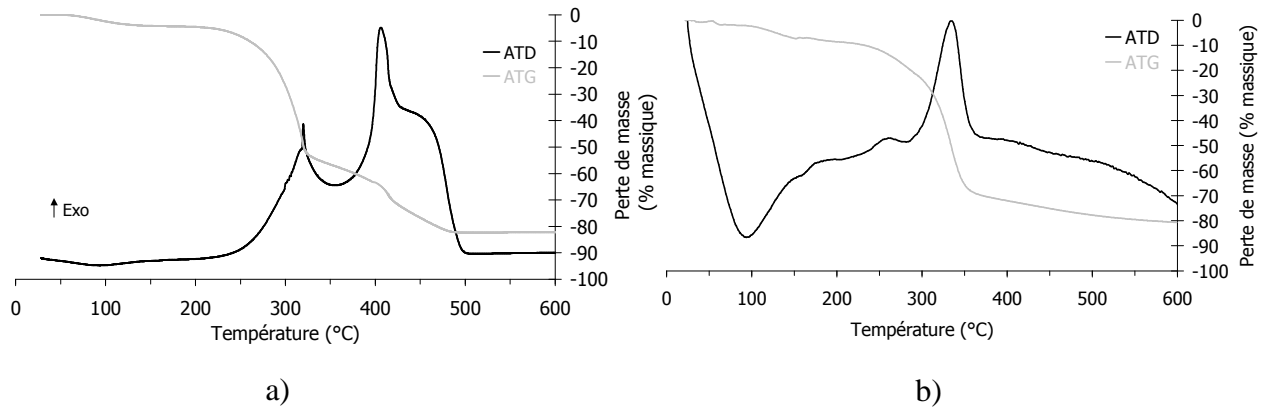


Figure 2.16 ATD-ATG de Fibres brutes de chanvre a) sous air, b) sous argon

La décomposition thermique sous air des fibres brutes présente trois décompositions successives [FIS 02, SEF 95, RAC 08] :

- un pic exothermique situé entre 250 et 320°C, qui correspond à la dépolymérisation thermique des hémicelluloses et des pectines,
- une décomposition secondaire majeure vers 390-420°C attribuée à la décomposition de la cellulose,
- un dernier pic représentant la décomposition des résidus.

Afin d'analyser la courbe obtenue sous argon et de confirmer les températures de dégradation thermique des différents composés, nous avons caractérisé par ATD les produits obtenus lors de l'extraction, i.e., les pectines, hémicelluloses et cellulose (Figure 2.17). Les lignines ne sont pas récupérées car elles sont détruites.

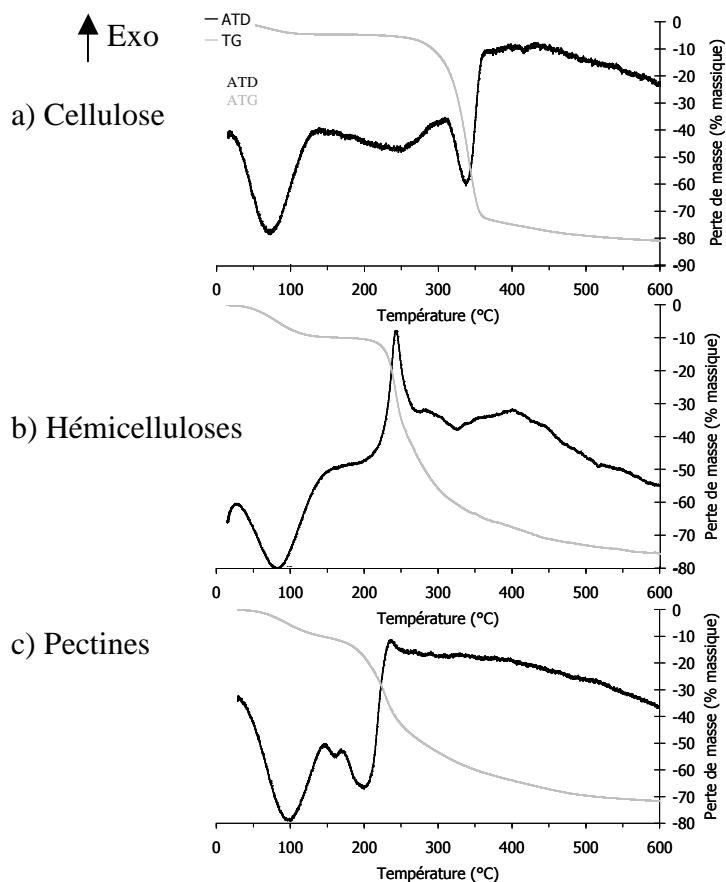


Figure 2.17 Courbes ATD-ATG sous argon des fractions extraites des fibres brutes : a) cellulose, b) hémicelluloses, c) pectines.

Ces trois courbes présentent un premier pic endothermique dont le maximum est situé à 85°C pour la cellulose et 97°C pour les hémicelluloses et pectines. Ce pic est caractéristique d'un départ d'eau. Il est associé à une perte de masse sur une gamme étendue de température (jusqu'à 140°C) qui vaut 4,6 % pour la cellulose, 9,7 % pour les hémicelluloses et 10 % pour les pectines.

La courbe relative à la cellulose présente ensuite un pic endothermique dont le maximum est situé à 345°C et qui est associé à une perte de masse de 67 %. Ce pic est également présent dans le cas de la décomposition thermique sous argon des fibres de chanvre (Figure II-15b), mais est exothermique et le maximum est décalé vers 335°C. Le fait que ce pic soit exothermique dans le cas des fibres de chanvre peut provenir de la contribution des lignines. En effet, d'après la littérature, la décomposition exothermique des lignines a lieu vers 200°C pour Akita et au-delà de 400°C pour Ouajai, alors que pour Kifani-Sahban la décomposition a été observée entre 280°C et 500 °C [AKI 67, OUA 05, KIF 96].

Les hémicelluloses quant à elles présentent un pic exothermique dont le maximum se situe à 252°C, associé à une perte de masse de 62 %.

Les pectines affichent un pic endothermique vers 200°C. Ce résultat est en accord avec la littérature, qui indique que les pectines sont dégradées à basse température. La température maximale de décomposition est observée entre 200 et 280°C, la position variant suivant le cycle de température appliqué [EIN 07].

Compte tenu des interprétations des décompositions thermiques des constituants élémentaires, les courbes relatives aux analyses thermiques (ATD-ATG) des fibres de chanvre obtenues sous argon peuvent donc être décomposées de la façon présentée sur la Figure 2.18.

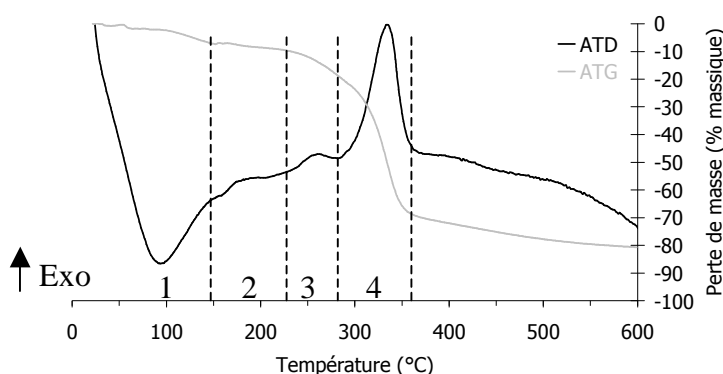


Figure 2.18 ATD-ATG sous argon de fibres de chanvre

Les différents domaines correspondent à :

- 1 : la perte de masse de l'eau physisorbée, jusqu'à 140°C,
- 2 : la dégradation des pectines, jusqu'à 225°C,
- 3 : la dégradation des hémicelluloses, jusqu'à 280°C,
- 4 : la dépolymérisation de la cellulose, jusqu'à 365°C, combinée avec la décomposition des lignines.

I.3.5. Caractérisation de l'adhésion

I.3.5.1 Détermination des forces d'adhésion

L'AFM a également été utilisé dans le but de mesurer les forces d'adhésion entre une pointe fonctionnalisée et les fibres de chanvre. Pour cela, en mode contact, on amène la pointe et le micro-levier au contact de l'échantillon puis on les rétracte, on enregistre ainsi les déflexions du micro-levier. La mesure de forces consiste à imposer cycliquement un mouvement d'approche/retrait tel que la pointe contacte l'échantillon puis se retire (Figure 2.19).

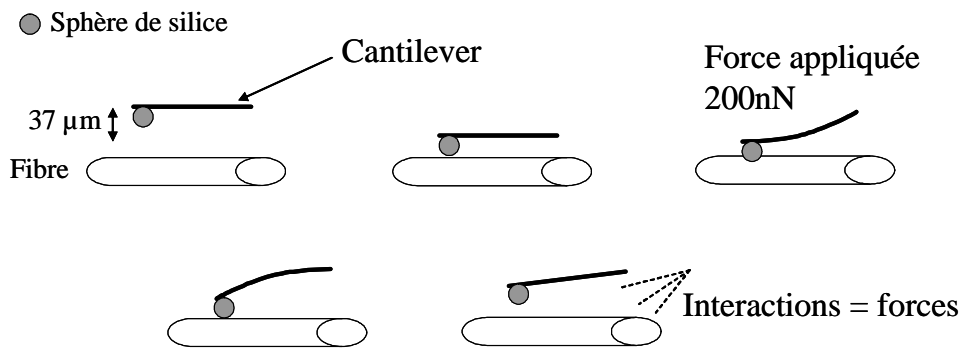


Figure 2.19 Cycle d'approche/retrait

Il est effectué par l'application d'une rampe de tension au tube piézoélectrique. Lors du mouvement, le système enregistre simultanément la position du tube selon l'axe Z en fonction de la déflexion du levier pour fournir le signal appelé courbe de déflexion ou courbe d'approche/retrait. Les données expérimentales ainsi recueillies sont en nanomètres pour le déplacement en Z alors que le signal de déflexion est donné en Volts.

La courbe de déflexion commence avec la pointe éloignée de l'échantillon et le levier non défléchi (Figure 2.20). Dans ces conditions, aucune interaction n'est détectée ce qui permet d'établir la ligne zéro force : les forces répulsives y sont détectées par une déflexion positive alors que les forces attractives sont dénotées par une déflexion négative. Au fur et à mesure que la pointe se rapproche de l'échantillon, le levier va se courber en fonction du type de forces rencontrées, avant d'établir le contact. Le mouvement de la pointe est alors couplé à celui de l'échantillon ce qui donne une réponse linéaire en déflexion si aucune déformation des solides en contact n'a lieu. Le début de ce domaine linéaire fournit la référence de séparation zéro et sa pente donne accès au facteur de conversion Volts/nanomètres pour le signal de déflexion. Au retrait, la pointe va rester au contact de l'échantillon jusqu'à ce que la force du micro-levier dépasse l'interaction adhésive pointe-échantillon, avant de s'en détacher subitement au point de déflexion négative maximale, le levier retournant à sa position d'équilibre de départ.

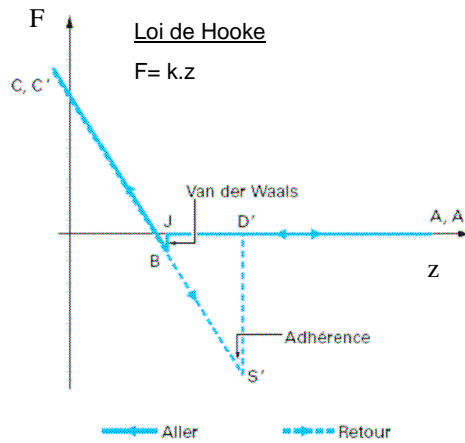


Figure 2.20 Courbe approche-retrait [RIV 05]

Dans la plupart des cas, la force d'adhésion (F_{ad}) est une combinaison de forces électrostatiques (F_{el}), de forces de Van der Waals (F_{vdw}), de force capillaire (F_{cap}) et de forces dues à des interactions chimiques (F_{chem}).

$$F_{ad} = F_{el} + F_{vdw} + F_{cap} + F_{chem} \quad (2.4)$$

Dans l'air, la contribution significative des forces électrostatiques est envisageable principalement dans le cas d'isolants, à faible humidité. Les forces de Van der Waals ont une contribution qui est dans la plupart des cas attractive. Dans les conditions ambiantes, un ménisque d'eau va se former entre la pointe de l'afm et la surface à caractériser, dû à la condensation capillaire et à l'adsorption d'un film d'eau à la surface de l'échantillon (Figure 2.21). Cette interaction attractive dépend de l'humidité relative et du caractère hydrophile de la pointe et de l'échantillon.

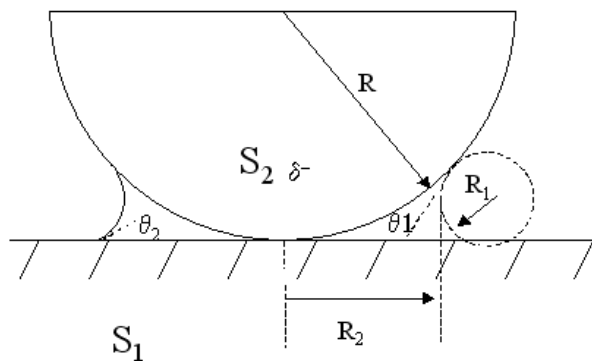


Figure 2.21 Schéma du ménisque d'eau entre la pointe de rayon R et la surface de l'échantillon S1

La force de capillarité existant entre une surface et une sphère de rayon R s'exprime donc de la façon :

$$F_{cap} = 2\pi R\gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) \quad (2.5)$$

où γ est la tension superficielle du liquide, θ_1 et θ_2 les angles de contact et R le rayon du colloïde

D'après cette équation, les forces capillaires sont maximales pour des surfaces hydrophiles (angle de contact petit).

Les forces dues à des interactions chimiques dépendent, quant à elles, des groupements chimiques présents sur la pointe et sur la surface. En effet, lors de la mise en contact, des liaisons chimiques peuvent se créer et seraient donc à l'origine d'une force d'adhésion prédominante.

Les essais étant ici réalisés dans les conditions ambiantes (23°C et 27 % d'humidité), il nous est impossible de découpler les contributions de chacune des forces. La force d'adhésion calculée sera donc une sommation de toutes les forces F_{vdw} , F_{cap} et révèle alors l'ensemble des propriétés adhésives de la pointe et de la surface.

Afin d'obtenir les courbes de force, des étapes de calibration et de conversion sont nécessaires.

I.3.5.2 Calibration de la déflexion du micro-levier

La déflexion du micro-levier est directement proportionnelle à la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon, mais deux mesures sont nécessaires pour convertir le signal du détecteur optique en une mesure de forces. Le premier stade est de calibrer l'amplitude de déflexion du micro-levier en fonction du changement de tension lu par le photodétecteur. Une fois la déflexion du micro-levier connue comme distance x , la constante de raideur k est nécessaire pour convertir cette valeur en une force F en se basant sur la loi de Hooke :

$$F=k.x \quad (2.6)$$

Une courbe de forces est ainsi réalisée entre une pointe et une surface dure, de type verre, pour déterminer la sensibilité de l'expérimentation. C'est une mesure de la déflexion de la pointe en nanomètres pour un mouvement donné de la détection laser du photodétecteur (en volts). La région de contact répulsive, où la déflexion s'élève rapidement, est linéaire entre notre pointe et la surface. Ainsi, le logiciel peut facilement déterminer le facteur permettant la conversion entre des Volts et des nanomètres.

Quand le micro-levier est loin de la surface, les forces d'interactions sont virtuellement nulles.

I.3.5.3 Calibration de la constante de raideur k

Pour des mesures de force, la constante de raideur du micro-levier doit-être calibrée, de sorte que la déflexion du micro-levier en nanomètres puisse être convertie en valeur de forces. Il existe de nombreuses façons pour calibrer la constante de raideur, e.g. utiliser la géométrie du micro-levier, utiliser un micro-levier de référence ou utiliser l'analyse du bruit thermique.

La dernière méthode, celle employée dans cette étude est basée sur les fluctuations de l'environnement qui génèrent constamment des forces de petites impulsions. Le spectre de bruit thermique est représenté Figure 2.22 comme étant les fluctuations du micro-levier en fonction de la fréquence, généralement, l'amplitude la plus grande est observée autour de la fréquence de résonance du micro-levier. L'amplitude des fluctuations pour une température donnée dépend uniquement de la constante de raideur du micro-levier. La courbe de résonance thermique peut ainsi être modélisée par une fonction Lorentzienne, qui nous permet de remonter à la constante de raideur.

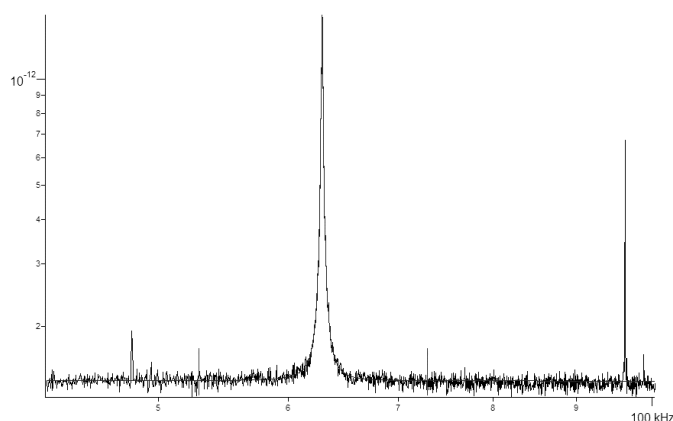


Figure 2.22 Analyse du bruit thermique

Quand la déflexion du cantilever est connue comme une distance en unité de longueur, alors il est facile de la convertir en force. La déflexion (en mètres) est multipliée par la constante de raideur (N/m) pour donner une force en Newtons.

I.3.5.4 Fonctionnalisation de la pointe

Dans notre étude, le micro-levier sans pointe a préalablement été calibré, puis nous avons collé à son extrémité un colloïde de silice dans le but d'éviter la pénétration de la pointe dans la fibre et ainsi déterminer les forces d'interactions entre la silice et la fibre (Figure 2.23). Les pointes ont ensuite été séchées, puis nettoyées par plasma pendant deux minutes, avant d'effectuer chaque mesure.

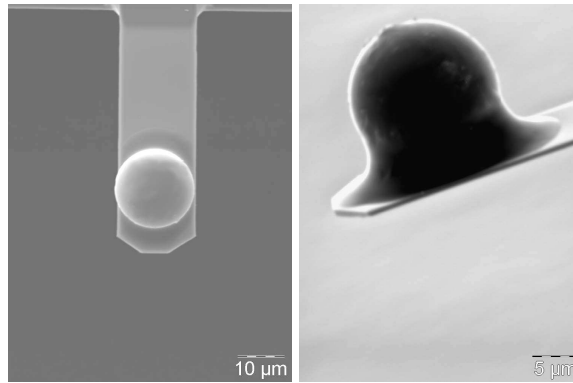


Figure 2.23 Micrographies d'une pointe fonctionnalisée

Préalablement aux mesures de forces d'adhésion, des essais ont été réalisés afin de déterminer la constante de raideur la mieux adaptée pour nos expériences, ainsi que la force à appliquer. Nous avons ainsi utilisé une constante de raideur de 8 N/m, une force de 200 nN et un colloïde de 37 µm de diamètre.

II. Méthodes d'élaboration et de caractérisation du matériau composite

II.1. Elaboration des échantillons

Les composites élaborés sont constitués de chaux et de fibres, ou d'un mélange de chaux, d'argile et de fibres. Les mélanges ont été réalisés par coulage à l'aide d'un malaxeur de type Perrier Controlab, B0026/F, France. Le procédé de coulage a été choisi, car c'est le procédé utilisé dans la mise en forme de matériaux de construction comme le béton par exemple. Dans le cas des composites chaux/fibres, la chaux est versée dans le malaxeur, les fibres préalablement découpées sont ajoutées et le tout est mélangé pendant 2min. Si la partie minérale est à base de chaux et d'argile, ces deux constituants sont d'abord mélangés à sec pendant 2 min dans le malaxeur avant l'ajout des fibres. L'eau est ensuite ajoutée, avec un rapport Eau/Matière Sèche constant de 0,62. Ce rapport, pour une matrice de chaux seule, correspond à un étalement similaire à celui d'une pâte de ciment réalisée avec un rapport Eau/Ciment de 0,5.

Les pâtes ainsi obtenues ont fait l'objet d'études rhéologiques et de mesure de temps de prise.

II.2. Etude rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux en régime permanent (HAAKE-Viscotester VT 550 avec le dispositif de mesure MV II, Waltham, USA). Cette géométrie, dite de Couette, est composée de deux cylindres coaxiaux en rotation relative. Le rayon intérieur est noté R_i et le rayon extérieur R_e (et on a donc $R_e > R_i$). L'entrefer e est l'espace entre les deux cylindres ($e = R_e - R_i$). La hauteur du cylindre intérieur est notée h . Les géométries de Couette utilisées ont un cylindre extérieur fixe avec un fond et un cylindre intérieur tournant. La Figure 2.24 représente une vue en perspective d'une géométrie de Couette cylindrique. Le rhéomètre impose un couple au cylindre tournant et mesure la vitesse de rotation de ce cylindre.

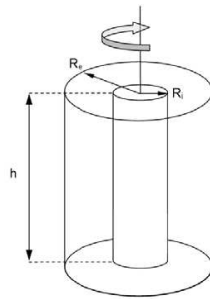


Figure 2.24 Géométrie de Couette cylindrique

Le protocole suivi pour caractériser les pâtes est le suivant :

- une montée de 0 à 100 s^{-1} en 60 s
- un palier de 30 s
- une descente de 100 s^{-1} à 0 en 60 s

II.3. Mesure du temps de prise

Le test de Vicat est régi par la norme NF EN 196-3 de 1995 et a pour objet de définir un temps de début et de fin de prise. Il consiste à suivre l'évolution de la consistance du mélange à travers des tests de résistance à la pénétration d'une aiguille normalisée ($1,13 \pm 0,05$ mm de diamètre, 300 grammes). Le temps de début de prise est atteint lorsque la profondeur d'enfoncement de l'aiguille dans l'échantillon est de 4 ± 1 mm et la fin de prise correspond à un enfoncement de 0,5 mm, obtenue avec une aiguille dite de fin de prise équipée d'un accessoire annulaire (Figure 2.25).

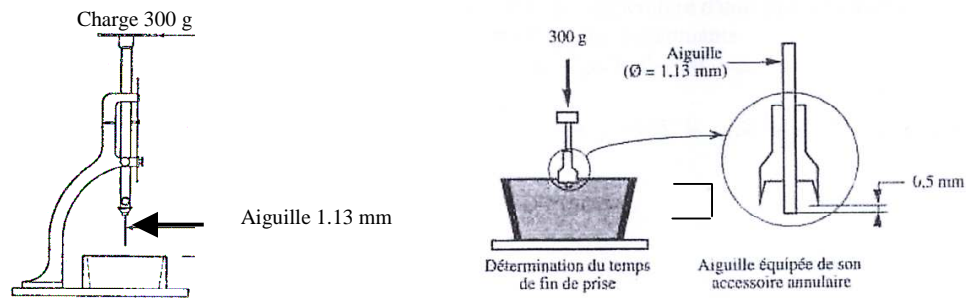


Figure 2.25 Représentation du test Vicat : -a) Temps de début -b) Temps de fin de prise

Le test vicat est réalisé sur des mortiers de chaux possédant un rapport massique eau/chaux de 0,62.

II.4. Caractérisation mécanique en flexion 3 points et 4 points

Dans l'essai de flexion 3 points, un parallélépipède, ici de dimension 40x40x160 mm³, conformément à la norme EN 13892-2, est soumis à un effort de flexion (Figure 2.26).

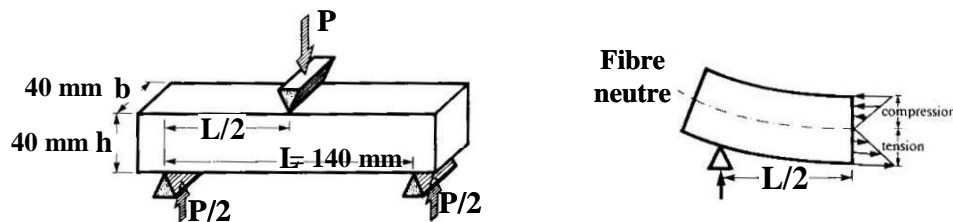


Figure 2.26 Représentation de l'essai de flexion 3 points

Le rapport Longueur sur hauteur de l'éprouvette (L/h) doit être grand devant 1 pour pouvoir négliger les effets dus au cisaillement. De ce fait, un élancement L de 140 mm pour une épaisseur h de 40 mm ont été choisis. La vitesse de chargement est de 0,2 mm/min. Ces essais ont été réalisés sur un appareil de type EZ 20 Lloyd Instrument de marque AMATEK, en accord avec la norme AFNOR NF-EN-993-6.

L'enregistrement de la courbe charge-flèche (P) permet de calculer :

- la contrainte maximale $\sigma_R = \frac{3F_m \times L}{2bh^2}$, où F_m est la charge maximale,
- à l'intérieur de la zone linéaire, la rigidité à la flexion, ou rigidité tangente $R_t = \frac{\Delta F}{\Delta f}$,
exprimée en newtons par millimètres,
- la force correspondant à la première chute de charge F^* , exprimée en Newtons.

Les essais de flexion 4 points ont été réalisés sur des parallélépipèdes de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, sur le même système que celui utilisé pour les essais de flexion 3 points.

Dans l'essai de flexion 4 points, les éprouvettes reposent sur deux appuis simples, distants de 140 mm (l), et la charge F est appliquée en deux points distants de 70 mm (m), symétriques par rapport au milieu de l'éprouvette (Figure 2.27).

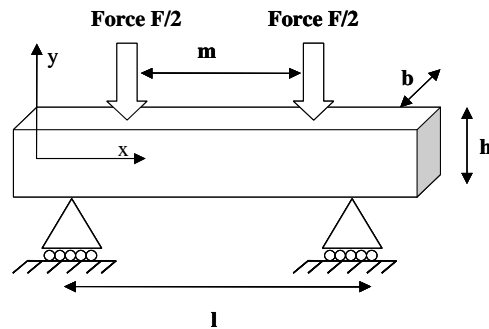


Figure 2.27 Schéma du montage de flexion 4 points

La contrainte maximale σ_{xx} de traction appliquée sur la section de la poutre prismatique sera déterminée par l'équation :
$$\sigma_{xx} = \frac{3F(l - m)}{2bh^2} \quad (2.7)$$

Lors de cet essai, des jauges de déformation de type 1-LY41- 10/120 (HBM, Darmstadt, Germany) ont été collées sur les faces en tension et en compression afin de déterminer la déformation ϵ . Des jauges de compensation sont également utilisées afin de corriger les effets de la température (Figure 2.28).

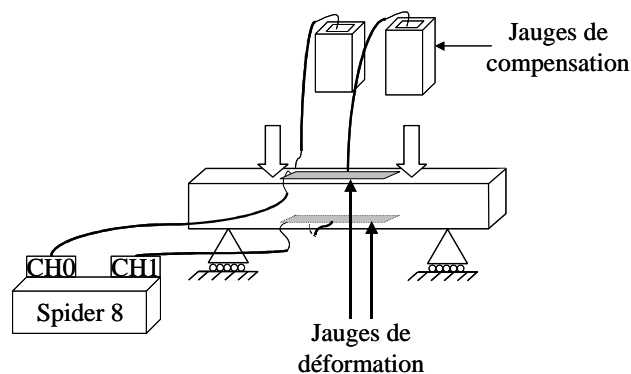


Figure 2.28 Schéma du montage de flexion 4 points avec raccordement des jauges

Les essais de flexion 4 points instrumentés ont permis ici, compte-tenu de la présence d'une sollicitation pure de traction et de compression dans la partie centrale de l'éprouvette, de déterminer les modules d'élasticité en traction et en compression. La distribution uniforme des contraintes normales entre les points d'application de la charge présente également

l'avantage d'assurer une rupture gouvernée par le défaut le plus critique s'il est présent dans cette partie centrale.

II.5. Suivi de l'endommagement par émission acoustique

L'émission acoustique désigne la discipline scientifique étudiant les phénomènes dans lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par des dissipations d'énergie provenant de sources localisées à l'intérieur d'un matériau. En effet, lorsqu'un défaut se développe pour une sollicitation en fonctionnement, il provoque la génération d'ondes mécaniques élastiques qui se propagent au sein du matériau. Ces ondes sont enregistrées via des capteurs qui les convertissent en ondes électriques.

