

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques
Ecole Doctorale Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes
N° 18 - 2012

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par
Ismail KHAY

Le 27 juin 2012

Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argile :
Impact sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés
mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite

Directeurs de Thèse : **Claire PEYRATOUT**
Agnès SMITH

Jury :

Rapporteurs :

Michèle QUENEUDEC T'KINT Professeur des Universités, EPROAD, Université de
Picardie Jules Verne
Gilles ESCADEILLAS Professeur des Universités, LMDC, INSA, Toulouse

Examineurs :

René GUYONNET Professeur des Universités, SPIN-PC2M, Ecole des Mines de
Saint Etienne
Hervé LEMERCIER Docteur, Responsable R&D, Terreal, Castelnaudary
Vincent GLOAGEN Professeur des Universités, LCSN, Université de Limoges
Claire PEYRATOUT Maître de Conférences, GEMH, ENSCI, Limoges
Agnès SMITH Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Invités :

Daniel DAVILLER Docteur, Directeur Général Délégué, BCB, Besançon
Jean-Pierre BONNET Professeur Emérite des Universités, Université de Limoges,
ENSCI, Limoges

*A mes parents,
A mes frères et sœurs,
A ma famille et mes amis,
MERCIIII*

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) et le Centre européen de la céramique à Limoges. Je remercie Mr David SMITH, directeur du GEMH, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire au cours de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants de thèse, Mesdames Claire PEYRATOUT et Agnès SMITH, ainsi qu'à l'aimable participation de Mr Jean-Pierre BONNET sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Merci pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Merci également à Mr Gilles ESCADEILLAS et Mme Michèle QUENEUDEC T'KINT pour avoir jugé ce travail avec pertinence ainsi que Mr Vincent GLOAGEN pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. De même, je remercie Mr Hervé LEMERCIER, Mr René GUYONNET et Mr Daniel DAVILLER pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

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.

Mes sincères remerciements à mes amis de Limoges et mes collègues du laboratoire (Abdeljalil, Abla, Adila, Amel, Anas, Bertrand, Faouzi, Fateh, Fayza, Hajar, Hervé, Hind, Ibrahim, Ilham, Ines, Ismail, Jean-Michel, Jessica, Joseph, Julie, Julien, Karima, Martine, Maryam, Mina, Mohamed, Monique, Najet, Noëlle, Rehab, Rym, Samira, Séka, Simo, Sylvestre, Yasmine, Younes, Youssef, Youva, Zinou,...) qui ont permis de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, un grand merci à mes parents, mes frères et sœurs, ma famille et tous mes amis en France et au Maroc, qui m'ont apporté tout le soutien dont j'avais besoin pour conclure ce travail.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
I. LES ARGILES	12
<i>I.1. Généralité sur les minéraux argileux.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2. Les minéraux de type 1/1 ou T-O : cas de la kaolinite.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3. Les minéraux de type 2/1 ou T-O-T : cas de l'illite.....</i>	<i>14</i>
II. LA CHAUX.....	16
<i>II.1. Présentation</i>	<i>16</i>
<i>II.2. Prise de la chaux.....</i>	<i>17</i>
III. STABILISATION DE LA TERRE ARGILEUSE.....	18
<i>III.1. Stabilisation chimique : addition du liant chaux</i>	<i>18</i>
<i>III.2. Stabilisation mécanique : le compactage.....</i>	<i>22</i>
IV. LES FIBRES DE CHANVRE	23
<i>IV.1. Présentation</i>	<i>23</i>
<i>IV.2. Morphologie de la fibre de chanvre</i>	<i>24</i>
<i>IV.3. Composition chimique.....</i>	<i>25</i>
<i>IV.4. Propriétés hygroscopiques</i>	<i>29</i>
V. CONCLUSION	32
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	34
CHAPITRE II : CARACTERISATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES....	38
I. INTRODUCTION.....	38
II. ANALYSE CHIMIQUE PAR SPECTROMETRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE VIA UN PLASMA COUPLE INDUIT (AES-ICP)	39
<i>II.1. Principe</i>	<i>39</i>
<i>II.2. Mise en solution</i>	<i>39</i>
<i>II.3. Résultats</i>	<i>40</i>

III. CARACTERISATION MINERALOGIQUE	41
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	41
III.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	44
IV. ANALYSE DU COMPORTEMENT THERMIQUE.....	47
IV.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
IV.2. Analyse dilatométrique	51
V. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE	53
V.1. Détermination de la distribution granulométrique.....	53
V.2. Surface spécifique	57
V.3. Masse volumique	58
V.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
VI. CONCLUSION	60
VII. CARACTERISATION DES PROPRIETES D'USAGE DU COMPOSITE.....	61
VII.1. Elaboration des échantillons	61
VII.2. Etude rhéologique	61
VII.3. Caractérisations mécaniques	62
VII.4. Caractérisations thermiques	68
VII.5. Durabilité du composite	71
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	72
CHAPITRE III : ETUDE RHEOLOGIQUE ET ACTIVITE POUZZOLANIQUE.....	74
PARTIE A : ETUDE RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS ARGILEUSES	
I. INTRODUCTION.....	74
II. MESURES EN MODE ECOULEMENT	75
II.1. Préparation des suspensions	75
II.2. Description de l'appareillage.....	75
II.3. Protocole expérimental	76
II.4. Optimisation de la concentration des suspensions	76
II.5. Comportement rhéologique des suspensions	77
II.6. Comportement rhéologique des suspensions en présence d'hydroxyde de calcium	81

II.7. Etude de la contrainte seuil et de la surface spécifique d'un mélange Kga-1b-illite80	84
II.8. Influence de pH sur la contrainte seuil d'un mélange Kga-1b-illite80	85
III. ETUDE RHEOLOGIQUE EN MODE DYNAMIQUE	87
III.1. Introduction	87
III.2. Détermination du régime linéaire viscoélastique.....	89
III.3. Détermination du seuil de contrainte.....	90
III.4. Energie de cohésion.....	91
III.5. Les modules viscoélastiques	92
IV. CONCLUSION	93
PARTIE B : ETUDE DE L'ACTIVITE POUZZOLANIQUE	
I. INTRODUCTION.....	95
II. MATERIAUX UTILISES	95
III. METHODE D'ESTIMATION DE L'ACTIVITE POUZZOLANIQUE	96
IV. OBTENTION DU METAKAOLIN	97
V. PROCEDURE EXPERIMENTALE	98
VI. RESULTATS ET DISCUSSION.....	98
VI.1. Identification des phases en présence par diffraction des rayons X.....	98
VI.2. Etude de l'activité pouzzolanique	99
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103
CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DU MATÉRIAU COMPOSITE.....	105
I. ETUDE D'UNE FORMULATION : CHAUX-CHANVRE-ARGILE-CHARGE MINERALE	105
I.1. Test Carazas	105
I.2. Optimisation de la compacité	106
I.3. Optimisation de la formulation	108
II. COMPORTEMENT MECANIQUE.....	110
II.1. Comportement général du composite en flexion 4 points	110
II.2. Propriétés d'élasticité.....	113
II.3. Etude du mécanisme d'endommagement du matériau.....	114

II.4. Essai de compression.....	121
III. COMPORTEMENT THERMIQUE	122
III.1. Introduction.....	122
III.2. Etude de la conductivité thermique.....	123
III.3. Etude de la conductivité thermique en régime transitoire.....	124
III.4. Influence de l'humidité sur la conductivité thermique	127
IV. COMPORTEMENT HYDRIQUE	127
IV.1. Test de sorption.....	128
IV.2. Test de désorption.....	131
IV.3. Test d'absorption d'eau par capillarité	132
IV.4. Comportement du matériau face au gel.....	133
V. CONCLUSION	134
VI. REFERENCES	136
CONCLUSION GENERALE	138

INTRODUCTION

Une production industrielle propre est l'un des défis les plus complexes de notre jeune siècle. Aucun pays n'est à l'abri des effets du changement climatique et aucun pays ne peut, seul, faire face aux décisions politiques controversées, aux profondes transformations technologiques et autres enjeux indissociables et lourds de conséquences à l'échelle de la planète. Afin de limiter les effets du réchauffement climatique, il faut donc diminuer les émissions de gaz à effet de serre, notamment le CO₂. Les statistiques (GIEC, 2007) montrent que la plus grande source d'émission de CO₂ est l'énergie. Quant au secteur du bâtiment, c'est le premier consommateur d'énergie parmi tous les secteurs économiques. Il est responsable de 43 % de l'énergie finale totale et de 24,3 % des émissions nationales de CO₂. Les chiffres montrent l'importance des enjeux du secteur du bâtiment dans le contexte national et international. Cette préoccupation environnementale a donné naissance à divers labels afin de réduire les consommations énergétiques et de limiter les impacts environnementaux. En France, la norme HQE ne propose ni solution ni norme universelle mais une méthode de travail qui propose une trame pour toutes les étapes de la construction, la durée de vie de la construction, la maintenance et la démolition afin de réaliser un bâtiment respectueux de l'environnement utilisant les nouvelles technologies et des matériaux à faible impact. Afin de limiter les consommations énergétiques, l'arrêté ministériel du 3 mai 2007 définit les exigences réglementaires du label BBC (bâtiment basse consommation énergétique) qui est repris par le Grenelle comme étant l'objectif 2012 pour les bâtiments neufs. Dans le domaine des matériaux de construction, cette évolution se traduit par la conception d'un béton dit "environnemental" [1].

Le choix des matériaux adéquats se base sur de nombreux critères : l'économie (d'un point de vue énergétique et financier), le confort, l'esthétique et l'impact environnemental. Tous ces critères sont pris en compte dans le cycle de vie du matériau qui considère toute la chaîne depuis l'extraction des matières premières jusqu'à sa démolition. Il s'agit d'avoir une vision globale et le choix de matériaux utilisés se fait en respectant l'environnement et privilégiant les ressources locales. Les composites fibres végétales/matrice minérale

s'inscrivent parfaitement dans cette démarche de développement durable, que ce soit pour valoriser des ressources naturelles renouvelables, ou, grâce à leur caractère partiellement biodégradable, pour limiter la production de déchets.

Le matériau environnemental de notre étude est un composite de terre crue constitué d'un minéral argileux, d'une charge minérale, stabilisé par une chaux formulée et renforcé par des fibres de chanvre. Les travaux préalablement menés démontrent l'intérêt d'incorporer des fibres de chanvre dans des matrices minérales [2-3]. La mise en œuvre par procédé de coulage ne favorise pas forcément les propriétés mécaniques de la matrice ainsi que celles du composite final. Une particularité de ce travail est la stabilisation de la terre argileuse par une mise en forme simple telle que le pressage. De plus, jusqu'à présent, il y a très peu d'études relatives à l'association de différents minéraux industriels et des fibres de chanvre. L'originalité du travail de recherche présenté dans ce mémoire réside donc dans le fait d'utiliser différentes matières premières industrielles brutes.

L'élaboration des matériaux composites à base de fibres naturelles dépend de nombreux paramètres tels que les propriétés de chaque composant (fibres et matrice) ainsi que des interactions entre les différents composants. La maîtrise de la formulation ainsi que le procédé de mise en forme sont des paramètres primordiaux afin d'optimiser la consolidation et limiter les défauts et les fissurations au sein du matériau final. L'amélioration des propriétés d'usage mécaniques ou thermiques nécessitent une étude précise et rigoureuse portant sur la physico-chimie de la matrice minérale et les interfaces fibres/matrice. Les composites à base de fibres naturelles sont très sensibles aux conditions environnementales telles que l'humidité, l'absorption d'eau ou les cycles gel-dégel qui peuvent causer des phénomènes de gonflement, de retrait ou d'instabilité dimensionnelle.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique et aux matériaux de l'étude, présente d'abord les argiles et la chaux, ainsi que les modes de stabilisation d'une terre argileuse et plus spécialement les interactions chaux-argile. Une dernière partie est consacrée à l'architecture chimique des fibres de chanvre ainsi qu'à leurs comportements hydrique et mécanique. Le second chapitre présente les caractérisations des matières premières et les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que les moyens d'essais permettant de déterminer les

propriétés mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite. Le troisième chapitre concerne, en première partie, l'étude des échanges ioniques entre les éléments constitutifs de la matrice, notamment l'étude rhéologique en mode écoulement et en mode dynamique, et en deuxième partie l'étude de l'activité pouzzolanique. Le dernier chapitre porte sur l'optimisation de la formulation, ainsi qu'aux interactions fibre/matrice et à leurs répercussions sur les propriétés mécaniques et les mécanismes d'endommagement du composite, pour ensuite poursuivre sur l'étude du comportement thermique et hydrique du matériau composite.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale rassemblant les principaux résultats obtenus dans cette thèse et présente les perspectives futures à envisager lors d'études complémentaires.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un projet ANR, intitulé : "2ChArME", en collaboration avec deux partenaires industriels, TERREAL et BCB, ainsi que quatre laboratoires de recherche, le GEMH de l'ENSCI Limoges, le SPIN-PC2M de l'Ecole des Mines de Saint-Étienne, le LCSN de l'Université de Limoges et le CERMAV du CNRS Grenoble.

Références bibliographiques

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

- [2] Le Troedec M., "Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2009, numéro d'ordre 65-2009.

- [3] 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.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre présente les caractéristiques des matières premières utilisées, les minéraux argileux (mélange de kaolinite et d'illite) et la chaux, puis les techniques de stabilisation d'une terre argileuse. Une dernière partie est consacrée à l'architecture chimique des fibres de chanvre et à leur comportement hydrique.

I. Les argiles

I.1. Généralité sur les minéraux argileux

L'argile se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines (de taille inférieure à 2 μm) constituée essentiellement de minéraux à structure en feuillets. L'argile présente une plasticité à l'état humide et durcit par séchage ou par chauffage [1]. Les particules d'argile résultent des mécanismes de désintégration chimique ou mécanique des roches. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates. Une matière première argileuse naturelle renferme aussi des minéraux non argileux, dits accessoires, et/ou de la matière organique [2].

Un feuillet d'argile est formé par l'association de couches tétraédriques (T) à base de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et de couches octaédriques (O) aluminiques et/ou magnésiques. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue trois grandes familles de minéraux : les minéraux fibreux, les minéraux interstratifiés et les minéraux phylliteux. Seule cette dernière classe de minéraux est utilisée dans cette étude.

I.2. Les minéraux de type 1/1 ou T-O : cas de la kaolinite

Les minéraux 1/1 sont encore notés *T-O* car constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O) (**Figure I.1**). Le motif élémentaire d'épaisseur comprise entre 7,1 et 7,4 Å, est formé par empilement de 3 plans anioniques X, Y et Z et de deux plans cationiques, selon la séquence suivante :

- un plan X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres (SiO_4^{4-}) ;

- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (hydroxyle interne) commun aux couches tétraédriques et octaédriques ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact Z de groupements hydroxyle (hydroxyles externes).

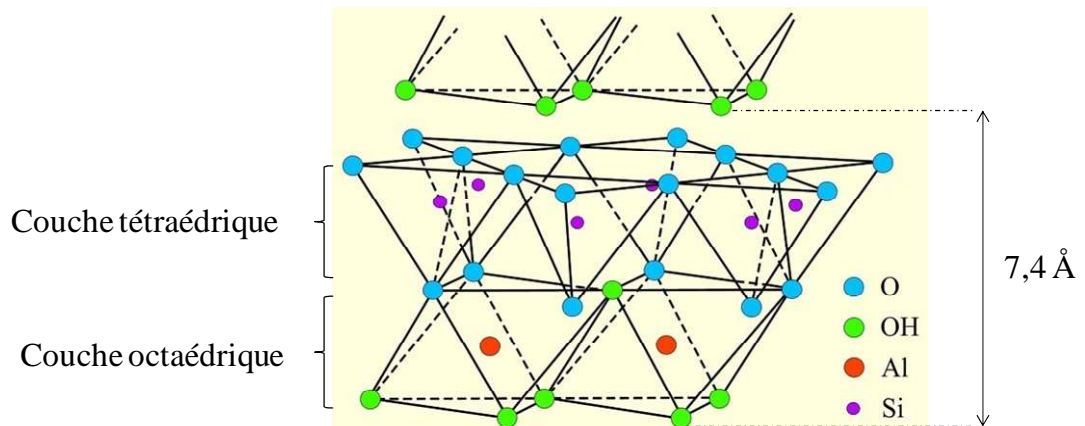


Figure I.1 : Structure d'un minéral de type 1/1: cas de la kaolinite (<http://pubs.er.usgs.gov/>).

La kaolinite

Deux types de gisements dont sont issus les kaolins peuvent être distingués. Les gisements primaires proviennent de l'altération sur place de roches granitiques. La kaolinite qui en résulte est relativement pure et contient peu d'inclusions d'éléments, comme le fer, le potassium, le chrome. Un gisement secondaire est obtenu après transport et dépôt de kaolin, postérieur au processus de kaolinisation. Le kaolin est alors plus riche en kaolinite et présente une distribution granulométrique plus fine. Les plaquettes de la kaolinite sont alors mal cristallisées et enrichies en fer structural [3].

La kaolinite, qui est le minéral majoritaire du kaolin, est aussi présente dans des environnements variés. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux. Il provient généralement de l'altération in-situ des feldspaths de roches granitiques. Les plus grands gisements de kaolins sont d'origine sédimentaire (bassin de Georgie, USA, bassin Amazonien, Brésil, bassin des Charentes, France) [4]. La kaolinite reste fréquemment utilisée

et recherchée pour la fabrication des céramiques et doit présenter certaines caractéristiques spécifiques à chaque application. Ainsi pour la fabrication d'émaux, les kaolins doivent contenir peu de smectite, pour garantir une bonne stabilité rhéologique, et avoir une teneur relativement faible en fer et en potasse, afin d'obtenir une couleur blanche après cuisson. De plus, une forte population de grains de 2 microns environ contribue à améliorer les propriétés des suspensions. Les céramiques sanitaires nécessitent d'utiliser plusieurs kaolins : des produits contenant de gros grains pour permettre une coulée rapide des pièces et une argile plastique à coulage lent afin d'assurer la résistance mécanique du produit cru nécessaire à sa manipulation et à son transport.

Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocres) ou vert [5]. Une matière première commercialisée sous l'appellation kaolin, satisfait généralement les conditions suivantes :

- rester blanc après cuisson à 1400°C ;
- présenter un diamètre modal maximum des grains (généralement de 20µm), qui n'excède pas 50-63µm ;
- contenir au moins 80% en poids de kaolinite.

I.3. Les minéraux de type 2/1 ou T-O-T : cas de l'illite

Les minéraux de type 2/1, sont aussi dénommés minéraux *T-O-T* car leurs feuillets sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (**Figure I.2**). Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'anneaux pseudo-hexagonaux de 6 tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements hydroxyles.

Au sein des minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les couches tétraédriques ou à celui de Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans les couches octaédriques. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de Li^+ à Fe^{2+} ou Mg^{2+} dans ces sites octaédriques. Ces substitutions

engendrent un déficit de charge compensé par l'intercalation de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou même Al^{3+}) dans l'espace interfoliaire. Cet espace peut aussi accueillir des quantités variables d'eau pour hydrater ces cations. Les différentes substitutions et la teneur en espèce dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de ces minéraux. Selon le taux de substitution dans les différentes couches, il est possible de distinguer différentes familles de phyllosilicates de type 2/1. Ainsi, l'illite diffère de la muscovite idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques, par une présence plus importante de magnésium et d'eau et une teneur plus faible en cations K^+ dans l'espace interfoliaire [6].

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cation dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors minimale et comprise entre 0,91 et 0,94 nm. Lorsque le déficit de charge est maximum, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale varie de 0,96 à 1,01 nm. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun de ces cations.

L'illite

L'illite est un produit d'altération des feldspaths potassiques (ou parfois de la muscovite) sous l'effet de processus physiques et/ou chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre [7].

Dans le cas de l'illite, le déficit de charge provient de substitutions dans les couches tétraédriques et la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire des ions K^+ non hydratés. Ces gros cations assurent la liaison ionique des feuillets adjacents et bloquent la distance basale à 10 Å quel que soit l'état d'hydratation. L'argile illitique renferme de faibles quantités d'eau entre les feuillets et par conséquent ne présente pas de phénomène de gonflement [8-11].

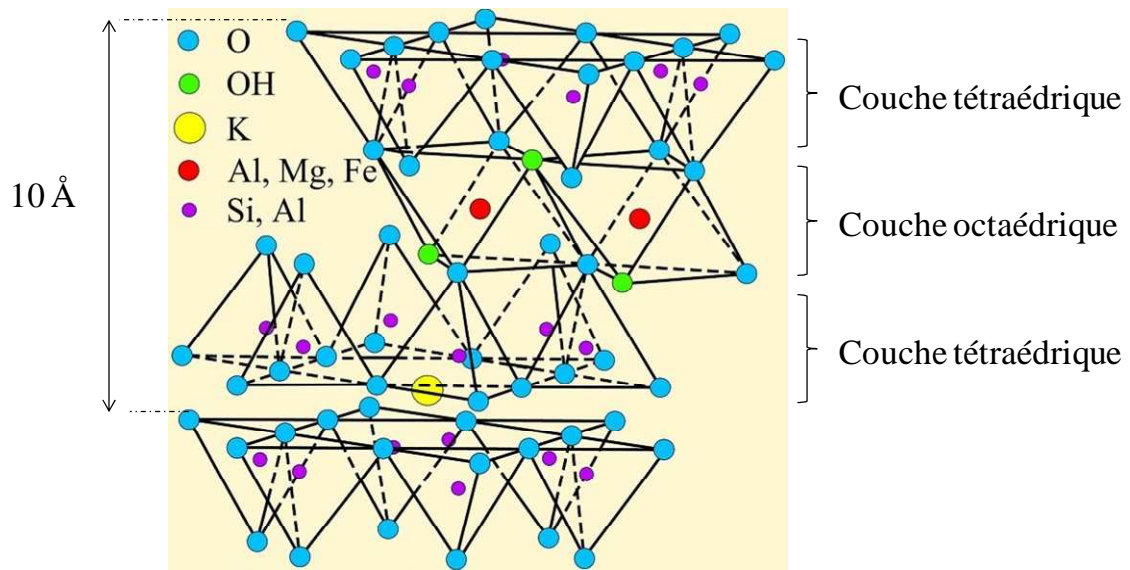


Figure I.2 : Structure d'un minéral de type 2/1: cas de l'illite (<http://pubs.usgs.gov>).

II. La chaux

II.1. Présentation

L'homme qui vient de découvrir le feu, s'aperçoit que les pierres utilisées pour les foyers se désagrègent à la chaleur, puis se lient sous l'action de l'eau et finissent par durcir progressivement au contact de l'air. Ainsi naît la chaux, naturellement, sous l'action de trois éléments : le feu, l'air et l'eau. Les premières traces de la fabrication de la chaux remontent à la préhistoire. Elle était utilisée comme liant dans les constructions. Le premier usage documenté de la chaux comme matériau de construction remonte à environ 4000 ans av. J.-C., alors que les Égyptiens l'utilisaient pour plâtrer les pyramides. Le début de l'utilisation de la chaux dans les mortiers est vague. On sait par contre que l'Empire romain utilisait couramment la chaux dans les mortiers. Vitruvius, un architecte romain, donnait les grandes lignes pour la préparation des mortiers de chaux. (<http://www.ecolhomedeco.com>)

La chaux résulte de la cuisson d'une roche calcaire à une température comprise entre 800 et 1000 °C. 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 Ca(OH)₂. Suivant la composition de la chaux de base, on obtiendra une chaux aérienne ou une chaux hydraulique. Une chaux est définie par plusieurs paramètres : sa teneur en chaux libre exprimée sous forme de CaO, sa teneur en MgO, sa granulométrie et enfin sa réactivité déterminée par l'essai de « réactivité à

l'eau » définie par la norme NF P 98-102. Elle exprime la rapidité d'action d'une chaux lors de son emploi et dépend essentiellement de la surface de contact entre la chaux et le corps avec lequel elle réagit. Elle dépend donc de la surface spécifique et de la finesse de la chaux.

II.2. Prise de la chaux

La chaux aérienne Ca(OH)_2 effectue sa prise (dite « prise aérienne ») par carbonatation de la chaux vive (CaO) avec le CO_2 de l'air en milieu humide. En effet, la vapeur d'eau et le CO_2 forment de l'acide carbonique. La chaux fixe ensuite le CO_2 contenu dans cet acide pour permettre l'apparition du calcaire (**Figure I.3**). Cette prise démarre rapidement mais le phénomène ralentit par la suite et s'étend sur plusieurs années.

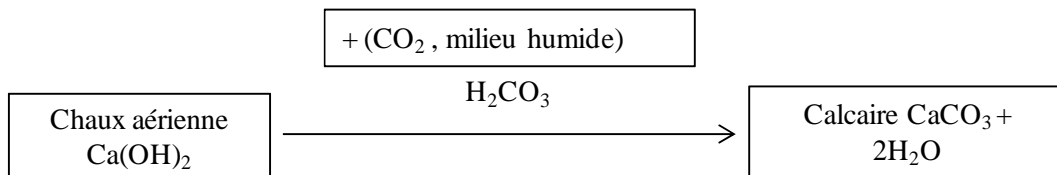


Figure I.3 : Prise de la chaux aérienne

La chaux hydraulique est obtenue par calcination d'un calcaire riche en silice et oxyde de fer. Cette chaux présente un phénomène de double prise. Dans un premier temps, il se produit un durcissement à l'eau, relativement rapide (1 mois environ). Puis, dans un second temps, un durcissement à l'air (dû au CO_2 atmosphérique), beaucoup plus lent, s'étend sur plusieurs années, comme présenté sur la **Figure I.4**

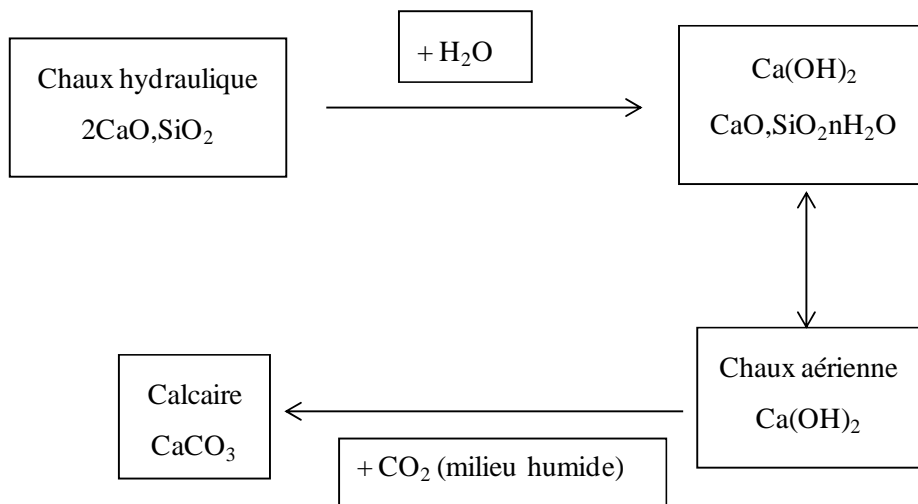


Figure I.4 : Prise de la chaux hydraulique

La présence de ces deux formes de chaux explique la cinétique de prise globalement lente communément admise. En effet, une première prise à court terme est assurée par la réaction entre les silicates de calcium (ou aluminates et ferro-aluminates de calcium) et l'eau qui forment des hydrates insolubles ainsi que de la chaux aérienne. Ces éléments confèrent au liant des propriétés mécaniques à court terme, tandis que les propriétés à long terme sont dues à la réaction de carbonatation de la chaux aérienne.

III. Stabilisation de la terre argileuse

Il existe plusieurs techniques permettant de valoriser les terres argileuses, comme la stabilisation mécanique (densification par compactage, pressage), physique (traitement thermique, traitement par électro-osmose qui favorise un drainage de la terre, lui conférant de nouvelles qualités structurales) ou chimique (addition de chaux, de ciments ou d'adjuvants).

Une méthode mixte consistant à stabiliser une terre argileuse par une technique chimio-mécanique va être étudiée dans la suite de ce travail. Nous détaillerons dans un premier temps le traitement à la chaux, puis le compactage par procédé de pressage.

III.1. Stabilisation chimique : addition du liant chaux

L'ajout de chaux provoque une augmentation de la quantité d'ions Ca^{2+} et OH^- en solution dans la terre argileuse humide. Ces ions vont réagir avec les constituants du matériau, modifiant ainsi leurs caractéristiques par différents processus physico-chimiques à court terme et à long terme. L'utilisation de la chaux dans des mélanges argileux aboutit principalement à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau final, selon le type de chaux utilisé et les conditions de mise en œuvre.

III.1.1. Interaction chaux – terre argileuse

La chaux a plusieurs actions lors de la stabilisation de terre argileuse. Elle provoque une modification de la teneur en eau. Par exemple, dans une terre humide, la chaux vive consomme de l'eau lors de son hydratation, qui s'accompagne également d'une évaporation produite par le dégagement de chaleur de la réaction exothermique. La chaux permet également de saturer la capacité d'échange cationique (CEC). Dans le minéral

argileux, les argiles ainsi que les matières organiques peuvent fixer les ions calcium. Pour les argiles, la CEC correspond à priori à la quantité maximale d'ions en solution pouvant être adsorbée à la surface du solide. Ainsi, par exemple, la CEC permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. Les valeurs de CEC généralement admises varient de 3 à 15 meq/100 g pour la kaolinite et de 10 à 40 meq/100 g pour l'illite, sachant que le milli-équivalent est égal au rapport (charge / masse molaire) x 1000 [12].

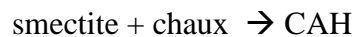
L'adsorption des cations Ca^{2+} est généralement attribuée aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses, qui sont constituées de liaisons coupées. En effet, le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux. On peut distinguer deux types d'acido-basicité : l'acido-basicité au sens de Brønsted et l'acido-basicité au sens de Lewis. Pour rendre compte de la saturation des plaquettes argileuses par les cations Ca^{2+} , il faut aussi prendre en compte les surfaces basales, les surfaces latérales étant insuffisantes pour adsorber tout l'hydroxyde de calcium. Donc, du fait du caractère faiblement basique ou acide de leurs différentes surfaces, toutes les argiles piègent simultanément les cations Ca^{2+} et les anions OH^- en solution. L'adsorption des cations Ca^{2+} est influencée par la basicité de la solution et par la surface spécifique de l'argile [13].

La présence de matières organiques dans le minéral argileux contribue à augmenter la capacité de fixation du calcium, car des complexes avec cet ion sont formés grâce aux groupements fonctionnels présents dans la matière organique.

La chaux influence les propriétés de surface des minéraux argileux : elle provoque des phénomènes d'écrantage des charges de surface, avec pour conséquence la floculation ou l'agglomération au sein du minéral argileux. Selon la nature des charges portées en surface, certaines particules d'argiles chargées négativement sont responsables de l'établissement d'un champ électrostatique autour d'elles. Ce champ permet le développement d'une double couche de molécules d'eau entourant les argiles (eau libre et eau liée). L'ajout de chaux modifie la charge superficielle des argiles et donc la structure de la double couche dont l'extension diminue. On observe alors une diminution du volume apparent des particules et une contraction du mélange. Cette action entraîne une augmentation de la limite de plasticité s'accompagnant ou non d'une augmentation de la limite de liquidité. Cette évolution

provoque un déplacement du domaine de plasticité vers les teneurs en eau plus importantes. Le décalage de l'indice de plasticité est lié à la quantité de chaux utilisée. De plus, il y a la formation de ponts de calcium entre les particules d'argiles. Les agrégats ainsi formés améliorent la consistance des argiles.

Des liaisons sont formées entre les particules argileuses. En effet, en milieu basique et saturé en ions de calcium, les argiles sont attaquées. Elles libèrent des ions aluminium et silicium qui réagissent avec le calcium pour former des hydrates calciques similaires à ceux présents dans les ciments de type Portland. Ces hydrates enveloppent la surface des particules de la terre argileuse.



(Notation cimentaire, S : silice ; A : alumine ; C : chaux vive ; H : l'eau)

Les C-S-H formés à partir de la kaolinite correspondent à des hydrates de type mono calcique et dicalcique. D'autres auteurs utilisent les termes de C-S-H (I) et C-S-H (II) correspondant à des températures de déshydratation différentes. Les C-A-H formés à partir des smectites sont des aluminates mono, di ou tricalciques. Pour la kaolinite, l'aluminate calcique formé est tricalcique [14]. Un dernier composé se formant au cours de la réaction pouzzolanique est signalé, il s'agit de C-S-A-H [15] [16]. La réaction de la chaux sur les argiles permet donc la consommation des argiles et la formation de nouveaux composés hydratés aux propriétés liantes. La réalisation de cette réaction est conditionnée par la saturation initiale du mélange argileux en chaux. Un test basé sur la mesure du pH permet d'évaluer la teneur en chaux nécessaire pour que ces réactions puissent avoir lieu. Le seuil de pH est fixé à 12,4 et correspond à la saturation de la solution par les ions calcium et hydroxyles. La quantité de chaux permettant d'obtenir cette valeur de pH est connue sous le nom de «point limite de fixation» [17] [18].

Cette observation a également été faite par Derriche et al. [19] sur des smectites : l'addition de 8 % de chaux permet d'acquérir une résistance mécanique en compression importante de 9 MPa, tandis qu'elle ne serait que de 1 MPa avec 4 % de chaux (rupture à 45 jours). Cette différence de résistance mécanique se correspond à l'apparition de C-S-H.

L'apparition des caractéristiques mécaniques résulte de la formation progressive de ces hydrates. Ainsi, après 28 jours de cure, on obtient seulement le tiers des caractéristiques mécaniques que l'on peut obtenir à 1 an [20].

Une autre réaction peut avoir lieu avec la chaux. Il s'agit de la formation de calcite au contact de CO₂. Dans le cas du traitement des terres argileuses, les cristaux de calcite ainsi formés ont une propriété liante très médiocre et perturbent la stabilisation car leur développement inhibe la réaction pouzzolanique. Cette carbonatation est par contre recherchée lors de la stabilisation de matériaux calcaires tels que la craie. Les cristaux de calcite obturent alors la porosité de ces matériaux. Ils peuvent ainsi former une sorte de ciment. La nature des hydrates formés au cours de la réaction pouzzolanique dépend de la nature des minéraux argileux présents dans la terre.

III.1.2. Facteurs influençant la stabilisation des terres argileuses

La teneur en argile dans une terre ainsi que la granulométrie influencent le choix du type de stabilisation. Ainsi un traitement à la chaux est mieux adapté aux terres argileuses alors que les terres sableuses sont traitées avec des liants hydrauliques seuls. En effet, la réactivité des sables est plus faible que celle des argiles du fait de la taille des grains [19] et de la minéralogie, naturellement riche en silice [21]. Un traitement à la chaux est envisageable pour une teneur en argiles supérieure à 40 % [20] ou un indice de plasticité¹ supérieur à 10 [22]. En effet, le dosage en chaux doit être optimisé en fonction de la teneur en argiles [23] :

- le manque d'argiles ne permet pas le développement d'hydrates en quantité suffisante
- l'excès d'argiles conduit à une stabilisation insuffisante des argiles par les hydrates.

Ainsi dans le cas de la stabilisation de mélanges sable/kaolin avec une formulation de traitement à 5 % de chaux, l'optimum de teneur en kaolin est de 60 % [23]. C'est sur cette nécessité d'adapter la proportion de chaux en fonction de la teneur en argile que la notion de «Point lime de fixation»² a été développée.

¹ L'indice de plasticité est la différence entre la limite de liquidité et la limite de plasticité

² Valeur de pH correspond à la saturation de la suspension en chaux dissoute

La demande en chaux, de même que les caractéristiques mécaniques, dépendent de la nature des argiles. Les meilleures caractéristiques mécaniques sont obtenues avec la kaolinite, puis l'illite et enfin les smectites.

La réaction pouzzolanique a une cinétique lente : il faut plusieurs mois de cure à 20 °C pour atteindre les caractéristiques mécaniques définitives. Cependant, cette cinétique dépend de plusieurs facteurs dont la température de cure. Pour les chantiers, il est signalé qu'au dessous de 5 °C la cinétique de la réaction pouzzolanique est très ralentie [24] mais la réaction reprend dès que la température augmente.

Un autre paramètre influence l'efficacité du traitement à la chaux. Il s'agit de la teneur en eau. Une humidité relativement importante favorise l'obtention de résistances mécaniques élevées [25]. En effet, l'eau interstitielle favorise la réaction pouzzolanique par la mobilité des ions [15].

III.2. Stabilisation mécanique : le compactage

Le compactage est la densification des terres par application d'énergie mécanique. Il permet l'amélioration de la résistance, la réduction de la porosité en expulsant l'air emprisonné, la diminution de la déformabilité ainsi qu'une réduction de la perméabilité. Le compactage permet aussi de limiter les variations de volumes indésirables causées, par exemple, par l'action du gel, par le gonflement et par le retrait. La densité obtenue après compactage dépend de la teneur en eau au sein de la terre. En effet, la masse volumique sèche du matériau comprimé augmente avec la teneur en eau jusqu'à un optimum, puis décroît avec l'augmentation de la teneur en eau. Les caractéristiques optimales de compactage du sol sont déterminées par l'essai Proctor normal [26]. Le compactage est fonction de quatre paramètres : la masse volumique de la terre, la teneur en eau, le compactage (énergie et mode) et le type de terre suivant la teneur en sable et en argile. Ainsi, des auteurs [23] montrent que les terres peuvent avoir un comportement :

- sableux, s'ils contiennent plus de 90 % de sable. Dans ce cas, la densité du mélange dépend peu de la teneur en eau et l'optimum de densité est relativement faible.
- sablo-argileux, s'ils contiennent entre 80 et 70 % de sable. L'optimum de densité est mieux marqué.

- argilo-sableux, s'ils contiennent moins de 70 % de sable. Dans ce cas, la densité du mélange dépend fortement de la teneur en eau et la densité optimale est élevée.

IV. Les fibres de chanvre

IV.1. Présentation

Parmi les nouveaux matériaux à base végétale, le chanvre tient une place primordiale grâce aux principaux avantages suivants : une grande disponibilité en France, un renouvellement permanent, une bonne régulation hygrométrique ainsi que des bilans énergétique et écologique très favorables. En France, la surface cultivée du chanvre était de 9900 ha en 2003, soit 61 % de la production européenne.

Le chanvre ou *Cannabis Sativa* est une plante annuelle et herbacée de la famille des Cannabinacées utilisée depuis plus de 6000 ans. Elle est constituée de deux parties : la graine et la tige, présentées **Figure I.5**.

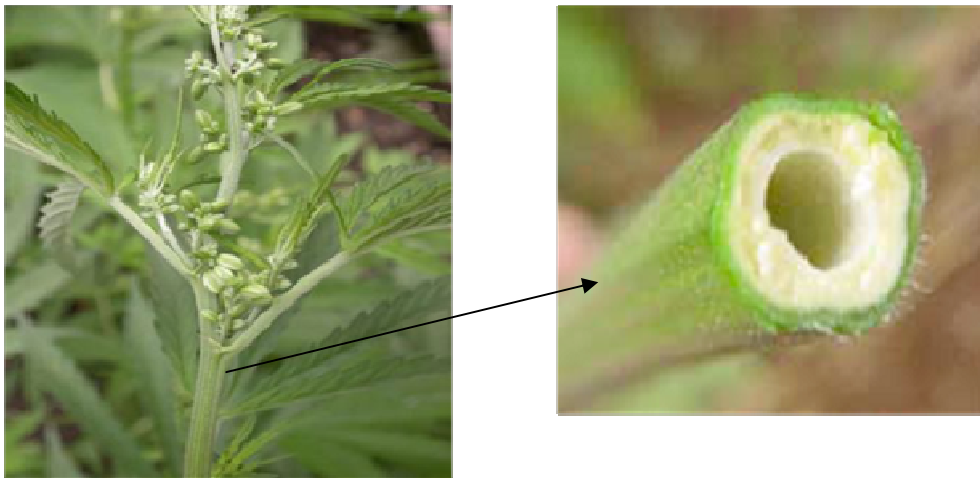


Figure I.5 : Plante et fibres de chanvre (<http://www.cetiom.fr>).

