

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécaniques,
Energétique et Aéronautique
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N° []

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Fabrice GOUNY

le 2 juillet 2013

**Nouveau système constructif multimatériaux bois/liant
géopolymérique/brique de terre crue :
formulation, caractérisation et transfert d'échelle**

JURY :

Rapporteurs :

Jean-François DESTREBECQ

Guillaume RENAUDIN

Professeur des Universités, Université de Clermont-Ferrand

Maître de Conférences (HDR), ENSCCF, Clermont-Ferrand

Examineurs :

Jean-Emmanuel AUBERT

Patrick DUDOIGNON

Emmanuel FERRIER

Fazia FOUCHAL

Sylvie ROSSIGNOL

Maître de Conférences (HDR), Université P.S. de Toulouse

Professeur des Universités, Université de Poitiers

Professeur des Universités, Université de Lyon

Maître de Conférences, Université de Limoges

Professeur des Universités, ENSCI, Limoges (Directrice)

Invités :

Marie-Anne BRUNEAUX

Pascal MAILLARD

Elodie PRUD'HOMME

Amir SILARBI

Responsable service céramique, CTMNC, Paris

Responsable projet R&D, CTMNC, Limoges

Maître de Conférences, INSA, Lyon

Maître de Conférences (HDR), Université de Lyon

A ma famille, à Oriane et à tous mes proches...

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur David Smith, directeur du GEMH de m'avoir accueilli au sein du laboratoire au cours de ces travaux de thèse ainsi que Monsieur Bruno Martinet, directeur du CTMNC de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet au sein du centre technique.

Je voudrais exprimer également mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse, Madame la professeur Sylvie Rossignol ainsi qu'à mes co-directeurs, Fazia Fouchal et Pascal Maillard pour leurs aides précieuses et leur expérience qu'ils ont su me faire partager et sans lesquels le projet n'aurait pu aboutir. Merci de votre soutien et de vos conseils dans les moments difficiles et merci de m'avoir poussé à me dépasser quelle que soit la situation.

Je voudrais également dire un grand merci à Christophe Petit et à toute l'équipe du GEMH d'Egletons pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites et particulièrement à Laurent Ulmet, Frédéric Dubois et Octavian POP pour leur conseil et leur expertise lors des analyses hydriques et de corrélation d'images.

Je remercie aussi chaleureusement mes collègues du CTMNC et particulièrement l'équipe de Limoges, Vincent, Sylvain, Marielle, Catherine, Nicolas et Pascal. Travailler avec vous a toujours été un réel plaisir, je n'oublierai pas mon passage à vos côtés.

Je souhaiterais remercier tous les membres du Laboratoire et du CEC qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci à Paméla, Jean-Michel, Stéphane, Sandra, Mickael et Yann que j'ai souvent sollicité.

Un grand merci à mes amis thésards qui connaissent les tourments du doctorant... merci pour votre bonne humeur et tout ce que l'on a partagé durant ces trois années. Merci à Elodie « la master des géopolymères », Alexandre, Kévin, Younes, Aurélien, Fateh, Joseph, Hervé, Nadia, Julie...

Enfin un très grand merci à mes parents, mes sœurs, Oriane et mes amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu, sans vous je n'y serais pas arrivé. Je remercie tout particulièrement Oriane qui m'a subi et supporté durant ces trois années...

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE	3
-----------------------------	---

CHAPITRE I

I. INTRODUCTION.....	7
II. LES MATERIAUX NATURELS	7
1. Définition d'un matériau hygroscopique	7
2. Le bois.....	8
3. La terre crue	12
III. LE MATERIAU ARTIFICIEL : LE LIANT GEOPOLYMERIQUE	18
1. Définition du liant géopolymérique	18
2. Caractérisation structurale des matériaux	20
3. Les caractéristiques de la mousse	21
IV. LES MECANISMES D'ADHESION	22
1. Théorie de l'adhésion.....	23
V. OBJECTIF DE L'ETUDE.....	29
VI. BIBLIOGRAPHIE	30

CHAPITRE II

I. INTRODUCTION.....	39
II. PREPARATION DES ECHANTILLONS	39
1. Matières premières utilisées.....	39
2. Protocole expérimental et nomenclature.....	41
III. NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS REALISES	44
IV. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE	46
1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique.....	46
2. Microscopie électronique à balayage.....	47
3. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	47
4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS)	48
V. EVALUATION DES PROPRIETES D'USAGES.....	50
1. Propriétés mécaniques	50
2. Méthode de mesure par corrélation d'images.....	53

3. Propriétés hydriques	55
VI. BIBLIOGRAPHIE	58

CHAPITRE III

I. INTRODUCTION.....	61
II. PROPRIETES MECANQUES.....	61
1. Essais de compression	61
2. Essais sur les assemblages	62
3. Discussion.....	72
III. PROPRIETES HYDRIQUES.....	74
1. Les matériaux seuls.....	74
2. Les assemblages.....	81
3. Discussion.....	83
IV. CONCLUSION : MECANISME D'ADHESION.....	85
V. BIBLIOGRAPHIE.....	88

CHAPITRE IV

I. INTRODUCTION.....	93
II. FAISABILITE	93
1. Influence de la composition.....	93
2. Difficulté de mise en œuvre.....	94
III. DEVELOPPEMENT D'UN MORTIER.....	95
1. Modification de la viscosité du liant par ajout de granulats	95
2. Propriétés mécaniques	102
3. Discussion.....	104
IV. CONSTRUCTION D'UN MUR.....	107
1. Appareillage et méthodologie.....	107
2. Exploitation des résultats	111
V. CONCLUSION DU CHAPITRE	119
VI. BIBLIOGRAPHIE	119

CHAPITRE V

I. INTRODUCTION.....	125
----------------------	-----

II. ANALYSE DE L'INTERFACE	125
1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	125
2. Résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si RMN)	126
3. Analyse par spectroscopie IRTF.....	130
III. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE	132
1. Les substitutions	133
2. Les variations	139
3. Discussion.....	144
IV. CONCLUSION : MODELE D'ADHESION.....	149
1. Interaction Bo / liant	149
2. Interaction Br ₂ / liant	150
3. Interaction Br ₁ / liant.....	150
V. BIBLIOGRAPHIE.....	153
CONCLUSION GENERALE	157
ANNEXES.....	161

INTRODUCTION

GENERALE

A l'instar du développement des énergies renouvelables pour palier la diminution des énergies fossiles, la consommation énergétique des bâtiments est devenue une thématique de plus en plus étudiée et médiatisée. Aujourd'hui, la prise de conscience politique et sociétale sur les problèmes environnementaux est telle que plusieurs sommets ont vu le jour comme le « Grenelle de l'environnement » qui s'est tenu en octobre 2007 ainsi que le sommet de Copenhague organisé en décembre 2009. La filière bâtiment consomme beaucoup d'énergie et entraîne la production de rejets de toutes sortes comme par exemple la production de ciment, qui représente 5,0% des émissions de CO₂ et consomme environ 1,6% des besoins énergétiques, à travers le monde. C'est pourquoi il est nécessaire d'adopter une approche globale des impacts de cette filière tout au long du cycle de vie d'un matériau et d'un bâtiment, afin de l'insérer dans une perspective de développement durable. Il faut raisonner à plusieurs échelles à savoir : la matière première, le matériau, le mur et même le bâtiment. C'est dans ce cadre que l'étude envisagée s'est focalisée sur la réalisation d'un matériau composite constitué d'éco-matériaux (bois, brique de terre crue et liant géopolymérique) et sur l'évaluation depuis la matière première jusqu'à celle du mur.

La terre crue est sans doute le matériau minéral et granulaire de construction le plus vieux et le plus utilisé au monde. Le large panel des techniques de construction en terre et les connaissances sur la sélection des sols, permettent aujourd'hui de s'adapter à la grande variabilité des terres qui dépendent du site d'extraction et donc d'utiliser ce matériau quasiment partout. Parmi ces techniques, une des plus récentes est la brique de terre crue extrudée. L'utilisation des ressources locales pour la fabrication des produits de construction en font un matériau peu énergivore, peu onéreux à produire, abondamment disponible et recyclable. De plus, ses caractéristiques de régulation hydrique et d'inertie thermique souvent reconnues mais dont peu de données chiffrées sont disponibles, en font un matériau particulièrement performant en termes de confort de l'habitat.

Le bois, notamment l'essence Douglas originaire d'Amérique du Nord, possède des qualités technologiques telles que des propriétés mécaniques très performantes. Il est largement utilisé dans la construction pour diverses applications comme en charpente et en boiseries d'intérieur et d'extérieur. Il est principalement constitué, d'une part de matières organiques telles que la cellulose, la lignine, l'hémicellulose et des résines et d'autre part d'un faible pourcentage ($\approx 1,5\%$) d'éléments minéraux.

Le terme géopolymère inventé par Joseph Davidovits en 1978 décrit des matériaux inorganiques solides, synthétisés à température ambiante et à pression atmosphérique, qui sont de la famille des aluminosilicates. Ils résultent de la réaction d'un oxyde d'alumino-silicate avec une solution alcaline. La variabilité des précurseurs permet de faire varier le rapport molaire Si/Al, et par conséquent la structure et les propriétés physicochimiques du géopolymère, permettant d'élargir le champ d'application de ces matériaux.

L'assemblage du bois et de la terre crue dans des systèmes constructifs composites semble opportun et de nombreuses constructions existent déjà. Le bois, de par ses caractéristiques mécaniques peut constituer une structure légère et la brique de terre crue apporte son inertie thermique ainsi que sa capacité de stockage de l'humidité. Seulement, les variations dimensionnelles différentes de ces derniers, liés aux fluctuations d'humidité et de température, peuvent faire apparaître des fissurations aux interfaces. Ces fissurations conduisent à des défauts d'étanchéité, d'isolation thermique et d'esthétisme non compatible avec les exigences des usagers et du bâti. Un liant capable de jointer ces matériaux tout en respectant les propriétés écologiques du bois et de la terre paraît alors judicieux. Parmi les solutions existantes, les liants minéraux non organiques comme les liants géopolymériques peuvent être envisagés. Dans une perspective de développement industriel, une telle solution pourrait permettre la réalisation de mur de cloison bois/brique de terre crue prêt à l'emploi et d'entretien facilité.

En conséquence ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré à la présentation des trois matériaux utilisés au cours de cette étude à savoir le bois, la terre crue et les géopolymères. Le deuxième chapitre décrit les matières premières utilisées ainsi que les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées au cours de ces travaux. Dans une troisième partie, est rassemblé et discuté l'ensemble des résultats de caractérisation mécanique et hydrique des matériaux seuls et des assemblages composites. Le quatrième chapitre est consacré au développement d'un mortier géopolymérique ainsi qu'à la caractérisation hydrique d'un mur en double enceinte climatique. Enfin dans la dernière partie, sont détaillées, l'analyse des interfaces du composite ainsi qu'une étude sur le rôle des espèces siliceuses sur la formation du réseau avant de terminer sur un modèle d'adhésion entre les trois matériaux.

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION	7
II. LES MATERIAUX NATURELS.....	7
1. Définition d'un matériau hygroscopique.....	7
2. Le bois	8
a. Anatomie et structure des résineux	9
b. Les nombreuses essences	10
c. Intérêt dans les constructions	10
d. Les caractéristiques du bois	11
3. La terre crue.....	12
a. La terre : du sol à la brique.....	13
b. Les briques de terre crue :	14
III. LE MATERIAU ARTIFICIEL : LE LIANT GEOPOLYMERIQUE.....	18
1. Définition du liant géopolymérique.....	18
2. Caractérisation structurale des matériaux.....	20
3. Les caractéristiques de la mousse.....	21
IV. LES MECANISMES D'ADHESION	22
1. Théorie de l'adhésion	23
a. Energie de surface et mouillabilité.....	23
b. Les mécanismes théoriques d'adhésion	24
c. La détermination de l'adhérence	26
V. OBJECTIF DE L'ETUDE	29
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	30

I. INTRODUCTION

Dans un premier temps un descriptif général des matériaux naturels et des liants géopolymériques sera réalisé, puis quelques rappels théoriques sur l'adhérence et l'adhésion seront présentés avant les objectifs de ce travail.

II. LES MATERIAUX NATURELS

Dans cette partie, il sera présenté les différents matériaux naturels utilisés pour la construction de murs en maçonnerie de terre crue à ossature bois. Toutefois, la particularité de ces matériaux repose sur leur caractéristique hygroscopique qui sera défini dans un premier temps.

1. Définition d'un matériau hygroscopique

Le matériau hygroscopique a la capacité de fixer des molécules d'eau contenue dans l'air sur toute sa surface libre et cela en quantité non négligeable par rapport à sa masse sèche. Par les phénomènes d'adsorption (gain d'eau) et de désorption (perte d'eau), il tend toujours à se stabiliser à un taux d'humidité d'équilibre qui ne dépend que de la température et de l'humidité de l'air ambiant. Le taux d'humidité (ou teneur en eau) U d'un matériau hygroscopique est une caractéristique essentielle qu'il faut connaître. Il s'exprime en pourcentage et est égal au rapport de la masse d'eau contenue dans l'échantillon par sa masse sèche (équation 1).

$$U = \frac{\text{masse humide} - \text{masse sèche}}{\text{masse sèche}} \times 100 \quad \text{eq 1}$$

La courbe décrivant l'évolution de la teneur en eau du matériau U en fonction de l'humidité relative de l'air est appelée isotherme de sorption. L'allure des courbes d'isotherme de sorption diffère selon les matériaux, cinq types distincts ont été classifiés [1]. Dans la plupart des cas, les isothermes d'adsorption sont la combinaison de plusieurs types traduisant la complexité des matériaux. Elles sont caractéristiques de l'aire spécifique du matériau poreux et de sa distribution en taille de pore [2]. Les phénomènes qui expliquent l'adsorption d'un gaz sur le matériau sont les phénomènes d'adsorption monocouche (théorie de Langmuir [3]), multimoléculaire (théorie BET et Dent [4]) et la condensation capillaire décrit par la loi de Kelvin [5]. La **Figure 1** montre la forme générale d'une courbe d'isotherme de sorption d'un matériau hygroscopique. Trois domaines peuvent être distingués. Celui dit hygroscopique qui s'étend du matériau sec jusqu'à une valeur d'humidité relative de 95%, c'est-à-dire quand le

matériau est en service. Celui super-hygroscopique qui correspond au remplissage des pores par capillarité et celui correspondant à la saturation complète du matériau [5, 6]. Il est souvent observé que la courbe de désorption est au dessus de la courbe d'adsorption traduisant ainsi une hystérésis.

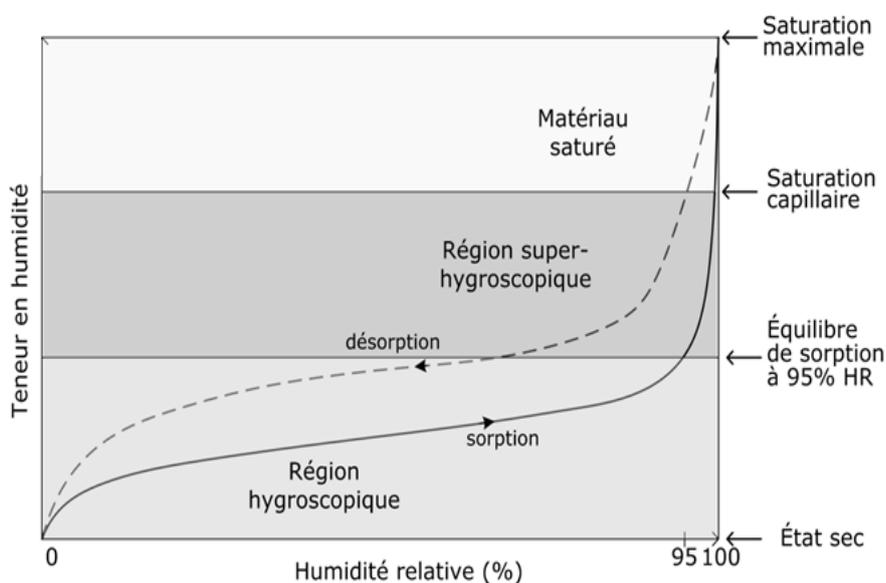


Figure 1 : courbe d'isotherme de sorption d'un matériau hygroscopique d'après Piot [6].

2. Le bois

Le bois est un matériau naturel et recyclable, que l'homme utilise depuis plus de 300 000 ans. En France, la forêt représente près d'un quart du territoire et le volume exploité est actuellement très inférieur au volume existant ce qui en fait une ressource abondante. Il est aussi renouvelable indéfiniment si une gestion durable des forêts est entreprise, c'est à dire si les arbres sont replantés au fur et à mesure des abattages. De plus, pendant sa croissance le bois va capter une partie du carbone de l'air et le stocker, ce qui le rend particulièrement intéressant dans le contexte actuel qui vise à diminuer les émissions de gaz à effet de serre et notamment le CO₂. Son coût énergétique est également très faible du fait d'une croissance naturelle et d'une faible consommation énergétique pour sa transformation (abattage, transport, scierie...). Aujourd'hui le bois est largement présent dans l'habitat, il est principalement utilisé en tant que bois d'œuvre (structure, ameublement, décoration) et de combustion.

a. Anatomie et structure des résineux

Le bois est un matériau composite à architecture complexe de structure cellulaire qui lui assure une résistance mécanique, mais également une fonction de transfert des fluides. Deux grandes classes d'arbres sont différenciées, les résineux (gymnospermes) et les feuillus (angiosperme) qui présentent des architectures différentes. Dans cette étude, seuls les résineux seront décrits. De façon très générale, le bois est constitué d'écorce, de liber, de cambium, d'aubier et de duramen comme le montre la coupe transversale d'une grume de résineux (**Figure 2**). Le cambium situé entre le liber et l'aubier a pour fonction de produire les cellules du bois, il est protégé par l'écorce. Le liber assure la descente de la sève et l'aubier (bois jeune) l'ascension de l'eau. Pendant la croissance de l'arbre, les cellules du bois jeune se transforment avec le temps en duramen (bois parfait) qui assure le soutien mécanique de l'arbre et qui est la partie la plus intéressante pour la construction.

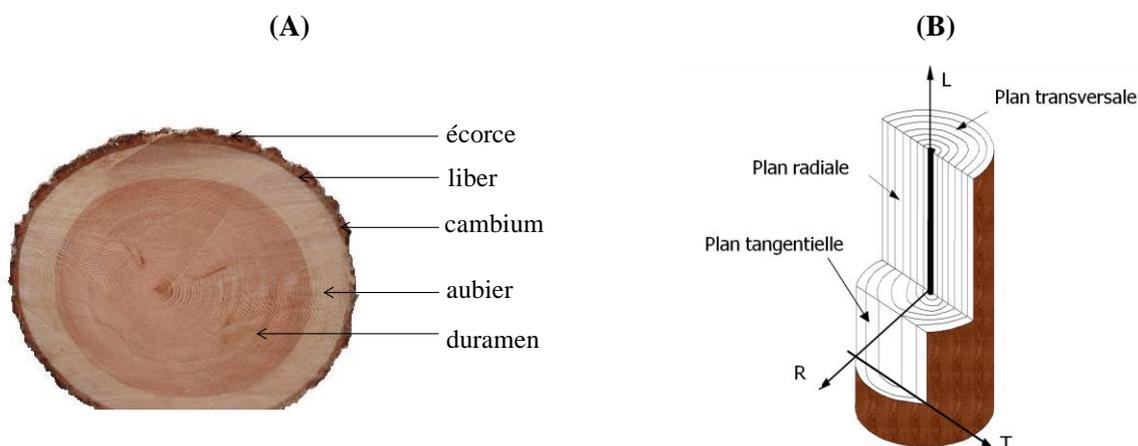


Figure 2 : (A) coupe transversale d'une grume de résineux et (B) directions principales du matériau bois

Le bois est anisotrope, il est généralement décrit selon trois directions orthogonales selon lesquelles les comportements mécaniques sont différents, à savoir : la direction longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T) (**Figure 2**). Dans le domaine des bois de construction (sciés ou non), seules les directions longitudinales et transverses (combinaison des directions radiales et tangentielles) sont prises en compte.

La structure des résineux est assez simple et homogène, elle est constituée majoritairement de trachéides à 90% (fibres dans la direction longitudinale) et de parenchymes. Les trachéides ont pour fonction le transport de la sève et le soutien de l'arbre, les parenchymes assurent le stockage des éléments nutritifs et le transfert des fluides dans la direction radiale.

D'un point de vue chimique, le bois a une valeur de pH acide comprise entre 3,5 et 4,5 pour les conifères. Il se compose principalement de cellulose (45 à 50%), d'hémicellulose (20 à 25%) et de lignine (20 à 30%). D'autres composants appelés extractibles peuvent être présents en fonction des essences (0 à 10%). Le bois contient également des composants inorganiques (0,1 à 0,5%) principalement des métaux alcalins (K, Mg, Ca). [7, 8]. D'ailleurs, l'élément potassium joue un rôle physiologique décisif dans le développement du bois, il est essentiel dans la croissance des cellules et pour la photosynthèse. Il circule à l'intérieur du bois par des canaux qui peuvent être localisés dans les cellules et à l'intersection des fibres radiales et longitudinales [9].

La cellulose qui est le composant le plus important du bois peut être sous forme cristallisée ou amorphe. La cellulose est insoluble dans l'eau, cependant des solutions fortement alcalines comme la soude peuvent pénétrer à l'intérieur des molécules conduisant à un gonflement limité et à la formation d'alcali-cellulose. La cellulose présente aussi des groupements hydroxyles qui sont les sites d'adsorption des molécules d'eau [7, 10].

b. Les nombreuses essences

Il existe plus d'une centaine d'essences de bois différentes à travers le monde dont treize essences de feuillus et neuf essences de résineux dans les zones tempérées [11]. La diversité des essences permet de choisir le matériau le mieux adapté à son utilisation. Le choix d'une essence se fait en fonction de ses caractéristiques propres comme sa disponibilité, sa couleur, sa durabilité, son coût, sa masse volumique et sa résistance mécanique. Le bois peut se présenter sous diverses formes assurant ainsi de multiples applications potentielles comme le bois massif, reconstitué ou en panneaux dérivés (contre-plaqué, lamellé-collé...). Pour les menuiseries intérieures et extérieures ainsi que pour les charpentes et la structure, le Douglas apparaît comme un candidat de choix. En effet, il présente une disponibilité abondante, un coût modéré, une masse volumique moyenne (540 kg/m^3) ainsi que des performances mécaniques satisfaisantes pour son utilisation en tant que bois de charpente et d'ossature [11].

c. Intérêt dans les constructions

Le bois est quasiment présent partout dans notre quotidien (charpente, parquet, meubles...). En France, le bois utilisé dans la construction représente près de 60% du bois consommé [12]. En effet, son rapport poids/résistance est très intéressant ce qui en fait un excellent matériau de structure. Sa légèreté est notamment très utile pour les bâtiments à grandes portées ainsi que pour des constructions sur sol faiblement porteur. Sa faible conductivité thermique en fait aussi un très bon isolant, il est environ dix fois plus isolant que

le béton plein. La littérature donne pour un bois résineux mi-lourd ($500 < \rho \leq 600 \text{ kg.m}^{-3}$) une valeur de conductivité thermique autour de $0,15 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ et de $2,0 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour un béton plein de 2150 kg.m^{-3} [5]. De plus, il présente des propriétés de durabilité reconnues dans des environnements humides, tels que les ponts, les pilotis et les bardages extérieurs qui sont autant d'exemples démontrant sa durabilité. Il faut toutefois noter que la plupart des essences européennes nécessitent un traitement avant utilisation.

d. Les caractéristiques du bois

Le bois est un matériau hygroscopique qui est capable d'adsorber une grande quantité d'eau, sa teneur en eau peut varier de 8 à 20% selon les essences et les conditions dans lesquelles il est stocké. L'eau dans le bois peut exister sous trois formes en fonction de son taux d'humidité à savoir l'eau de constitution, l'eau liée et l'eau libre. L'eau de constitution est partie intégrante du matériau, elle est caractérisée par les groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) et n'est libérée qu'en cas de réaction chimique ou de combustion. L'eau liée ou hygroscopique est l'eau fixée sur les groupements hydroxyles de l'hémicellulose et de la partie amorphe de la cellulose par la création de ponts hydrogènes. C'est cette eau qui est responsable des variations dimensionnelles du bois et qui sera considérée dans cette étude. L'eau libre est celle qui vient remplir les pores du bois par capillarité, elle n'a pas d'influence sur ses variations dimensionnelles, et n'est peu ou pas présente lorsqu'il est en équilibre avec l'air ambiant.