Les essais d'émission acoustique ont été couplés avec les expériences de flexion 4 points présentées précédemment. Le système d'émission acoustique utilisé est le système MISTRAS 2001, commercialisé par la société Euro Physical Acoustics (EPA, Sucy-en-Brie, France). Les capteurs sont des $\mu 80$, capteurs à large bande, allant de 175 kHz à 1 MHz. Ils sont mis en contact sur l'éprouvette de flexion 4 points via un couplant de type silicone, Rhone Poulenc (Figure 2.29).

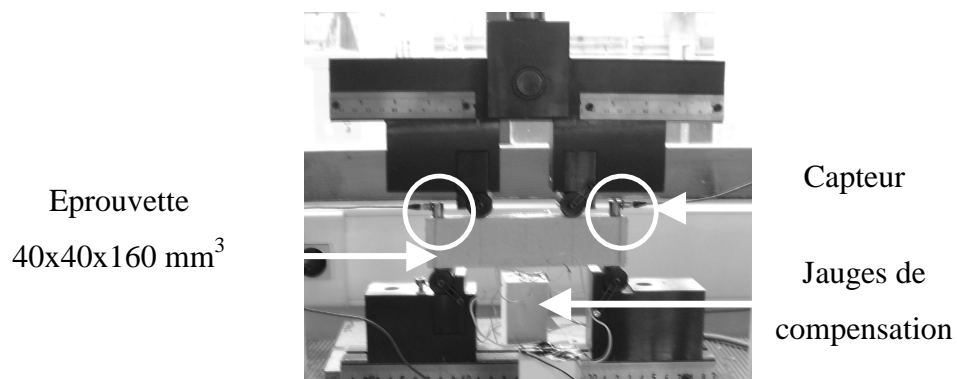


Figure 2.29 Montage de flexion 4 points instrumenté avec jauges et dispositif d'émission acoustique.

Les signaux successifs enregistrés lors des différentes expériences sont appelés salves et sont présentés Figure 2.30.

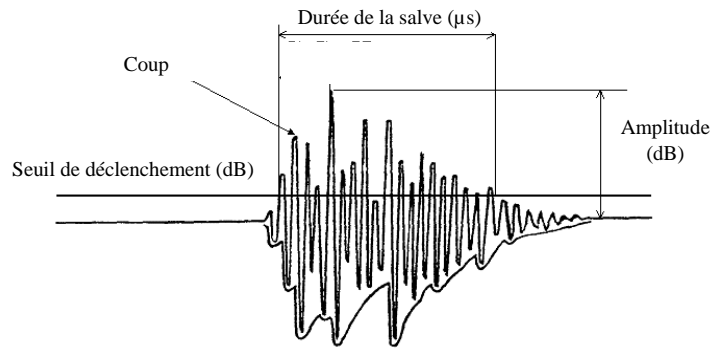


Figure 2.30 Représentation d'une salve d'émission acoustique

Une salve est constituée d'un ou plusieurs coups. Le nombre de coups correspond au nombre de fois où l'amplitude a dépassé le seuil choisi par l'opérateur. Le coup de plus forte amplitude d'une salve définit l'amplitude de celle-ci. La durée d'une salve correspond au temps écoulé entre le premier et le dernier coup. Parmi les autres caractéristiques enregistrées il faut signaler l'énergie du signal qui est à relier à l'énergie des phénomènes actifs, elle correspond à l'aire sous la salve.

CONCLUSION

Les phyllosilicates utilisés dans cette étude présentent des caractéristiques qui leurs sont propres, on peut donc s'attendre à des échanges ioniques et hydriques avec les fibres cellulosiques très différents. En effet, elles diffèrent d'un point de vue de :

- la composition chimique, l'illite contient en plus du fer et du calcium,
- la morphologie, les particules de kaolin sont sous forme de plaquettes et celles d'illite de sphère,
- leur surface spécifique, l'illite possède une surface spécifique bien plus élevée que celle du kaolin, d'où des grains plus petits et donc plus réactifs.

Les propriétés des matériaux résultants, depuis la consistance des pâtes à mettre en œuvre jusqu'aux propriétés macroscopiques vont dépendre fortement de la nature de l'argile.

La chaux employée est principalement composée de phases cimentaires, qui vont permettre la consolidation du matériau par une première prise hydraulique. La présence de Ca(OH)_2 va ensuite engendrer une prise aérienne à plus longue échéance ce qui va renforcer les propriétés mécaniques du matériau.

Les fibres de chanvre, matériau composite constitué majoritairement de fibrilles de cellulose liées par une colle organique d'hémicelluloses, de pectines et de lignines, vont servir de renfort dans des matériaux dont la matrice est composée de chaux et d'argile. La cellulose possédant une bonne résistance mécanique contrairement aux autres constituants de la fibre, un traitement chimique a donc été réalisé dans le but de ne garder que la partie cellulosique. Enfin, les techniques permettant la caractérisation des propriétés mécaniques du matériau composite résultant ont été présentées.

Le prochain chapitre s'intéresse à l'impact de différents traitements chimiques sur les fibres de chanvre, tant au niveau physique que chimique.

Bibliographie

- [ADA 65] Adams G.A., "Arabinoglucuronoxylan, arabinoxylan, and xylan; purification using a copper complex and purification by fractional precipitation of acetates". Carbohydrate Chemistry, New York, 1965, 5, 170-175.
- [AKI 67] Akita K., Kase M., "Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis". Journal of Polymer Science, Part A, 1967, 833-848.
- [BAI 67] Bailey R.W., "Quantitative studies of ruminant digestion II, Loss of ingested plant carbohydrates from the reticulo-rumen", New Zealand Journal of Agricultural Research, 1967, 10 (1), 15-32.
- [BON 09] Bonnet J.P., "Basic Science and clay based ceramics", 11th International Conference of the European Ceramic Society, Krakow, 21-25 juin 2009.
- [BOU 08] Bouchet A., "Caractérisation minéralogique de deux échantillons : illite et kaolin NS" Rapport d'analyses ERM 08-033 AB067, février 2008.
- [BRO 80] Brown G., Brindley G.W., "X-ray diffraction procedures for clay mineral identification". Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. G. W. Brindley & G. Brown Eds., Miner. Soc., London, 1980, 305-360.
- [CAR 84] Carpita N.C., "Fractionation of hemicelluloses from maize cell walls with increasing concentrations of alkali", Phytochemistry, 1984, 23(5), 1089-1093.
- [EIN 07] Einhorn-Stoll U., Kunzek K., Dongowski G., "Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins", Food Hydrocolloid, 2007, 21, 1101-1112.
- [FIS 02] Fischer T., Hajaligol M., Waymack B., Kellog D., "Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62, 331-349.
- [FIS 55] Fischesser R., "Données des principales espèces minérales" J et R Sennac éditeurs, Paris, 1955.
- [GAR 95] Garcia-Jaldon C., "Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (cannabis sativa), prétraitement à la vapeur et valorisation". Thèse de l'Université de Grenoble I, France, 1995, 17/10-10139578.
- [HIM 02] Himmelsbach D.S., Khalili S., Akin D.E., "The use of FT-IR micro spectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax stems". Journal of the science of food and agriculture, 2002, 82, 685-696.

- [KIF 96] Kifani-Sahban F., Belkbir L., Zoulalian A., "Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique", *Thermochemica Acta* 1996, 284, 341-349.
- [KON 06] Konan K.L., "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en ions calcium". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2006, numéro d'ordre 32-2006.
- [MAS 96] Masson O., Guinebrière R., Dager A., "Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plat sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120)". *Journal of Applied Crystallography*, 1996, 29, 520-546.
- [MOI 05] Moine C., "Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2005, numéro d'ordre 0013-2005.
- [MWA 02] Mwaikambo L, Ansell M., "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alalkalisation". *Applied Polymer Science* 2002, 84, 2222-2234.
- [MWA 03] Mwaikambo L.Y, Ansell M.P., "Hemp fibres reinforced cashew nut shell liquid composites". *Composites science and technology*, 2003, 63, 1297-1305.
- [OUA 05] Ouajai S., Shanks R.A., "Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments". *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89, 327-335.
- [RAM 06] Ramos-Tejeda M.M., Ontiveros-Ortega A., Giménez-Martin E., Espinosa-Jimenez, Molina Diaz A., "Effect of polyethyleneimine ion on the sorption of a reactive dye Leacril fabric : Electrokinetic properties and surface free energy of the system". *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 297, 317-321.
- [RIV 05] Rivoal J.C., Frétygny C. "Microscopie à Force Atomique (AFM) ". *Les Techniques de l'Ingénieur*, dossier R 1394, 2005.
- [SEF 95] Sefain M.Z., Fadl M.H., El-Wakil N.A., El-Salam M.S.A., "Thermal behaviour of linen and chemically treated linen fibres". *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 50, 195-198.
- [SEG 59] Segal L, Creely J.J., Martin Jr, Conrad C.M., "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer". *Textile Research Journal*; 1959, 29, 786–794.
- [SEI 02] Sei J., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H., Straunton S., "Role of iron oxides in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory coast". *Clays and Clay minerals*, 2002, 50, 212-224.

[SOR 03] Soro N.S., Blanchart P., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J. M., Bonnet J. P., "Iron role on mullite formation from kaolins". Journal of American Ceramic Society, 2003, 86, 129-134.

[ZHA 00] Zhang J., Kamdem D.P. "X-Ray Diffraction as an Analytical Method in Wood Preservatives". Holzforschung, 2000, 54, 27-32.

CHAPITRE 3: INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Ce chapitre décrit les échanges physico-chimiques au niveau des interfaces du système, c'est-à-dire les interfaces argile/chaux, fibres/argiles et fibres/chaux. Dans le cas des fibres, des traitements chimiques peuvent être appliqués. Nous présenterons également l'impact de ces traitements sur la composition chimique et la morphologie des fibres.

I. Interactions argile/chaux : comportement rhéologique

I.1. Rhéologie de chaque constituant

Dans le cas de suspensions concentrées, la quantité de phase liquide, la répartition des différentes phases, la viscosité du fluide résultant, la forme et la taille des grains solides gouvernent le comportement rhéologique de la suspension. Une étude rhéologique va nous permettre de déterminer le seuil de cisaillement, qui est couramment associé à un potentiel minimum d'interactions entre les particules solides au repos.

Afin de suivre le comportement rhéologique des pâtes, nous avons préparé des mélanges pour lesquels le rapport Eau/ Matière Sèche (E/MS) est différent de celui utilisé dans le cas des matériaux composites. En effet, il nous était impossible de mesurer les contraintes de cisaillement pour un même rapport E/MS en utilisant le montage avec des cylindres coaxiaux, nous avons donc travaillé à étalement constant de 23 ± 3 cm. Le mélange de chaux a ainsi été réalisé avec un rapport E/MS de 0,62, le mélange de kaolin K 1,5 et le mélange d'illite I 1. Exprimées dans un repère bi-logarithmique, les courbes expérimentales obtenues 20 min après l'ajout de l'eau, temps nécessaire pour homogénéiser la pâte et mettre en oeuvre les mélanges étudiés, pour une pâte de chaux, de kaolin et d'illite sont présentées Figure 3.1.

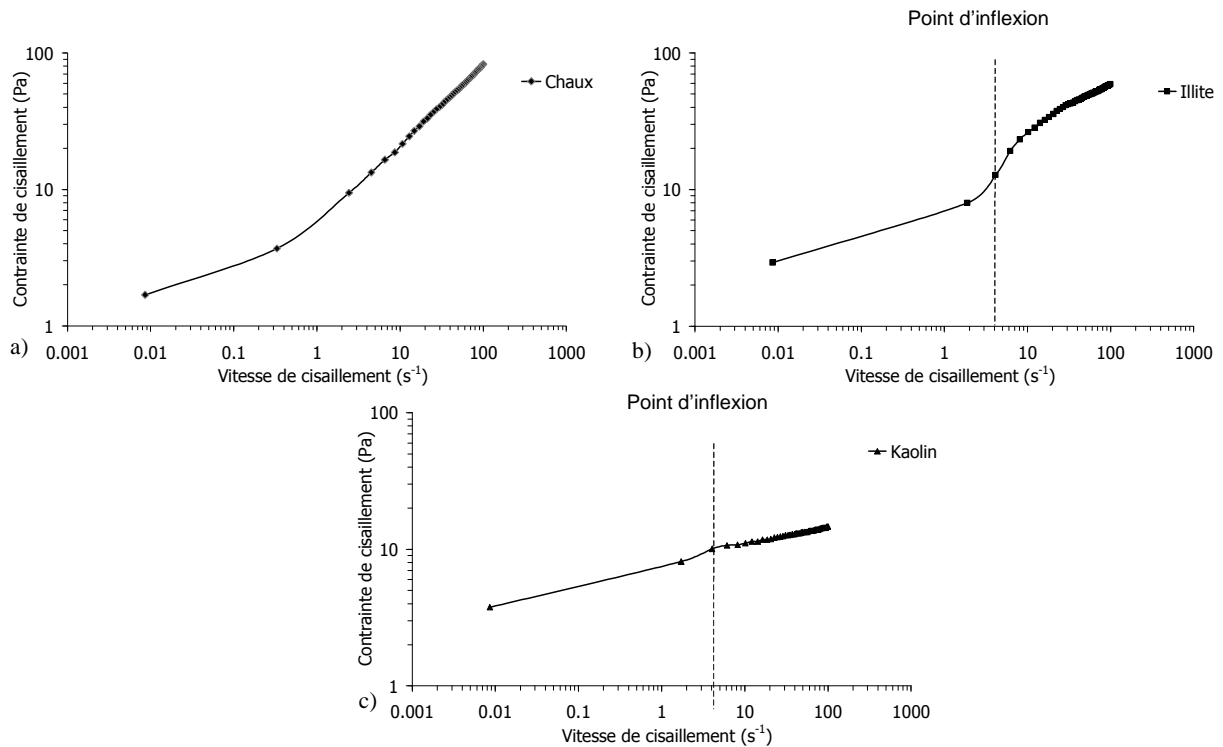


Figure 3.1 Rhéogrammes a) de la chaux, b) de l'illite I et c) du kaolin K

Les rhéogrammes obtenus pour les trois constituants présentent un comportement de type non linéaire. Les courbes obtenues pour des mélanges contenant uniquement de l'argile possèdent toutes deux un point d'inflexion, toutefois moins prononcé pour le kaolin K que pour l'illite I. Ce comportement, caractéristique des fluides pâteux, est interprété par l'existence d'un gradient de cisaillement critique, en dessous duquel ces fluides ne peuvent pas s'écouler de manière homogène [COU 99]. Autrement dit, il existe deux zones distinctes dans l'entrefer. Une première zone, située près du cylindre intérieur, où le fluide est cisailé et les profils de vitesse quasiment linéaire et une zone au delà de laquelle le fluide n'est pas cisailé dans l'entrefer. La transition entre ces deux régimes se fait avec une rupture de pentes des profils de vitesse. Ce résultat est cohérent pour des fluides à seuil. En effet, dans cette géométrie, la contrainte ne reste pas homogène dans tout l'entrefer, elle est maximale près du cylindre en rotation puis diminue lorsque l'on se rapproche du cylindre extérieur. Il est donc possible que la contrainte soit inférieure à la contrainte seuil dans une partie de l'entrefer. La taille et la forme des grains, ainsi que leur affinité avec le fluide gouvernent l'apparition de cette zone non cisailée pour un gradient de vitesse donné. Ce seuil serait donc influencé par de nombreux facteurs : la disposition des particules les unes par rapport aux autres, la taille de ces particules et le potentiel chimique du fluide. Ainsi, si l'on néglige la sédimentation des particules, il serait logique de penser que ce phénomène serait plus marqué dans le cas de

suspensions d'éléments les plus fins. C'est ici le cas, puisqu'il a été constaté un point d'inflexion pour les rhéogrammes contenant les argiles dont la taille des grains est très inférieure ($d_{50 \text{ kaolin}} = 15 \mu\text{m}$ et $d_{50 \text{ illite}} = 12 \mu\text{m}$) à ceux présents dans la chaux ($d_{50} = 31,1 \mu\text{m}$), qui ne présente pas de point d'inflexion.

Afin d'analyser les rhéogrammes, nous avons modélisé le comportement rhéologique des mélanges en se basant sur le modèle d'Herschel-Buckley. Cette approche est utilisée pour décrire le comportement de la chaux, d'une pâte de ciment et des mélanges eau-argile [BET 05, BAU 01, COU 99]. Il se présente sous la forme :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

avec : τ_0 est le seuil minimum à l'écoulement exprimé en Pa

k est la consistance exprimée en $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$

n est l'indice d'écoulement

Afin de s'affranchir des différents phénomènes responsables de l'apparition d'un écoulement non homogène, nous avons préféré exploiter ces rhéogrammes au delà du point d'inflexion. La modélisation a été réalisée en utilisant la méthode des moindres carrés, soit en minimisant la somme des carrés des écarts (SCE) entre la réponse mesurée (τ) et la réponse calculée (τ_{calc}).

En guise d'exemple, la Figure 3.2 présente la modélisation du comportement d'une pâte de chaux, dont le seuil minimum à l'écoulement est de 1,38 Pa, la consistance de 4,86 et l'indice d'écoulement de 0,61.

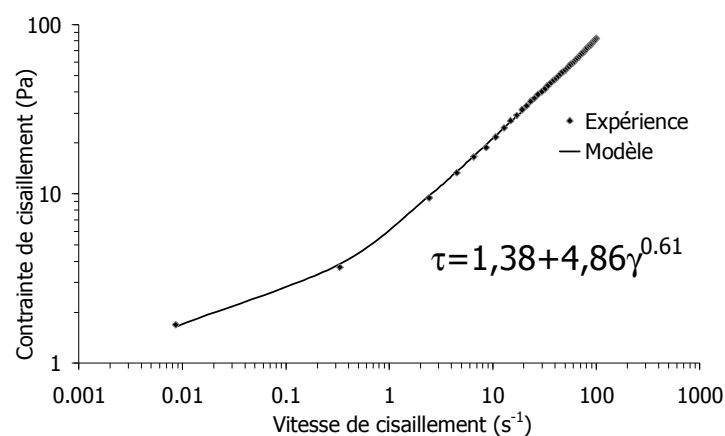


Figure 3.2 Modélisation du comportement d'une pâte de chaux

I.2. Rhéologie des mélanges chaux- suspensions argileuses

D'après Coussot et al. les mélanges eau-argiles sont des suspensions au sein desquelles les interactions colloïdales prédominent [COU 99]. Elles possèdent toutes les caractéristiques des suspensions colloïdales que sont la présence d'un seuil de contrainte, un comportement élastique, rhéofluidifiant, et thixotrope. Dans notre cas, il est nécessaire que deux particules s'approchent à très courte distance pour qu'une interaction colloïdale se développe [COU 99].

L'étude rhéologique menée a consisté à préparer des mélanges chaux-argile-eau (Figure 3.3). Pour cela, différents pourcentages massiques de chaux, allant de 0 % à 60 % ont été introduits dans les mélanges présentés précédemment et contenant uniquement de l'argile, ainsi les mélanges contenant du kaolin K ont un rapport E/MS de 1,5 et ceux réalisés avec de l'illite I de 1. Les essais ont été réalisés trois fois afin de vérifier la représentativité des résultats.

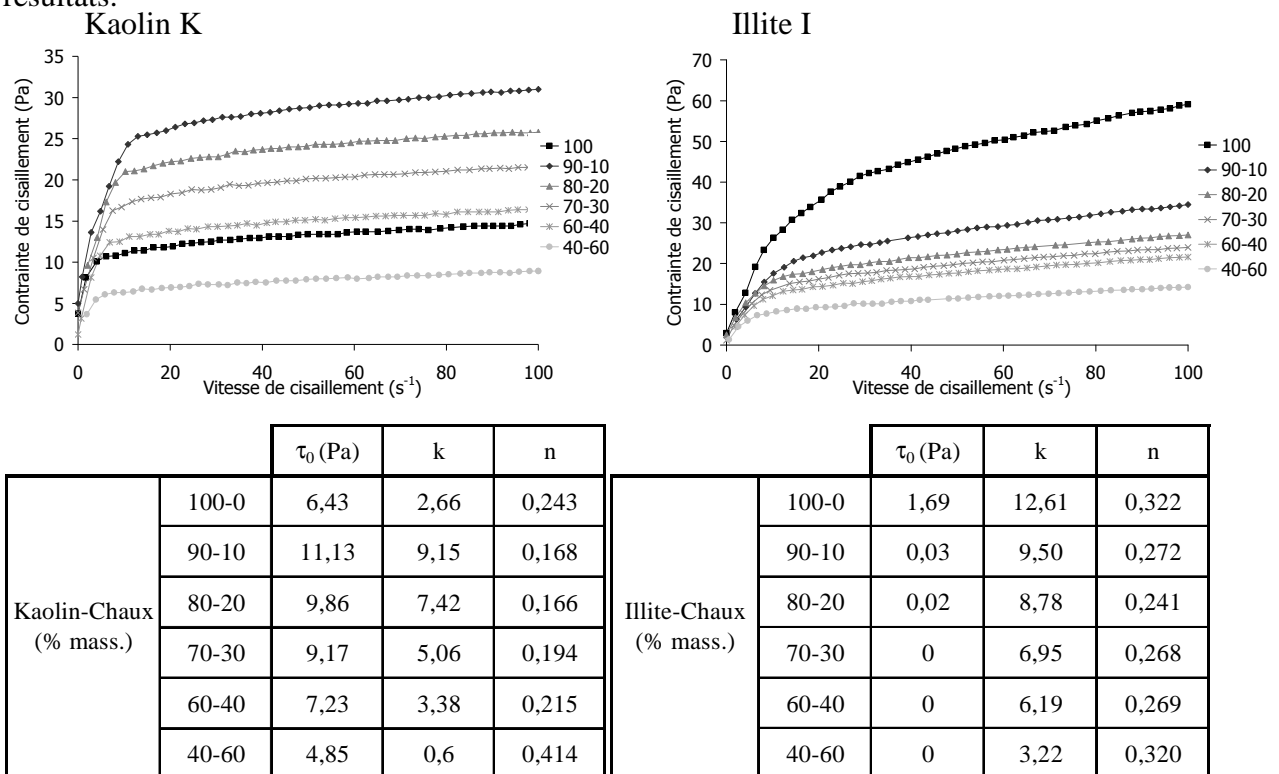


Figure 3.3 Influence de la teneur en chaux sur les paramètres du modèle d'Herschel-Buckley

L'indice n reste inférieur à 1 pour l'ensemble des mélanges, ce qui est caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant. Une fois la cohésion entre les particules rompue, les particules s'écoulent de la même manière, quel que soit le mélange. Il est possible, dans le cas particulier des particules argileuses, qui sont sous forme de plaquettes, que celles-ci

s'organisent probablement en s'alignant dans le sens de l'écoulement une fois la contrainte seuil dépassée [COU 99].

La contrainte seuil et le paramètre k , caractéristiques respectives de la structuration de la suspension et de sa consistance, varient de la même manière. Dans le cas de la suspension de kaolin, l'incorporation de 10 % en masse de chaux va engendrer une augmentation de la contrainte seuil et de la consistance (τ_0 passe de 6,43 Pa à 11,13 Pa et k de 2,66 à 9,15), qui vont ensuite décroître avec l'ajout de chaux. La chaux, en faible quantité, agit donc comme un flocculant pour le kaolin. Quant aux mélanges contenant de l'illite I, nous remarquons que la contrainte seuil et l'indice de consistance diminuent au fur et à mesure que l'on ajoute de la chaux. La chaux agit comme un défloculant pour l'illite [KON 08].

Ce résultat peut être interprété en tenant compte de l'adsorption d'ions calcium à la surface des argiles. En se basant sur l'approche de Lewis qui fait appel à la notion de sites donneurs et accepteurs d'électrons, les surfaces basales siliceuses sont donneuses d'électrons tandis que les surfaces basales alumineuses sont accepteuses d'électrons. Ainsi, les surfaces siliceuses (resp. alumineuses) peuvent réagir avec des espèces chargées positivement (resp. négativement) ou des accepteurs (resp. donneurs) d'électrons. Les surfaces latérales, quant à elles, de part la présence de liaisons coupées sont accepteuses d'électrons. La Figure 3.4 résume les différentes situations.

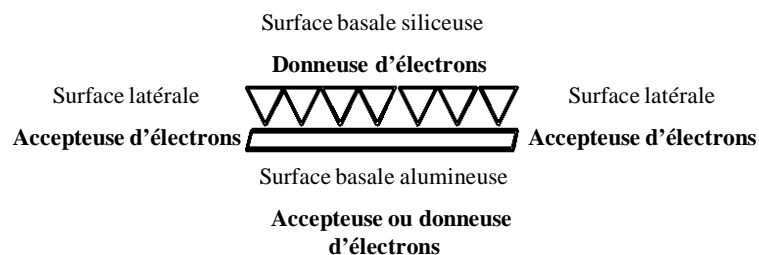


Figure 3.4 Description selon le modèle de Lewis des différentes surfaces d'une kaolinite

Konan et al., ont montré que l'immersion d'argiles dans un milieu riche en ions calcium permettait la fixation d'ions Ca^{2+} sur la surface basale siliceuse et que cette fixation d'ions calcium était concomitante à la fixation d'ions OH^- . Même si les conditions de pH dans lesquelles nous travaillons sont moins basiques (pH 12), on peut penser que les ions calcium se fixent toujours sur les surfaces siliceuses nucléophiles. Concernant la surface basale alumineuse, du fait de son caractère électrophile, elle peut se charger négativement. Enfin, au niveau des surfaces latérales, où les liaisons iono-covalentes ont été rompues et qui

sont accepteuses d'électrons, il peut y avoir réaction avec l'eau pour donner une surface chargée négativement.

Ainsi, pour le kaolin, qui a des surfaces basales siliceuses et alumineuses, nous sommes en présence de surfaces latérales et de surfaces basales alumineuses électrophiles et, surtout, de surfaces basales siliceuses nucléophiles. Ces comportements antagonistes vis à vis des ions Ca^{2+} et OH^- présents dans la suspension seraient responsables de la floculation de la suspension en présence de chaux.

Pour l'illite, toutes les surfaces basales sont siliceuses. Par ailleurs, Konan et al. ont montré que la quantité d'espèces adsorbées par les surfaces basales était au moins dix fois supérieure à ce que pouvaient adsorber les surfaces latérales. Nous sommes dans la situation où les surfaces basales sont recouvertes d'une même espèce chimique. Aussi, nous pouvons penser que le calcium joue le rôle de dispersant, ce qui explique la fluidité de la suspension. La surface spécifique des argiles peut également avoir un impact sur les propriétés rhéologiques. Il est à noter que l'illite possède une surface spécifique plus élevée que le kaolin. Les quantités de calcium adsorbées seront donc plus importantes.

Ces expériences montrent que le comportement rhéologique de suspensions aqueuses argileuses est fortement influencé par l'introduction de chaux. De plus, selon la nature et la surface spécifique des argiles, le comportement rhéologique du mélange obtenu sera très différent, ce qui a des conséquences importantes sur la mise en œuvre de matériaux argileux consolidés par de la chaux. Il est donc nécessaire de bien connaître les caractéristiques des argiles utilisées pour ajuster la demande en eau lors de l'élaboration du matériau.

II. Interactions fibres/matrice : étude de l'adsorption d'ions à la surface des fibres

II.1. Interactions fibres/argiles

Des fibres brutes ont été immergées dans une solution contenant 20 g d'argiles dans 400 ml d'eau osmosée pendant 24 heures. Afin d'observer l'éventuelle fixation de composés à la surface des fibres, des images obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentées Figure 3.5.