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. Elle est principalement vendue comme litière pour les animaux. La fibre, quant à elle, sert principalement à la confection de papier haut de gamme et trouve aujourd'hui de nouveaux

débouchés dans l’isolation, la plasturgie en automobile notamment, pour remplacer la fibre de verre, et le textile.

IV.2. Morphologie de la fibre de chanvre

Comme la plupart des fibres naturelles, la structure des fibres de chanvre est complexe : les fibres sont des matériaux composites renforcés par des fibrilles de cellulose. Une fibre de chanvre est composée des microfibrilles de cellulose ayant un diamètre de 5 à 50 nanomètres et une longueur de milliers de nanomètres. Ces microfibrilles sont assemblées dans des cellules de fibrilles de 10-20 µm de diamètre. Leur section irrégulièrement polygonale possède en leur centre un espace vide appelé lumen qui représente environ les 2/3 du diamètre total. Les cellules de la fibre de chanvre sont en fait liées par des lamelles (pectine) pour former des faisceaux.

Une fibre individuelle est donc formée d’un ensemble de cellules ou fibrilles [27]. Chaque cellule se compose d’une lamelle moyenne et de deux parois cellulaires principales : primaire et secondaire. 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 lignine, elle est composée de 3 couches S1, S2 et S3 (**Figure I.6**).

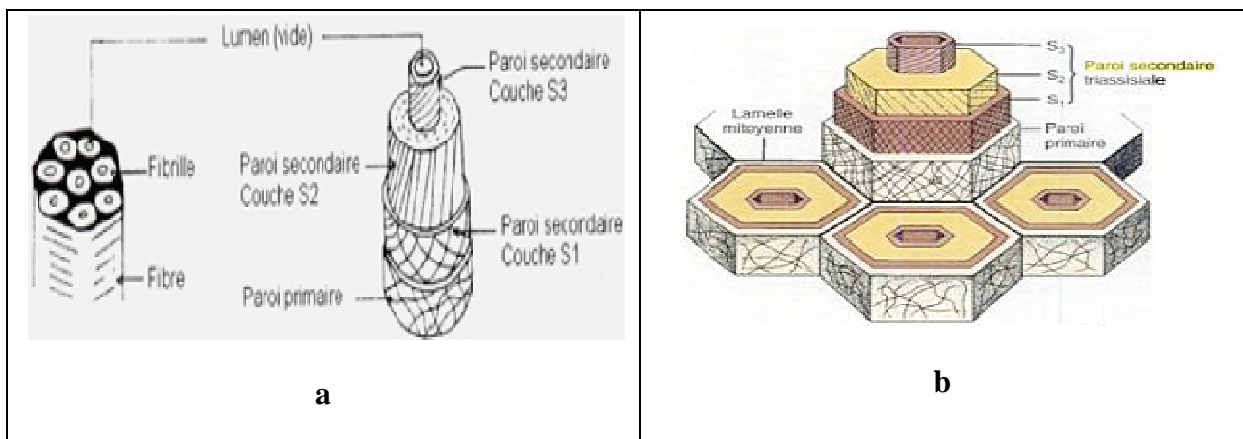


Figure I.6 : Représentation schématique : a) d'une fibre individuelle et une cellule (fibrille), b) de l'organisation des parois d'une fibre individuelle [28].

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. Les couches S1 et S3 présentent un angle microfibrillaire grand et les microfibrilles sont orientées presque transversalement par rapport à l'axe de la fibre. La couche S2 constitue la partie la plus épaisse de la paroi (occupant 76% de l'épaisseur de la paroi cellulaire), elle est riche en cellulose et domine les propriétés de la fibre [29], les microfibrilles dans cette couche étant orientées quasi parallèlement à l'axe de la fibre.

IV.3. Composition chimique

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Dans le cas de la tige de chanvre, au sein de sa paroi quatre composés majoritaires se distinguent : la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine.

IV.3.1. La cellulose

La cellulose est un polymère qui existe à l'état naturel et qui est particulièrement important puisqu'il est le constituant principal de la masse végétale. D'un point de vue chimique, la cellulose est une molécule 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 I.7**). Il est important de noter que cette structure moléculaire particulière entraîne lors d'une élévation des fibres, un couplage torsion/traction qui peut avoir des conséquences sur l'interface, sur la déformation ou sur les mécanismes de rupture du composite.

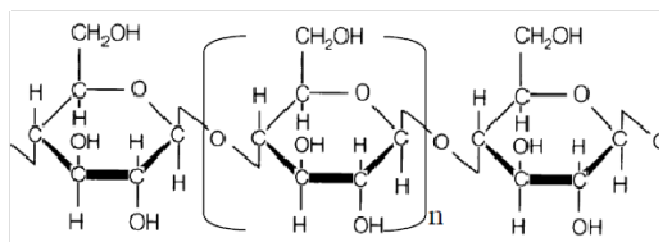


Figure I.7 : Structure chimique de la cellulose.

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. 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. Dans les conditions normales d'utilisation, elle peut contenir jusqu'à 70% d'eau plus ou moins liée. Le remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques. Alors que la contrainte à la rupture des fibres de cellulose très cristalline peut atteindre 700 MPa à sec, elle peut perdre jusqu'à 30% de sa valeur en atmosphère humide. Toujours grâce à une grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants.

IV.3.2. Les hémicelluloses

A l'état natif, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. 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. Ce 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 d'acides uroniques [30]. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation 10 à 100 fois plus élevé que pour la cellulose et leur structure dépend de l'espèce végétale. Ces hémicelluloses ont en effet une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus [31-33].

Leur présence apporte différentes propriétés comme l'hygroscopie et la plasticité, ainsi que le gonflement ce qui les rend responsables de l'instabilité dimensionnelle. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, se trouvent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose.

La classe d'hémicelluloses la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (**Figure I.8**). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [34-35].

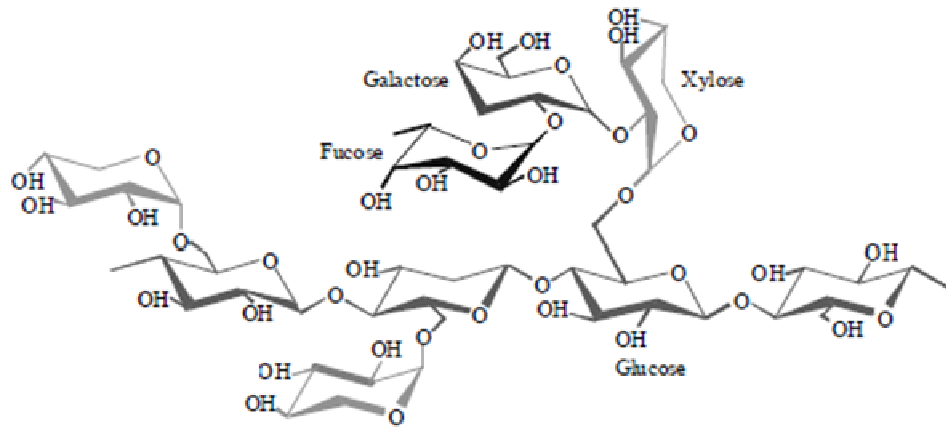


Figure I.8 : Structure d'un type de xyloglucane.

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides, composées d'une chaîne principale d'acide uronique lié en 1-4 (**Figure I.9**).

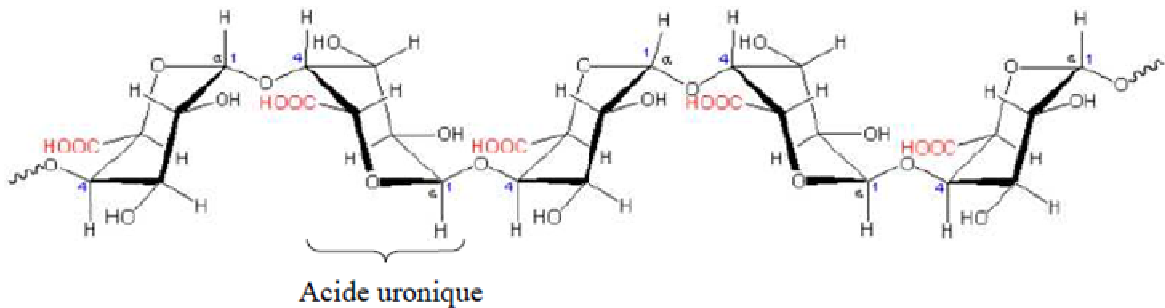


Figure I.9 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique (www.vinairium.com).

Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4 [36-37]. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants [38-39]. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (**Figure I.10**). La macromolécule de pectines ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières.

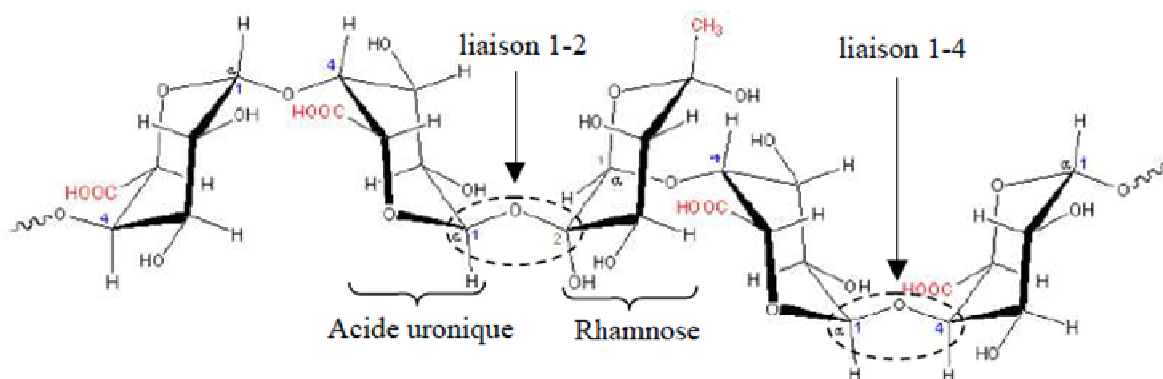


Figure I.10 : Formation d'un coude par la présence de rhamnose (www.vinairium.com).

Pour compléter la composition chimique des pectines, il faut préciser qu'il existe des ramifications au niveau des acides uroniques comme au niveau du rhamnose par des molécules (ex : galactane, arabinane, etc.). Cette grande hétérogénéité fait qu'il faut parler des pectines plutôt que de la pectine. Il s'agit donc de molécules complexes.

Les molécules de pectine possèdent des fonctions carboxyles qui les dotent d'une capacité à échanger des ions. Ces ions bivalents ont la capacité de former des ponts calciques entre deux groupements carboxyles de deux molécules adjacentes de pectine.

IV.3.3. Les lignines

Les lignines sont des polymères tridimensionnels complexes, essentiellement phénoliques, dont la structure dépend de l'espèce végétale. Il existe trois constituants de base de la lignine : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique.

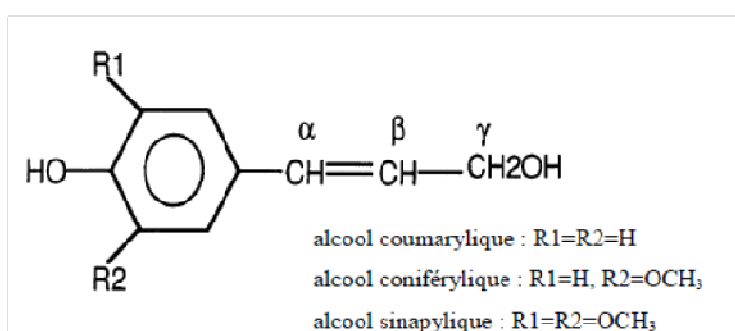


Figure I.11 : Formule chimique de la lignine.

Les proportions des différents monomères varient selon l'espèce végétale et la localisation au sein de la paroi [40-41]. En effet, la nature de la lignine dans les différentes parties d'une même plante peut être différente.

La structure de la lignine n'est pas encore totalement identifiée. La lignine contribue à la résistance mécanique des parois des cellules de la plante et confère une résistance aux agents pathogènes. A cause de son caractère plutôt hydrophobe, la lignine entraîne une résistance à l'eau et contrôle aussi le transport des solutions ainsi que la teneur en eau des plantes. Enfin, elle participe à la cohésion des fibres dans la partie boisée (ou chènevotte).

IV.4. Propriétés hygroscopiques

Les fibres végétales sont très sensibles aux variations climatiques environnantes (humidité et température). Une augmentation ou diminution de l'humidité de l'air au voisinage entraîne une augmentation ou diminution de la teneur en eau des fibres. Cela entraîne une variation dimensionnelle notable et limite les applications industrielles. Ainsi, pour bien comprendre le phénomène de sorption de l'humidité par les composites renforcés par des fibres végétales, il est nécessaire de maîtriser la sorption de l'humidité dans ces fibres elles-mêmes.

IV.4.1. L'eau dans les fibres cellulosiques

L'eau dans les fibres cellulosiques peut exister sous trois formes différentes selon sa teneur en eau [42] :

- L'eau libre ou l'eau capillaire, se trouve dans les micropores des parois cellulaires et dans les lumens. Elle est retenue par des forces capillaires et n'intervient pas dans les variations dimensionnelles.
- Les molécules d'eau liées ou hygroscopiques sont adsorbées sur des sites de sorption ou les groupements hydroxyles d'hémicelluloses, de cellulose amorphe et de lignine, ainsi qu'à la surface des parties cristallines de la cellulose. C'est cette fraction d'eau qui provoque les variations dimensionnelles du matériau.
- L'eau peut aussi exister sous forme de vapeur dans les lumens et les micropores des parois cellulaires.

IV.4.2. Les modes de fixation de l'humidité dans les matériaux poreux

Le mécanisme de fixation de l'humidité peut se faire en trois étapes et est présenté dans la **Figure I.12. [43-45]**

- Lors de l'étape 1, les molécules de vapeur d'eau sont adsorbées et recouvrent progressivement en une couche la surface des pores où elles sont maintenues sous effet de force de Van der Waals. On parle d'adsorption monomoléculaire. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface [46]. Dans ce cas, la phase gazeuse est continue et le transfert de la phase vapeur joue un rôle prépondérant tandis que le transfert de l'eau liquide peut être négligé.
- A l'étape 2, lorsque l'humidité est plus importante, la première couche de l'étape 1 constitue alors une surface où une autre monocouche des molécules secondaires peut venir s'adsorber. A son tour, cette deuxième monocouche devient une surface adsorbante pour une troisième monocouche, etc. La couche est de plus en plus épaisse et il s'agit de l'adsorption multicouche ou polymoléculaire. Dans ce cas, le transfert de l'humidité se fait simultanément par le transfert de l'eau liquide et de la vapeur.
- A l'étape 3, l'humidité devient très importante. Les multicouches se rejoignent et forment un pont liquide séparé de la phase gazeuse par un ménisque. L'eau est retenue à la surface des pores par les forces capillaires. Ceci entraîne le remplissage des pores les plus fins puis des pores les plus importants : c'est la condensation capillaire [47].

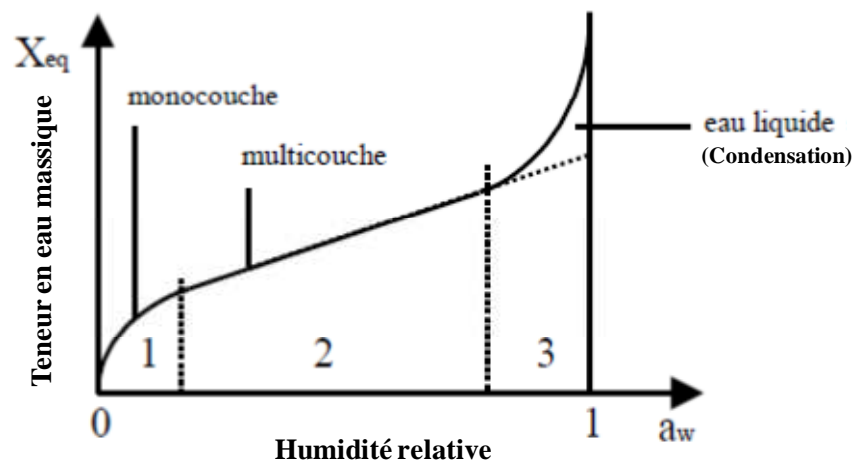


Figure I.12 : Régions d'action pour le mécanisme de la sorption isotherme.

La courbe isotherme de sorption est particulièrement importante car elle fournit une véritable carte d'identité « hygro-structurale » du matériau poreux.

IV.4.3. Mécanisme chimique de la sorption d'eau par les fibres végétales cellulosiques

L'hygroscopie des fibres végétales est due essentiellement aux groupements hydroxyles qui se trouvent à la surface des régions amorphes de cellulose ou au niveau des hémicelluloses et qui adsorbent les molécules d'eau par formation de liaisons hydrogène [43] [46]. Par exemple, la molécule de cellulose contient trois groupes hydroxyles dans chaque résidu de glucose. Des liaisons hydrogène peuvent être formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles de la cellulose sèche (**Figure I.13**)

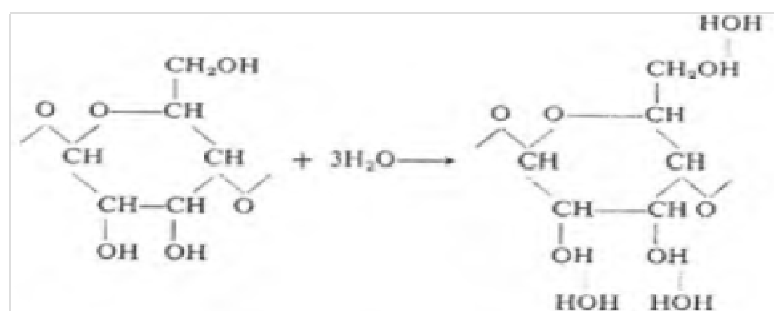


Figure I.13 : Mécanisme d'absorption des molécules d'eau par les groupements hydroxyles.[46]

Toutefois, pour des raisons de configuration cristalline, tous les groupes -OH de la cellulose ne sont pas réellement accessibles pour former des liaisons hydrogène. Dans la cellulose cristalline, certains groupes -OH forment des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Ces liaisons ne sont pas rompues par la présence de molécules d'eau [44]. Par contre, les groupes -OH qui se trouvent à la surface des régions amorphes de cellulose, sur les chaînes d'hémicelluloses ou entre la cellulose et les hémicelluloses peuvent se lier à l'eau par des liaisons hydrogène. Les molécules d'eau peuvent alors s'adsorber sous forme d'une monocouche ou de multicouche selon la teneur en humidité de la fibre. Cette adsorption est responsable des déformations hygroscopiques (retrait et gonflement) de la fibre. La lignine, quant à elle, est moins hygroscopique du fait de sa composition chimique riche en composés aromatiques [47].

IV.4.4. Absorption d'eau par capillarité

Dans le cas des matériaux poreux comme les fibres végétales, pour des taux d'humidité élevés (supérieur à 80%), l'eau liquide peut être tenue par les forces de la tension surfacique dans les pores capillaires entre les fibres ou dans les micropores présents sur la surface de la fibre [47]. Une fibre étudiée est considérée comme un fil formé d'un faisceau de fibres élémentaires. Les capillaires interconnectés sont donc formés par les pores existant entre ces fibres élémentaires. Quand l'humidité est élevée, l'eau liquide pénètre dans les fibres, remplit progressivement les pores des plus fins aux plus grands [48]. La condensation peut avoir lieu même si l'atmosphère n'est pas complètement saturée. L'eau due à la condensation capillaire dans les pores se déplace donc sous l'effet d'un gradient de pression de liquide capillaire.

V. 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 végétale.

L'élaboration, la caractérisation et plus fondamentalement la compréhension des interactions entre les constituants de tels composites est, du fait de l'évolution des demandes

de la société 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, de minéraux argileux et de charges minérales) est utilisée de façon artisanale par l'homme depuis des millénaires dans le domaine de la construction. Toutefois, les produits artisanaux présentent une grande variabilité et leurs propriétés sont plus dépendantes du savoir-faire des artisans que d'une connaissance de la nature des échanges, en particulier physico-chimiques, entre les différents constituants.

Il est alors nécessaire d'approfondir les mécanismes intervenant lors de différentes étapes de la formulation de ces composites. Tout d'abord par la connaissance et la maîtrise des matières premières, puis l'étude de la mise en forme du mortier ainsi que la consolidation sans traitement thermique, et enfin la caractérisation des propriétés d'usage, à la fois mécanique, thermique et hydrique du matériau final.

VI. Références bibliographiques

- [1] Caillère S., Henin S., Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature ". Tome 2, Ed. Masson, Paris, 1982, 9, 107-114.
- [2] AIPEA "Association Internationale Pour l'Etude des Argiles". Newsletter n°32, February, 1996.
- [3] Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F., "Etudes des propriétés cristallographiques, morphologiques superficielles de kaolinites désordonnées". Bulletin de minéralogie, 1982, 105, 439-455.
- [4] Bich C., "Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique". Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, 2005.
- [5] Baronnet A., "Minéralogie". Edition Dunaux, Collection géosciences, 1988, 161-166.
- [6] Carroll D.L., Kemp T.H., Bastow T.J., Smith M.E., "characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite". Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005, 28, 31-43.
- [7] Konta J., "Deposits of ceramics raw materials". Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Monograph 1.1.3, Freiburg : Verlag SchmidGmbH, Interceram, 1979, 28, n°1, 1-6.
- [8] Jouenne C.A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux". Ed. Septima, 1990.
- [9] Brindley G.W., Brown G., "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification". Mineralogical society, 1980.
- [10] Caillère S., "Minéralogie des argiles". Tome I-II, Ed. Masson, 1982.
- [11] Morel R., "Les sols cultivés". Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [12] Caillère S., Henin S., Rautureau M., "Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques". Tome 1, Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [13] 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.
- [14] Le Roux A., "Contribution à l'étude du traitement à la chaux des matériaux argileux". Thèse de doctorat Université des Sciences d'Orsay, 1969.
- [15] Locat J., Bérubé M.A., "Choquette Laboratory investigations on the lime stabilization of sensitive clays: shear strength development". Canadian geotechnical journal, 1990, 27, 294-304.

- [16] Gedney D.S., Bartholomew and associates "Lime stabilisation, reaction, properties, design, and construction". State of the art report n°5. Transport Research Board, 1987.
- [17] Eades J.L., Grim R.E., "A quick test to determine lime requirements for soil stabilization". Highway Research Record, 139, 1966.
- [18] Ingles O.G., Metcalf J.B., "Soil stabilization : principales and practice". Butterworths, Sidney, 1970.
- [19] Derriche Z., Lazzali F., "Analyse des mécanismes de stabilisation d'un sol gonflant par apport de chaux sous différentes formes". Engineering Geology and the Environnement, 1997, 79-84.
- [20] Vénuat M., "Le traitement des sols à la chaux et au ciment". L'auteur-éditeur ; CERILH, 1980, 430.
- [21] Pichon H., "Le système « pouzzolanes naturelles-chaux-eau » à 38 et 100°C ; Relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences physico-mécaniques". Thèse de l'Université Joseph Fournier de Grenoble et de l'École des Mines d'Alès, 1994.
- [22] AFNOR NF P 11-300 "Exécution des terrassements. Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières".1992, 21.
- [23] Itsvan C., "Comportement des sables argileux ; influence du traitement à la chaux". Thèse de doctorat CGI, ENSMP, INSA Rennes, 1990, 174.
- [24] GTS Guide technique, "Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques. Application à la réalisation des remblais et des couches de forme". LCPC-SETRA, Paris-Bagneux, 2000, 240.
- [25] Perret P., "Contribution à l'étude de la stabilisation des sols fins par la chaux : étude globale du phénomène et applications". Thèse de doctorat INSA Rennes, 1977.
- [26] AFNOR NF P 94-093 "Sols : reconnaissance et essais – Détermination des références de compactage d'un matériau – Essai Proctor Normal – Essai Proctor modifié", 1999.
- [27] Olesen P.O., Plackett D.V., "Perspectives on the performance of natural plant fibres". Natural fibres performance forum, Copenhagen 27th - 28th May, 1999.
- [28] Sîau J.F., "Wood: Influence of moisture on physical properties". Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA, 1995.

- [29] Persson K., "Micromechanical modelling of wood and fibre properties". Department of Mechanics and Materials, Structural Mechanics Lund, Sweden: Lund University. 2000.
- [30] Barnoud., "Les polymères végétaux". Edition Monties, Bordas, 1980.
- [31] Frengel D., Wegener G., "Wood chemistry ultrastructure and reactions". Edition K.V. Sarkanen., G.H. Ludwig, Wiley Interscience, 1984, 106.
- [32] Shimizu K., "Chemistry of hemicelluloses". Wood and cellulosic chemistry, Edition D. N-S. Hon., N. Shiraishi, 1991, 177-214.
- [33] Mazumdar A.K., "A note on the hemicelluloses of some bast fibers". Journal of Scientific and Industrial Research, 1955, 14B, 542-544.
- [34] Gassan J., "Composites reinforced with cellulose based fibres". Progress in Polymer Science, 1999, 221-274.
- [35] 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.
- [36] Aspinall G.O., Craig J.W.T., Whyte J.L., "Lemon peel pectin I: fractionation and partial hydrolysis of water soluble pectins". Carbohydrate Research, 1968, 7, 442-452.
- [37] Jarvis M.C., "Structure and properties of pectin gels in plant cell walls". Plant, Cell and Environment, 1984, 7, 153-163.
- [38] Dey P.M., Brison K., "Plant cell walls". Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1984, 42, 265-382.
- [39] Toman R., Karacsonyi S., Kubackova M., "Studies on pectin present in the bark of white willows (*Salix alba* L.): structure of acidic and neutral oligosaccharides obtained by partial acid hydrolysis". Cellulose Chemistry and Technology, 1976, 10, 561-565.
- [40] Freudenberg K., "Lignin: its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols". Science, 1965, 148, 595-600.
- [41] Sakakibara K., "A structural model of softwood lignin". Wood Science and Technology, 1980, 14, 89-100.
- [42] Skaar C., "Wood-Water Relation". Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [43] Brunauer S., "The Adsorption of Gases and Vapors". Princeton University Press, NJ. 1945, 1.
- [44] Navi P., Heger F., "Comportement thermo-hydrromécanique du bois. Applications Technologiques et dans les Structures". Presses polytechnique et universitaires romandes, 2005.

[45] Collet F., "Caractérisations hydrique et thermique de matériaux de génie civil à faibles impacts environnementaux". Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2004.

[46] Duong D.D., "Adsorption analysis: equilibria and kinetics". Imperial College Press, 1998.

[47] Morton W.E., Hearle J.W.S., "Physical properties of textile fibres". London: Heinemann -The textile Institut, 1975.

[48] Zhu Q., Li Y., "Effect of pore size distribution and fiber diameter on the coupled heat and liquid moisture transfer in porous textiles". J. of Heat and Mass Transfer, 2003, 46, 5099-511.

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Introduction

La détermination des caractéristiques des composés présents dans les matières premières constitue un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant la mise en forme et à l'étude des mécanismes d'interaction, physique et chimique, entre ces matières premières dans la formulation finale.

Les méthodes de caractérisation chimique, minéralogique, structurale, microstructurale et thermique des matières premières vont être présentés. Il s'agit de l'analyse chimique par spectrométrie d'émission atomique (AES-ICP), la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/ATG), la détermination de la surface spécifique par analyse BET, la granulométrie et la pycnométrie à hélium.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont :

- une charge minérale (notée CM) fournie par l'entreprise TERREAL, qui contient principalement de la silice, ainsi que des minéraux argileux et des rebuts de terre cuite (chamotte) ;
- deux minéraux argileux, nommés argile A1 et argile A2, fournis également par l'entreprise TERREAL ;
- une chaux hydraulique formulée provenant de la société BCB ;
- deux minéraux argileux, qui serviront de référence : d'une part le Kga-1b, qui est un kaolin relativement pur et bien cristallisé, provenant de l'état de Géorgie (USA)

et ayant déjà fait l'objet de nombreuses études [1-4], et d'autre part, une illite notée illite80, commercialisée par la société Argiles du Bassin Méditerranéen (France).

II. Analyse chimique par Spectrométrie d'Emission Atomique via un Plasma Couplé Induit (AES-ICP)

II.1. Principe

La spectrométrie atomique d'émission, qui utilise un plasma d'argon induit par des hautes fréquences pour ioniser et exciter une solution pulvérisée en aérosol, est utilisée pour obtenir la composition chimique des échantillons. Le plasma (gaz partiellement ionisé) se présente sous la forme d'une flamme blanche, brillante, très intense, ayant une température supérieure à 7000 K. A de telles températures, les espèces moléculaires sont parfaitement dissociées en atomes excités et/ou en ions libres. Les longueurs d'onde du rayonnement émis au cours du retour à l'état fondamental sont caractéristiques des éléments présents. L'intensité de chaque rayonnement émis est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur assure la conversion de l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en élément dosé.

Cette technique, très sensible (limite de détection de la concentration d'une espèce dans l'eau de l'ordre du $\mu\text{g/L}$), permet l'analyse d'un grand nombre d'éléments. L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit donc être fait lors de cette étape délicate pour éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière.

II.2. Mise en solution

Cette étape est très importante pour l'obtention de résultats reproductibles. La petite quantité de matière prélevée (de l'ordre de quelques dizaines de mg) doit être représentative de l'ensemble du matériau, ce qui implique un broyage le plus fin possible des poudres au préalable.

Avant la mise en solution, les échantillons utilisés dans cette étude sont séchés à 110°C pendant au moins 24h. 30 mg de chaque échantillon sont pesés puis introduits dans un réacteur en téflon. Ils sont ensuite dissous par l'action de 15 mL de HF (28 % en volume) et de 9 mL de HNO₃ (68 % en volume). L'attaque acide se fait dans un dispositif micro-onde (CEM, MARS 5) équipé de capteurs de pression et de température. Le cycle thermique utilisé pour une dissolution complète consiste en une montée en température et en pression pendant 15 min suivie d'un palier de 20 min à une température de 240°C et sous une pression de 3MPa. Après la mise en solution, le volume de l'ensemble est complété à 250 ml dans une fiole jaugée pour être analysé.

II.3. Résultats

La composition chimique est exprimée en pourcentage massique d'oxyde pour chaque échantillon dans le **Tableau II.1**.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	P.F*	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Charge minérale (CM)	70,16	15,59	1,48	1,12	1,44	3,93	0,59	4,54	0,47	3,52	4,5
Minéral argileux (A1)	53,66	20,59	1,15	0,26	0,81	3,41	1,00	5,79	--	8,9	2,3
Illite80^a	51,78	20,45	3,67	0,56	8,44	6,77	0,57	7,74	--	10,6	2,53
Kga1-b^a	44,2	39,7	0,03	0,01	--	0,05	1,39	0,21	--	13,49	1,11

Tableau II.1 : Composition chimique (en % massique d'oxyde) de la charge CM, du minéral argileux A1, de l'illite80 et du Kga-1b. * P.F : Perte au feu à 1000°C. ^a : réf. [5]

Les principaux constituants des minéraux sont la silice (de 44% pour le kaolin à 70% en masse pour la charge minérale) et l'alumine Al₂O₃ (entre 15 et 20% en masse). Les rapports massiques SiO₂/Al₂O₃ sont respectivement égaux à 4,5 pour la charge minérale, 2,6 pour le minéral argileux A1, 2,53 pour l'illite, et 1,11 pour le kaolin Kga-1b. Cette dernière valeur correspond aux résultats attendus pour une kaolinite [6]. L'illite80, dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse, argile dite 2/1, a un rapport massique égal à 2,53. Dans le cas d'une illite pure, le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ est égal à 1,17. Cet écart entre l'illite80 et une illite pure est imputable soit à la présence de silice libre, soit à de nombreuses substitutions dans le réseau alumineux de l'illite étudiée. A

l'exception du kaolin Kga-1b, ces échantillons sont relativement riches en oxyde de fer Fe_2O_3 , avec une teneur supérieure à 4%. D'après la littérature, le fer dans les matériaux argileux se trouve principalement sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH_α), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\alpha}$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_{3\gamma}$) [7] [8]. Les teneurs en calcium et en sodium peuvent être associées à une présence de plagioclases (feldspaths calcosodiques). Les minéraux CM, A1 et illite80 présentent un taux assez élevé en K_2O , ce qui indique qu'ils sont probablement riches en illite. En effet, l'illite est constituée des feuillets T-O-T liés par des cations K^+ . La formule généralement admise pour les illite est : $\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (avec $0,5 \leq x \leq 1$) [9]. La perte au feu des minéraux argileux est relativement élevée par rapport à celle mesurée pour la charge minérale. Cette différence doit être rapprochée du fait que la charge minérale contient une proportion importante de quartz. Les pertes de masse à 1000°C de minéraux argileux sont dues au départ d'eau d'humidité, d'eau adsorbée et à la déshydroxylation du phyllosilicate [10].

III. Caractérisation minéralogique

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg, indiquée dans l'équation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation II-1}$$

où d_{hkl} est la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl (Å), θ est l'angle de Bragg (rad), n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction» et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé (Å). Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (d). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl).

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120 – Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe.

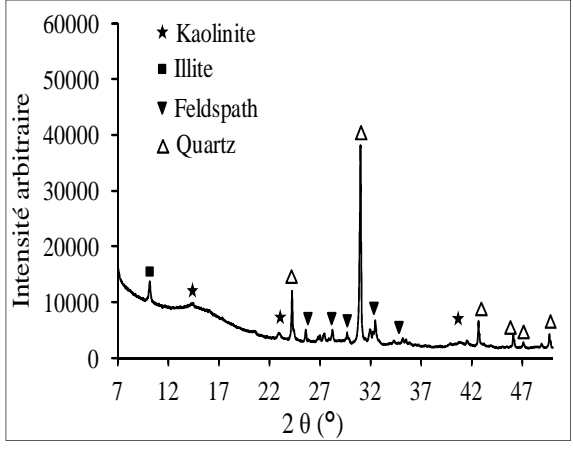
III.1.2. Identification des phases minéralogiques

Les phases cristallines en présence ont été identifiées en utilisant la base de données *Powder File Diffraction* [11]. La **Figure II.1** présente les diagrammes de diffraction des différentes matières premières utilisées.

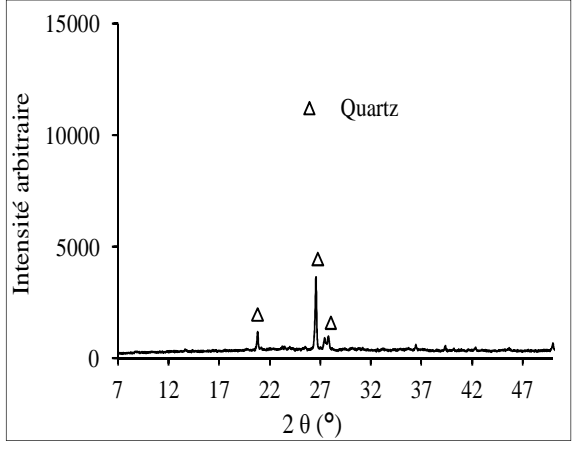
Les diffractogrammes de la charge minérale CM, du minéral argileux A1 et du minérale argileux A2 (**Figure II.1.a, II.1.c et II.1.d**) révèlent les pics caractéristiques de la kaolinite (12,24° ; 14,33° ; 23,07° ; 25,26° ; 28,97° ; 40,84°), associés aux principaux pics de l'illite (8,8° ; 10,28° ; 20,67°), du quartz (24,25° ; 31,02° ; 42,69° ; 46,15° ; 47,13°), de feldspaths (27,1° ; 31,25° ; 32,41° ; 34,83°), de la calcite (29,38°) et de la muscovite (30,74° ; 34,92°) uniquement pour A2. Mis à part quelques pics de diffraction associés au quartz, les phases présentes dans la chamotte (**Figure II.1.b**) contenues dans la charge CM sont généralement amorphes et elles ne sont pas détectées par la technique de diffraction des rayons X.

Les principaux pics présents sur le diagramme de la chaux formulée (**Figure II.1.e**) sont caractéristiques de la portlandite (CH)*, du carbonate de calcium (CaCO₃) et du quartz (S). La chaux étant formulée, on note également la présence de phases cimentaires telles que le silicate tricalcique (C₃S)* et le silicate de calcium hydraté (CSH)*.

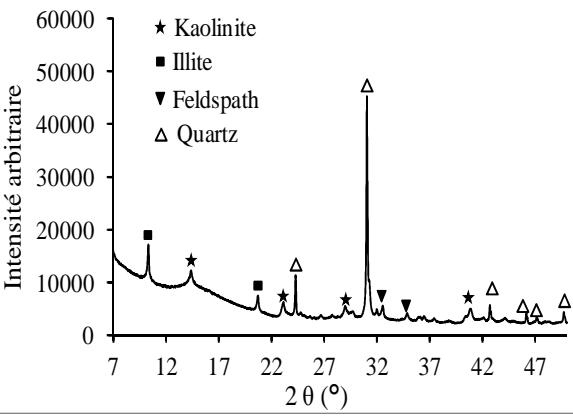
* : Dans la notation cimentaire, C, S et H correspondent respectivement à CaO, SiO₂, et H₂O



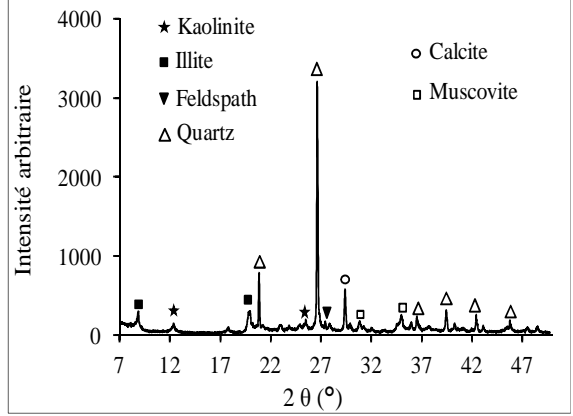
a



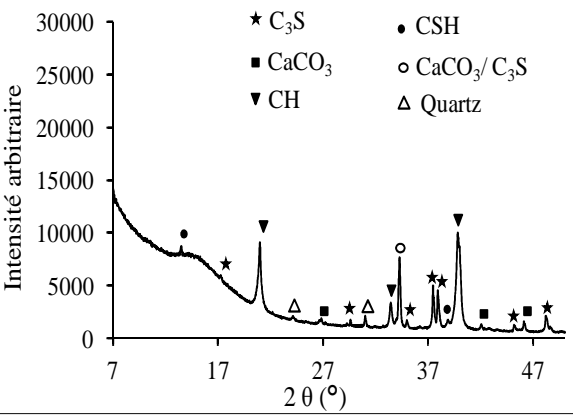
b



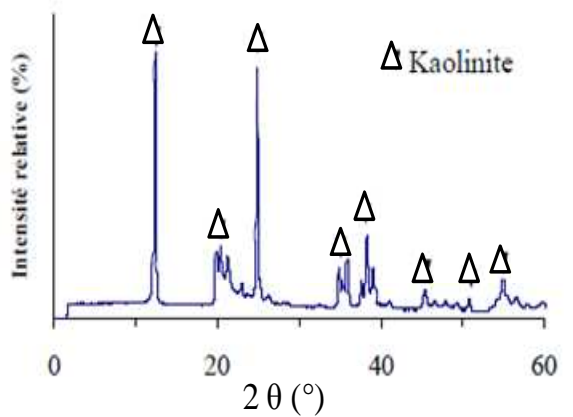
c



d



e



f(1)

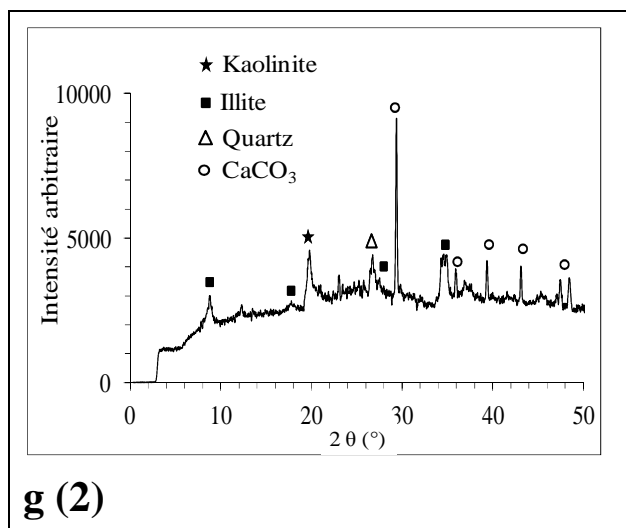


Figure II.1 : Diagramme de diffraction des rayons X : a) de la charge minérale CM, b) de la chamotte, c) de l'argile A1, d) de l'argile A2, e) de la chaux f) de Kga-1b ⁽¹⁾ d'après [5], g) d'illite80 ⁽²⁾ d'après [12]

Le diagramme de diffraction de l'illite80 (**Figure II.1.g**) présente quant à lui les pics caractéristiques de l'illite (8,70°; 19,70°; 29°, 36°), ainsi que ceux de la kaolinite, du quartz et du carbonate de calcium.