Au cours de l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau (dans la région hygroscopique de 0 à 95 %HR), le bois va subir respectivement un gonflement ou un retrait. Cette particularité fait du bois un matériau délicat à intégrer dans des structures composites. De plus, étant anisotrope, les variations dépendent de la direction considérée. Les variations sont faibles voire négligeables dans la direction longitudinale et importantes dans les directions tangentielles (6 à 12%) et radiales (3 à 5%). [13, 14, 15].

Le bois est un matériau fibreux et très poreux pour lequel des liants ou colles assez fluides peuvent pénétrer de quelques centaines de micromètres dans les fibres et entre les fibres [16]. L'imprégnation est régie par les mécanismes de pénétration et de diffusion du liant qui se produisent souvent en même temps. Il existe de nombreuses applications qui font intervenir la notion d'imprégnation comme le collage du bois et les procédés de traitement [17]. Les produits utilisés pour la préservation sont généralement des résines, vernis et lasures qui sont composées de matière grasse et des polymères de synthèse. Les colles et adhésifs utilisés pour les collages sont aussi à base de polymères organiques [18]. Il a également été démontré

qu'il était possible d'imprégner du bois par des liqueurs alcalines, notamment pour améliorer la résistance au feu [19] celles-ci vont modifier la capacité de transport des ions et réagir avec les composants du bois [20]. Le taux d'humidité influence la pénétration qui est facilitée pour les bois secs mais qui dépend du type de bois (duramen, aubier, feuillus et résineux). Pour l'essence Douglas, l'imprégnation de l'aubier est possible mais celle du bois parfait reste très difficile [11]. D'une façon générale, lorsque le bois doit être collé ou imprégné, il doit présenter un taux d'humidité proche de celui qu'il aura en conditions d'utilisation.

Le bois est un matériau hygroscopique qui va subir des variations dimensionnelles en fonction des fluctuations de température et d'humidité. Son interaction avec d'autres matériaux sera possible par le transfert de fluide à l'intérieur des fibres.

3. La terre crue

La terre est un matériau naturel de construction utilisé par l'Homme à travers le monde depuis des millénaires. Aujourd'hui, il est estimé que plus d'un tiers de la population mondiale vit dans des habitats en terre [21] et de multiples ouvrages architecturaux récents et anciens témoignent de son large panel d'utilisation (**Figure 3**). En France, jusqu'aux années 1950, la terre était un matériau de construction encore très utilisé mais celui-ci a été délaissé au profit de matériaux comme le béton, plus rapide et facile à mettre en œuvre [22].



Figure 3: photo d'architecture en terre (A) mur en pisé, Nk'Mip desert cultural centre au Canada 2006 © Nic Lehoux et (B) mosquée de Djenné au Mali 1907 © CRAterre-ENSAG [23,30].

A l'heure actuelle, la terre crue retrouve un regain d'intérêt dans un contexte de développement durable lié à une crise de l'énergie. Ce matériau, si commun mais encore mal perçu par la société, montre pourtant de forts potentiels en termes de confort de l'habitat (qualité d'air intérieur, régulation hydrique) [24, 25] et de consommation d'énergie pour la

fabrication de produits comme les briques [26, 27, 28]. Ces avantages la rendent compétitive dans le secteur du développement durable et lui assurent un avenir prometteur pour les constructions dites écologiques. Malheureusement, peu de données scientifiques (une centaine [24-28, 31, 33-36]) sont disponibles sur ce matériau, dues au caractère empirique et à la transmission orale des techniques de construction, ce qui ralentit son développement dans la société occidentale. La plupart des données traitent des propriétés mécaniques des produits de terre crue.

a. La terre : du sol à la brique

La terre provient de la dégradation des roches primaires au cours du temps par l'influence de divers processus physiques, chimiques et biologiques. En effet, par l'action du vent, de l'eau et du soleil, la roche mère se dégrade au fur et à mesure pour aboutir après des millions d'années à une superposition de plusieurs couches sédimentaires, dont la composition et la structure vont dépendre de la roche de base et des conditions climatiques [29]. La composition du sol est donc très variable en fonction de la région et tous les sols ne sont pas compatibles pour la construction [21, 30]

La terre utilisée pour la construction est dans la plupart des cas un mélange de sable, de limon (ou silt) et d'argile dont les proportions varient selon la zone de prélèvement [31]. La terre est par conséquent un matériau granulaire qui comme tous matériaux granulaires présente une porosité multiéchelle. Les pores sont traditionnellement divisés en trois types, les macropores ($> 50\text{nm}$), les mésopores (entre 2 et 50 nm) et les micropores ($< 2\text{ nm}$) [2]. Les constituants solides de la terre sont classés selon leur granulométrie. Les sables majoritairement siliceux (grain de quartz) ont une taille comprise entre 2000 et 60 μm . Les limons (sables fin) se différencient des sables seulement par leur taille inférieure, variant de 60 à 2 μm . Les argiles sont quant à elles définies pour des particules de taille inférieure à 2 μm . Ces dernières assurent la cohésion de la terre et donnent les propriétés de plasticité du mélange [32, 33]. Les sables et les limons forment le squelette granulaire, les trois constituants sont indispensables pour obtenir un « matériau terre de qualité ». Il est à noter que pour les constructions en pisé, en plus des trois constituants cités, des graviers et des cailloux de taille pouvant dépasser plusieurs centimètres sont utilisés [21].

Les proportions de ces constituants vont caractériser la structure et la texture et donc conditionner les propriétés du matériau final. D'ailleurs, selon leur proportion, les applications et plus particulièrement les modes de préparation et de façonnage des matériaux vont être différents. La terre crue peut être selon sa composition, coulée, moulée, compressée,

extrudée, façonnée, empilée... Les travaux de Houben et al. [21] recensent ainsi douze modes d'utilisation. Les plus courants parmi les techniques traditionnelles sont le pisé (couches de terre damée dans un coffrage) et l'adobe (brique de terre moulée et séchée à l'air libre). Des techniques plus modernes, comme la brique de terre compressée (BTC) et la brique extrudée, se développent et apparaissent aujourd'hui comme des alternatives prometteuses pour le développement du matériau terre dans les pays industrialisés. Les processus de fabrication industrielle par extrusion des matériaux de terre cuite sont directement transposables pour la réalisation de produits en terre crue [34, 35]. Certaines briqueteries françaises produisent déjà des briques de terre crue avec leur filière destinée à la terre cuite. Les briques sont retirées du cycle de fabrication après l'étape de séchage. Cependant, très peu de données scientifiques sont disponibles sur ces produits extrudés hormis quelques-unes comme celles de Cagnon et al. [36]. Généralement, les mélanges adaptés au processus d'extrusion contiennent une quantité d'argile importante (20 à 50% en masse), permettant d'obtenir une pâte suffisamment plastique pour passer dans la filière de l'extrudeuse [37]. Cette quantité élevée d'argile va être à l'origine des caractéristiques particulières des briques de terre crue extrudées.

b. Les briques de terre crue :

Rôle des argiles

Les argiles se présentent sous la forme de feuillets, elles font parties de la grande famille des phyllosilicates et il en existe de nombreux types, les plus communes sont les kaolinites, illites, montmorillonites et chlorites [38]. Elles se différencient par leur structure cristallographique qui leur confère des propriétés physico-chimiques différentes (surface spécifique, réactivité vis-à-vis de l'eau...). Ces dernières peuvent être considérées comme stables dans un environnement normal (valeur de pH neutre, température et pression atmosphérique) mais peuvent être altérées par des solutions alcalines basiques très concentrées (pH > 10) [39]. Par exemple, les travaux de Bauer et al. [40] ont montré que le taux de dissolution de la smectite et de la kaolinite dans des solutions concentrées de KOH dépendait de la structure de l'argile et qu'il était plus important pour les kaolinites que pour les smectites.

Les argiles ont une affinité particulièrement importante avec les molécules d'eau. La cohésion de la terre s'explique d'ailleurs en partie par la création de ponts capillaires entre l'eau, l'air des pores, les plaquettes d'argiles et les grains solides (sable et limon) (**Figure 4**) [30, 33].

L'eau est donc essentielle mais si celle-ci est en quantité trop importante, le matériau perd toute cohésion. Les constructions en terre sont donc très sensibles à l'eau liquide et nécessitent une protection pour éviter un contact direct avec celle-ci. Afin d'améliorer ses propriétés (cohésion, résistance à l'eau...) la terre peut être stabilisée à la chaux, au ciment ou avec des fibres végétales [21, 22, 30, 41]. Les argiles constituent donc le liant du matériau terre, comme le ciment dans le béton.

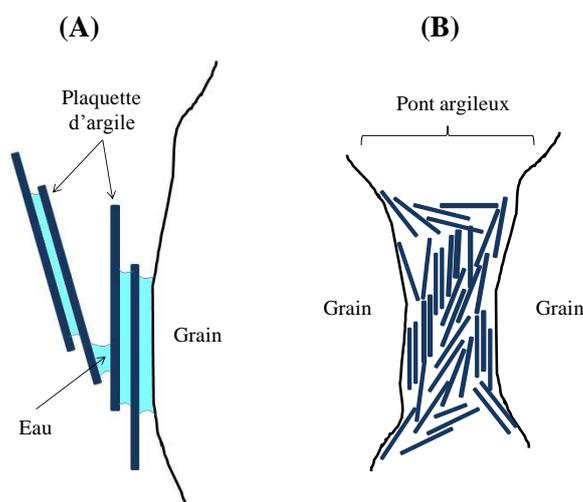


Figure 4 : schéma (A) de liaison entre des plaquettes d'argiles et un grain par la formation de ponts capillaires et (B) d'un pont argileux entre deux grains d'après Gélard et Anger [30, 33].

De plus, du fait de la structure en feuillet des argiles, les propriétés des matériaux argileux peuvent présenter une anisotropie. Ceci a notamment été mis en évidence par Gray et al. lors de mesures de conductivité thermique d'une muscovite [42]. Cette anisotropie est bien connue dans le cadre des briques de terre cuite notamment vis-à-vis de la conductivité thermique [37]. Une étude plus récente du laboratoire a de nouveau souligné cette particularité, le processus d'extrusion oriente les feuillets d'argile parallèlement à la direction d'extrusion [43]. Les essais effectués ont révélé que les propriétés thermiques et mécaniques de produits argileux extrudés étaient anisotropes.

Propriétés hydriques

La brique de terre crue est un matériau hygroscopique qui est capable de contenir une grande quantité d'eau quand elle est en équilibre avec l'air ambiant. Selon le mode de préparation qui va influencer sa structure (proportion des constituants et porosité), ses capacités de stockage et de transfert d'humidité vont varier. Les propriétés hygrothermiques du matériau terre ont déjà été étudiées dans des travaux portant sur les constructions en pisé

ou en brique de terre compressée stabilisée [44], mais il existe peu de données disponibles sur les briques de terre extrudées non stabilisées [36]. Les propriétés étudiées concernent principalement la capacité de stockage de vapeur d'eau (EN ISO 12571 : 2000 [45]) et la perméabilité à la vapeur d'eau (EN ISO 12572 : 2001 [46]). Les isothermes de sorption du matériau présentent comme le bois une hystérésis. La teneur en eau peut varier de 0,4 à 7,0% en fonction de l'humidité ambiante mais ces valeurs dépendent fortement du mode de préparation et de la proportion des constituants [41, 44, 47, 48]. A titre d'exemple, la **Figure 5** rassemble les isothermes de sorption obtenues pour neuf briques de terre crue compressées (BTC) fabriquées sur des sites industriels différents. Les résultats montrent que la capacité de sorption des BTC augmente en fonction de l'humidité relative et les valeurs varient en fonction du site de fabrication.

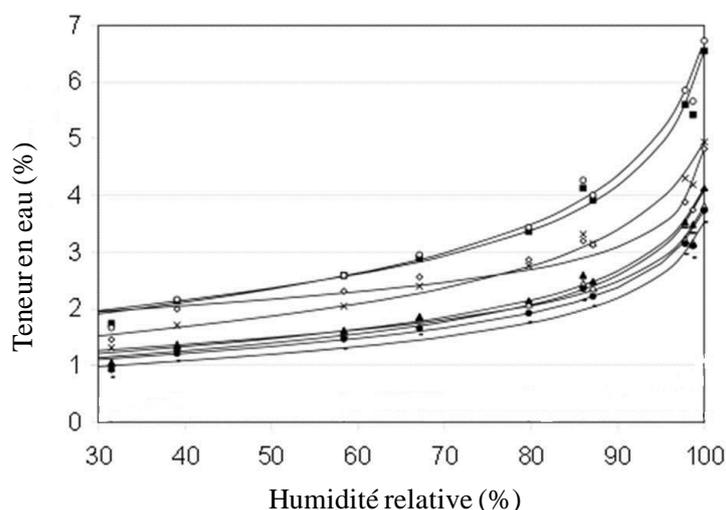


Figure 5 : évolution de la teneur en eau de différentes briques de terre crue compressées en fonction de l'humidité relative (à 23°C) [48].

La brique de terre crue est considérée comme un matériau très perméable à la vapeur d'eau, mais la littérature donne généralement un ordre de grandeur dont les valeurs de résistance à la diffusion de la vapeur d'eau sont comprises entre 5 et 15 [36, 47]. Les capacités de sorption et de perméabilité d'une terre vont dépendre de plusieurs paramètres souvent liés entre eux, comme l'humidité relative, la température, la taille et la forme des pores, le taux de porosité, la densité et la quantité d'argile [49, 50]. Ces caractéristiques font de la terre un matériau capable de réguler l'humidité d'une pièce d'une maison [51]. Les variations d'humidité vont provoquer comme pour le bois un phénomène de retrait ou un gonflement. Ces variations dimensionnelles sont influencées par la nature et la quantité d'argile, la porosité et le mode de fabrication [48, 52, 53].

Propriétés thermiques

La terre mise en œuvre n'est pas un matériau isolant, sa conductivité thermique est relativement élevée, la littérature donne des valeurs comprises entre 0,20 et 0,70 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [36, 51, 54]. La terre possède une capacité calorifique volumique importante ($C = \rho \cdot C_p$). De façon générale, la chaleur massique des terres est autour de 1000 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [36], et les valeurs de masse volumique évoluent en fonction du mode de fabrication de 1200 à 2200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Un paramètre prépondérant est donc la masse volumique. Les produits en terre crue possèdent ainsi une forte inertie thermique, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de stocker la chaleur et de la restituer dans le temps. Un mur en terre crue va pouvoir emmagasiner de la chaleur la journée et la restituer la nuit avec un certain déphasage thermique [21, 58, 61].

Propriétés mécaniques

Comme pour les autres matériaux de construction, la résistance mécanique en compression est la propriété la plus importante et la plus étudiée pour le matériau terre [48, 55, 56]. Cependant, selon le dimensionnement des échantillons, les valeurs de résistance à la compression peuvent être très différentes pour un même mélange. Un mode opératoire spécifique pour les blocs de terre comprimés a même été proposé [57]. Les valeurs de résistance en compression des produits de terre évoluent de 1 à 12 MPa pour des produits non stabilisés, leur comportement est considéré comme élasto-plastique [41, 58]. Aujourd'hui, il est encore très difficile de prédire la résistance en compression et des essais expérimentaux sont donc indispensables. Par ailleurs, cette propriété est influencée par la granulométrie du mélange, la masse volumique, la teneur en argile, la teneur en eau ainsi que par la nature du test [55]. Ainsi, les produits stabilisés montrent logiquement une résistance à la compression plus importante [59, 60].

Dans une construction, le mortier est un élément à ne pas négliger, traditionnellement il est constitué d'un mélange d'argile et de sable mais des additifs tels que la chaux ou le ciment peuvent être ajoutés pour améliorer sa résistance. Sa fonction première est donc de créer des interactions suffisamment fortes avec les briques. Ceci est d'autant plus important que l'épaisseur du mur est faible. D'une manière générale, les mortiers traditionnels créent de faibles liaisons, leur résistance à la traction est autour de $2,5 \times 10^{-2}$ MPa selon Morton et al. [61]. Certains additifs (amidon, sucre...) permettent toutefois d'améliorer les interactions jusqu'à des valeurs de résistance supérieure à 10×10^{-2} MPa. D'autres produits comme le silicate de sodium ont été testés pour améliorer les forces de liaisons entre les briques [62].

Les résultats mettent en évidence une augmentation de la résistance en compression, rendant possible la construction de murs de terre crue de faible épaisseur.

La maniabilité du mortier est aussi un paramètre important, celui-ci doit être suffisamment maniable pour permettre son étalement sur les briques. Cependant, les quantités d'eau et d'argile doivent être maîtrisées pour éviter un retrait trop important lors du séchage et l'apparition de fissuration. Des ajouts de sable ou des fibres peuvent être introduits au mortier pour diminuer son retrait [41, 61].

Les briques de terre crue sont des matériaux naturels ayant un faible impact sur l'environnement lors de leur fabrication. De plus, elles ont la capacité de réguler les variations d'humidité d'une ambiance mais subissent également comme le bois des variations dimensionnelles.

Les taux de porosité et d'argiles sont des paramètres cruciaux lors d'interactions avec des liants alcalins afin de réaliser un assemblage.

III. LE MATERIAU ARTIFICIEL : LE LIANT GEOPOLYMERIQUE

Dans cette partie, il sera présenté de façon générale les matériaux géopolymères, les techniques de caractérisation associées et les caractéristiques d'un liant géopolymérique poreux développé précédemment au laboratoire.

1. Définition du liant géopolymérique

Le nom géopolymère a été introduit suite aux travaux de J. Davidovitz en 1978, qui s'est intéressé à la synthèse de polymères à partir de minéraux dans le but de trouver des matériaux résistants à haute température [63]. En premier lieu, les géopolymères ont donc été développés en tant qu'alternative aux polymères organiques. Aujourd'hui, ils sont considérés comme une alternative intéressante au ciment silico-calciques usuels [64]. Ils présentent en effet, une stabilité aux attaques acides et basiques [65], une résistance mécanique élevée [66], une résistance au feu importante [67] et une plus faible émission de CO₂ comparée au ciment lors de leur synthèse [68, 69]. Ces matériaux ouvrent donc un large panel d'applications dans divers secteurs et notamment dans celui du bâtiment, en tant que liant ou matériau de structure.

Les géopolymères sont des matériaux minéraux aluminosilicatés de structure majoritairement amorphe, qui peut être décrite par un réseau tridimensionnel composé d'un

enchaînement de tétraèdres SiO_4 et MAIO_4 (M, un cation alcalin, K^+ ou Na^+). Ils sont obtenus à température modérée à partir de la réaction d'une solution concentrée d'hydroxyde alcalin avec une source d'aluminosilicate [63, 70]. Parmi les matières premières aluminosilicatées, les cendres volantes (fumée de combustion du charbon) et le métakaolin (kaolin calciné) sont les plus courants [71, 72], des argiles peuvent également être utilisées [73]. Des solutions d'hydroxyde alcalin (KOH et NaOH) fortement basiques sont généralement employées pour l'activation des matières premières. La forte basicité ($\text{pH} = 14$) des solutions d'activation va permettre l'altération chimique des matières premières telles que les argiles calcinées ou non. Les hydroxydes OH^- vont réagir facilement avec les cations de l'argile pour former des hydroxydes métalliques tels que des espèces de type silicate ($\text{Si}(\text{OH})_4$) ou aluminate ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) [39]. Cette altération sera d'autant plus rapide que la quantité de phase amorphe présente dans les matières premières est importante [74]. Le traitement thermique des argiles (calcination entre 550 et 800°C), qui a pour effet d'augmenter la quantité de phase amorphe permet d'améliorer leur dissolution par les hydroxydes alcalins [75]. Les propriétés des géopolymères vont donc dépendre à la fois de la source d'aluminosilicate [76], de la solution alcaline [77] (nature du cation M^+ et concentration) et plus particulièrement des rapports Si/Al , Si/M^+ et $\text{Si}/\text{H}_2\text{O}$ [78]. Ces rapports vont en effet déterminer le degré de polymérisation et la structure du matériau. A titre d'exemple, les travaux de Gao et al. [79] ont mis en évidence dans le ternaire Si-Al-K/O plusieurs domaines d'existence de matériaux consolidés (**Figure 6**).

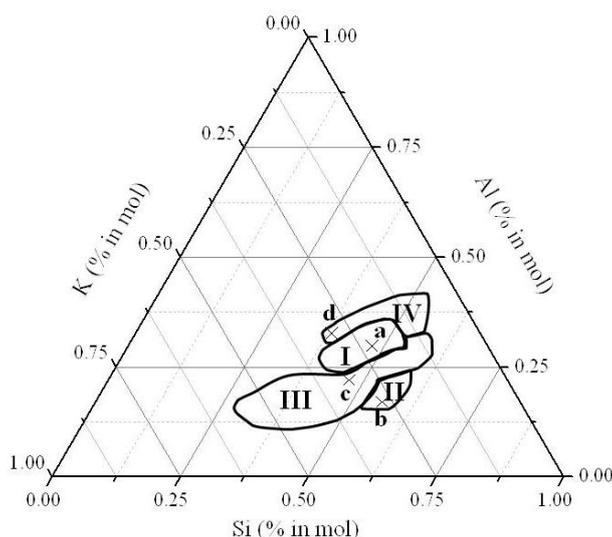


Figure 6: domaine d'existence de matériaux aluminosilicatés denses (I géopolymère, II gel, III matériaux sédimentaires et IV matériaux consolidés) [79].

Les travaux montrent que les rapports Si/Al et Si/K contrôlent la nature des matériaux formés, et qu'une quantité de silice disponible importante au début de la réaction va favoriser la formation de différents réseaux amorphes. Par exemple, il peut être synthétisé des matériaux denses ou poreux en fonction des matières premières [74, 80].

2. Caractérisation structurale des matériaux

Du fait de leur structure amorphe, ces matériaux sont difficilement analysables par des techniques classiques telles que l'analyse par diffraction des rayons X. Les techniques d'analyse spectroscopique à l'ordre structural par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par spectroscopie infrarouge (IRTF) sont plus appropriées.

L'analyse RMN haute résolution a prouvé son efficacité pour l'étude structurale approfondie des silicates et aluminosilicates [81]. En effet, l'analyse par RMN (^{29}Si) permet de distinguer la connectivité des tétraèdres de silicate SiO_4 en mettant en évidence le nombre d'oxygène pontant. Engelhardt a introduit la notation Q^n permettant de décrire cette connectivité, n pouvant aller de 0 à 4 et correspondant au nombre d'oxygène pontant (**Figure 7**) [82]. Par exemple la notation Q^4 correspond à un atome de silicium ponté à quatre autres atomes de silicium, la notation $Q^4(1\text{Al})$ correspond à un atome de silicium ponté à trois atomes de silicium et un atome d'aluminium.

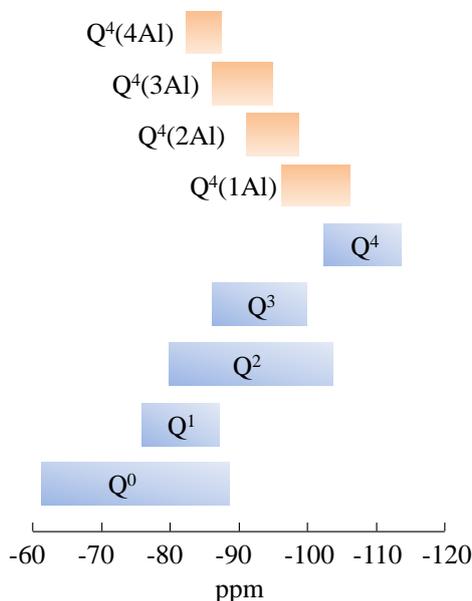


Figure 7 : valeur du déplacement chimique pour différents environnements du silicium dans un matériau aluminosilicaté [83].