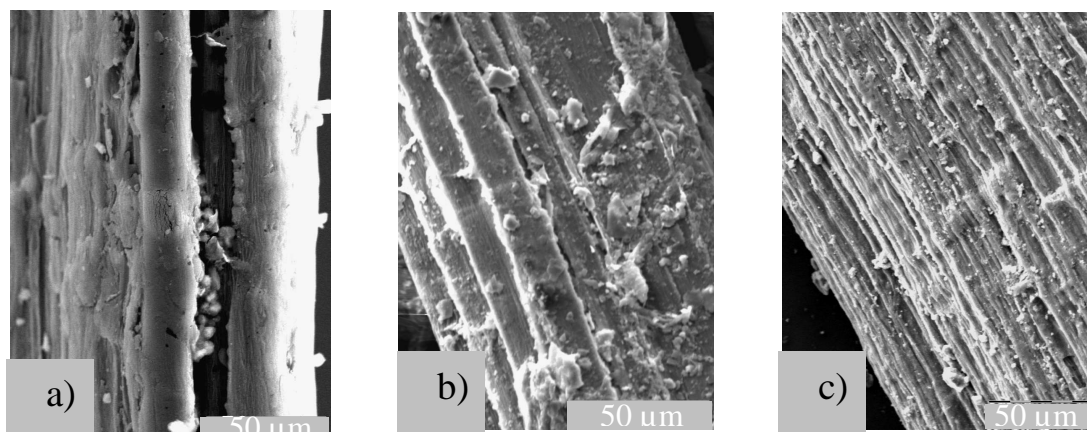


Figure 3.5 Images MEB de fibres de chanvre a) brutes et après immersion pendant 24 heures dans une solution de b) kaolin K et c) d'illite I

La Figure 3.5 nous permet de visualiser la fixation d'espèces en surface des fibres après immersion dans les suspensions d'argiles. Afin de déterminer leur composition chimique, une analyse par sonde EDS a été réalisée sur chacune des fibres.

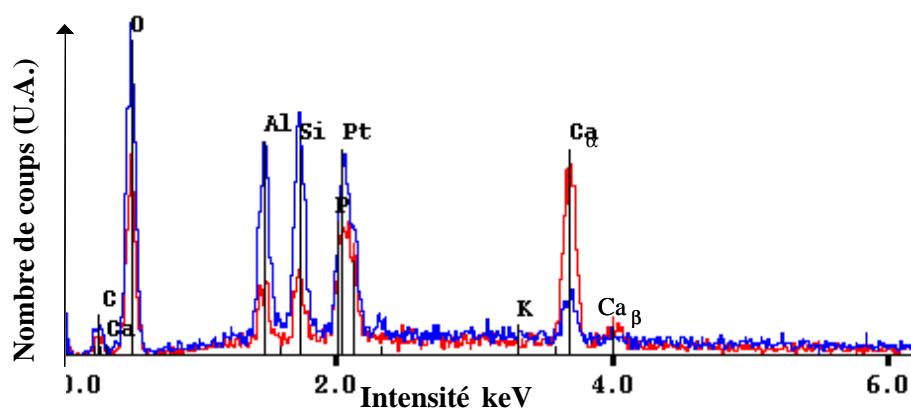


Figure 3.6 Microanalyse de la composition chimique des espèces fixées en surface des fibres immergées dans - une solution de kaolin et - une solution d'illite

Les spectres EDS présentent un pic de platine qui provient de la métallisation de nos échantillons. Les éléments carbone, oxygène, calcium et potassium sont caractéristiques de la fibre elle-même. Ces spectres indiquent la présence des espèces constitutives de la matrice en surface des fibres, on retrouve de l'aluminium, de la silice et du calcium dans le cas de l'illite (Figure 3.6).

II.2. Interactions fibres/chaux

Sedan s'est intéressé au comportement de fibres de chanvre dans une matrice cimentaire de type Portland. Il a mis en évidence une calcification des fibres responsable d'une diminution des propriétés mécaniques du matériau composite [SED 07].

Pour comprendre le comportement de fibres de chanvre dans une matrice de chaux, des fibres de chanvre brutes ont été immergées pendant 24 heures dans une solution contenant 20 g de chaux hydraulique naturelle NHL5 mélangée à 400 ml d'eau osmosée. Les images obtenues par MEB suite à cette immersion sont présentées Figure 3.7.

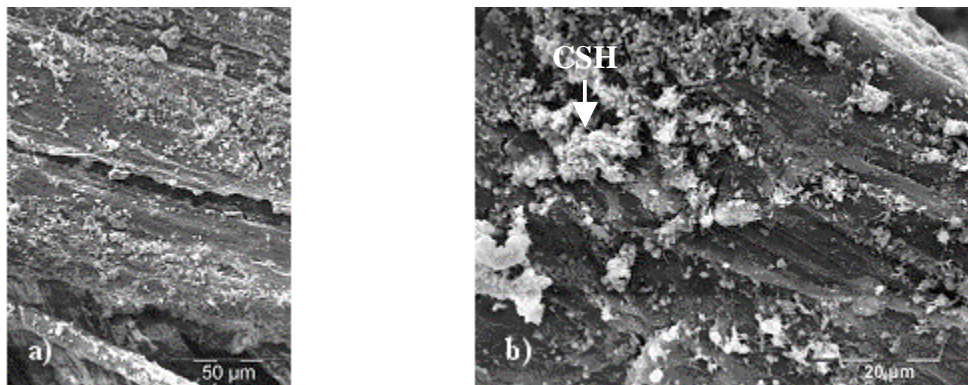


Figure 3.7 Images MEB de fibres de chanvre après immersion pendant 24 heures dans une solution de chaux (NHL5, 20 g.L⁻¹)

La Figure 3.7 nous permet d'observer la fixation de nombreuses particules à la surface des fibres. La micrographie b), quant à elle, nous renseigne sur la présence d'espèces dont la morphologie rappelle celle des phases cimentaires de type CSH. Une analyse par sonde EDS, présentée Figure 3.8, indique que les particules présentes en surface des fibres sont de nature calcique et siliceuse.

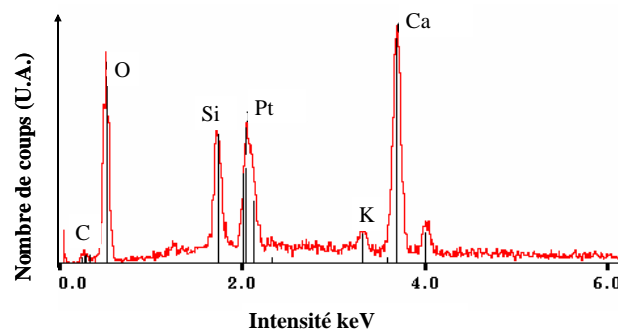


Figure 3.8 Microanalyse de la composition chimique de fibres immergées dans une solution de chaux

Afin de déterminer les conditions d'échanges ioniques, nous avons assimilé le milieu chaux à un milieu possédant une concentration en ions calcium et une basicité élevée. Nous avons ensuite réalisé différents traitements chimiques dans le but de découpler l'effet du cation de l'effet des valeurs de pH.

II.3. Influence de la nature du cation

Des fibres ont été immergées pendant 24 heures dans deux solutions basiques de pH identique (12,7), une solution d'hydroxyde de calcium (2g/L) et une solution d'hydroxyde de sodium (6 % mass. soit 64 g/L). Les images obtenues par microscopie électronique à balayage permettent d'observer la présence localisée de particules sur la surface des fibres brutes et celles traitées à la soude. Les fibres traitées avec de l'hydroxyde de calcium présentent une surface recouverte de particules (Figure 3.9).

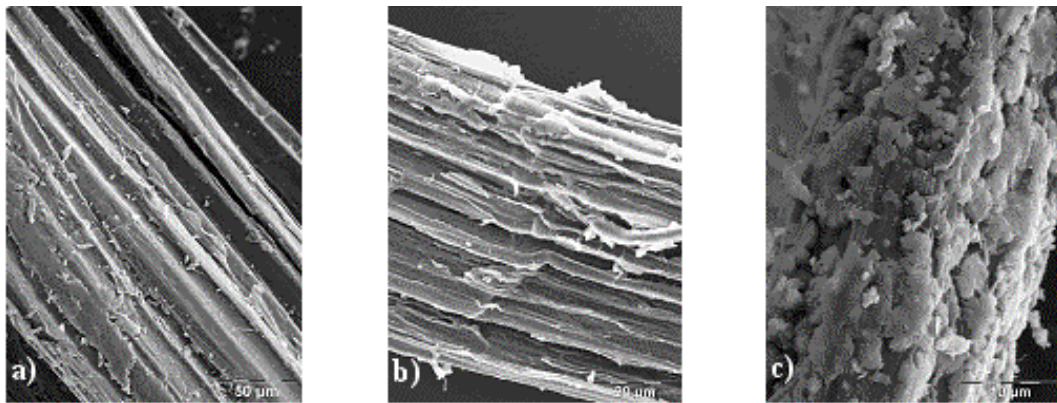


Figure 3.9 Micrographies a) de fibres brutes, b) immergées dans une solution de soude et c) une solution de chaux saturée

Afin d'identifier la nature chimique des ces particules, une analyse par sonde EDS a été réalisée (Figure 3.10). Les spectres ne présentent pas de pic caractéristique du platine, car ici les échantillons ont été réalisés avec un dépôt au carbone. Les fibres brutes présentent en surface du carbone, de l'oxygène, du potassium et du calcium. Après traitement à la soude, un pic caractéristique du sodium apparaît, des ions sodium sont donc fixés par la fibre. Une analyse complémentaire réalisée sur une particule nous indique sa nature calcique. Les fibres immergées dans de l'hydroxyde de calcium présentent une surface recouverte d'espèces contenant des ions calcium.

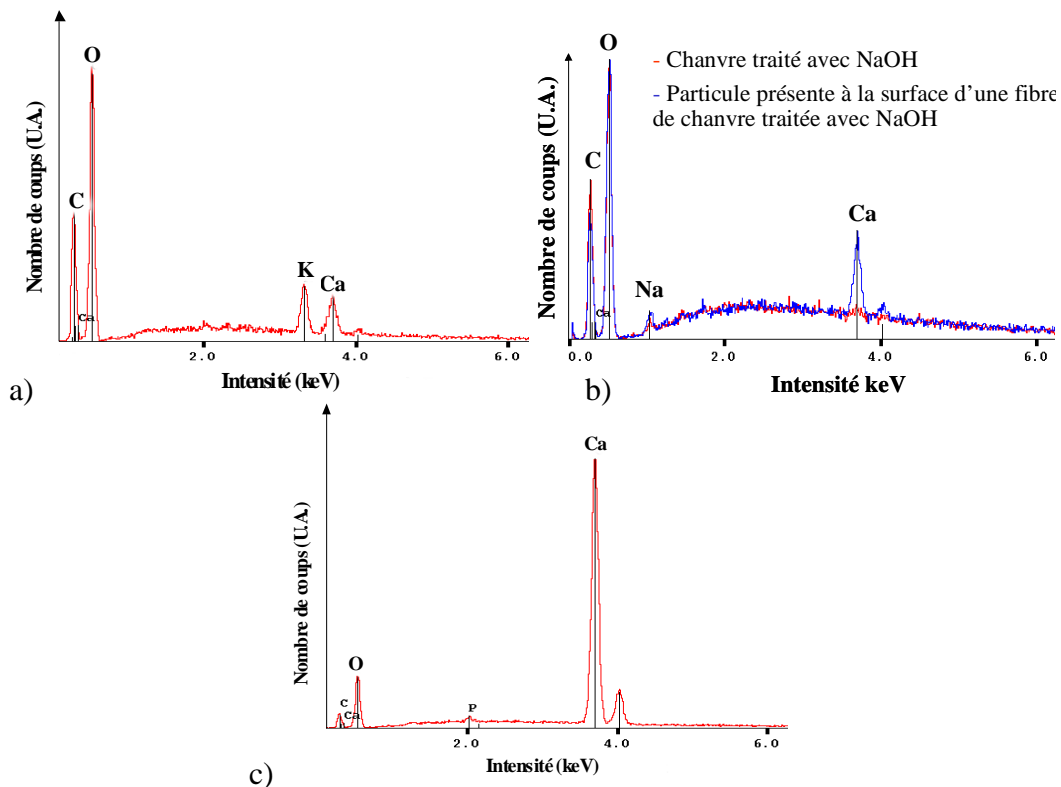


Figure 3.10 Microanalyse de la composition chimique a) d'une zone de fibre de chanvre brute, b) immergée dans de la soude et c) dans une solution de chaux saturée

Pour un même pH, les fibres de chanvre vont donc fixer des ions calcium et quelques ions sodium. Le traitement à la soude permet ainsi, de part sa basicité, de "nettoyer" la surface des fibres des cires et graisses et de solubiliser les matières amorphes, comme indiqué par Valadez-Gonzalez et al. [VAL 99]. Il est tout de même à noter la présence localisée de nodules de calcium.

II.4. Influence du pH

Afin de découpler l'effet du cation de l'effet du pH, nous avons utilisé deux solutions de concentration identique (2,2 mol/L) et ayant comme cation commun le calcium. Nous avons ainsi employé une eau de chaux saturée et une solution de chlorure de calcium ayant respectivement pour valeur de pH 12,7 et 7,0. Les images des fibres, obtenues par MEB, après immersion dans du chlorure de calcium laisse apparaître une surface quasi exempte de nodules, contrairement au cas des fibres immergées dans une solution d'hydroxyde de calcium (Figure 3.11).

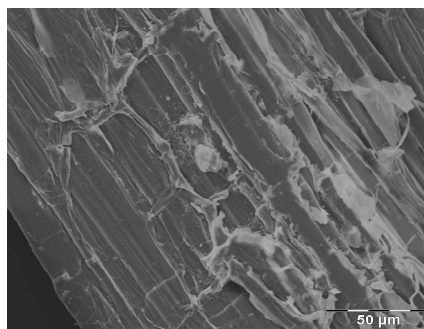


Figure 3.11 Micrographie de fibres de chanvre après immersion dans une solution de CaCl_2

Sedan et al. ont également analysé par ICP la quantité de calcium restante en solution après ces traitements [SED 07]. Ils ont montré que la quantité de calcium présente en solution est plus importante dans le cas de l'immersion des fibres dans la solution de chlorure de calcium. La fixation d'ions calcium en surface des fibres se fait donc principalement dans le cas d'un milieu calcique basique. Ces expériences préliminaires confirment que des composés contenant des ions calcium se déposent à la surface des fibres de chanvre lorsque celle-ci sont immergées dans un milieu calcique et basique. Pour tenter de comprendre les causes de ces dépôts et éventuellement les prévenir, divers traitements chimiques des fibres ont été étudiés.

III. Traitements chimiques des fibres : caractéristiques physico-chimiques

III.1. Présentation des traitements chimiques

Les fibres naturelles de chanvre ont subi différents traitements résumés dans le Tableau 3.1. L'objectif recherché à priori avec ces traitements est tantôt de modifier la nature chimique des espèces présentes à la surface des fibres naturelles, tantôt de jouer sur leur charge de surface, ou encore d'éviter le piégeage du calcium sous la forme d'un composé solide.

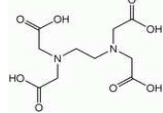
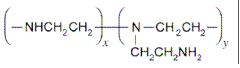
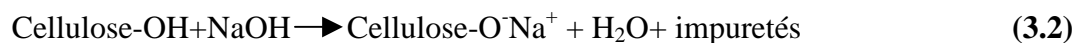
Traitement chimique	Nature chimique	pH	Concentration	Action
NaOH	Base Forte	12.8	NaOH à 6% mass.	Nettoyage de la surface des fibres
EDTA	Acide éthylène-diamine-tétracétique (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) 	11.0	Solution d'EDTA à 5g/l ajustée à un pH de 11 avec NaOH	Complexation des ions calcium
PEI	Poléthylène imine Polyélectrolyte cationique 	12.0	PEI de masse moléculaire 2000 g/mol	Modification de la charge de surface des fibres
Eau de chaux	Ca(OH) ₂ milieu basique	12.8	2,2.10 ⁻² mol/l	Saturation de la surface des fibres en ions calcium
CaCl ₂	Milieu neutre	7.0	2,2.10 ⁻² mol/l	Découpler les effets du pH et des ions calcium

Tableau 3.1 Traitements chimiques réalisés sur les fibres de chanvre

Le traitement avec de l'hydroxyde de sodium, communément appelé mercerisation, est très employé dans l'industrie textile. Son objectif est de nettoyer la surface des fibres des matériaux amorphes. La solution de soude utilisée a été obtenue par dissolution de 64 g de pastilles d'hydroxyde de sodium (NaOH), commercialisé par la société MERCK, dans 1 L d'eau osmosée afin de réaliser une solution de NaOH à 6% en masse. Les fibres sont introduites dans cette solution pendant 48 heures, puis sont ensuite rincées une première fois avec une solution d'acide acétique à 1 % en volume afin de neutraliser l'excès d'hydroxyde de sodium, puis une seconde fois avec de l'eau osmosée. Mwaikambo et al. observent que la résistance en traction des fibres de chanvre est optimale pour cette concentration [MWA 02-03]. Pour des concentrations supérieures à 6 % en masse, la structure de la cellulose est modifiée : la cellulose cristalline, cellulose I, se transforme en cellulose amorphe, cellulose II, ce qui diminue le degré de cristallinité des fibres et entraîne une chute des propriétés mécaniques [OKA 84]. Toutefois, les études antérieures ne s'accordent pas quant à la concentration minimale de début de réaction. En effet, pour Okano et al. ce phénomène se produit pour des concentrations supérieures à 8 % en masse, alors que pour Oh et al. il s'agit de 15 % en masse [OKA 84, OH 05]. La réaction qui a lieu est la suivante [MWA 99] :



Ainsi, les ions sodium s'intercalent dans l'unité cellulaire de la cellulose, ce qui entraîne un réarrangement de la cellulose. Ce réarrangement est associé à une augmentation du paramètre de maille [VAN 06]. Dans notre étude, la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium reste inférieure à celle nécessaire pour que cette réaction ait lieu.

Une eau de chaux a été utilisée pour recouvrir la surface des fibres en ions calcium, comme présenté paragraphe II.3. Cette solution a été obtenue en introduisant 2 g d'une poudre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, commercialisée par la société MERCK, dans 1 litre d'eau osmosée.

Nous avons également souhaité découpler l'effet du pH sur l'adsorption des ions calcium. Pour cela, une solution de CaCl_2 a été élaborée. 2,9 g de chlorure de calcium a ainsi été introduit dans 1 litre d'eau osmosée. Le pH de la solution est égal à 7.

Un traitement avec un agent complexant a été envisagé. Il s'agit de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA). Le calcium forme un complexe très stable avec cette molécule, ce qui liquéfie le gel de structure "boîte à œufs" formé par les pectines contenues dans les fibres et le calcium. Ce traitement empêcherait la fixation d'ions calcium à la surface des fibres [GAR 95].

Le dernier traitement envisagé consiste à modifier la charge de surface des fibres. En effet, du fait de la présence de groupements hydroxyles provenant des molécules de cellulose et d'hémicellulose, la charge globale de surface des fibres est négative. L'addition d'un polyélectrolyte cationique, le polyéthylène imine (PEI), modifie la charge à la surface des fibres et devrait ainsi empêcher la fixation des ions calcium [RAM 06].

Les fibres sont immergées 48 heures dans chaque solution, puis sont rincées à l'eau osmosée, exception faite du traitement à la soude, qui nécessite un premier rinçage avec une solution d'acide acétique à 1 % en volume pour neutraliser la soude en excès, puis un rinçage à l'eau osmosée. Les fibres sont ensuite placées dans une étuve à 40°C pendant 24 heures.

III.2. Analyses physico-chimiques

III.2.1. Aspect visuel

La Figure 3.12 présente des photographies de fibres qui ont subi différents traitements.

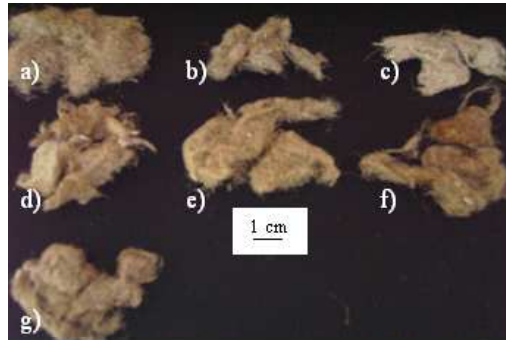


Figure 3.12 Photographies de fibres (a) naturelles, et traitées avec de l'eau (b), NaOH (c), à l'EDTA (d), avec du PEI (e), avec de l'eau de chaux (f) et avec du CaCl_2 (g)

Les traitements chimiques ont un léger impact sur l'aspect visuel des fibres. Ainsi, les fibres traitées avec NaOH ont blanchi. Au toucher, elles semblent plus rigides que des fibres naturelles. Le traitement avec de l'EDTA semble lier les fibres les unes aux autres. L'eau de chaux renforce la coloration marron des fibres.

III.2.2. Analyses microscopiques

III.2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la surface des fibres et ainsi observer les changements morphologiques survenus après les différents traitements chimiques (Figure 3.13).

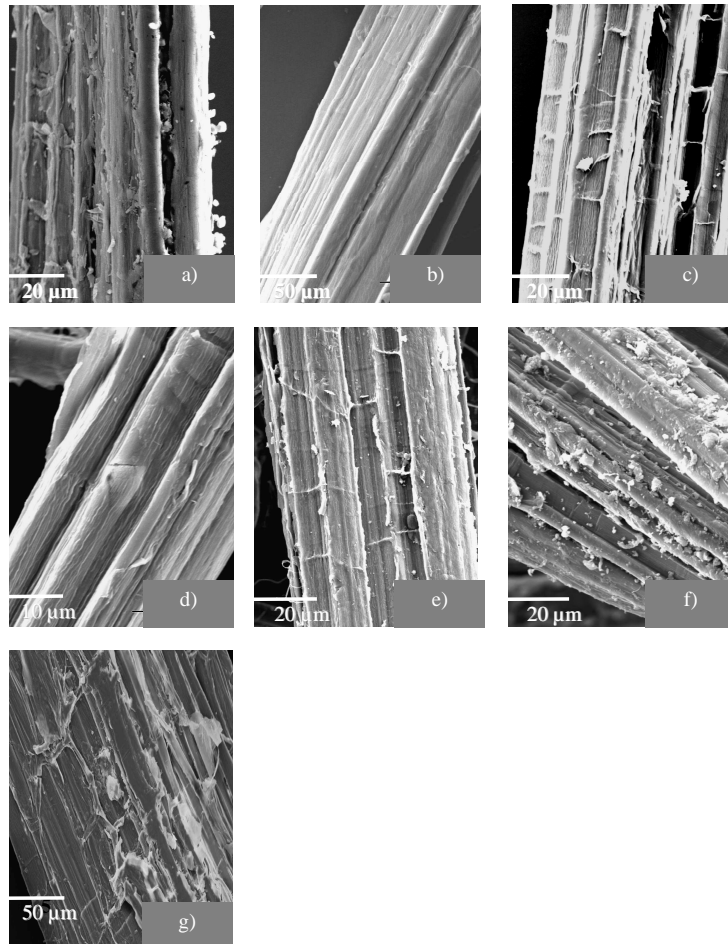


Figure 3.13 Images MEB de fibres (a) naturelles, et traitées avec de l'eau (b), NaOH (c), à l'EDTA (d), avec du PEI (e), avec de l'eau de chaux (f) et avec du CaCl₂ (g)

Le cliché obtenu pour les fibres naturelles révèle la présence d'impuretés en surface, provenant probablement de cires et de graisses naturelles alors que le cliché obtenu après un traitement à la soude conduit à une surface exempte d'impuretés. Des études précédentes ont en effet montré que le traitement à la soude va nettoyer la fibre en surface et séparer les fibrilles en dégradant les constituants amorphes, tels que les lignines, les hémicelluloses et les pectines. Ce traitement va aussi dissoudre les cires et les graisses. Le résultat global de ce

traitement est une augmentation à la fois de la surface libre des fibres et de leur rugosité de surface [VAL 99].

Les traitements à l'eau osmosée et à l'EDTA semblent conduire à un début de séparation des fibres les unes des autres. Ces traitements semblent donc dégrader les constituants amorphe des fibres, tout du moins partiellement.

Le traitement à l'eau de chaux permet de saturer la surface en nodules qui après analyse EDS sont identifiés comme étant des nodules de calcium, cf paragraphe II.3.

Le traitement avec du chlorure de calcium, quant à lui, paraît nettoyer la surface des fibres et peu de zones sont recouvertes de nodules de calcium. En effet, Sedan et al. ont montré que les fibres de chanvre fixaient davantage de calcium en milieu basique qu'en milieu neutre [SED 07].

A l'échelle micrométrique, le traitement au PEI n'engendre pas de modification surfacique remarquable par rapport à des fibres brutes.

III.2.2.2 Microscopie à Force Atomique

Les images obtenues par AFM, pour une échelle de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, sont présentées sur la Figure 3.14.

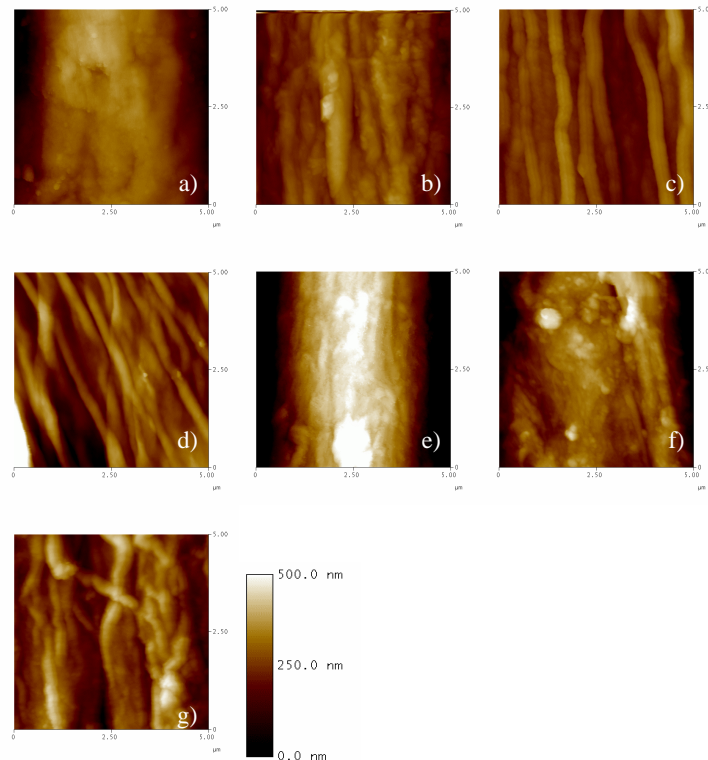


Figure 3.14 Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de fibres (a) naturelles, et traitées avec de l'eau (b), NaOH (c), à l'EDTA (d), avec du PEI (e), avec de l'eau de chaux (f) et avec du CaCl_2 (g)

Les images AFM confirment le fait que les traitements chimiques ont un impact sur la morphologie des fibres. En effet, les fibres brutes présentent une surface qui semble recouverte d'un film, probablement constitué de cires et de graisses. L'immersion de fibres dans une simple solution d'eau osmosée ou dans une solution de CaCl_2 conduit à un début de dissolution de ce film et à l'apparition de faisceau de fibrilles. Concernant le traitement à la soude ou à l'EDTA, nous voyons plus distinctement les fibrilles. Il est à noter qu'à l'issue du traitement à la soude, les fibrilles semblent bien alignées, ce qui n'est pas le cas après le traitement à l'EDTA. Il se peut que les observations ne soient pas faites au même niveau dans la fibre. En effet, le traitement à l'EDTA pourrait laisser apparaître la paroi primaire, où les fibrilles de cellulose sont arrangées de façon désorganisée dans une matrice de pectines, d'hémicelluloses, de lignines et de protéines (Figure 3.15). Le traitement à la soude expose le premier niveau S1 de la paroi secondaire, où les fibrilles de cellulose sont orientées suivant la direction axiale et sont liées par des lignines et des hémicelluloses.

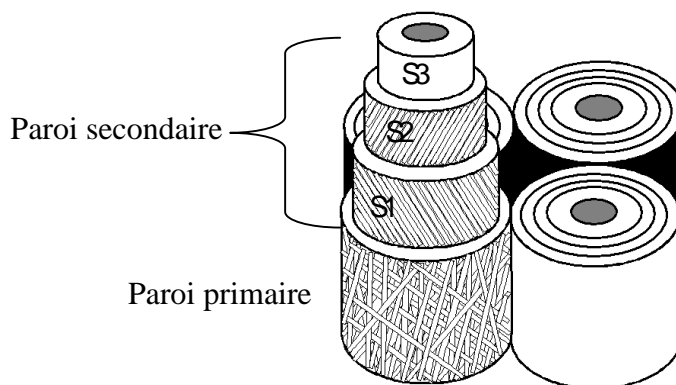


Figure 3.15 Structure de la fibre de chanvre

Le phénomène de séparation des fibres est plus visible sur une image AFM en 3 dimensions qui nous permet d'observer la topographie de surface comme exposée Figure 3.16. Nous pouvons observer une fibre brute avec une surface hétérogène recouverte par des impuretés, Figure 3.16 a), une fibre traitée avec de la soude, Figure 3.16 b), et une fibre traitée avec de l'EDTA, Figure 3.16 c).