Des mesures de DRX sur lames orientées ont permis de quantifier la composition des phases cristallines présentes dans le kaolin Kga-1b et l'illite80 [12]. La phase principale présente dans le kaolin Kga-1b, à plus de 96%, est la kaolinite (**Figure II.1.f**). L'illite quant à elle contient entre 70 et 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).

III.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

III.2.1. Principe et mode opératoire

La spectroscopie d'absorption IR est une méthode physique rapide, économique et non destructive, couramment utilisée en analyse structurale. En effet, l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) se traduit par un changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire. Cette technique permet d'identifier des groupements atomiques

spécifiques. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

Les mesures infrarouge en mode transmission ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 380 dans la gamme des nombres d'ondes 4000-400 cm^{-1} , avec une résolution de 4cm^{-1} , un nombre de balayage de 64 et une vitesse du miroir de $0,47\text{ cm.s}^{-1}$. Une masse de 1 à 4 mg de produit préalablement étuvé à 110°C est mélangée à 100 mg de KBr déshydraté. Après broyage, le mélange est pressé à l'aide d'une presse jusqu'à 7 bars pour obtenir une pastille.

III.2.2. Caractérisation des argiles

Les spectres IR des trois argiles Kga1-b, Illite80 et A1 sont présentés sur la **Figure II.2**, l'identification des liaisons est explicitée dans le **Tableau II.2**

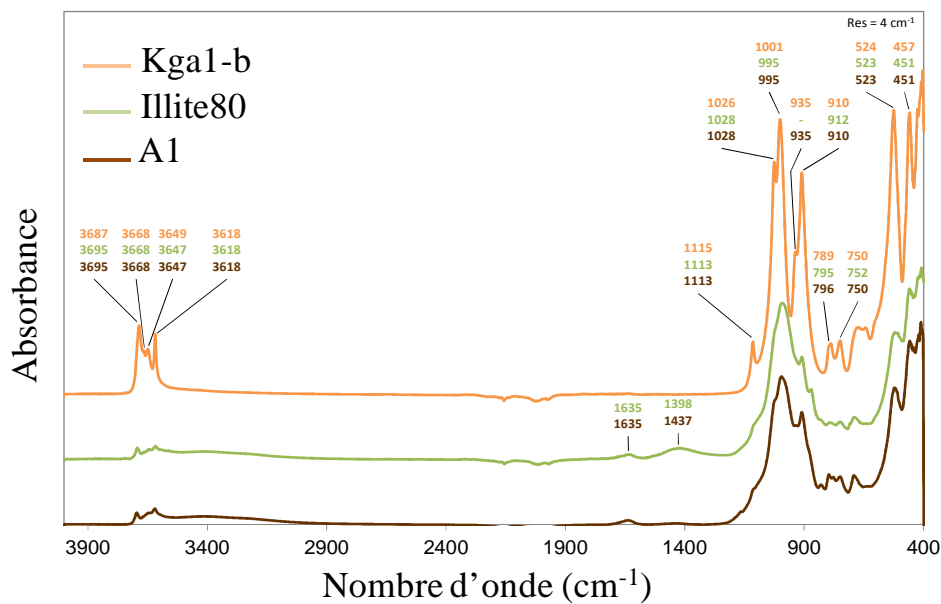


Figure II.2 : Spectres IR de la kaolinite Kga-1b, l'illite80 et l'argile A1

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Type de déformation et liaison chimique
3687	Elongation O-H du groupement Si-OH
3368	Elongation O-H du groupement Si-OH

3649	Elongation O-H du groupement Si-OH
3618	Elongation O-H du groupement Al(Mg)-OH ou Al(Al)-OH
910	Elongation Al-O
1115	Elongation Si-O-Si,
1026	Elongation Si-O-Si,
1001	Elongation Si-O-Si,
457	Elongation Si-O-Si, Al-O-Si
789	Si-O-Al ^{IV}
750	Si-O-Al ^{IV}
524	Si-O-Al ^{VI}
1437	Vibration de valence des groupes CO ₃ ²⁻

Tableau II.2 : Les groupements fonctionnels du spectre (IR)

Les trois spectres présentent des caractéristiques très similaires. Seuls les groupements fonctionnels propres à la kaolinite, à l'eau libre et la calcite sont détectés. Pour les trois minéraux argileux, les élongations des groupements hydroxyles présents sur les atomes de silicium sont identifiées entre 3695 cm⁻¹ et 3618 cm⁻¹. Entre 1115 cm⁻¹ et 995 cm⁻¹, les bandes caractéristiques des liaisons Si-O (élongations) sont identifiées avec des absorbances équivalentes. L'élongation de la liaison Al-O est détectée autour de 910 cm⁻¹ avec un épaulement vers 935 cm⁻¹ pour le Kga1-b et l'argile A1. Entre 796 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ se situent des bandes relatives aux liaisons Si-O-Al^{IV}. Enfin, les liaisons Si-O-Al^{VI} sont observées vers 523 cm⁻¹ et vers 455 cm⁻¹ se trouve une bande caractéristique de la liaison Si-O. Dans le cas de l'argile A1 et de l'illite80, le spectre IR présente également un pic large autour de 3400 cm⁻¹ et à 1635 cm⁻¹ relatif à la présence d'eau libre dans l'échantillon. Le pic repéré vers 1437 cm⁻¹ est associé à la présence de calcite dans ces deux échantillons [13].

IV. Analyse du comportement thermique

IV.1. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

IV.1.1. Principe

L'analyse thermique différentielle (ATD) est l'un des moyens le plus utilisé pour observer les transformations physico-chimiques d'un matériau en fonction de la température. Il consiste à mesurer de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours de sa transformation par application d'un cycle thermique à vitesse contrôlée. La différence entre la température de l'échantillon et celle d'une référence thermiquement inerte fait apparaître des pics exo- ou endothermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude des variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués et les phases cristallines mises en jeu, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

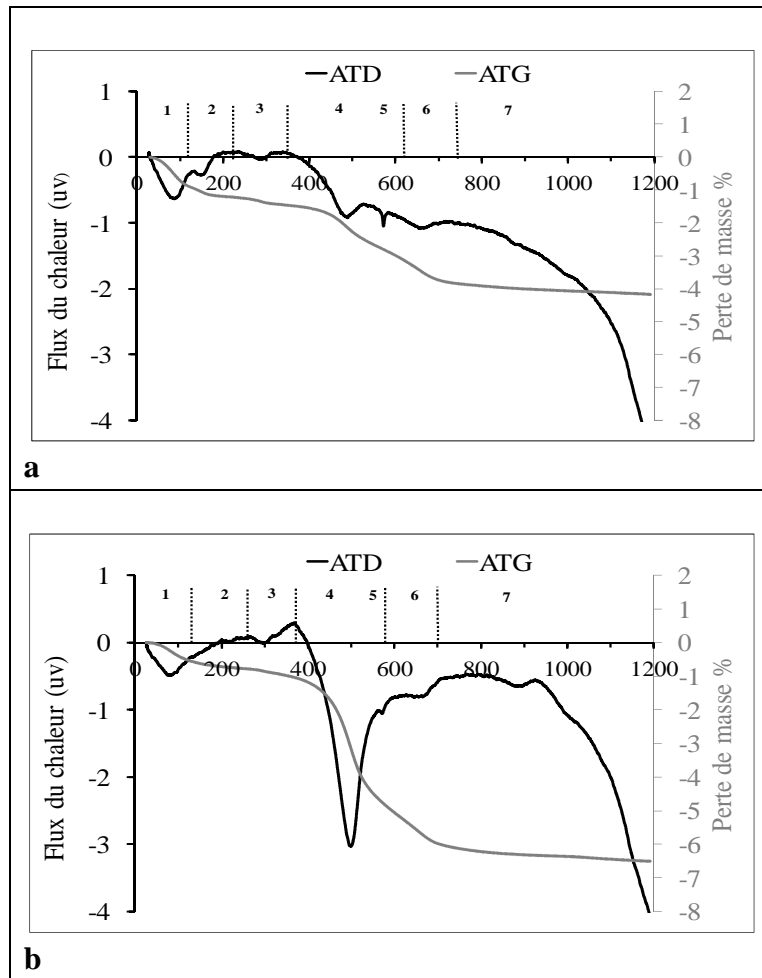
IV.1.2. Mode opératoire

Les mesures sont effectuées simultanément entre 30 et 1200°C sous balayage d'air sec à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé (Setsys 2400, SETARAM). Le matériau de référence est l'alumine α , préalablement calcinée à 1500°C, et donc inerte dans la gamme de température utilisée. La chaleur spécifique est une propriété thermique extensive. Des variations importantes de la masse des poudres à caractériser pouvant être observées pour les températures les plus élevées, la masse des échantillons et de la référence est identique afin de limiter une dérive trop importante de la ligne de base. Deux masses comprises entre 60 mg et 80 mg de poudre de référence et d'échantillon, broyées et tamisées à 100 μ m, sont légèrement tassées dans deux creusets identiques en platine. 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.

IV.1.3. Résultats

La **Figure II.4** regroupe les courbes ATD et ATG des minéraux étudiés.



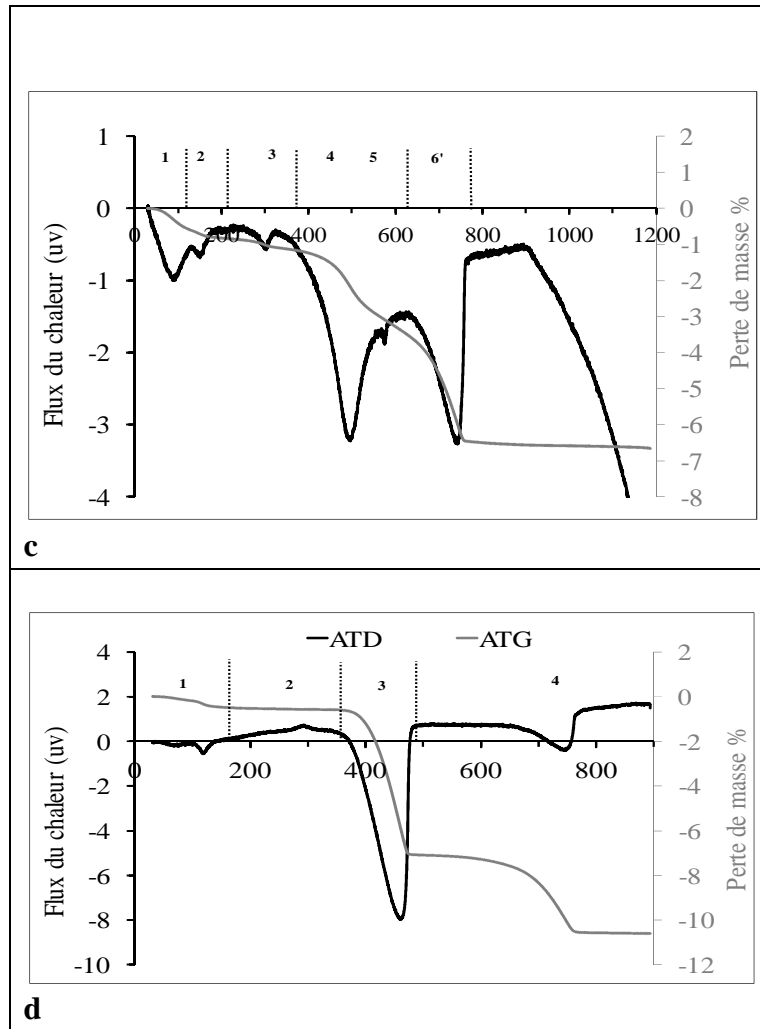
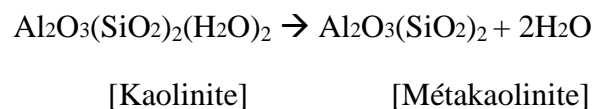


Figure II.3 : courbes ATD/ATG a) de la charge minérale, b) de l'argile A1 c) de l'argile A2 et d) de la chaux

Les résultats obtenus pour la charge minérale CM et les argiles A1 et A2 sont relativement similaires. Les trois graphes (**Figure II.3.a**, **II.3.b** et **II.3.c**) présentent un pic endothermique centré autour de 100°C, relié à la perte d'eau d'humidité, puis un pic à 160°C et caractéristique de la déshydratation de la phase illitique. On observe également en commun un pic endothermique centré à 450°C et caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite selon l'équation suivante :



Le pic endothermique centré à 570 °C correspond à la transformation du quartz α en quartz β . Le pic endothermique centré à 670 °C, associé à une perte de masse est du à la déshydroxylation de la phase illitique. Vers 950 – 1000°C, un phénomène exothermique, lié à la réorganisation microstructurale de la métakaolinite, conduit à des composés cristallisés (spinelle, mullite) [14-17] et aussi à la production de silice amorphe [18]. On note pour l'échantillon A2 la présence d'un pic endothermique centré à 750 °C et caractéristique de la calcite.

Les transformations qui se produisent pendant un traitement thermique s'accompagnent du départ d'eau, de dioxyde de carbone et/ou de matière organique. Les pertes de masse des échantillons CM, A1 et A2 sont reportées dans le **Tableau II.3**. Ces pertes de masse sont, principalement, dues à la déshydroxylation du (des) phyllosilicate(s) et au départ d'eau d'humidité et d'eau adsorbée. Les trois échantillons subissent également une perte de masse vers 300°C, et qui pourrait correspondre à la décomposition d'un composé du fer tel que la goethite. L'échantillon A1 présente d'importantes pertes de masse vers 470°C et 670°C, associées à la déshydroxylation respective de la kaolinite et de l'illite. L'échantillon A2 présente une perte de masse de 3,3% vers 750°C due à la décarbonatation de la calcite.

L'analyse ATD/ATG de la chaux indique une perte de masse (6,33%), située à 463°C, et qui correspond à un pic endothermique attribué à la décomposition de la portlandite suivant l'équation :



Une perte de masse 3,4% se produit entre 600°C et 780°C, associée à un pic endothermique. Il s'agit de la décarbonatation de la calcite suivant l'équation :



Charge minérale et minéraux argileux A1 et A2					
Nature de pic	T (°C)	Perte de masse (%)			Observations
		CM	A1	A2	
(1) Endo	90	0,85	0,6	0,56	Départ de l'eau d'humidité
(2) Endo	160	0,35	0,21	0,25	Déshydratation de la phase illitique
(3) Endo	300	0,60	0,7	0,35	Décomposition de la goethite
(4) Endo	470	1	3,1	1,98	Déshydroxylation de la kaolinite
(5) Endo	570	---	---	---	Transformation quartz α en quartz β
(6) Endo	670	0,91	1,65	---	Déshydroxylation de la phase illitique
(6') Endo	750	---	---	3,33	Décarbonatation de la calcite
(7)	900	---	---	---	Recristallisation de la kaolinite
Chaux					
(1) Endo	120	0,46			Départ de l'eau d'humidité
(2) Exo	285	---			Phénomène de cristallisation
(3) Endo	463	6,33			Décomposition de la Portlandite: $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(4) Endo	750	3,4			Décarbonatation de la calcite : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Tableau II.3 : Récapitulatif des pertes relatives de masse associées aux différents phénomènes thermiques pour la charge minérale CM, les minéraux argileux A1, A2 et la chaux.

IV.2. Analyse dilatométrique

IV.2.1. Principe

Le principe de fonctionnement consiste en l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'échantillons en fonction de la température ou du temps au cours d'un cycle thermique. La contrainte majeure pour l'utilisation de ce dispositif consiste en l'application d'une force réglable (quelques newtons) sur l'échantillon afin de compenser

son retrait. En effet, il faut toujours que l'échantillon soit en contact avec une tige-poussoir pendant le traitement imposé sans pour autant subir un fluage sous l'effet de la contrainte.

IV.2.2. Mode opératoire

Pour cette étude, un dilatomètre de type Adamel DI 24 a été utilisé. Il s'agit d'un dilatomètre à contact constitué d'un four horizontal, d'une canne support en alumine et d'un poussoir, également en alumine, relié à un capteur de déplacement. Le logiciel "Logidil" permet d'enregistrer la variation de longueur totale (alumine + échantillon), ce qui nécessite une correction afin d'extraire la variation de longueur de l'échantillon. Pour ce faire, la différence entre les variations de longueur du fichier de mesure et celles du fichier de correction a été effectuée. Ce fichier de correction a été préalablement établi par étalonnage en comparant les valeurs d'un fichier de mesure de variations de longueur d'un échantillon d'alumine de référence à celles d'un fichier étalon contenant les variations de longueur théoriques de l'alumine.

IV.2.3. Résultats

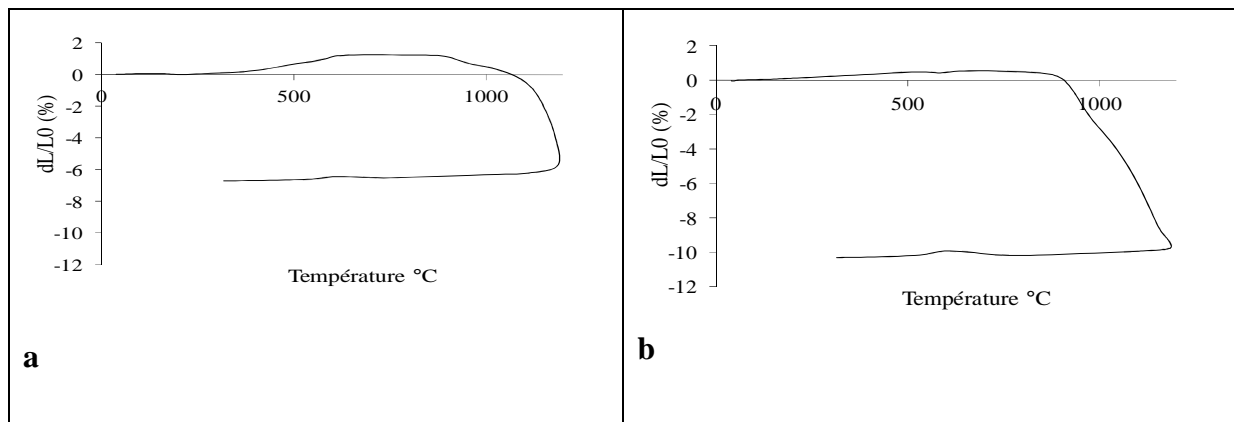


Figure II.4 : Courbe dilatométrique a) de la charge minérale CM – b) du minéral argileux A1.

La **Figure II.4** présente l'analyse dilatométrique du minéral argileux et de la charge minérale. On note pour les deux courbes une dilatation régulière jusqu'à 570°C due au départ de l'eau d'humidité et de l'eau de constitution. Vers 573°C, on observe une dilatation plus importante due à la transformation du quartz α en quartz β .

Entre 600°C et 860°C, la courbe de dilatation de la charge minérale CM présente un palier caractéristique de l'illite. La courbe présente un retrait notable à partir de 900°C

indiquant une réorganisation structurale. Enfin lors du refroidissement, on observe également une rétractation de l'échantillon vers 570°C liée à la transformation réversible du quartz $\beta \rightarrow \alpha$.

V. Caractérisation microstructurale

V.1. Détermination de la distribution granulométrique

V.1.1. Principe

Les tailles de particules peuvent être mesurées en voie liquide ou en voie sèche par deux méthodes, granulométrie laser ou tamisage. Le tamisage est classiquement utilisé pour retirer les fractions grossières du matériau de taille supérieure à 40 μm alors que la granulométrie laser est appliquée surtout à des poudres de quelques micromètres.

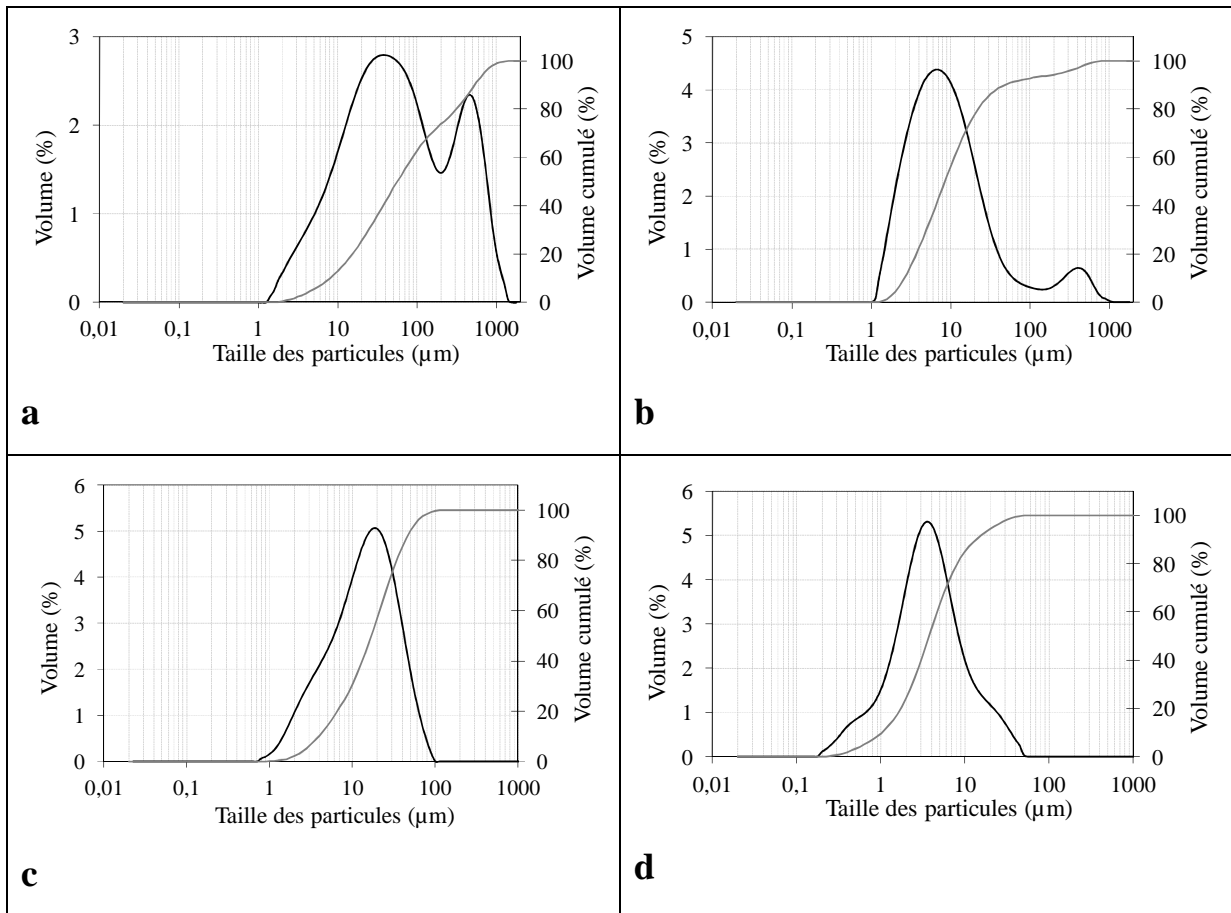
La morphologie des particules argileuses est difficile à caractériser : la surface, les contours, les dimensions sont souvent très irrégulières. Il est commode d'assimiler la particule à une sphère, appelée sphère équivalente, dont le diamètre serait identique à la plus grande longueur de la particule vue par l'appareil de mesure. Les dimensions équivalentes sont en réalité des dimensions fictives, relatives à la technique utilisée.

V.1.2. Mesure de la granulométrie par diffraction laser

Avec cette technique, la distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Ce principe est appliqué à des poudres dont la taille des grains varie de quelques micromètres à plusieurs millimètres. Lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, la lumière peut être absorbée, diffusée ou transmise. Lorsque la taille des particules est nettement supérieure à la longueur d'onde (particules de taille supérieure à 0,5 – 1 μm), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du rayon de la particule indépendamment de la position des particules et de leur mouvement. L'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Les matériaux utilisés au cours de cette étude ayant été au préalable broyés à 500 μm , la distribution de taille des particules a été obtenue après mise en suspension dans de l'eau contenant un défloculant. Il s'agit d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) de concentration 0,1% en masse. La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons pour désagglomération avant l'acquisition des résultats.

A partir des courbes granulométriques, il a été évalué pour chaque matériau le diamètre maximum correspondant à un volume cumulé de 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) et 90% (d_{90}) du volume total des particules. Les résultats sont présentés dans la **Figure II.5** et dans le **Tableau II.4**.



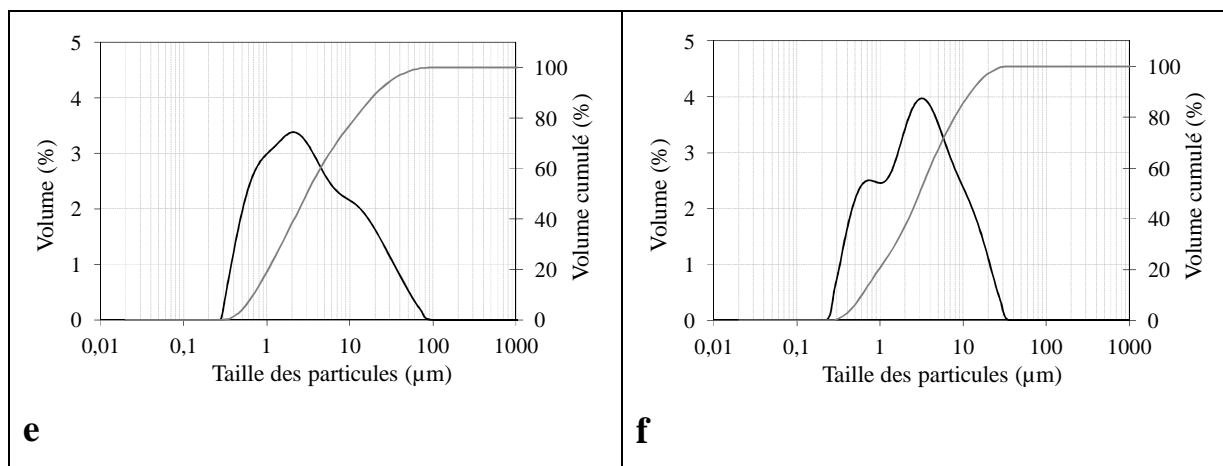


Figure II.5 : Distribution granulométrique : a) de la charge minérale CM, b) du minéral argileux A1, b) du minéral argileux A2, d) de la chaux, e) du kaolin Kga-1b et f) de l’illite80

Diamètre maximum (µm)	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
CM	7,96	56,57	532,98
A1	2,69	8,46	48,50
A2	3,93	16,86	46,77
chaux	2,27	8,08	25,95
Kga-1b	0,69	3,02	21,03
Illite80	0,60	2,99	12,53

Tableau II.4 : Paramètres granulométriques des matières premières (µm).

La charge minérale (CM) présente deux populations : une première fraction, qui correspond à ~ 70% en volume cumulé avec des grains d’un diamètre médian d’environ 40 µm, et une deuxième fraction (~ 30% en volume cumulé) avec des grains d’un diamètre médian de 450 µm. Dans le cas de du minéral argileux A1, on note la présence d’une population dominante centrée sur 7 µm et une deuxième centrée sur 400 µm. Cette distribution granulométrique semble bien adaptée au procédé de fabrication envisagé, le pressage uni-axial demandant un mélange de particules fines et grossières pour assurer une bonne compacité et un bon empilement granulaire [19]. On note la présence d’une seule

population centrée sur 3 μm pour le kaolin Kga-1b. Les paramètres granulométriques présentent des valeurs élevées aussi bien pour la chaux que pour le Kga-1b, ce qui semble confirmer une agglomération des plaquettes, phénomène à confirmer par des études morphologiques (microscopie MEB). Les particules d'illite80 ont un diamètre médian d_{50} de 2,99 μm . L'illite80 présente les plus fines particules parmi toutes ces matières premières.

V.1.3. Mesure de la granulométrie par une colonne de tamis

Les pourcentages de sable, d'argile, ainsi que de chamotte contenus dans la charge minérale CM ont été déterminés à partir de l'étude granulométrique en voie sèche de la charge minérale, complétée par une analyse en DRX des différentes fractions. Pour séparer en classes granulométriques les différents grains constituant la charge minérale brute, celle-ci a été tamisée à travers une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas (4000 μm , 2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm , 125 μm , 63 μm). La séparation des grains en fonction de leur taille s'obtient par vibration de la colonne de tamis. La DRX permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les différentes classes granulométriques et le poids des tamisats successifs permet de déterminer les pourcentages de chaque classe granulométrique. La distribution granulométrique de la charge minérale est présentée sur la **Figure II.6**, comportant en ordonnée le pourcentage des tamisats sous les tamis dont les tailles des mailles sont indiquées en abscisse selon une graduation logarithmique.

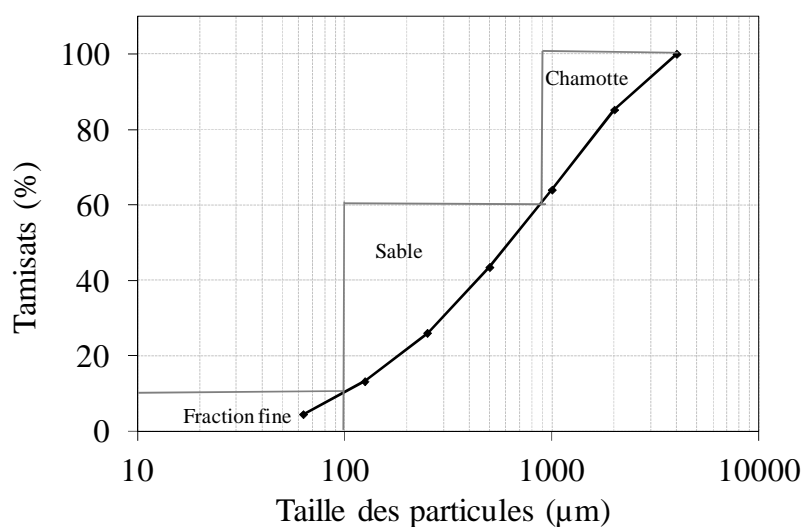


Figure II.6 : Distribution granulométrique de CM brute

Ces résultats indiquent que la charge minérale brute est constituée de 50 % en masse de sable (quartz) d'une taille de grains qui s'étend de 100 µm à 900 µm, mélangé à 10% en masse de fraction fine (composée essentiellement d'illite et de kaolinite) avec une taille moyenne de 10,72 µm et à 40 % en masse de chamotte, rebut de terre cuite traitée thermiquement à 950°C et qui constitue la fraction grossière (entre 900 µm et 4 mm) du mélange CM.

V.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse et est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elle est déterminée par la méthode de BET (Brunauer, Emmet et Teller) à partir des mesures d'adsorption d'azote à basse température (appareil de mesure de marque Micromeritics Flow Sorb II 2300).

Les valeurs de surface spécifique de la charge minérale, l'argile et la chaux sont présentés dans le **Tableau II.5** suivant :

	CM	A1	A2	Kga-1b	Illite80	Chaux
Surface spécifique m^2/g	8,6	36	40	11	87	6

Tableau II.5 : Surface spécifique des matières premières.

La surface spécifique plus élevée observée pour les argiles A1 et A2 est en accord avec la présence d'une proportion importante d'illite dans ces matériaux. En effet, d'après Ferrari et Gualtieri [18], l'illite conduit toujours à des surfaces spécifiques importantes (80-100 m²/g). C'est le cas de l'illite80 qui a une surface spécifique de 87 m²/g, valeur très largement supérieure à celle observée pour le Kga-1b (11 m²/g).

V.3. Masse volumique

Les valeurs de masse volumique des poudres ont été déterminées en utilisant un pycnomètre à hélium de marque Micromeritics AccuPyc 1330 V2. 0.3 N. Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs.

L'échantillon à analyser est introduit dans la cellule du pycnomètre. Le gaz (hélium) est confiné (pression P1) dans une cellule de volume connu (V1). Il est ensuite libéré dans un volume de détente (V2) contenant l'échantillon. On obtient une pression P2. Le volume (Ve) de l'échantillon de masse connue (M) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$V_e = V_2 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

	CM	A1	A2	Kga-1b	Illite80	Chaux
Masse volumique (g/cm ³)	2,6	2,3	2,7	2,8	2,4	2,5

Tableau II.6 : Masse volumique des matières premières.

Les minéraux argileux CM, A2, Kga-1b ainsi que la chaux ont tous une masse volumique similaire comprise entre 2,5 et 2,8 g/cm³. Celle du minéral A1 de l'ordre de 2,3 g/cm³, est plus faible.

V.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques ont été faites à l'aide d'un appareil de marque Cambridge Instruments (de type Stereoscan 260) équipé d'un détecteur PGT Prism pour la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS). Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de

reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois. Les particules observées sont préalablement mises en suspension dans de l'acétone. Après agitation aux ultrasons pendant 5 min, quelques gouttes de la suspension sont déposées sur le porte-échantillon. L'ensemble a été métallisé par une couche (Au/Pd) afin de rendre la surface observée conductrice d'électrons.

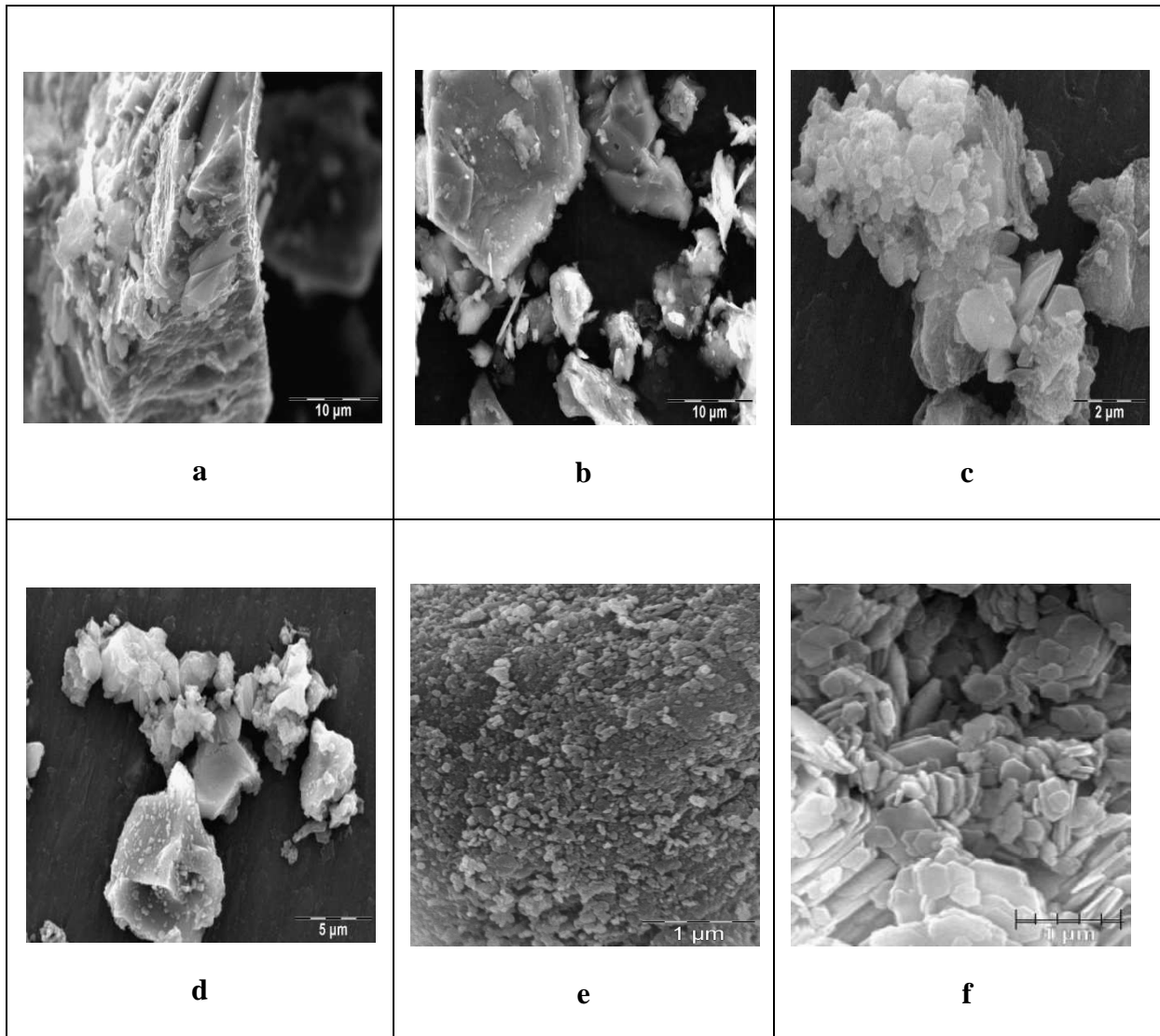


Figure II.7 : Morphologie de : a) et b) la charge minérale (CM), c) et d) la chaux, e) l'illite 80 et f) Kga-1b (d'après [5]).

Au sein de la charge minérale, on peut distinguer des plaquettes hexagonales de dimensions variables entre 0,3 et 10 µm de diamètre qui correspondent à la kaolinite [20],

ainsi que des plaquettes avec des formes irrégulières caractéristiques des matériaux à faible cristallinité (**Figure II.7.b**). Cette dernière se trouve associée à d'autres minéraux, comme du quartz et des feldspaths (**Figure II.7.a**). On observe aussi les particules d'illite de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale) (**Figure II.7.e**). Les plaquettes de chaux (**Figure II.7.c**) présentent elles une morphologie assez irrégulière sous forme d'agrégats, avec une présence remarquable de plaquettes rhomboédriques, caractéristiques de la calcite. Les micrographies présentées dans la **Figure II.7.f** montrent une morphologie de la kaolinite assez régulière [5]. Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées. De plus, elles apparaissent empilées les unes sur les autres pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de forme variables et sont plus petites que celles de la kaolinite.

VI. Conclusion

L'utilisation de différentes techniques de caractérisation a permis d'établir les caractéristiques physico-chimiques des phases minéralogiques contenues dans les matières premières. La charge minérale (CM) et les argiles A1 et A2 sont essentiellement composées de kaolinite, d'illite et de quartz. La chaux contient du quartz, du silicate tricalcique, de la portlandite et du carbonate de calcium. Toutes ces matières premières ont une composition compatible avec leur usage en vue de développer de nouvelles familles de produits pour le bâtiment à base de fibres cellulosiques, et sans traitement thermique. L'ensemble des résultats de caractérisation présenté dans ce chapitre va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes d'interaction intervenant dans les principales transformations structurales et microstructurales des associations chanvre-chaux-argile, ainsi que de comparer le comportement des minéraux argileux industriels avec les argiles de référence : Kga-1b et illite80.