De même, l'analyse par RMN (^{27}Al) donne des informations complémentaires sur la coordinence des atomes d'aluminium. Il est ainsi possible d'observer, la modification de l'environnement des atomes de silicium et d'aluminium après la réaction et donc d'identifier

la formation de différents réseaux qui vont dépendre du rapport Si/Al. Ces analyses ont notamment permis de montrer, que la nature des espèces présentes initialement dans la solution influençait fortement les cinétiques de réactions et les réseaux formés. La cinétique de réaction est plus rapide avec l'augmentation de la quantité d'espèces en Q^0 ($Si(OH)_4$) disponible [74].

L'analyse spectroscopique IRTF est également une technique spectroscopique performante pour étudier la réorganisation des liaisons et particulièrement pour suivre l'évolution des liaisons Si-O-M (M= Si ou Al) au cours de la formation in situ du matériau [84, 85]. Une récente étude a montré que les valeurs de déplacement de la bande attribuée aux liaisons Si-O-M traduisent la formation de différents réseaux, dont leur structure dépend de la quantité de silice disponible au sein du mélange réactif [74].

3. Les caractéristiques de la mousse

Les travaux menés au sein du laboratoire par E. Prud'Homme ont montré la possibilité de synthétiser une mousse géopolymérique par ajout de fumée de silice (issue de l'industrie du silicium) en tant qu'agent porogène [73]. Cette mousse présente le double avantage d'utiliser un coproduit industriel pour sa synthèse et d'avoir une conductivité thermique faible ($0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) la rendant potentiellement intéressante en tant que matériau isolant. Les travaux menés par J. Hénon ont également montré qu'il était possible de contrôler sa porosité et par conséquent de modifier sa valeur de conductivité thermique [86].

La particularité de la fumée de silice introduite, est la présence de silicium libre Si^0 en faible quantité, qui va conduire à la réduction de l'eau et à un dégagement de dihydrogène selon l'équation 2.



Lors de la consolidation du matériau une partie du gaz produit va être piégée à l'intérieur du matériau, d'où la création de porosité. La viscosité du liant avant consolidation est un paramètre important, il faut en effet qu'elle ne soit pas trop élevée pour permettre une propagation et une distribution homogène du gaz généré. La viscosité est influencée par la concentration de la solution d'activation et par les différentes interactions entre les particules solides et liquides [87]. Cette faible viscosité de l'ordre de 1 Pa.s va permettre un étalement du liant à la surface d'un autre matériau. La formation de la mousse a été décomposée en quatre étapes. La première consiste à disperser la fumée de silice au sein du mélange. La deuxième comprend la dissolution du métakaolin et de la fumée de silice conduisant à la

formation de silicates et d'aluminates. Les différents monomères vont ensuite s'organiser pour former un réseau de gel par des réactions de polycondensation. Enfin le matériau va se consolider (**Figure 8**).

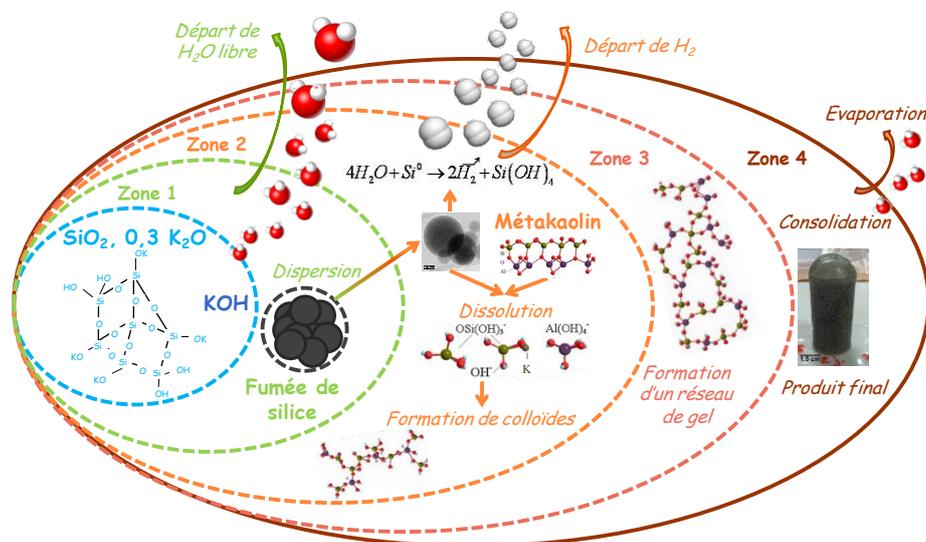


Figure 8: schéma de formation de la mousse d'après E. Prud'homme [73].

De plus, une étude sur la stabilité de la mousse en milieu acide et basique a permis de révéler la présence de quatre réseaux différents. La mousse est en effet composée d'un réseau géopolymère à 49%, d'un gel de silice à 28%, d'un composé de $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à 19% et de zéolites à 4% [88]. Les résultats ont également montré qu'une partie du matériau se dégradait avec l'eau, suggérant ainsi des interactions potentielles avec des matériaux contenant de l'eau.

Les liants géopolymériques sont des matériaux minéraux synthétisés à basse température par activation alcaline d'une source aluminosilicatée. La forte alcalinité de la solution d'activation suggère des interactions chimiques potentielles avec d'autres matériaux.

IV. LES MECANISMES D'ADHESION

L'adhésion est un phénomène très étudié aujourd'hui, intervenant dans de nombreux domaines scientifiques. La principale application de l'adhésion est le collage mais la notion d'adhésion intervient à chaque fois que des solides ou des liquides sont en contact comme pour les revêtements, les peintures et les composites. La notion d'adhésion est ambiguë et son étude est compliquée puisqu'elle fait intervenir plusieurs domaines scientifiques, comme la

physico-chimie des surfaces et interfaces, la science de l'état solide et la science des matériaux. Il existe alors en fonction du domaine scientifique, divers concepts et approches pour la décrire qui sont souvent complémentaires et même parfois contradictoires. Parmi eux, la théorie de l'ancrage mécanique, la théorie de la diffusion, la théorie thermodynamique, la théorie électronique, la théorie chimique et le concept de l'interphase sont communément admis et utilisés [89]. De plus, l'échelle d'observation ou de caractérisation à savoir l'échelle macroscopique, microscopique et même moléculaire constitue une difficulté supplémentaire pour sa compréhension. Elle va en effet déterminer à quel niveau les mécanismes d'adhésion vont être abordés. Ce paramètre va notamment intervenir lors d'un collage de matériau de différentes natures, où la connaissance et la caractérisation de la surface des matériaux seront différentes. Il conviendra de retenir d'une manière générale que l'adhésion est un phénomène interfacial, qui fait intervenir plusieurs facteurs et dont les forces de liaisons sont d'origines physiques ou chimiques [90].

Les propriétés d'un collage de plusieurs matériaux vont donc dépendre de la constitution du liant ainsi que des interactions qui vont se former avec les surfaces avant sa consolidation [91]. La connaissance de la chimie de l'état solide (groupement de surface) et de la science des matériaux (rugosité, porosité) est donc essentielle comme les caractéristiques du liant.

1. Théorie de l'adhésion

Avant toute chose, il convient de différencier l'adhésion de l'adhérence et d'introduire la notion de cohésion.

- L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque deux matériaux sont en contact.
- L'adhérence caractérise la force ou l'énergie nécessaire pour séparer les matériaux, elle est souvent le résultat d'un test mécanique.
- La cohésion caractérise les forces interatomiques et inter-particulaires qui assurent l'unité du matériau. Les forces de cohésion des matériaux et du liant vont directement influencer la solidité de l'assemblage [92].

Pour effectuer un collage de matériaux, il faut déjà s'assurer que le liant utilisé adhère sur les matériaux à assembler.

a. Energie de surface et mouillabilité

Une goutte de liquide déposée sur un substrat solide va plus ou moins s'étaler sur celui-ci et former un angle « θ » avec le solide (angle de mouillage) qui dépendra des énergies

superficielles du liquide γ_{LG} , du solide γ_{SG} et de l'énergie interfaciale γ_{SL} (L liquide, S solide et G gaz) (**Figure 9**). Ces paramètres sont reliés par l'équation de Young (équation 3).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \cos\theta \cdot \gamma_{LG} \quad \text{eq 3}$$

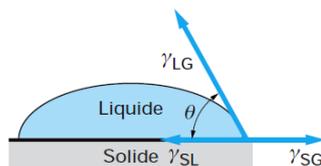


Figure 9 : schématisation de l'angle de mouillage et de l'énergie de surface [92].

La capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface d'un solide décrit la mouillabilité. De façon générale, plus la surface d'étalement est importante, plus l'adhésion sera facilitée et meilleure [92]. Quand l'angle de mouillage est voisin de 0, le liquide mouille parfaitement, l'énergie d'adhésion est supérieure à l'énergie de cohésion du liquide. Cependant, il ne suffit pas d'avoir un liant qui mouille pour obtenir une adhérence correcte. Les interactions entre l'adhésif et les substrats sont elles aussi à prendre en compte. La façon dont la surface des solides va interagir avec le liant, dépendra à la fois de la composition et de la structure de ce dernier ainsi que de la surface des matériaux à assembler. Par conséquent, il faut connaître les théories d'adhésion qui peuvent intervenir entre un substrat solide (terre ou bois) et un adhésif (liant géopolymérique).

b. Les mécanismes théoriques d'adhésion

La terre et le bois sont des matériaux poreux et rugueux qui ont la capacité d'adsorber des molécules d'eau sur leur surface. Le bois majoritairement constitué de cellulose, possède en effet des groupements hydroxyles hydrophiles, qui rendent possible son mouillage et son imprégnation par des solutions alcalines [16]. La terre est composée de divers constituants tels que les sables, les limons et les argiles qui sont eux-aussi hydrophiles. Le contact d'une solution fortement alcaline avec ces constituants va générer des réactions de dissolution partielle ou totale, modifiant la structure de la surface de contact. Le bois et la terre sont donc des matériaux qui vont présenter un fort potentiel d'interaction chimique avec un liant alcalin. De part leur nature, parmi les théories permettant d'expliquer l'adhésion entre un liant géopolymérique et ces derniers, l'ancrage mécanique et l'interaction chimique du liant avec les surfaces semblent les plus adaptés et leurs mécanismes vont être détaillés.

Mécanisme de l'ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est le concept d'adhésion le plus ancien, il a été introduit par Macbain en 1925 [93]. Il résulte de la consolidation d'un liant (liquide) ayant pénétré dans les pores et/ou aspérités de surface du solide. Les travaux de Wake et al. ont illustré ce mécanisme en mesurant l'adhérence entre un adhésif et un textile [94]. Ils ont montré que l'interconnexion des fibres dans l'adhésif était le paramètre prépondérant. Ce mécanisme de pénétration/solidification n'est applicable que si le liant mouille fortement le solide et il sera accentué par une porosité et une rugosité de surface. La **Figure 10** illustre l'importance du mouillage pour un ancrage mécanique efficace.

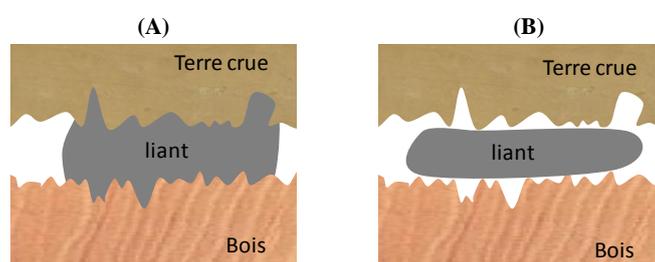


Figure 10 : illustration de l'ancrage mécanique entre un liant et des supports (A) mouillage total - ancrage mécanique et (B) mouillage partiel - pas d'ancrage mécanique.

Le prétraitement de la surface de contact peut aussi améliorer la création de liaisons entre le liant et les supports. Les travaux de Valadez et al. ainsi que de Letroedec et al. ont mis en évidence que le traitement des fibres végétales par une solution de soude, augmente la surface libre des fibres et leur rugosité de surface [95, 96]. Les paramètres influençant l'ancrage mécanique sont donc la rugosité de surface et la mouillabilité. Cependant, il est également possible d'établir une forte adhérence entre deux supports complètement lisses, comme le collage de plaque de verre. Ceci souligne que l'ancrage mécanique n'est pas universel. L'effet combiné d'un ancrage mécanique et des réactions de surface semble plus vraisemblable [97].

Interaction chimique : mécanisme thermodynamique

Cette théorie, généralement attribuée aux travaux de Schonhorn [98] est aujourd'hui la plus utilisée pour appréhender l'adhésion [91]. Elle met en avant que l'adhésion est due aux forces d'interactions interatomiques et/ou intermoléculaires qui ont lieu entre les différents supports et le liant. Les forces de liaisons interatomiques sont de natures physico-chimiques et mettent en jeu des énergies de liaison différentes. Quatre types de liaisons ont été établis,

les liaisons hydrogènes, les forces de Van-der-Waals, les liaisons ioniques et covalentes. L'énergie de liaison créée par les liaisons hydrogènes et de Van-der-Waals est plus faible que celle des liaisons ioniques et covalentes. En fonction des groupements hydroxyles de surface des solides et de la composition chimique du liant, les types des liaisons formées vont être différents. A titre d'exemple, les travaux de Coutts et al. ont montré que des liaisons hydrogène et des ponts hydroxyles pouvaient se créer entre les hydroxyles du ciment (Si-OH_4 , Al-OH_3) et les groupements hydroxyles de la cellulose [99]. De plus, les travaux de Wu et al. ont montré lors de la synthèse d'un composite à base de polypropylène, que l'état de surface (chimique) des fibres de bois influence la force des liaisons entre les fibres et la matrice [100]. Les travaux de Deventer et al. sur les géopolymères, précisent que les liaisons interatomiques entre la matrice géopolymère et des agrégats de quartz sont le facteur déterminant des propriétés mécaniques du matériaux. Ils montrent également que les performances mécaniques vont dépendre de la solution alcaline utilisée [101]. L'interaction entre le liant et la surface des matériaux est donc primordiale, surtout entre une solution alcaline et des matériaux comme le bois et la terre. Ces interactions vont alors provoquer un mélange d'espèces appartenant au matériau et au liant pour former une interphase. L'interphase est une phase d'épaisseur non nulle, elle peut être d'origine physique, physico-chimique et chimique [90]. Par exemple, dans leurs travaux, Bouchet et al. ont mis en évidence les mécanismes de formation d'une interphase entre un liant époxy/diamine et un métal. L'étude montre que l'interphase formée de complexe organométalliques a des propriétés différentes de celle du polymère seul, les complexes créés jouent notamment le rôle d'inhibiteur à la corrosion, améliorant ainsi les performances de l'assemblage en conditions d'utilisation [102].

c. La détermination de l'adhérence

Le collage est une des meilleures méthodes d'assemblage de matériaux, il présente de nombreux avantages. Il permet d'assembler des matériaux de nature différente, il assure également une meilleure répartition des contraintes, il présente un meilleur aspect visuel que les assemblages mécaniques (rivet, vis, boulon) et de plus, il peut apporter une fonction isolation et d'étanchéité [103]. De façon générale, en fonction de leur application, les joints collés sont sollicités de différentes façons telles que : la traction, le cisaillement, le pelage et le fluage [104]. L'adhérence peut être par conséquent mesurée par de nombreux tests, mais souvent les résultats de mesure dépendent fortement de l'essai choisi [90]. Il convient alors de déterminer l'essai qui caractérisera les sollicitations du joint en service.

Dans un bâtiment, les joints structuraux vont être soumis à des efforts de cisaillement et de traction. Dans un système constructif composite, comme dans cette étude pour un mur à ossature bois avec des briques de terre comme élément de remplissage, ces efforts peuvent être concentrés au niveau des interfaces du fait d'une variation dimensionnelle différente des matériaux (**Figure 11**). Il est alors logique de tester l'adhérence de ce type d'assemblage par des essais de traction et de cisaillement.

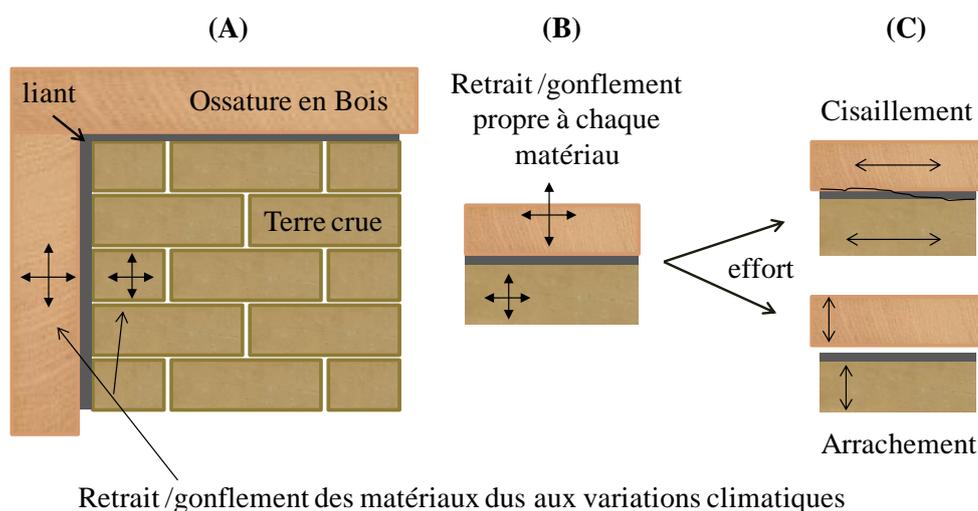


Figure 11 : système constructif composé de matériaux hygroscopiques (bois et brique de terre crue) (A), retrait/gonflement différent des matériaux (B) et efforts rencontrés aux interfaces résultants d'un retrait/gonflement différent (C).

Essais de cisaillement

L'essai de cisaillement est le plus communément utilisé lorsqu'il est nécessaire d'obtenir une valeur d'adhérence [91]. Ceci s'explique essentiellement par sa facilité de mise en œuvre et de sa géométrie très similaire au joint en service. L'essai consiste à imposer à l'éprouvette un effort de traction parallèlement au plan de collage, le cisaillement peut également être obtenu en appliquant un effort de compression. Les configurations des éprouvettes sont diverses, les plus courantes sont des assemblages à un seul ou à double plan de cisaillement (**Figure 12**). La force F nécessaire à la rupture de l'assemblage divisée par la surface de collage donne la valeur de résistance au cisaillement, elle s'exprime en MPa. Pour les joints de maçonnerie (entre briques de structure), la norme NF EN 1052-3 décrit une méthode de détermination de la résistance initiale au cisaillement [105]. La configuration des éprouvettes présentées dans la norme est à double plan de cisaillement. Il faut noter que selon les normes pour les matériaux et les adhésifs, l'épaisseur du joint, la largeur et la longueur de l'encollage vont être différents.

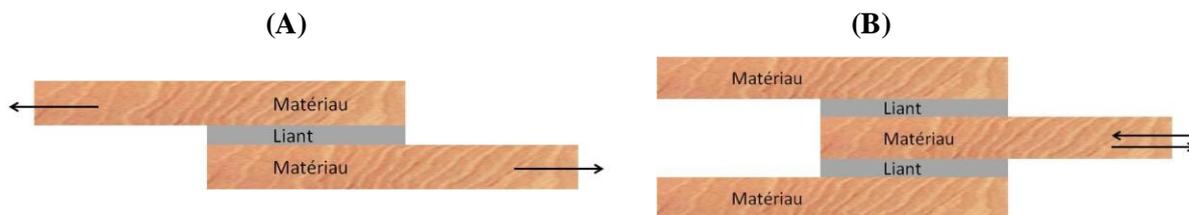


Figure 12 : schématisation d'une éprouvette à un seul plan de cisaillement (A) et à double plan de cisaillement (B).

Essai de traction

L'essai consiste à appliquer un effort de traction perpendiculairement à la surface de collage (**Figure 13**). La contrainte σ_t est obtenue en divisant la force de traction F mesurée à la rupture de l'éprouvette par la surface de collage. Comme pour les essais de cisaillement, il existe plusieurs configurations qui vont dépendre des matériaux à assembler et du type d'adhésifs. Pour obtenir une valeur de contrainte valable, il faut que l'effort de traction soit parfaitement perpendiculaire au plan de collage. C'est un test qui reste difficile à mettre en œuvre.

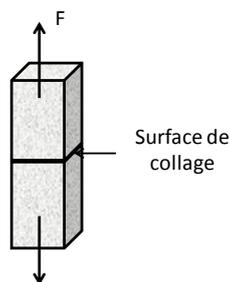


Figure 13 : schéma d'un essai de traction

Localisation des fractures et type de rupture

La localisation de la rupture des joints collés peut intervenir à différents endroits. La rupture sera cohésive si elle a lieu dans le liant ou le matériau à coller et sera adhésive si elle se produit à l'interface. Dans certains cas la fracture peut être à la fois cohésive et adhésive, c'est une rupture mixte. La **Figure 14** présente les différents modes de rupture pouvant être observés. A titre d'exemple, dans leurs travaux Fouchal et al. ont montré que la rupture d'un joint de mortier ciment dans un assemblage de brique de terre cuite était adhésive [106].

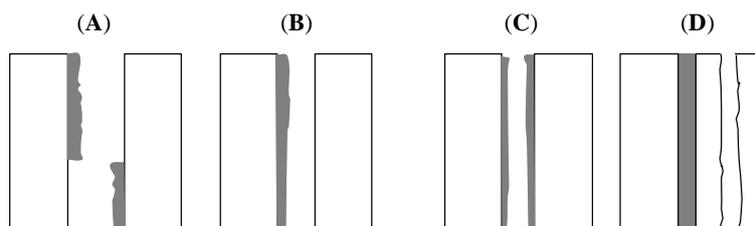


Figure 14 : schématisation des différents modes de rupture : rupture (A) adhésive sur deux faces, (B) adhésive sur une face, (C) cohésive dans le liant et (D) cohésive dans le matériau.

L'adhérence entre différents types de matériaux est régie par les propriétés de surface des différents supports. Afin de caractériser cette adhérence, le choix du test mécanique est primordial.

V. OBJECTIF DE L'ETUDE

Afin de comprendre les mécanismes d'adhésion et les performances hydriques au sein d'une écoconstruction contenant des matériaux de natures différentes à savoir le bois, les briques de terre crue et le liant minéral de grande diffusion, des études de transfert de matière et de transfert d'échelle doivent être menées. Les paramètres à contrôler pour évaluer l'adhésion entre ces différents matériaux sont donc les précurseurs utilisés, les transferts chimiques mais aussi les propriétés hydriques et mécaniques.

- (i) La première étape concernera la compréhension des propriétés intrinsèques des matériaux.
- (ii) Pour valider le liant géopolymérique poreux, des études sur le taux d'espèces siliceuses de réactivité différente sous la forme d'additifs amorphes ou cristallisés seront engagées.
- (iii) L'utilisation d'un mur en écoconstruction requiert une étape de transfert d'échelle qui sera initiée ainsi que l'évaluation des performances en termes de confort de l'habitat.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, et Teller E, « On a theory of the van der waals adsorption of gasses », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, p. 1723-1732, 1940.
- [2] Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, Denoyel R, et Rouquerol J, « Texture des matériaux pulvérulent ou poreux », *technique de l'ingénieur*, P 1050, 2003.
- [3] Langmuir I, « The constitution and fundamental properties of solid and liquids. Part 1. Solids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, p. 2221-2295, 1916.
- [4] Brunauer S, Emmett PH, et Teller E, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, p. 309-319, 1938.
- [5] Abelé C, « Guide technique du CSTB : transfert d'humidité à travers les parois », CSTB, 2009.
- [6] Piot A, « Hygrothermique du bâtiment : expérimentation sur une maison à ossature bois en conditions climatiques naturelles et modélisation numérique », *institut national des sciences appliquées de Lyon*, thèse de doctorat, 2009.
- [7] Stevanovic T, et Perrin D, « Chimie du bois », 1^{ère} ed, 241 p, presse polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 2009.
- [8] Salmén L, « Micromechanical understanding of the cell-wall structure », *Comptes Rendus Biologies*, vol. 327, p. 873-880, 2004.
- [9] Ache P, Becker D, Deeken R, Dreyer I, Weber H, Fromm J, et Hedrich R, « VFK1, a vicia faba K+ channel involved in phloem unloading », *The Plant Journal*, vol. 27, p. 571-580, 2001.
- [10] Rowell RM, « Handbook of wood chemistry and wood composite », 2^{ème} ed, 703 p, CRC Press, 2012.
- [11] Benoit Y, « Le guide des essences de bois », 2^{ème} ed, 143 p, Eyrolle, Paris, 2008.
- [12] Dulbecco P, et Luro D, « L'essentiel sur le bois », 2^{ème} ed, 188 p, Paris, CTBA, 2001.
- [13] Merakeb S, « Modélisation des structure en bois en environnement variable », *université de Limoges*, thèse de doctorat, 2006.
- [14] Govin A, « Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment ; modification de l'hydratation du ciment par le bois », *E.N.S des mines de Saint Etienne*, thèse de doctorat, 2004.
- [15] Navi P, et Heger F, « Comportement thermo-hydromécanique du bois », *presse polytechnique et universitaires romandes*, Lausanne, 1^{ère} ed, 298 p, 2005.
- [16] Cognard P, « Collage du bois. Colles et adhésifs et leurs caractéristiques », *techniques de l'ingénieur*, BM 7634, 2005.
- [17] Chaumat G, « Nouveau procédé de protection du bois contre l'humidité », *techniques de l'ingénieur*, IN 62, 2006.
- [18] Cognard P, « Collage du bois. colles. Adhésifs. Liant », *techniques de l'ingénieur*, BM 7635, 2006.