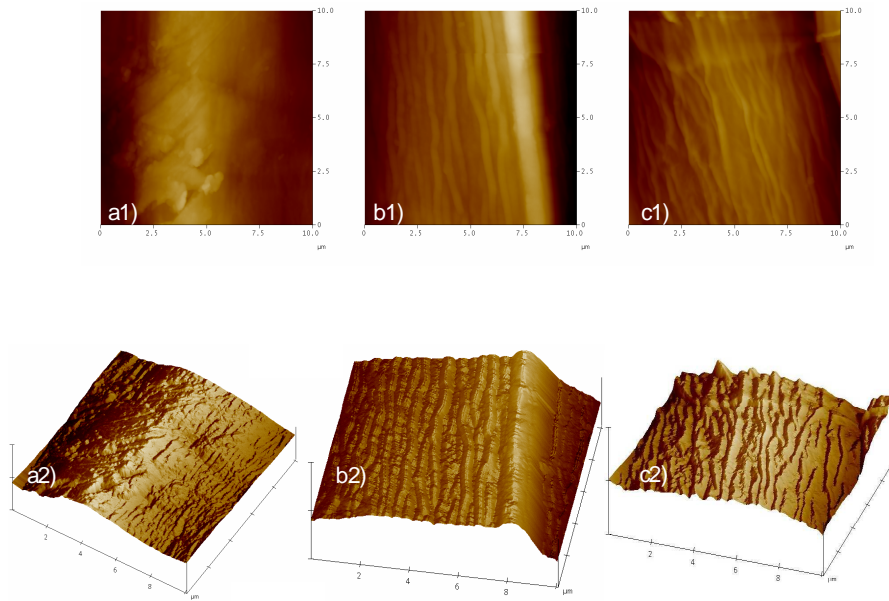


Figure 3.16 Observation AFM surfacique et en 3D d'une surface de fibres brutes a), de fibres traitées avec de la soude b) et de l'EDTA c), dimension de scan $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

Les fibres traitées présentent une surface où les fibrilles sont davantage visibles et séparées d'où une rugosité plus prononcée.

Quant au traitement au PEI, il ne change pas l'aspect de la fibre et dépose une couche de polymère à la surface des fibres (Figure 3.14). Le traitement avec de l'hydroxyde de calcium semble enlever en partie les cires et graisses, mais les fibres ne sont pas séparées. Il est également à noter la présence de nodules de calcium, comme observé au MEB.

III.2.3. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique

Afin de s'affranchir de la contribution de la décomposition oxydante des résidus, les analyses thermiques différentielles couplées aux analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous atmosphère inerte (argon).

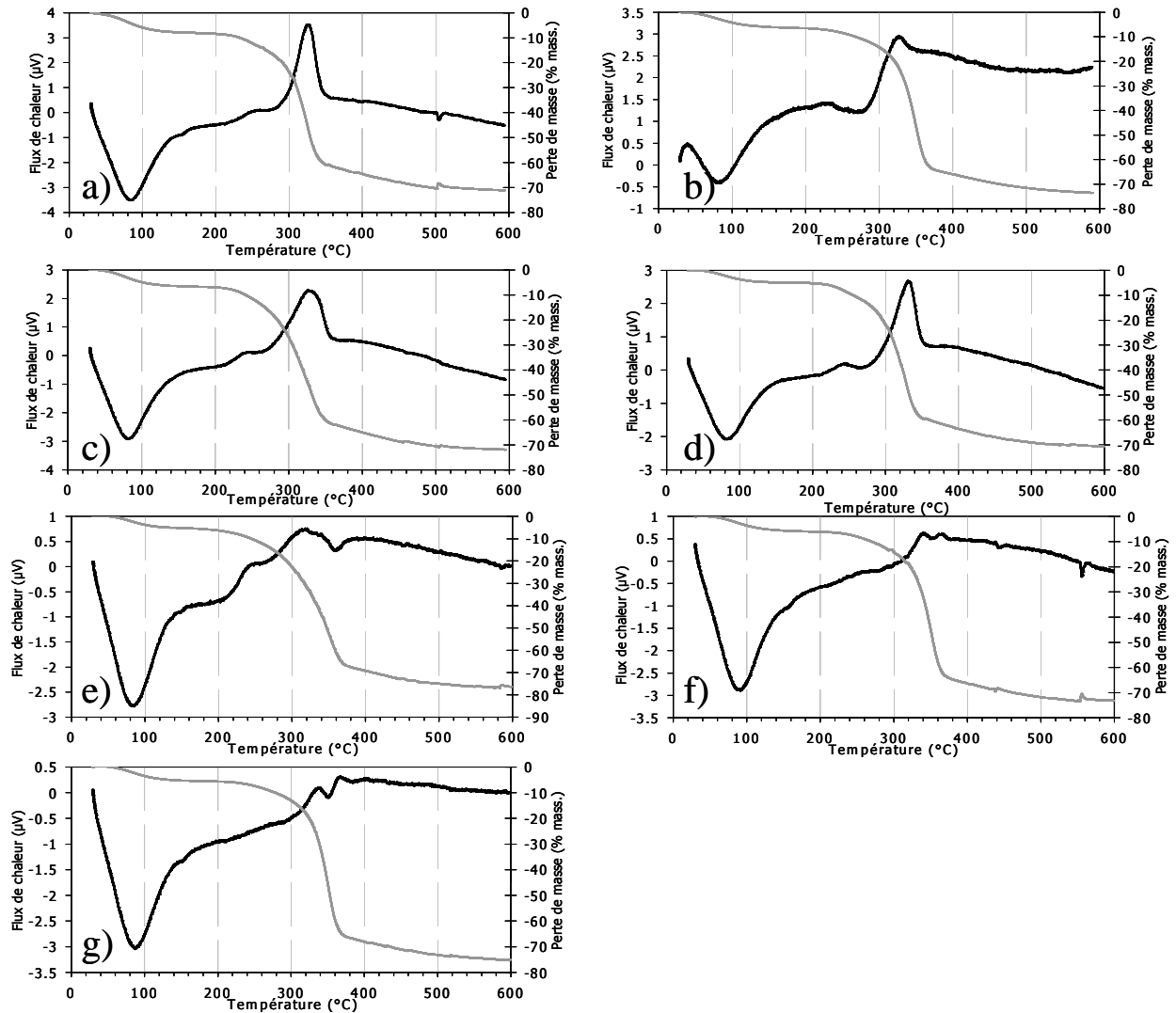


Figure 3.17 Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques de fibres de chanvre naturelles a) et traitées avec de l'eau b), NaOH c), à l'EDTA d), avec du PEI e), avec de l'eau de chaux f) et avec du CaCl_2 g)

En comparant les différentes courbes d'analyse thermique différentielle (Figure 3.17), nous remarquons que les profils diffèrent suivant le traitement chimique employé. Il semblerait que les traitements ne modifient pas la température de dégradation de la cellulose ($\sim 330^{\circ}\text{C}$). Ils n'auraient donc pas d'impact sur la structure de la cellulose, ils agiraient uniquement sur la partie liant les fibrilles de cellulose entre elles, constituée de lignines, de

pectines et d'hémicelluloses. Ce résultat nous conforte dans le choix de la concentration de la solution de soude, notre but étant de ne pas dégrader la cellulose, car elle possède des propriétés mécaniques intéressantes.

Intéressons-nous plus précisément aux positions des pics et aux pertes de masse associées (Tableau 3.2). Les pertes de masse obtenues pour une température inférieure à 100°C correspondent au départ d'eau présente dans les fibres, elles ne seront pas étudiées ici.

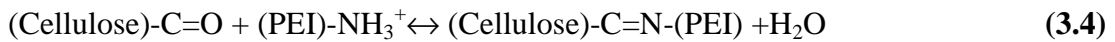
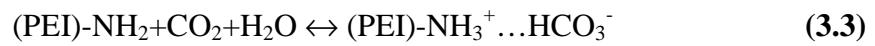
	150-380°C		380-600 °C	
	Pic (°C)	Perte de masse (% massique)	Pic (°C)	Perte de masse (% massique)
Cellulose	345 (endo)	67	-	7
Hémicelluloses	252 (exo)	62	-	10
Pectines	200 (endo)	70	-	9
Lignines	365 (exo) [YAN 07]	-	-	
Fibres brutes	250 (exo)	10	-	
	335 (exo)	60	-	10
H₂O	236 (exo)	10	-	
	331 (exo)	47	-	9
NaOH	240 (exo)	5	-	
	331 (exo)	50	-	8
EDTA	246 (exo)	7	-	
	333 (exo)	44	-	9
PEI	245 (exo)	10	-	
	321 (exo)	50	-	9
Ca(OH)₂	342 (exo)	31	-	
	368 (exo)	23	-	9
CaCl₂	340 (exo)	27	-	
	368 (exo)	33	-	8

Tableau 3.2 Températures de décomposition et pertes de masse associées

Les fibres brutes présentent deux pics exothermiques situés à 250 et 335°C, associés à une perte de masse de 10 et 60 % respectivement. Le pic à 250°C correspond au départ des hémicelluloses et des pectines, et celui à 335°C est caractéristique de la cellulose.

Les fibres traitées à l'eau, à la soude, à l'EDTA et au PEI présentent les mêmes pics, mais avec des températures de dégradation et des pertes de masse associée légèrement différentes. Ainsi le pic dû au départ des hémicelluloses et pectines est décalé vers des températures plus faibles (~ 240°C), la perte de masse est de 10 %, sauf pour le traitement à l'EDTA et à la soude, où elle n'est que de 7 % et 5 % respectivement. Cela peut être le résultat de l'impact des traitements sur les composés amorphes présents dans les fibres. En effet, le traitement à l'EDTA agit principalement sur les pectines et le traitement à la soude sur les hémicelluloses, d'où une quantité moindre dans les fibres. Le pic correspondant au

départ de la cellulose est également translaté vers de faibles températures en comparaison avec celui détecté dans le cas de fibres brutes. Il passe ainsi de 335°C à 331°C dans le cas des traitements avec de l'eau, de la soude et de l'EDTA, et à 321°C dans le cas du traitement au PEI. A pH 12, Les groupements amines présents dans le PEI vont réagir avec les groupements carbonyles de la cellulose pour former des sels d'amine bicarbonatés suivant la réaction [DE 04] :



La réaction entre le PEI et la cellulose doit donc diminuer sa stabilité thermique.

Quant aux traitements avec de l'eau de chaux et du chlorure de calcium, ils sembleraient masquer les pics caractéristiques du départ des pectines et des hémicelluloses et également dédoubler le pic attribué au départ de la cellulose. C'est probablement l'effet de l'adsorption d'ions calcium à la surface des fibres et plus spécialement à la réaction entre le calcium et la cellulose.

III.2.4. Cristallinité

III.2.4.1 Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline des fibres. Pour une meilleure lisibilité, seuls trois diffractogrammes sont présentés Figure 3.18, il s'agit des diffractogrammes obtenus pour des fibres brutes et traitées avec des solutions de NaOH et de Ca(OH)₂.

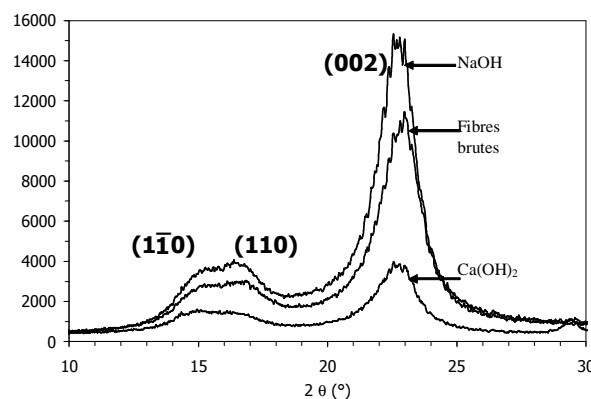


Figure 3.18 Diffractogrammes de fibres de chanvre brutes et traitées avec NaOH et Ca(OH)₂

Les diffractogrammes obtenus présentent un pic cristallin majeur pour 2θ compris entre 22 et 23° qui correspond à la famille de plan cristallographique (002) de la cellulose I.

Les deux autres pics présents aux angles $2\theta=15,2^\circ$ et $2\theta=16,8^\circ$ correspondent respectivement aux familles de plans $(\bar{1}10)$ et (110) . Lorsque le pourcentage de cellulose cristalline I est élevé, ces deux pics sont bien prononcés et distincts ; lorsque les fibres contiennent un fort pourcentage de matériau amorphe (comme les lignines, hémicelluloses, pectines...), ces deux pics sont confondus et apparaissent comme un seul et unique pic [SEG 59].

Le Tableau 3.3 présente les indices de cristallinité obtenus en utilisant la méthode de Segal, ainsi que celle de l'étalon interne.

Traitement chimique	Indice de cristallinité	
	Méthode de l'étalon interne	Méthode de Segal
Fibres naturelles	55	80
NaOH	80	86
EDTA	72	83
PEI	75	81
Ca(OH) ₂	51	78
CaCl ₂	54	65

Tableau 3.3 Indices de cristallinité (erreur de 5%)

Ces deux modes de détermination semblent traduire un phénomène identique. L'indice de cristallinité augmente principalement avec le traitement à la soude car il passe de 55 % à 80 %. C'est la conséquence de l'enlèvement des pectines et autres composants amorphes de la fibre [PIC 07]. La cellulose n'est ici pas dégradée. En effet, Okana et al. a montré que le traitement à la soude a une concentration inférieure à 8 % en masse ne dégradait pas la structure de la cellulose. Les traitements avec de l'EDTA et du PEI conduisent aussi à une augmentation de l'indice de cristallinité par rapport aux fibres brutes. Les valeurs atteintes sont respectivement égales à 72 % et 75 %. L'EDTA agissant sur les pectines, composés amorphes, il est logique que l'indice de cristallinité augmente. Dans le cas du PEI, il est possible que la réaction avec la cellulose soit à l'origine de cette augmentation. Enfin, les traitements avec de l'eau de chaux et du chlorure de calcium conduisent à un indice de cristallinité semblable à celui d'une fibre non traitée, ils n'agissent donc pas sur la cellulose, ni sur les composés amorphes.

III.2.4.2 Spectroscopie Infrarouge

L'intensité de certaines bandes Infra-Rouge est sensible aux variations de cristallinité de la cellulose. L'indice de cristallinité des fibres naturelles est généralement calculé en faisant le

rapport de deux absorbances, 1373 cm^{-1} , qui correspond à la déformation dans le plan de groupes $-\text{CH}_2$, et 2885 cm^{-1} , élongation symétrique de groupements $-\text{CH}$. Ces deux absorbances sont caractéristiques des polyssaccharides, plus précisément de la cellulose cristalline dans le cas de 1373 cm^{-1} .

Un second indice est également employé, l'indice d'ordre latéral, il décrit l'ordre de la cristallinité et correspond au rapport entre les signaux observés à 1427 et 896 cm^{-1} . Bien que le pic à 896 cm^{-1} puisse être attribué aux vibrations des liaisons glycosidiques présentes dans les polyssaccharides, le pic à 1427 cm^{-1} correspond aux vibrations aromatiques de toutes les espèces présentes dans la fibre de chanvre ainsi qu'aux vibrations $-\text{CH}$. Par conséquent, il semble difficile de corréler le rapport $1427/896$ avec l'indice de cristallinité obtenu par mesures de la diffraction des rayons X. En effet, l'indice d'ordre latéral décrit plus l'ordre à l'intérieur de la cellulose cristalline que la quantité de cellulose cristalline par rapport aux composés amorphes.

Richter et al. proposent le rapport des pics à 1373 et 670 cm^{-1} , bandes caractéristiques des vibrations $-\text{CH}_2$ et C-OH , comme indice infrarouge de la transformation structurale de la cellulose I en cellulose II. Le Tableau 3.4 présente les indices de cristallinité obtenus avec ces trois ratios.

Traitements chimiques	Indice de cristallinité		
	$1427/896\text{ cm}^{-1}$	$1373/2885\text{ cm}^{-1}$	$1373/667\text{ cm}^{-1}$
Fibres naturelles	1,82	0,19	0,38
NaOH	1,82	0,20	0,50
EDTA	1,15	0,18	0,38
PEI	0,88	0,20	0,32
Ca(OH)_2	0,53	0,20	0,29
CaCl_2	0,67	0,19	0,34

Tableau 3.4 Indices de cristallinité obtenus par FTIR

Le rapport $1373/2885\text{ cm}^{-1}$ varie peu en fonction des traitements. Ce rapport est caractéristique des polyssaccharides en général, et est faiblement corrélé avec une augmentation du pourcentage de cellulose I.

L'indice d'ordre latéral varie pour les différents traitements, cela peut signifier une modification de la structure de la cellulose, mais ne nous renseigne pas sur l'indice de cristallinité des fibres.

Le dernier ratio quant à lui, présente une augmentation de l'indice de cristallinité pour un traitement à la soude, passant ainsi de 0,38 à 0,55. Cet indice diminue pour les autres traitements, suivant l'ordre EDTA (0,38), CaCl₂ (0,34), PEI (0,32) et Ca(OH)₂ (0,29). Seul le traitement à la soude entraînerait donc bien une augmentation de la cristallinité des fibres en agissant principalement sur les composés amorphes présents dans les fibres. Les résultats sont donc différents de ceux obtenus avec la technique de diffraction des rayons X, cela peut provenir du fait que la spectroscopie par transformée de Fourier est une méthode de surface, tandis que la diffraction des rayons X nous donne une information en volume.

III.2.5. Analyse des lixiviats

Une analyse des lixiviats a été réalisée par Chromatographie en Phase gazeuse (CPG) au sein du laboratoire LCSN à Limoges. Cette analyse permet de déterminer qualitativement la nature des sucres ou acides solubilisés dans les différents milieux. La CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés. Les échantillons ont donc subi un prétraitement, une méthylsilylation, destiné à les rendre volatils, donc détectables.

Le principe de la mesure est basé sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles, une phase stationnaire emprisonnée dans une colonne (silicone), et une autre dite mobile qui se déplace au contact de la première. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et à des vitesses de déplacement différentes. Ils sont ainsi séparés les uns après les autres. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un intégrateur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme.

L'essai a été réalisé avec un équipement Perichrom (Saulx le Chartreux, France) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire de silicone de type CPSIL-5CB, Chrompack (Palo Alto, United States). Le gaz porteur employé est de l'azote et la température croît de 130 à 260 °C.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.5.

Echantillons	Cellulose	Hémicelluloses			Pectines			
	Glucose	Xylose	Fucose	Acide Glucuronique	Arabinose	Rhamnose	Galactose	Acide Galacturonique
H ₂ O	13,3	3,8	1,1	3,7	16,5	15,9	21,5	19,8
NaOH	12,5	28,7	1	3,8	9,9	10,3	15,1	11
EDTA	8,1	4,6	1	5,4	11,4	8,5	17,1	40,1
PEI	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca(OH) ₂	8,8	10,9	0,7	4,2	18,2	14,8	22,5	13,8
CaCl ₂	10,2	3	1,1	4	17,5	15,4	21,8	18

Tableau 3.5 Nature et teneur molaire (% mol.) des sucres et acides lixiviés après 48 heures d'immersion dans les différentes solutions

Les analyses CPG n'ont pas pu être réalisées sur les lixiviats de PEI car cette molécule est d'une part un polymère très visqueux et d'autre part, ce composé n'induit pas de réaction avec les produits de dérivation de CPG destinés à le rendre volatil.

Le galactose, l'acide galacturonique et l'arabinose sont les composants majoritaires des produits solubilisés pour les solutions d'eau, de CaCl₂, de Ca(OH)₂ et d'EDTA. Ces constituants sont caractéristiques des pectines. Ces différents traitements agissent donc principalement au niveau de la dissolution des pectines. En effet, l'EDTA capture le calcium présent dans les pectines pour former un complexe très stable, ce qui fluidifie les pectines et sépare les fibres les unes des autres [STU 05]. L'eau quant à elle dégrade également les pectines hautement méthylestérifiées, car elles sont faiblement liées et donc facilement extractible par l'eau.

Le produit principalement solubilisé après immersion dans une solution de NaOH est le xylose, composant principal des hémicelluloses. Quant aux sucres caractéristiques des pectines, il semble qu'il en reste peu, sans doute à cause de leur dégradation sous l'action de la soude.

Cette étude ne nous permet pas d'obtenir d'informations concernant l'impact des traitements chimiques sur les lignines, les lignines étant composées de polymères tridimensionnels de nature phénolique très peu solubles.

III.2.6. Analyse en spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge va nous permettre d'observer d'éventuels changements de composition chimique se produisant à la surface des fibres. Le Tableau II.8 regroupe les types de liaisons propres aux composés présents dans les fibres végétales.

Les spectres obtenus Figure 3.19 représentent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en cm^{-1} .

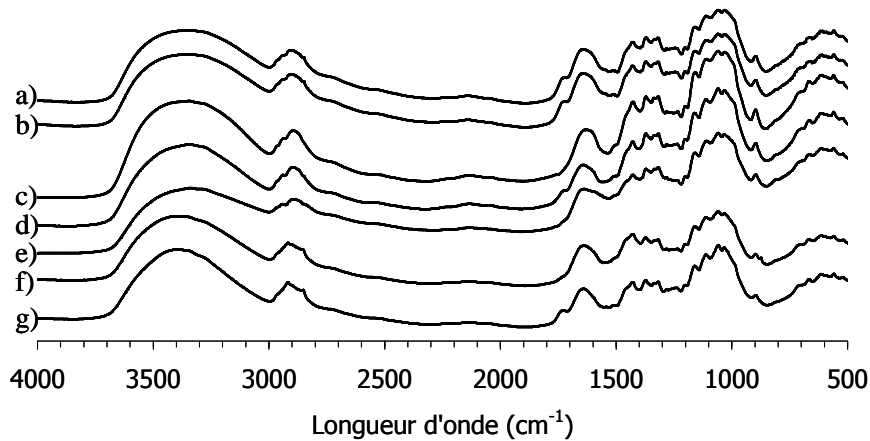


Figure 3.19 Spectres FTIR de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} de fibres brutes a), de fibres traitées avec de l'eau b), NaOH c), EDTA d), PEI e), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ f), CaCl_2 g)

La principale modification est la disparition du pic centré à 1732 cm^{-1} , caractéristique des hémicelluloses [HIM 02]. En effet, les hémicelluloses sont probablement dissoutes par l'eau de chaux et le traitement à la soude, qui sont deux traitements basiques (Figure 3.20).

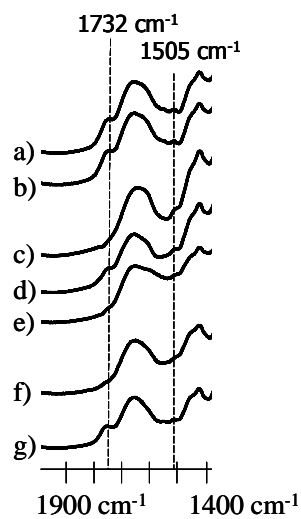


Figure 3.20 Spectres (FTIR) dans la région $1900\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ de fibres brutes a), de fibres traitées avec de l'eau b), NaOH c), EDTA d), PEI e), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ f), CaCl_2 g)

Les pics situés à 1217 , 1265 et 1505 cm^{-1} indiquent que les lignines sont toujours présentes en surface après les traitements chimiques réalisés.

Certains auteurs différencient les pics associés aux pectines [HIM 02] :

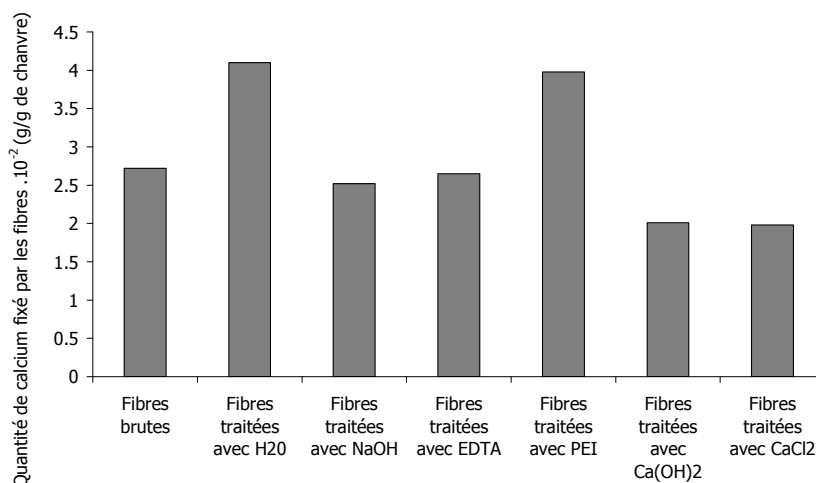
- les pectines estérifiées possèdent trois pics caractéristiques à 1748, 1445 et 1234 cm^{-1} . Ces trois pics sont difficiles à dissocier des signaux relatifs à d'autres composés présents dans les fibres (Tableau II.8), notamment des lignines et hémicelluloses,
- l'existence des pectates de calcium (forme de boîte à œufs) se traduit par la présence d'un pic à 1615 cm^{-1} et d'une large bande à 1425 cm^{-1} . Le premier pic est très difficile à dissocier du pic de l'eau dont le signal se situe vers 1615 cm^{-1} . Quant au pic à 1425 cm^{-1} , il est aussi caractéristique des liaisons C-H présentes dans tous les composés.

Dans le cas du traitement au PEI, une modification du pic présent à 1660 cm^{-1} peut indiquer la présence de groupements amines. En effet, à pH 12, le PEI peut venir se fixer à la surface de la cellulose via des liaisons C=N [DE 04].

Le traitement avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ engendre l'apparition d'un pic à 870 cm^{-1} caractéristique des groupements carbonate CO_3^{2-} .

III.2.7. Comportement des fibres en présence de calcium

Une analyse par Spectrométrie d'Emission Atomique a été réalisée sur des fibres ayant subi les différents traitements chimiques puis ayant été immergées dans une solution de chaux saturée, le rapport solution/ fibres restant constant et égal à 33.



Pour un même rapport eau/fibres, nous remarquons que les traitements chimiques préalables entraînent une modification au niveau de la fixation de calcium à la surface des fibres. Les fibres brutes fixent environ $2,7 \cdot 10^{-2}$ grammes de calcium par gramme de chanvre. Les fibres traitées avec de l'eau et avec du PEI ont tendance à accroître la fixation de calcium, $4,2 \cdot 10^{-2}$ et $4,1 \cdot 10^{-2}$ gramme par gramme de chanvre respectivement. Les autres traitements diminuent, quant à eux, la quantité de calcium fixé. Les traitements à la soude et à l'EDTA

fixent ainsi environ $2,5 \cdot 10^{-2}$ g/g de chanvre et ceux avec de l'eau de chaux et de chlorure de calcium environ $2 \cdot 10^{-2}$ g/g de chanvre.

III.3. Caractérisation de l'adhésion entre des fibres et un colloïde de silice

III.3.1. Forces d'adhésion

Pietak et al. ont montré qu'il existait une corrélation entre les forces d'adhésion déterminées par AFM dans l'air et les propriétés de surface des fibres de chanvre [PIE 07]. Les essais réalisés dans l'air vont entraîner la formation d'un ménisque entre la pointe et la fibre dû à la condensation capillaire, engendrant ainsi une force d'adhésion. Dans cette partie, nous avons donc observé l'impact des différents traitements chimiques sur les forces d'adhésion entre les fibres et un colloïde de silice (SiO_2). Il est à noter que l'interface fibre silice n'est pas l'interface que l'on retrouve dans les matériaux de cette étude, mais ce colloïde a été choisi dans le but d'éviter de transpercer la fibre lors de la mesure.

Nous avons mené les essais dans l'air ($H = 26\%$) sur trois fibres différentes pour chacun des traitements. Vingt courbes ont ainsi été enregistrées à dix endroits différents de la fibre en appliquant une force de 200 nN, soit 600 courbes par traitement. Le minimum de chacune des courbes a pu être déterminé. Il correspond à la force attractive d'adhésion en nN. Nous avons aussi examiné la distribution en fréquence de cette même force. La Figure 3.21 présente cette distribution pour des fibres non traitées. Nous remarquons une dispersion importante des mesures. En effet, elles s'étendent de 0 à 180 nN, cela est probablement dû à l'hétérogénéité de surface des fibres, ainsi qu'à leur rugosité. Nous n'avons pas pu déterminer la rugosité des fibres, leur surface n'étant pas plane.