VII. Caractérisation des propriétés d'usage du composite

Cette partie recense les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques et thermiques des composites élaborés.

VII.1. Elaboration des échantillons

Dans cette étude, deux matériaux sont élaborés : une matrice à base de charge minérale (CM), d'argile (A1) et de chaux, et un composite avec des fibres cellulosiques issues du chanvre. La matrice minérale est composée d'un mélange de 45 %.vol de charge minérale, de 40 %.vol de minéral argileux et de 15 %.vol de chaux. Les composites avec fibres sont obtenus en substituant 5 %.vol de minéral argileux par 5 %.vol de fibres pour les composites. Les matériaux ont été mis en forme par pressage, qui est un des procédés les plus utilisés dans le domaine applicatif des matériaux élaborés, la construction. Dans le cas des composites matrice minérale/fibres, les fibres sont découpées avant la réalisation des mélanges à l'aide d'un broyeur à couteaux de marque Retsch SM2000. La distribution finale de la longueur des fibres se situe entre 10mm et 20mm. Cette étape est nécessaire afin d'obtenir ensuite une répartition homogène des fibres dans le mélange.

La charge minérale, l'argile et la chaux sont mélangés à sec pendant 1 min dans un malaxeur de type Controlab, puis les fibres sont ajoutées et le tout est mélangé pendant 2 min. Une fois mélangée à sec, 17% d'eau en masse par rapport à la matière sèche, est ajouté dans le malaxeur. Il faut éviter la formation d'agglomérats et la poudre collée le long des parois peut être décollée pour améliorer l'homogénéité du mélange. Enfin, le mélange est pressé dans une matrice métallique utilisée pour préparer des briques de dimensions de $4*4*16 \text{ cm}^3$, avec une pression appliquée de 78 bars. Les parois du moule sont lubrifiées par un lubrifiant (silicone), de façon à réduire les frottements entre le matériau et le moule lors du pressage et lors du démoulage. Les briques crues et pressées sont ensuite mises dans des enceintes fermées à humidité contrôlée pendant 28 jours.

VII.2. Etude rhéologique

L'ensemble des essais en mode écoulement a été réalisé avec un rhéomètre rotatif à contrainte imposée de marque CARRIMED. Pour les essais en régime dynamique, nous avons

utilisé un deuxième rhéomètre à contrainte imposé (AR1500ex, TA instruments, France). Les deux rhéomètres sont couplés à un logiciel de programmation et d'acquisition de données à la température de 20°C. La géométrie retenue est en plans parallèles de 2 cm de diamètre, espacés d'un entrefer de 1000 µm. Lors de la rotation du plateau supérieur mobile, le matériau est cisailé dans l'épaisseur, le plateau inférieur restant fixe. La géométrie à plans parallèles présente plusieurs avantages, comme l'utilisation d'une faible quantité d'échantillon (de 0,2 à 0,3 mL), ce qui permet une stabilisation rapide de la température et la possibilité d'ajuster l'entrefer dans une gamme très large. La géométrie plans parallèles permet donc d'étudier des échantillons visqueux contenant des particules en utilisant un large entrefer. D'autre part, cette géométrie permet d'optimiser la sensibilité en déformation. Toutes ces raisons en font une géométrie fréquemment choisie.

VII.3. Caractérisations mécaniques

VII.3.1. Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore

La méthode d'échographie en transmission en milieu infini a été utilisée afin de déterminer les propriétés d'élasticité des composites. Ces essais ont été réalisés à température ambiante. La condition du milieu infini spécifie que la longueur d'onde λ du signal émis doit être très petite devant les dimensions du milieu dans lequel il se propage. Les mesures ont été effectuées en utilisant le mode longitudinal (solicitation en traction et compression, avec une vitesse de propagation V_L) et le mode transversal (solicitation en cisaillement, avec une vitesse de propagation V_T) se propageant dans un milieu suppose isotrope.

La condition d'hétérogénéité du milieu vis à vis de l'onde doit être également remplie. Pour ce faire, il est impératif que la longueur d'onde λ soit très grande devant la taille des hétérogénéités du milieu. Dans notre cas, et compte tenu des différentes dimensions des composants de la matrice ainsi que des fibres (10 à 20 mm), la fréquence des transducteurs a été choisie à 500kHz. De courtes impulsions sont propagées à travers l'échantillon. Ces ondes sont émises par un transducteur de type Panametric Sofranel. Cette technique permet de mesurer le temps de vol lié à la vitesse des ondes ultrasonores. Le montage expérimental est décrit en **Figure II.8**.

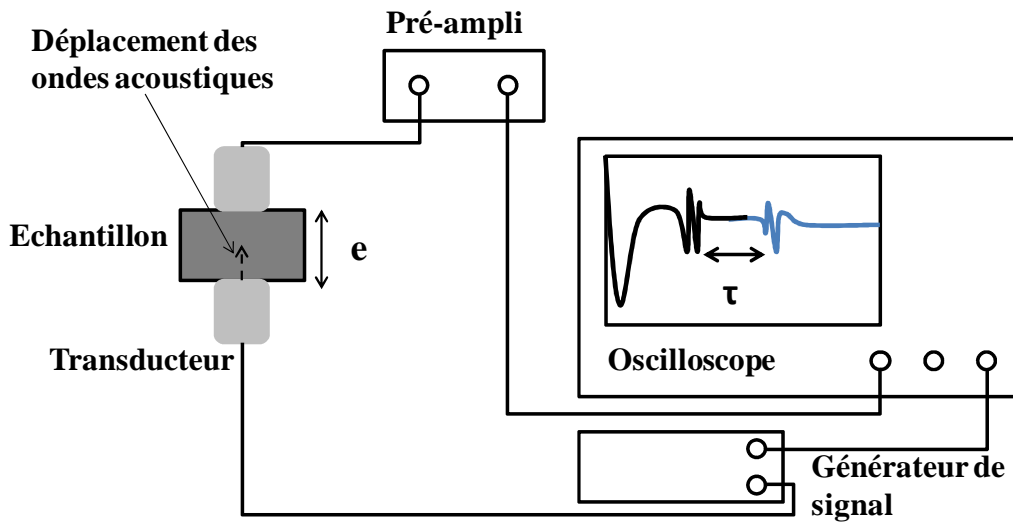


Figure II.8 : Dispositif expérimental de mesure en milieu infini par transmission.

Pour mesurer respectivement les vitesses de propagation des ondes US longitudinales (V_L) et transversales (V_T), un couplant visqueux assure un contact le plus parfait possible entre les transducteurs et le matériau. L'intervalle de temps entre 2 échos (τ) correspond au temps de propagation de l'onde dans l'échantillon. Les valeurs de τ_L (ondes longitudinales) et τ_T (ondes transverses) ainsi que la masse volumique apparente (ρ) et l'épaisseur du matériau (e) permettent de calculer les propriétés d'élasticité à partir des expressions suivantes :

$$V_L = \frac{e}{\tau_L} \quad \text{Équation II-2}$$

$$V_T = \frac{e}{\tau_T} \quad \text{Équation II-3}$$

Les modules d'Young (E) et de cisaillement (G) sont alors calculés d'après les équations :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad \text{Équation II-4}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{Équation II-5}$$

Enfin, le coefficient de Poisson est déterminé à partir des équations précédentes :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{Équation II-6}$$

VII.3.2. Caractérisation mécanique en flexion 4 points

Des essais de flexion quatre points ont été effectués sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 40x40x160 mm³. Ces essais ont été réalisés sur un appareil de type EZ 20 Lloyd Instrument de marque AMETEK, en accord avec la norme AFNOR NF-EN-993-6. La vitesse de déplacement de traverse est de 0,1 mm/min. Les valeurs de la force et de déplacement de traverse sont enregistrées simultanément. 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, comme décrit dans la **Figure II.9**.

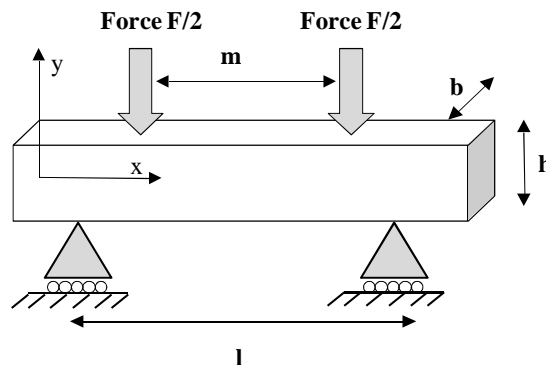


Figure II.9 : Schéma du montage de flexion 4 points.

Les composites, de section $b \times h$ étant supposés homogènes, la contrainte normale de traction σ_{xx} appliquée sur la section de la poutre prismatique sera déterminée par l'équation :

$$\sigma_{xx} = \frac{3}{2} \frac{F(l - m)}{bh^2} \quad \text{Équation II-7}$$

VII.3.3. Suivi de l'endommagement

VII.3.3.1 Mesure de la déformation

Lors des essais de flexion 4 points, des jauges de déformation de type 1-LY41- 10/120 (HBM, Darmstadt, Germany) ont été collées, en appliquant une sous-couche de colle commercialisée par HBM, de type X60, sur les faces supérieures en compression et inférieures en traction afin de mesurer la déformation ε de l'éprouvette. Des jauges de compensation sont également utilisées pour corriger les effets de la température. Le montage est décrit dans la **Figure II.10**.

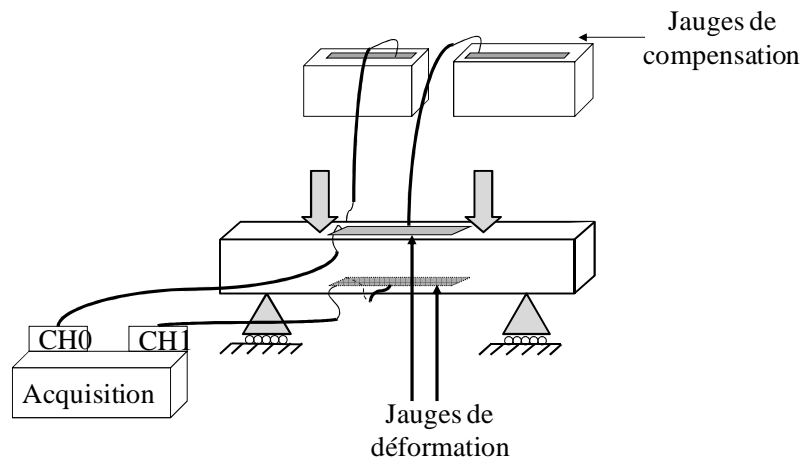


Figure II.10 : Schéma du montage de flexion 4 points avec raccordement des jauges.

Les essais de flexion 4 points instrumentés permettent, 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. Cette technique de flexion 4 points présente également l'avantage d'une distribution uniforme des contraintes

normales entre les points d'application de la charge et garantit, dans cet intervalle, une rupture gouvernée par le défaut le plus critique.

VII.3.3.2 Emission acoustique

L'émission acoustique (E.A.) est la discipline scientifique étudiant le phénomène de génération d'ondes élastiques transitoires résultant de dissipations d'énergie provenant de sources localisées à l'intérieur d'un matériau, sous l'effet d'une sollicitation. En effet, pour un chargement mécanique, le matériau s'endommage, ce qui se traduit par l'apparition d'un défaut qui se développe et provoque une 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, comme présenté dans la **Figure II.11**.

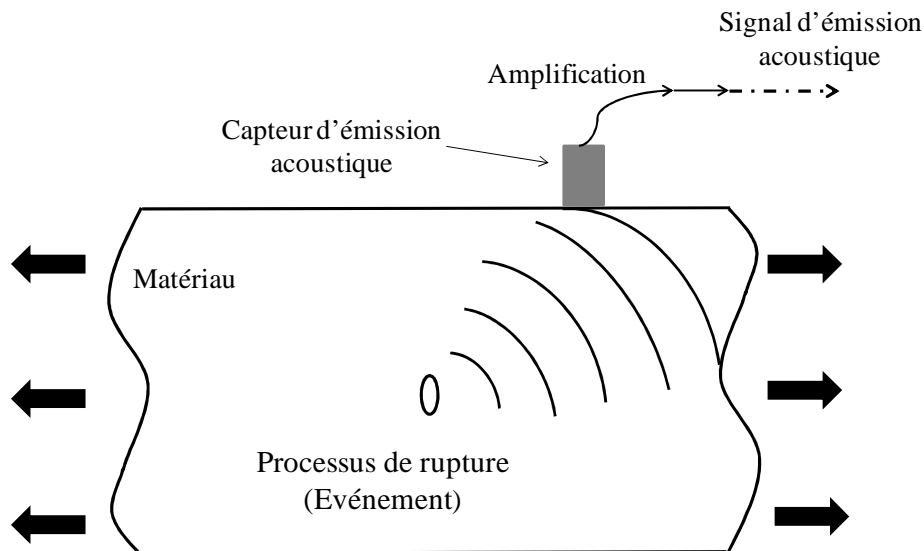


Figure II.11 : Principe de l'émission acoustique.

Les processus de rupture des matériaux composites créent localement des discontinuités, des déformations et des contraintes. Ce sont des sources d'ondes qui se propagent dans le matériau. 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.

Les signaux successifs enregistrés lors des différentes expériences sont appelés salves et sont présentés **Figure II.12**.

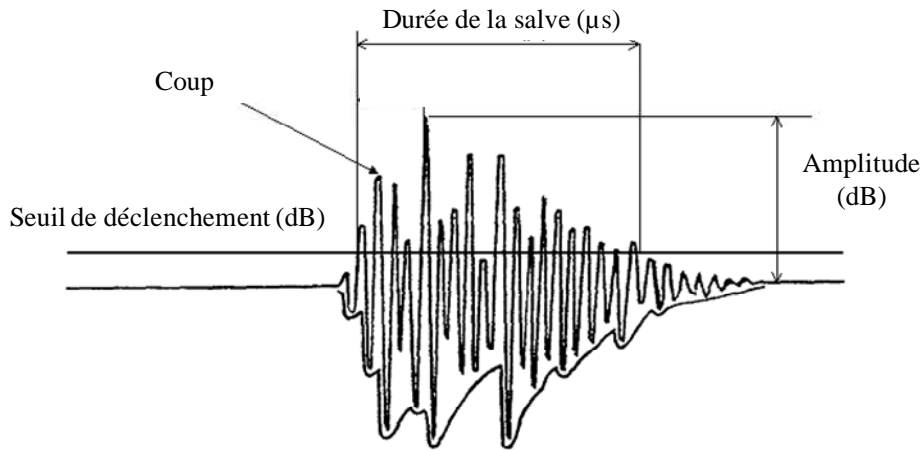


Figure II.12 : Représentation d'une salve d'émission acoustique.

Une salve est composée 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 son amplitude. 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 et elle correspond à l'aire sous la salve. Le comptage du nombre de salves ou du nombre d'alternances au-dessus d'un seuil déterminé reste la méthode de traitement la plus couramment utilisée à cause de sa facilité de mise en œuvre.

VII.3.4. Test de compression

Les tests de compression ont été réalisés sur la machine d'essai EZ 20 Lloyd Instrument AMETEK, utilisée précédemment pour les essais de flexion 4 points, équipée d'une cellule de charge de 20 kN. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante jusqu'à la rupture avec une vitesse de déplacement de $0,1 \text{ mm/min}^{-1}$. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette. Les essais de compression ont été effectués sur des éprouvettes préalablement rectifiées à l'aide d'une carotteuse afin d'obtenir une forme cylindrique dont le diamètre est de 28 mm et la longueur de 35 mm.

VII.4. Caractérisations thermiques

VII.4.1. Conductivité thermique

VII.4.1.1 Mesure du flux de chaleur en mode stationnaire

La face avant d'un échantillon carré de dimensions $3 \times 3 \text{ cm}^2$ est chauffée par une résistance électrique de sorte à établir une différence de température (ΔT) d'environ 5°C entre les deux faces de l'échantillon, mesurée par un capteur de différence de température. La cellule de mesure dispose aussi de deux fluxmètres de marque CAPTEC, permettant de capter le flux thermique traversant la face avant et le flux sortant de la face arrière, comme présenté dans la **Figure II.13**.

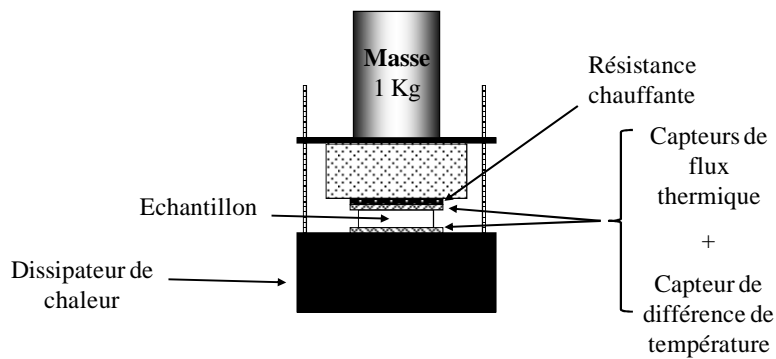


Figure II.13 : Montage de la cellule utilisé pour mesurer la conductivité thermique.

Connaissant le flux moyen (ϕ_{moyen}) traversant l'échantillon, la résistance thermique apparente (R_a) est obtenue par la relation suivante :

$$R_a = \frac{\Delta T}{\phi_{moyen}} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$$

où (e), (λ), (S) sont respectivement, l'épaisseur, la conductivité thermique et la section de l'échantillon. Cette mesure faite sur trois échantillons d'épaisseurs différentes (inférieure à 6 mm), pour une même section S ($3 \times 3 \text{ cm}^2$), permet de tracer la résistance thermique apparente en fonction de l'épaisseur. La droite obtenue a pour pente l'inverse de la conductivité thermique.

VII.4.1.2 Mesure en mode transitoire

La technique flash laser a été développée par Parker afin d'obtenir des mesures rapides de la conductivité thermique d'échantillons de petites dimensions. Elle consiste à envoyer une impulsion énergétique sur la face avant d'un échantillon cylindrique de faible épaisseur. La chaleur absorbée diffuse à travers le matériau et la diffusivité (α) est déterminée par l'analyse de l'évolution de la température de la face arrière de l'échantillon (thermogramme). La conductivité thermique effective (λ) peut être calculée en utilisant la relation :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Équation II-8}$$

Où C_p est la chaleur spécifique et ρ la masse volumique apparente de l'échantillon.

L'échauffement de la face avant se fait par un laser verre dopé au néodyme de marque Quantel ayant une durée d'impulsion d'environ 450 μ s et une longueur d'onde de 1,06 μ m. Le faisceau en sortie a un diamètre de 16 millimètres et sa divergence est de 4 milliradians. L'énergie envoyée par le laser peut être réglée en jouant sur la puissance. La tension peut varier entre 1000 V à 2000 V. La détection de l'évolution de la température est assurée par un détecteur photoconducteur infrarouge HgCdTe de marque Optilas, dont la cellule est refroidie à l'azote liquide. Le porte échantillon est un matériau de faible diffusivité (téflon). L'échantillon est maintenu par une série de rondelles en téflon et en cuivre, percées en leur centre. Les rondelles de cuivre sont utilisées car elles réfléchissent une partie du faisceau.

Le faisceau émis lors de l'impulsion laser est positionné à l'aide d'un miroir sur la face avant de l'échantillon. L'élévation de température de la face arrière, captée par un détecteur infrarouge, est transmise sous la forme d'un signal électrique via un préamplificateur et un oscilloscope. Ce signal est enregistré dans un ordinateur. Le montage est présenté **Figure II.14**.

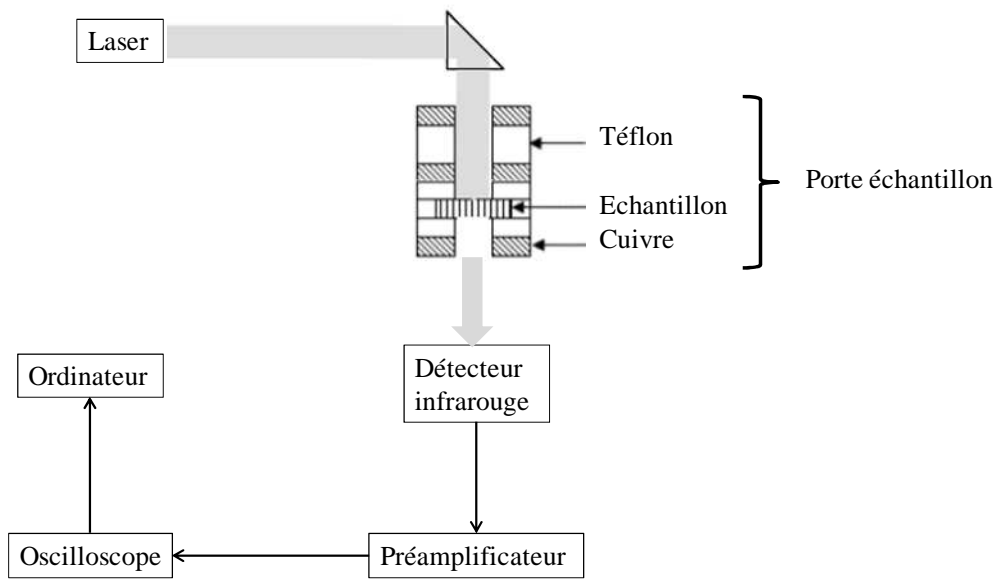


Figure II.14 : Schéma du dispositif expérimental flash-laser.

VII.4.2. Mesure de la capacité calorifique par calorimétrie

Les valeurs de capacité calorifique, entre autres nécessaires au calcul de la conductivité thermique, sont soit issues de la littérature, soit mesurées par calorimétrie. Les calorimètres utilisés sont de type différentiel. Leur principe est basé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon (E) et une cellule vide, de référence (R).

L'appareil utilisé est un calorimètre adiabatique type Calvet (C80, Setaram). Les zones A, B, C sont à la même température. Des thermocouples se trouvent sur les côtés, au-dessus et en dessous des creusets **Figure II.15**. La forme de l'échantillon n'a donc a priori aucune importance ; il peut être en poudre ou massif.

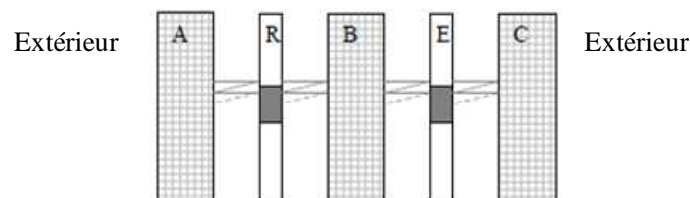


Figure II.15 : Représentation en coupe du calorimètre C80 ; A, B, C : bâti du calorimètre ; R et E sont respectivement la cellule de la référence et celle de l'échantillon.

La mesure de capacité calorifique à basse température nécessite tout d'abord d'effectuer un blanc avec deux creusets vides et de placer l'échantillon à tester avec un creuset vide. Etant donné la forte inertie du four, après 2 heures de stabilisation à 30°C, une montée en température a été appliquée à vitesse lente (0,2 °C/min) jusqu'à 120°C, puis un palier de 2 heures à 120°C. La capacité calorifique est ensuite obtenue d'après la formule suivante :

$$C_p = \frac{A_e - A_B}{mv} \quad \text{Équation II-9}$$

où A_e et A_B sont les amplitudes des signaux mesurés pour l'échantillon et le blanc respectivement, m est la masse de l'échantillon et v est la vitesse de montée en température.

VII.5. Durabilité du composite

VII.5.1. Echange hydrique

Pour étudier les échanges hydriques des matériaux composites, nous avons opté pour l'utilisation de solutions saturées de sel pour contrôler l'humidité. Les échantillons sont placés dans une atmosphère à humidité relative imposée HR, à température ambiante. Le dispositif expérimental est composé d'un bac fermé de dimension 50*30*30 cm³, d'un récipient contenant 2 litres de solution saline placés au fond de l'enceinte et de porte-échantillons sous forme de grilles en métal. Le montage est présenté **Figure II.16**.

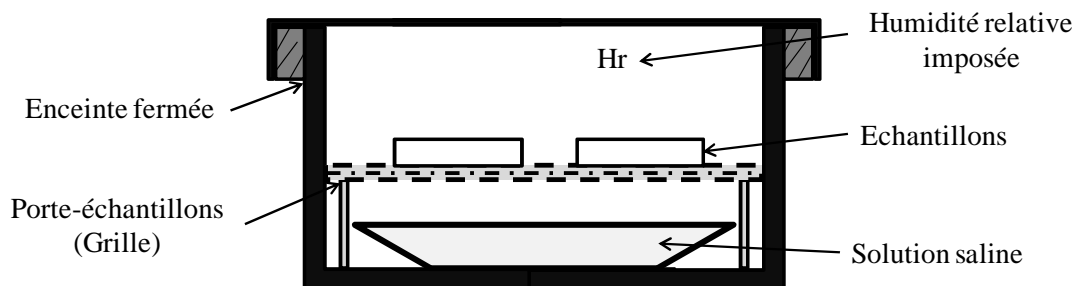


Figure II.16 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode des solutions salines.

VIII. Références bibliographiques

- [1] Pruett R.J., Webb H.L., "Sampling and analysis of Kga-1b well-crystallized kaolin source clay". *Clays and Clay minerals*, 1993, 41, 514-519.
- [2] Malengreau N., Muller J.P., Calas G., "Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study". *Clays and Clay minerals*, 1994, 42, 137-147.
- [3] Delineau T., Alliard T., Muller J-P., Barres O., Yvon J., Cases J-M., "FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites". *Clays and Clay minerals*, 1994, 42, 308-320.
- [4] Gaité J. M., Ermakoff P., Alliard T., Muller J-P., "Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite". *Clays and Clay minerals*, 1997, 45, 496-505.
- [5] 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.
- [6] Jouenne C. A., "Traité de céramiques et matériaux minéraux". Editions Septima, Paris, 1990, 219 et 507.
- [7] 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.
- [8] Soro N.S., Blanchart P., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J.M., Bonnet J. P., "Iron role on mullite formation from kaolin's". *Journal of American Ceramic Society*, 2003, 86, 129-134.
- [9] Caillère S., "Minéralogie des argiles". Ed. Masson, 1982, Tome I-II.
- [10] Caillère S., Hénin S., "Physical and chemical properties of phyllosilicates". *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures / ed. par F. LÉVY*. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1976, 185-267.
- [11] Powder Diffraction File, "Alphabetical indexes for experimental patterns, inorganic phases". Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, sets 1-52, 2002, 1154 p.
- [12] Le Troedec M., "Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2009, numéro d'ordre 65-2009.

[13] Farmer V. C., "Infra red spectroscopy". Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals / ed. par H. VAN OLPHEN, J. J. FRIPIAT. Oxford : Pergamon Press, 1979, 285-330.

[14] Slaughter M., Keller W.D., "High Temperature from impure kaolin clays". Am. Ceram. Soc. Bull, 1959, 38, 703-707.

[15] Lemaitre J., Bulens M., Delman B., "Proc. Int. Clay Conf". 1975, Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing, Wilmette, 1976, 539-544.

[16] Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay I., "Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series". J. Am. Ceram. Soc, 1987, 70, 837-842.

[17] Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M. P., De Aza S., Moya J. S., "Kaolinitemullite reaction series : a TEM study". J. Mater. Sc., 1990, 25, 607-612.

[18] Lee S., Kim Y.J., Moon H.S., "Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope". J. Am. Ceram. Soc, 1999, 82, 2841-2848.

[19] Douard N., "Pourquoi la terre crue dans l'habitat ? ". rapport de stage ENSCI, 2007.

[20] Ferrari S., Gualtieri A.F., "The use of illite clays in the production of stoneware tile ceramics". Applied Clay Science, 2006, 32, 73-81.

CHAPITRE III : ETUDE RHEOLOGIQUE ET ACTIVITE POUZZOLANIQUE

PARTIE A : ETUDE RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS ARGILEUSES

I. Introduction

Les procédés de mise en forme traditionnels des matériaux de construction sont le coulage, le pressage et l'extrusion. Il convient donc d'adapter les propriétés des pâtes ou des suspensions, et en particulier leur écoulement, au mode de fabrication envisagé. Toutefois, les suspensions industrielles sont des mélanges complexes intégrant différents types de minéraux argileux. Il paraît judicieux de s'interroger sur l'influence de la nature des argiles contenues dans le minéral argileux sur les propriétés d'écoulement, et sur l'influence d'un éventuel ajout de liant hydraulique (milieu calcique et basique) sur ces propriétés. Il est peut-être également possible d'utiliser la rhéologie pour obtenir des informations, au moins semi-quantitatives, sur la composition en argile des mélanges utilisés. Enfin, la modélisation des propriétés d'écoulement est-elle possible à partir d'un modèle simple prenant en compte la surface spécifique et les charges de surfaces des plaquettes d'argile ?

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence de divers paramètres tels que la nature minéralogique des matières premières, l'introduction d'hydroxyde de calcium, l'ajout d'un agent dispersant et les valeurs de pH sur le comportement rhéologique de deux argiles modèles, la kaolinite **Kga-1b** et l'**illite80**, ainsi que sur deux mélanges industriels **A1** et **A2**. Le comportement de ces minéraux argileux a également été étudié en mode dynamique pour mettre en évidence l'aspect viscoélastique, en particulier des matériaux modèles.

II. Mesures en mode écoulement

L'écoulement d'un mélange argileux repose essentiellement sur les interactions colloïdales entre les particules. Les facteurs influençant cet écoulement sont nombreux. On peut citer la variation des valeurs de pH, la nature des cations présents en solution, le pourcentage volumique de matière argileuse, la taille et la forme des particules. Ces facteurs modifient l'équilibre entre les différentes forces en présence dans les suspensions, comme les forces de Van der Waals (force cohésives), les forces électrostatiques (forces attractives ou répulsives), et les forces d'exclusions dues aux effets stériques [1] [2].

II.1. Préparation des suspensions

Le protocole opératoire utilisé pour élaborer les suspensions argileuses concentrées correspond à celui décrit dans la norme EN 196-3 (norme destinée à la préparation de mortiers pour des tests de temps de prise à l'aiguille Vicat).

A l'aide d'un agitateur à hélice, 35 ml d'eau osmosée et 30 g de solide (mélange de minéral argileux et éventuellement d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sont agités pendant 90 secondes à la vitesse de 5 tr. s^{-1} . Après à une pause de 30 s permettant la récupération de la matière sur les parois du malaxeur, un malaxage pendant 90 secondes à la vitesse de 7 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ est opéré. Les propriétés rhéologiques des suspensions sont alors mesurées.

II.2. Description de l'appareillage

L'ensemble des essais a été réalisé avec un rhéomètre à contrainte imposée de marque CARRIMED, couplé à un logiciel de programmation et d'acquisition de données à la température de 20°C. La géométrie retenue est en plans parallèles de 20 mm de diamètre, espacés d'un entrefer de 1000 μm . Lors de la rotation du plateau supérieur mobile, le matériau est cisailé dans l'épaisseur, le plateau inférieur restant fixe. La géométrie à plans parallèles présente plusieurs avantages, comme l'utilisation d'une faible quantité d'échantillon (de 0,2 à 0,3 mL), ce qui permet une stabilisation rapide de la température et la possibilité d'ajuster l'entrefer dans une gamme très large. Elle permet également d'une part d'étudier des échantillons visqueux contenant des particules en utilisant un large entrefer, et d'autre part d'optimiser la sensibilité en déformation.

II.3. Protocole expérimental

Le comportement rhéologique des suspensions en mode écoulement a été caractérisé en effectuant une rampe montante en contrainte imposée ($\sim 0,33$ Pa/s). Les mesures ont été effectuées sur des suspensions non pré-cisaillées afin de maximiser notamment le seuil de contrainte des matériaux et ainsi de le détecter avec davantage de précision. L'équation rhéologique d'état $\tau = f(\dot{\gamma})$ reliant la déformation de cisaillement, $\dot{\gamma}$, à la contrainte de cisaillement, τ , détermine les propriétés rhéologiques de la suspension. Les mesures rhéologiques ont été effectuées à taux de chargement élevé et identique quelque soit la nature du minéral argileux, le but de cette étude étant d'optimiser le comportement rhéologique de mélanges de minéraux argileux, dans des conditions proches de celles utilisées lors de la mise en œuvre des pâtes par coulage ou par extrusion.

II.4. Optimisation de la concentration des suspensions

La concentration en minéral argileux est un des paramètres influençant les propriétés rhéologiques des suspensions argileuses. Les rhéogrammes obtenus à différentes concentrations pour les mélanges A1 et A2 sont représentés en **Figure.III.1**. Afin de trouver la concentration la plus élevée correspond au taux de charge maximal permettant de mesurer des paramètres rhéologiques, notamment la contrainte seuil, avec l'instrument utilisé.

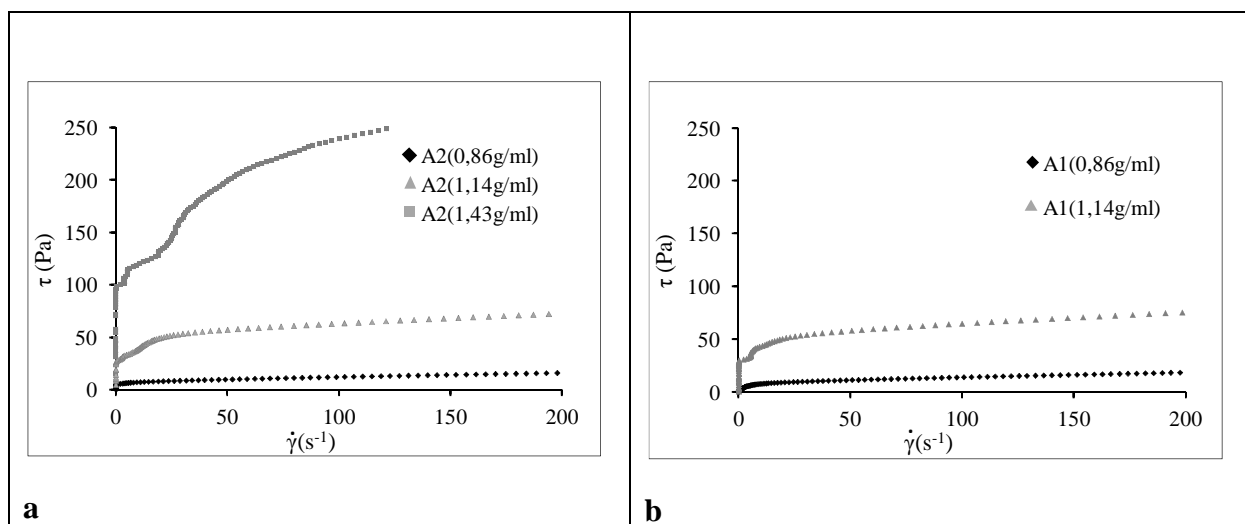


Figure III.1 : Rhéogrammes en fonction de la concentration (exprimées en g de matière sèche /ml d'eau) pour a) : l'argile A2 : 0,86g/ml, 1,14g/ml, 1,43g/ml ; b): l'argile A1 : 0,86g/ml, 1,14g/ml

Les suspensions A2 ont un comportement rhéofluidifiant pour les concentrations égales à 0,86 g/ml et 1,14 g/ml. A partir d'une concentration égale à 1,43 g/ml, le comportement rhéologique devient perturbé à faible vitesse de cisaillement. Pour les suspensions A1, le taux de charge maximal adapté à l'instrument utilisé est de 0,86 g/ml. Cette dernière concentration est donc celle retenue dans la suite de cette étude.

II.5. Comportement rhéologique des suspensions

La kaolinite Kga1-b et l'illite80 présentent un comportement de fluide à seuil rhéofluidifiant thixotrope. L'origine de la contrainte seuil s'explique par l'existence, au départ, d'une certaine structure ou d'une cohésion due aux forces interparticulaires dans la suspension. Cet effet résulte d'un équilibre entre les forces de friction, les forces intermoléculaires attractives de type Van Der Waals et les forces répulsives d'origine électrostatique. Pour la valeur de concentration utilisée, il existe un réseau tridimensionnel d'interactions dans tout le volume. Le fluide présente alors un seuil de contrainte minimum, τ_0 , appelé également seuil de plasticité qui doit être appliqué pour briser le réseau et amorcer l'écoulement [3]. La rhéofluidification des suspensions peut s'expliquer par l'orientation ou la désagrégation des unités structurales en suspension sous l'effet de la vitesse de cisaillement. Cet effet est schématisé dans la **Figure.III.2**.

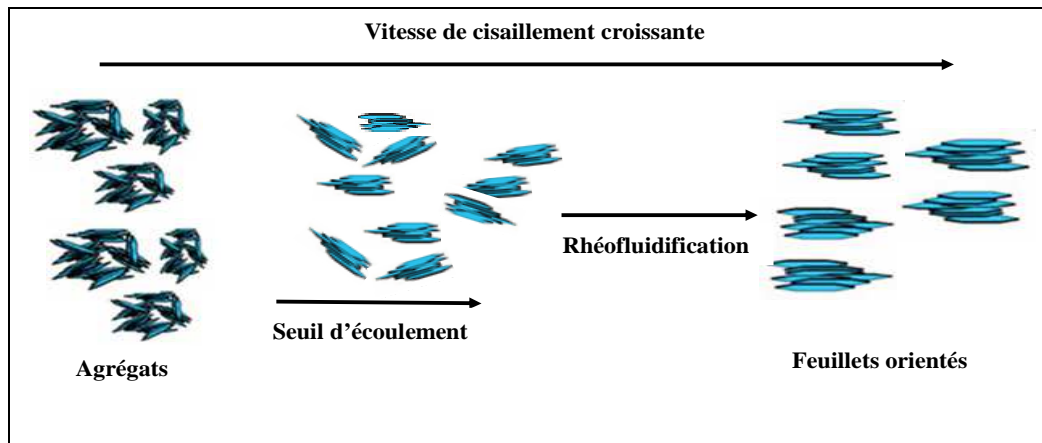


Figure III.2 : Orientation des agrégats sous l'effet des forces hydrodynamiques.

Le modèle d'Herschel-Bulckley paraît le plus adapté pour modéliser les rhéogrammes obtenus dans cette étude. Il se présente sous la forme :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

Équation III-1

Avec : τ_0 : seuil de contrainte en Pa

k : indice de consistance en Pa.sⁿ

$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse en s⁻¹

n : indice d'écoulement ($0 < n < 1$)

L'application de ce modèle aux courbes de comportement rhéologique permet d'obtenir les valeurs de la contrainte seuil, de l'indice de consistance, k et de l'indice d'écoulement, n .

Après avoir mesuré les comportements rhéologiques de deux suspensions argileuses industrielles A1 et A2 contenant des proportions différentes d'illite et de kaolinite, nous les avons comparés aux résultats obtenus avec les deux minéraux argileux Kga-1b et illite80. Les résultats sont indiqués dans la **Figure III.3** et les paramètres de simulation sont indiqués dans le **Tableau III.1**.