- [19] Pereyra AM, et Giudice CA, « Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates », *Fire Safety Journal*, vol. 44, p. 497–503, 2009.
- [20] Inalbon MC, Mussati MC, et Zanuttini MA, « Experimental and Theoretical Analysis of the Alkali Impregnation of Eucalyptus Wood », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, p. 4791-4795, 2009.
- [21] Houben H, et Guillaud H, « *Traité de construction en terre* », 3^{ème} ed, Marseille, Parenthèses, 2006.
- [22] Pignal B, « *Terre crue* », 1^{ère} ed, Paris, Eyrolles, 2005.
- [23] Rael R, « *Earth architecture* », 1^{ère} ed, Princeton Architectural press, New York, 2009.
- [24] Paul WL, et Taylor PA, « A comparison of occupant comfort and satisfaction between a green building and a conventional building », *Building and Environment*, vol. 43, p. 1858–1870, 2008.
- [25] Taylor P, Fuller RJ, et Luther MB, « Energy use and thermal comfort in a rammed earth office building », *Energy and Buildings*, vol. 40, p. 793-800, 2008.
- [26] Pacheco-Torgal F, et Jalali S, « Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction », *Construction and Building Materials*, vol. 29, p. 512-519, 2012.
- [27] Venkatarama Reddy BV, et Jagadish KS, « Embodied energy of common and alternative building materials and technologies », *Energy and Buildings*, vol. 35, p. 129-137, 2003.
- [28] Morel J, Mesbah A, Oggero M, et Walker P, « Building houses with local materials: means to drastically reduce the environmental impact of construction », *Building and Environment*, vol. 36, p. 1119–1126, 2001.
- [29] Mitchell JK, et Soga K, « *Fundamentals of soil behavior* », 3^{ème} ed, John Wiley and sons, Hoboken, 2005.
- [30] Fontaine L, et Anger R. « *Batir en terre* » 1^{ère} ed, Belin, 2010.
- [31] Jiménez Delgado MC, et Guerrero IC, « The selection of soils for unstabilised earth building: A normative review », *Construction and Building Materials*, vol. 21, p. 237–251, 2007.
- [32] Rautureau M, Caillère S, et Hènin S, « *Les argiles* », 2^{ème} ed, septima, 2004.
- [33] Gèlard D, « *Identification et caractérisation de la cohésion interne du matériau terre dans ses condition naturelle de conservation* », institut national polytechnique de Grenoble, thèse de doctorat, 2005.
- [34] Kuntze C, Kubista M, et Macho K, « Industrial unfired loam brick buildings with passive house standard », proceeding of international conference: central Europe towards sustainable building (CESB07), Prague, Czech Republic, 2007.
- [35] Koch G, Kunze C, et Seidl J, « Loam construction-from a niche product to an industrial building system », World Sustainable Building Conference, Tokyo, 2005.
- [36] Cagnon H, Aubert JE, et Coutand M, « Propriétés hygrothermiques de briques de terre crue produites en midi-pyrénées », Colloque International Francophone NoMaD LMDC / AUGC, 2012.

- [37] Kornmann M, « Matériaux de construction en terre cuite : fabrication et procédé », 1^{ère} ed, septima, Paris, 275 p, 2005.
- [38] Joussein E, « L'halloysite : origine de la variabilité des propriétés physico-chimiques », université de Poitiers, thèse de doctorat, 2004.
- [39] Neyroux JA, « Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite », école polytechnique fédérale de Zurich, thèse de doctorat, 1972.
- [40] Bauer A, et Berger G, « kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 et 80°C », Applied Geochemistry, vol. 13, p. 905-916, 1998.
- [41] Minke G, « Building with earth », 2^{ème} ed, Basel, Birkhäuser, 2006.
- [42] Gray AS, et Uher C, « Thermal conductivity of mica at low temperature », Journal of Material Sciences, vol. 12, p. 959-965, 1977.
- [43] Bourret J, « Elaboration de céramiques alvéolaire à base de kaolin : propriétés thermiques et mécaniques », université de Limoges, thèse de doctorat, 2012.
- [44] Hall M, et Allinson D, « Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials », Building and Environment, vol. 44, p. 1935-1942, 2009.
- [45] NF EN ISO 12571, « Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination des propriétés de sorption hygroscopique », 2000.
- [46] NF EN ISO 12572, « Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau », 2001.
- [47] Liuzzi S, Hall MR, Stefanizzi P, et Casey SP, « Hygrothermal behaviour and relative humidity buffering of unfired and hydrated lime-stabilised clay composites in a Mediterranean climate », Building and Environment, vol. 61, p. 82-92, 2013.
- [48] Heath A, Lawrence M, Walker P, et Fourie C, « The compressive strength of modern earth masonry », Proceeding of the 11th international Conference on non conventional materials and technologie, Bath, UK, 2009.
- [49] Dondi M, Principi P, Raimondo M, et Zanarini G, « Water vapour permeability of clay bricks », Construction and Building Materials, vol. 17, p. 253-258, 2003.
- [50] Raimondo M, Dondi M, Mazzanti F, Stefanizzi P, et Bondi P, « Equilibrium moisture content of clay bricks: the influence of the porous structure », Building and Environment, vol. 42, p. 926-932, 2007.
- [51] Allinson D, et Hall M, « Hygrothermal analysis of a stabilised rammed earth test building in the UK », Energy and Buildings, vol. 42, p. 845-852, 2010.
- [52] Gray CW, et Allbrook R, « Relationships between shrinkage indices and soil properties in some New Zealand soils », Geoderma, vol. 108, n° 3, p. 287-299, 2002.
- [53] Walker P, et Stace T, « Properties of some cement stabilised compressed earth blocks and mortars », Materials and Structures, vol. 30, p. 545-551, 1997.
- [54] Adam EA, et Jones PJ, « Thermophysical properties of stabilised soil building blocks », Building and Environment, vol. 30, p. 245-253, 1995.
- [55] Morel JC, Pkla A, et Walker P, « Compressive strength testing of compressed earth blocks », Construction and Building Materials, vol. 21, p. 303-309, 2007.

- [56] Walker PJ, « Strength, durability and shrinkage characteristics of cement stabilised soil blocks », *Cement and Concrete Composites*, vol. 17, p. 301–310, 1995.
- [57] Olivier M, Mesbah A, El Gharbi Z, et Morel JC, « Mode opératoire pour la réalisation d'essais de résistance sur blocs de terre comprimée », *Materials and Structures*, vol. 30, p. 515–517, 1997.
- [58] Röhlen U, et Ziegert C, « Earth building practice » 1^{ère} ed, Bauwerk-Beuth, 2011.
- [59] Venkatarama Reddy BV, et Prasanna Kumar P, « Cement stabilised rammed earth. Part A: compaction characteristics and physical properties of compacted cement stabilised soils », *Materials and Structure*, vol. 44, p. 681-693, 2010.
- [60] Venkatarama Reddy BV, et Prasanna Kumar P, « Cement stabilised rammed earth. Part B: compressive strength and stress–strain characteristics », *Materials and Structure*, vol. 44, p. 695-707, 2010.
- [61] Morton T, « Earth Masonry », 1^{ère} ed, BRE Press, Bracknell UK, 2008.
- [62] Lawrence M, Heath AC, et Walker P, « Development of a Novel Binder for Mortar for Unfired Clay Bricks », proceeding of second international conference on sustainable construction materials and technologies, Ancona, Italy, 2010
- [63] Davidovitz J, « Chemistry and applications », 2^{ème} ed, geopolymer institute, Saint-quentin, France, 2008.
- [64] Palomo A, Grutzeck MW, et Blanco MT, « Alkali-activated fly ashes: a cement for the future », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1323–1329, 1999.
- [65] Lloyd RR, Provis JL, et Deventer JSJ, « Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate », *Materials and Structures*, vol. 45, p. 1-14, 2011.
- [66] Wastiels J, Wu X, Faignet S, et Patfoort G, « Mineral polymer based on fly ash », *Journal of Resource Management and Technology*, vol 22, p. 135-141, 1994.
- [67] Barbosa VFF, et MacKenzie KJD, « Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers » *Materials Letters*, vol. 57, p. 1477-1482, 2003.
- [68] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, et van Deventer JS, « The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 1590–1597, 2007.
- [69] Roy DM, « Alkali-activated cements opportunities and challenges », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 249–254, 1999.
- [70] Davidovits J, « Geopolymers : inorganic polymeric new materials », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, p. 1633-1656. 1991.
- [71] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, et Deventer JSJ, « Geopolymer technology: the current state of the art », *Journal of Material Sciences*, vol. 42, p. 2917-2933, 2006.
- [72] Rashad AM, « Metakaolin as cementitious material : history, scours, production and composition-a comprehensive overview », *Construction and Building Materials*, vol. 41, p. 303-318, 2013.

- [73] Prud'Homme E, « Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses », université de Limoges, thèse de doctorat, 2011.
- [74] Prud'homme E, Autef A, Essaidi N, Michaud P, Samet B, Joussein E, et Rossignol S, « Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties », *Applied Clay Science*, vol. 73, p. 26-34, 2013.
- [75] MacKenzie KJD, Brew DRM, Fletcher RA, et Vagana R, « Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 4667-4674, 2007.
- [76] Medri V, Fabbri S, Dedecek J, Sobalik Z, Tvaruzkova Z, et Vaccari A, « Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization », *Applied Clay Science*, vol. 50, p. 538-545, 2010.
- [77] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, et van Deventer JSJ, « Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 269, p. 47–58, 2005.
- [78] Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM, et van Deventer JSJ, « The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 292, p. 8-20, 2007.
- [79] Gao XX, Autef A, Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, et Rossignol S, « Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al–Si–K/O ternary diagram », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 65, p. 220-229, 2012.
- [80] Kamseu E, Nait Ali B, Bignozze C, Rossignol S, et Smith D, « Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 1593–1603, 2012.
- [81] Singh PS, Bastow T, et Trigg M, « Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR », *Journal of Materials Science*, vol. 40, p. 3951–3961, 2005.
- [82] Engelhardt G, et Michel D, « High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites », JohnWiley and Sons Ltd, 1987.
- [83] Smith KA, Kirkpatrick RJ, Olfield E, et Hendersen DM, « High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates », *American Mineralogist*, vol. 68, p. 1206-1215, 1983.
- [84] Lee WKW, et van Deventer JSJ, « Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates », *Langmuir*, vol. 19, p. 8726-8734, 2003.
- [85] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Clacens JM, Arie-Clacens S, Sobrados I, Peyratout C, Smith A, Sanz J, et Rossignol S, « Structural characterization of geomaterial foams — Thermal behavior », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3637-3647, 2011.

- [86] Hénon J, « Elaboration de matériaux poreux géopolymères à porosité multi-échelle et contrôlée », université de Limoges, thèse de doctorat, 2012.
- [87] Rajamane, NP, Nataraja MC, Lakshmanan N, et Jeyalakshmi R, « Studies on physical properties and equations for density of activator solutions of geopolymer concretes », *Indian Concrete Journal*, vol. 86, p. 49-59, 2012.
- [88] Delair S, Prud'homme É, Peyratout C, Smith A, Michaud P, Eloy L, Joussein E, et Rossignol S, « Durability of inorganic foam in solution: The role of alkali elements in the geopolymer network », *Corrosion Science*, 2012.
- [89] Schultz J, et Nardin M, « théories and Mechanismes of adhesion. In Handbook of adhesive technology », 2^{ème} ed, Marcel Dekker, Etats Unis, New York, p. 53-67, 2003.
- [90] Cognard J, « Sciences et technologie du collage », 1^{ère} ed, presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2004.
- [91] Pizzi A, et Mittal KL, « Handbook of adhesive technology. » 2^{ème} ed, Marcel Dekker, Etats Unis, New York, 2003.
- [92] Clouet S, et Fortier F, « les rubans adhésifs », techniques de l'ingénieur, BM 7612, 2004.
- [93] Macbain JW, et Hopkins DG, « On adhesives and adhesive action », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 29, p. 188-204, 1925.
- [94] Wake WC, et Borroff EM, « in transaction of the institution of the rubber industry », vol. 25, p. 199, 1949.
- [95] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, et Herrera Franco PJ, « Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fibres reinforced composites », *Composites Part B*, p. 309-320, 1999.
- [96] Le Troedec M, « Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques », université de Limoges, thèse de doctorat, 2009.
- [97] Wake WC, « Adhesion and formulation of adhesives. », 2^{ème} ed, applied sciences publisher, london, 1982.
- [98] Schonhorn H, « Adhesion and adhesives : interactions at interface », *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 1, p.163-179, 1985.
- [99] Coutts RSP, et Kightly P, « Bonding in wood fibre-cement composites », *Journal of Materials Sciences*, vol. 19, p. 3355-3359, 1984.
- [100] Wu J, Yu D, Chan C, Kim J, et Mai Y, « Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites », *Journal of Applied Polymer Sciences*, vol. 76, p. 1000-1010, 2000.
- [101] Lee W, et Van Deventer J, « The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 195–206, 2004.
- [102] Bouchet J, et Roche A-A, « The formation of epoxy/metal interphases : mechanisms and their role in practical adhesion » *Journal of Adhesion*, vol. 78, p.799-830, 2002.
- [103] Cognard P, « Collage des matériaux : mécanismes, classification des colles », techniques de l'ingénieur, BM 7615, 2002.

[104] Bretton C, et Villoutreix G, « Familles d'adhésifs et caractérisation d'un collage structural », techniques de l'ingénieur, N 1650, 2005.

[105] NF EN 1052-3/A1, « Méthodes d'essai de la maçonnerie, Partie 3 : détermination de la résistance initiale au cisaillement », 2003.

[106] Fouchal F, Lebon F, et Titeux I, « Contribution to the modelling of interfaces in masonry construction », Construction and Building Materials, vol. 23, p. 2428-2441, 2009.

CHAPITRE II

METHODES

EXPERIMENTALES

I. INTRODUCTION	39
II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	39
1. Matières premières utilisées	39
2. Protocole expérimental et nomenclature	41
a. Synthèse des liants	41
b. Fabrication des assemblages	43
III. NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS REALISES	44
IV. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE.....	46
1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	46
2. Microscopie électronique à balayage	47
3. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	47
4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS).....	48
V. EVALUATION DES PROPRIETES D'USAGES	50
1. Propriétés mécaniques	50
a. Essais de compression	50
b. Essais de cisaillement.....	51
c. Essais d'arrachement.....	52
2. Méthode de mesure par corrélation d'images	53
3. Propriétés hydriques	55
a. Isotherme de sorption	55
b. Perméabilité à la vapeur d'eau	56
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	58

I. INTRODUCTION

Au cours de ces travaux, trois matériaux de nature différente ont été utilisés pour la conception du système composite. Afin de comprendre le comportement global du système, il est nécessaire de connaître les caractéristiques et les propriétés des matériaux seuls et d'évaluer les propriétés de l'assemblage.

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1. Matières premières utilisées

Les composés minéraux

Les matières premières utilisées au cours de cette étude pour la synthèse du liant et des mortiers sont répertoriées dans le **Tableau 1**.

Le bois

Le bois massif utilisé est de type Douglas, il a été fourni séché et raboté (pièce de 4 m de long et de section 45 x140 mm²) par l'entreprise Multibois de Limoges. Le bois Douglas est un résineux des zones tempérées, largement implanté dans toute l'Europe, peu coûteux et abondant. Ces propriétés mécaniques en font un matériau de choix en tant que bois de charpente et d'ossature. Il appartient à la classe C24, ses différentes caractéristiques sont données par la norme NF EN 338 pour une humidité de référence à 12% (**annexe II-1**).

Les briques

Deux types de briques de terre crue ont été utilisés pour cette étude, notées Br₁ et Br₂. Ces briques fournies directement par les briqueteries ont suivi le même procédé de fabrication qu'une brique de terre cuite. Toutefois après le façonnage (par extrusion) et le séchage, celles-ci sont sorties du cycle de production. Ces briques ont été choisies car elles présentent de grandes différences en termes de pourcentage d'argile, de masse volumique et de composition minéralogique. Le sens d'extrusion est également différent pour ces deux briques comme le montre la **Figure 1**.

Tableau 1 : Caractéristiques fournisseurs des matières premières utilisées (D_{50} : diamètre médian de la poudre, S_{BET} : surface spécifique)

Nom	Fournisseur	Nature physique	Composition (% massique)	D_{50} / (μm)	S_{BET} (m^2/g)
Silicate de potassium	Chemicals labs	Solution	16,4 SiO_2 7,6 K_2O 76,1 H_2O	/	/
Métakaolin	AGS	Poudre	55,0 SiO_2 40,0 Al_2O_3	/	/
Hydroxide de potassium	Alfa aesar	Pastille	85,2 KOH	/	/
Sable normalisé (SN)	Société du littoral	Granulats	97,0 SiO_2	420,00	/
Verre sodocalcique recyclé (verre)	Laboratoire		73,4 SiO_2 13,9 Na_2O 9,2 CaO	470,00	/
Sable (S2)	Sibelco (France)		98,4 SiO_2	560,00	/
Fumée de silice (FDS)	Ferropem (France)	Poudre	97,5 SiO_2 0,8 Si^0	0,30	40
Fumée de silice (M5)	Cabot (USA)	Poudre	99,8	0,14	202
Silice (Si400)	Ceradel (France)	Poudre	99,0	12,00	1

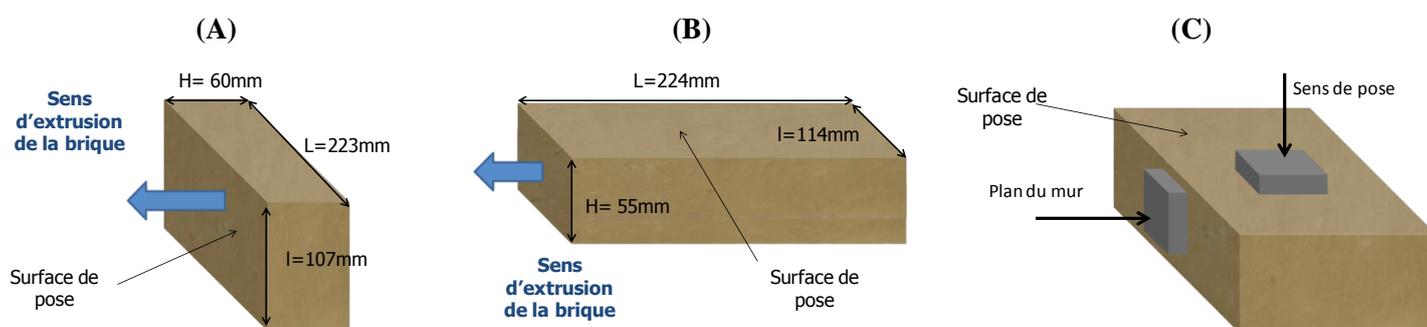


Figure 1 : dimension et sens d'extrusion des briques (A) Br_1 et (B) Br_2 et (C) sens de découpe des échantillons de brique.

Afin de mettre en évidence les propriétés anisotropes de la brique, certaines mesures ont été réalisées dans deux sens distincts, le sens de pose et le plan du mur. Le sens de pose correspond à des échantillons dont la surface de mesure est parallèle à la surface de pose. Le plan du mur correspond à des échantillons dont la surface de mesure est dans le plan du mur.

Les caractéristiques principales des briques sont répertoriées dans le **Tableau 2**, et les propriétés d'usages en **annexe II-2**.

Tableau 2 : quelques caractéristiques des briques utilisées.

Nom	Particule < 2,5µm (%)	Composition chimique (% massique)	Minéralogie	Masse volumique (kg/m ³)	Porosité totale (%)
Br ₁	30,0 %	73,2 SiO ₂ 8,6 Al ₂ O ₃ 3,2 Fe ₂ O ₃ 4,7 CaO	Quartz, muscovite, illite, <u>albite</u> , <u>calcite</u>	1700	35
Br ₂	52,5%	64,5 SiO ₂ 18,4 Al ₂ O ₃ 5,4 Fe ₂ O ₃ 2,0 K ₂ O	Quartz, muscovite, illite, <u>kaolinite</u>	2100	22

2. Protocole expérimental et nomenclature

a. Synthèse des liants

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse du liant de référence ainsi que les quantités introduites sont issus d'une précédente étude réalisée par E. Prud'homme et al. [1]. Le mélange réactif est obtenu en mélangeant par agitation magnétique des pastilles d'hydroxyde de potassium dans une solution de silicate de potassium, du métakaolin et de la fumée de silice (FDS). Dans cette étude, le liant de référence sera noté « mousse standard ». Par la suite, deux catégories d'échantillon des mortiers et des liants ont été réalisées selon le schéma reporté dans la **Figure 2**.

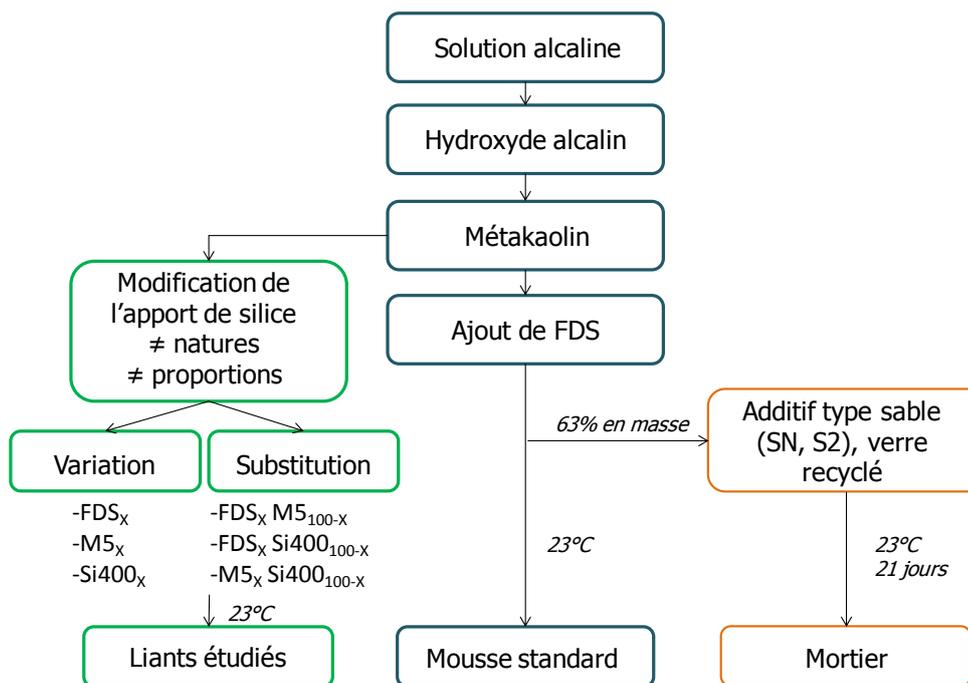


Figure 2 : schéma général représentant les différentes synthèses réalisées pour la fabrication des liants et des mortiers.