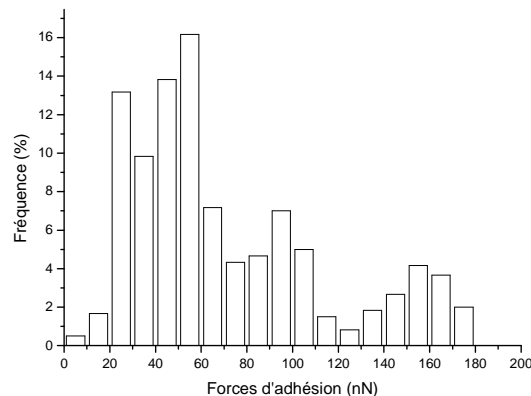


Figure 3.21 Distribution en fréquence des forces d'adhésion de fibres brutes

Cette étendue de valeurs provient de l'hétérogénéité de surface des fibres brutes.

Afin de comparer les valeurs de forces d'adhésion moyennes obtenues pour les différents traitements, nous avons réalisé des boîtes à moustaches qui vont nous renseigner sur la tendance centrale et la dispersion des valeurs (Figure 3.22).

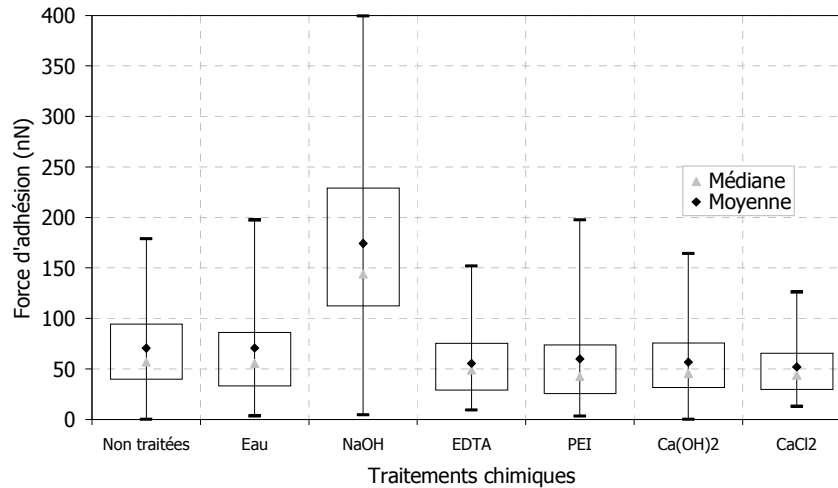


Figure 3.22 Boîtes à moustaches des forces d'adhésion moyennes

Les rectangles contiennent 50 % des observations et les valeurs extrêmes correspondent aux maxima et minima mesurés. La valeur moyenne est indiquée dans les rectangles. La moyenne étant une grandeur très sensible aux valeurs extrêmes, nous avons également présentée la médiane. Pour chacun des traitements, la dispersion des valeurs est élevée, plus particulièrement pour le traitement à la soude, où les valeurs extrêmes s'étendent de 10 nN à 400 nN. Les fibres, même traitées présentent toujours une hétérogénéité de surface, le traitement n'agit donc pas de façon homogène le long de la fibre.

Les traitements chimiques ont une influence sur la force d'adhésion qui mesure, de manière générale, l'ensemble des propriétés adhésives de la sphère et de la fibre (Tableau 3.6). Ce point important souligne que les mesures de force d'adhérence fournies par AFM sont non seulement la résultante des énergies de surface issues des forces de Van der Waals mais également de toute autre force impliquée dans le système.

Traitements chimiques	Forces d'adhésion moyennes (nN)
Fibres brutes	71
Eau	71
NaOH	174
EDTA	55
PEI	60
Ca(OH) ₂	57
CaCl ₂	52

Tableau 3.6 Valeurs moyennes des forces d'adhésion en fonction des traitements chimiques

Ainsi, le traitement à la soude permet de passer d'une valeur de la force d'adhésion de 71 nN pour des fibres brutes à 174 nN. Les autres traitements, quant à eux, semblent avoir peu d'impact et une certaine tendance à diminuer la force d'adhésion.

III.3.2. Travail d'adhésion

A partir de ces essais, il a également été possible de calculer un travail d'adhésion en se basant sur les modèles de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) et Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [BUT 05]. D'après ces modèles, la force d'adhésion mesurée, F , et le travail d'adhésion W_a sont reliés par la formule :

$$F = c\pi R_c W_a \quad (3.5)$$

La constante c est égale à 2 dans le cas du modèle DMT et 1,5 dans le modèle JKR, R_c étant le rayon du colloïde.

Le modèle DMT est généralement utilisé dans le cas d'une petite pointe rigide qui interagit avec des substrats durs et lisses, alors que le modèle JKR est plus utilisé avec des larges pointes dans des systèmes aux énergies de surface élevées [NAL 03].

Le Tableau 3.7 regroupe le travail d'adhésion des différentes fibres traitées. Nous remarquons ainsi que suivant les deux modèles, le travail d'adhésion est quasiment triplé après un traitement à la soude et est dégradé avec les autres traitements chimiques.

	Wa _{DMT} (mJ/m ²)	Wa _{JKR} (mJ/m ²)
Fibres brutes	0,59	0,79
Eau	0,59	0,79
NaOH	1,46	1,95
EDTA	0,46	0,62
PEI	0,50	0,67
Ca(OH) ₂	0,47	0,63
CaCl ₂	0,44	0,58

Tableau 3.7 Travail d'adhésion des fibres végétales

La présence de cires et d'huiles à la surface des fibres brutes entraîne une réactivité de surface des fibres faibles. Le traitement à la soude va quant à lui permettre de nettoyer la surface des fibres des matières amorphes, et laisser ainsi les fibrilles de cellulose apparaître en surface. La surface de la fibre, S₁, présente donc désormais des groupements OH chargés négativement δ⁻ (Figure 3.23). Le colloïde de silice est également chargé δ⁻, les deux éléments ont donc tendance à se repousser, ce qui va diminuer les angles θ₂ et θ₁.

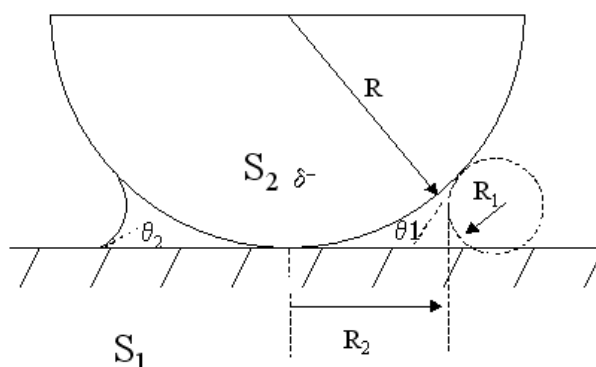


Figure 3.23 Modélisation du ménisque d'eau

Or, d'après l'équation (2.5), $F_{\text{cap}} = 2\pi R\gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)$, si les angles de contact diminuent alors les forces de capillarité vont augmenter, d'où des forces d'adhésion entre la sphère de silice et la fibre supérieures dues probablement à la création de liaisons hydrogène entre les fibres et la matrice.

Les fibres ayant subi les autres traitements chimiques présentent un travail d'adhésion plus faible que des fibres brutes. En effet, le traitement au PEI va déposer un polymère hydrophobe à la surface des fibres, d'où une adhérence avec le colloïde de silice diminuée. L'EDTA va permettre d'enlever les cires, graisses et pectines ce qui engendre une augmentation de la rugosité, mais une hétérogénéité de surface qui en limite la réactivité, de part la présence en surface d'hémicelluloses principalement. Le traitement à l'eau ne modifie

en rien les forces d'adhésion, alors que les traitements avec du chlorure et de l'hydroxyde de calcium vont entraîner une fixation d'ions calcium en surface, d'où une réactivité de surface par rapport à la silice diminuée.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis d'observer l'effet de la chaux sur le comportement rhéologique de l'argile; nous avons ainsi mis en évidence que la chaux se comportait comme un fluidifiant pour l'illite et comme un coagulant pour le kaolin. Le comportement des fibres immergées dans des environnements de chaux et d'argiles a ensuite mis en évidence la fixation d'ions à la surface des fibres. Dans le but de déterminer les conditions d'échanges ioniques, nous avons modélisé la chaux hydraulique par une solution d'hydroxyde de calcium et avons découplé les effets du pH des solutions des effets du contre-ion.

Différents traitements chimiques des fibres ont ensuite été réalisés afin de modifier leur composition chimique, mais également afin d'agir sur les propriétés physiques de ces dernières ainsi que sur leur charge de surface. Des caractérisations aussi bien au niveau morphologique que chimique nous ont permis d'observer l'effet de ces traitements sur les fibres. Ainsi, le traitement possédant le plus d'impact est le traitement à la soude qui va enlever la lamelle moyenne et la paroi primaire des fibres végétales pour ne laisser apparaître que la première partie de la paroi secondaire constituée principalement de fibrilles de cellulose d'où une croissance de l'indice de cristallinité et de la rugosité de surface des fibres. Ces fibrilles de cellulose, présentant des liaisons $-OH$, possèdent une homogénéité de surface qui entraîne une augmentation des forces d'adhésion entre un colloïde de silice et la fibre traitée, d'où une meilleure réactivité de surface de la fibre.

Le traitement à l'EDTA va agir sur les pectines, supprimant ainsi la lamelle moyenne et mettant en évidence la paroi primaire, plus rugueuse. L'indice de cristallinité des fibres est augmenté de part l'enlèvement des pectines.

Les traitements à l'eau et au $CaCl_2$ vont partiellement solubiliser les cires et graisses présentes à la surface des fibres et vont également agir sur les pectines hautement méthylestérifiées.

Le PEI va déposer une couche non uniforme de polymère en surface des fibres. La fibre présente alors une surface plus lisse. Les fibres traitées avec du PEI permettent de fixer une plus grande quantité de calcium une fois immergée dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée.

L'eau de chaux va entraîner la fixation de nodules de calcium à la surface des fibres tout en solubilisant une partie des pectines présentes.

Le prochain chapitre vise à corréler les effets microscopiques des modifications chimiques et morphologiques à la surface de fibres de chanvre induits par les divers traitements chimiques avec les propriétés macroscopiques des matériaux composites résultants.

Bibliographie

- [BAU 01] Baudez J.C., "Rhéologie et Physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage". Thèse de L'ENGREF, 2001.
- [BET 05] Bethmont S., "Mécanismes de ségrégation dans les bétons autoplaçants (BAP) - Etude expérimentale des interactions granulaires". Thèse de l'ENPC, 2005.
- [BUT 05] Butt H.J., Cappella B., Kappl M., "Force measurements with the atomic force microscope : Technique, interpretation and applications". Surface Science Reports, 2005, 59, 1-152.
- [COU 99] Coussot P., Ancey C., "Rhéophysique des pâtes et des suspensions". EDP Sciences, 1999, 241-264.
- [DE 04] De La Orden M.U., Matias M.C., Martinez Urreaga J., "Spectroscopy study of the modification of cellulose with polyethylenimines". Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92, 2196-2202.
- [GAR 95] Garcia-Jaldon C., "Caractérisation morphologique et chimique du chanvre (cannabis sativa), prétraitement à la vapeur et valorisation". Thèse de l'Université de Grenoble I, France, 1995, 17/10-10139578.
- [HIM 02] Himmelsbach D.S., Khalili S., Akin D.E., "The use of FT-IR microspectroscopic mapping to study the effects of enzymatic retting of flax stems". Journal of the science of food and agriculture, 2002, 82, 685-696.
- [JOL 94] Jolivet P., " Réactions à l'interface, adsorption". De la solution à l'oxyde. Savoirs Actuels InterEditions/CNRS, 1994, 343-381.
- [KON 06] Konan K.L., "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium". Thèse de l'Université de Limoges, GEMH, 2006. Numéro d'ordre 32-2006.
- [KON 08] Konan K.L., Peyratout C., Cerbelaud M., Smith A., Bonnet J.P., Jacquet A., "Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions". Applied Clay Science, 2008, 42, 252-257.
- [MWA 02] Mwaikambo L., Ansell M., "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization". Applied Polymer Science, 2002, 84, 2222-2234.
- [MWA 03] Mwaikambo L., Ansell M., "Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites". Composites Science and Technology, 2003, 63, 1297-1305.

- [MWA 99] Mwaikambo L., Ansell M.P., "The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 108-116.
- [OH 05] Oh S.Y., Yoo D.I., "Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy", *Carbohydrate Research* 2005, 340, 2376-2391.
- [OKA 84] Okano T., Sarko A., "Mercerization of cellulose I. X-Ray diffraction evidence for intermediate structures". *J. Applied Polymer Science*, 1984, 29, 4175-82.
- [PIC 06] Pickering K.L., Beckermann G.W., Alam S.N., Foreman N.J., "Optimising industrial hemp fibre for composites". *Composites Part A*, 2007, 38, 461-468.
- [RAM 06] Ramos-Tejeda M. M., Ontiveros-Ortega A, Giménez-Martin E, Espinosa-Jimenez, Molina Diaz A., "Effect of polyethyleneimine ion on the sorption of a reactive dye Leacril fabric : Electrokinetic properties and surface free energy of the system". *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 297, 317-321.
- [SED 07] Sedan D., "Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite". Thèse de l'Université de Limoges, GEMH, 2007, numéro d'ordre 63-2007.
- [STU 05] Stuart T., Liu Q., Hugues M., McCall R.D., Sharma H.S.S., Norton A., "Structural biocomposites from flax – Part 1 : Effect of bio-technical fibre modification on composite properties". *Composites : Part A : Applied science and manufacturing*, 2005, 1-12.
- [VAL 99] Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera Franco P.J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fibres reinforced composites". *Composites Part B*, 1999, 309-320.
- [VAN 06] Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest I., "Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment". *Composites Part A*, 2006, 37, 1369-1376.

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT DU MATERIAU COMPOSITE

Ce chapitre présente l'évolution du comportement, principalement mécanique, des composites de l'étude, de leur élaboration (état consolidé au jeune âge) jusqu'à leur état vieilli (après 9 mois de vie). Nous nous efforcerons de mieux comprendre l'influence de l'incorporation des fibres sur le comportement des pâtes, ainsi que l'effet et les conséquences des traitements chimiques des fibres sur la tenue mécanique des interfaces fibre/matrice, ceci grâce à plusieurs techniques telles que la flexion 3 points, 4 points et l'émission acoustique pour la caractérisation de l'endommagement.

Afin de faciliter la lecture des graphiques et tableaux, la nomenclature suivante a été adoptée : X%Y%-Z où X et Y correspondent à la composition de la matrice en pourcentage volumique et Z au traitement chimique réalisé sur les fibres. Ainsi C100-FNT correspond à un échantillon dont la matrice est constituée de 100% de chaux et contenant des Fibres Non Traitées. C étant le symbole de la chaux, K du kaolin et I de l'illite.

Les lots de chaux utilisés n'étant pas les mêmes et ne présentant pas les mêmes propriétés mécaniques, chaque campagne expérimentale a été réalisée avec un même sac de chaux. Les essais présentés sont donc des essais comparatifs ayant pour référence le mélange C100-FNT. Avant d'être caractériser à 28 jours, les échantillons ont été stockés dans une pièce à hygrométrie et température contrôlée.

I. Optimisation du composite

I.1. Retrait

Des mélanges préliminaires de chaux et d'argile ont été réalisés avec un taux d'eau déterminé à étalement constant. L'étalement fixé est celui d'une pâte de chaux seule avec un rapport E/MS de 0,62, soit un étalement de 23 ± 3 cm. Sur de tels mélanges, des problèmes de fissuration et de séchage ont été observés, ainsi le retrait volumique pour des composites K50C50-FNT est de 21,5 % et les échantillons apparaissent déformés, comme le montre la Figure 4.1

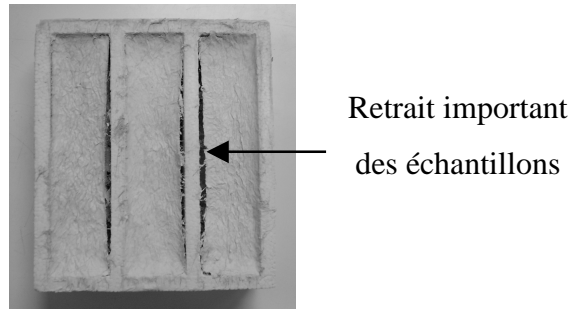


Figure 4.1 Echantillons de K50C50-FNT

Ces résultats nous ont donc confortés dans l'idée de travailler à quantité d'eau constante, $E/MS=0,62$. Le retrait des échantillons réalisés a été mesuré grâce à une analyse dimensionnelle et moyenné sur 10 échantillons (Tableau 4.1).

	Retrait volumique (%)
C100	1,0
K50C50	7,1
I50C50	7,8
k90C10	10,9
I90C10	13,5

Tableau 4.1 Retrait volumique des échantillons

Les échantillons contenant de l'argile présentent un retrait plus grand ($>7\%$) que ceux contenant de la chaux seule (1 %). La cause est à attribuer aux conditions de séchage car le départ rapide de l'eau dite de plasticité entraîne une diminution volumique, ce qui ne serait très probablement pas le cas pour un séchage plus lent. Le retrait étant considéré comme acceptable, tous les échantillons ont été séchés naturellement.

I.2. Porosité

Afin de déterminer la porosité de nos matériaux, nous avons préalablement découpé des échantillons de dimension $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$. La masse volumique apparente (ρ_{app}) est déterminée par la mesure des dimensions des échantillons au pied à coulisse et par pesée (précision 10^{-1} gramme pour les blocs de $40 \times 40 \times 160 \text{ cm}^3$ et 10^{-2} gramme pour les échantillons découpés). Cette mesure est faite à la fois sur les barreaux et sur les échantillons prélevés afin de vérifier la représentativité du matériau. La masse volumique réelle (ρ_r) est déterminée à l'aide d'un pycnomètre, la porosité totale (n) est alors calculée en appliquant l'équation 4.1 et les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.2 :

$$n(\%) = \frac{(\rho_r - \rho_{app})}{\rho_r} \quad (4.1)$$

	Porosité totale (%)
C100	56
C100-FNT	56
C100-NaOH	55
K50C50-FNT	56
K50C50-NaOH	57
I50C50-FNT	56
I50C50-NaOH	56
K90C10-FNT	57
K90C10-NaOH	57
I90C10-FNT	58
I90C10-NaOH	57

Tableau 4.2 Porosité totale ($\pm 5\%$) obtenue par pycnomètre

La porosité est élevée et évolue peu suivant la composition de la matrice, elle est d'environ 55 %. L'incorporation des fibres et les traitements chimiques réalisés n'ont pas d'effet notable sur la porosité, seule la quantité de fibres introduites pourrait la modifier, or nos mélanges ont été réalisés avec 10 % en volume de fibres.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons également réalisé des essais au porosimètre à mercure.

	Porosité totale (%)	Diamètre moyen des pores (μm)
C100	53	0,2
C100-FNT	51,7	0,2
C100-NaOH	49,9	0,2
K50C50-FNT	51,9	0,3
K50C50-NaOH	51,8	0,2
I50C50-FNT	52	0,1
I50C50-NaOH	51	0,1
K90C10-FNT	46,5	0,6
K90C10-NaOH	46,5	0,6
I90C10-FNT	54,5	0,1
I90C10-NaOH	53	0,1

Tableau 4.3 Porosité totale obtenue par porosimétrie mercure

Le Tableau 4.3 présente la porosité totale obtenue par porosimètre à mercure ainsi que le diamètre moyen des pores.

La valeur de porosité totale mesurée pour une matrice K90C10 est légèrement inférieure aux autres. De plus, les diamètres moyens des pores pour ces mélanges contenant 90 % en volume de kaolin sont également plus élevés (environ 0,6 μm).

Afin de pouvoir mieux interpréter les résultats concernant les propriétés mécaniques des différents matériaux élaborés, les comparaisons seront faites tout au long de ce chapitre à porosité identique.

II. Comportement du composite à matrice chaux

II.1. Influence de l'incorporation de fibres sur le temps de prise

Un prisomètre d'essai Vicat est utilisé pour déterminer les temps de début et de fin de prise des pâtes de chaux seule et contenant des fibres.

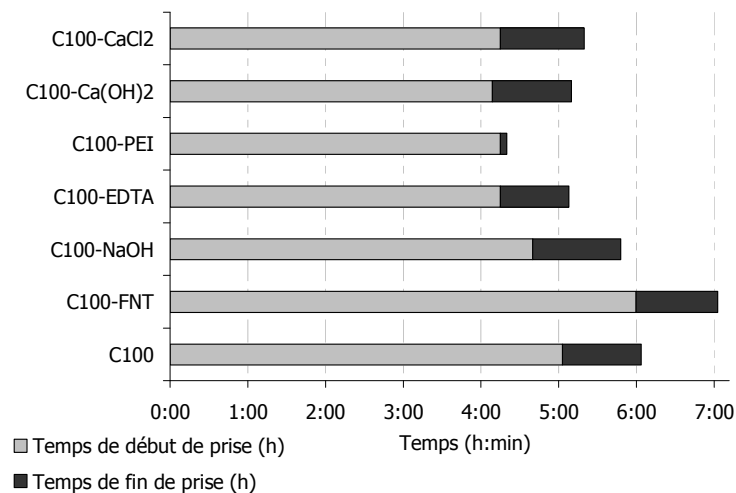


Figure 4.2 Temps de prise des composites C100

L'incorporation de fibres brutes dans une matrice de chaux rallonge le temps de début de prise d'une heure, passant ainsi de 5h à 6h. En effet, il est bien connu que le relargage de sucres dans le milieu va retarder le temps de prise d'un ciment et il en est de même pour les polysaccharides présents dans les fibres [BIB 68]. Des études portant sur les effets du bois et des polysaccharides sur l'hydratation du ciment indiquent clairement un pouvoir retardateur des polysaccharides lixiviés [PES 03, GOV 04]. Ces auteurs montrent qu'il n'est pas possible de ne retenir qu'un mécanisme à cet effet retardateur, et que la concentration en ions calcium et leur complexation ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte. L'introduction de tels constituants entraîne une inhibition de l'hydratation des phases silicatées et de la formation de la portlandite, accompagnée d'une carbonatation partielle des pâtes de ciment. Sedan et al. observent ce même phénomène pour des mélanges fibres de chanvre-ciment [SED 07]. Certains auteurs attribuent ce retard de prise à la solubilisation des hémicelluloses

et à la dégradation alcaline de sucres solubles sous formes d'acides organiques, connus comme étant des agents retardateurs de prise [MIL 91, FIS 74, WHI 58, RAM 92]. La durée de la prise n'est quant à elle pas modifiée (~1 heure).

L'ajout de fibres traitées diminue le temps de début de prise et influe également sur la durée de cette dernière. Ainsi, le traitement à la soude rallonge la durée de la prise, contrairement aux autres traitements qui la raccourcissent, spécialement le traitement avec du PEI. La réduction du temps de début de prise provient de la diminution du taux de sucres relargués dans le milieu. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les traitements ont un impact sur les sucres présents dans les fibres. Cependant, il est à noter que la réalisation d'un test Vicat est difficile avec de tels échantillons, du fait des difficultés engendrées par la présence des fibres lors de l'enfoncement de l'aiguille Vicat.

II.2. Caractérisation mécanique du composite

II.2.1. Généralités et comparaison avec le monolithique

Le comportement mécanique d'échantillons de dimensions $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ a été obtenu par flexion 3 points (EZ 20, Lloyd Instrument) à 28 jours (Figure 4.3). La longueur entre les appuis est fixée à 14 cm, et la vitesse d'avancement de la flèche est de l'ordre de 0,2 mm/min.

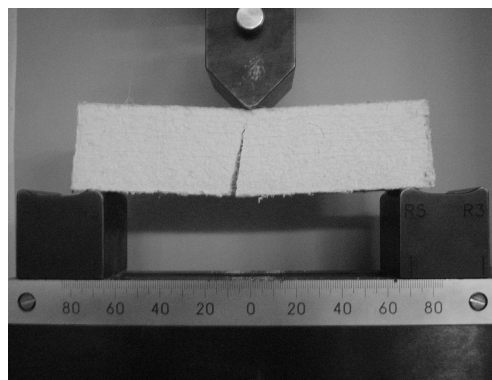


Figure 4.3 Essai de flexion 3 points

La Figure 4.4 présente l'évolution de la force appliquée en fonction du déplacement de la traverse pour un échantillon de chaux seule et contenant 10 % en volume de fibres brutes. Le comportement de la chaux seule est présenté courbe 1. Une évolution linéaire de la charge suivie d'une rupture nette et soudaine est observée, caractérisant un comportement fragile du matériau. Le comportement du composite (chaux + fibres) est lui endommageable, il se traduit par un comportement linéaire jusqu'à une première chute de la charge, puis par

l'apparition d'une non-linéarité marquée à la reprise de charge jusqu'au pic suivi d'un comportement post-pic adouci traduisant une chute de charge contrôlée.

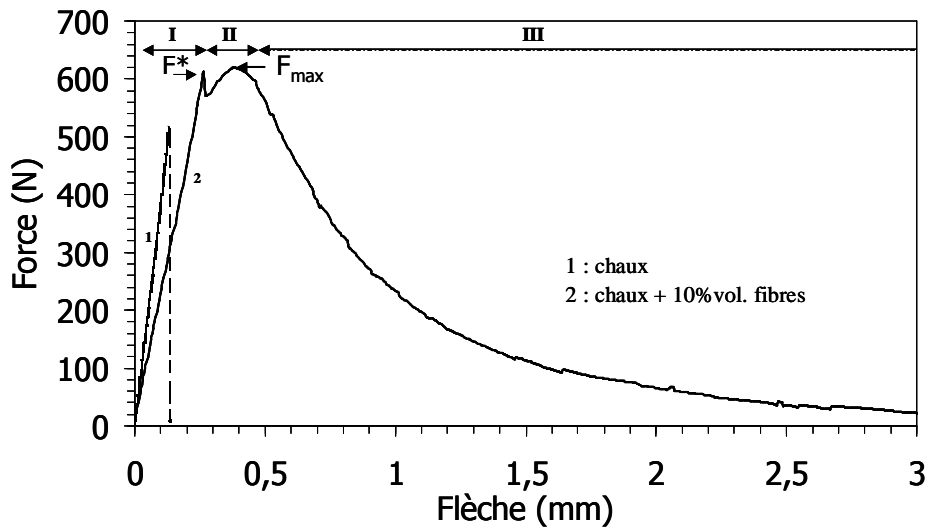


Figure 4.4 Exemples de courbes force-déplacement des matériaux 1) ciment seule, 2) composite ciment-fibres brutes

Le comportement mécanique du composite est constitué de trois régions différentes et de deux points caractéristiques, le point F^* qui correspond au point de premier endommagement macroscopique du composite, puis le point F_{max} qui correspond à la force maximale appliquée. La région I est linéaire et correspond au comportement de la matrice ciment. La région II, qui commence à partir de F^* , se caractérise par une première chute de charge suivi d'une reprise de la charge par les fibres. Cette reprise de charge traduit probablement une bonne adhésion entre les fibres et la matrice. Cependant, la non-linéarité observée dans l'évolution de la force traduit la progression d'un endommagement jusqu'à F_{max} . Les fibres ont ici un rôle limitant la progression de la macrofissure, comme schématisé Figure 4.5.

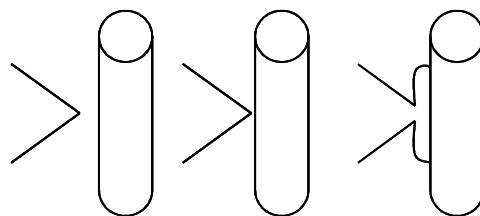


Figure 4.5 Schéma de progression de la macrofissure au voisinage de l'interface fibre matrice et illustration du blocage de cette dernière.

A l'issue de cette phase, la force maximale F_{max} est atteinte, suivi de la région III. Cette région, contrairement à un échantillon de ciment seul ne présente pas une chute brutale de

charge, mais au contraire une chute de charge contrôlée. Il s'agit de la rupture progressive des interfaces fibre/matrice.

Le Tableau 4.4 présente les résultats des essais mécaniques de flexion 3 points pour des échantillons contenant de la chaux seule et de la chaux avec 10 % en volume de fibres brutes. Les valeurs sont une moyenne de 5 à 8 échantillons.