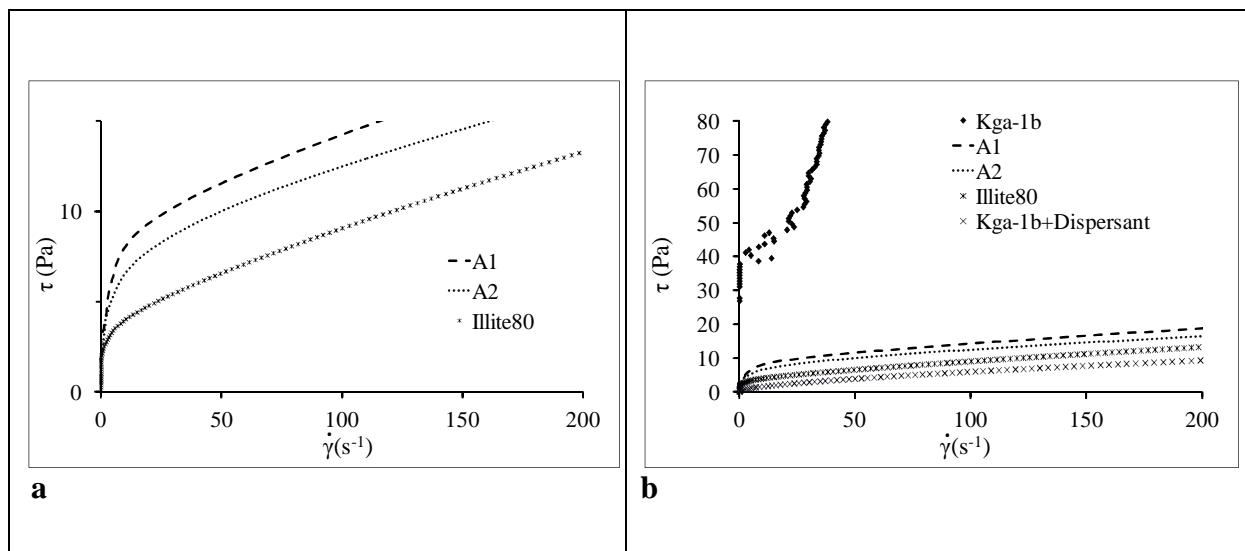


Figure III.3 : Rhéogrammes des minéraux argileux a) A1, A2 et illite80. b) A1, A2, Kga-1b, Kga-1b et dispersant et illite 80

Pour la concentration en charge solide de 0,85 g/mL dans l'eau osmosée, le Kga-1b seul présente un comportement rhéologique mal défini, comme présenté dans la **Figure III.3.b**. L'addition d'un dispersant dans la kaolinite pure est donc nécessaire pour obtenir une

suspension présentant un comportement rhéologique quantifiable à la concentration étudiée. En rajoutant à la suspension de kaolinite 0,1 % de polyméthacrylate estérifié à 40% en masse par du polyéthylène glycol (PCP27, masse moléculaire $M_w = 1100$ g/mol, formule (**Figure III.4**), le Kga-1b présente un écoulement non perturbé et un comportement rhéologique rhéofluidifiant déjà observé dans la littérature [4].

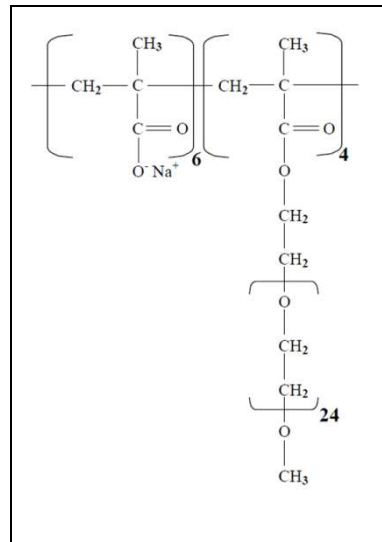


Figure III.4 : Formule chimique du sel de sodium du polyméthacrylate estérifié à 40% en masse par du polyéthylène glycol

Les trois autres minéraux argileux présentent bien le comportement rhéologique rhéofluidifiant attendu, même pour ces taux de chargement assez élevés.

L'analyse des paramètres obtenus par simulation des courbes rhéologiques en utilisant le modèle de Herschel-Bulckley permet d'affiner les résultats. La contrainte seuil mesurée pour l'illite80 est assez faible (1,90 Pa). Une telle suspension est donc susceptible d'être mise en œuvre par un procédé de coulage et ne nécessite pas d'utiliser un dispersant pour augmenter la fluidité. Les suspensions A1 et A2 ont une contrainte seuil beaucoup plus faible que celle de Kga-1b, qui est une argile riche en kaolinite. La valeur de cette contrainte est plus proche de celle de l'illite80. Enfin, l'indice d'écoulement n est d'un ordre de grandeur comparable à celui de la suspension d'illite80. Il semblerait que le comportement rhéologique des argiles A1 et A2 soit gouverné par l'illite contenue dans ces minéraux argileux, même si sa teneur est inférieure à celle de la kaolinite. On peut l'attribuer à la grande différence de

surface spécifique existant entre la kaolinite et l'illite. En effet, la surface spécifique de Kga1-b est d'environ $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ alors que celle de l'illite80 est d'environ $87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

	Contrainte seuil (Pa)	k (Pa.sⁿ)	n	S_p (m².g⁻¹)	pH
Kga-1b	38,67	Non mesurable	Non mesurable	11	4,8
Kga-1b+ Dispersant	0,55	0,21	0,70		5,5
Illite80	1,90	0,37	0,65	87	9
A1	0,98	2,95	0,33	36	8,7
A2	0,86	2,16	0,38	40	8,8

Tableau III.1 : Paramètres de simulation obtenus en modélisant le comportement rhéologique avec la loi de Herschel-Bulkley, ainsi que les surfaces spécifiques et les valeurs de pH

La nature des surfaces d'argile et la surface spécifique expliquent également les valeurs de pH mesurées pour les deux argiles industrielles, qui sont proches de celles de l'illite80.

Ces résultats montrent que les propriétés macroscopiques de mélanges de minéraux argileux sont conditionnées par les propriétés de surface (les charges de surface conditionnent les valeurs de pH, par exemple) [5]. Il existe donc plusieurs solutions pour ajuster le comportement rhéologique de mélanges à des contraintes de procédés industriels :

- Une solution consiste à ajouter des dispersants, qui modifient l'équilibre des forces à l'œuvre entre les particules. Cette solution est efficace mais les additifs utilisés augmentent le coût du matériau final.
- Une autre possibilité consiste à modifier le taux d'eau. Cette solution, simple à mettre en œuvre, induit des surcoûts, notamment au niveau du séchage. Il est en

effet peu judicieux d'ajouter de l'eau pour ensuite la retirer. D'autre part, l'augmentation du taux d'eau peut induire des contraintes mécaniques lors du séchage et provoquer des défauts (fissures) dans le matériau final.

- Enfin, il est également possible de modifier la composition minéralogique des suspensions, avec la difficulté du point de vue industriel de la faisabilité d'une telle option au vu de l'exploitation à grande échelle des ressources et de la variabilité dans la composition des gisements naturels.

II.6. Comportement rhéologique des suspensions en présence d'hydroxyde de calcium

La **Figure.III.5.** présente le comportement rhéologique d'une suspension des minéraux argileux illite80, Kga-1b, A1 et A2 en suspension aqueuse en présence de 0,086 g.ml⁻¹ de chaux Ca(OH)₂. La valeur du pH est alors fixée à 12,8 pour toutes les suspensions.

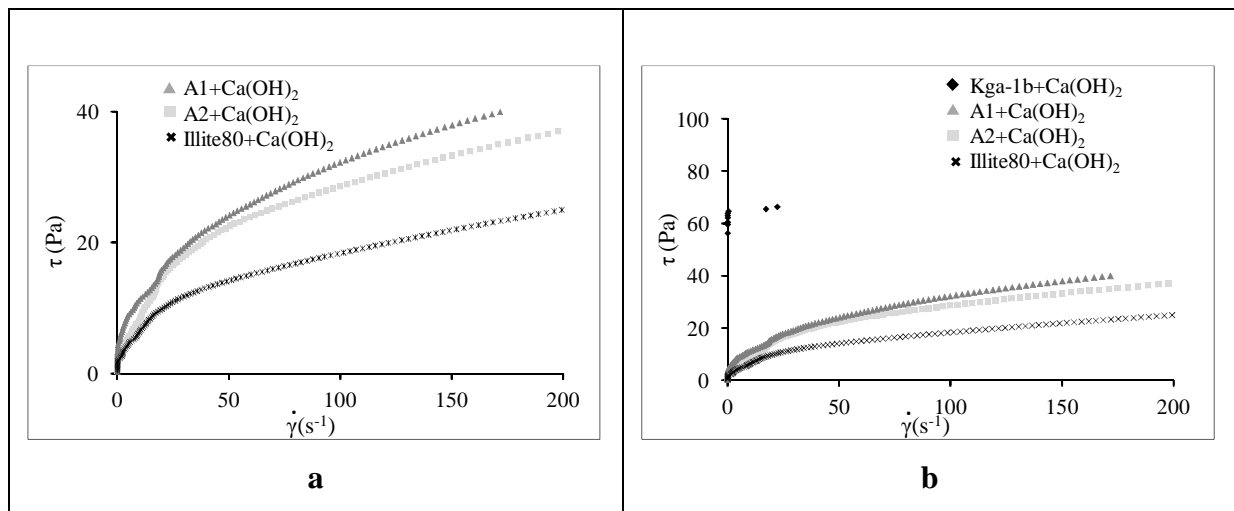


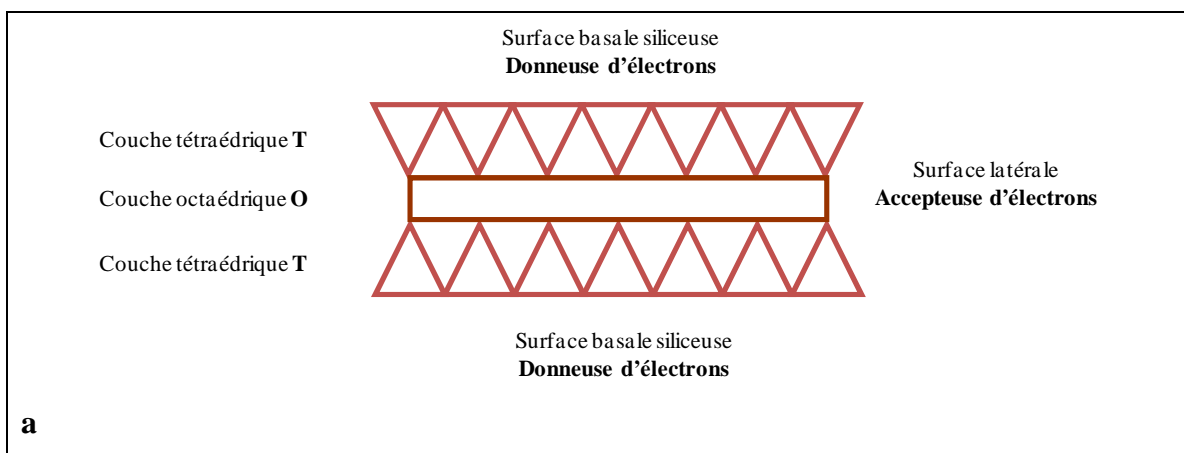
Figure III.5 : Rhéogrammes obtenus pour a)- les deux argiles A1, A2, et l'illite80 en milieu basique et calcique. b)- A1, A2, Kga-1b et l'illite80 en milieu basique et calcique

	Contrainte seuil (Pa)	k (Pa.sⁿ)	n
A1 + Ca(OH)₂	1,33	3,71	0,46
A2 + Ca(OH)₂	1,05	2,04	0,38
Kga-1b + Ca(OH)₂	64,71	Non mesurable	Non mesurable
Illite80 + Ca(OH)₂	0,96	2,16	0,45

Tableau III.2 : Paramètres de simulation obtenus en modélisant le comportement rhéologique avec la loi de Herschel-Bulkley

L'addition de chaux à une suspension d'illite conduit à une diminution de la contrainte seuil (qui diminue de 1,09 Pa à 0,96 Pa) et de l'indice d'écoulement (de 0,65 à 0,45). Cette diminution du paramètre n traduit un éloignement du comportement réel du comportement idéal newtonien, pour lequel $n = 1$. Ce comportement est gouverné par les propriétés de surface de l'illite, en particulier les propriétés électrostatiques pouvant exister dans le solvant aqueux polaire.

Les particules d'illite présentent deux types de surfaces : des surfaces basales siliceuses, donneuses d'électrons (au sens de Lewis) au travers des doublets électroniques présents sur les atomes d'oxygène des groupements Si-O-Si, et des surfaces latérales négatives dans le vide, présentant des liaisons coupées Si-O⁻ et Al-O⁻, comme présenté sur la **Figure.III.6.a**.



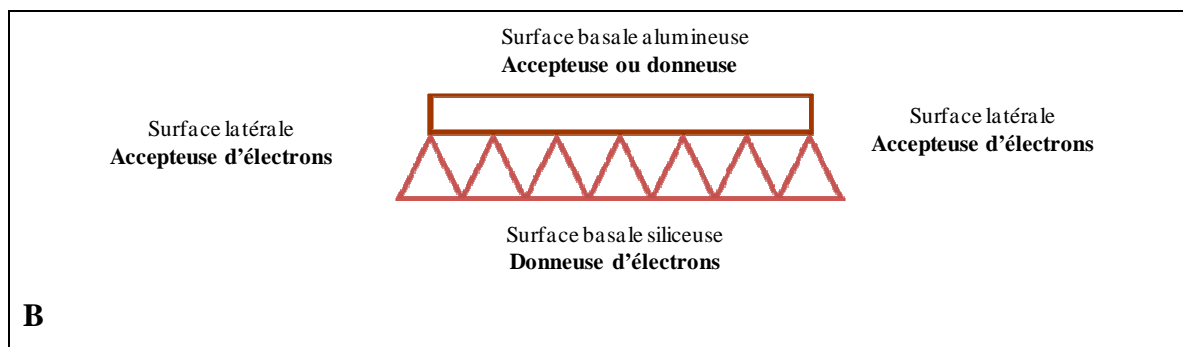


Figure III.6 : Description des différentes surfaces a)-de l'illite, b)-de la kaolinite

Quelles que soient les valeurs de pH, les interactions base/base entre les plaquettes d'illite sont forcément répulsives. Les interactions bord/bord, également répulsives, sont considérées négligeables du fait du facteur de forme des plaquettes argileuses. En milieu très basique, toutes les surfaces présentent le même signe de charge de surface négatif. De plus, des études précédentes ont montré que dans un milieu basique riche en calcium, les ions Ca^{2+} entourés de leur sphère d'hydratation s'adsorbaient sur les surfaces basales siliceuses [5]. Cette adsorption, globalement neutre, ne modifie pas la charge globale des plaquettes d'argile, mais conduit à un écrantage de ces charges. Cet effet se traduit au niveau du comportement rhéologique par une diminution de la contrainte seuil et de l'indice d'écoulement [6].

En revanche, l'ajout de 10% en masse d'hydroxyde de calcium dans une suspension concentrée de kaolinite augmente la contrainte seuil de la suspension, qui passe de 38 Pa à 65 Pa. Ce résultat traduit la formation d'un système cohésif qui renforce la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante au cisaillement. Les interactions entre les surfaces latérales chargées négativement et les surfaces basales alumineuses chargées positivement seraient responsables de la structuration de la suspension en présence de chaux de la suspension de kaolinite [7] [1]. Des résultats obtenus avec des suspensions argileuses diluées indiquent également une augmentation de la consistante (k) et une diminution de l'indice d'écoulement (n) de la suspension lors de l'addition de 10% massique de chaux [8].

Ce comportement en milieu calcique pourrait s'expliquer par l'adsorption d'ions calcium à la surface des argiles. En effet le kaolin a trois types de surfaces, deux surfaces basales, siliceuses donneuses d'électrons et alumineuses accepteuses d'électrons, ainsi que des surfaces latérales négatives qui sont constituées de liaisons coupées (dans le vide), comme présenté sur la **Figure.III.6.b**. 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 sont acceptuses d'électrons, il peut y avoir réaction avec l'eau pour donner une surface chargée négativement.

Ainsi, il existe dans les suspensions de kaolinite un déséquilibre de charge entre les surfaces basales alumineuses et siliceuses des plaquettes, ainsi que les surfaces latérales négatives. Ce déséquilibre crée une coagulation (floculation) et donc une augmentation de la contrainte seuil.

La présence de l'hydroxyde de calcium modifie le comportement de l'argile A1. Les valeurs de la consistance k et de l'indice n augmentent respectivement de $2,95 \text{ Pa.s}^n$ à $3,71 \text{ Pa.s}^n$ et de $0,334$ à $0,459$. De plus, la valeur de la contrainte seuil augmente légèrement. On peut donc en conclure qu'en milieu basique et calcique la suspension devient moins rhéofluidifiante. On peut donc supposer que le minéral argileux A1 est plus riche en kaolinite que le minéral A2.

Le comportement rhéologique de la suspension A2 n'est pas modifié par l'ajout d'hydroxyde de calcium.

II.7. Etude de la contrainte seuil et de la surface spécifique d'un mélange Kga-1b-illite80

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la contrainte seuil et la surface spécifique en fonction du pourcentage massique d'illite80 rajouté dans le Kga-1b.

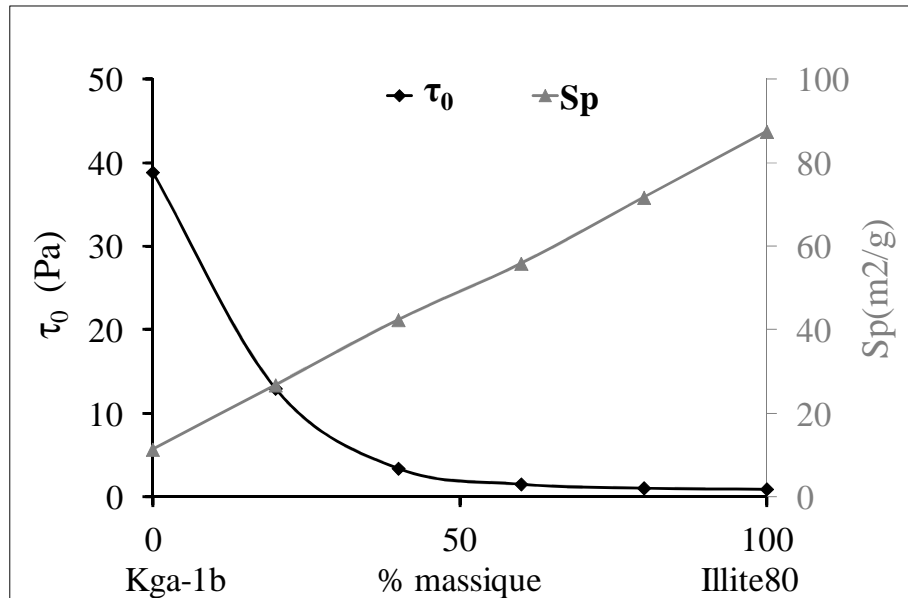


Figure III.7 : Evolution de la contrainte seuil et la surface spécifique d'un mélange de Kga-1b et d'illite80

La contrainte seuil diminue en fonction du pourcentage massique d'illite rajouté à un mélange Kga-1b/illite80. En effet, après l'ajout de 20% en masse d'illite, on note une chute très importante de la contrainte seuil du mélange illite-kaolinite. En parallèle, la surface spécifique du mélange augmente linéairement avec le pourcentage massique d'illite. Ces résultats confirment le gouvernement du comportement rhéologique des minéraux argileux par l'illite grâce à sa surface spécifique.

II.8. Influence de pH sur la contrainte seuil d'un mélange Kga-1b-illite80

Pour étudier les effets du pH sur le comportement rhéologique des mélanges argileux, nous avons utilisé des solutions tampons commerciales dont les valeurs de pH sont fixées à 4, 7 ou 10. Nous avons ensuite mélangé la matière sèche à ces solutions, à la même concentration solide que pour les études rhéologiques précédentes, et nous observons l'influence des valeurs de pH (acide, neutre ou basique) du milieu sur la contrainte seuil de la kaolinite, de l'illite et d'un mélange kaolinite-illite. Les résultats sont présentés dans la **Figure.III.8.**

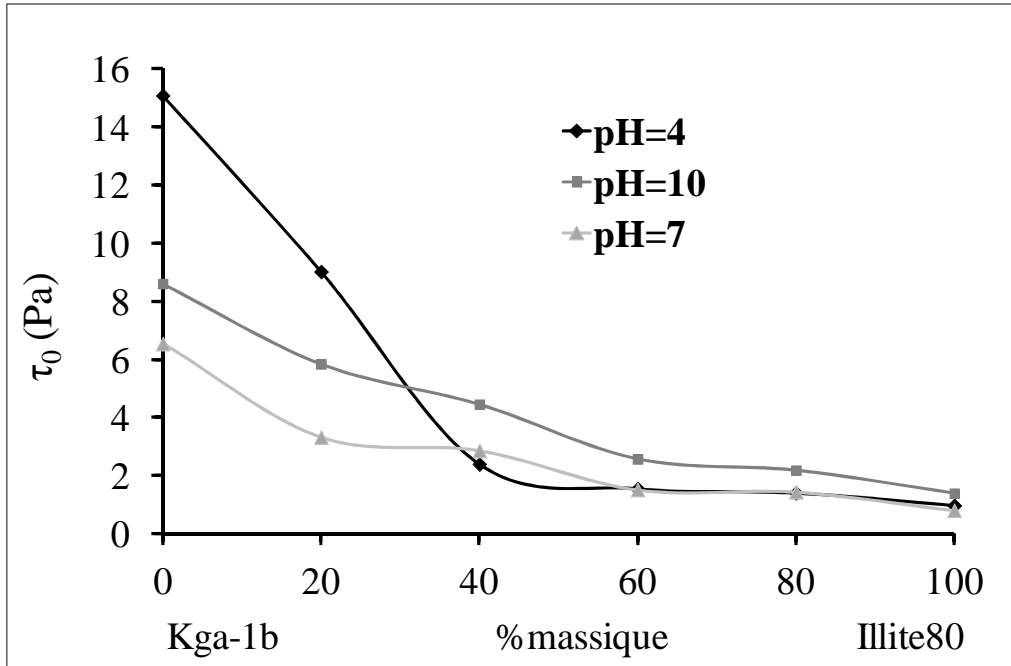


Figure III.8 : Evolution de la contrainte seuil d'un mélange kaolinite-illite (Kga-1b-illite80) en fonction du pH

Dans un milieu acide (contenant majoritairement les ions H^+), les plaquettes de kaolinite présentent des surfaces basales siliceuses et alumineuses chargées positivement alors que les surfaces latérales sont chargées négativement du fait de la présence d'anions OH^- . Ainsi, des interactions entre les bords et les faces des plaquettes qui sont de charges opposées vont se produire et l'association de type « château de carte » entre les plaquettes est favorisée. Cela conduit à une contrainte seuil élevée pour des valeurs de pH acide. Dans un milieu à pH neutre (H_3O^+ OH^-), les plaquettes de kaolinite ont leurs surfaces latérales chargées négativement du fait de la présence d'ions OH^- . Concernant les surfaces basales, même s'elles peuvent adsorber des espèces en solution comme les protons, la densité de charge surfacique à pH neutre sera moindre que dans le cas de la suspension à pH acide. On peut donc penser que les plaquettes peuvent s'empiler via des interactions faibles entre les faces basales. Par ailleurs, en supposant que les surfaces latérales représentent 18% de la surface totale, les interactions bord/face sont négligeables (- de 10% du total des interactions). La conséquence est que cette suspension est fluide et présente une faible contrainte seuil. Dans un milieu basique (contenant majoritairement les ions OH^-), les surfaces latérales ou basales sont chargées négativement, les interactions sont principalement répulsives. Pour le

Kga-1b, la contrainte seuil est inférieure à la valeur enregistrée à pH acide. La stabilité d'une suspension de kaolinite augmente avec l'augmentation des valeurs de pH du milieu [9].

La contrainte seuil de l'illite est faible indépendamment des valeurs de pH. En effet, les interactions surface basale / surface basale sont toujours répulsives, et les interactions surface latérale / surface basale sont quasi négligeables du fait du facteur de forme des plaquettes d'illite.

Pour un mélange composé de 100% à 70 % en masse de kaolinite, les plaquettes de kaolinite gouvernent les propriétés rhéologiques du mélange. En deçà de 70 % en masse de kaolinite dans le mélange, les plaquettes d'illite gouvernent les propriétés rhéologiques du mélange.

III. Etude rhéologique en mode dynamique

III.1. Introduction

Les suspensions argileuses telles que la kaolinite ou l'illite ont un comportement viscoélastique qui peut être notamment caractérisé par des mesures rhéologiques en mode dynamique. Peu d'études ont été menées pour mettre en évidence la viscoélasticité des suspensions argileuses. Ce mode de mesure permet notamment d'obtenir une mesure complémentaire à celle déduite par extrapolation du rhéogramme (en mode écoulement) à gradient nul.

L'étude rhéologique en mode dynamique permet donc de mettre en évidence la viscoélasticité de nos matériaux et en particulier le Kga-1b et l'illite80. Cette technique vise à soumettre le matériau à des sollicitations sinusoïdales si faibles que l'échantillon va se déformer sans se détruire. Ces sollicitations sont des déformations de cisaillement faibles, c'est-à-dire inférieures à la déformation critique γ_c qui délimite le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Elles permettent ainsi d'étudier le matériau notamment dans le régime stationnaire dans lequel la structure n'est pas détruite (hors écoulement). Ces déformations sont sinusoïdales de la forme :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\bar{\omega}t}$$

Équation III-2

où γ_0 et $\bar{\omega}$ (rad.s⁻¹) sont respectivement l'amplitude de la déformation et la fréquence imposée.

Une contrainte sinusoïdale τ^* est alors mesurée au sein de l'échantillon en retour de la déformation appliquée. Cette contrainte présente un angle de déphasage δ (ou angle de déformation) avec la déformation de cisaillement γ^* :

$$\tau^* = \tau_0 e^{(i\bar{\omega}t + \delta)}$$

Équation III-3

où τ_0 est l'amplitude de la contrainte sinusoïdale.

La réponse de l'échantillon sera alors traduite tout d'abord en terme d'angle de déphasage δ entre la déformation et la contrainte avec $\delta \rightarrow 0^\circ$ pour le solide élastique parfait de Hooke et $\delta \rightarrow 90^\circ$ pour le liquide idéal de Newton.

Une autre grandeur dynamique caractérise le comportement viscoélastique, il s'agit du module complexe G^* où le rapport τ_0 / γ_0 définit le module de cisaillement G_0 . La partie réelle du module complexe est appelée module élastique ou module de stockage G' , et définit la composante élastique. La partie imaginaire est appelée module visqueux ou module de perte G'' , et définit la composante visqueuse.

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*}$$

Équation III-4

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G_0 e^{i\delta}$$

Équation III-5

$$G' = G_0 \cos \delta$$

Équation III-6

$$G'' = G_0 \sin \delta$$

Équation III-7

G' rend compte de l'énergie stockée sous forme de déformation élastique. G'' représente l'énergie perdue par dissipation visqueuse. G' et G'' permettent donc de caractériser la réponse viscoélastique du matériau.

Trois types d'expériences ont été réalisés en mode oscillatoire :

-le balayage en déformation permet de définir le domaine linéaire viscoélastique du matériau en déformation.

-le balayage en contrainte oscillatoire permet de déterminer les contraintes seuils en mode dynamique, de les comparer à celles obtenues en mode écoulement et de calculer l'énergie de cohésion.

-le balayage en fréquence s'effectue lorsque le domaine linéaire est établi et permet d'étudier le comportement viscoélastique du matériau.

Le comportement rhéologique des mélanges argileux a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposé (AR1500ex, TA instruments, France). La géométrie retenue est en plans parallèles de 20 mm de diamètre, espacés d'un entrefer de 1000 μm . La température de travail est de 20°C.

III.2. Détermination du régime linéaire viscoélastique

Nous avons tout d'abord mesuré le module élastique G' en fonction de la déformation, afin d'identifier la zone de réponse linéaire de l'échantillon. La **Figure.III.9** présente l'évolution du module élastique G' en fonction de la déformation à une fréquence de 1 Hz, pour les suspensions de Kga-1b, d'illite80 et des mélanges industriels A1 et A2.

L'étendue du domaine linéaire diminue lorsqu'on passe de l'illite80 à la suspension de kaolinite Kga-1b ce qui traduit une différence d'état de dispersion. Comme trouvé en mode écoulement, pour une même concentration l'illite80 est mieux dispersée que la kaolinite. L'étendue du domaine linéaire de l'argile A1 et A2 est proche de celui de l'illite. La déformation utilisée par la suite pour étudier le comportement rhéologique, tout en restant dans le régime linéaire viscoélastique des matériaux est donc de 0,02%.

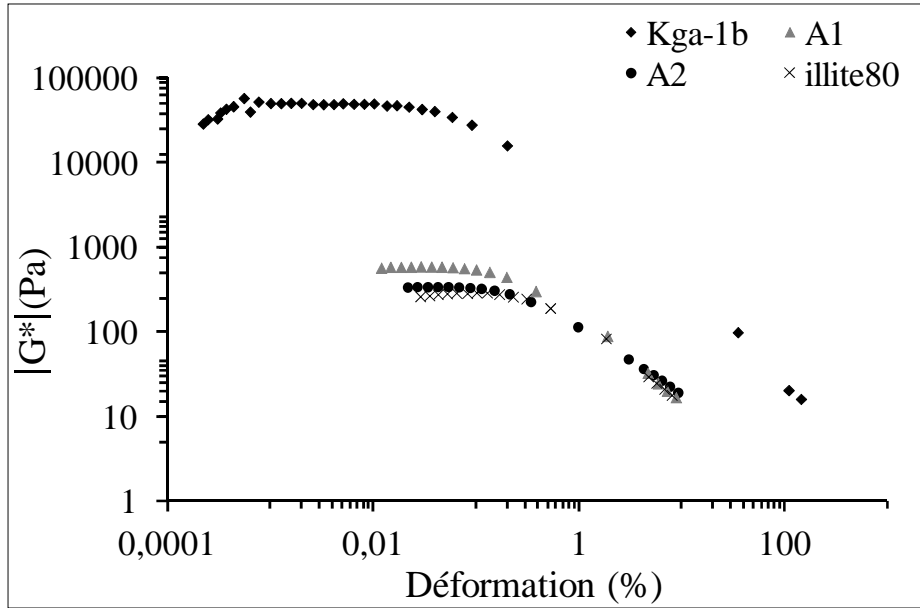


Figure III.9 : Domaine linéaire de l'illite80, Kga-1b, et les minéraux A1 et A2. (Fréquence de 1 Hz et T=20°C)

III.3. Détermination du seuil de contrainte

Il est possible de quantifier le seuil de contrainte du matériau de manière complémentaire aux mesures en mode écoulement en représentant graphiquement la variation du module de rigidité complexe G^* en fonction de la contrainte de cisaillement dynamique à fréquence constante.

Le seuil de contrainte τ_c est donc déterminé en mode dynamique sur la représentation graphique de $G^* = f(\tau)$ au point de croisement des tangentes représentant la fin du plateau linéaire. Au cours des tests oscillatoires correspondant à un balayage en contrainte à la fréquence de 1Hz, les réponses obtenues pour des suspensions argileuses sont représentées sur la **Figure.III.10**. Pour une même concentration 0,86 g/ml, les valeurs du seuil de contrainte de A1, A2, l'illite80 et le Kg1a, mesurés en mode dynamique τ_{c_dyn} et en mode écoulement $\tau_{c_éc}$ ont été rapportées dans le **Tableau.III.3**.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur, même si $\tau_{c_éc}$ est généralement plus grand que τ_{c_dyn} . Cette différence provient du fait qu'en écoulement, le seuil est déterminé à partir du moment où le matériau commence à s'écouler

(gradient de vitesse qui évolue définitivement de manière croissante) alors qu'en dynamique, la fin du plateau de $G^* = f(\tau)$ correspond probablement à un état de la suspension juste avant que l'écoulement ne débute. Les suspensions A1 et A2 ont une contrainte seuil faible proche de celle d'illite80.

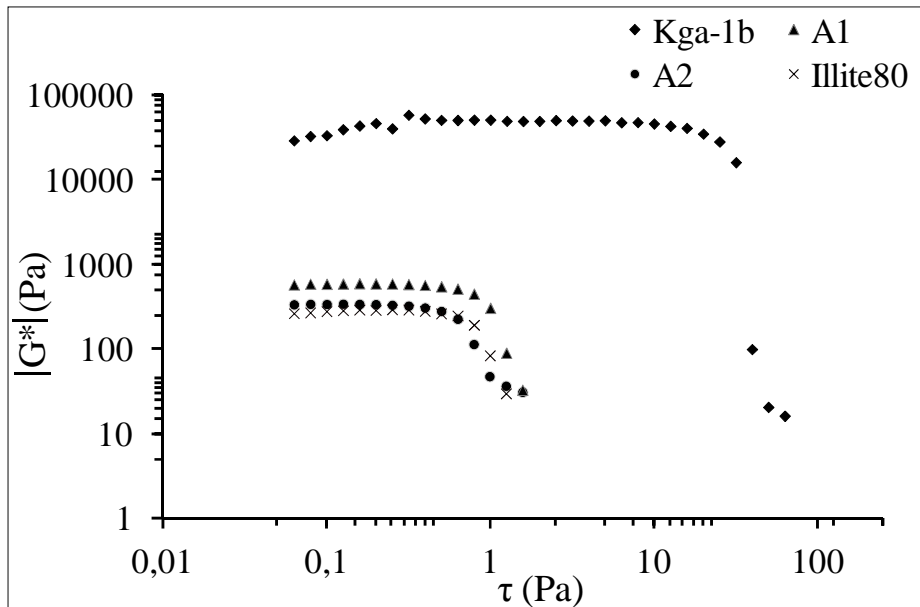


Figure III.10 : Balayage en contrainte à fréquence 1Hz, pour la kaolinite Kga-1b, A1, A2 et illite80 (T=20°C)

	τ_{c_dyn} (Pa)	$\tau_{c_éc}$ (Pa)
Illite80	0,8	1,9
Kga-1b	30	38,7
A1	0,96	0,98
A2	0,7	0,86

Tableau III.3 : Contraintes seuil en mode dynamique et en mode écoulement de Kga1-b, illite80, A1 et A2

III.4. Energie de cohésion

La contrainte et la déformation critiques, τ_{c_dyn} et γ_c , peuvent permettre de définir l'énergie de cohésion E_c du réseau tridimensionnel du matériau (Equation III-8). Cette énergie correspond à l'énergie dissipée par unité de volume au moment où le réseau est brisé [3].

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot \tau_{c_dyn} \cdot \gamma_c \quad \text{Équation III-8}$$

Les valeurs des seuils de contrainte dynamique τ_{c_dyn} extraites des courbes de la **Figure III.10** ainsi que celles des énergies de cohésion correspondantes (calculées par l'équation III-8) sont regroupées dans **Tableau.III.4**.

	τ_{c_dyn} (Pa)	γ_c (%)	E_c (j/m ³)
Illite80	0,8	0,53	0,42
Kga-1b	30	0,2	6
A1	0,96	0,4	0,38
A2	0,7	0,56	0,39

Tableau III.4 : Contraintes seuil dynamique, déformation critique et énergie de cohésion pour Kga-1b, illite80, A1, A2.

L'énergie de cohésion du Kga-1b est plus grande que celle de l'illite80, ce qui signifie que le degré d'interaction entre les plaquettes de la kaolinite est très important. La présence de la kaolinite est importante pour assurer la cohésion d'un mélange argileux, ainsi que la consolidation du matériau après la mise en forme. L'énergie de cohésion des suspensions A1 et A2, est dans le même ordre de grandeur que celle de l'illite80, ce qui signifie que l'illite gouverne le degré d'interaction entre les plaquettes d'argile A1 et A2 grâce à sa surface spécifique très grande.

III.5. Les modules viscoélastiques

Pour mesurer les modules G' et G'' dans le domaine de viscoélasticité linéaire, une déformation de 0,02%, et un balayage en fréquence de 0,1 à 100 Hz, ont été appliqués. La **Figure.III.11** présente l'évolution des modules élastique G' , et visqueux G'' en fonction de la fréquence, pour les suspensions A1, A2, Illite80 et Kga-1b.

Le module élastique G' de l'illite80 est supérieur au module visqueux G'' . Ce comportement est caractéristique d'un matériau élastique. Pour des fréquences élevées (100 Hz), les deux modules se rejoignent. Le module G' de l'illite augmente à faible fréquence, ce qui est généralement attribué aux contacts entre les plaquettes dispersées.

Pour le Kga-1b, on constate que le module visqueux G'' est légèrement supérieur au module élastique G' à faibles fréquences. Cet effet caractérise un comportement à dominance visqueuse, qui diminue quand la fréquence augmente, après un croisement des deux modules G' et G'' , le module élastique G' devient supérieur et s'éloigne du module visqueux G'' . A partir d'une fréquence de 1 Hz, le Kga-1b a des propriétés à forte dominante élastique. Nous observons également que les modules G' et G'' de la suspension de Kga-1b sont légèrement dépendants de la fréquence. Ceci signifie que la suspension de Kga-1b est structurée et se présente dans un état floculé. De nombreux auteurs font référence à la formation d'un réseau tridimensionnel entre les particules argileuses [10]. Ce résultat est en parfait accord avec l'essai d'écoulement.

Le module élastique G' et le module visqueux G'' des suspensions A1 et A2, évoluent de la même façon que l'illite80. Le comportement viscoélastique de suspensions A1 et A2 est donc contrôlé par la présence de l'illite.

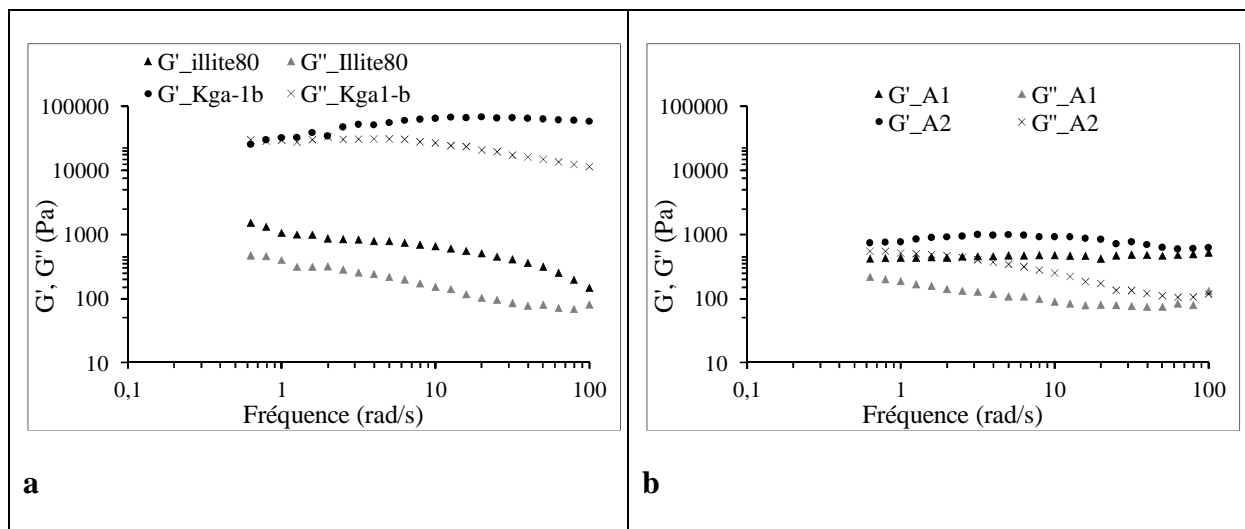


Figure III.11 : Modules de conservation et de perte (G' et G'') en fonction de la fréquence, pour les suspensions a) l'illite80 et Kga-1b. b) A1 et A2 ($T=20^{\circ}\text{C}$)

IV. Conclusion

La concentration en minéral argileux et les propriétés de surface des argiles sont les paramètres influençant les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses argileuses. Pour

mettre en évidence ce phénomène, nous avons étudié des systèmes concentrés où l'effet de la structure des suspensions est plus marqué.