Modification du liant de référence

La nature et la quantité de silicium introduite dans le mélange ont une influence directe sur les caractéristiques du liant. Par conséquent, trois sources de silice différentes ont été utilisées : FDS, Si400 et M5 (**Tableau 1**). Afin d'évaluer leur influence, deux familles de liant ont été développées, notées **substitution** ($FDS_x M5_{100-x}$; $FDS_x Si400_{100-x}$; $M5_x Si400_{100-x}$) et **variation** (FDS_x , $M5_x$, $Si400_x$). Pour chaque famille de liant, les quantités de métakaolin, de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium sont les mêmes, seules la source et la quantité de silicium ont été modifiées. Le détail de toutes les compositions ainsi que la nomenclature sont répertoriés en **annexe II-3**. A titre d'exemple, une substitution de FDS par Si400 est indiquée par le nom de la source de silicium utilisée suivi du pourcentage massique introduit, $FDS_{100-x} Si400_x$.

De plus, afin d'évaluer qualitativement les différentes formulations, des observations visuelles de tests d'adhérence du liant sur le bois et de collage entre le bois, les briques et le liant ont été faites. La **Figure 3** présente un exemple de test de collage.



Figure 3 : test de collage avec la mousse standard pour une observation visuelle.

Les mortiers

Trois types de mortier ont été réalisés au cours de cette étude. Les additifs utilisés sont du sable normalisé (SN), du sable tamisé (S2) et du verre recyclé (Verre). Les mortiers sont préparés en mélangeant les additifs (63% en masse) et la mousse standard (37 % en masse). Après le mélange, les mortiers sont coulés dans des tubes en polystyrène ($\Phi = 3,3 \text{ cm}$; $H = 6,3 \text{ cm}$). Les éprouvettes sont ensuite stockées en tube ouvert, à la température du laboratoire ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) durant 21 jours, avant d'être testées en compression. Pour chaque composition, cinq échantillons ont été réalisés. Ils seront référencés par le préfixe « Mor » suivi de l'additif utilisé. Par exemple MorS2 correspond à un mortier synthétisé avec le sable S2.

b. Fabrication des assemblages

L'évaluation des propriétés mécaniques et hydriques nécessite des dimensions d'assemblage différentes. Cependant, le même protocole a été appliqué pour chaque fabrication à savoir une configuration **bloc/liant/bloc** (bloc : bois ou brique). Les assemblages peuvent être soit double (bois/liant/brique/liant/bois), soit simple (bois/liant/brique).

Au préalable, les pièces de bois et de terre à assembler ont été découpées puis rectifiées afin d'obtenir des surfaces parfaitement planes et parallèles. Cette étape de rectification manuelle est très longue et fastidieuse, cependant elle est déterminante pour éviter les problèmes de fuite lors du dépôt du liant. Ensuite, un moule en plexiglas a été fabriqué de façon à pouvoir assembler les différents éléments avec un liant de viscosité très faible. Cette procédure permet de vérifier et de respecter le parallélisme et la symétrie des éprouvettes lors de l'assemblage, afin de contrôler l'épaisseur de dépôt. Pour cela, un masque en téflon ($e = 2 \text{ mm}$) a été utilisé entre les morceaux de bois et de terre (**Figure 4(A)**).

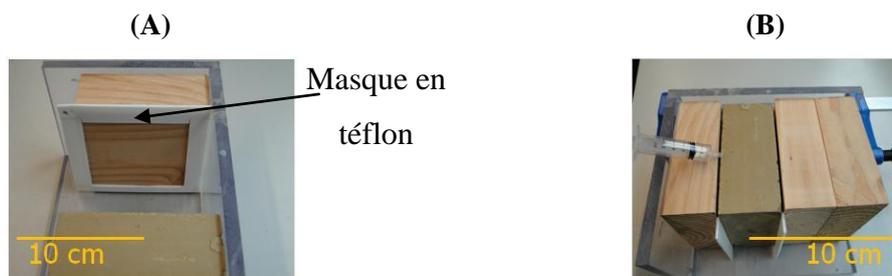


Figure 4 : étapes de fabrication des éprouvettes (A) mise en place des éléments de l'éprouvette et (B) dépôt du liant.

Les deux éléments (bois ou brique) sont ensuite placés sur le moule avec le masque en téflon comme élément de séparation, et le tout est solidarisé à l'aide d'un serre-joint. Le liant est enfin coulé par le dessus de l'éprouvette (**Figure 4(B)**). Il est primordial de vérifier que les interfaces soient bien étanches, afin d'éviter tout problème de fuite lors du dépôt du liant qui pourrait entraîner une différence de surface de dépôt. Les éprouvettes sont ensuite stockées à température ambiante au moins 24 heures afin d'être dans des conditions de consolidation optimale. Puis les masques en téflon sont retirés et les échantillons sont stockés suivant leur application (**Tableau 3**).

III. NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS REALISES

Le **Tableau 3** présente la nomenclature des éprouvettes fabriquées et testées au cours de cette étude. Les échantillons sont codés suivant la nature des éléments qui les composent. Il sera distingué les assemblages aux matériaux seuls. Les assemblages doubles seront référencés par la lettre « d » en indice et les assemblages simples par la lettre « s ».

Tableau 3 : nomenclature des échantillons réalisés (Brique : Br_i (i=1 et 2) ; Bois : Bo ; mousse standard : géo ; assemblage : as ; ★ échantillons asBr₂^d pour une surface de dépôt de 90x95 mm² ; ★ essais de perméabilité à la vapeur d'eau pour les conditions sèches ou humides).

Nomenclature	Nature de l'essai	Surface de dépôt ou d'échange (mm ²) / épaisseur (mm)	Temps de stockage (jours)	Condition de stockage à 23°C (%HR)	Condition d'essai		Nombre échantillons testés				
asBr ₁ ^d	Arrachement	45x45 / 2	7	60	T = 23°C et 50% HR		12				
	Cisaillement	19x48 / 2					12				
asBr ₂ ^d	Arrachement	45x45 / 2	21	90			T = 23°C et 50% HR		12		
	Cisaillement★	19x48 / 2							7	40	6
		95x90 / 2							7	40	
									7	40	
Br ₁	Compression	855	21	50	Sèche				5		
	Perméabilité★	51x51 / 10	/	/	HR ₁ / HR ₂ : 0/60						
Humide					HR ₁ / HR ₂ : 60/93						
Br ₂	Compression	855	21	50	T = 23°C et 50% HR						
	Perméabilité★	51x51 / 10	/	/	Sèche						
					Humide		HR ₁ / HR ₂ : 60/93				
Bo	Compression	855	21	50	T = 23°C et 50% HR						
	Perméabilité★	51x51 / 10	/	/	Sèche						
					Humide		HR ₁ / HR ₂ : 60/93				
Géo	Compression	855	21	50	T = 23°C et 50% HR						
	Perméabilité★	51x51 / 10	/	/	Sèche						
					Humide		HR ₁ / HR ₂ : 60/93				
asBr ₁ ^s	Perméabilité★	51x51 / 25	/	/	Sèche						
Humide					HR ₁ / HR ₂ : 60/93						
asBr ₂ ^s	Perméabilité★				Sèche						
					Humide		HR ₁ / HR ₂ : 60/93				

IV. CARACTERISATION STRUCTURALE ET PHYSICOCHIMIQUE

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier les mécanismes de formation, la structure et la morphologie des liants synthétisés.

1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

La formation des différents mélanges a été étudiée à 70°C. Une rampe de 10°C/min est appliquée jusqu'à 70°C puis une isotherme est réalisée pendant 2 heures. Les analyses ont été réalisées dans un creuset en platine sous un flux d'air de 100 ml/min. La **Figure 5A** présente un exemple de courbe ATD-ATG obtenue pour la composition relative à MorS2. Les profils des courbes relatives au flux de chaleur et au départ d'eau suggèrent la présence de différents phénomènes endothermiques. Ces derniers seront analysés par la dérivée première du flux de chaleur en fonction du temps (**Figure 5B**).

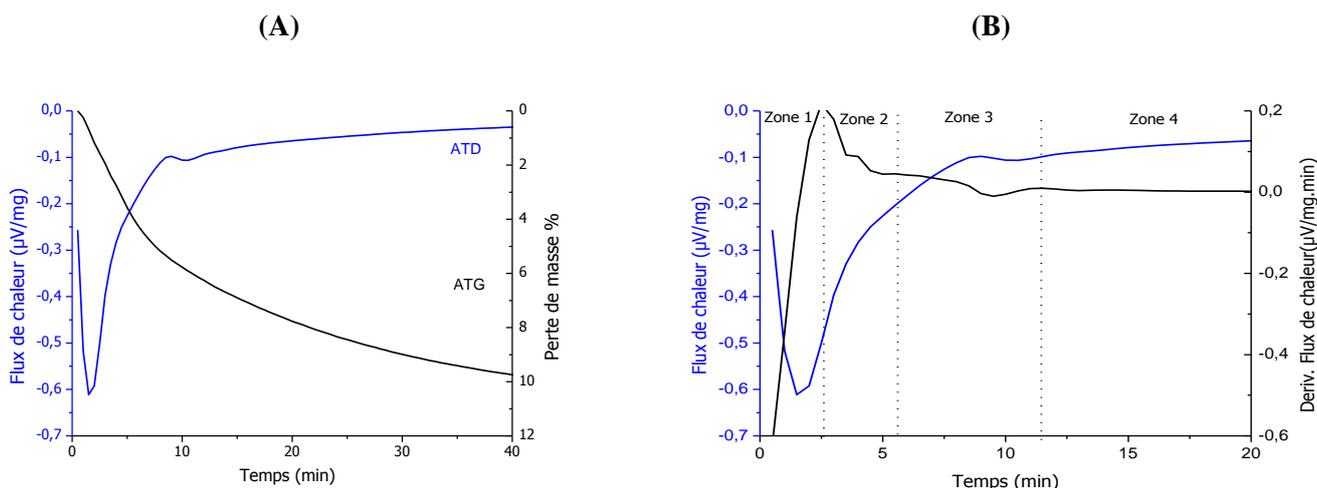


Figure 5 : (A) courbes d'analyse thermique (ATD-ATG) et (B) définition des différentes zones considérées lors de la formation (mortier MorS2).

2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations de morphologie. L'impact d'un dépôt sur un matériau et notamment des changements de microstructure aux niveaux des interfaces peuvent être observés et analysés.

Les observations MEB des échantillons préalablement métallisés par un dépôt or / palladium (Au/Pd) ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

3. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux géopolymères sont principalement composés de silicium, d'aluminium et d'un cation alcalin (noté M). La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O...), possédant chacune différents modes vibrationnels. Dans le cas des géopolymères, les modes de vibration les plus détectables sont l'élongation symétrique et asymétrique, et la vibration angulaire dans le plan.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Dans le cas d'une utilisation en mode ATR, la poudre, ou le mélange à étudier, est simplement déposée sur le diamant avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR ayant l'avantage de permettre le suivi des matériaux étudiés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10 minutes pendant 13 heures permettant l'obtention de la superposition de 72 spectres bruts. Afin d'éliminer la contribution du CO_2 atmosphérique sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280 cm^{-1} . Les

spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base, puis normalisés pour être comparés (**Figure 6 (A)**).

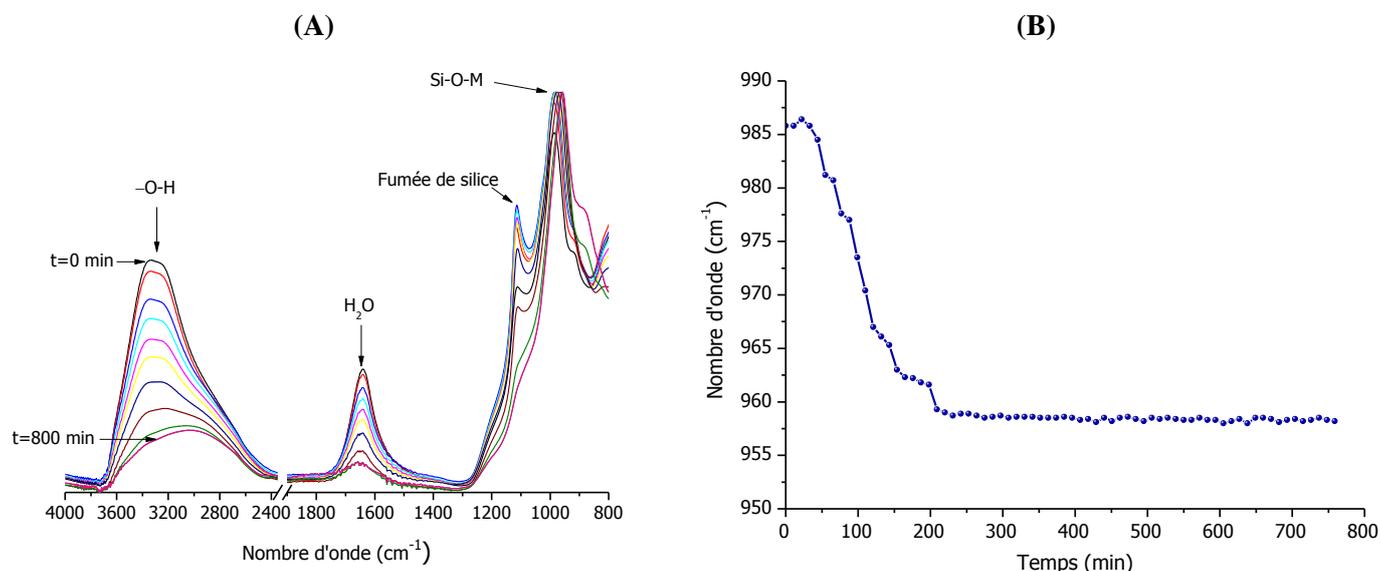


Figure 6 : (A) superposition de quelques spectres IRTF après correction du suivi infrarouge enregistré durant 800 min dans le cas de la formation de l'échantillon MorS2 et (B) suivi de la bande principale Si-O-M correspondante.

Le suivi durant la formation des matériaux permet d'observer plusieurs phénomènes tels que la dissolution de la fumée de silice, mise en évidence par les variations de la bande à 1100 cm^{-1} et le processus de géopolymérisation, mis en évidence par le déplacement (ou shift) de la bande Si-O-M principale localisée au voisinage de 980 cm^{-1} (**Figure 6(B)**). Les variations cinétiques de ces deux phénomènes peuvent ainsi être comparées d'un échantillon à l'autre.

4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN-MAS)

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse indispensable pour l'étude structurale de matériaux minéraux complexes. Elle permet de sélectionner un seul élément du matériau et de déterminer l'environnement électronique local du noyau (sphère de coordinance) dont le spin I est non nul.

Deux noyaux atomiques ont été étudiés pour les matériaux, le silicium ^{29}Si et l'aluminium ^{27}Al , par des séquences d'impulsion unique. La population des noyaux de silicium est constituée à 92,2% de ^{28}Si , 4,7% de ^{29}Si et 3,1% de ^{30}Si . Le silicium ^{28}Si malgré sa très forte abondance ne peut être utilisé en RMN car son spin \vec{I} est nul. Pour l'étude du silicium, le

choix se porte donc sur le silicium ^{29}Si , moins abondant, mais possédant un spin de $1/2$. La population des noyaux d'aluminium est constituée à quasiment 100% de l'isotope ^{27}Al . Cet isotope est donc très présent contrairement au silicium ^{29}Si et sa détection sera ainsi plus aisée. Cependant, ce noyau présente un spin de $5/2$. Cette différence, par rapport au silicium ^{29}Si , entraîne la présence d'un moment quadripolaire électrique en plus du moment magnétique nucléaire. Ce moment quadripolaire peut interagir avec tous les gradients de champ électrique non nul au niveau du noyau, générant une interaction quadripolaire. Celle-ci modifie l'énergie des états quantiques et influence la fréquence de résonance, la relaxation, et le spectre RMN final. Le nombre de répétition pour avoir un signal exploitable sera donc plus important en RMN du silicium ^{29}Si (400) que celui de l'aluminium ^{27}Al (50). Dans les deux cas, le temps entre chaque acquisition est de 10 s pour minimiser les effets de saturation.

Afin d'être étudiés, les échantillons sont broyés finement et placés dans un rotor. Les spectres RMN-MAS haute résolution du ^{29}Si et ^{27}Al ont été obtenus à température ambiante sur un spectromètre Bruker AVANCE-400 avec un champ magnétique de 9,7 T et avec une sonde MAS (« Magic Angle Spinning ») tournant à 10 kHz. La fréquence de résonance utilisée est de 104,26 MHz pour le signal ^{27}Al et 79,49 MHz pour le signal ^{29}Si . Les spectres en RMN-MAS du ^{29}Si ($I = 1/2$) ont été enregistrés avec une impulsion $\pi/2$ (4 μs) utilisant un filtre à 500 kHz pour améliorer le rapport signal sur bruit. Afin d'enregistrer les transitions centrales de l'aluminium (^{27}Al) ($I = 5/2$), une impulsion de $\pi/8$ (1,5 μs) a été appliquée et un filtre à 1 MHz est utilisé pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Dans le cas des matériaux de type géopolymère, les spectres obtenus en RMN du silicium ou de l'aluminium nécessitent d'être traités avant exploitation. En effet, dans le cas du silicium par exemple (**Figure 7**), le spectre comporte généralement une composante principale large, qui contient la contribution de différents environnements du silicium. Le traitement des spectres par décomposition a été réalisé sur le logiciel Winfit (Bruker).

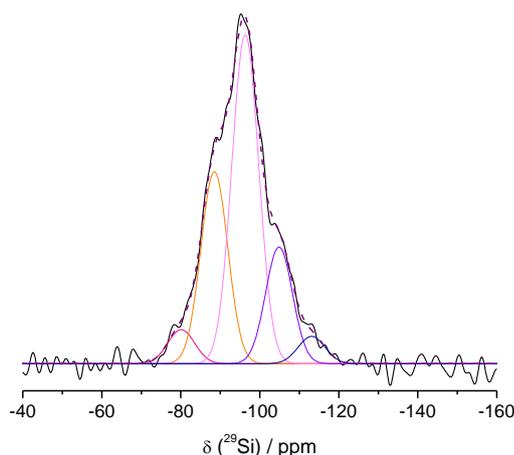


Figure 7 : décomposition du spectre en (^{29}Si) RMN-MAS de la mousse standard.

V. EVALUATION DES PROPRIETES D'USAGES

1. Propriétés mécaniques

En fonction des types de matériaux et des assemblages, différents tests ont été réalisés.

a. Essais de compression

Les propriétés mécaniques des mortiers, des briques et de la mousse standard ont été évaluées en compression. Les tests de compression sur les mortiers ont été réalisés sur une machine d'essai EZ 20 Lloyd Instrument (AMETEK, UK) équipée d'une cellule de charge de 20 kN. Une rotule supérieure a été utilisée pour reprendre les défauts éventuels de parallélisme. La presse est pilotée en déplacement à une vitesse de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la rupture de l'échantillon, une pré-charge de 50 N est appliquée. La contrainte à rupture σ_{comp} est donnée par l'équation 2.

$$\sigma_{\text{comp}} = \frac{F}{S} \text{ (MPa)} \quad \text{Eq 2}$$

Où F correspond à la force en Newton mesurée à la rupture et S à la surface en mm^2 de l'éprouvette en contact avec le plateau.

La **Figure 8** montre le dispositif expérimental des essais en compression avec un exemple de résultat obtenu pour MorS2. Avant d'être testées, les faces hautes et basses des éprouvettes sont découpées et rectifiées pour obtenir des surfaces planes et parallèles. De plus, l'élancement avec un rapport H/\varnothing compris entre 1,5 et 2 a été respecté. Pour chaque composition de mortier, cinq échantillons ont été testés.

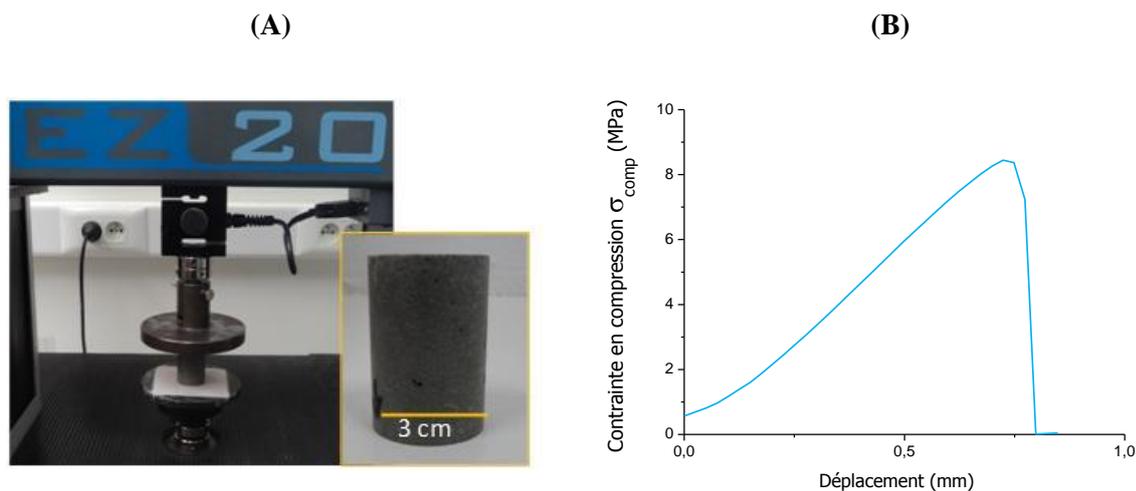


Figure 8 : (A) dispositif expérimental des essais de compression et (B) courbe d'évolution de la contrainte en fonction du déplacement.

Les tests de compressions sur les briques ont été réalisés avec le même appareillage que celui utilisé pour les tests de cisaillement présenté par la suite. Dans la littérature, il n'existe pas de tests normalisés fiables pour la caractérisation en compression de ce type de matériau, hormis la norme expérimentale XP P13-901 [2]. Celle-ci reste cependant difficilement applicable à tous les types de matériau terre, notamment les briques de terre non stabilisée, les essais ont été réalisés en se basant sur des tests proposés dans la littérature appliqués à d'autres matériaux. Pour cette étude des échantillons de briques de forme parallélépipédique ont été testés dans les deux sens (sens de pose et plan du mur). Avant d'être testées, toutes les éprouvettes ont été stockées pendant 7 jours à 23°C et 40 %HR. Un élanement de deux a été respecté entre la hauteur et la section de chargement, le phénomène de fretage n'a pas été pris en compte. Les sections des différentes éprouvettes ont été mesurées juste avant l'essai. Les éprouvettes ont été chargées à une vitesse de 0,5 mm/min. Afin de calculer la déformation au cours de l'essai, les éprouvettes ont été équipées d'un capteur de déformation d'une course équivalente à 2,2 mm.

b. Essais de cisaillement

Les tests ont été réalisés selon la norme NF EN 1052-3/A1 [3] relative aux méthodes d'essais pour la détermination de la résistance initiale au cisaillement des maçonneries. Un schéma des éprouvettes de cisaillement est présenté en **annexe II-4**. L'appareillage utilisé est une presse électromécanique ZWICK Roell Z300 équipé d'un capteur 20 kN. Le cycle de charge des échantillons $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$ est schématisé à la **Figure 9**. Une précharge de 50 N a tout d'abord été appliquée puis la traverse a été pilotée en force afin d'atteindre 40% de la

charge maximale (valeur obtenue après un premier essai), la traverse est maintenue à cette position 30 secondes avant d’atteindre une force équivalente de 10% de la force maximale. L’éprouvette a ensuite été chargée jusqu’à la rupture à une vitesse de 0,1 mm/min.