Echantillon	Force maximum moyenne (N)	Contrainte moyenne \pm Ecart-type (MPa)	Contrainte* moyenne (Mpa)	Rigidité expérimentale (kN/mm)		$\frac{R_t-R_s}{R_t}$ (%)
				Avant F*: Rt	Après F*: Rs	
C100	533	1,54 \pm 0,14		3,86	3,86	0,0
C100-FNT	567	1,89 \pm 0,23	1,43	1,09	0,92	15,6

Tableau 4.4 Résultats obtenus en flexion 3 points pour C100 et C100-FNT

La rigidité expérimentale est déterminée comme détaillée Figure 4.6. La rigidité tangente, R_t , correspond à la pente à l'origine, et la rigidité sécante, R_s , est la pente entre l'origine et la force maximale, F_{max} .

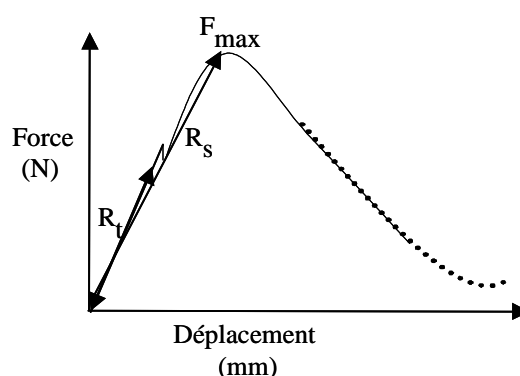


Figure 4.6 Détermination de la rigidité expérimentale

En plus de la modification du comportement mécanique, la contrainte maximale est améliorée avec l'introduction de fibres brutes, elle passe de 1,54 MPa à 1,89 MPa, soit une augmentation de 23 %. La rigidité expérimentale est quant à elle diminuée, le matériau composite est donc plus souple que la matrice de chaux seule.

II.2.2. Influence des traitements chimiques des fibres

Ce paragraphe présente l'effet des traitements chimiques des fibres (cf. chapitre 3) sur les propriétés mécaniques d'un matériau constitué de chaux. Les résultats mécaniques obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.5.

Echantillon	Force maximum moyenne (N)	Contrainte moyenne \pm Ecart-type (MPa)	Contrainte* moyenne (Mpa)	Rigidité expérimentale (kN/mm)		$\frac{Rt-Rs}{Rt}$ (%)
				Avant F*: Rt	Après F*: Rs	
C100	533	1,54 \pm 0,14		3,86	3,86	0,0
C100-FNT	567	1,89 \pm 0,23	1,43	1,09	0,92	15,6
C100-Eau	550,2	1,84 \pm 0,14	1,54	1,16	0,96	17,2
C100-NaOH	766,7	2,56 \pm 0,19	1,53	1,16	0,9	22,4
C100-EDTA	619,6	2,01 \pm 0,05	1,99	1,67	1,61	3,59
C100-PEI	604,8	1,95 \pm 0,22	1,75	1,51	1,29	14,6
C100-Ca(OH) ₂	460,8	1,43 \pm 0,21	1,36	1,32	1,25	5,3
C100-CaCl ₂	693,5	2,20 \pm 0,07	1,63	1,10	1,06	3,6

Tableau 4.5 Influence des traitements chimiques des fibres sur les propriétés mécaniques des composites C100

Les traitements chimiques des fibres entraînent des modifications des propriétés mécaniques des composites pour une même teneur en fibres de 10 % en volume. La résistance en flexion est ainsi améliorée respectivement d'environ 35 %, 16 %, 7 % et 3 % pour les composites contenant des fibres traitées avec NaOH, CaCl₂, EDTA et PEI par rapport au matériau contenant des fibres brutes. Les traitements à l'eau et à l'eau de chaux saturée diminuent, quant à eux, la résistance en flexion d'environ 2 % et 24 %. La chute des propriétés mécaniques après le traitement à l'eau de chaux saturée peut provenir du fait que ce traitement engendre la fixation d'ions calcium à la surface des fibres, d'où une influence sur l'interface fibre/matrice. En effet, une faible interface entraînerait probablement une fissuration prématurée du composite, d'où une chute des propriétés mécaniques. Les ions calcium préalablement fixés à la surface des fibres vont empêcher la création d'une zone intermédiaire, effectuant la liaison entre les fibres et la matrice.

L'augmentation des propriétés mécaniques est principalement observée après le traitement à la soude. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que ce traitement agissait sur la lamelle moyenne et la paroi primaire des fibres, dégradant les hémicelluloses, cires et graisses, laissant ainsi apparaître des fibrilles de cellulose parfaitement alignées. La surface des fibres apparaît donc chimiquement plus homogène et également plus rugueuse, laissant plus de surfaces accessibles et augmentant ainsi la réactivité de la fibre (cf Figure 3.12) [Val 99]. La réactivité et l'homogénéisation des groupements de surface de la fibre étant améliorées, le contact fibre/matrice est renforcé. De plus, le traitement des fibres à la soude permet également d'augmenter la résistance en traction de la fibre [MWA 02, GAS 99]. Il est probable que l'amélioration des résistances en flexion pour des composites constitués de

fibres traitées à la soude puisse être attribuée non seulement à l'augmentation de la résistance en traction des fibres, mais aussi à la consolidation de l'adhésion fibre/matrice.

Concernant les fibres traitées avec CaCl_2 , la figure 3.12 présente également une augmentation de rugosité de surface des fibres, se traduisant par un accroissement de la réactivité des fibres et des fibrilles de cellulose accessibles.

Le traitement à l'EDTA va enlever les pectines présentes dans la lamelle moyenne des fibres et laisser apparaître la paroi I, de constitution plus homogène et de rugosité plus élevée, d'où une amélioration des propriétés mécaniques.

Le traitement au PEI, quant à lui, permet d'obtenir une surface chimiquement plus homogène de part le dépôt de polymère, et donc d'améliorer légèrement les propriétés mécaniques, car ce dépôt ne permet pas de recouvrir complètement la fibre.

Après avoir observé l'impact de traitements chimiques sur un composite constitué de chaux uniquement, le paragraphe suivant présente les résultats concernant une matrice d'argiles et de chaux à 50 % en volume.

III. Comportement du composite à matrice chaux-argiles

III.1. Influence des traitements chimiques des fibres

III.1.1. Composite à matrice K50C50

Le Tableau 4.6 regroupe les propriétés mécaniques d'un mélange constitué de chaux et de kaolin.

Echantillon	Force maximum moyenne (N)	Contrainte moyenne \pm Ecart-type (MPa)	Contrainte* moyenne (Mpa)	Rigidité expérimentale (N/mm)		$\frac{R_t-R_s}{R_t}$ (%)
				Avant F*: Rt	Après F*: Rs	
K50C50-FNT	342,4	1,22 \pm 0,16	1,00	393,5	262,0	33,4
K50C50-Eau	308,9	1,11 \pm 0,19	0,92	283,0	234,0	17,3
K50C50-NaOH	418,4	1,43 \pm 0,05	1,18	549,5	421,5	23,3
K50C50-EDTA	262,6	0,94 \pm 0,16	0,78	340,7	159,5	53,2
K50C50-PEI	254,5	0,90 \pm 0,12	0,67	313,7	166,3	47,0
K50C50-Ca(OH) ₂	281,3	1,01 \pm 0,09	0,81	501,2	266,2	46,9
K50C50-CaCl ₂	247,1	0,92 \pm 0,12	0,80	438,0	213,4	51,3

Tableau 4.6 Influence des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques d'une matrice K50C50

Les traitements chimiques réalisés sur les fibres entraînent une dégradation des propriétés mécaniques des composites K50C50, excepté pour le traitement à la soude. En effet, ce dernier permet d'accroître la contrainte maximale de 17 %, passant ainsi de 1,22 à 1,43 MPa. Il permet également d'améliorer la rigidité des matériaux par rapport à des fibres non traitées, + 39 % dans le cas de la rigidité tangente et + 61 % pour la rigidité sécante. Ce phénomène est probablement dû aux phénomènes précédemment énoncés, à savoir l'augmentation de la rigidité de la fibre elle-même, et un meilleur transfert de charge fibre/matrice.

Les traitements à l'eau de chaux saturée et avec le chlorure de calcium engendrent également une augmentation de la rigidité tangente des matériaux, + 27 % et + 11 % respectivement, mais dégradent sensiblement la contrainte maximale par rapport au composite K50C50-FNT. Les ions calcium fixés à la surface des fibres grâce aux traitements chimiques auraient donc une influence sur l'interface fibre/matrice dans un mélange appauvri en calcium.

Les autres traitements ont tendance à dégrader toutes les propriétés mécaniques, ils semblent ne pas agir sur l'interface. Il est possible que cela provienne d'un déficit en ions calcium de la matrice, d'où la non-adsorption d'ions calcium à la surface des fibres et la non-crédation d'interface. Il se peut que dans ce cas, la seule interface existante soit constituée des parties amorphes présentes à la surface des fibres, qui sont facilement arrachables d'où une interface non cohésive.

Des images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage permettent d'observer la surface des fibres après rupture de l'échantillon (Figure 4.7).

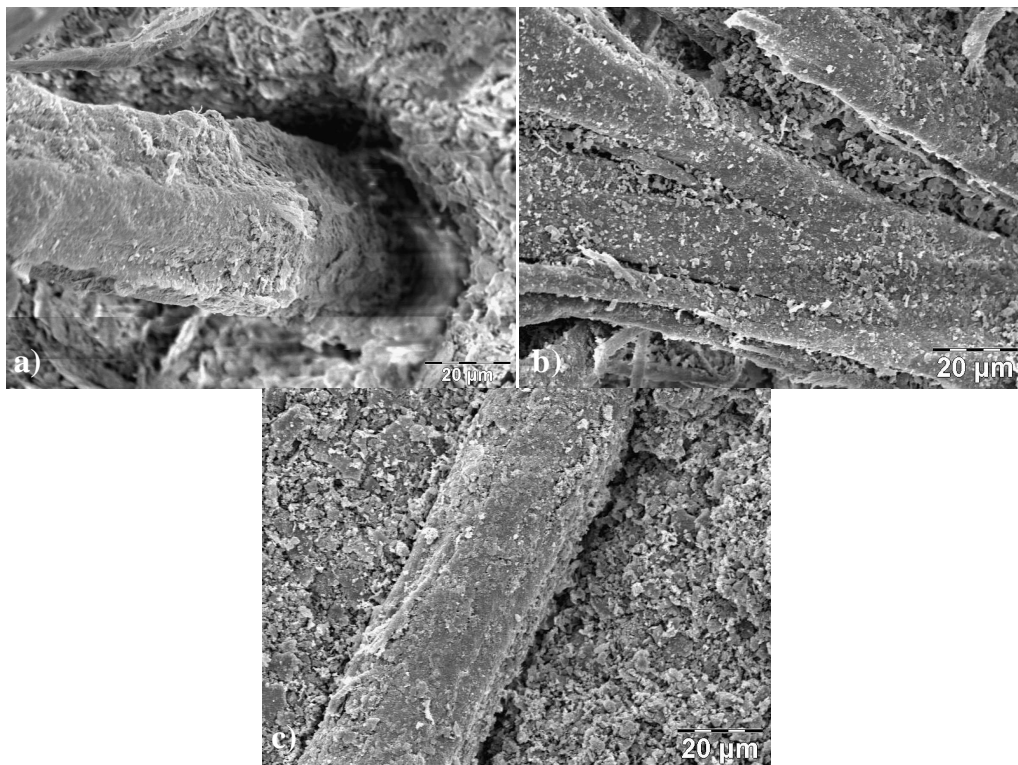


Figure 4.7 Images MEB composites K50C50- a) FNT, b) EDTA, c) NaOH

Les images exposées permettent d'observer le recouvrement ou non des fibres par des particules identifiées par micro-analyse comme étant d'origine calcique principalement, puis siliceuse et alumineuse, le calcium étant l'espèce majoritairement présente (Figure 4.8).

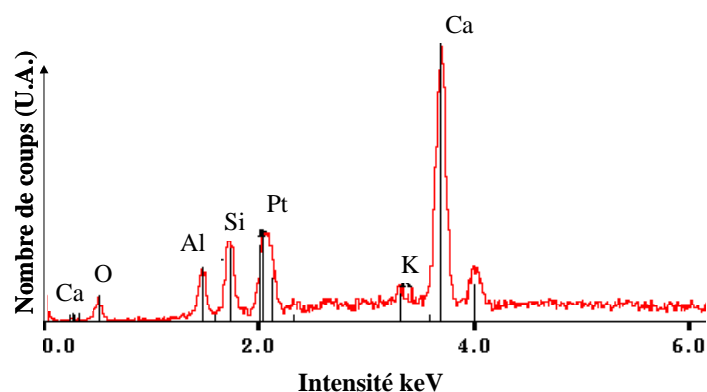


Figure 4.8 Microanalyse de la surface d'une fibre brute dans une matrice K50C50

Il apparaît que les fibres préalablement traitées à l'hydroxyde de sodium sont recouvertes d'une enveloppe plus importante et plus homogène que dans le cas de fibres brutes et de fibres traitées à l'EDTA. Or, les propriétés mécaniques sont dégradées pour des fibres traitées à l'EDTA. Il semblerait donc que les ions calcium aient un rôle à l'interface fibre/matrice dans le cas d'un mélange K50C50.

III.1.2. Composite à matrice I50C50

Des mélanges constitués d'illite ont également été testés afin de comprendre le comportement des mélanges. Le Tableau 4.7 présente les résultats mécaniques obtenus en flexion 3 points d'un mélange contenant 50 % en volume d'illite et de chaux.

Echantillon	Force maximum moyenne (N)	Contrainte moyenne \pm Ecart-type (MPa)	Contrainte* moyenne (Mpa)	Rigidité expérimentale (N/mm)		$\frac{Rt-Rs}{Rt}$ (%)
				Avant F*: Rt	Après F*: Rs	
I50C50-FNT	320,79	1,14 \pm 0,13	0,90	449,1	341,1	24,1
I50C50-Eau	217,33	0,80 \pm 0,13	0,69	233,8	176,6	24,5
I50C50-NaOH	331,64	1,15 \pm 0,14	0,98	644,5	410,0	36,4
I50C50-EDTA	196,85	0,70 \pm 0,12	0,57	259,6	123,2	52,5
I50C50-PEI	197,41	0,71 \pm 0,06	0,57	258,6	124,6	51,8
I50C50-Ca(OH)2	215,04	0,78 \pm 0,14	0,71	327,1	150,8	53,9
I50C50-CaCl2	252,38	0,92 \pm 0,12	0,82	423,6	206,6	51,2

Tableau 4.7 Influence des traitements chimiques sur les propriétés mécaniques d'une matrice I50C50

Les traitements chimiques ont tendance à dégrader les propriétés mécaniques du matériau composite résultant. Ainsi, seule la rigidité est améliorée après un traitement à la soude en comparaison avec des fibres brutes (+ 43 % pour Rt et + 20 % pour Rs), mais toutes les autres propriétés restent stables, environ 1,15 MPa pour la contrainte moyenne.

Les résultats obtenus avec un mélange contenant de l'illite sont moins probants que ceux réalisés avec du kaolin. Dans ce cas, les traitements CaCl_2 et Ca(OH)_2 n'ont aucun impact.

L'observation de la surface des fibres par Microscopie Electronique à Balayage ne semble pas être différente après les traitements chimiques réalisés (Figure 4.9).

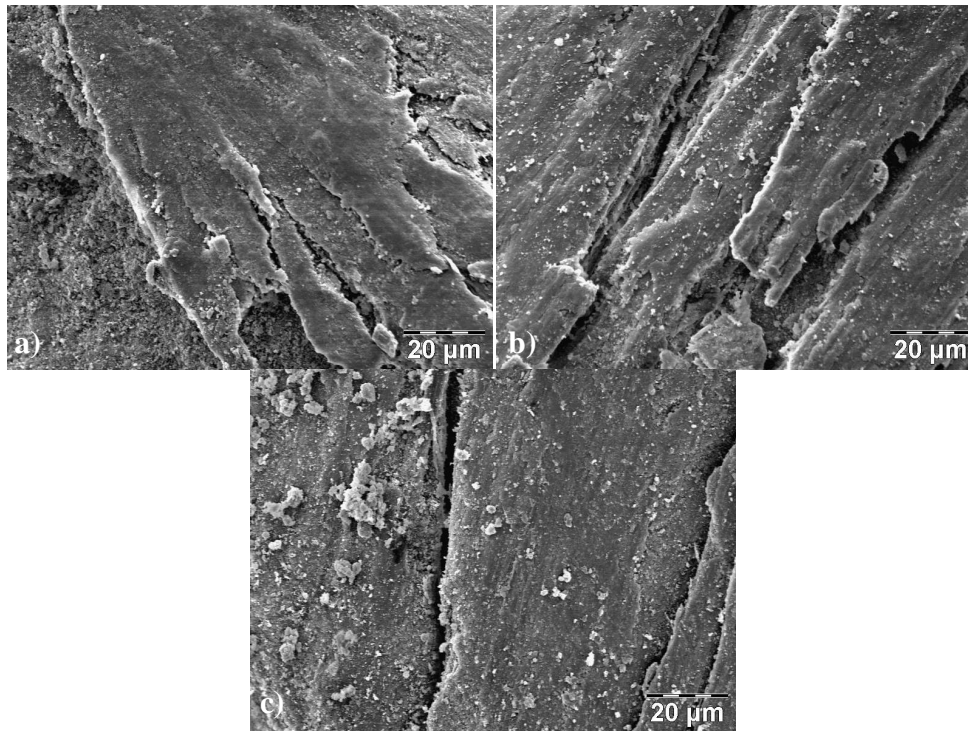


Figure 4.9 Images MEB de composites I50C50- a) FNT, b) EDTA, c) NaOH

La surface des fibres brutes apparaît exempte de particules. Les fibres traitées présentent, quant à elles, des particules localisées. La microanalyse EDS, nous indique la présence de calcium, de silicium, d'aluminium et d'oxygène, qui sont les constituants de la matrice (Figure 4.10).

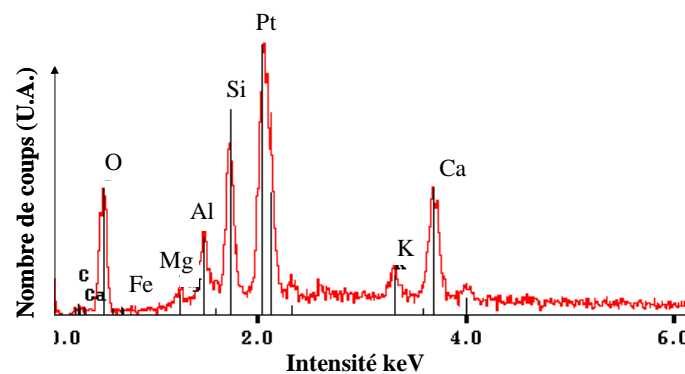


Figure 4.10 Spectre EDS de la surface d'une fibre non traitée dans une matrice I50C50

Il semblerait que les ions calcium, moins présents ici, n'agissent pas à l'interface fibre/matrice I50C50, mais agissent dans un mélange K50C50. Cette interaction peut être à l'origine de l'amélioration des performances mécaniques.

Dans la suite des essais nous n'avons donc gardé qu'un seul traitement chimique, le traitement à la soude, susceptible d'améliorer l'interface fibre/matrice et de permettre le transfert de charges des fibres vers la matrice.

III.2. Traitement à la soude

III.2.1. Comportement mécanique

III.2.1.1 Etude en flexion 3 points

Les composites étudiés dans cette partie contiennent des fibres brutes et des fibres traitées avec de la soude uniquement, insérées dans trois différentes matrices : C100, argile50C50 et argile90C10. Les contraintes maximales moyennes obtenues en flexion 3 points sont représentées Figure 4.11 sous forme de boîte à moustaches.

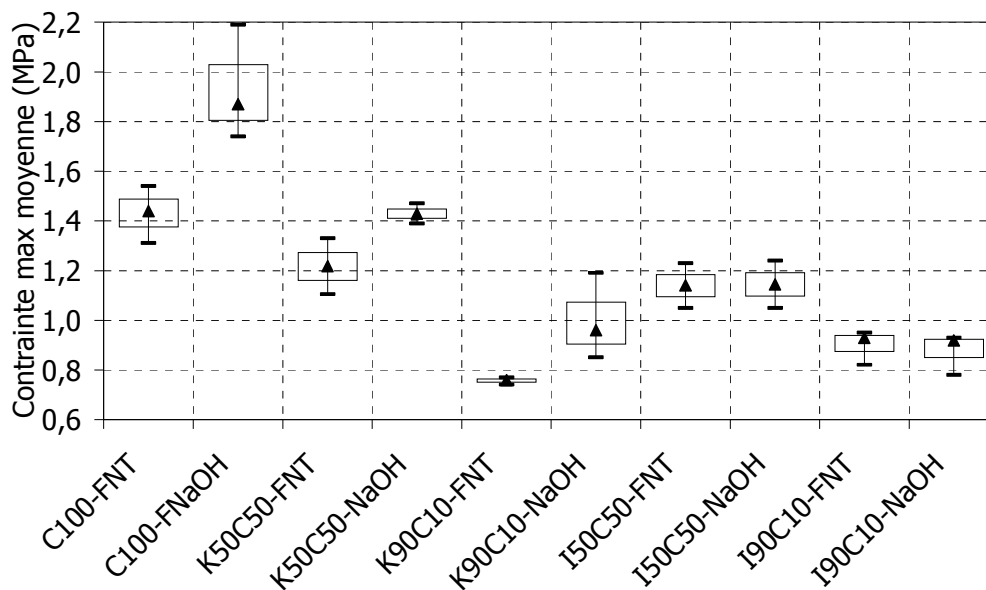


Figure 4.11 Boîte à moustaches présentant la contrainte maximale des différents mélanges

Les boîtes à moustaches permettent d'observer la tendance centrale et la dispersion des valeurs. Les rectangles contiennent 50 % des observations et la moyenne est représentée par des triangles. Les résultats exposés précédemment sont confirmés, la contrainte maximale est obtenue pour un mélange constitué de chaux et de fibres traitées. Dans le cas des mélanges

contenant 90 % d'argile, il est à noter que le traitement à la soude agit de façon positive pour le mélange contenant du kaolin. Les fibres traitées à la soude améliorent la contrainte maximale dans le cas des mélanges C100, K50C50 et K90C10, soit pour une matrice chaux et kaolin-chaux. Pour une matrice illite-chaux aucun changement n'est engendré après traitement. Cette différence ne peut être due au pH, le pH du kaolin étant légèrement acide alors que celui de l'illite est basique. Il peut alors s'agir de l'adsorption plus importante d'ions calcium sur les surfaces de l'illite, empêchant ainsi la fixation de ces ions sur les fibres et la création d'une interface cohésive. Ce phénomène d'adsorption est plus prononcé dans un mélange d'illite que de kaolin, de part les surfaces siliceuses plus nombreuses et la réactivité supérieure des particules (surface spécifique = 80g/cm²). Cette même réactivité engendrerait préférentiellement la fixation d'ions sur l'illite.

III.2.1.2 Détermination du module d'Young

Les essais de flexion 4 points ont été réalisés dans le but de déterminer le module d'Young des échantillons. Afin de mesurer la déformation des échantillons, des jauges de déformation ont préalablement été collées sur les faces supérieure et inférieure des éprouvettes. Ainsi nous obtenons le comportement en tension et en compression des échantillons. Le module d'Young est déterminé dans la partie élastique de la courbe, il correspond au coefficient directeur de la pente à l'origine (Figure 4.12).

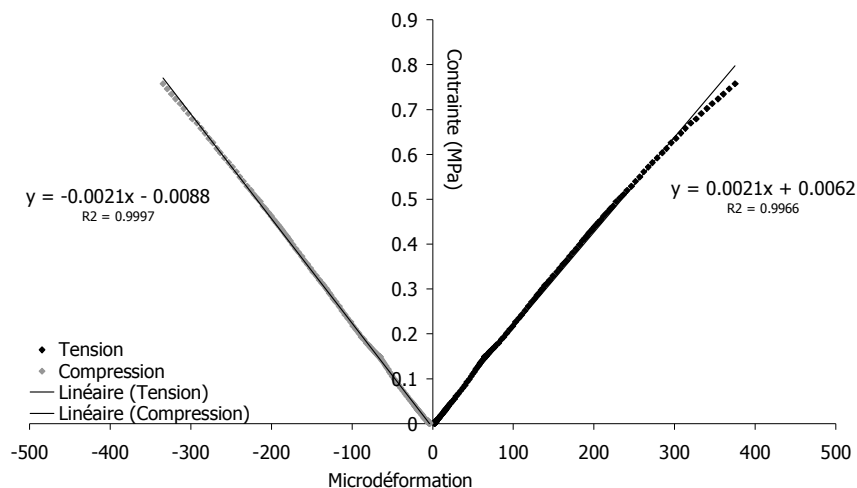


Figure 4.12 Courbe contrainte-déformation (pré-pic) d'un mélange C100-NaOH

Dans ce cas, le module d'Young est de 2,1 GPa. Le Tableau 4.8 regroupe les modules d'Young des différents échantillons.

	σ_{\max} (MPa)	E (Gpa)
C100	0,2±0,1	1,9±0,2
C100-FNT	0,7±0,1	1,6±0,1
C100-NaOH	1,2±0,2	2,2±0,2
K50C50-FNT	0,6±0,2	1,3±0,1
K50C50-NaOH	0,9±0,1	1,6±0,1
I50C50-FNT	0,8±0,1	1,1±0,1
I50C50-NaOH	0,9±0,2	1,3±0,1
K90C10-FNT	0,4±0,2	1,0±0,2
K90C10-NaOH	0,6±0,1	1,0±0,1
I90C10-FNT	0,5±0,2	0,7±0,1
I90C10-NaOH	0,6±0,1	0,7±0,2

Tableau 4.8 Valeurs moyennes de module d'Young des différents mélanges

Les valeurs de contrainte maximale obtenues en flexion 4 points évoluent de la même manière que celles obtenues en flexion 3 points, mais restent sensiblement inférieures. Ce décalage est probablement dû à la différence de sollicitation appliquée aux composites lors de ces deux essais. En effet, en flexion 3 points, l'échantillon est soumis entre appuis à un moment fléchissant induisant des contraintes normales dans la section en traction et en compression, et un effort tranchant générant des contraintes tangentielles de cisaillement. En flexion 4 points, le matériau est également soumis aux mêmes sollicitations. Cependant la partie centrale est uniquement soumise à des contraintes normales. La répartition des fibres étant aléatoire au sein du matériau et le volume sollicité étant différent, on peut raisonnablement expliquer pourquoi la plus grande valeur de contrainte maximale est constatée en flexion 3 points.

Les propriétés d'élasticité du composite sont plus faibles que celle d'une matrice chaux seule. Le matériau contenant des fibres n'est plus un matériau fragile. Cette augmentation de rigidité est accompagnée d'un accroissement de la contrainte maximale, le matériau est également plus résistant. Le module d'Young des matériaux renforcés avec des fibres traitées à la soude évolue dans le même sens que la rigidité expérimentale calculée précédemment. Il est amélioré pour les matrices C100, K50C50 et I50C50, et similaire pour les matrices contenant 90 % en volume d'argiles. Or, nous avons vu précédemment que pour ces matrices (C100, K50C50 et I50C50), les matériaux présentaient une meilleure contrainte maximale pour des fibres traitées. Par conséquent, le traitement à la soude renforce la rigidité globale du composite en facilitant le transfert de charge entre la matrice et les fibres, et accroît

la résistance du matériau. Les valeurs mesurées sont en adéquation avec celles reportées dans la littérature pour des composites constitués de plâtre [DAL 10].

III.2.2. Effet du vieillissement

III.2.2.1 Conséquence de l'humidité sur l'aspect visuel

Des échantillons ont été placés pendant 6 mois dans une boîte d'humidité contrôlée à 96 % et 43 %. Les matériaux placés à 43 % d'humidité ne présentent aucune modification visuelle. Quant aux échantillons placés à 96 % d'humidité, les mélanges d'illite et de kaolin contenant des fibres brutes présentent des moisissures en surface, contrairement aux échantillons contenant des fibres traitées et ce peu importe le traitement (Figure 4.13). Les moisissures sont plus nombreuses dans le cas de l'illite. En effet, l'illite est composée de calcium, qui est probablement à l'origine du développement et de la prolifération des moisissures.