Pour améliorer les propriétés rhéologiques de mélanges entre liant aérien hydraulique et des argiles, il est possible :

- d'augmenter la teneur en eau : dans cette étude, la teneur eau est fixe pour mettre en évidence l'influence de la nature d'argile sur le comportement rhéologique ;

- d'ajouter un dispersant ;

- de modifier la composition du mélange argileux.

Ce travail montre que le comportement rhéologique de suspensions aqueuses argileuses est fortement influencé par l'introduction d'hydroxyde de calcium. De plus, selon la nature et la surface spécifique des argiles, le comportement rhéologique du mélange obtenu sera différent, ce qui a des conséquences importantes sur la mise en œuvre de matériaux argileux consolidés par un liant hydraulique. Il est donc nécessaire de bien connaître les caractéristiques des argiles utilisées pour contrôler l'écoulement lors de l'élaboration du matériau.

L'hydroxyde de calcium est un coagulant pour le kaolin et un dispersant pour l'illite lorsque les surfaces sont saturées. L'illite possède une surface spécifique plus élevée que le kaolin, les quantités de calcium adsorbées seront donc plus importantes.

Grâce à sa surface spécifique très grande, l'illite gouverne le comportement rhéologique en écoulement, ainsi que la viscoélasticité des mélanges, bien que cette phase soit probablement présente dans des proportions inférieures à celle de la kaolinite dans les mélanges A1 et A2.

PARTIE B : ETUDE DE L'ACTIVITE POUZZOLANIQUE

I. Introduction

Le rôle principal de la charge minérale dans la formulation des mortiers est d'améliorer l'empilement granulaire au sein du composite afin d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau final après pressage. Les grains fins, essentiellement composés de chaux et d'argile, sont très sensibles à l'eau. En séchant, ils vont donner au mélange sa cohésion et sa dureté. Ils constituent ce qu'on appelle le liant. Les grains de charge minérale plus gros apportent la résistance et la stabilité dimensionnelle au matériau final. En effet, les grains fins, en séchant, créent une fissuration de retrait. Les grains grossiers évitent la propagation de ces fissures et, couplés à une meilleure compacité, ils permettent également de diminuer la quantité de liant. Quant à la chaux utilisée pour l'élaboration de nos matériaux composite qui est une chaux formulée, elle confère à la fois une prise hydraulique, due à la présence d'hydrates silico-calciques similaires à ceux trouvés dans le ciment Portland, et une prise aérienne, due à la carbonatation de l'oxyde de calcium par le CO₂ de l'air. La prise hydraulique, qui est un processus de longue durée, permet tout de même d'obtenir une tenue mécanique à des temps courts après addition de l'eau (de l'ordre de quelques heures) alors que la prise aérienne est un processus beaucoup plus lent, et dont la cinétique diminue avec le temps puisque le matériau devient moins poreux et que la pénétration des gaz à l'intérieur de l'échantillon est ralentie.

II. Matériaux utilisés

Dans cette étude, la charge minérale est constituée de 50 % en masse de sable (quartz), mélangé à 10% en masse d'argile (composée essentiellement d'illite et de kaolinite) et à 40 % en masse de chamotte, rebuts de terre cuite traitée thermiquement à 950°C (*CHAPITRE II*).

L'introduction de cette chamotte permet de recycler les rebuts produits au cours du cycle de fabrication des matériaux de terre cuite, et peut également contribuer à la stabilisation du composite. En effet, certaines argiles calcinées ont des propriétés pouzzolaniques. Un matériau pouzzolanique réagit avec de l'hydroxyde de calcium pour former des hydrates de type silico-calciques ou alumino-calciques possédant des propriétés liantes. L'action pouzzolanique se caractérise par la quantité et la rapidité de fixation d'hydroxyde de calcium par le composé étudié, dépourvu de propriétés liantes pour former des hydrates analogues à ceux du ciment. L'analyse thermique permet de caractériser le premier aspect et le suivi conductimétrique les deux aspects [11-12]. Dans cette étude, seule la première technique sera utilisée.

Cette étude vise à étudier le comportement de la chamotte en présence d'hydroxyde de calcium pour vérifier si sa présence participerait à la stabilisation du matériau composite. Les matériaux support dans cette étude sont la kaolinite Kga-1b et l'illite80. Ces deux minéraux argileux ont été calcinés à 950°C, car c'est la température de fabrication des matériaux de terre cuite. Le minéral argileux nommé A1, utilisé dans la formulation de mélanges lors de la fabrication de matériaux de terre cuite, a été également choisi pour cette étude. Cette argile se retrouve en effet dans les chamottes industrielles.

III. Méthode d'estimation de l'activité pouzzolanique

L'activité pouzzolanique peut être estimée avec plusieurs méthodes.

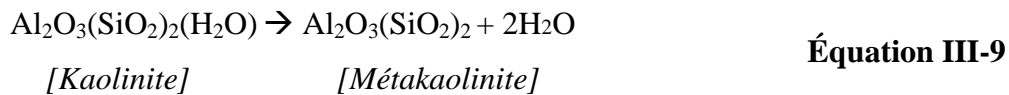
Une première technique, dénommée essai Chapelle [13] consiste à suivre la quantité d'hydroxyde de calcium fixé par le pouzzolane, après un contact d'un gramme de matériau avec un gramme de Ca(OH)_2 dans 100 ml d'eau à 90°C pendant 24 h. La quantité libre d'hydroxyde de calcium dans la solution est déterminée par le dosage des hydroxydes avec une solution de HCl, suite à l'ajout de saccharose qui favorise la dissolution d'hydroxyde de calcium par formation d'un complexe saccharose Ca(OH)^+ . Cette méthode se révèle toutefois insuffisante pour prévoir avec certitude les résistances mécaniques du matériau final, car en élevant la température jusqu'à 90°C, on accélère la cinétique de consommation d'hydroxyde de calcium. Des études menées par Pera et al [14] sur le test Chapelle ont montré qu'il

n'existe pas de corrélation entre un indice d'activité Chapelle élevé et une résistance à la compression sur des pâtes pures de chaux à 3 jours.

Nous avons donc choisi d'évaluer par analyse thermique différentielle l'activité pouzzolanique d'un matériau en déterminant la quantité d'hydroxyde de calcium consommée au cours du temps dans un mélange équipondéral hydroxyde de calcium-pouzzolane hydraté à consistance normale et à température ambiante.

IV. Obtention du métakaolin

La métakaolinite est une addition minérale (classée ultrafine) possédant des propriétés pouzzolaniques. Cette pouzzolane est obtenue par la calcination de kaolin dont la teneur en kaolinite est importante (96 % en masse pour la matière première utilisée dans cette étude). Après l'évaporation de l'eau adsorbée entre les feuillets d'argile, la phase de déshydroxylation désorganise la structure cristalline de la kaolinite. Le traitement thermique entraîne le passage d'une phase cristallisée et ordonnée (kaolinite) en une phase désordonnée (métakaolinite) par un effondrement du réseau cristallin. La kaolinite se transforme par calcination en métakaolinite selon l'équation III-9:



La métakaolinite est la phase qui possède une activité pouzzolanique. C'est une pouzzolane de synthèse couramment utilisée dans la formulation des mortiers et des bétons. Pour obtenir une métakaolinite, il ne faut pas dépasser la température de 980°C pendant la calcination, afin d'éviter la cristallisation de nouvelles phases comme la mullite.

L'utilisation d'une métakaolinite, issue du kaolin après traitement thermique à 950°C, dont on sait avec certitude qu'elle présente un effet pouzzolanique, va nous permettre donc de vérifier et de comparer l'effet pouzzolanique des autres échantillons.

V. Procédure expérimentale

Le dispositif de calcination utilisé est un four électrique où les échantillons sont calcinés dans des creusets en céramique réfractaire. La montée en température est linéaire et s'effectue à une vitesse de 20°C/min jusqu'à 950°C. A cette température, la calcination est maintenue pour une durée de 5 heures. Le refroidissement des argiles s'effectue à la vitesse propre du four fermé. Après refroidissement, les argiles calcinées sont broyées et tamisées à 100 µm.

Des suspensions concentrées sont élaborées à partir d'un mélange de Ca(OH)₂ et de kaolinite calcinée à 950 °C, d'illite calcinée à 950 °C, ou de chamotte, avec un rapport massique pouzzolane/Ca(OH)₂=1. Ces pâtes sont préparées avec un rapport eau/solide (E/S) de 0,5. L'eau est incorporée à la poudre dans un malaxeur pendant 40 s, d'abord à faible vitesse, puis la vitesse est progressivement augmentée. La pâte est ensuite coulée dans des moules. Les éprouvettes sont conservées dans leur moule fermé, à 20°C et 50 % d'humidité pendant 7, 32 et 54 jours, dans le but de favoriser la consommation effective de l'hydroxyde de calcium par les pouzzolanes et de limiter la carbonatation des échantillons avec le temps. Puis, elles sont séchées à l'étuve, à 50°C, pendant 24 h. Elles sont broyées à 100 µm et analysées au temps t auquel on souhaite analyser l'échantillon.

On mesure par analyse thermique différentielle la quantité de chaux résiduelle, caractérisée par un pic endothermique à 500°C.

VI. Résultats et discussion

VI.1. Identification des phases en présence par diffraction des rayons X

La **Figure.III.12** représente le diffractogramme des échantillons de Kga-1b et d'illite80 après un traitement thermique à 950°C.

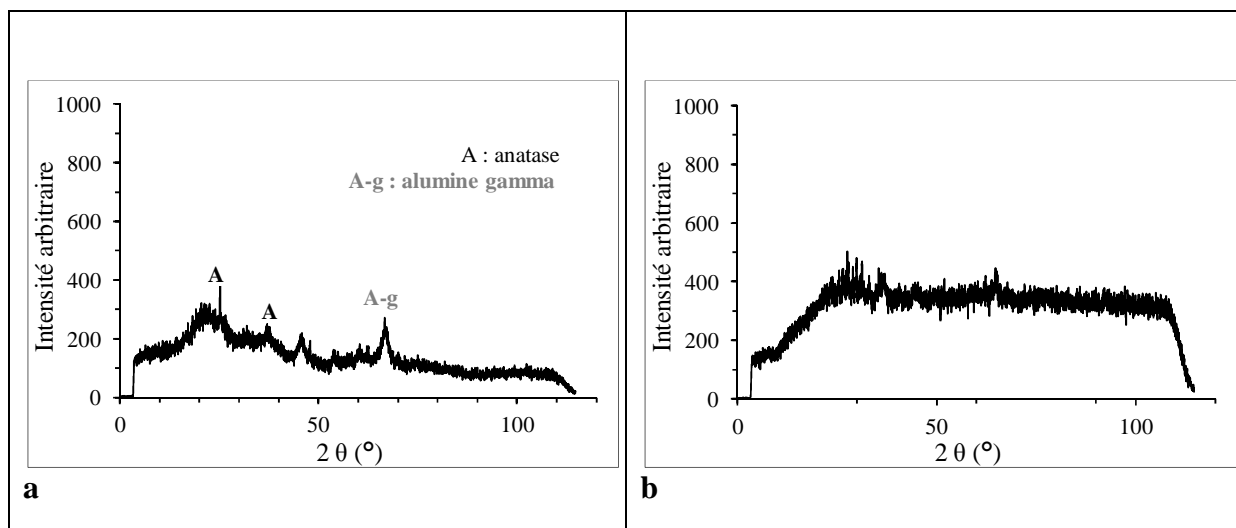


Figure III.12 : Diagrammes de diffraction : a) du Kga-1b calciné à 950°C. b) de l'illite80 calcinée à 950°C

Pour l'illite80 calcinée à 950°C, aucun pic correspondant à une phase cristallisée ne peut être détecté. En effet, la température de calcination de l'illite, qui permet d'obtenir un maximum de phases amorphes, se situe au voisinage de 930°C [15]. Dans le cas du Kga-1b calciné à 950°C, seuls les pics caractéristiques de l'anatase et d'alumine- γ sont détectés. Le kaolin Kga-1b avant calcination contenait déjà 2% d'anatase, ce qui justifie la présence des traces de cette phase cristallisée sur le diffractogramme. La présence d'alumine γ correspondant à la phase spinelle suite à la réorganisation microstructurale de la métakaolinite [16]. Dans les deux cas, le signal est très faible et bruité, soulignant la disparition des phases présentes avant la calcination. L'illite80 et le kaolin Kga-1b ont donc été calcinées dans de bonnes conditions.

VI.2. Etude de l'activité pouzzolanique

La **Figure.III.13** représente des courbes d'analyse thermique différentielle ATD du kaolin calciné et du mélange kaolin calciné/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a), et également de l'illite calcinée et du mélange illite calcinée/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b). La méthode utilisée pour évaluer l'activité pouzzolanique consiste à mesurer l'aire du pic endothermique à 550°C du mélange équimoléculaire hydroxyde de calcium-argile. L'aire du pic représente l'enthalpie de transformation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et permet de mesurer la quantité d'hydroxyde de calcium résiduel n'intervenant pas dans la réaction pouzzolanique. Pour cela, nous avons mesuré tout d'abord

l'aire du pic de transformation Ca(OH)_2 seul, que nous noterons a_c , puis ensuite mesuré l'aire de ce même pic dans les mélanges.

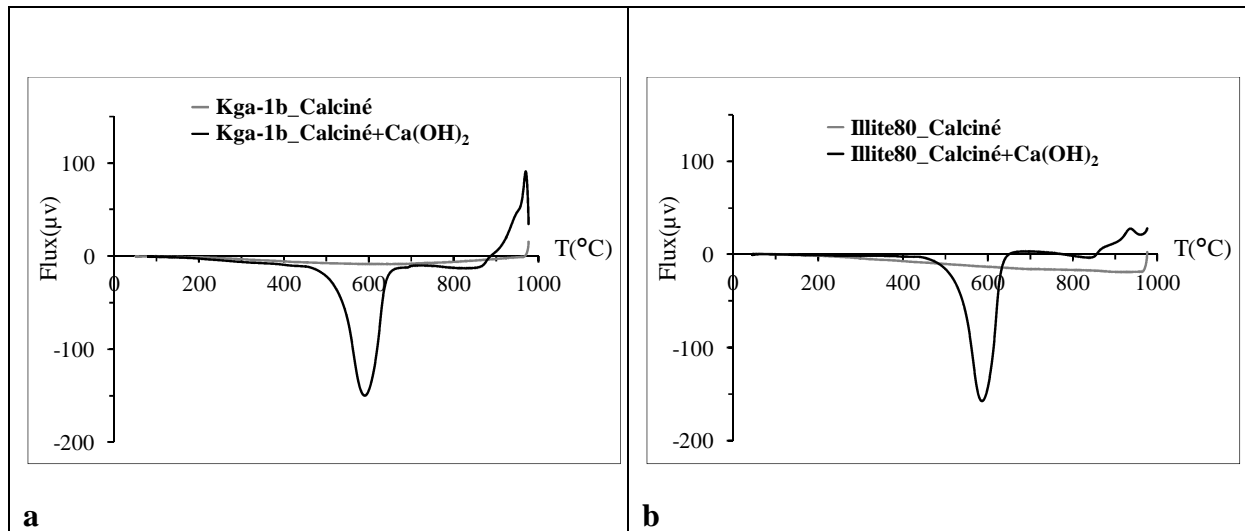


Figure III.13 : Analyse thermique différentielle a) du Kga-1b calciné à 950°C et Kga-1b calciné+ Ca(OH)_2 b) de l'illite80 calcinée à 950° et illite80 calcinée+ Ca(OH)_2

Pour améliorer la reproductibilité des résultats, des creusets d'une contenance de 470 mg ont été utilisés pour quantifier par ATD (15°C/min est la vitesse de montée en température) la chaux résiduelle dans les mélanges équipondéraux chaux/minéral argileux. La précision de ces mesures est d'environ 1%.

Le **Tableau.III.5** présente les valeurs de l'activité pouzzolanique estimée à partir de l'aire du pic de transformation de Ca(OH)_2 . Cette valeur est calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{Activité pouzzolanique (\%)} = \frac{a_c - a_i}{a_c} \times 100 \quad \text{Équation III-10}$$

où a_c : aire du pic de la chaux Ca(OH)_2

a_i : aire du pic du mélange i (pouzzolane + Ca(OH)_2)

Le calcul a été effectué pour le mélange en présence de kaolin Kga-1b calciné à 950°C, d'illite80 calciné à 950°C, de chamotte utilisée comme charge dans cette étude, d'argile A1 calcinée à 950°C et non calcinée 8 jours, 33 jours et 55 jours, après la préparations des échantillons. La durée courte de la cure et la conservation des échantillons en atmosphère humide confinée permet de limiter la carbonatation.

	Activité pouzzolanique (%) à 8 jours	Activité pouzzolanique (%) à 33 jours	Activité pouzzolanique (%) à 55 jours
Argile A1	14	--	--
Argile A1 calcinée à 950°C	17	52	60
Chamotte	18	55	63
Illite80 calcinée à 950°C	16	65	70
Kga-1b calcinée à 950°C	19	60	72

Tableau III.5 : Chaux consommée (%) dans le mélange équipondéral hydroxyde de calcium-échantillon à 8, 33 et 55 jours de cure

Pour évaluer l'activité pouzzolanique de la chamotte qui est composée normalement d'un minéral argileux industriel (argile A1) traité thermiquement à 950°C, nous avons pris comme références le Kga-1b et l'illite80 calcinés à 950°C, car la composition minéralogique de l'argile A1 est de 30% de kaolin et de 70% d'illite.

La calcination de l'argile A1 (**Figure.III.14.**) améliore la consommation d'hydroxyde de calcium, avec une activité pouzzolanique qui passe de 14% à 17% après 8 jours et elle est de 52% et 60% après respectivement 33 jours et 55 jours, du fait de la présence de 30% de kaolinite qui se transforme en métakaolinite après traitement thermique à 950°C. La chamotte à un effet pouzzolanique proche de celui de l'argile A1 calcinés à 950°C.

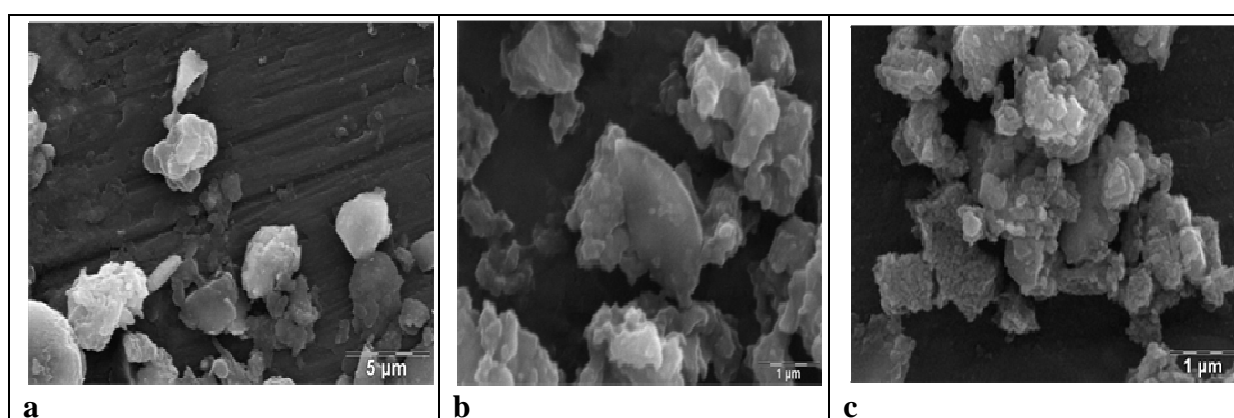


Figure III.14 : Images MEB de a) l'argile A1 – b) l'argile A1 calcinée – c) l'argile A1 calcinée et Ca(OH)₂ après 55 jours de cure

L'illite80 calcinée à 950°C et la métakaolinite issue de la calcination du Kga-1b à 950°C présentent la consommation d'hydroxyde de calcium la plus importante, avec une activité environ de 70% après 55 jours. A 33 jours, l'illite80 calcinée à 950°C possède la plus grande activité pouzzolanique. Ce résultat est un peu en contradiction avec la littérature qui prévoit une faible activité pouzzolanique de l'illite après calcination à une température voisine de 930°C [17]. Cela signifierait que notre produit n'est pas une illite pure. Concernant le Kga-1b calciné à 950°C, il a une activité pouzzolanique légèrement inférieure. Il est probable que la température de 950°C n'est pas la température optimale pour transformer la kaolinite en métakaolinite, d'une part, et il se peut que les échantillons de Kga1-b se carbonatent, d'autre part. En effet, les mélanges de Kga-1b ont des consistances très élevées, ce qui génère de la porosité et une surface importante en contact avec l'air.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons tenter de corréler l'effet pouzzolanique de la chamotte à l'évaluation des propriétés mécaniques sur des éprouvettes contenant de l'hydroxyde de calcium en présence de différents pourcentages de chamotte [18].

VII. Références bibliographiques

- [1] Lagaly G., "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions". *Applied Clay Science*, 1989, 4, 105-123.
- [2] Penner D., Lagaly G., "Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions". *Applied Clay Science*, 2001, 19, 131-142.
- [3] Coussot P., Ancey C., "Rhéophysique des pâtes et des suspensions". EDP Sciences, 1999, 241-264.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Horikawa Y., Murray R. S., Quirk J. P., "The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite". *Colloids and Surfaces*, 1988, 32, 181-195.
- [7] Carty M. W., "The colloidal nature of kaolinite". *The American Ceramic Society Bulletin*, 1999, 78, 72-76.
- [8] Le Troedec M., "Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2009, numéro d'ordre 65-2009.
- [9] Tombácz E., Szekeres M., "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite". *Applied Clay Science*, 2006, 34, 105-124.
- [10] Benchabane A., Bekkour K., "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions". *Rheol. Acta*, 2006, 45, 425-434.
- [11] Delair S., "Étude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques". Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne, Génie des Procédés, 2008.
- [12] Bich C., "Contribution à l'étude de l'activité thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique". Thèse de l'Institut National des Science Appliquées de Lyon, Génie Civil, 2005.
- [13] Kakali G., Perraki T., "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity". *Applied Clay Science*, 2001, 20, 73-80

[14] Pera J., "Metakaolin and calcined clay". Cement and concrete composite, 2001, 23, iii.

[15] He C., Osbaeck B., Makovicky E., "Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation, reactivity assessment and technological effects". Cement and Concrete Research, 1995, 25, 1691-1702.

[16] Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay I., "Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series". J. Am. Ceram. Soc, 1987 70, 837-842.

[17] Ambroise J., Murat M., Pera J., "Hydratation reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions". Cement and Concrete Research, 1985, 15, 261-268

[18] Rodrigo F., Fernando M., Karen L. S., "The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite". Cement and Concrete Research, 2011, 41, 113-122.

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DU MATÉRIAU COMPOSITE

I. Etude d'une formulation : chaux-chanvre-argile-charge minérale

I.1. Test Carazas

Ce test simple à mettre en oeuvre, développé par Wilfredo Carazas, chercheur au laboratoire CRA Terre, consiste à corréler la mise en forme du matériau argileux (typiquement des terres riches en argile) avec la quantité d'air et la quantité d'eau de façon semi-quantitative. Dans cette étude, la granulométrie du mélange est fixe et les deux paramètres étudiés sont la teneur en eau et le mode de mise en oeuvre. La partie solide est composée de la charge minérale CM (45 %.vol), d'argile A1 (40 %.vol) et de chaux (15 %.vol), dans des proportions identiques à celles utilisées pour l'élaboration des matériaux composites. Ce test rapide et facile à interpréter permet d'adapter la mise en oeuvre à un mélange solide argileux et eau. Les résultats de ce test sont présentés dans la **Figure IV.1**.

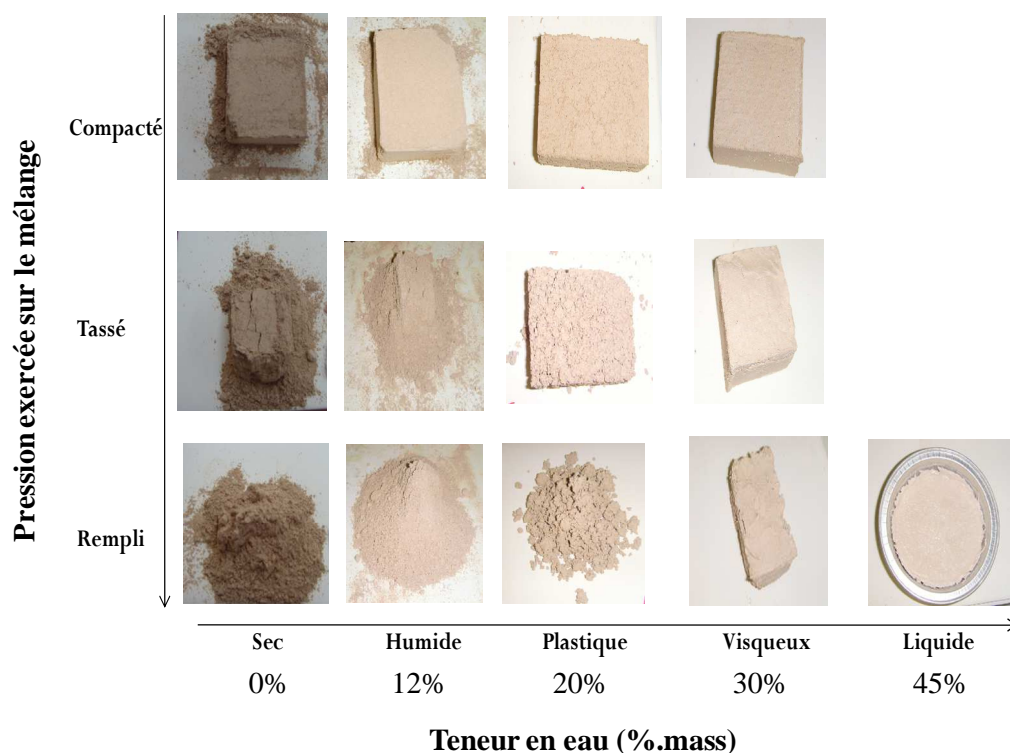


Figure IV.1: Test Carazas pour un mélange de charge minérale, chaux, minéral argileux

Suite à l'examen visuel des mélanges réalisés, on constate que les matériaux présentant une cohésion compatible avec une mise en oeuvre utilisant un procédé traditionnel de mise en forme (pressage ou extrusion), correspondent à la mise en forme « compacté » avec un mélange présentant une teneur en eau comprise entre 12% et 30% en masse, qui correspondent aux paramètres qualitatifs du test « humide » et « visqueux », et la mise en forme « tassé » avec un mélange présentant une teneur en eau comprise entre 20% et 30% en masse. Ce test confirme que le mélange utilisé est bien adapté aux procédés de pressage et d'extrusion. Tous les matériaux composites présentés dans la suite de cette étude sont élaborés par procédé de pressage.

I.2. Optimisation de la compacité

Dans une matrice minérale, la matière solide étant le seul élément capable de supporter les forces et d'engendrer une répartition des efforts au sein du matériau, la compacité est l'un des facteurs primordiaux qui contribue à la résistance mécanique finale du matériau. Les mesures de la compacité d'un mélange de référence à base d'argile A1, de chaux et de charge minérale CM ainsi que ce même mélange auquel a été rajouté 3 % en volume de fibres ont

été obtenues par mesure du volume apparent, en variant le pourcentage de la charge minérale dans le mélange. La compacité est le rapport entre le volume absolu de matière solide et le volume total apparent (le volume des matières solides + le volume des vides). La **Figure IV.2** présente l'évolution de la compacité en fonction du pourcentage volumique de la charge minérale CM.

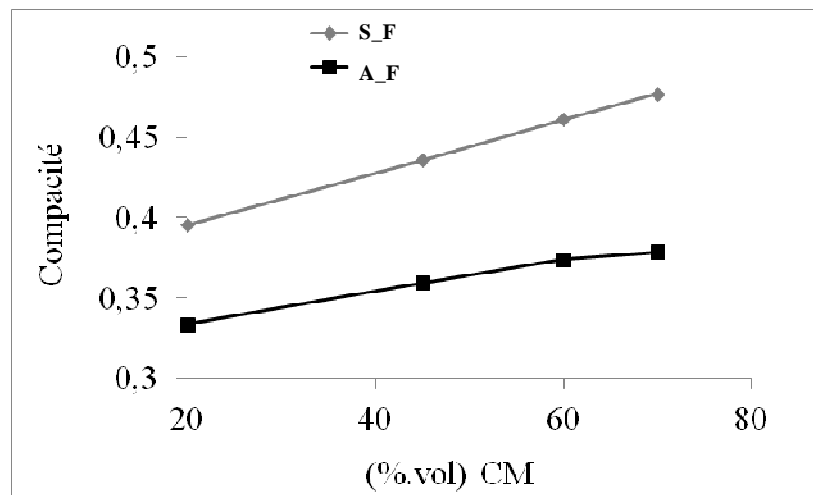


Figure IV.2 : Evolution de la compacité des mélanges S_F (sans fibres) et A_F (avec fibres) en fonction du pourcentage volumique de CM

La compacité du mélange augmente proportionnellement au pourcentage de charge minérale CM en présence ou non de 3% de fibres cellulosiques issues du chanvre. L'augmentation de la compacité est due à la présence de grains de grandes tailles de diamètre d'environ 450 μm , introduits par la charge minérale et qui confèrent une résistance et une stabilité dimensionnelle au matériau final. En effet, les grains fins provenant de la chaux et du minéral argileux sont sensibles à l'eau (prise hydraulique de la chaux formulée, formation de ponts capillaires entre les particules anisotropes d'argile). En séchant, il se produit une fissuration de retrait, qui peut être contrôlée par la présence des grains grossiers de la charge empêchant la propagation des fissures. De plus, l'obtention d'une granulométrie continue permet d'obtenir une plus grande compacité du mélange en remplissant au maximum les vides. Nous remarquons qu'en présence de fibres cellulosiques, la valeur absolue de la compacité est inférieure à celle des échantillons sans fibres. Pour la suite de cette étude, le pourcentage de charge minérale est fixé à 45%.vol. On signale que l'optimum de la compacité pour les mélanges A_F situe aux alentours de 60%.vol de CM mais on se place en-deçà de

cette valeur afin de laisser une marge pour une quantité d'argile A1 non négligeable devant les autres composants de la matrice sachant que le pourcentage de la chaux a été fixé dès le début à 15%.vol.

I.3. Optimisation de la formulation

Afin de formaliser l'écriture des différents échantillons réalisés, la nomenclature suivante a été établie :

$$(A)_x(CM)_y(FT)_z(C)_w$$

Avec : A: argile ; CM: charge minérale ; FT: fibres traitées à la soude (ou F : fibres) ;
C : chaux

x, y, z, w : sont respectivement les fractions volumiques de l'argile, de la charge minérale, des fibres, et de la chaux dans le mélange.

Différentes formulations de mélange ont été testées dans le but d'améliorer la contrainte à la rupture du matériau composite. Les paramètres étudiés sont : le pourcentage de charge minérale CM, la force de pressage, le pourcentage de fibres cellulosiques, le traitement chimique à la soude des fibres et les conditions de stockage des échantillons à différents taux d'humidité relative (12%, 42%, et 85%, ainsi qu'à l'air ambiant). Suite à l'élaboration d'éprouvettes, des essais préliminaires en flexion 3 points ont été effectués sur ces échantillons de dimension $1*5*12 \text{ cm}^3$ comme présenté dans le **Tableau IV.1**.

Le premier facteur étudié est le pourcentage de charge minérale. L'augmentation de ce dernier de 30%.vol à 45%.vol, contribue à une augmentation de la contrainte à la rupture en flexion 3 points, qui passe de 2,84 MPa à 4,33 MPa. Cette amélioration est causée par l'augmentation de la compacité de la matrice et la participation de la charge minérale au durcissement du matériau puisque la chamotte contenue dans cette charge minérale présente une activité pouzzolanique certaine (voir **Chapitre II**). Le deuxième facteur influençant fortement la contrainte maximale est la force de pressage, puisque une diminution de la pression de 150 à 116 bars provoque une augmentation de la contrainte maximale de 1,81 MPa à 3,16 MPa. Concernant le pourcentage de fibres, l'introduction de 5%.vol et 7%.vol fibres cellulosiques diminue légèrement la contrainte à la rupture du composite. Naaman et

al. [1] ont montré que la contrainte à la rupture n'est pas forcément directement proportionnelle au taux de fibres introduit dans un matériau composite [2]. Toutefois, il est à noter que la présence de fibres ralentit la propagation de fissures du fait d'une quantité d'interface fibre-matrice plus importante, comme présenté dans la **Figure IV.3**.

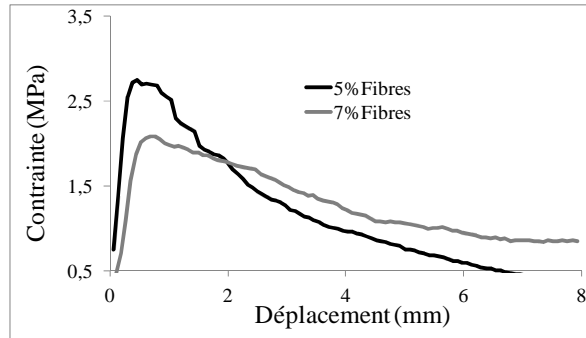


Figure IV.3 : Influence de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques des composites

Paramètres variés	Humidité relative	Formulation	σ_{\max} (MPa)
CM (%. vol)	TH=42%	(A) _{0,50} (CM) _{0,30} (FT) _{0,05} (C) _{0,15} pression = 150 bars	2,84 ± 0,33
		(A) _{0,35} (CM) _{0,45} (FT) _{0,05} (C) _{0,15} pression = 150 bars	4,33 ± 0,42
Pression	TH=85%	(A) _{0,32} (CM) _{0,45} (F) _{0,07} (C) _{0,15} pression = 150 bars	1,81 ± 0,52
		(A) _{0,32} (CM) _{0,45} (F) _{0,07} (C) _{0,15} pression = 116 bars	3,16 ± 0,56
Fibres (%.vol)	TH=85%	(A) _{0,35} (CM) _{0,45} (FT) _{0,05} (C) _{0,15} pression = 150 bars	2,38 ± 0,36
		(A) _{0,32} (CM) _{0,45} (FT) _{0,07} (C) _{0,15} pression = 150 bars	1,80 ± 0,25
Traitement à la soude de fibres	TH=85%	(A) _{0,32} (CM) _{0,45} (F) _{0,07} (C) _{0,15} pression = 150 bars	1,81 ± 0,52
		(A) _{0,32} (CM) _{0,45} (FT) _{0,07} (C) _{0,15} pressage = 150 bars	1,80 ± 0,25

Tableau IV.1: Différents paramètres d'optimisation de la formulation

Le traitement à la soude des fibres cellulosiques n'influence pas la contrainte à la rupture, très probablement parce que les quantités de fibres cellulosiques présentes dans les composites restent faibles. Le **Tableau IV.2** présente les valeurs de contrainte à la rupture en fonction de taux d'humidité relative pour l'échantillon de formulation (A)_{0,32}(CM)_{0,45}(F)_{0,07}(C)_{0,15}. Des taux d'humidité élevés conduisent à une diminution de la contrainte à la rupture du matériau composite, puisque la contrainte à la rupture pour l'échantillon stocké à une humidité de 85% diminue de 25% par rapport à un échantillon stocké à humidité ambiante, et de 36 % par rapport à un échantillon stocké à 12% d'humidité relative.

Condition de stockage	σ_{\max} (MPa)
Air ambiant	4,20 ± 0,78
TH = 12 %	4,95 ± 0,87
TH = 85 %	3,16 ± 0,56

Tableau IV.2 : Contrainte maximale en fonction des conditions de stockage pour l'échantillon A_F

Finally, the optimal formulation retained for the mineral matrix S_F is composed of a mixture of 45%.vol of mineral charge CM, 40%.vol of clay mineral A1 and 15%.vol of lime. Composites with fibers are obtained by substituting 5%.vol of clay mineral A1 by 5%.vol of fibers for the composites A_F.

II. Comportement mécanique

II.1. Comportement général du composite en flexion 4 points

The mechanical behavior of samples of dimensions 4x4x16 cm³ was obtained by 4-point flexion (EZ 20, Lloyd Instrument) after 28 days. The length between supports is fixed at 14 cm and the crosshead speed is of the order of 0,1 mm/min. The **Figure IV.4** presents the evolution of the applied force as a function of the displacement of the crosshead for composites reinforced with raw fibers **Figure IV.4.a** and fibers treated with soda **Figure IV.4.b**

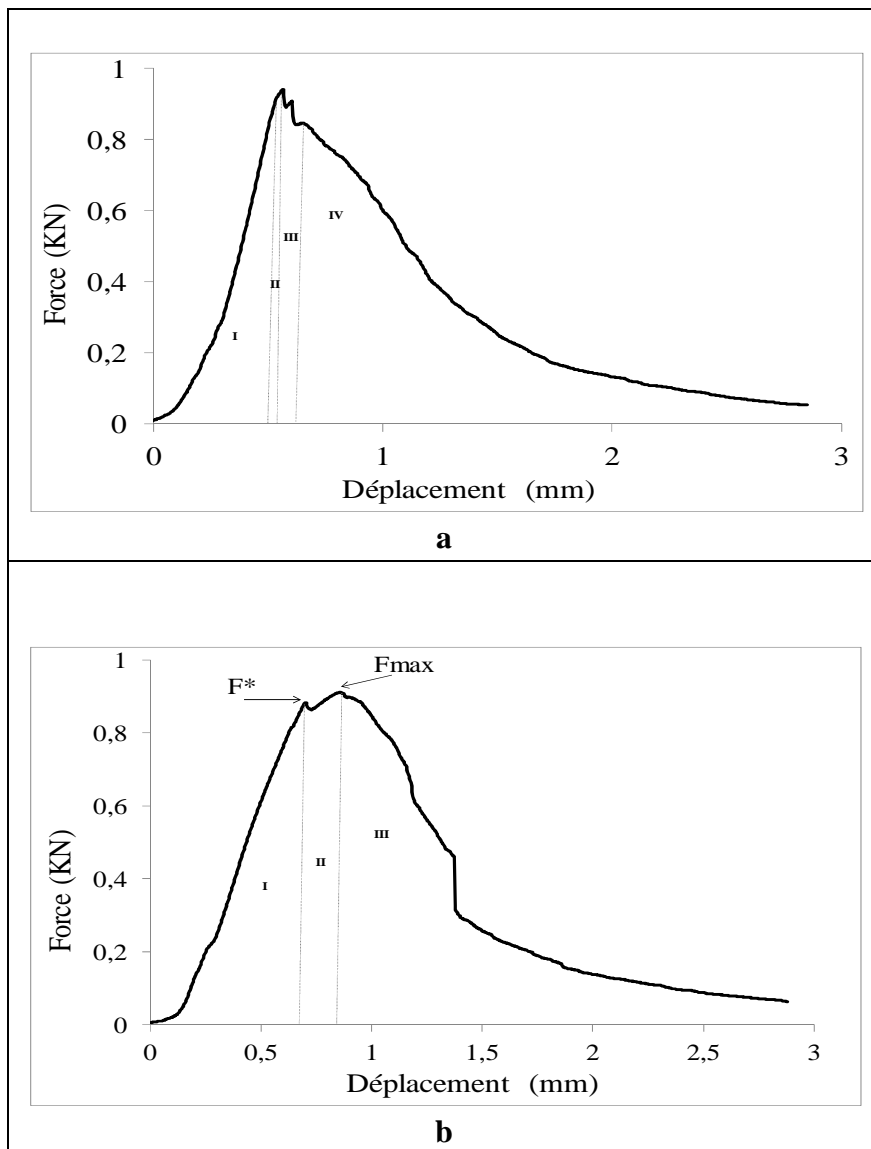


Figure IV.4 : Courbes typiques du comportement en flexion 4 points d'un échantillon a) Matrice minérale / fibres brutes – b) Matrice minérale / fibres traités à la soude

Phase I : comportement quasi élastique : les fibres n'interviennent pas et seules les propriétés de la matrice gouvernent le comportement. Une microfissuration diffuse de la matrice apparaît (**Figure IV.5.a**), se traduisant par le changement de pente de la courbe. Cette phase prend fin lorsque la contrainte limite en traction de la matrice est atteinte.