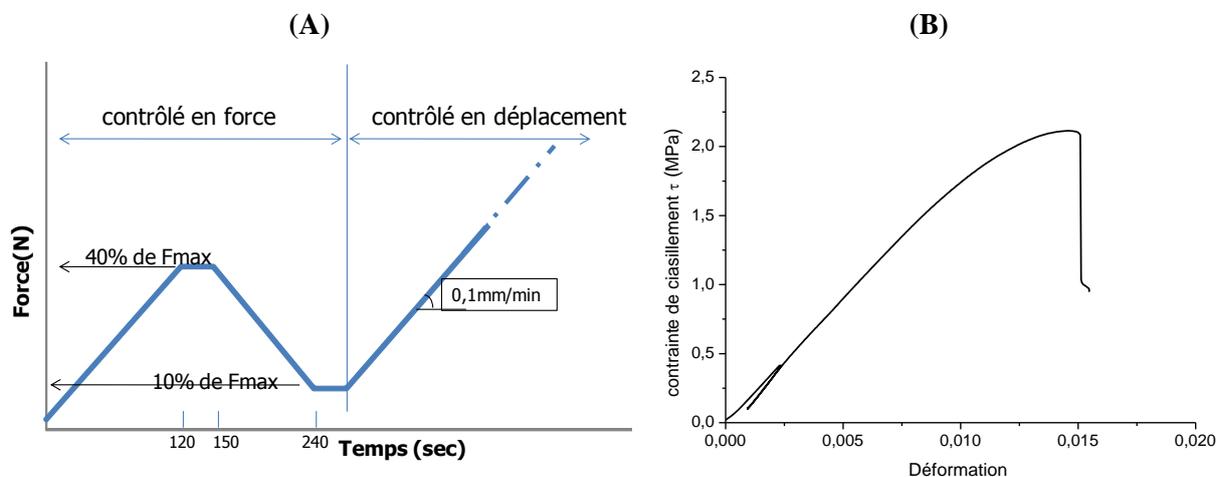


Figure 9 : (A) cycle de charge appliqué aux éprouvettes $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$ (surface de dépôt $19 \times 48 \text{ mm}^2$) et (B) courbe d’évolution de la contrainte en fonction de la déformation obtenue pour $asBr_2^d$.

Il est à noter que pour les essais sur les échantillons $asBr_2^d$ (surface de dépôt $90 \times 95 \text{ mm}^2$) le cycle de chargement a été différent des échantillons $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$ (surface de dépôt $19 \times 48 \text{ mm}^2$). Une précharge de 250 N a été appliquée et les éprouvettes ont été chargées jusqu’à rupture à une vitesse de 0,5 mm/min. Les résultats sont des courbes représentant la contrainte de cisaillement τ (MPa) en fonction de la déformation. La contrainte de cisaillement est calculée selon l’équation 3.

$$\tau = \frac{F}{S} \text{ MPa} \quad \text{Eq 3}$$

Avec F la force en Newton mesurée à la rupture et S la surface totale en mm^2 des deux surfaces cisailées.

c. Essais d’arrachement

L’essai consiste à exercer un effort de traction sur l’éprouvette. Un schéma des éprouvettes d’arrachement est présenté en **annexe II-4**. Une attention particulière a été faite au moment de fixer les attaches métalliques sur le bois. L’alignement des attaches métalliques doit être parfait pour ne pas induire d’efforts de torsion lors de la fixation de l’éprouvette dans les mors de la machine. Ces tests ont été effectués avec la même presse que pour les essais de cisaillement. La vitesse de montée de la traverse pilotée en déplacement a été fixée à 0,1 mm/min.

2. Méthode de mesure par corrélation d'images

La technique d'analyse par corrélation d'image en deux dimensions est un outil performant pour la mesure des champs de déplacement et des déformations de surface d'un objet plan, en prenant en compte les différentes acquisitions image par image, réalisées tout au long de l'essai [4]. Cette technique est maintenant largement utilisée et acceptée dans le domaine de la mécanique expérimentale. La **Figure 10** représente le schéma du montage expérimental utilisé.

La caméra CCD (Charge-Coupled Device) doit être perpendiculaire à la surface de l'objet, des sources de lumière blanche sont utilisées pour obtenir un éclairage homogène. La surface de l'objet doit avoir un contraste suffisant de façon à ce qu'une comparaison image par image puisse être réalisée. Des images de la surface de l'échantillon sont enregistrées toutes les secondes jusqu'à la rupture. Le départ de l'acquisition d'image doit être parfaitement synchronisé avec le début de l'essai pour corréler le temps de l'essai avec la charge appliquée. Le calcul des déplacements a été réalisé avec le logiciel « *corréla* » développé par l'université de Poitiers [5]. Dans un premier temps, une zone d'étude est déterminée sur l'image de référence (la première), puis celle-ci est divisée en plusieurs fenêtres de corrélation (**Figure 11(A)**). La surface de l'éprouvette est ainsi quadrillée.

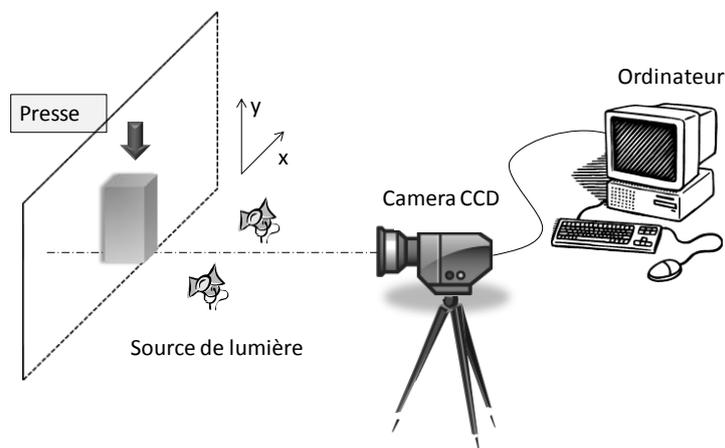


Figure 10 : schéma du montage de corrélation d'image.

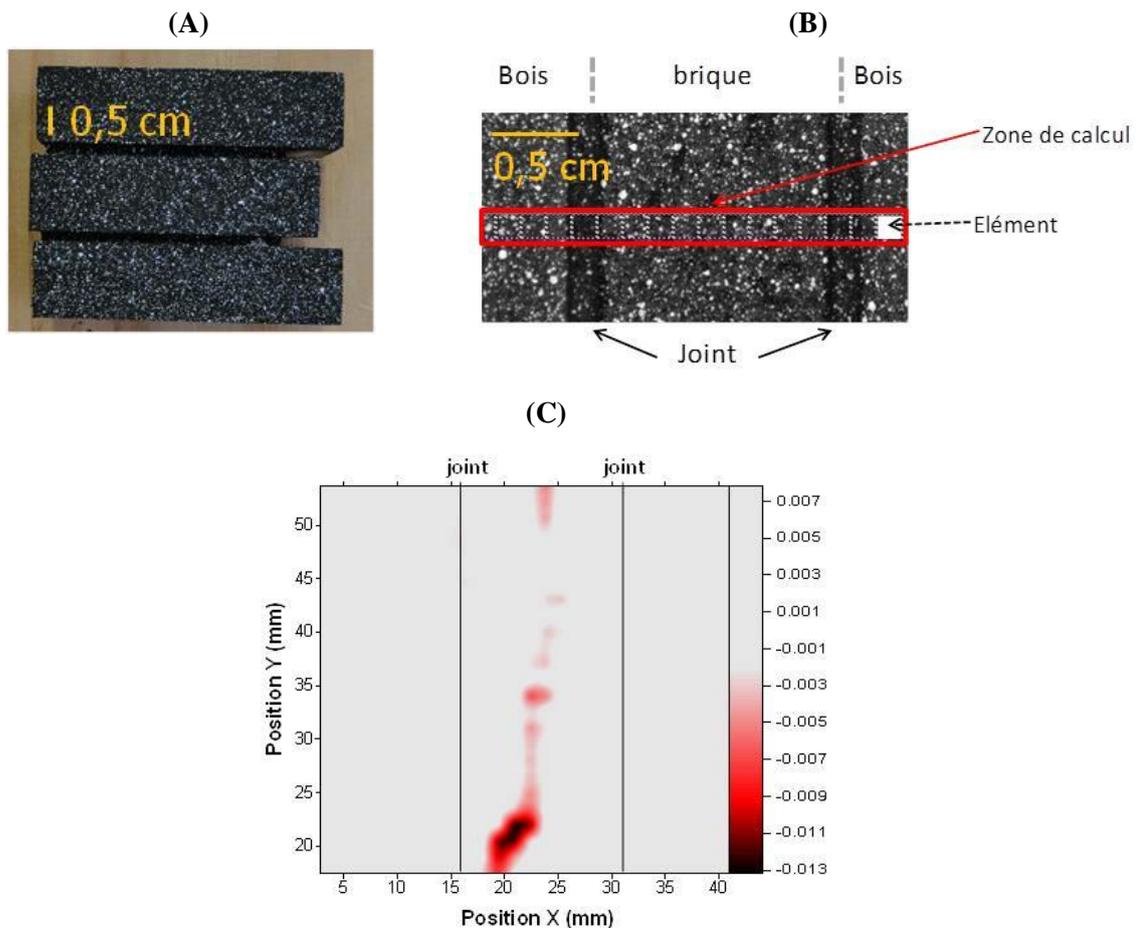


Figure 11 : (A) aspect de la surface des éprouvettes pour une analyse par corrélation d'image, (B) zone de calcul (rectangulaire) divisée en plusieurs éléments et (C) exemple de cartographie des déformations ϵ_{XY} pour $asBr_1^d$ pendant l'essai.

L'analyse par corrélation d'image a été réalisée sur les éprouvettes de cisaillement. Comme précisé précédemment la surface de l'échantillon doit être suffisamment contrastée. La terre et le bois étant naturellement peu contrastés, la surface des éprouvettes à analyser a préalablement été peinte en noir, puis de petits points blancs ont été créés à l'aide d'un spray de peinture blanche (**Figure 11(B)**). Le logiciel détermine l'évolution de la position du centre de chaque élément de calcul image par image. Il est ensuite possible d'obtenir une cartographie des champs de déplacements et des déformations de la surface des éprouvettes pour un temps donné. Ceci est réalisé à l'aide du logiciel Surfer 2D (**Figure 11(C)**).

De plus, il est possible de tracer le déplacement relatif d'un point par rapport à un autre tout au long de l'essai. Lors de cette étude la résolution a été de 1392 x 1040 pixels, le facteur d'échelle moyen est de 0,045 mm/pixel. La taille des fenêtres de corrélation est de 32 x 32

pixels avec un saut horizontal de 32 pixels, ce qui correspond à une surface d'environ 2 mm² soit approximativement 0,1% de la surface de l'éprouvette.

3. Propriétés hydriques

Différents essais ont été mis en œuvre pour évaluer les propriétés hydriques des matériaux et des assemblages afin d'obtenir les isothermes de sorption et les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau.

a. Isotherme de sorption

La sorption hygroscopique caractérise l'échange de vapeur d'eau de l'air ambiant avec un matériau poreux jusqu'à l'obtention du point d'équilibre. Cet essai permet notamment de déterminer la capacité de stockage de l'humidité du matériau à différents taux d'humidité relative. Les essais ont été réalisés suivant la norme NF EN 12571 [6]. Le résultat de cet essai est la courbe de sorption qui donne la relation entre la teneur en humidité du matériau (U%) en équilibre avec l'humidité relative de l'air ambiant.

Pour obtenir la courbe de sorption, la première étape consiste à sécher un volume connu du matériau à tester à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. L'échantillon est ensuite placé dans une chambre climatique où la température est fixée à 23°C et dans laquelle l'humidité relative (HR) varie par palier (22, 33, 50, 65, 80, 95 %HR) (**Figure 12**). Les échantillons sont pesés régulièrement afin d'obtenir la courbe d'évolution de masse en fonction du temps. Les relevés de masse des échantillons sont plus fréquents au début de chaque changement d'humidité. L'humidité relative de l'enceinte est changée quand la masse de l'échantillon est constante. Pour l'obtention de la courbe de désorption, l'humidité de départ est fixée à 95 %HR et la démarche consiste à imposer successivement des paliers d'humidité relative décroissants. Pour les humidités comprises entre 50 et 95 %HR les essais se sont déroulés dans l'enceinte climatique. Pour les faibles humidités (<50 %HR), les essais se sont déroulés dans des dessiccateurs avec des solutions salines adéquates à savoir de l'acétate de potassium CH₃COOK (HR = 22 % / 23°C) et du chlorure de magnésium MgCl₂ (HR = 33 % / 23°C) dissout dans de l'eau déminéralisée.



Figure 12 : dispositif du test de sorption hygroscopique et photo des échantillons à l'intérieur de l'enceinte climatique.

Pour chaque type de matériaux, deux échantillons ont été testés et la valeur moyenne sera présentée. La **Figure 13** présente la courbe d'isotherme de sorption pour la brique Br₁. La teneur en humidité du matériau est déterminée à partir de la courbe des relevés de masse, elle est calculée pour chaque équilibre de chaque palier d'humidité selon **l'équation 4**.

$$U = \frac{100 \cdot (\text{masse brique HR} - \text{masse brique sèche})}{\text{masse brique sèche}} \% \quad \text{Eq 4}$$

Où « masse brique HR » correspond à la masse de l'échantillon quand l'équilibre est atteint et « masse brique sèche » à la masse de l'échantillon après séchage à 105°C.

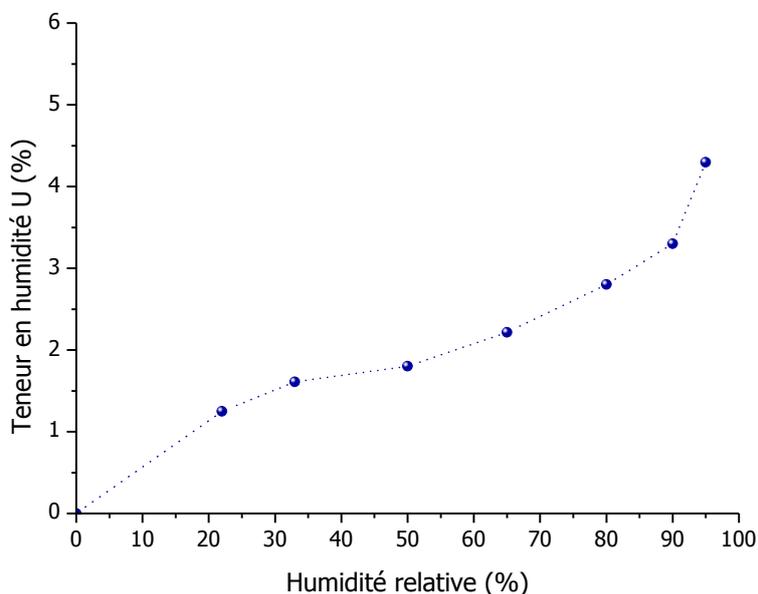


Figure 13 : isotherme de sorption obtenue pour la brique Br₁.

b. Perméabilité à la vapeur d'eau

Cet essai consiste à déterminer la perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux. La perméabilité à la vapeur d'eau traduit la capacité du matériau à se laisser traverser par un flux

de vapeur, elle s'exprime en kg/m.s.Pa. L'essai réalisé selon la norme NF EN ISO 12572 [7], revient à imposer un gradient de pression de vapeur d'eau de part et d'autre d'une éprouvette scellée sur une coupelle en verre. L'humidité relative à l'intérieur de la coupelle HR_1 , est contrôlée par une solution saline placée dans celle-ci. L'échantillon à tester est ensuite scellé de façon étanche sur la coupelle avec un mélange (60% cire -40% de paraffine en masse) appliqué au pinceau. Les éprouvettes (coupelle + échantillon) sont enfin placées dans une enceinte climatique (**Figure 14(A et B)**). Les éprouvettes sont pesées à intervalle régulier de façon à suivre l'évolution de la masse de l'ensemble jusqu'à l'obtention d'un gain (ou perte) de masse constante. Les éprouvettes sont testées en condition « sèche » ($HR_1 = 0\%$, $CaCl_2$) et en condition « humide » ($HR_1 = 93\%$, $NH_4H_2PO_4$). L'humidité relative ($HR_2 = 60 \pm 3\%$) et la température ($23^\circ C$) de l'enceinte climatique reste constante pour les deux conditions d'essai. Les résultats obtenus sont les relevés de masse des éprouvettes en fonction du temps (**Figure 14(C)**).

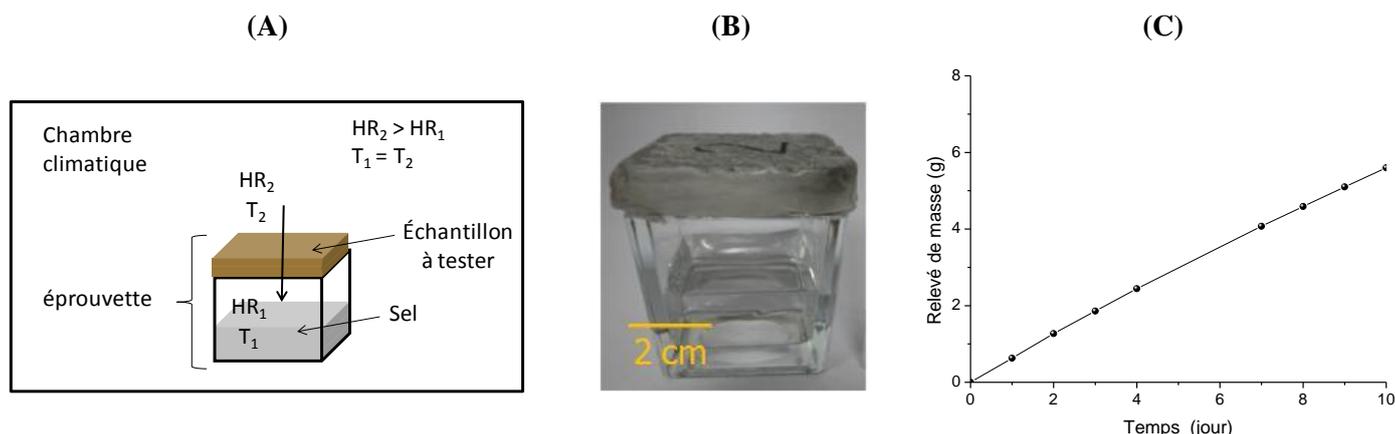


Figure 14 : (A) schéma du dispositif de perméabilité à la vapeur d'eau, (B) photographie d'une éprouvette Geo en condition humide et (C) relevé de masse en fonction du temps correspondant.

La pente (G en kg/s) du relevé de masse en fonction du temps correspondant au flux de vapeur traversant l'éprouvette est calculée quand le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire quand l'évolution de la masse de l'éprouvette est linéaire. La perméabilité δ_p du matériau est calculée en fonction de G défini précédemment selon l'équation 5.

$$\delta_p = \frac{G \times e}{S \times \Delta P_v} \quad \text{Eq 5}$$

Où G est le flux de vapeur, exprimé en kg/s, e l'épaisseur de l'éprouvette, exprimée en m, S la surface exposée moyenne de l'éprouvette, exprimée en m^2 et ΔP_v la différence de pression partielle de vapeur d'eau entre les deux faces de l'éprouvette, exprimée en Pa.

Dans la suite de l'étude, les matériaux seront comparés via le facteur de résistance à la vapeur d'eau μ qui correspond au rapport de la perméabilité de l'air sur la perméabilité du matériau lui-même. Le détail du calcul de ces deux grandeurs est présenté en **annexe II-5**.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Arrii-Clacens S, Clacens JM, Rossignol S, « Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p. 1641-1648, 2010.
- [2] XP P13-901 « Blocs de terre comprimée pour murs et cloisons : définitions - Spécifications - Méthodes d'essais - Conditions de réception », 2001.
- [3] NF EN 1052-3/A1, « Méthodes d'essai de la maçonnerie, Partie 3 : détermination de la résistance initiale au cisaillement », 2003.
- [4] Grediac M, « The use of full-field measurement methods in composite material characterization: interest and limitations », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, p. 751-761, 2004.
- [5] Barranger Y, Doumalin P, Dupré JC and Germaneau A, « Strain Measurement by Digital Image Correlation: Influence of Two Types of Speckle Patterns Made from Rigid or Deformable Marks », *Strain*, vol. 48, p. 357-365, 2012.
- [6] NF EN ISO 12571, « Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination des propriétés de sorption hygroscopique », 2000.
- [7] NF EN ISO 12572, « Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau », 2001.

CHAPITRE III

CARACTERISATION

MECANIQUE ET HYDRIQUE

DES MATERIAUX ET

ASSEMBLAGES

I. INTRODUCTION.....	61
II. PROPRIETES MECANIQUES.....	61
1. Essais de compression	61
2. Essais sur les assemblages	62
a. Echelle demi-brique.....	62
b. Echelle 1/10 de brique	63
3. Discussion	72
III. PROPRIETES HYDRIQUES.....	74
1. Les matériaux seuls.....	74
a. Essais de sorption-désorption	74
b. Essais de perméabilité à la vapeur d'eau	80
2. Les assemblages.....	81
3. Discussion	82
IV. CONCLUSION : MECANISME D'ADHESION.....	85
V. BIBLIOGRAPHIE.....	88

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique et hydrique des matériaux et des assemblages. Dans un premier temps, il sera décrit le comportement mécanique vis à vis du cisaillement et de l'arrachement des assemblages composés des trois matériaux [1]. La caractérisation des propriétés hydriques comprenant les essais de sorption hygroscopique et de perméabilité à la vapeur d'eau sera suivie d'une discussion sur les mécanismes d'adhésion du liant géopolymérique sur les briques de terre crue.

II. PROPRIETES MECANIKES

1. Essais de compression

Les données de résistance en compression sont essentielles pour la caractérisation des matériaux de structure. Pour le bois, les caractéristiques mécaniques données par l'Eurocode 5 sont données dans l'**annexe II-1** du chapitre II. Concernant le liant géopolymérique, l'étude du comportement mécanique en compression de plusieurs mélanges est décrite dans le chapitre IV. La résistance à la compression des briques en terre crue utilisées dans le cadre de ce travail est obtenue à partir d'un essai de compression unidirectionnelle sur des éprouvettes parallélépipèdes. Pour chaque type de brique, deux sens ont été testés en compression : le sens de pose et le sens du mur tels qu'ils sont décrits dans le chapitre II partie 2. Les sections des différentes éprouvettes ont été mesurées juste avant le test puisque les éprouvettes sont sujettes à des variations dimensionnelles pendant la phase de stockage. Les résultats obtenus en termes de déformation et de résistance à la compression sont reportés dans l'**annexe III-1**. La **Figure 1** représente les résultats de résistance à la compression pour les briques Br₁ et Br₂.

L'analyse de ces résultats montre que la brique Br₁ est moins résistante en compression que la brique Br₂ et ce pour les deux sens. Suivant le sens du mur, la valeur moyenne des contraintes de compression σ_c pour la brique Br₁ est d'environ 3,2 MPa et 4,6 MPa pour la brique Br₂. Dans le sens de pose, les valeurs moyennes de σ_c sont respectivement de 1,7 et 4,3 MPa pour les briques Br₁ et Br₂. Il est important de préciser que la brique Br₂ possède un comportement en compression assez similaire dans les deux directions contrairement à Br₁. De plus, pour le cas de la brique Br₁ la résistance dans le sens du mur est environ 50% plus élevée que celle dans le sens de pose. Ce qui implique une mauvaise exploitation des caractéristiques mécaniques de cette dernière puisque la brique est généralement chargée dans le sens de pose.

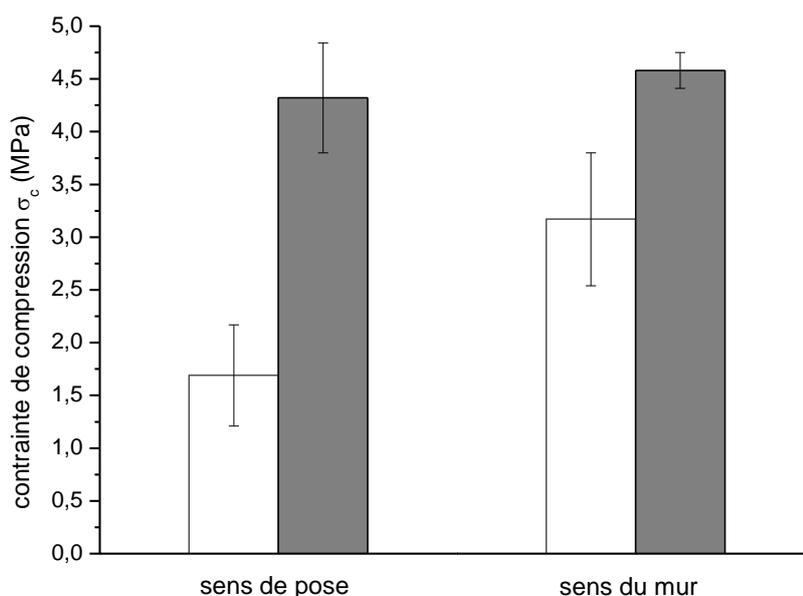


Figure 1 : valeurs de contrainte en compression pour les briques \square Br₁ et \blacksquare Br₂.