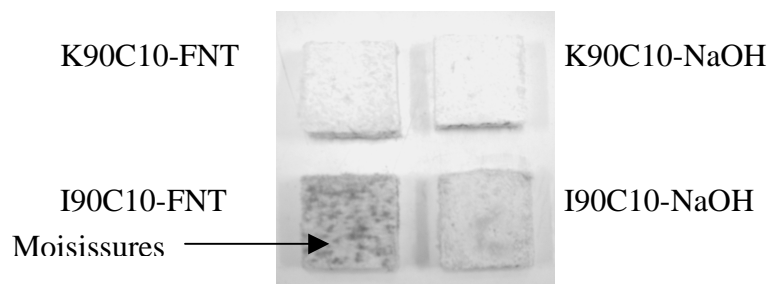


Figure 4.13 Aspect visuel des échantillons à 6 mois sous 96 % d'humidité

Les traitements chimiques réalisés, en agissant sur les polysaccharides, permettent donc d'empêcher la formation de moisissure et d'augmenter la durabilité des échantillons.

III.2.2.2 Comportement mécanique

Les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre/matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de réactions physico-chimiques dues aux interactions entre les fibres et la matrice conduisant à la formation d'une interphase, de nature calcique dans le cas d'une matrice chaux. L'évolution de la nature de l'interphase va influencer sur les propriétés mécaniques, car elle supporte les contraintes mécaniques et permet la transmission des efforts de la matrice vers les fibres. Des essais de vieillissement ont été réalisés à 9 mois sur des composites C100, K90C10 et I90C10 contenant des fibres brutes ou des fibres traitées à la soude, afin d'observer 'évolution de l'interphase.

Des courbes typiques obtenues à 28 jours et à 9 mois dans le cas de composites C100-FNT sont présentées Figure 4.14.

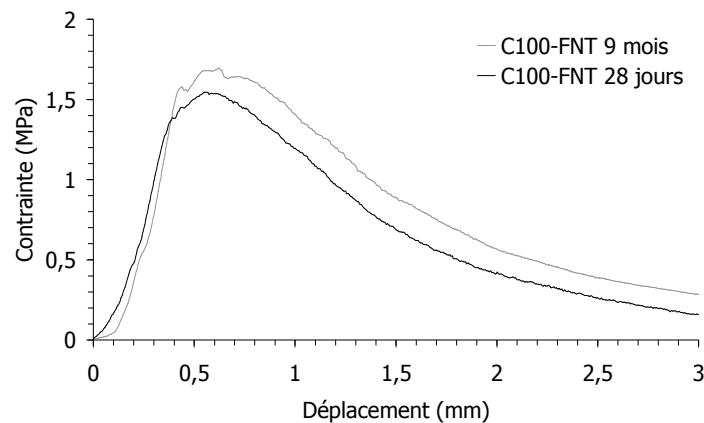


Figure 4.14 Comportement mécanique à 28 jours et à 9 mois de composites C100-FNT

Le comportement mécanique à 9 mois est similaire à celui obtenu à 28 jours. Il est cependant à noter l'amélioration de la contrainte maximale passant ainsi en moyenne de 1,43 MPa à 28 jours à 1,69 MPa à 9 mois.

Le Tableau 4.9 regroupe les contraintes maximales obtenues à 28 jours et à 9 mois pour les différents composites.

	σ_{\max} 28 jours (MPa)	σ_{\max} 9 mois (MPa)
C100-FNT	$1,43 \pm 0,12$	$1,69 \pm 0,10$
C100-NaOH	$1,96 \pm 0,20$	$2,08 \pm 0,09$
K90C10-FNT	$0,76 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,06$
K90C10-NaOH	$0,87 \pm 0,17$	$0,78 \pm 0,09$
I90C10-FNT	$0,90 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,09$
I90C10-NaOH	$0,87 \pm 0,08$	$0,55 \pm 0,08$

Tableau 4.9 Contraintes maximales obtenues à 28 jours et à 9 mois

Les contraintes obtenues à 9 mois sont améliorées dans le cas de la matrice chaux, passant de 1,43 MPa à 1,69 MPa, mais sont dégradées pour les matrices contenant de l'argile. En effet, dans le cas de la matrice contenant du kaolin, la contrainte maximale évolue de 0,76 MPa à 0,51 MPa. Dans le cas de l'illite, la contrainte maximale décroît de 0,90 MPa à 0,66 MPa. La modification des valeurs de contrainte maximale pourrait s'expliquer par une évolution de l'interphase et du matériau lui-même. Ainsi, dans le composite chaux, la prise aérienne va agir et renforcer les propriétés mécaniques du matériau. L'interphase calcique ne semble pas être modifiée. Pour les composites contenant de l'argile, la faible présence de

calcium dans le milieu n'avait pas engendré d'interphase calcique, sauf dans le cas du kaolin, mais cette interphase ne devait donc pas être suffisante pour permettre les transferts de charge des fibres vers la matrice.

IV. Comportement endommageable des différents composites

IV.1. Composite à matrice chaux

Les essais de flexion 4 points réalisés précédemment ont été instrumentés avec des capteurs d'émission acoustique dans le but de suivre l'endommagement des composites lors de leur chargement. La Figure 4.15 présente le nombre de salves et l'énergie absolue des signaux cumulés en fonction du temps pour des composites C100 contenant des fibres brutes et des fibres traitées avec de l'hydroxyde de sodium (courbes exemple).

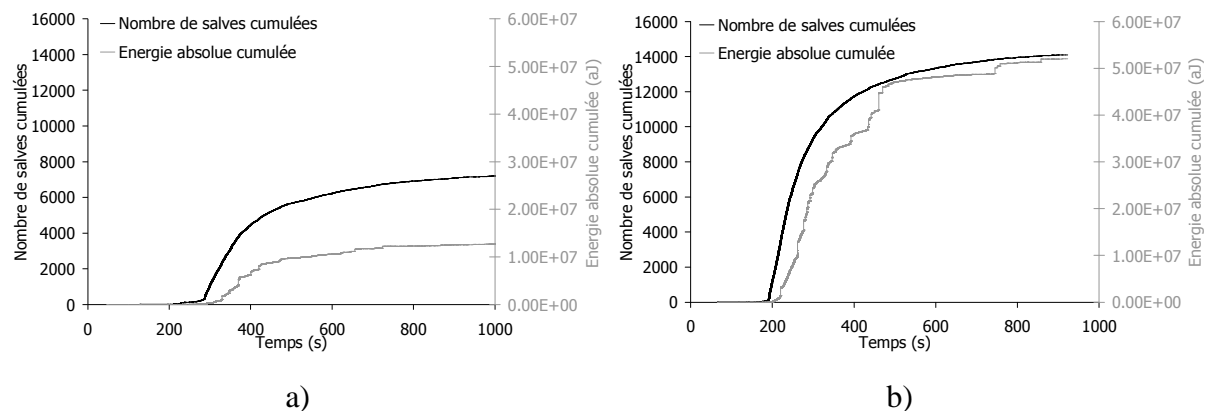


Figure 4.15 Nombre de salves et énergie absolue des signaux cumulés au cours du temps lors d'un essai de flexion 4 points sur les composites a) C100-FNT et b) C100-NaOH

L'évolution au cours du temps du nombre de salves et de l'énergie cumulée est similaire pour les deux composites. Le tracé de ces deux paramètres permet de visualiser les différences d'énergie liées à l'activité acoustique générée par la progression de l'endommagement dans l'échantillon. En effet, ces deux paramètres présentent une forte augmentation lors de l'application du chargement jusqu'au pic pour ensuite présenter une évolution nettement moins marquée après avoir atteint la contrainte maximale. Il est à noter que le nombre de salves ainsi que l'énergie absolue sont les plus élevés pour le composite contenant des fibres traitées à la soude.

Le Tableau 4.10 regroupe les taux de comptage, i.e. le nombre de salves cumulées par unité de temps, avant et après avoir atteint la contrainte maximale pour les composites C100-FNT et C100-NaOH.

	C100-FNT		C100-NaOH	
	Avant σ_{\max}	Après σ_{\max}	Avant σ_{\max}	Après σ_{\max}
Taux de comptage (nombre de salves/seconde)	1,14	7,07	0,68	15,27

Tableau 4.10 Taux de comptage des composites C100-FNT et C100-NaOH

Dans la phase pré-pic, avant d'avoir atteint la contrainte maximale, le taux de comptage est supérieur pour les composites contenant des fibres brutes, mais reste cependant assez faible. Alors que dans la partie post-pic, les résultats sont inversés, le taux de comptage est supérieur dans le cas des fibres traitées, signe de phénomènes énergétiques importants agissant au cours de cette phase.

IV.1.1. Analyse du comportement pré-pic

La courbe typique contrainte-déformation pré-pic avec suivi de l'activité acoustique pour un essai de flexion 4 points sur une matrice de chaux seule est présentée Figure 4.16. L'activité acoustique est représentée par le nombre de salves cumulées.

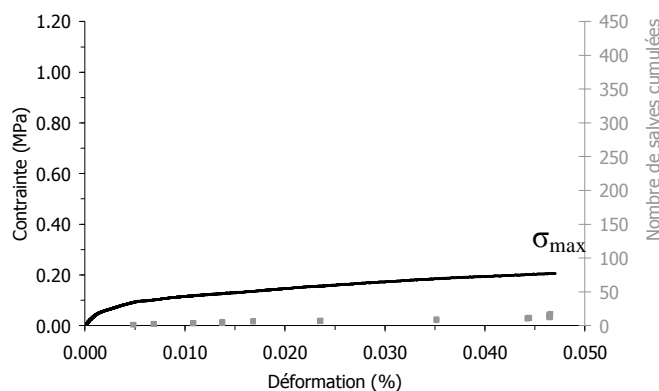


Figure 4.16 Courbe contrainte-déformation-nombre de salves cumulées C100

La courbe se compose de deux parties, une partie linéaire évoluant vers une partie plutôt non linéaire. La partie linéaire se caractérise par l'apparition d'une microfissuration diffuse dans la matrice. Dans la partie non linéaire, les microfissures se développent conduisant à la formation de la macrofissure située au point σ_{\max} et entraînant la rupture du matériau. L'activité acoustique, quant à elle, ne s'initie qu'après la partie linéaire, et correspond à la propagation des microfissures.

Dans le cas de composites contenant des fibres, la contrainte maximale atteinte est bien supérieure pour des fibres traitées à la soude et les phénomènes d'émission acoustique associés sont moins intenses (Figure 4.17). Cette diminution du nombre de salves cumulées est le signe de la limitation de la progression de l'endommagement probablement due à une amélioration de la résistance des interfaces fibre/matrice induisant un meilleur transfert de charge.

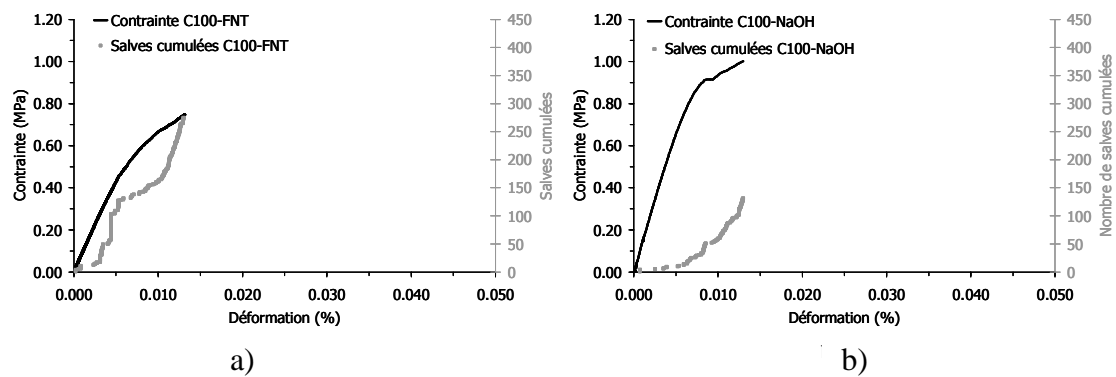


Figure 4.17 Courbes contrainte-déformation-nombre de salves cumulées pour des composites a) C100-FNT et b)C100-NaOH

La déformation post-rupture n'a pas pu être déterminée en utilisant ce type de jauges. Afin d'observer la progression de l'endommagement sur toute la durée de l'essai de flexion 4 points, nous avons représenté la contrainte et le nombre de salves cumulées en fonction du déplacement et non plus de la déformation.

IV.1.2. Analyse du comportement post-pic

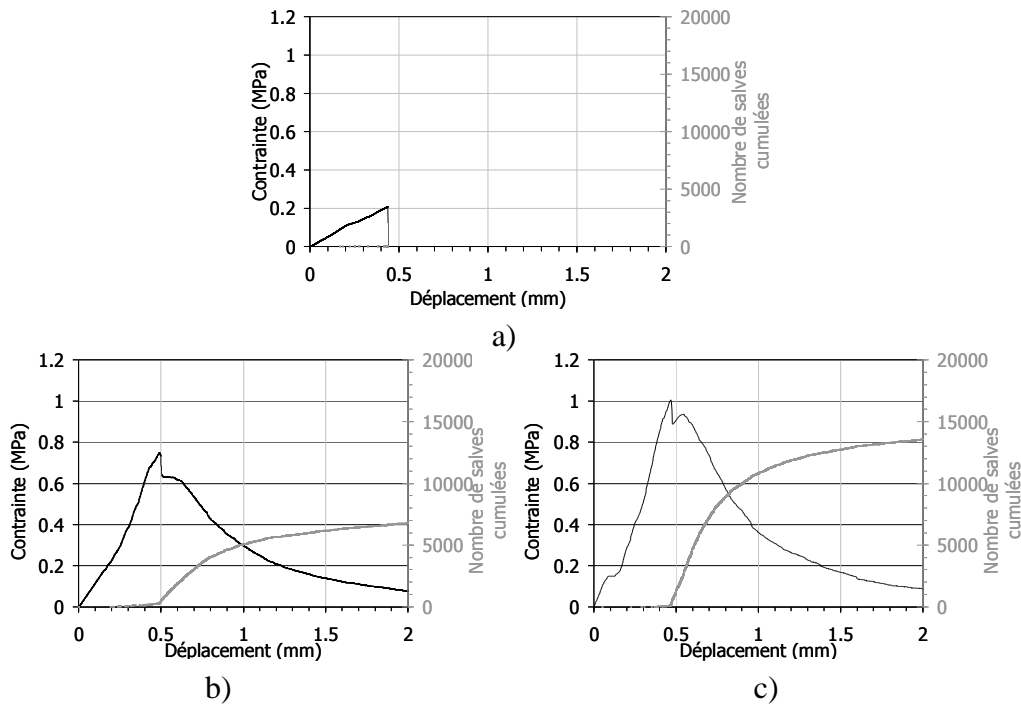


Figure 4.18 Courbes contrainte-nombre de salves cumulées en fonction du déplacement pour des essais a) C100, b) C100-FNT et c) C100-NaOH

Les Figure 4.18 b) et c) permettent de comparer le comportement mécanique obtenu en flexion 4 points des composites avec le monolithique (4.18 a). La matrice chaux seule présente un comportement fragile et la matrice renforcée par des fibres un comportement non linéaire endommageable. L'activité acoustique, représentée par le nombre de salves cumulées, est nettement supérieure dans le cas de la matrice renforcée par les fibres. En effet, le nombre de salves cumulées est étroitement lié à la progression de l'endommagement. Le traitement à la soude, quant à lui, accroît la contrainte maximale, comme présenté au paragraphe II.2.2, et augmente considérablement le nombre de salves cumulées après endommagement de la matrice. Ce phénomène traduit probablement un plus grand nombre de points d'accroche entre les fibres et la matrice d'où une interface plus forte. Cette augmentation provient très probablement de la modification de la rugosité à la surface des fibres.

Dans le but de déterminer les phénomènes à l'origine de cette amélioration, nous nous sommes intéressés à l'énergie absolue et à la durée de chaque salve.

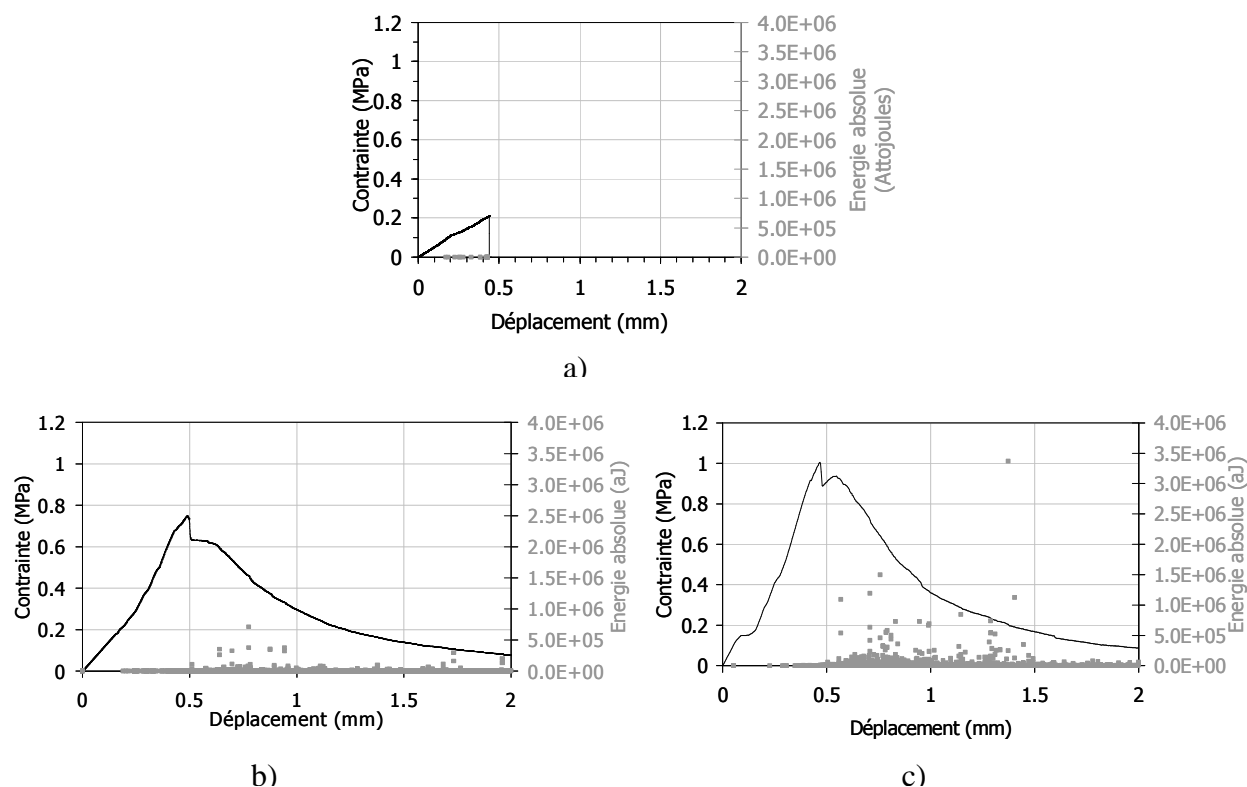


Figure 4.19 Courbes contrainte-énergie absolue en fonction du déplacement pour les matériaux a) C100, b) C100-FNT et c) C100-NaOH

L'énergie absolue est très faible, voire quasi-nulle pour une matrice chaux seule, alors qu'elle est plus élevée dans la partie post-pic dans le cas de composites (Figure 4.19). La valeur de l'énergie absolue est supérieure pour des fibres traitées à la soude. Cette augmentation est probablement due à des phénomènes de frottement entre les fibres et la matrice suivis du déchaussement des fibres comme schématisé Figure 4.20.

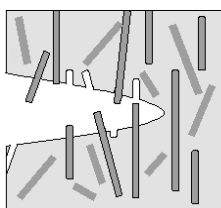


Figure 4.20 Schéma du déchaussement des fibres en front de fissure

Le mélange C100-NaOH est donc le plus émissif. De plus, les signaux associés possèdent une énergie plus élevée que celle obtenue pour des mélanges C100 et C100-FNT (Figure 4.21). Les interfaces ont donc stocké une plus grande quantité d'énergie élastique lors du chargement. Ceci indique que la résistance des interfaces est plus forte.

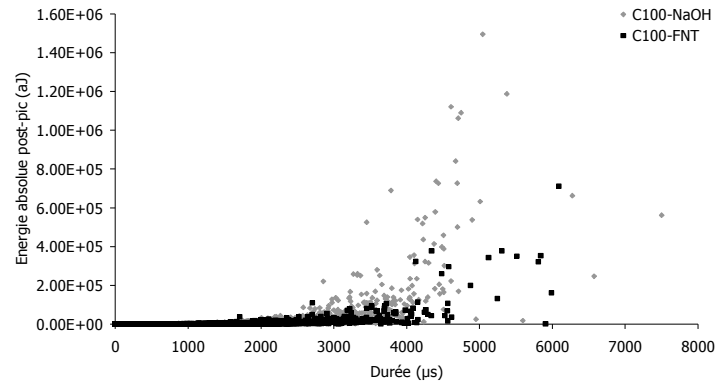


Figure 4.21 Evolution de l'énergie absolue post-pic en fonction de la durée de chaque salve pour les composites C100-FNT et C100-NaOH

L'interface fibre/matrice est plus forte dans le cas des fibres traitées à la soude, résultat probable de l'augmentation de la rugosité des fibres (Figure 4.22).

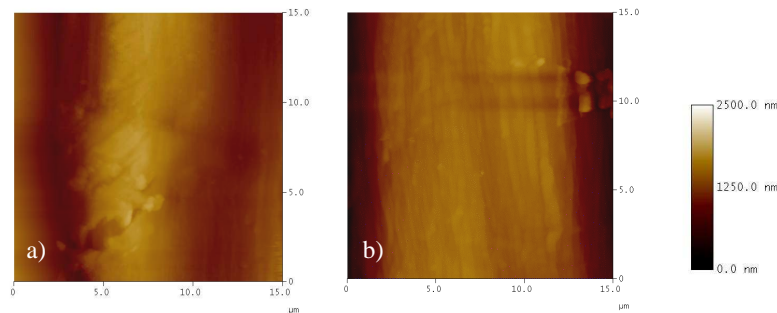


Figure 4.22 Images AFM 15x15µm de a) fibres non traitées et b) de fibres traitées à la soude

Il semblerait qu'une augmentation de rugosité accroisse le nombre de points d'accroche d'où une consolidation de l'interface. Des cartographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage couplée avec une sonde EDS permettent d'observer des différences à l'interface entre des fibres brutes (Figure 4.23 a)) et des fibres traitées à la soude (Figure 4.23 b)). Elles ont été obtenues en réalisant une imprégnation sous vide de résine, constituée de carbone et de chlore, suivi d'un polissage.

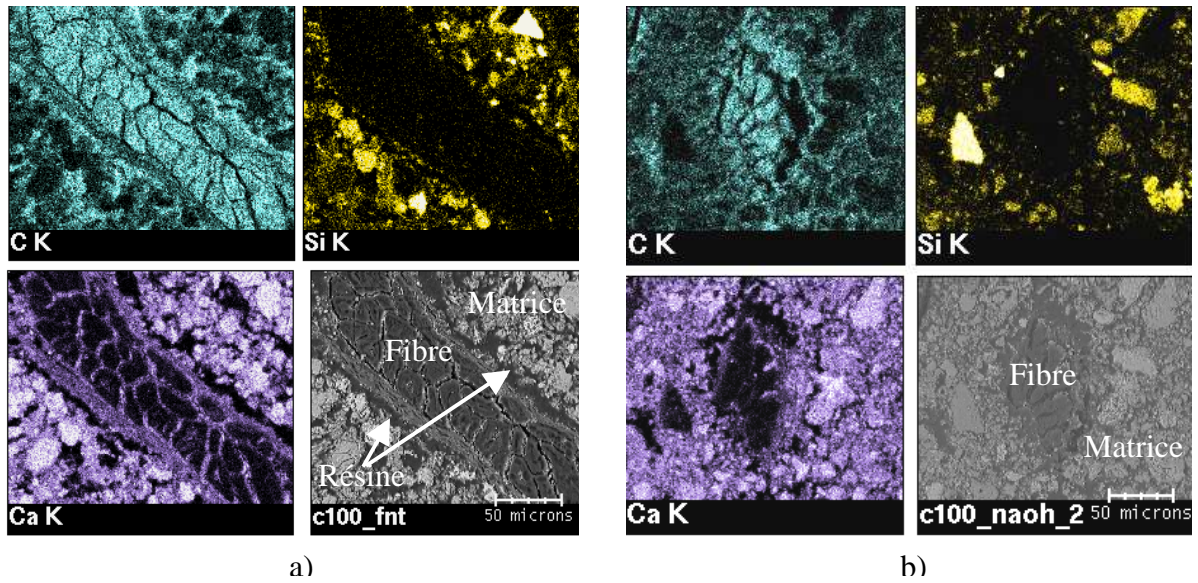


Figure 4.23 Cartographie de a) C100-FNT b) C100-NaOH

Sur la cartographie obtenue pour un composite C100-FNT, nous observons la présence de résine à l'interface fibre/matrice. Alors que dans le cas de composite C100-NaOH, la fibre est directement reliée à la matrice, la résine n'a pas pénétrée à l'interface, signe d'une interface fibre-matrice plus forte. Dans le cas de fibres traitées à la soude, il est également à noter la présence majoritaire de calcium au niveau de l'interface.

IV.2. Composite à matrice chaux-argile

IV.2.1. Composite à matrice K90C10

Le comportement pré-pic est présenté en fonction de la déformation Figure 4.24.

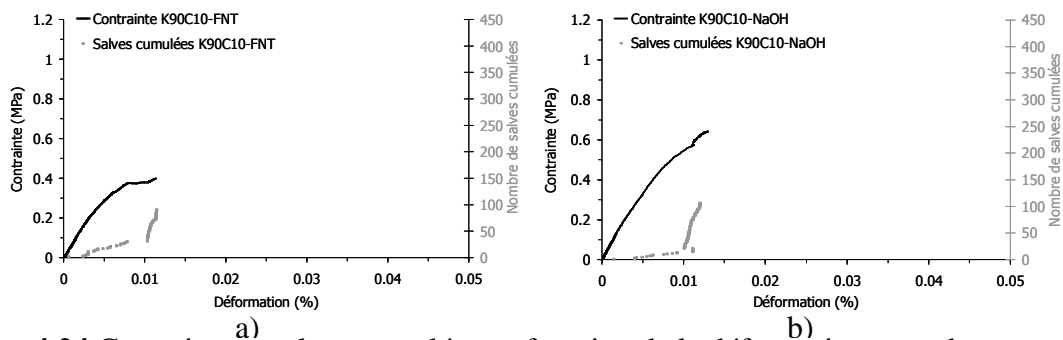


Figure 4.24 Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation pour des composites a) K90C10-FNT et b) K90C10-NaOH

Les courbes obtenues évoluent de la même façon que dans le cas d'une matrice chaux. Ainsi, le nombre de salves cumulées croît moins rapidement dans le cas des fibres traitées. Le traitement à la soude améliore donc bien le transfert de charge.

La Figure 4.25 représente l'évolution de la contrainte et de deux paramètres d'émission acoustique, le nombre de salves cumulées et leur l'énergie absolue, en fonction du déplacement.