Phase II : cette phase se passe très rapidement, caractérisée par un développement des microfissures qui se transforment en macrofissures au fur et à mesure que la force appliquée

augmente. Dans le cas d'une matrice minérale sans fibres rajoutées, cette étape conduit à la rupture de l'éprouvette.

Phase III : les microfissures se propagent. Le pontage des fibres en arrière des microfissures joue le rôle d'obstacle (**Figure IV.5.b**).

Phase IV : la microfissure principale s'ouvre de manière définitive (**Figure IV.5.c**), ce qui correspond à une dégradation du renforcement et à une chute importante de la contrainte.

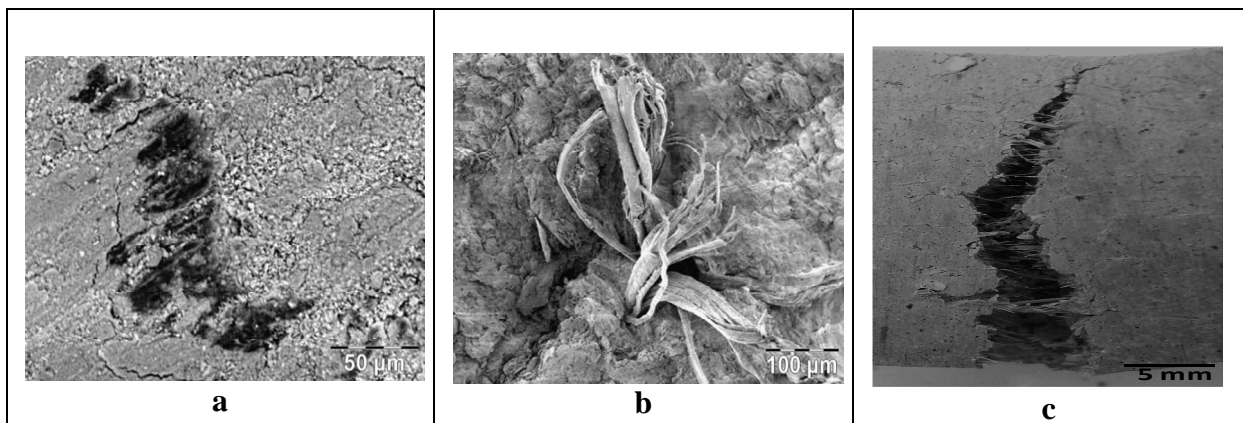


Figure IV.5 : a) Microfissuration de la matrice - b) Macrofissuration autour des fibres - c) photo de la rupture progressive des interfaces fibres-matrice

Afin de modifier et d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice, les fibres ont été soumises à un traitement chimique par la soude. L'hydroxyde de sodium (NaOH) est le traitement chimique le plus utilisé dans l'industrie papetière afin de blanchir et/ou de nettoyer la surface des fibres. Ce traitement est choisi dans le but de modifier la morphologie des fibres ainsi que d'améliorer leurs propriétés mécaniques (module et résistance à la traction) [3]. De plus, il est efficace et peu onéreux.

Pour le composite renforcé par des fibres traitées à la soude, on distingue trois régions principales et deux points caractéristiques : F^* à partir duquel on observe une légère chute de charge correspondant au point de premier endommagement macroscopique du composite, et F_{max} qui correspond à la force maximale appliquée.

La phase I [O- F^*] est celle où le comportement du matériau est quasi-linéaire, ce qui traduit une charge supportée majoritairement par la matrice minérale qui est progressivement

transférée aux fibres. La région II, à partir de F^* , caractérise la première chute de charge, certes assez faible, et l'apparition d'un comportement non linéaire suivi d'une reprise de la charge par les fibres. Cette reprise de charge traduit probablement une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Cependant, la non-linéarité observée dans l'évolution de la force traduit très probablement un endommagement qui progresse jusqu'à F_{max} . Le rôle des fibres dans cette partie consiste principalement à limiter la progression de la macrofissure [4]. Cette zone intermédiaire, à l'interface entre la matrice et les fibres, va permettre de transmettre la charge et par conséquent d'améliorer la résistance mécanique du composite.

A l'issue de cette phase II, la force maximale F_{max} appliquée à l'échantillon est atteinte. C'est le début de la région III. Cette phase est intéressante à plusieurs titres, car, contrairement à une matrice minérale seule montrant une chute brutale de la charge, le composite présente une chute de charge contrôlée. Cette dernière peut être associée à une rupture progressive des interfaces fibres-matrice, suivie d'un déchaussement, et d'une rupture des fibres.

Le traitement de fibres à la soude agit 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 [5]. 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 [6]. La réactivité et l'homogénéisation des groupements de surface de la fibre étant améliorées, le contact fibre/matrice est renforcé.

II.2. Propriétés d'élasticité

Les propriétés d'élasticité du composite (E , G , ν) ont été déterminées en échographie ultrasonore en milieu infini. C'est une technique de caractérisation mécanique rapide et non destructive du matériau. Des mesures ont été effectuées selon les trois directions de l'échantillon (**Figure IV.6**), afin de vérifier l'homogénéité et l'anisotropie du matériau. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le **Tableau IV.3**.

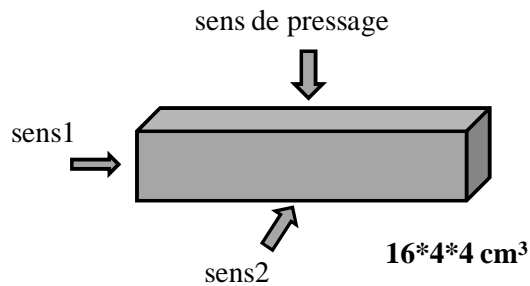


Figure IV.6 : Les trois directions de l'échantillon

	S_F		A_F	
	sens1	sens2	sens1	sens2
E (GPa)	6,34 ± 0,51	6,81 ± 0,53	6,20 ± 0,64	6,54 ± 0,85
G (GPa)	2,62 ± 0,30	2,84 ± 0,35	2,64 ± 0,41	2,85 ± 0,56
ν	0,21 ± 0,04	0,21 ± 0,06	0,19 ± 0,07	0,16 ± 0,09

Tableau IV.3 : Les propriétés d'élasticité des échantillons S_F et A_F

Nous n'avons pas pu mesurer dans les mêmes conditions d'expérience le module d'Young dans le sens de pressage. Le procédé de pressage pourrait orienter l'arrangement de feuillets d'argile et les fibres. Avec cette technique, on n'observe pas d'influence de la présence de fibres sur la valeur module d'Young.

II.3. Etude du mécanisme d'endommagement du matériau

II.3.1. Caractérisations par flexion 4 points instrumentée

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 traction 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.

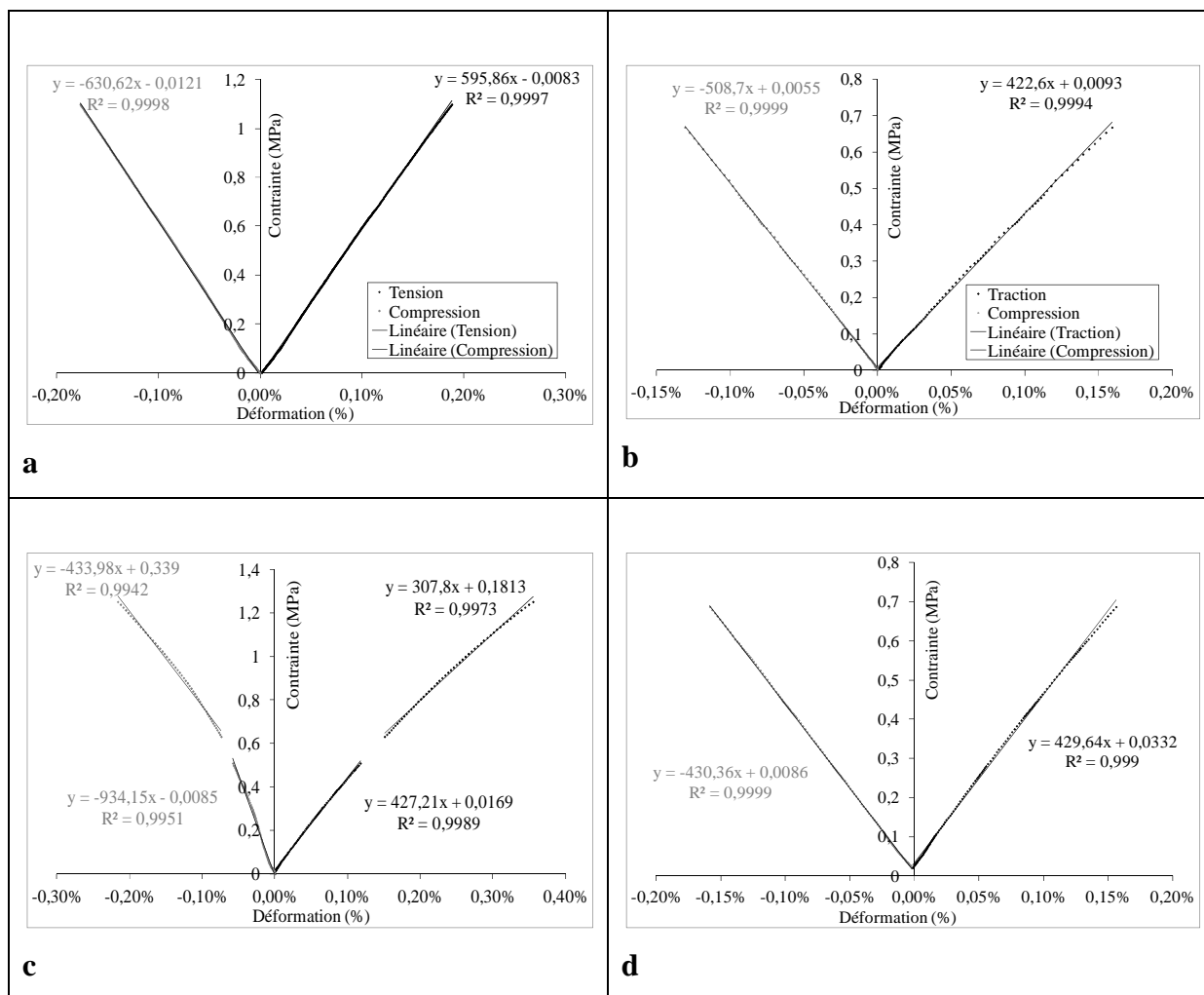


Figure IV.7 : Courbe contrainte-déformation (pré-pic) : a) d'un matériau S_F à l'air – b) d'un matériau A_F à l'air c) d'un matériau A_F à TH=85% - d) d'un matériau A_FT à TH=85% avec des fibres traitées à la soude

Le module d'Young, déterminé par cette méthode, pour ces matériaux est en général du même ordre de grandeur que celui trouvé par la technique ultrasonore. Un comportement différent en traction et compression en présence de fibres est remarqué. Le matériau S_F présente deux pentes symétriques en traction et en compression (**Figure IV.7.a**). La présence des fibres entraîne un comportement non symétrique en traction et en compression (**Figure IV.7.b**), ce qui signifie que ce matériau A_F n'est pas homogène, la ligne neutre où les contraintes s'annulent ne se trouve pas au milieu de l'éprouvette. Ces matériaux A_F ont donc des propriétés d'élasticité meilleures en compression qu'en traction.

Pour les échantillons conditionnés à une humidité de 85%, la partie linéaire élastique est composée de deux zones (**Figure IV.7.c**). Ce changement de pente dans la partie linéaire n'est pas observé avec des fibres traitées à la soude (**Figure IV.7.d**). L'humidité et les fibres non traitées chimiquement influencent donc le comportement linéaire élastique de la matrice. Cet effet est probablement dû à la présence d'eau capturée dans les pores et à la surface des fibres, ainsi qu'à la présence d'un film mince d'eau formé au niveau de l'interface entre les fibres et la matrice. Il s'agit donc dans le cas des fibres non traitées d'une interface matrice/eau/fibre.

Le **Tableau IV.4** regroupe les modules d'Young et la contrainte maximale des différents échantillons.

		E_traction (GPa)	E_compression (GPa)	Contrainte-max (MPa)
Air	S_F	5,9±0,1	6,5±0,3	2,3±0,1
	A_F	4,1±0,1	5,4±0,4	1,9±0,3
	A_FT	4,5±0,4	5,4±0,3	1,8±0,04
TH=85%	S_F	5,8±0,1	5,7±0,1	2,2±0,2
	A_F	3,8±0,7	5,4±2,7	1,6±0,1
	A_FT	4,6±0,4	4,7±0,5	1,5±0,1

Tableau IV.4 : Valeurs moyennes de module d'Young et de contrainte maximale des différents échantillons

On remarque que d'une part, les valeurs de contrainte maximale obtenues en flexion 4 points pour les échantillons S_F sont sensiblement supérieures à celles des autres composites. D'autre part, pour tous les échantillons, les valeurs de contrainte à la rupture sont inférieures à celles obtenues en flexion 3 points effectués lors des études préliminaires pour optimiser la formulation de départ. Cet écart est probablement lié à la différence de sollicitation appliquée aux composites lors de ces deux essais. En effet, en flexion 3 points, l'échantillon subit entre autres 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 de l'éprouvette où se produit la rupture 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 penser que la plus grande valeur constatée pour la contrainte à la rupture en flexion 3 points est due à une plus grande résistance au cisaillement du composite. En plus, les dimensions ($1*5*12 \text{ cm}^3$) des échantillons utilisés en flexion 3 points sont différentes des dimensions ($4*4*16 \text{ cm}^3$) d'éprouvettes utilisées en flexion 4 points, la probabilité d'avoir un défaut au sein du matériau et de rencontrer une microfissuration augmente avec le volume de l'éprouvette, ce qui signifie une contrainte à la rupture plus faible pour les éprouvettes utilisées en flexion 4 points.

II.3.2. Caractérisation du comportement endommageable de composite

II.3.2.1 Etude du comportement des matériaux

Les essais de flexion 4 points réalisés précédemment ont été instrumentés avec des capteurs d'émission acoustique. Nous avons donc pu suivre l'évolution de l'endommagement des matériaux lors de leur chargement. Les courbes typiques contrainte-déformation avec suivi de l'activité acoustique pour un essai de flexion 4 points sur la matrice S_F et le composite A_F sont respectivement présentées sur la **Figure IV.8.a** et la **Figure IV.8.b**. L'activité acoustique est représentée par le nombre de salves cumulées.

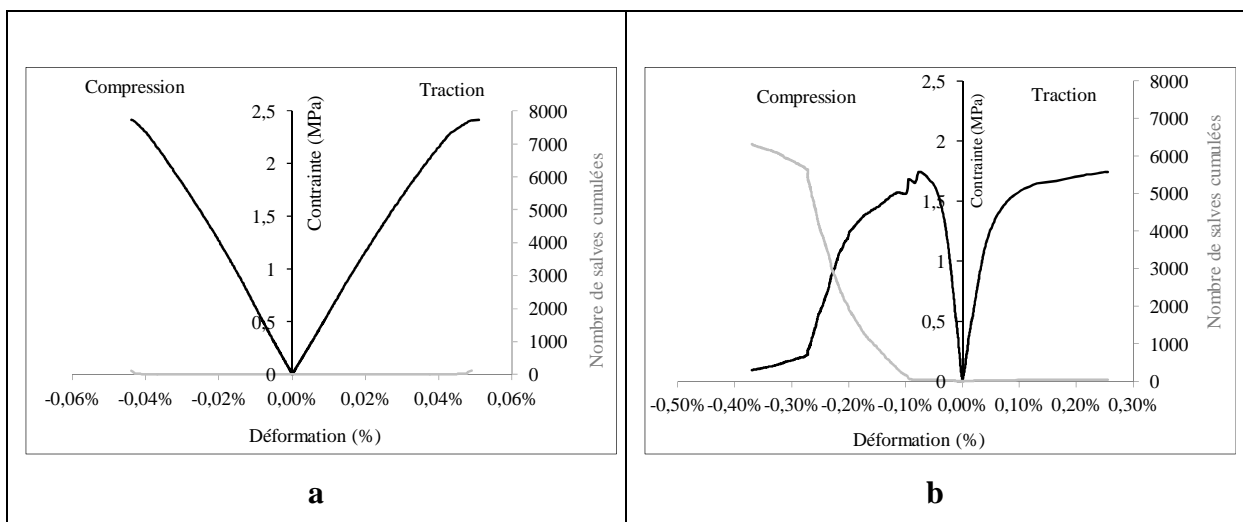


Figure IV.8 : Evolution de la contrainte et du nombre de salves cumulées en fonction de la déformation pour a) la matrice S_F – b) le composite A_F

Ces courbes sont représentatives du comportement des matériaux sur plusieurs essais. Elles présentent le comportement d'endommagement des matériaux en traction et en compression. La déformation après la rupture n'a pas pu être déterminée en utilisant ce type de jauges, sauf dans la partie compression et pour quelques échantillons A_F. Le matériau S_F a un comportement fragile et une activité acoustique (nombre de salves cumulées) quasi-nulle est observée dans ce cas (**Figure IV.8.a**). Une augmentation de l'activité acoustique, en étroite relation avec le développement de l'endommagement, est observée au fur et à mesure que la contrainte appliquée au composite A_F augmente (**Figure IV.8.b**). Ce phénomène pourrait s'expliquer par la sollicitation plus importante que subissent les fibres du fait du bon transfert de charge qu'elles assurent avec la matrice. En effet, la partie linéaire est caractérisée 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 de la contrainte-maximale et entraînant la rupture du matériau. L'activité acoustique, quant à elle, ne s'initie réellement que lorsque la déformation non linéaire de l'échantillon débute, c'est-à-dire après la partie élastique, et correspond à la propagation des microfissures.

II.3.2.2 Mécanisme d'endommagement du composite – Influence du traitement chimique et de l'humidité

Afin d'observer la progression de l'endommagement sur toute la durée de l'essai de flexion 4 points même après la rupture, nous avons représenté la force de chargement et le nombre de salves cumulées en fonction du déplacement et non plus de la déformation, comme présenté sur la **Figure IV.9**.

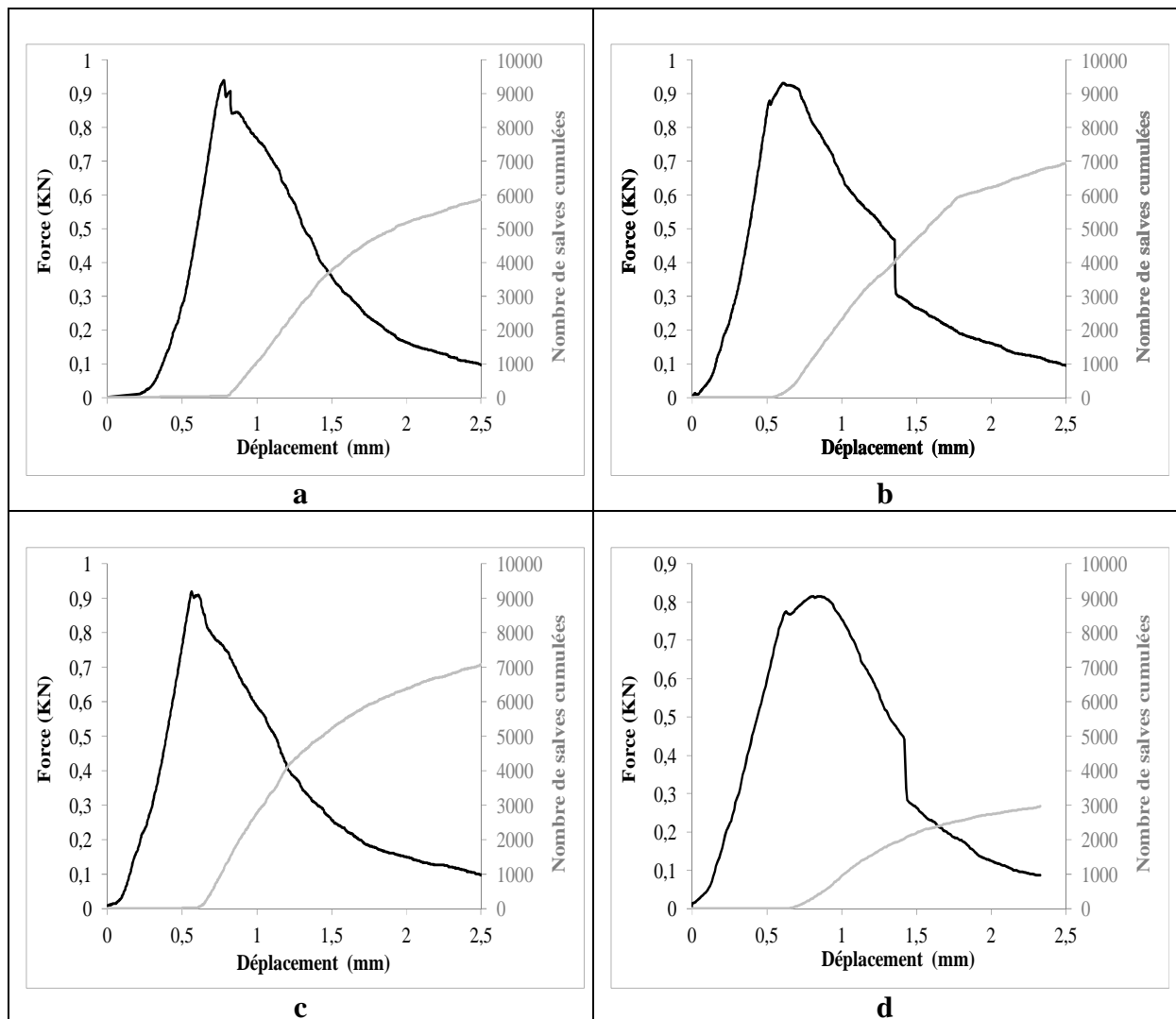


Figure IV.9 : La force de chargement et le nombre de salves cumulées en fonction du déplacement pour les composites a) A_F dans l'air non traité - b) A_FT dans l'air - c) A_F à TH=85% - d) A_FT à TH=85%

L'activité acoustique pour le composite A_F (avec des fibres brutes) stocké dans l'air (**Figure IV.9.a**) est légèrement inférieure à celle du composite A_FT (avec des fibres traitées à la soude) stocké aussi dans l'air (**Figure IV.9.b**). Cette augmentation est probablement due à des phénomènes de frottement entre les fibres et la matrice suivis du déchaussement des fibres. Les interfaces ont donc stocké une plus grande quantité d'énergie élastique lors du chargement. L'interface fibre/matrice est donc plus forte dans le cas des fibres traitées à la soude, résultat probable de l'augmentation de la rugosité des fibres et/ou du changement de la nature chimique des surfaces des fibres. En effet, un traitement à la soude nettoie les fibres

des composés tels que les sucres, les hémicelluloses et permet d'individualiser les microfibrilles (**Figure IV.10**) [7-8]. Ainsi, une fibre (de diamètre 5 μm) est formée d'environ de 10^5 de microfibrilles (de diamètre 60 nm).

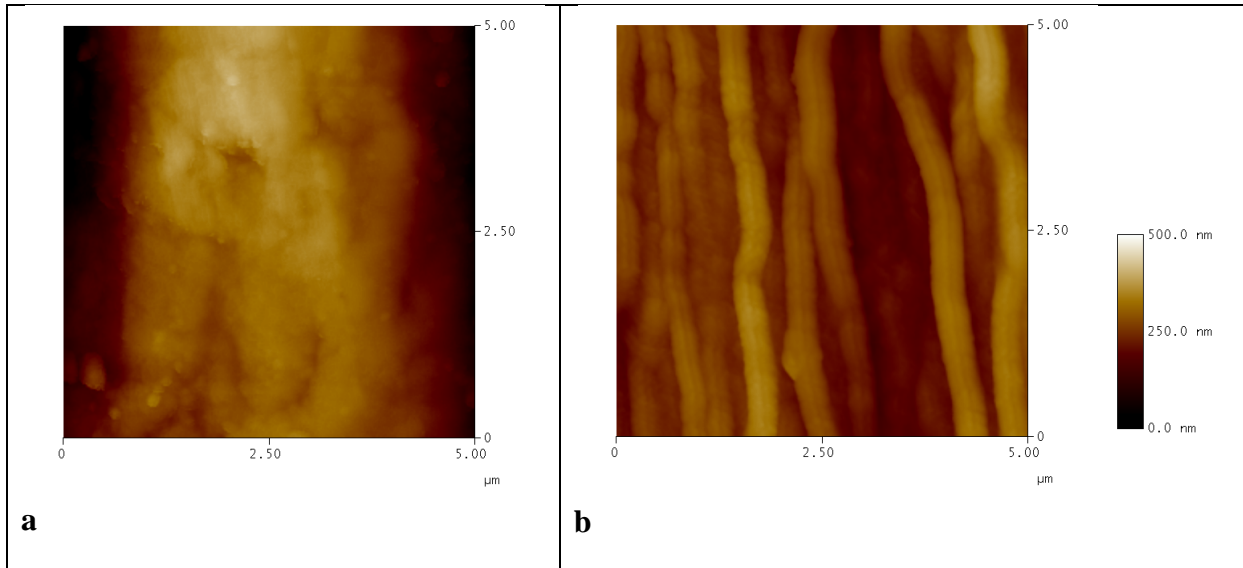


Figure IV.10 : Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de fibres a) naturelles et b) traitées avec NaOH [8]

Le conditionnement des éprouvettes à un taux d'humidité élevé, comme à TH=85% permet d'observer des différences entre un composite avec des fibres brutes (**Figure IV.9.c**) et un composite avec des fibres traitées à la soude (**Figure IV.9.d**). En particulier, l'activité acoustique est moindre dans ce second cas. Pour interpréter cette différence, examinons le schéma de la **Figure IV.11**, le traitement à la soude permet d'individualiser les microfibrilles (passage de la situation **Figure IV.11.a** à **Figure IV.11.b**). En présence d'humidité importante, l'eau peut pénétrer aux interfaces fibre/matrice (**Figure IV.11.c**) ou aux interfaces entre microfibrilles (**Figure IV.11.d**). Compte tenu du nombre estimé de microfibrilles (10^5 environ dans une fibre), on peut penser que le nombre d'interfaces entre microfibrilles surpasse très largement le nombre d'interfaces entre fibres. En milieu très humide (TH=85%), l'eau joue le rôle de lubrifiant ou de plastifiant entre les différentes interfaces. Des liaisons hydrogène peuvent être formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles de la cellulose, sous l'effet de l'application d'une force, l'activité acoustique sera moindre (**Figure IV.9.d**) que dans le cas où les fibres ne sont pas traitées (**Figure IV.9.c**).

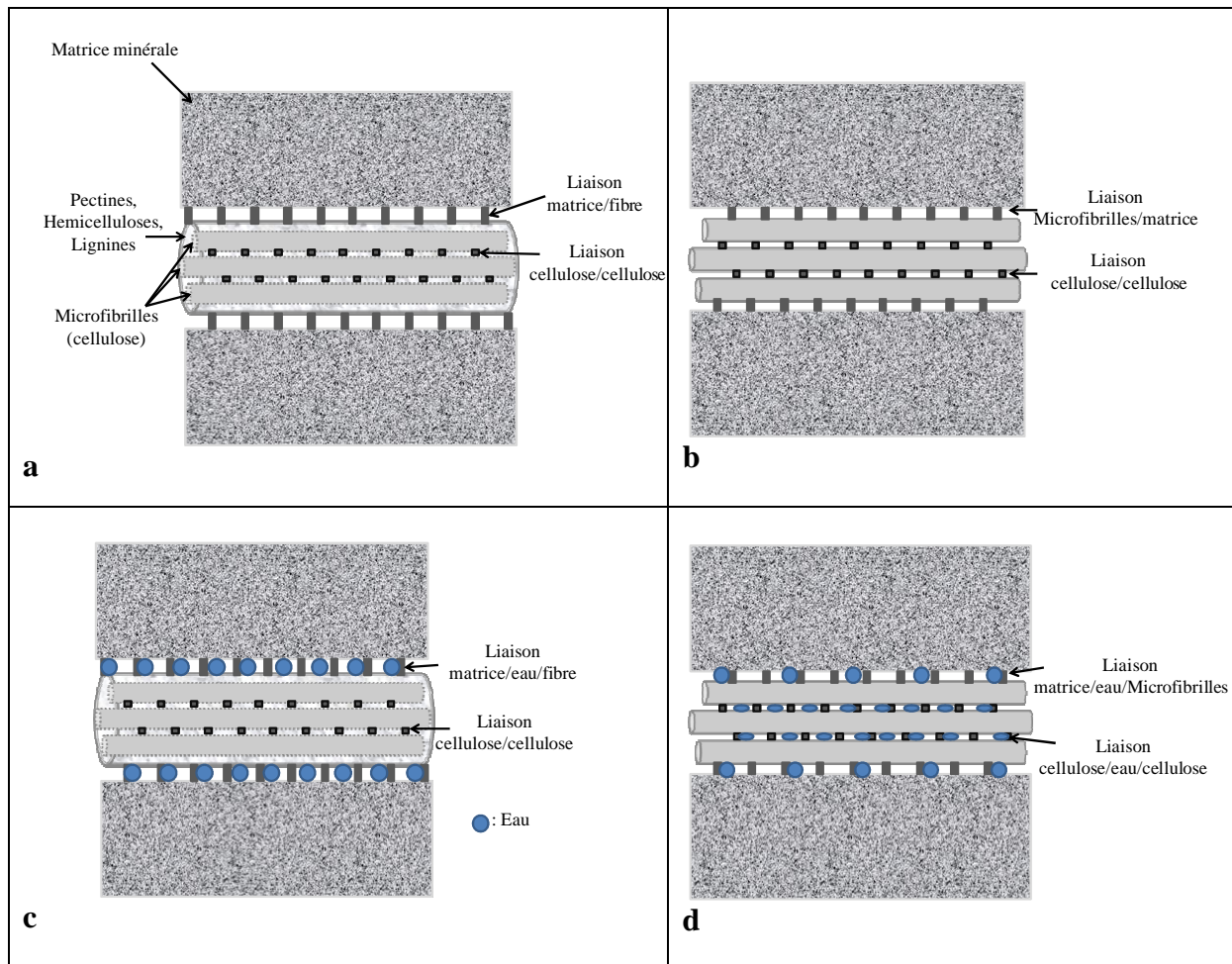


Figure IV.11: Schéma des différents type de liaisons pour les composites a) A_F dans l'air - b) A_FT dans l'air - c) A_F à TH=85% - d) A_FT à TH=85%

On note que les composites A_FT stockés dans l'air ou dans TH=85% présentent une chute de charge brutale vers un déplacement de 1,5 mm (**Figure IV.9.b, Figure IV.9.d**) accompagné d'un changement de pente de la courbe de l'évolution de l'activité acoustique. Cet accident est peut-être dû à une rupture des microfibrilles soumises à la force de chargement.

II.4. Essai de compression

Des essais de compression ont été effectués sur des éprouvettes préalablement rectifiées à l'aide d'une caroteuse afin d'obtenir une forme cylindrique dont le diamètre est de 28 mm et la longueur de 35 mm. Les éprouvettes sont soumises à une charge croissante

jusqu'à la rupture avec une vitesse de déplacement de $0,1 \text{ mm/min}^{-1}$. La **Figure IV.12** présente la contrainte en fonction de déplacement lors d'un test de compression pour les échantillons S_F et A_F.

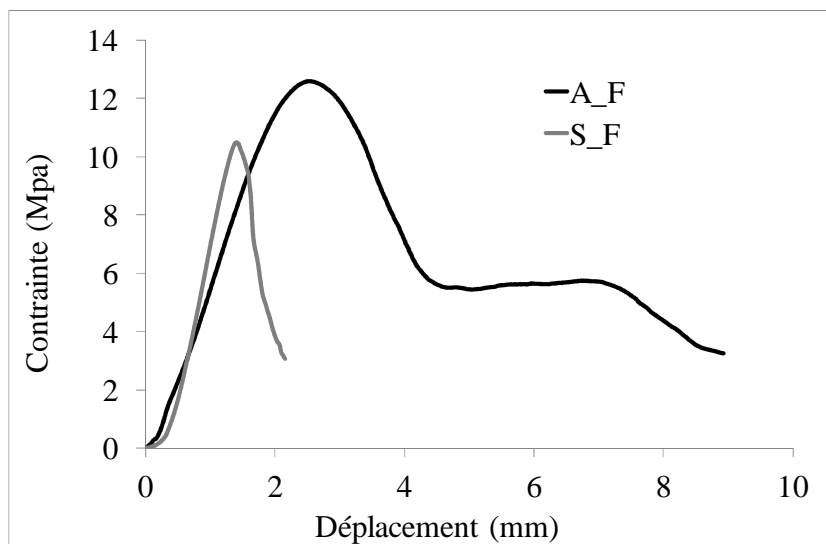


Figure IV.12 : Courbe contrainte en fonction de déplacement pour les matériaux S_F et A_F lors d'un test de compression

Précédemment, nous avons observé lors des tests mécaniques en flexion 3 et 4 points que l'introduction des fibres cellulosiques dans une matrice minérale provoque une diminution de la contrainte à la rupture. Le contraire est observé dans le cas des essais de compressions, la contrainte à la rupture passe alors de $10,23 \pm 0,71$ (MPa) pour l'échantillon S_F à $12,05 \pm 0,71$ (MPa) pour l'échantillon A_F. La matrice minérale seule S_F présente un comportement fragile avec une chute de charge brutale après la rupture. Quant à la matrice A_F renforcée par des fibres, elle présente un comportement endommageable avec une chute de charge après la rupture contrôlée par la résistance de fibres ainsi que l'interface fibre/matrice.

III. Comportement thermique

III.1. Introduction

Cette partie est consacrée au transfert de chaleur et aux propriétés thermiques du composite.

La conduction thermique désigne le transfert d'énergie par contact sans déplacement global de matière. Ce sont des porteurs élémentaires (molécules, électrons ou phonons) qui véhiculent l'énergie. Ce mode de transfert est très étudié car il dépend uniquement de la structure du matériau et de ses composants. Les propriétés isolantes des matériaux de construction se quantifient au travers de la conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cette grandeur usuelle dépend des caractéristiques intrinsèques des constituants, de la microstructure du matériau et des conditions de conservation, en particulier de la présence ou non d'eau.

III.2. Etude de la conductivité thermique en régime permanent

La mesure de la conductivité thermique λ en régime stationnaire a été effectuée à l'aide d'un flux mètre. Les résultats de la conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ainsi que de la masse volumique apparente ρ (g.cm^{-3}) des deux matériaux, sans fibres S_F et avec 5% de fibres A_F sont présentés dans le **Tableau IV.5** :

	S_F	A_F
λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,5	0,65
ρ (g.cm^{-3})	1,86	1,78

Tableau IV.5 : Conductivité thermique et masse volumique apparente des matériaux S_F et A_F

Les valeurs de conductivité thermique présentées sont obtenues à partir des mesures de résistivité thermique en fonction de l'épaisseur des échantillons. La droite obtenue sur la **Figure IV.13** a pour pente l'inverse de la conductivité thermique et pour ordonnée à l'origine les résistances de contact. Celles-ci doivent être suffisamment faibles pour être négligées ce qui n'est pas le cas ici pour le matériau S_F. De plus, la technique de mesure en régime stationnaire avec un flux mètre n'est en général valable que pour des matériaux ayant une conductivité thermique inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les limites techniques de l'instrument sont donc atteintes avec l'échantillon S_F. Les valeurs de conductivité thermique obtenues vont

donc être vérifiées par des mesures additionnelles, en régime transitoire à l'aide de la technique flash laser ainsi qu'à l'aide de la méthode hot disc.

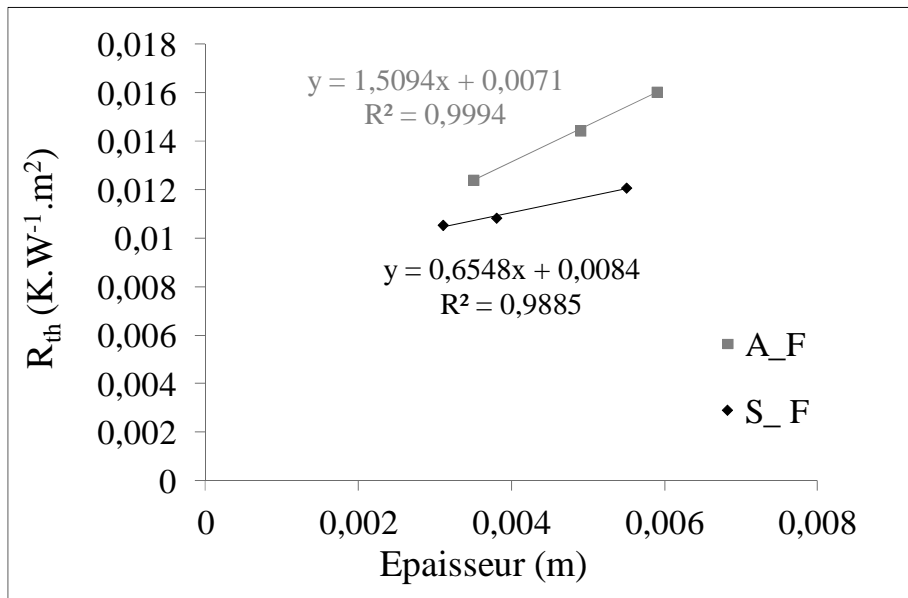


Figure IV.13 : Résistance thermique des matériaux S_F et A_F

III.3. Etude de la conductivité thermique en régime transitoire

III.3.1. Mesure de la capacité calorifique par calorimétrie à basse température

La capacité thermique exprime la capacité du matériau à emmagasiner de la chaleur. Elle est caractérisée par la chaleur massique ou la chaleur volumique qui mesure la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C, 1 kg (ou 1 m³) du matériau. Les valeurs de capacité calorifique, nécessaires pour calculer la conductivité thermique à partir de mesures de diffusivité, sont mesurées par calorimétrie. La **Figure IV.14** présente l'évolution de la capacité calorifique de deux matériaux, sans fibres S_F et avec 5% de fibres A_F, dans une plage de température de 40°C à 100°C. La température de 100°C n'est pas dépassée pour éviter de détruire les composés présents dans les fibres de chanvre, notamment la cellulose et la lignine.

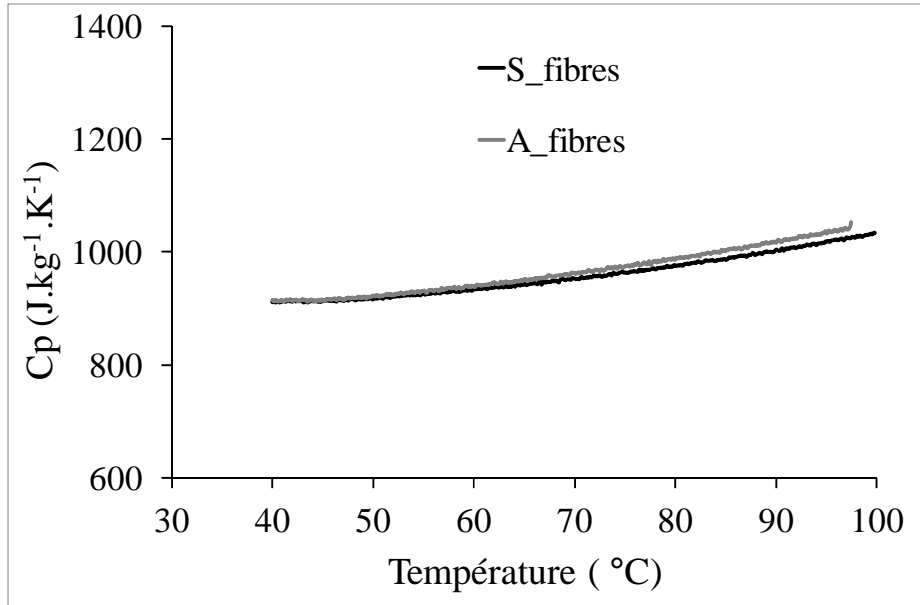


Figure IV.14 : Capacité calorifique de la matrice sans fibres S_F et avec fibres A_F en fonction de la température

Dans la gamme de température étudiée, l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température des échantillons S_F et A_F est quasi-identique. La présence de 5%.vol de fibres dans la matrice minérale n'influence pas beaucoup la capacité calorifique à basse température. Après modélisation de ces deux courbes, la valeur de la capacité calorifique à température ambiante ($T=23^{\circ}\text{C}$), est de $863 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la matrice minérale sans fibres S_F, et $871 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le matériau avec fibres A_F.