2. Essais sur les assemblages

Le comportement au cisaillement de l'interface bois/terre au niveau de laquelle des fissurations peuvent apparaître au cours du temps a été analysé. Une approche expérimentale a été menée pour comprendre les différents phénomènes mécaniques.

a. Echelle demi-brique

La première campagne d'essai a été effectuée sur des assemblages en double cisaillement composés d'une demi-brique (110 x 105 mm²). La brique Br₂ a été collée par deux joints de géopolymère de 2 mm d'épaisseur sur deux pièces en bois de mêmes dimensions (**Figure 2A**). Trois conditions de stockage ont été expérimentées pour lesquelles, la durée, la température et l'humidité relative ont été contrôlées (**annexe III-2**). La **Figure 2B** présente les résultats de cisaillement obtenus pour la série d'éprouvettes stockées à 23°C et 40 %HR pendant 21 jours (asBr₂^d).

Ces essais révèlent qu'il est difficile de donner une valeur moyenne de contrainte quelles que soient les configurations testées à cette échelle, du fait d'une mauvaise maîtrise de la surface de collage lors de la fabrication. En effet, l'incertitude sur la surface exacte de collage n'a pas permis le calcul précis des contraintes de cisaillement ainsi que l'exploitation par corrélation d'image. Pour toutes les éprouvettes, la rupture observée est fragile et elle se développe par la propagation de fissures localisées dans la brique, mettant en évidence une fragilité importante de celle-ci vis-à-vis des autres matériaux. Afin de mieux contrôler la

planéité et le parallélisme nécessaire à la maîtrise de la surface de collage, des éprouvettes de plus petite taille (échelle 1/10 de brique) ont été mises en œuvre.

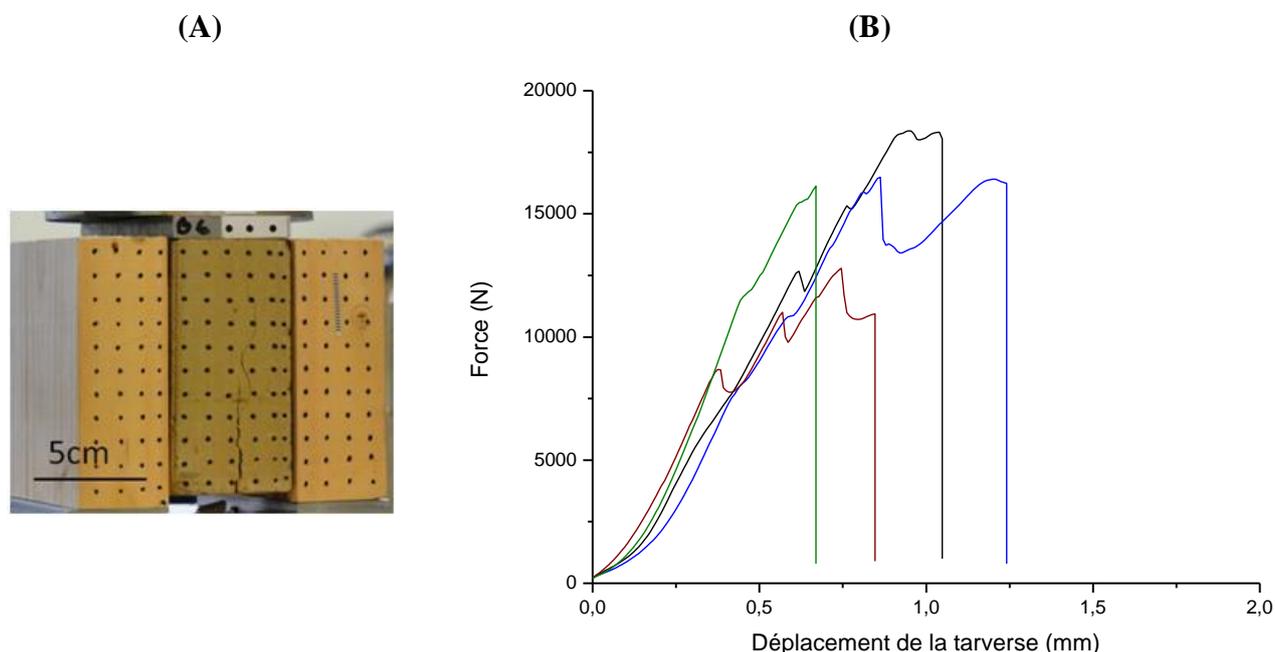


Figure 2 : (A) échantillon représentatif de l'essai de double cisaillement et (B) courbes d'évolution de la force en fonction du déplacement pour l'assemblage $asBr_2^d$.

b. Echelle 1/10 de brique

Essais de Cisaillement

Comparaison $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$

De la même manière que précédemment, les assemblages réalisés à l'échelle 1/10 de brique ($30 \times 60 \text{ mm}^2$) ont été testés en double cisaillement afin d'évaluer la contrainte à la rupture. La **Figure 3** présente les courbes de contraintes en fonction de la déformation pour les assemblages $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$ ainsi qu'une photo d'éprouvette de chaque type assemblage après rupture. La tendance des courbes montre une reproductibilité satisfaisante des résultats justifiant la maîtrise de la fabrication des éprouvettes à cette échelle. Les débuts de courbes sont dus à la phase préliminaire de chargement-déchargement. Les assemblages $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$ présentent des comportements différents. Les assemblages $asBr_1^d$ montrent un comportement élastique avec une rupture fragile, alors que les échantillons $asBr_2^d$ présentent un comportement élasto-plastique avec une phase d'adoucissement avant la rupture de l'éprouvette.

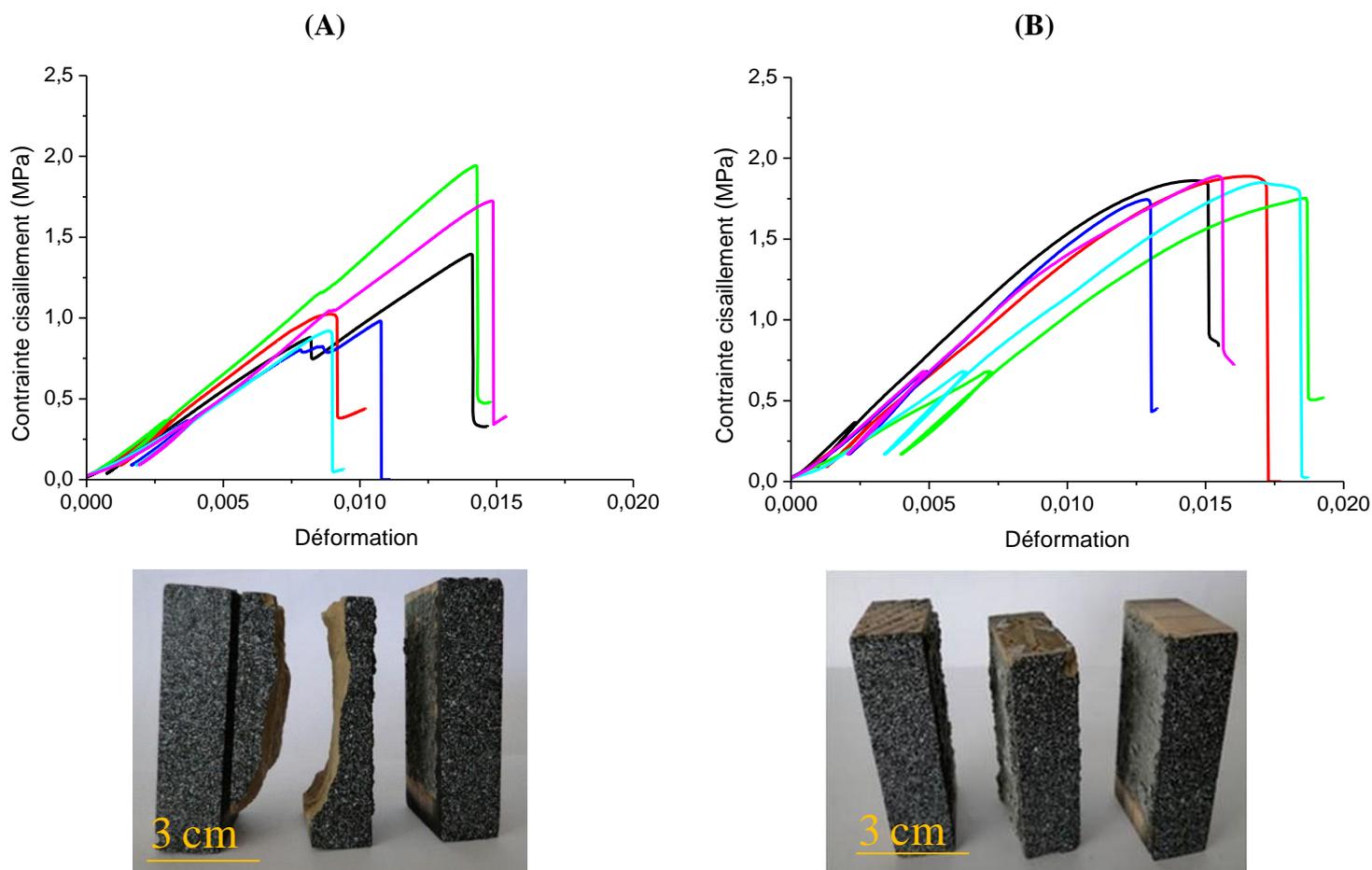


Figure 3 : valeurs des contraintes de cisaillement en fonction de la déformation et photographies représentatives des modes de rupture pour les assemblages (A) $asBr_1^d$ et (B) $asBr_2^d$.

Par conséquent, les valeurs mesurées de contrainte de cisaillement « τ » et de déformation « ε » à la rupture sont différentes en fonction du type de brique. La moyenne des contraintes de cisaillement est de 2,0 et de 1,5 MPa respectivement pour les assemblages $asBr_2^d$ et $asBr_1^d$. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues dans le cas des constructions traditionnelles à base de terre crue ($\sigma < 0,1$ MPa) selon Morton et al. [2], confirmant ainsi la capacité du liant à créer une forte adhérence. Les valeurs de déformations calculées sont respectivement de 1,0 et 1,5% pour les assemblages $asBr_1^d$ et $asBr_2^d$. Il est à noter que la déformation a été déterminée par un calcul à partir des mesures expérimentales et correspond à une déformation moyenne sur toute la hauteur de l'échantillon. Le saut observé pour une valeur de contrainte d'environ 1,1 MPa pourrait correspondre à l'apparition d'une première fissure au sein de l'assemblage $asBr_1^d$ (**Figure 3(A)**). De plus, pour ces mêmes assemblages, après la rupture de l'éprouvette, une autre fissure est constatée au niveau de la brique.

Les modes de rupture semblent être liés pour les deux types d'assemblages à la rupture du liant géopolymérique qui conduit à la destruction totale.

Analyse détaillée du comportement des assemblages par corrélation d'images

Il est possible de suivre l'évolution de la rupture par corrélation d'images. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**(A a) indique la position initiale des éléments de calcul qui ont été analysés pour les assemblages asBr₁^d. Ils sont notés de 1 à 6 et sont localisés au milieu de l'éprouvette pour éviter les effets de bord. Le déplacement de ces éléments a été calculé et synchronisé aux valeurs de charge appliquée. Cette configuration a été choisie car elle permet à la fois de déterminer l'évolution de la position des éléments analysés sur la surface et de calculer le déplacement relatif entre deux éléments. L'analyse des différents déplacements relatifs va permettre de décrire une loi de comportement de l'assemblage vis à vis du cisaillement.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**(A c) montre l'évolution du déplacement de ces éléments pour différents niveaux de chargement allant de F=0 à F=3852 N (juste avant la rupture). Plusieurs phases peuvent être identifiées durant le chargement.

- F=0 à 585 N : cette phase correspond au cycle de chargement déchargement piloté en force. Avant le début du chargement, pour F=0 N, les points sont alignés. Pour F=585 N, les éléments ne sont plus alignés traduisant le glissement des différents matériaux de l'assemblage entre eux. La position de l'élément 4 du centre de la brique est supérieure par rapport aux éléments 1, 2, 3 et 5, ceci est caractéristique de l'étape de déchargement.
- F=1664 à 3193 N : cette étape représente le début du chargement piloté en déplacement. Au fur et à mesure que la valeur du chargement augmente, la position des points évolue. Il est observé que les déplacements des points localisés dans le bois sont plus faibles que ceux dans le joint, qui sont eux-mêmes plus faibles que ceux de la brique. Ceci s'explique par le fait que le chargement est appliqué sur la pièce centrale (brique) de l'éprouvette.

De plus l'évolution de la position des éléments est relativement symétrique autour du centre de l'éprouvette (élément 4). Par exemple, les éléments 2 et 5, correspondant respectivement aux joints gauches et droits restent alignés jusqu'à F=2642 N.

Les points 3 et 4 situés dans la brique ont une position très légèrement différente, l'élément du centre (4) se déplace plus que l'élément à proximité du joint (3), l'écart de position Δy_{3-4} noté à F=2642 N est de 0,0067 mm.

- *F=3193 N à la rupture de l'éprouvette* : une différence notable est observée sur l'évolution de la position des éléments (2, 3 et 5), celle-ci n'est plus symétrique par rapport au centre de la brique. En effet, la position des éléments des joints (2 et 5) n'est plus alignée. L'élément du joint gauche se déplace plus que celui du joint droit. L'écart de déplacement $\Delta y_{2,5}$ constaté entre ces deux éléments augmente jusqu'à la rupture de l'éprouvette pour atteindre 0,025 mm. Ce changement d'évolution de position peut justifier l'apparition d'un endommagement local entre les deux joints.

De la même façon, le faible écart de position noté entre les éléments 3 et 4 à $F=2642$ N augmente de façon brutale pour atteindre 0,026 mm à $F=3193$ N. Cette variation souligne un changement de comportement à l'intérieur de la brique, causé par un endommagement local entre ces deux éléments.

La même analyse a été conduite sur les assemblages $asBr_2^d$. Pour ces éprouvettes, cinq éléments ont été analysés, ils sont notés de 7 à 11 comme le montre la **Erreur ! Source du envoi introuvable.(B b)**. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.(B d)** montre l'évolution du déplacement de ces éléments pour différents niveaux de chargement allant de $F=0$ à 3852 N. Comme pour l'assemblage $asBr_1^d$, la position des points évolue et le déplacement des éléments est plus important au centre (élément 10), où la charge est appliquée. Ceci souligne le glissement des différentes parties de l'assemblage entre elles et plus particulièrement, celui de la brique entre les pièces de bois mettant en évidence un endommagement au niveau du joint géopolymère.

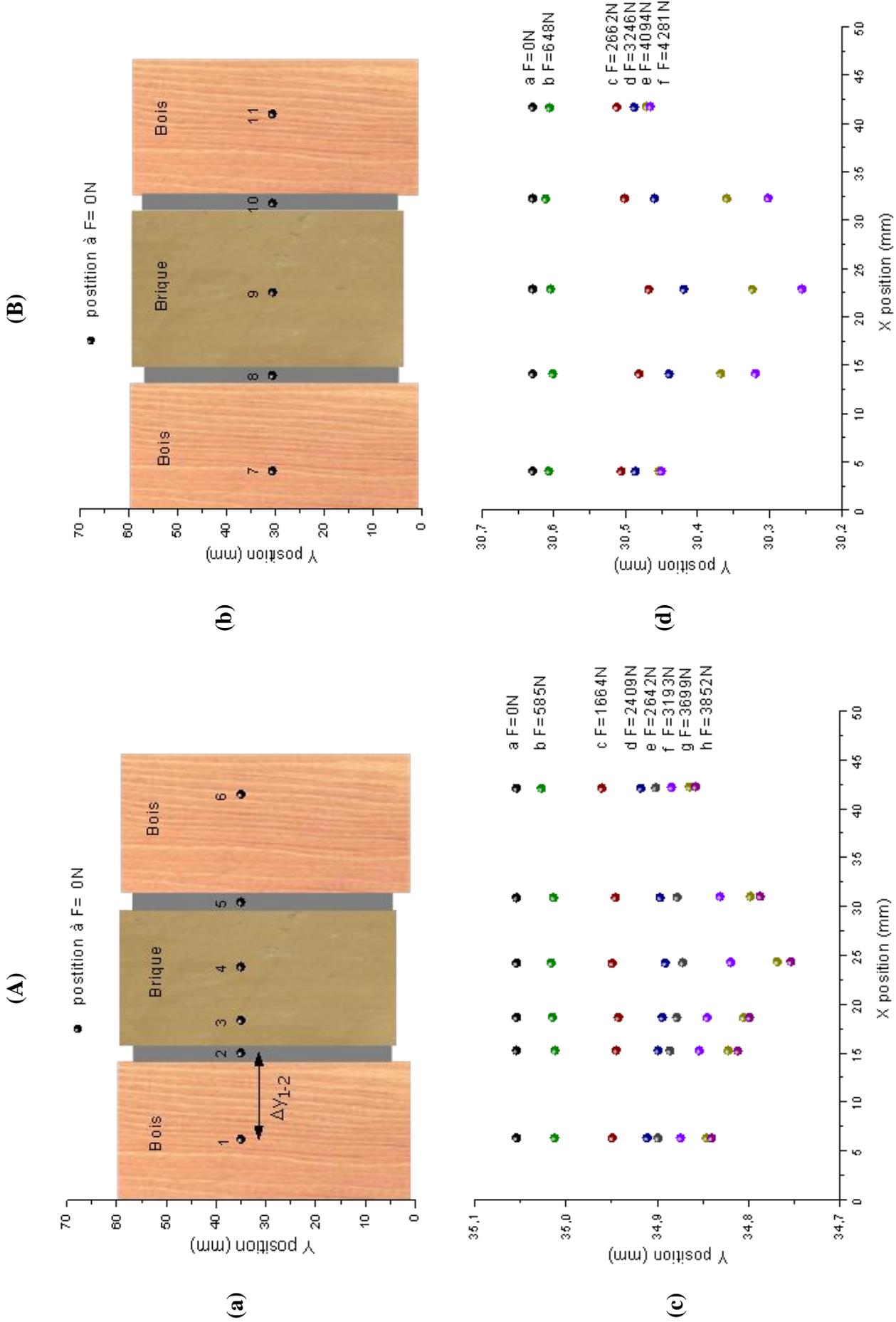


Figure 4 : schémas des éprouvettes (a, b) et évolution des positions des éléments analysés à différents niveaux de chargement (c, d) pour les assemblages (A) $asBr_1^d$ et (B) $asBr_2^d$. (ΔY_{1-2} correspond au déplacement relatif selon y entre les éléments 1 et 2 pour une valeur de chargement donnée).

Afin d'identifier d'une manière plus détaillée le développement des endommagements à l'intérieur de la brique, une analyse a été effectuée sur les courbes d'évolution de la force appliquée en fonction du déplacement relatif ($\Delta y_{i-j} = y_i - y_j$) entre deux éléments. La **Figure 5(A)** présente donc pour l'assemblage asBr₁^d, les courbes de l'effort de chargement en fonction des déplacements relatifs entre les éléments analysés 1_{bois} et 3_{brique} et les éléments 1_{bois} et 4_{brique}. A chaque fois, les données expérimentales brutes et des courbes de tendance ont été représentées. Il faut rappeler que si les deux éléments analysés se déplacent de la même façon, la valeur du déplacement relatif (Δy_{i-j}) est nulle. Quand le déplacement d'un élément devient supérieur à l'autre, la valeur du déplacement relatif évolue. Lors d'une comparaison entre deux déplacements relatifs, par exemple Δy_{1-4} et Δy_{1-3} , si aucun endommagement local n'affecte l'assemblage au cours de l'essai, les courbes des déplacements relatifs Δy_{1-4} et Δy_{1-3} devraient être quasiment superposées. L'écart entre les courbes proviendrait de la différence de position selon l'axe x des éléments 3 et 4, il a été montré précédemment que le déplacement des éléments était plus important vers le centre de la brique. De façon générale, l'analyse de l'allure de ces courbes montre un comportement élastique fragile pour les assemblages de type asBr₁^d.

Description des déplacements relatifs Δy_{1-3} et Δy_{1-4}

Le déplacement relatif Δy_{1-3} reste nul jusqu'à une valeur de chargement proche de 1400N, ensuite celui-ci évolue de façon continue avec une pente constante jusqu'à la rupture de l'échantillon. La même observation est faite pour le déplacement relatif Δy_{1-4} , mais l'augmentation de la valeur commence pour une valeur de F=250 N. À partir de 250 N la valeur de Δy_{1-4} évolue de façon constante jusqu'à une valeur de chargement de 2300 N où un changement de pente est observé.

Comparaison des déplacements relatifs Δy_{1-3} et Δy_{1-4}

Du début du chargement jusqu'à 250 N, les déplacements relatifs Δy_{1-4} et Δy_{1-3} sont superposés, signifiant que les éléments 3 et 4 se déplacent de la même façon. Dun chargement de 250 N jusqu'à 1400N un écart est constaté entre les deux courbes. Ceci s'explique par la position x de l'élément 4 qui est plus proche du centre de la brique. Cet écart est caractéristique d'un mouvement entre la brique et le bois soulignant aussi la forte sensibilité de la brique vis à vis du chargement. De 1400 à 2300 N, les deux courbes évoluent avec une pente similaire, les déplacements des éléments 3 et 4 sont donc quasiment identiques. La valeur du déplacement de l'élément 4 est toutefois un peu plus importante. A partir de 2300 N, les deux courbes ne suivent plus la même évolution, l'écart s'amplifie jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Ce comportement traduit, d'un point de vue mécanique, une perte croissante de

rigidité entre les éléments 3 et 4 jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Un endommagement local (début de fissuration) s'est donc produit entre les éléments 3 et 4.

Par ailleurs, il faut rappeler que pour une contrainte d'environ 1,1 MPa, qui correspond à un niveau de chargement $F \approx 2100$ N, un saut a été constaté lors de l'analyse de la courbe du chargement en fonction de la déformation (**Figure 3(A)**). Celui-ci coïncide au changement de pente observé sur la courbe du déplacement relatif Δy_{1-4} à 2300 N. Il peut être attribué à l'apparition d'une fissure dans la brique, qui s'est ensuite propagée jusqu'à la rupture de l'éprouvette causée par la rupture du joint.

Pour l'assemblage $asBr_2^d$, l'observation des éprouvettes post-ruptures n'a pas montré de fissuration de la brique, l'analyse d'un seul déplacement relatif sera donc présentée. La **Figure 5(B)** présente le déplacement relatif en fonction de la charge entre les éléments 11_{bois} et 9_{brique} de l'assemblage $asBr_2^d$. L'analyse de la courbe montre un comportement plastique avec une phase d'adoucissement. La déformation enregistrée à la rupture est de 0,25 mm suggérant, que la fissure pour ce type d'assemblage est uniquement localisée au niveau du joint géopolymère.