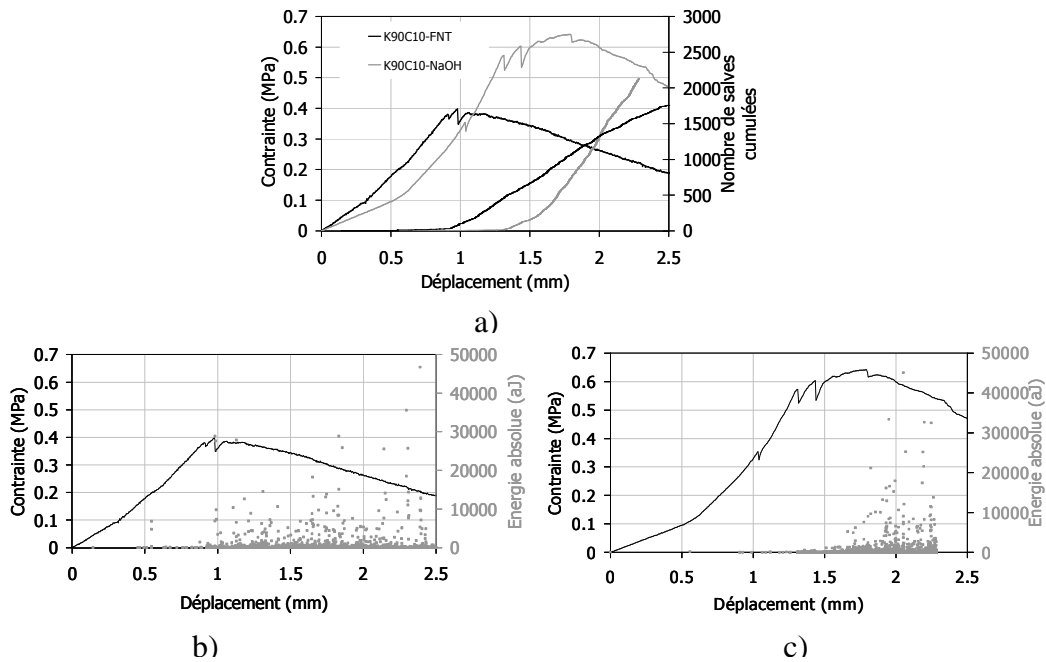


Figure 4.25 a) Evolution en fonction du déplacement de la contrainte et du nombre de salves cumulées pour K90C10. Evolution de la contrainte et de l'énergie absolue en fonction du déplacement pour des composites b) K90C10-FNT et c) K90C10-NaOH

Le nombre de salves cumulées post-pic ainsi que la contrainte maximale sont supérieurs dans le cas de fibres traitées à la soude. Le traitement à la soude a donc bien un impact sur l'interface fibre/matrice et permet de la consolider. Quant à l'énergie absolue, il semblerait qu'elle soit identique dans les deux mélanges. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution post-pic de l'énergie absolue en fonction de la durée de chaque salve (Figure 4.26).

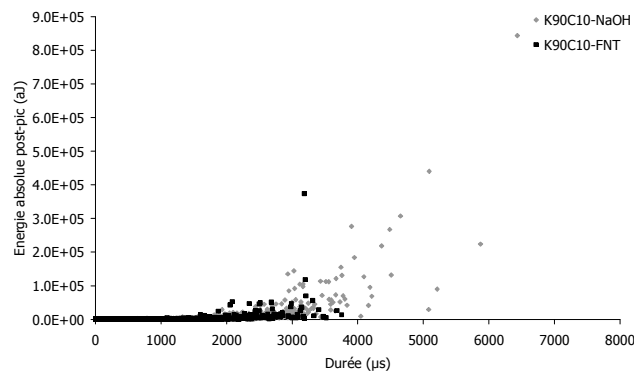


Figure 4.26 Evolution de l'énergie absolue en fonction de la durée de chaque salve

L'énergie absolue des salves évolue comme dans un mélange C100, mais avec une énergie plus faible, signe d'une interface moins cohésive que dans le composite C100. Les composites K90C10-NaOH présentent des salves de durée plus élevée et sont plus énergétiques que dans le cas d'un mélange contenant des fibres non traitées. Un phénomène de frottement a donc lieu, suivi du déchaussement des fibres. Le traitement agit dans le cas de ce mélange de façon moindre que dans la matrice C100. L'interface des composites K90C10-NaOH est donc moins solide que dans une matrice C100, mais reste tout de même supérieure à celle obtenue avec des fibres brutes. Des cartographies, présentées Figure 4.27, permettent d'observer la section d'une fibre entourée de matrice.

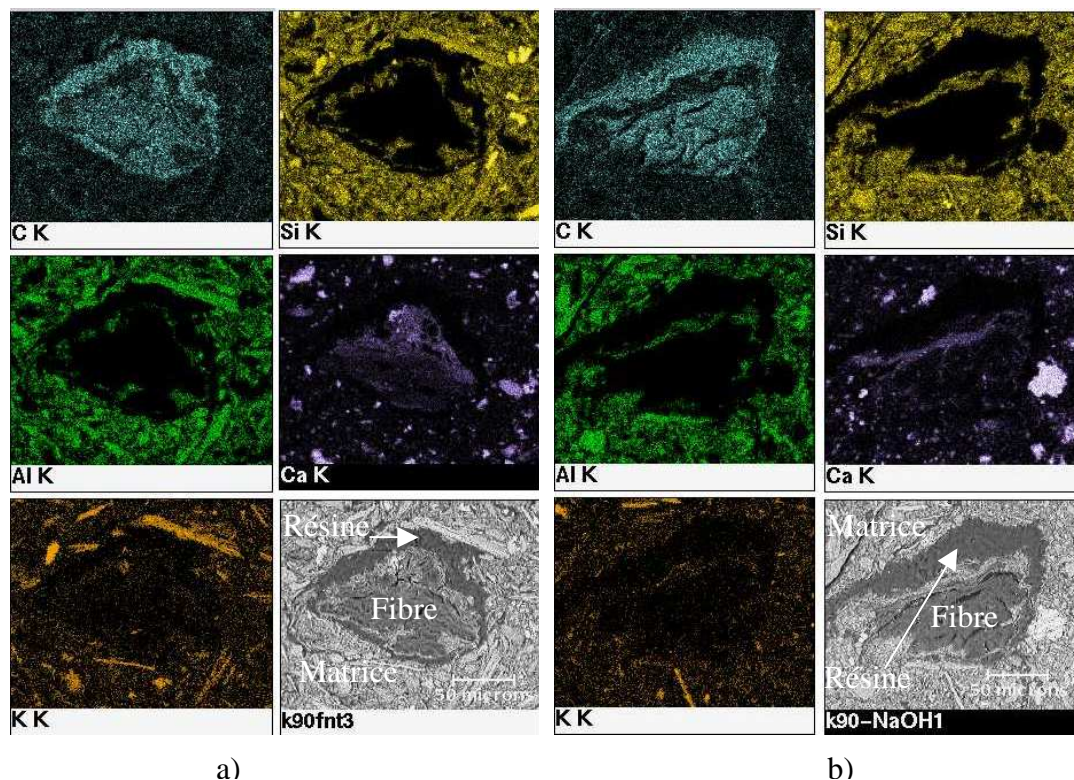


Figure 4.27 Cartographies de composite a) K90C10-FNT et b) K90C10-NaOH

Les cartographies nous permettent d'observer, dans le cas d'un composite contenant des fibres brutes, la fixation de plaquettes silico-alumineuses autour de la fibre. En effet, une forte concentration en éléments silicium et aluminium est présente directement à la périphérie de la fibre. D'autre part, la résine s'est insérée au niveau de l'interface fibre-matrice, ce qui n'est pas le cas lorsque la fibre a été prétraitée à la soude. En effet, la résine s'est alors insérée à l'intérieur de la matrice, sans pouvoir pénétrer à l'interface fibre/matrice. Cette observation nous permet de supposer que l'interface est plus cohésive dans le cas de fibres traitées.

IV.2.2. Composite à matrice I90C10

Le comportement pré-pic des composites I90C10 contenant des fibres brutes et traitées est présenté en fonction de la déformation Figure 4.28.

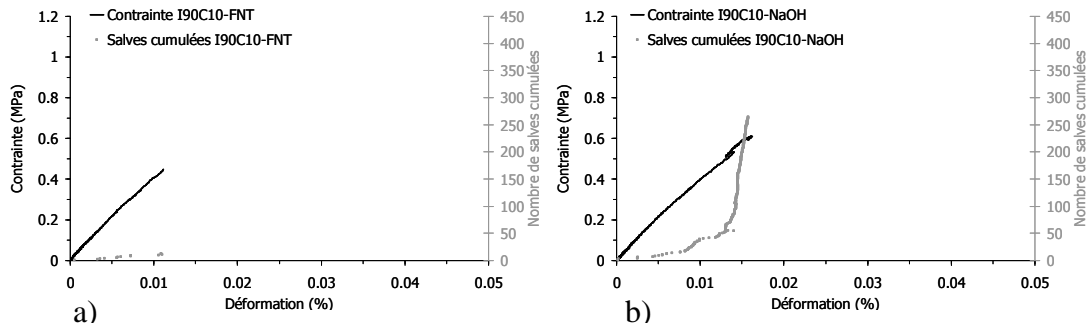


Figure 4.28 Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation pour des composites a) I90C10-FNT et b) I90C10-NaOH

L'allure des courbes est différente de celle observée précédemment. En effet, le composite I90C10-NaOH présente une faible amélioration de la contrainte maximale par rapport à un composite I90C10-FNT, associé à des phénomènes d'émission acoustique plus élevés. Le transfert de charge est donc meilleur dans le cas des fibres non traitées. Quant au comportement post-pic, présenté Figure 4.29, nous remarquons que le nombre de salves cumulées est inférieur dans le cas des composites I90C10-NaOH. Les frottements fibre/matrice sont donc moins nombreux et l'interface moins résistante.

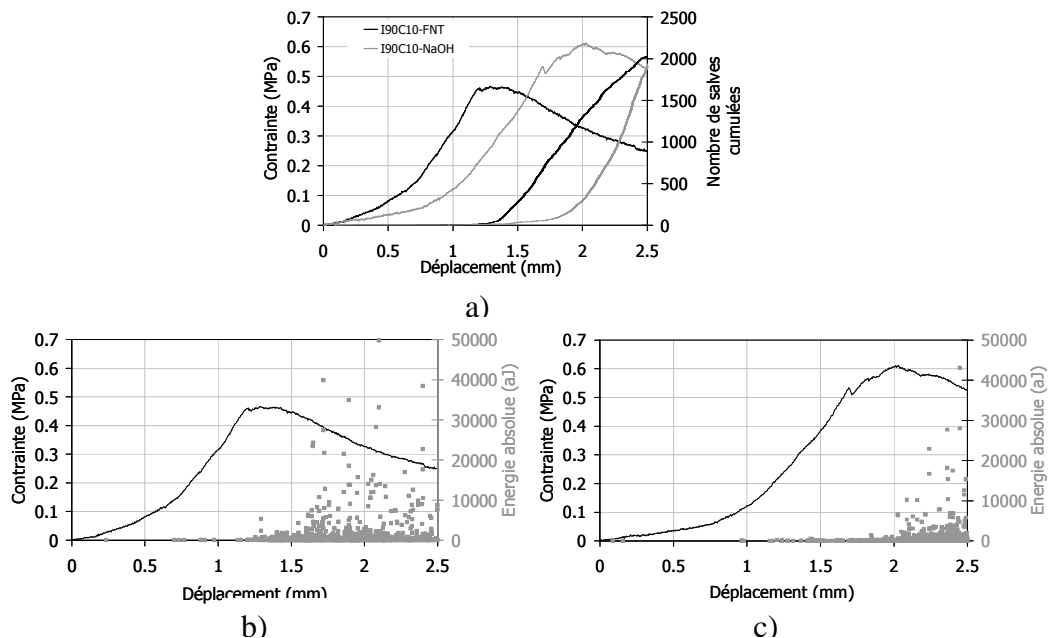


Figure 4.29 a) Evolution en fonction du déplacement de la contrainte et du nombre de salves cumulées pour I90C10. Evolution de la contrainte et de l'énergie absolue en fonction du déplacement pour des composites b) I90C10-FNT et c) I90C10-NaOH

Le traitement à la soude n'améliorerait donc pas l'interface fibre/matrice. En effet, si l'on trace également l'énergie absolue en fonction de la durée des salves, nous remarquons que les salves les plus énergétiques et de plus longue durée sont obtenues pour le mélange contenant des fibres brutes (Figure 4.30).

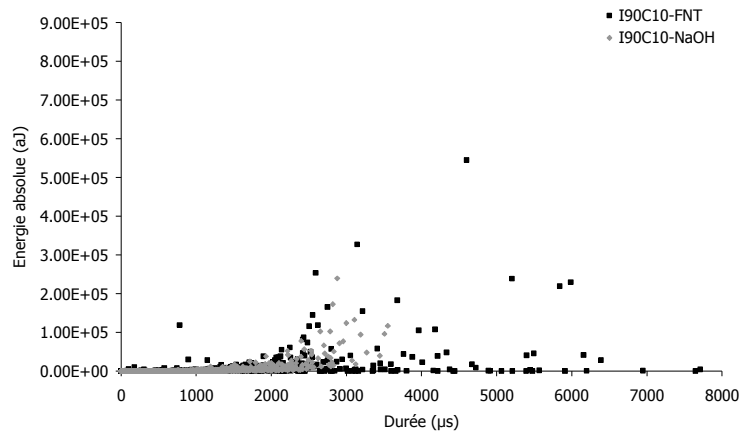


Figure 4.30 Evolution de l'énergie absolue en fonction de la durée, composites I90C10

Le mélange I90C10-NaOH présente, quant à lui des salves plus courtes et de faible énergie. Dans le cas de la matrice I90C10, les fibres brutes offrent déjà de bonnes propriétés interfaciales. Les cartographies des composites contenant des fibres brutes et des fibres traitées à la soude sont exposées Figure 4.31.

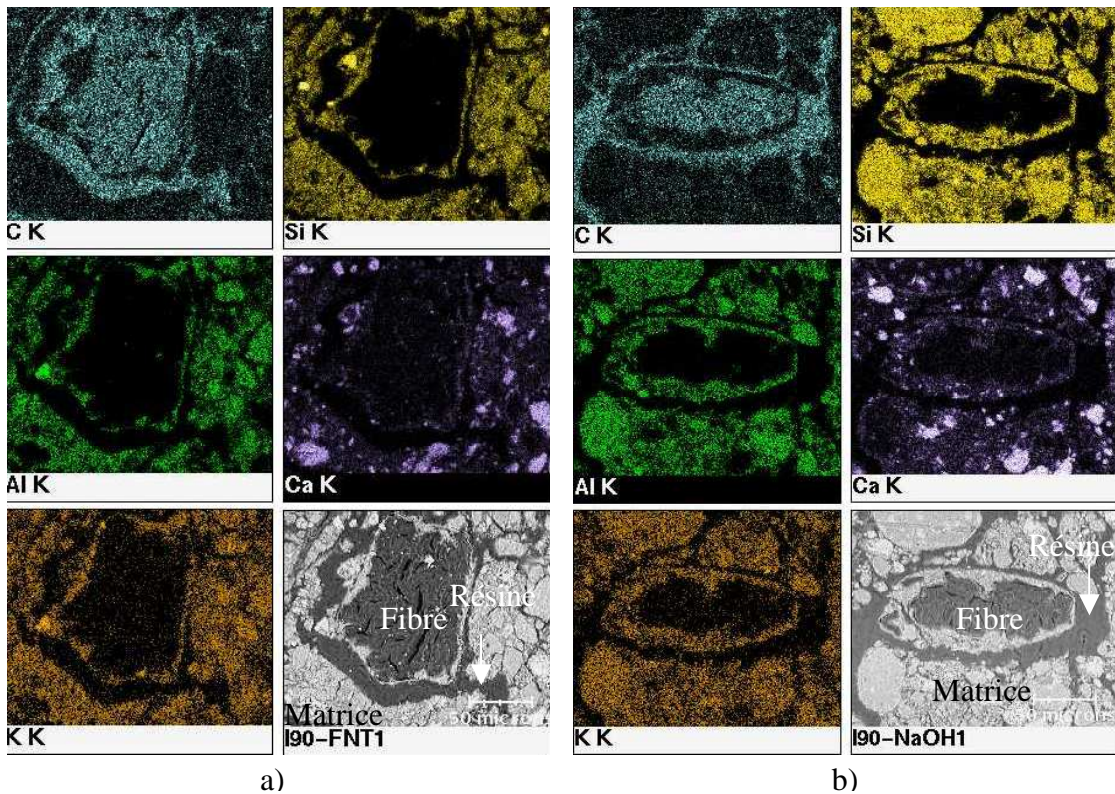


Figure 4.31 Cartographies de composite a) I90C10-FNT et b) I90C10-NaOH

Dans le cas de la matrice I90C10, la résine ne s'est pas intercalée entre la fibre et la matrice, mais uniquement au niveau de la matrice, ce qui n'était pas le cas pour la matrice K90C10-FNT. La répartition des éléments silicium et aluminium suggère que l'argile se fixe principalement autour de la fibre. L'élément calcium est également détecté à l'interface fibre/matrice. Ce calcium peut provenir du minéral argileux ou de la chaux hydraulique utilisée comme liant.

L'adhérence de l'argile sur la fibre peut avoir deux origines soit morphologique soit chimique. L'illite, de part sa grande surface spécifique (80 m²/g) comparée à celle du kaolin (17 m²/g), va présenter plus d'interactions surfaciques avec les fibres. L'hypothèse d'une affinité chimique, par exemple entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les plaquettes d'argile, est également envisageable. Toutefois, il est plus probable que la fixation d'espèces argileuses se fasse via des forces de capillarité, mais cette dernière hypothèse reste cependant à vérifier.

CONCLUSION

Les essais préliminaires réalisés nous ont permis de fixer la quantité d'eau, de déterminer le retrait et la porosité des matériaux. Ainsi, les matériaux composites présentent un faible retrait et une porosité sensiblement identique. L'impact de l'humidité sur l'aspect visuel des échantillons a permis d'observer que les traitements chimiques inhibent la formation de moisissures.

La flexion 3 et 4 points couplée à la technique d'émission acoustique donnent des informations intéressantes quant à l'interface fibre/matrice. Les performances mécaniques ainsi que le module d'Young sont améliorées pour les composites contenant des fibres traitées à la soude dans le cas des matrices C100, K50C50 et K90C10. Les autres traitements ont peu d'influence voire aucune dans le cas des matrices contenant de la chaux et de l'illite. Les essais de flexion instrumentés en émission acoustique ont permis de mettre en évidence l'effet du traitement à la soude des fibres sur le comportement mécanique pré et post-pic. Ainsi, dans la phase pré-pic, il permet un meilleur transfert de charge de la matrice vers les fibres, d'où une limitation de l'endommagement dans le cas des matrices C100 et K90C10, et des contraintes maximales en flexion 3 et 4 points supérieures. Quant à la partie post-pic, l'activité acoustique et l'énergie associée aux salves sont augmentées dans le cas des composites contenant des fibres traitées à la soude, pour des matrices C100 et K90C10, et les diminue pour une matrice I90C10. Cette augmentation est probablement due aux frottements fibre/matrice, signe d'une meilleure résistance à l'interface. Le frottement est ensuite suivi d'un déchaussement et de la rupture des fibres. L'augmentation de la rugosité et de la réactivité de surface des fibres traitées à la soude peut-être à l'origine de cette amélioration.

Bibliographie

- [BIB 68] Bibllis E.J., Lo C.F., "Effect on the setting of southern pine-cement mixture». Forest Products Journal, 1968, 18, 28-34.
- [DAL 10] Dalmay P., Smith A., Chotard T., Sahay-Turner P., Gloaguen V., Krausz P. "Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum". Journal of Materials Science, 2010, 45, 793-803.
- [GAS 99] Gassan J., "Composites reinforced with cellulose based fibres". Progress in Polymer Science, 1999, 221-274.
- [GOV 04] Govin A., "Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification du ciment par le bois". Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004, numéro d'ordre 331 CD
- [MIL 91] Miller D.P., Moslemi A.A., "Wood cement composites : species and heartwood-sapwood effects on hydration and tensile strength". Forest Products Journal, 1991, 41, 9-14.
- [MWA 02] Mwaikambo L., Ansell M., "Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization". Applied Polymer Science 2002, 84, 2222-2234.
- [PES 03] Peschard A. "Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides dans les enduits. Effets des polysaccharides dur l'hydratation du ciment". Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2003, numéro d'ordre 295 CD.
- [RAM 92] Ramachadran V.S., Lowery M.S., "conduction calorimetric investigation of the effects of retarders on the hydration of Portland cement". Thermochemica Acta, 1992,20, 436-439.
- [SED 07] Sedan D., "Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. " Thèse de l'Université de Limoges, GEMH, 2007, numéro d'ordre 63-2007.
- [VAL 99] Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J.M., Olayo R., Herrera Franco P.J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fibres reinforced composites". Composites Part B, 1999, 309-320.
- [WHI 58] Whister R.L., BeMiller J.N., "Alkaline degradation of polysaccharides". Advance Carbohydrate Chemical Biochemistry, 1958, 13, 28.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une thématique de développement durable. Il s'articule autour de deux grandes approches. La première consiste à observer l'effet de différents traitements chimiques sur les fibres de chanvre. La seconde vise à établir les corrélations microscopiques avec les résultats macroscopiques des composites.

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'incorporation de fibres de chanvre dans une matrice constituée de chaux et d'argiles. L'originalité de cette étude repose sur le fait que le renfort est identique et seule la composition de la matrice va varier.

La première partie de cette étude nous a permis d'observer l'intérêt porté pour les éco-matériaux, tant sur le plan scientifique qu'industriel. En effet, de tels matériaux sont respectueux de l'environnement et d'une mise en œuvre économique, ce qui réjouit les particuliers et le monde industriel. La majorité des études bibliographiques portent principalement sur des interactions fibres végétales-ciment. Il a été prouvé que l'addition de fibres végétales dans une telle matrice engendrait un retard au niveau du temps de prise du ciment. Ces dernières années, des études ont cependant permis de montrer l'importance des interactions physico-chimiques au sein des interfaces fibre-matrice. Ainsi, la modification de la surface de la fibre améliore la compatibilité des fibres avec la matrice, par des processus de minéralisation de la fibre ou par la création de liaisons chimiques.

Les argiles utilisées dans cette étude sont un kaolin, nommé K, constitué de 74 à 81 % en masse de kaolinite et de 7 à 18 % en masse de micas et d'illite. L'illite I, contient quant à elle 70 à 81 % en masse d'illite et de micas, 6 à 10 % en masse de kaolinite, 12 à 14 % en masse de calcite et des oxy-hydroxydes de fer (jusqu'à 4 % en masse). Ces deux argiles diffèrent du point de vue de leur composition chimique, de la morphologie des particules et de leur surface spécifique. Elles auront donc des comportements distincts en présence de la chaux et des fibres de chanvre.

La chaux employée est une chaux hydraulique naturelle qui présente deux types de prise, une prise hydraulique à court terme, due à la présence de phases cimentaires de type C_2S , et une prise aérienne qui correspond à la carbonatation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, qui dure plusieurs années.

Après avoir caractérisé les constituants de la matrice, nous avons présenté les résultats des analyses chimiques de la fibre de chanvre, effectués au sein du laboratoire LCSN à Limoges. Les analyses ont révélé la présence majoritaire de cellulose, 59 % en masse, de pectines, 17 % en masse, d'hémicelluloses, 14 % en masse, de lignines, 6% en masse et de cires et de graisse, environ 4% en masse. Puis nous nous sommes intéressés à l'analyse surfacique des fibres de chanvre ainsi qu'à leur dégradation thermique. Une collaboration avec le laboratoire PCII de Bayreuth nous a permis d'observer d'éventuelles modifications surfaciques par AFM et également de mesurer des forces d'adhésion entre un colloïde de silice et une fibre.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la chaux sur le comportement rhéologique des argiles. Nous avons ainsi mis en évidence que la chaux se comportait comme un fluidifiant pour l'illite et comme un coagulant pour le kaolin. Le comportement des fibres immergées dans des environnements de chaux et d'argiles a permis d'observer la fixation d'ions à la surface des fibres. Dans le but de déterminer les conditions de fixation d'ions, nous avons modélisé la chaux hydraulique par une solution d'hydroxyde de calcium et avons découplé les effets du pH des solutions des effets du contre-ion. L'effet de divers traitements chimiques sur les fibres de chanvre a également été présenté. Les traitements ont été choisis en fonction de l'éventuel effet qu'ils pourraient avoir tant sur la composition chimique des fibres que sur les propriétés physiques de ces dernières ainsi que sur la charge de surface. Parmi ces différents traitements, l'hydroxyde de sodium va permettre de nettoyer la surface des fibres des parties amorphes et de ne garder que la partie cellulosique, plus réactive à cause de la présence de liaisons $-OH$ en surface. Ce traitement entraîne donc une augmentation des forces d'adhésion entre un colloïde de silice et la fibre traitée, d'où une meilleure réactivité de surface de la fibre.

Dans la dernière partie, nous avons élaboré des matériaux composites et nous avons caractérisé leur retrait, leur porosité avant de nous intéresser aux propriétés mécaniques. Les essais préliminaires nous ont permis de voir que le retrait des échantillons était acceptable et qu'ils contenaient tous une porosité similaire. Les essais mécaniques ont révélé d'une part que l'introduction de fibres dans une matrice chaux modifiait le caractère fragile de la chaux pour occasionner un comportement non linéaire endommageable, caractéristique d'un matériau composite. D'autre part, une légère amélioration de la contrainte maximale a été observée dans le cas du traitement à la soude pour les matrices de chaux et celles contenant du kaolin et de la chaux, mais aucune modification n'est à noter dans le cas de la matrice contenant de

l'illite. L'amélioration des propriétés mécaniques dans le cas du traitement à la soude est probablement liée à la formation d'une interphase permettant un meilleur transfert de charge entre les fibres et la matrice. Cette hypothèse a été corroborée grâce à des mesures d'émission acoustique réalisées lors d'essais de flexion 4 points.

L'ensemble de ce travail montre l'intérêt d'incorporer des fibres de chanvre dans des matrices d'argiles et de chaux. Il permet d'observer l'effet de différents traitements chimiques aussi bien au niveau des fibres de chanvre qu'au niveau du composite résultant. Le procédé utilisé étant le coulage, les propriétés mécaniques restent faibles, mais nous ont tout de même permis d'observer l'impact des traitements chimiques des fibres sur le matériau composite. Il serait intéressant d'envisager d'autres procédés, comme le pressage ou l'extrusion, dans le but d'améliorer les valeurs de contrainte maximale. Il serait également à envisager un traitement des fibres avec des silanes, dans le but de créer des liaisons chimiques Si-O-Si entre les fibres et les argiles.

Résumé

En vue de comprendre les mécanismes physico-chimiques régissant les interactions entre des fibres de chanvre et une matrice à base de chaux, puis de chaux et d'argiles, les effets de différents traitements chimiques des fibres sur l'état de surface des fibres d'une part et sur les propriétés mécaniques des composites d'autre part ont été évalués.

Un traitement basique à l'hydroxyde de sodium (NaOH) permet ainsi d'augmenter les forces d'adhésion entre la fibre et un colloïde de silice et d'accroître les propriétés mécaniques d'un matériau composite dont la matrice est constituée de chaux uniquement ou de chaux et de kaolin. Il se peut que de part les modifications engendrées par ce traitement, la fibre, présentant une rugosité plus élevée et une composition chimique plus homogène en surface, soit plus réactive vis à vis de la chaux. Ce résultat n'est pas vérifié pour une matrice constituée d'illite, probablement dû au fait qu'elle possède une réactivité supérieure à celle de la fibre et va préférentiellement réagir avec la chaux. Les autres traitements réalisés, avec de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), du polyéthylène imine (PEI), une solution saturée d'eau de chaux et une solution de chlorure de calcium n'ont pas d'effets sur les propriétés mécaniques.

Ces résultats montrent que les traitements chimiques modifient les propriétés physico-chimiques des fibres mais n'ont pas nécessairement d'effets sur les propriétés mécaniques des composites. Les matériaux obtenus possèdent, dans le cas d'un traitement à la soude et d'une matrice chaux, une meilleure rigidité, une contrainte à la rupture accrue due à une adhésion fibre-matrice renforcée.

Mots clés : liant hydraulique, minéral argileux, fibre cellulosique, matériau composite, traitements chimiques

Abstract

In order to understand the physico-chemical mechanisms governing the interactions between hemp fibres and mineral matrices based on lime and on mixtures of lime and clay minerals, the influence of various chemical treatments of fibres on their surface properties and on macroscopic mechanical properties of mortars were evaluated using 3-and 4-points bending tests as well as acoustic emission measurements.

A treatment with sodium hydroxide (NaOH) removes various organic components from the surface of the fibres, increases the adhesion forces between the fibre and a colloid made of silica and improves the mechanical properties of the resulting composites for lime and lime/kaolin matrices. An explanation for this behaviour could be linked to an increase of the fibre surface roughness and homogeneity. For an illite based matrix, no modification of the mechanical properties of the resulting mortar was observed. Illite-based minerals have a higher reactivity than the fibres and will first react with lime. Other chemical treatments, with Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid (EDTA), Polythylene imine (PEI), a saturated lime solution and a calcium chloride solution have no impact on the mechanical properties of the composite material.

These results show that several chemical treatments modify the physico-chemical properties of fibres. However, these modifications are not always linked to the mechanical properties of the composite material. The obtained composite materials have, in the case of a lime matrix, a higher rigidity, a better stress rupture probably due to an enhanced fibre/matrix adhesion.

Keywords : hydraulic binder, clay mineral, cellulosic fibre, composites materials, chemical treatments