III.3.2. Mesure de la conductivité thermique par flash laser

Afin de vérifier les valeurs de conductivité thermique trouvées en régime stationnaire par la méthode du flux mètre, nous avons effectué des mesures en régime permanent par la technique flash laser. Les résultats obtenus des conductivités thermiques (λ) ainsi que des diffusivités (α) sont présentés dans le **Tableau IV.6**

	S_F	A_F
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,03	0,65
α (m ² /s).10 ⁻⁷	6,46	4,17
Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	863	871

Tableau IV.6 : Conductivités thermiques, diffusivités thermiques et capacités calorifiques des matériaux S_F et A_F

Cette technique confirme la valeur de la conductivité thermique des échantillons avec fibre A_F qui est de 0,66 W.m⁻¹.K⁻¹, mesurée en régime stationnaire par la technique de mesure de résistances thermiques. Par contre la valeur de la conductivité thermique obtenue pour les échantillons sans fibres S_F diffère selon la technique de mesure, mais la valeur 1,03 W.m⁻¹.K⁻¹ reste dans l'ordre de grandeur d'une conductivité thermique d'un bloc de terre comprimé, généralement trouvée dans la littérature. La technique flash laser semble donc plus fiable pour caractériser ces matériaux composites. Nous allons ensuite vérifier ces valeurs de conductivité thermique par la technique hot disc, toujours en régime transitoire.

III.3.3. Mesure de la conductivité thermique par la technique hot disc

Cette technique s'intéresse à la mesure simultanée de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique. Elle donne par déduction la capacité thermique des matériaux. Le dispositif expérimental est simple de mise en œuvre. Une sonde composée d'une résistance thermique est placée en sandwich entre deux parties de l'échantillon à étudier. La difficulté qui apparaît lors de l'utilisation de cette méthode est d'avoir d'avance une idée sur les caractéristiques thermophysiques du milieu. En effet, la connaissance grossière du matériau étudié (géométrie, conductivité thermique) permet de prédire la profondeur de pénétration et ainsi de choisir le type de sonde et la puissance de chauffe adéquats pour une mesure au plus juste. Les durées d'expériences sont donc optimisées et dépendent étroitement du type du matériau. Les résultats obtenus des conductivités thermiques sont présentés dans le **Tableau IV.7**.

	S_F	A_F
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,96	0,83

Tableau IV.7 : Conductivités thermiques pour les matériaux S_F et A_F

III.4. Influence de l'humidité sur la conductivité thermique

Afin d'étudier l'influence de l'humidité sur la conductivité thermique, une cellule d'essai, couplée à la manipulation de flash laser, a été développée spécifiquement lors de ce travail pour contrôler l'humidité pendant la mesure. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau IV.8**.

	Air		TH = 85%	
	S_F	A_F	S_F	A_F
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1,03	0,65	1,12	0,75
Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	863	871	962	969
α (m ² /s).10 ⁻⁷	6,46	4,17	6,33	4,52

Tableau IV.8 : Conductivités thermiques, diffusivités thermiques et capacités calorifiques des matériaux S_F

Lorsque le composite est soumis à des conditions humides, sa capacité thermique augmente en fonction de la quantité d'eau absorbée par le matériau.

IV. Comportement hydrique

Le matériau composite à base de fibres cellulosiques issues du chanvre présente la particularité de pouvoir échanger de l'eau sous forme gazeuse et liquide. Par conséquent, son utilisation comme matériau de construction pourrait contribuer à stabiliser l'humidité relative intérieure et à assurer un confort hydrique. De plus, l'eau existant dans le matériau a une influence importante sur les propriétés physiques macroscopiques du composite, notamment

sur la conductivité thermique comme démontré précédemment. Ainsi, ce paragraphe vise à caractériser et à mieux comprendre le mécanisme de transfert d'eau entre le matériau élaboré et le milieu. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, comprise entre 20 et 23°C.

IV.1. Test de sorption

La **Figure IV.15** présente l'évolution du gain de masse en fonction du temps (exprimé en jours), des échantillons avec fibres (A_F) et sans fibres (S_F) placés dans des enceintes à humidité relative contrôlée à 12, 42 et 85%.

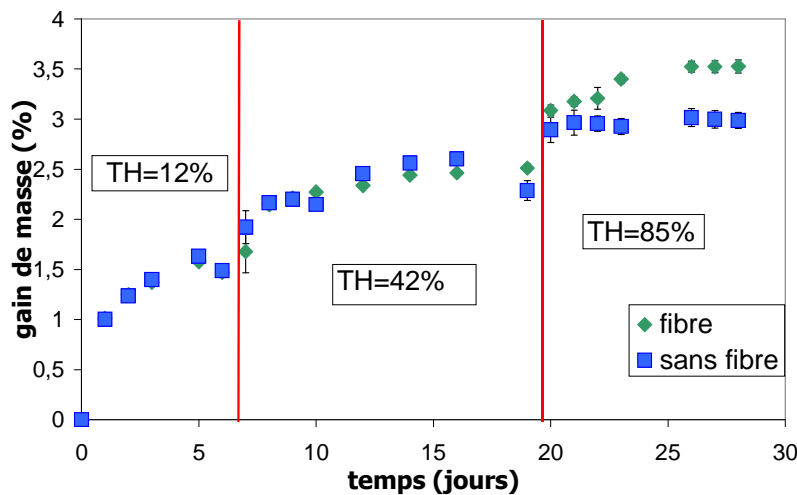


Figure IV.15 : Evolution du gain de la masse des matériaux avec fibres (A_F) et sans fibres (S_F) au cours d'un essai de sorption à température ambiante, et à TH=12%, TH=42% et TH=85%, depuis l'état initial jusqu'à l'équilibre final

Les matériaux argileux, avec et sans fibres, connaissent une forte augmentation de masse durant les premières 24 heures puis la masse augmente faiblement et tend à se stabiliser. Les courbes de reprise en masse des deux compositions sont semblables pour des taux d'humidité relative de 12% et 45%. Ce résultat diffère de travaux précédents sur les bétons de chanvre [9], et peut être expliqué par les faibles pourcentages volumiques de fibres cellulosiques ajoutés. L'augmentation de masse observée dans le cas des faibles humidités serait due principalement au comportement du minéral argileux, l'effet des fibres n'étant quantifiable que pour un taux d'humidité élevé (85%). Cependant, la présence d'eau n'est pas négligeable pour un taux d'humidité relative de 42%, représentatif de l'humidité en condition

d'utilisation. Les fibres cellulosiques naturellement microporeuses, semblent présenter un caractère hygroscopique plus marqué que la matrice minérale à un taux d'humidité relative élevé [10]. Afin de confirmer ce caractère hygroscopique des fibres cellulosique, la reprise en masse des fibres cellulosiques en fonction du taux d'humidité relative a été étudiée avec un test de sorption sur des fibres de chanvre, à une humidité relative de 42% ainsi qu'à 85%. Les résultats sont présentés dans la **Figure IV.16**.

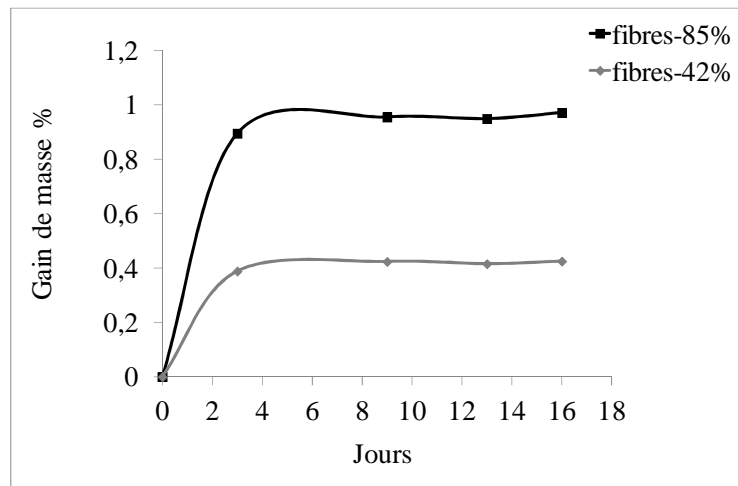


Figure IV.16 : Evolution du gain de masse de fibres cellulosiques issues du chanvre au cours d'un essai de sorption à température ambiante à TH=42% et à TH=85%.

A température ambiante, la sorption d'eau à l'équilibre par les fibres augmente avec l'augmentation du taux d'humidité relative. Lorsque le taux d'humidité relative augmente de 42% à 85%, le gain de masse augmente de 150%. Ces résultats confirment que l'introduction de fibres cellulosiques, même en proportion relativement modeste, va modifier sensiblement l'hygroscopie du matériau composite à des taux d'humidité élevés (TH=85%). Cette différence de sorption pour des taux d'humidité relative de 42% et 85% sera étudiée sur des matériaux avec fibres et sans fibres en fonction du nombre de jours et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure IV.17**.

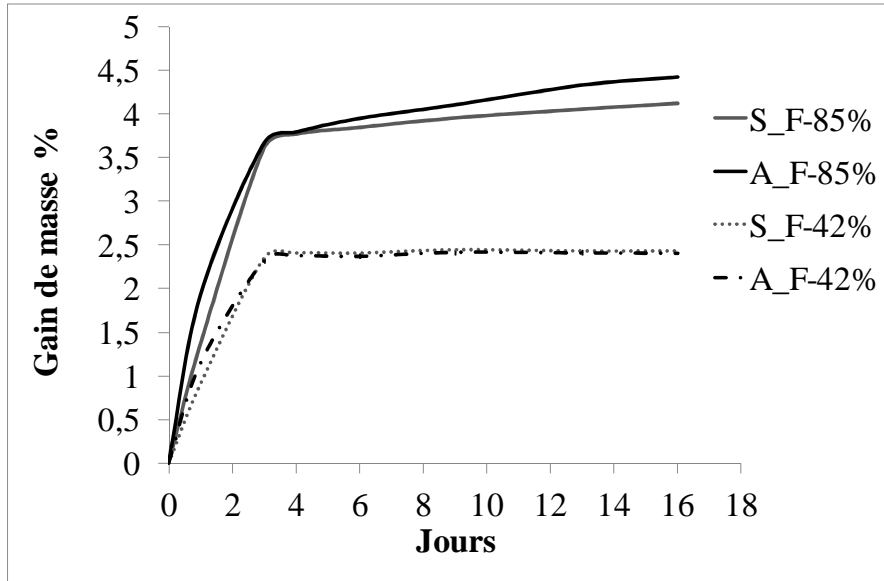


Figure IV.17 : Evolution du gain de la masse des matériaux avec fibres et sans fibres au cours d'un essai de sorption à température ambiante, à TH=42% et à TH=85%.

Pour tous les échantillons et pour les deux taux d'humidité, la vapeur d'eau est absorbée en majorité au cours des deux premiers jours. La cinétique d'absorption de la vapeur d'eau pour ces matériaux à un taux d'humidité de 85% est plus rapide qu'à 42%. En effet, pour un taux d'humidité faible, une couche mono moléculaire de molécules d'eau est absorbée à la surface du matériau où elle est maintenue sous effet des forces de Van der Waals. L'eau adsorbée est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface [11]. La phase gazeuse est continue et le transfert de la phase vapeur joue un rôle prépondérant jusqu'à équilibre pour atteindre un gain de masse environ 2,5% dans le cas TH=42%, alors que le transfert de l'eau liquide peut être négligé. Lorsque l'humidité est plus importante, la première couche d'eau mono moléculaire constitue alors une surface où une autre monocouche de molécules dites « secondaires » peut venir s'absorber. A son tour, cette deuxième monocouche devient une surface absorbante pour une troisième monocouche, etc. La couche globale devient de plus en plus épaisse, on parle alors d'adsorption multicouche ou poly moléculaire [12]. Dans ce cas de figure, le transfert de l'humidité se fait simultanément par transfert de l'eau liquide et gazeuse. Le gain de masse peut alors atteindre jusqu'à 4% voir 4,5% pour les composites avec fibres au bout de 16 jours dans une humidité de TH=85%.

IV.2. Test de désorption

Cette expérience consiste à imbiber d'eau liquide les échantillons S_F et A_F préalablement séchés à 40°C, jusqu'à saturation totale. Le pourcentage d'eau absorbé par rapport au matériau solide sec est de 11,37% pour l'échantillon S_F, et de 14,70% pour l'échantillon A_F. Les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte fermée de degré d'humidité relative imposé de 12%, à la température ambiante. La teneur en eau du matériau, qui est le rapport du poids d'eau contenu dans ce matériau au poids du même matériau sec à été suivi par pesée au cours du temps.

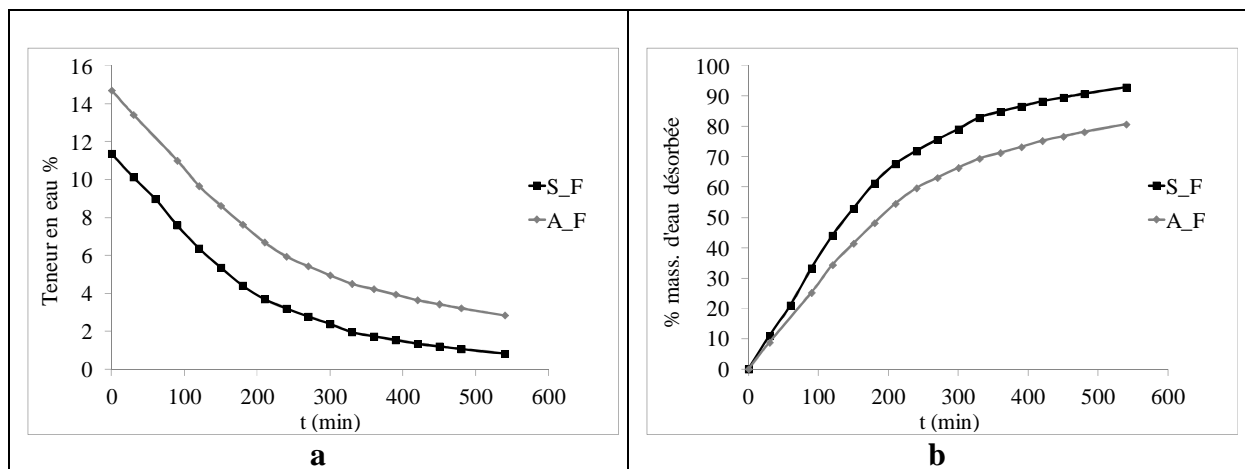


Figure IV.18 : a) évolution de la teneur en eau (%) au cours du temps - b) pourcentage d'eau désorbée (par rapport à la quantité totale d'eau absorbé par imbibition) en fonction du temps

Comme présenté sur la **Figure IV.18**, pour les deux échantillons S_F et A_F, la majeure partie de l'eau est perdue très rapidement (au cours des 200 premières minutes). L'allure de la courbe présentant la teneur en eau en fonction du temps présenté sur la **Figure IV.18.a** est quasi-identique pour les deux matériaux, ce qui laisse à penser que la cinétique de séchage est similaire. Nous avons ensuite évalué le pourcentage d'eau désorbée (par rapport à la quantité totale d'eau liquide absorbé par imbibition) en fonction du temps. Après 540 min, la quantité d'eau désorbée est remarquablement plus importante dans l'échantillon S_F que dans l'échantillon A_F (**Figure IV.18.b**). Cette capacité des fibres cellulosiques à retenir de l'eau peut être expliquée par leur aptitude à former des structures associatives du fait de leur morphologie complexe [13] [14]. L'eau est donc attachée par des forces capillaires au niveau de micropores de fibres [12].

IV.3. Test d'absorption d'eau par capillarité

L'absorption d'eau par capillarité est une technique de caractérisation des transferts hydriques au sein des matériaux. Le principe de cet essai est d'immerger dans l'eau liquide la base d'éprouvettes de taille $4*4*16 \text{ cm}^3$ sur une hauteur d'eau de 5 mm. La mesure de la prise de masse pendant 20 min est ensuite réalisée. La courbe de remontée capillaire est obtenue en traçant M/S en fonction de \sqrt{t} (avec t le temps en minutes, M la masse en gramme et S la section en cm^2). Le coefficient de capillarité est égal à la pente de la droite passant par les points représentatifs des mesures, comme présenté sur la **Figure IV.19**.

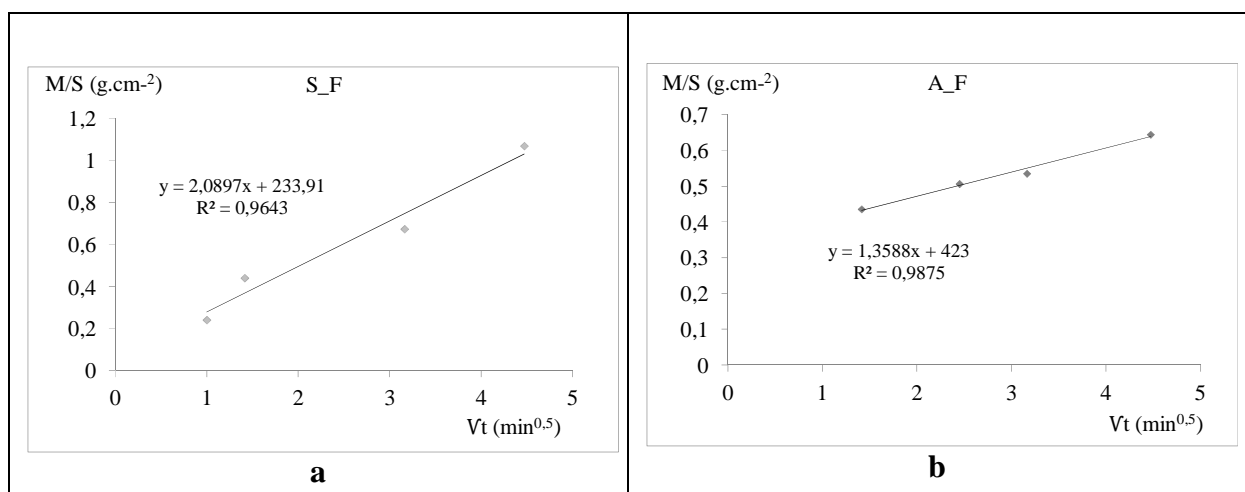


Figure IV.19 : Remontée capillaire (M/S en fonction de \sqrt{t} pour) les matériaux a) S_F et b) A_F

Une forte absorption d'eau par capillarité est mesurée pour le matériau sans fibre, avec un coefficient de capillarité de l'ordre de $2,1 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-0,5}$. La présence des fibres cellulosiques dans la matrice minérale entraîne une diminution de l'absorption d'eau par capillarité, avec un coefficient de capillarité de l'ordre de $1,4 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-0,5}$. En effet, l'eau liquide pénètre dans les pores du corps solide. La capacité d'absorption d'eau par le matériau poreux résulte des caractéristiques géométriques du réseau poreux et de la mouillabilité du matériau par l'eau. L'équilibre des tensions superficielles engendre la formation d'interfaces courbes entre la phase mouillante qui diffuse dans le solide poreux et la phase gazeuse (l'air humide). Déterminée à partir de la loi de Laplace, la pression capillaire est très dépendante de la géométrie du pore. Ainsi, les hauteurs d'eau déterminées par la théorie capillaire ne sont souvent pas observées dans la réalité, du fait de ruptures capillaires causées des rayons et des

formes de pore variables, notamment entre la matrice minérale et les fibres cellulosiques (**Figure IV.20**). La modification des capacités d'absorption induite par les fibres cellulosiques pourrait donc être provoquée par une modification du réseau poreux du composite [15].

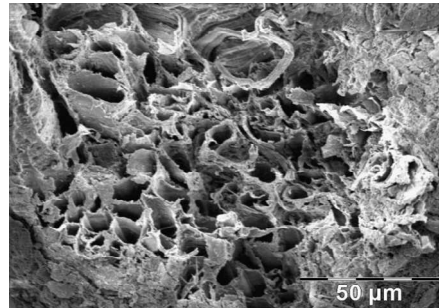


Figure IV.20 : Micrographie de micropores des fibres introduites dans la matrice

IV.4. Comportement du matériau face au gel

Les essais de résistance au gel sont primordiaux pour les matériaux de construction, qui pourront rencontrer des conditions climatiques rudes. Pour cela, nous avons élaboré un test de gel/dégel où les échantillons S_F et A_F sont imbibés d'eau, congelés à -16°C puis dégelés dans de l'eau à 20°C . Ce cycle a été appliqué 10 fois par échantillon. Des observations macroscopiques visuelles ont été effectuées pour évaluer la dégradation des échantillons face au cycle gel/dégel (**Figure IV.21**).

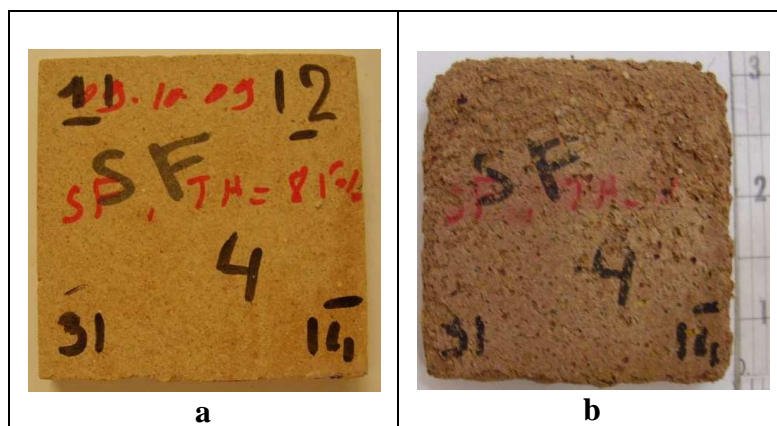


Figure IV.21 : Echantillon S_F avant essai en a) et après 10 cycles en b)

Dès les premiers cycles de gel/dégel, les échantillons S_F sont détériorés sur les arêtes. La perte de matière est observée sous forme d'écaillage, principale détérioration due au gel déjà observées dans les bétons notamment [16]. Au bout de 10 cycles, les échantillons

S_F ont, en moyenne, perdu 4% de leur masse initiale. Concernant les matériaux A_F, présentés sur la **Figure IV.22**, une fragilité accrue est notée même si elle est moins visible. Bien que les fibres soient toujours en place, elles sont moins ancrées dans la matrice.

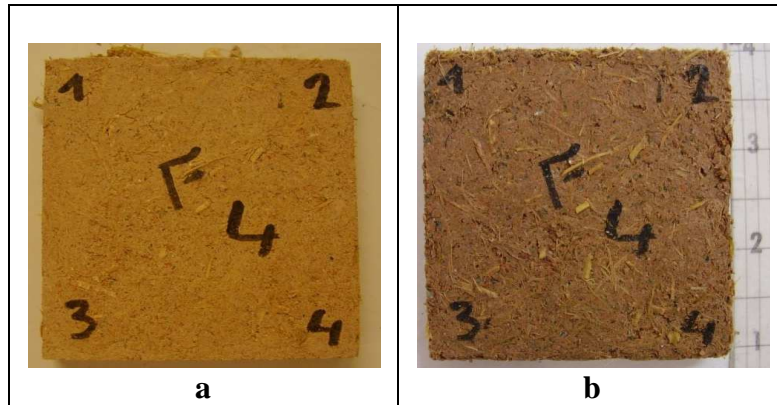


Figure IV.22 : Echantillon S_F avant essai en a) et après 10 cycles en b)

Dans les matériaux à base cimentaire, le paramètre primordial pour la résistance au gel est la porosité et l'espace entre les pores c'est-à-dire la morphologie du milieu poreux du matériau [16]. Les résultats présentés montrent que les matériaux composites A_F sont bien plus résistants aux cycles de gel/dégel que les matériaux S_F. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les fibres hydrophiles captent l'eau, de ce fait libèrent les contraintes dans les capillaires et les protègent de la dilatation, évitant ainsi la création de fissures et la perte de matière dans les échantillons A_F. Ces résultats confortent ceux obtenus par absorption d'eau liquide par capillarité et qui tendaient à prouver que l'introduction de fibres cellulosiques modifiait le réseau capillaire (donc poreux) au sein de la matrice minérale.

V. Conclusion

Le mélange utilisé est bien adapté aux procédés de pressage et d'extrusion. La compacité du mélange augmente proportionnellement au pourcentage de charge minérale CM, grâce à la présence de grains de grandes tailles qui confèrent une résistance et une stabilité dimensionnelle au matériau final.

Les essais préliminaires en flexion 3 points ont montré que les principaux facteurs influençant la contrainte maximale sont le pourcentage de CM, puis la force de pressage et les conditions de stockage, plus particulièrement l'humidité.

Les essais mécaniques en flexion 4 points ont révélé d'une part que l'introduction de fibres dans une matrice minérale modifiait le caractère fragile de la matrice minérale pour occasionner un comportement non linéaire endommageable, caractéristique d'un matériau composite. D'autre part, après la rupture de la matrice, une reprise de la charge par les fibres a été observée dans le cas du traitement à la soude. Cette reprise de charge traduit une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Le conditionnement des échantillons à un taux d'humidité élevé permet d'observer une interphase matrice/eau/fibre dans le cas des fibres brutes. Quant au traitement à la soude, il augmente la rugosité des fibres signe d'une interface fibre/matrice d'aire réduite et plus forte. En revanche, l'eau agit comme un plastifiant dans la structure de cellulose, entraînant un glissement entre les microfibrilles avec l'application d'une force.

L'introduction de fibres de chanvre dans une matrice minérale baisse considérablement la valeur de la conductivité thermique du composite. Cependant, lorsque le composite est soumis à des conditions humides, sa capacité thermique augmente en fonction de la quantité d'eau absorbée par le matériau.

Les matériaux argileux, avec ou sans fibres, présentent une forte augmentation de masse dès les premières heures en contact avec l'air humide. La cinétique d'absorption de la vapeur d'eau pour ces matériaux est proportionnelle au taux d'humidité du milieu. Les fibres cellulosiques présentent un caractère hygroscopique plus marqué que la matrice minérale à un taux d'humidité relative élevé. Elles présentent également une capacité de rétention d'eau liquide par des forces capillaires au niveau de micropores. Leur présence modifie le réseau capillaire (poreux) au sein de la matrice minérale, entraînant une modification de l'absorption d'eau par capillarité. Ainsi, ces matériaux composites sont bien plus résistants aux cycles de gel/dégel que la matrice minérale seule.

VI. Références

- [1] Naaman A.E., Moavenzadeh F., McGarry F. J., "Probabilistic analysis of fiberreinforced concrete". Journal of the Engineering Mechanics Divison, 1974, 100, 397-413.
- [2] Rossi P., Harrouche N., "Mix design and mechanical behaviour of some steel-fibre material and structure". Materials and Structure, 1990, 23, 256-266.
- [3] Sharifa H.A., Ansell M.P., "The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites". Composites Science and Technology, 2004, 64, 1219-1238.
- [4] Rossi P., Acker A., Maller Y., "Effect of steel fibres at two different stages: the material and the structure". Materials and Structure, 1987, 20, 436-439.
- [5] Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J.P., Smith A., Guinebretiere R, Gloaguen V., Krausz P., "Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres". Composites: Part A, 2008, 39, 514–522.
- [6] Valadez-Gonzales A., Cervantes-Uc J. M., Olayo R., Herrera-Franco P. J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites". Composites Part B, 1999, 30, 309-320.
- [7] 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.
- [8] Le Troedec M., "Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques". Thèse de l'Université de Limoges, France, 2009, numéro d'ordre 65-2009.
- [9] Cérezo V., "Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique". Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005, numéro d'ordre 2005ISAL0037.
- [10] Skaar C., "Wood-Water Relation". Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [11] Duong D.D., "Adsorption analysis: equilibria and kinetics". Impérial Collège Press, 1998.
- [12] Morton W.E., Hearle J.W.S., "Physical properties of textile fibres". London: Heinemarm -The textile Institut, 1975.
- [13] Newns A.C., "Sorption and désorption kinetics of water in a regenerated cellulose". Journal of Polymer Science, 1959, 41, 425-434.

[14] Watt I.C., "Kinetic study of the wool - water System. Part II: The mechanisms of two-stage absorption". Textile Research Journal, 1960, 30, 644-651.

[15] Pourchez J., "Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire". Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, France, 2006, numéro d'ordre 419 GP.

[16] Fabbri A., "Physico-mécanique des matériaux cimentaires soumis au gel-dégel". Thèse de l'Université de Marne-La-Vallée, France, 2006.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans un contexte de développement durable. 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 des minéraux argileux et de chaux. La finalité de cette démarche est d'essayer d'établir les corrélations microscopiques avec les résultats macroscopiques des composites.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont une charge minérale (notée CM) fournie par l'entreprise TERREAL, qui est constituée de 50 % en masse de sable (quartz), mélangé à 10% en masse d'argile (composée essentiellement d'illite et de kaolinite) et à 40 % en masse de chamotte, rebut de terre cuite traitée thermiquement à 950°C. Deux minéraux argileux, nommés argile A1 et A2 sont également fournis par l'entreprise TERREAL, essentiellement composé de kaolinite, d'illite, et de quartz. Deux minéraux argileux ont été utilisés comme références, l'un, le Kga1-b, qui est un kaolin relativement pur et bien cristallisé contenant 96% en masse de kaolinite, et l'autre, une illite (notée illite80) 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). La chaux employée est une chaux formulée provenant de la société BCB qui présente deux types de prise, une prise hydraulique à court terme, due à la présence de phases cimentaires de type C_3S , et une prise aérienne qui correspond à la carbonatation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, qui dure plusieurs années. Les fibres celluloses utilisées dans ce travail sont des fibres de chanvre découpées à une longueur comprise entre 10 mm et 20 mm. L'ensemble des caractérisations de ces matières premières nous a permis de mieux comprendre les mécanismes d'interaction intervenant dans les principales transformations structurales et microstructurales des associations chanvre-chaux-argile.

Après avoir caractérisé les constituants de la matrice minérale et dans le but d'étudier les mécanismes d'interaction chaux-argile, nous avons étudié le comportement rhéologique, en mode écoulement ainsi qu'en mode dynamique, des systèmes concentrés où l'effet de la structure des suspensions est plus marqué. Nous avons mis en évidence que le comportement

rhéologique de suspensions argileuses est fortement influencé par l'introduction d'hydroxyde de calcium. Ainsi, ce dernier est coagulant pour le kaolin et dispersant pour l'illite lorsque les surfaces sont saturées. De plus, selon le pH, la nature et la surface spécifique des argiles, le comportement rhéologique du mélange obtenu sera différent, ce qui a des conséquences importantes sur la mise en œuvre de matériaux argileux consolidés par un liant hydraulique. Ces études rhéologiques ont révélé que la présence de la kaolinite est importante pour assurer la cohésion d'un mélange argileux, ainsi que la consolidation du matériau après la mise en forme. Quant à l'illite, grâce à sa surface spécifique très grande, elle gouverne le comportement rhéologique en écoulement, ainsi que la viscoélasticité des mélanges. L'utilisation de la charge minérale CM dans la formulation de la matrice nous a permis d'étudier l'interaction chaux-chamotte. Des mesures effectuées par analyse thermique différentielle de la consommation de chaux par différents pouzzolanes ont révélé que la chamotte apporte un effet pouzzolanique au mélange et sa présence participe à la stabilisation du matériau composite.

Une étude simple à mettre en œuvre comme le test de Carazas nous a permis de corréliser la mise en forme du mortier avec la quantité d'air et la quantité d'eau. Ainsi, les matériaux présentent une cohésion compatible avec une mise en œuvre utilisant un procédé traditionnel de mise en forme comme le pressage ou l'extrusion. La compacité est l'un des facteurs primordiaux qui contribue à la résistance mécanique finale d'une matrice minérale. Cette compacité du mélange augmente proportionnellement au pourcentage de charge minérale CM en présence ou non de fibres de chanvre, grâce à la présence de grains de grandes tailles de diamètre d'environ 450 μm et qui confèrent une résistance et une stabilité dimensionnelle au matériau final.

Dans la dernière partie, nous avons élaboré des matériaux composites. Ainsi, des essais préliminaires en flexion 3 points ont été effectués sur différents échantillons dans le but d'optimiser la formulation ainsi que d'améliorer la contrainte à la rupture du matériau composite, en étudiant plusieurs paramètres, comme le pourcentage de charge minérale CM, la force de pressage, le pourcentage de fibres cellulosiques, le traitement chimique à la soude des fibres et les conditions de stockage des échantillons à différents taux d'humidité relative (12%, 42%, et 85%, ainsi qu'à l'air ambiant). Les principaux facteurs influençant la contrainte

maximale sont le pourcentage de CM, puis la force de pressage et les conditions de stockage, particulièrement l'humidité.

Les essais mécaniques en flexion 4 points ont révélé d'une part que l'introduction de fibres dans une matrice minérale modifiait le caractère fragile de la matrice minérale pour occasionner un comportement non linéaire endommageable, caractéristique d'un matériau composite. D'autre part, après la rupture de la matrice, une reprise de la charge par les fibres a été observée dans le cas du traitement à la soude. Cette reprise de charge traduit une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Le conditionnement des échantillons à un taux d'humidité élevé, TH=85%, permet d'en déduire l'existence d'une interphase matrice/eau/fibre dans le cas des fibres brutes. Quant au traitement à la soude, il augmente la rugosité des fibres, signe d'une interface fibre/matrice réduite et plus forte. En revanche, l'eau agit comme un plastifiant dans la structure de cellulose, entraînant un glissement entre les microfibrilles avec l'application d'une force.

Les mesures thermiques par différents techniques, en régime stationnaire avec le flux mètre, en régime permanent par le flash laser ou par la technique hot disc, ont montré que l'introduction de 5%.vol de fibres de chanvre dans une matrice minérale baisse considérablement la valeur de la conductivité thermique du composite. Cependant, lorsque le composite est soumis à des conditions humides, sa capacité thermique augmente en fonction de la quantité d'eau absorbée par le matériau.

Afin de caractériser le comportement hydrique du matériau composite et de mieux comprendre le mécanisme de transfert d'eau entre le matériau élaboré et le milieu, plusieurs méthodes ont été utilisées. Au cours de l'essai de sorption à différents taux d'humidité, nous avons constaté que les matériaux argileux, avec ou sans fibres, connaissent une forte augmentation de masse durant les premières 24 heures, avec une cinétique d'absorption de la vapeur d'eau pour ces matériaux proportionnelle au taux d'humidité du milieu. Les fibres cellulosiques présentent un caractère hygroscopique plus marqué que la matrice minérale à un taux d'humidité relative élevé (85%). Le test de désorption a mis en évidence la capacité de rétention d'eau liquide par des forces capillaires au niveau de micropores de fibres. La présence des fibres cellulosiques modifie le réseau capillaire (poreux) au sein de la matrice minérale, entraînant une modification de l'absorption d'eau par capillarité. Ainsi, ces

matériaux composites sont bien plus résistants aux cycles de gel/dégel que la matrice minérale.

L'ensemble de ce travail montre l'intérêt d'incorporer des fibres de chanvre dans des matrices minérales. Il serait intéressant d'envisager d'étudier plus profondément l'isotropie de ces matériaux hétérogènes, ainsi que l'impact de l'orientation de fibres sur les propriétés d'usage. Les travaux expérimentaux réalisés dans ce projet de recherche pourraient être complétés par des études de modélisation à l'aide de modèles numériques sur le comportement mécanique, thermique et hydrique de ces matériaux composites.

Résumé

La compréhension de différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la formulation et la mise en forme d'un matériau composite à base d'une matrice minérale et de fibres cellulosiques, permet de mieux optimiser l'élaboration et la consolidation finale ainsi que de corréliser les observations microstructurales avec les propriétés d'usage des composites. Le comportement rhéologique du mortier étudié dépend du pH du milieu, de la nature et de la surface spécifique des minéraux argileux. L'utilisation d'une charge minérale qui contient de la chamotte, apporte un effet pouzzolanique au mélange et sa présence participe à la stabilisation du matériau composite. L'introduction de fibres dans une matrice minérale modifie le caractère fragile de la matrice minérale et conduit à un comportement non linéaire endommageable, caractéristique d'un matériau composite. Un traitement des fibres à la soude permet d'individualiser les microfibrilles : cela augmente la rugosité des fibres, signe d'une interface fibre/matrice réduite. En revanche, ces microfibrilles sont très sensibles à l'eau. L'introduction de fibres de chanvre dans une matrice minérale baisse considérablement la valeur de la conductivité thermique du composite. Ces fibres cellulosiques présentent un caractère hygroscopique important, entraînant une modification de l'absorption d'eau par capillarité. Ainsi, ces matériaux composites sont bien plus résistants aux cycles de gel/dégel.

Mots clés : minéral argileux, chaux formulée, fibre cellulosique, rhéologie, matériau composite, durabilité.

Abstract

Understanding the different physical and chemical phenomena involved during the formulation and shaping processes for a composite material made of a mineral matrix and cellulose fibers, leads to a better optimization of the elaboration and the final consolidation, and also to establish the correlations between the microstructures and the physical properties of the composites. The rheological behavior of studied mortar depends on the pH of medium, the nature and the specific surface area of clay minerals. When calcined clay mineral is present, it provides a pozzolanic effect to the mixture and participates in the stabilization of the composite material. Adding fibers to mineral matrix modifies the fragile character of the mineral matrix to a nonlinear endommageable behavior, which is characteristic of a composite material. A treatment of fibers with sodium hydroxide allows to individualize microfibrils: it increases the fibers roughness, indicating a reduced interface between the fibers and the matrix. However, these microfibrils are very sensitive to water. Addition of hemp fibers decreases the thermal conductivity of the composite. These cellulosic fibers present significant hygroscopic properties, resulting in a change of water absorption by capillarity. So, these composite materials are resistant to freeze / thaw cycles.

Keywords: clay mineral, formulated lime, cellulosic fiber, rheology, composites materials, durability

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N° 18 - 2012

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

Ismail KHAY

Le 27 juin 2012

Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argile :
Impact sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés
mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite

Directeurs de Thèse : **Claire PEYRATOUT**
Agnès SMITH

Jury :

Rapporteurs :

Michèle QUENEUDEC T'KINT Professeur des Universités, EPROAD, Université de
Picardie Jules Verne

Gilles ESCADEILLAS Professeur des Universités, LMDC, INSA, Toulouse

Examineurs :

René GUYONNET Professeur des Universités, SPIN-PC2M, Ecole des Mines de
Saint Etienne

Hervé LEMERCIER Docteur, Responsable R&D, Terreal, Castelnaudary

Vincent GLOAGEN Professeur des Universités, LCSN, Université de Limoges

Claire PEYRATOUT Maître de Conférences, GEMH, ENSCI, Limoges

Agnès SMITH Professeur des Universités, GEMH, ENSCI, Limoges

Invités :

Daniel DAVILLER Docteur, Directeur Général Délégué, BCB, Besançon

Jean-Pierre BONNET Professeur Emérite des Universités, Université de Limoges,
ENSCI, Limoges