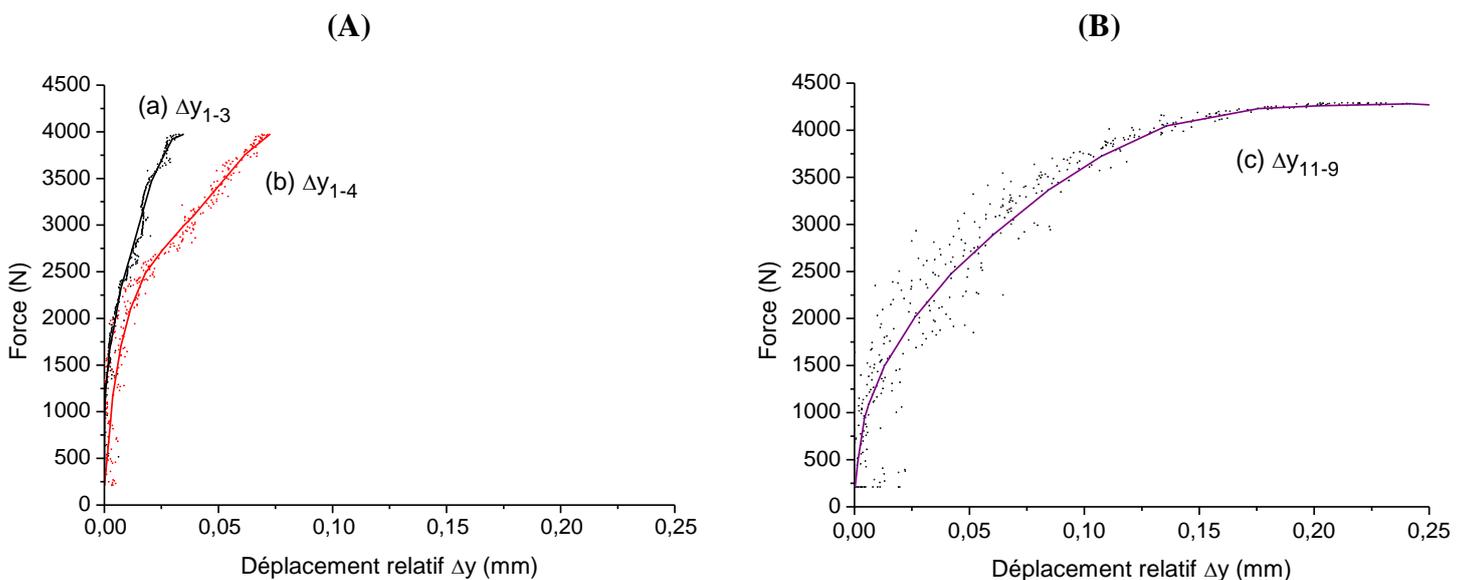


Figure 5 : points expérimentaux et courbes de tendance du déplacement relatif $\Delta y = y_{bo} - y_{bri}$ entre deux éléments pour les assemblages (A) $asBr_1^d$ et (B) $asBr_2^d$ ((a) $\Delta y_{1_{bois}-3_{brique}}$, (b) $\Delta y_{1_{bois}-4_{brique}}$ et (c) $\Delta y_{11_{bois}-9_{brique}}$).

Afin de mieux visualiser l'apparition et la propagation de fissures au cours de l'essai, une analyse des champs de déformations a été réalisée sur la surface par analyse d'image. La **Figure 6 (a, b et c)** présente respectivement les cartographies des déformations ϵ_{XY} pour l'assemblage asBr₁^d à $F = 2600$ N et $F = 3900$ N (juste avant la rupture) et pour asBr₂^d à $F = 4200$ N (juste avant la rupture). Pour chaque cartographie, les deux traits noirs verticaux représentent la position des joints géopolymères, la partie centrale correspond à la brique et les deux parties extérieures au bois.

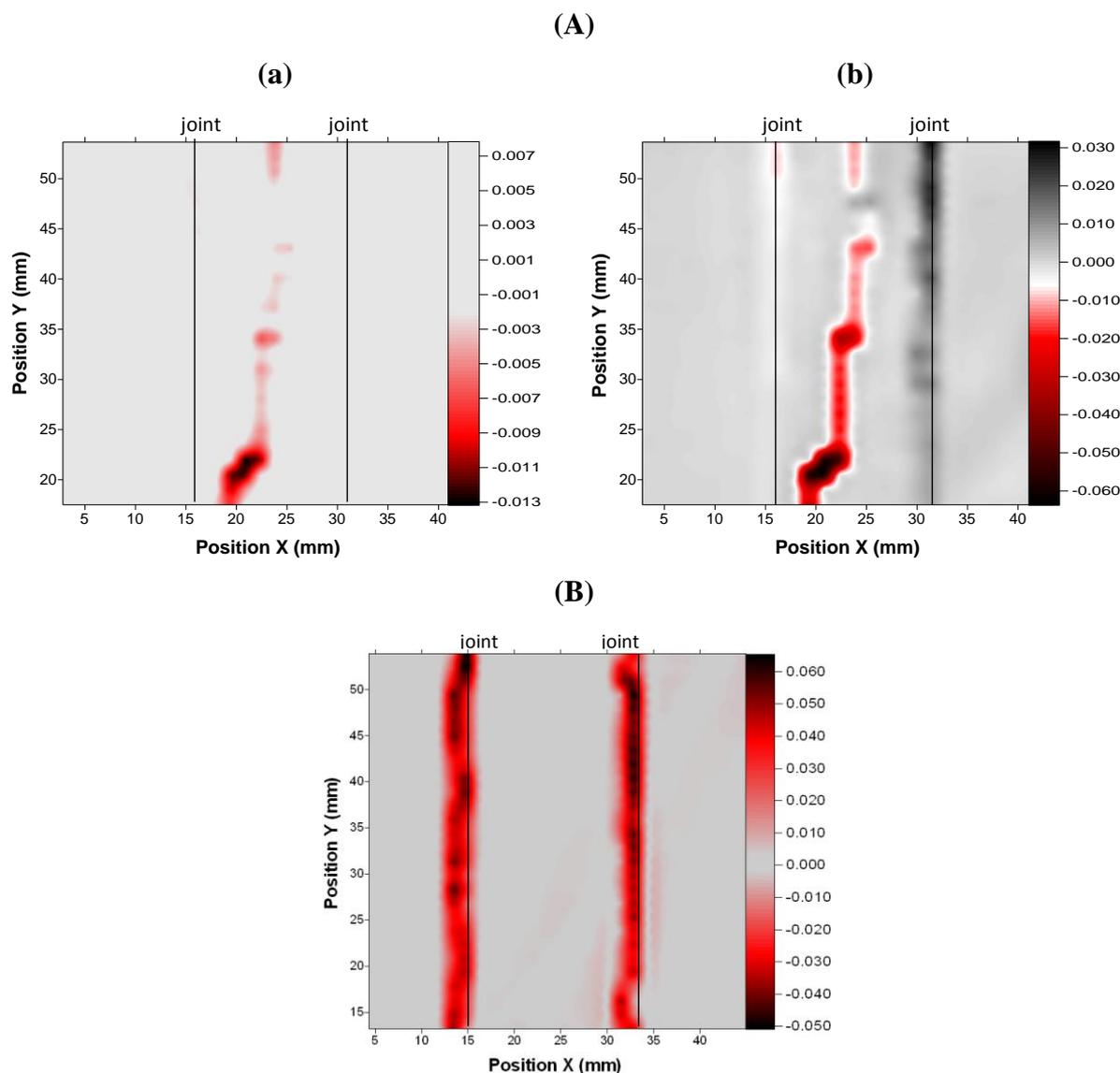


Figure 6 : cartographies des déformations pour les assemblages (A) asBr₁^d (a) $F=2600$ N, (b) $F=3900$ N et (B) asBr₂^d $F=4200$ N.

La déformation localisée dans la brique (**Figure 6 (a, b)**) croît en fonction de l'augmentation de la sollicitation, confirmant ainsi la localisation des fissurations. De plus, l'apparition d'une déformation est observée dans le joint droit de l'assemblage, là où intervient par la suite la

rupture. Ceci montre que la propagation de fissuration dans la brique a eu lieu avant l'apparition de la fissuration dans le joint.

Dans le cas de l'assemblage asBr₂^d (**Figure 6 (c)**) aucun endommagement n'est observé dans la brique, seuls les joints subissent des déformations. Celles-ci sont accentuées avec la sollicitation jusqu'à la rupture dans le joint.

Dans les deux cas, c'est le joint géopolymère qui conduit à la rupture de l'assemblage, cependant la nature de la brique a une forte influence sur la résistance mécanique. Les mêmes modes de rupture ont été observés sur l'ensemble des échantillons testés.

Essais d'arrachement

Pour les mêmes raisons que les essais de cisaillement, il est important d'étudier le comportement de ce système vis à vis de l'effet d'arrachement. Pour cette étude, des essais d'arrachement ont été réalisés sur douze éprouvettes pour chaque type de brique afin de déterminer la résistance de l'assemblage en traction. Les valeurs moyennes de contrainte sont différentes en fonction du type de brique utilisé : 0,20 MPa pour asBr₁^d et 0,80 MPa pour asBr₂^d. La résistance à la traction des éprouvettes semble directement liée à la résistance mécanique en traction de la brique. En effet, quel que soit le type d'assemblage, la rupture a lieu, pour l'ensemble des cas testés, dans la brique et non dans le joint. Cette rupture peut être considérée comme cohésive puisque le joint en traction résiste mieux que la brique. Après des observations post-ruptures, la localisation de la fissure se situe à l'interface d'un volume de brique dans lequel une partie du liant aurait pénétré par la porosité des briques. Pour les assemblages asBr₁^d, cette interface est plus éloignée du joint que pour les assemblages asBr₂^d. La résistance en traction de l'assemblage est donc conditionnée par la résistance en traction de la brique. Ceci est en accord avec les résultats de cisaillement obtenus.

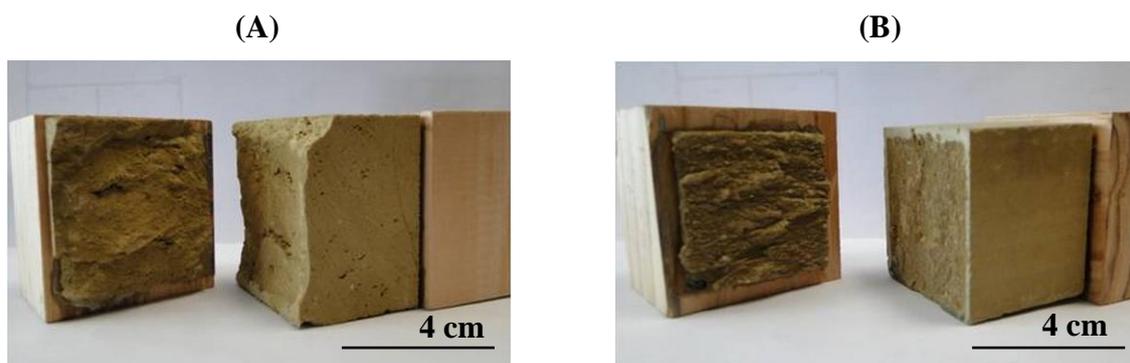


Figure 7 : photographies représentatives des essais d'arrachement pour les assemblages (A) $asBr_1^d$ et (B) $asBr_2^d$.

3. Discussion

Le comportement mécanique des assemblages en cisaillement a révélé que la nature de la brique était le paramètre limitant. Les valeurs obtenues (2 MPa - $asBr_1^d$ et 1,50 MPa - $asBr_2^d$) sont comparables à celles de briques de terre cuite avec mortier ciment [3] confirmant ainsi la performance du joint géopolymérique utilisé. La fissuration de la brique, montrée par corrélation d'images sur l'ensemble des éprouvettes de type $asBr_1^d$, traduit le caractère peu résistant de celle-ci par rapport au joint.

Les propriétés mécaniques des briques de terre crue dépendent de plusieurs facteurs, tels que les matières premières utilisées et du processus de fabrication. Ces paramètres industriels n'étant pas fournis, il ne sera pas possible de comparer les briques via leur procédé de fabrication. La **Figure 8** présente une photographie de la macrostructure des briques analysées après les essais d'arrachement. La présence d'une macroporosité et des macro-grains peut être à l'origine des fissurations observées pour l'assemblage $asBr_1^d$ lors des essais de cisaillement. Un autre paramètre est l'hétérogénéité des briques de terre crue de par leur nature et des défauts présents (pores, agrégats, taille, localisation...) qui vont être différents en fonction des éprouvettes.

Concernant l'assemblage $asBr_2^d$, aucun endommagement n'a été observé dans la brique justifiant une résistance mécanique plus importante pour la brique Br_2 . Ceci est à corrélérer à l'absence de défauts (pores – grains) sur la photo (**Figure 8**). Par conséquent, les valeurs de résistance au cisaillement obtenues pour ce type d'assemblage, pourraient alors être attribuées à la résistance du joint géopolymérique.

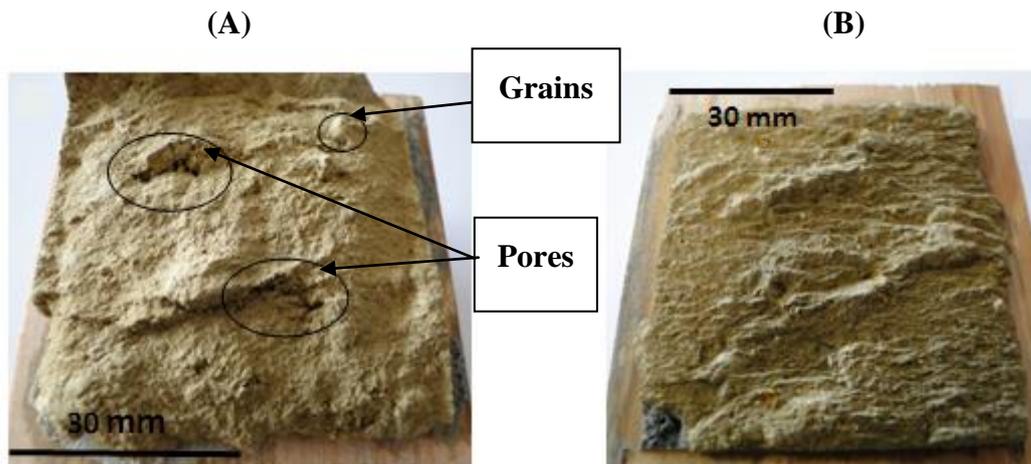


Figure 8 : photos des échantillons « post rupture » après les essais d'arrachement pour les assemblages (A) $asBr_1^d$ et (B) $asBr_2^d$.

La masse volumique de la brique Br_2 ($2,0 \text{ g.cm}^{-3}$) supérieure à celle de Br_1 ($1,7 \text{ g.cm}^{-3}$) peut également justifier la résistance supérieure de la brique Br_2 , sachant que la résistance mécanique en compression augmente avec la masse volumique de la brique [4]. La quantité de particule d'argile, jouant le rôle de liant dans ce type de matériau, est aussi un paramètre important pour caractériser sa cohésion [5]. D'ailleurs, les pourcentages d'argile ($< 2,5\mu\text{m}$ en masse) respectivement de 30% et de 52% pour les briques Br_1 et Br_2 , peuvent expliquer la résistance supérieure de la brique Br_2 .

Concernant les essais d'arrachement, les contraintes de traction obtenues sont plus faibles pour les assemblages $asBr_1^d$ que pour ceux d' $asBr_2^d$. Ceci est en cohérence avec les observations précédentes, la brique Br_1 est moins résistante que la brique Br_2 . La brique conditionne donc la résistance de l'assemblage. Tous les échantillons après rupture présentent une fissure dans la brique. Celle-ci est localisée à proximité de l'interface entre le joint et la brique, comme le montre la **Figure 7**. Le joint n'étant pas endommagé, ces tests d'arrachement caractérisent la résistance en traction des briques. Les résultats mettent en évidence que la brique Br_2 est plus résistante que la brique Br_1 en traction.

Les essais de cisaillement montrent que la résistance de l'assemblage est conditionnée par la résistance du joint puisque c'est sa rupture qui conduit à la destruction totale de l'éprouvette. Cependant, quelle que soit la sollicitation, la brique influence considérablement le comportement mécanique de l'assemblage.

III. PROPRIETES HYDRIQUES

Dans cette partie, les propriétés hydriques telles que les isothermes de sorption/désorption et la perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux ont été déterminées, pour décrire et comprendre la capacité du système constructif à réguler l'humidité relative d'une pièce dans une construction en terre crue. Il est à noter que peu de données sont disponibles dans la littérature, particulièrement sur les briques de terre crue extrudées.

1. Les matériaux seuls

a. Essais de sorption-désorption

Les isothermes de sorption/désorption traduisent l'évolution de la teneur en eau du matériau en fonction de l'humidité relative, il est ainsi possible de déterminer la capacité du matériau à stocker l'humidité contenue dans l'air.

Les briques Br₁ et Br₂

La **Figure 9 (A)** présente, pour les briques Br₁ et Br₂, les courbes de variation de masse en fonction du temps obtenues pour les paliers d'humidité relative de 50-65, 65-80 et 80-95 %. L'analyse du régime transitoire de ces courbes, donne des informations sur la cinétique d'adsorption de l'humidité de l'air par les briques, qui est liée à la perméabilité à la vapeur d'eau. Les profils de prise de masse (**Figure 9 (A)**) sont similaires pour les briques Br₁ et Br₂, à savoir, pour chaque changement d'humidité relative, la variation de masse augmente rapidement puis se stabilise. Toutefois, le temps de stabilisation et la quantité d'eau adsorbée sont différents en fonction de la nature de la brique. Les données issues de ces courbes sont rassemblées dans le **Tableau 1**, à savoir les valeurs de masse d'eau adsorbée ainsi que le temps de demi-stabilisation en fonction du volume pour les trois paliers d'humidité présentés. Le temps de demi-stabilisation représente le temps nécessaire qu'il faut à l'échantillon pour adsorber la moitié de la quantité d'eau totale possible par palier. Quels que soient les échantillons, les valeurs de masse d'eau adsorbée et les temps de demi-stabilisation augmentent avec les paliers d'humidité relative. La brique Br₁ présente un temps plus bref de stabilisation pour atteindre l'équilibre que celui de la brique Br₂, ceci est d'autant plus marqué que l'humidité relative est faible. Par exemple, pour le palier 50-65 %HR, la brique Br₂ a un temps de demi-stabilisation moyen de $6,0 \times 10^8$ s alors que celui de Br₁ est de $1,4 \times 10^8$ s. La masse d'eau adsorbée par palier est elle aussi plus importante pour la brique Br₂. Les

différences observées sont dues aux natures différentes des matériaux et seront détaillées par la suite.

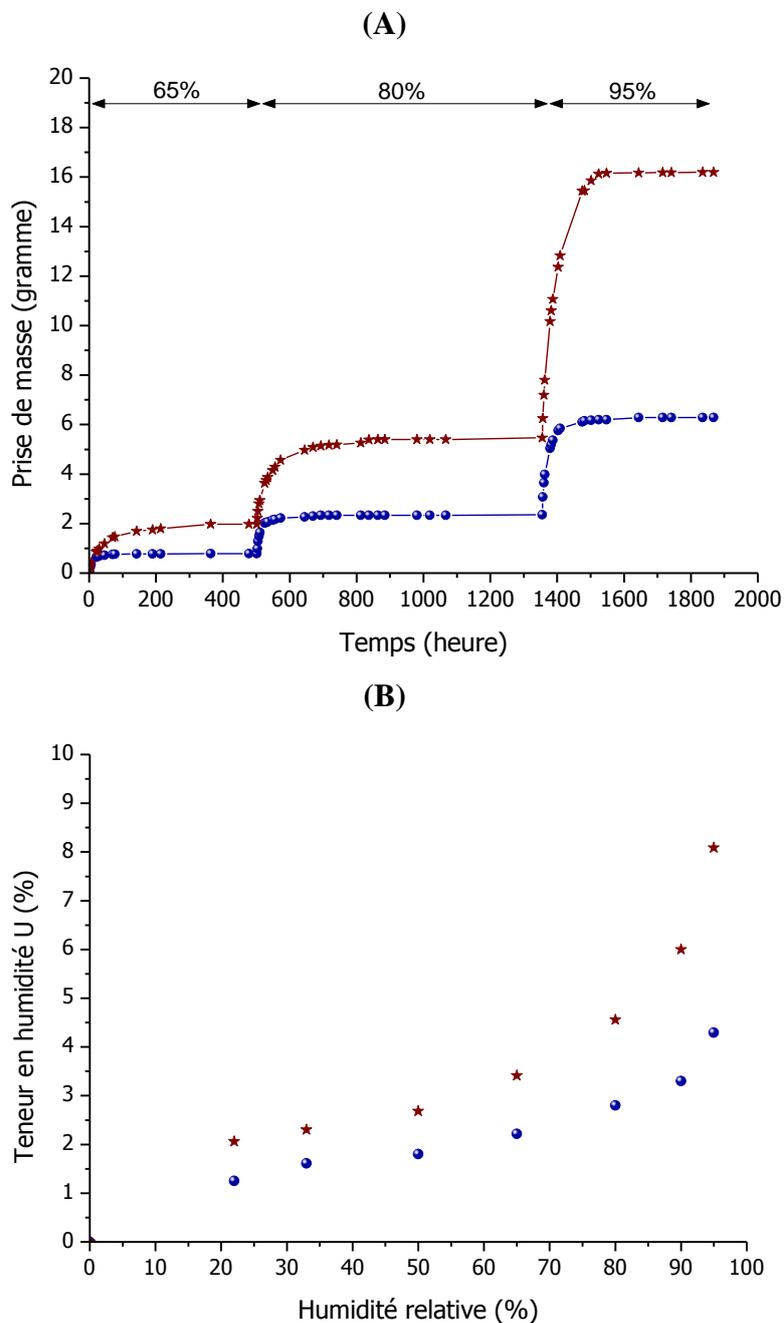


Figure 9 : (A) variation de masse pour les paliers d'humidité relative 65, 80 et 95 % et (B) courbes de sorption obtenues de 0 à 95 %HR pour les briques (●) Br_1 et (★) Br_2 .

Tableau 1 : valeurs des masses d'eau adsorbée et des temps de demi-stabilisation des briques (Br_1 , Br_2) et du bois (Bo) pour les paliers d'humidité relative de 65, 80 et 95%. (* le temps et la masse ont été ramenés à 1 m^3 de matériau.)

Echantillon	Palier d'HR (%)	$m_{\text{eau adsorbée}}$ (kg)*	$t_{\text{demi-stabilisation}}$ (10^8 s)*
Br₁	50 → 65	6,8	1,4
	65 → 80	10,0	2,1
	80 → 95	25,0	3,0
Br₂	50 → 65	15,0	6,0
	65 → 80	24,0	7,0
	80 → 95	74,0	7,4
Bo	50 → 65	6,8	1,9
	65 → 80	15,0	5,4
	80 → 95	29,0	5,8

La **Figure 9 (B)** présente les isothermes de sorption des briques Br_1 et Br_2 à 23°C qui traduisent l'évolution du taux d'humidité de la brique en fonction de l'humidité relative, présentées de 0 à 95 %. Le point à 0 %HR est déterminé après un séchage de la brique à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse stable. Pour les trois échantillons, la teneur en eau des matériaux augmente avec l'humidité relative en accord avec les données de la littérature [6, 7, 8]. Pour les faibles valeurs d'humidité relative, les courbes sont très proches. A partir de 30 %HR, le comportement hygroscopique est différent puisque la teneur en eau de la brique Br_2 devient supérieure à celle de la brique Br_1 justifiant ainsi sa capacité d'adsorption plus importante.

De plus, l'écart de teneur en eau entre les briques augmente avec l'humidité relative. Par exemple, à 50 %HR l'écart est d'environ 0,9 % puis il est de 3,8 % à 95 %HR. Ces fortes valeurs de teneur en eau confirment le caractère fortement hygroscopique des briques de terre crue. Les briques Br_1 et Br_2 ont une teneur en eau à 95 %HR de 4,3 et 8,1 %. A titre de comparaison la terre cuite et le béton cellulaire autoclavé ont des valeurs autour de 0,6 et 4,6 % (à 98 %HR) selon les travaux de Pavlik et al. [9, 10].

Le calcul de la quantité d'eau stockée à l'équilibre à 65 %HR, pour un mur en brique de terre crue de $2 \times 2\text{ m}$ par $0,11\text{ m}$ d'épaisseur, a été fait afin de mettre en évidence sa capacité de stockage en eau. Les valeurs d'eau obtenues sont respectivement pour les briques Br_1 et Br_2 de 16,5 et 31,5 kg. Ceci peut se traduire en capacité par volume de 37,5 et $71,6\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ces données révèlent une très forte capacité de régulation de l'humidité.

Les isothermes de sorption des briques Br_1 et Br_2 (**Figure 10**) montrent une hystérésis entre la courbe de sorption et de désorption. L'allure des courbes est en accord avec les données de la littérature [6, 7, 11]. L'écart d'hystérésis est différent selon le type de brique, il est plus important pour la brique Br_2 que pour la brique Br_1 . A titre d'exemple, l'écart de teneur en eau à 50 % d'HR est de 0,2 % pour la brique Br_1 et de 1,6 % pour la brique Br_2 . Ceci peut s'expliquer par l'interconnexion des pores de différentes tailles et par la diffusion des molécules d'eau plus ou moins facilitée. Ce phénomène a été observé et expliqué dans la littérature [12].

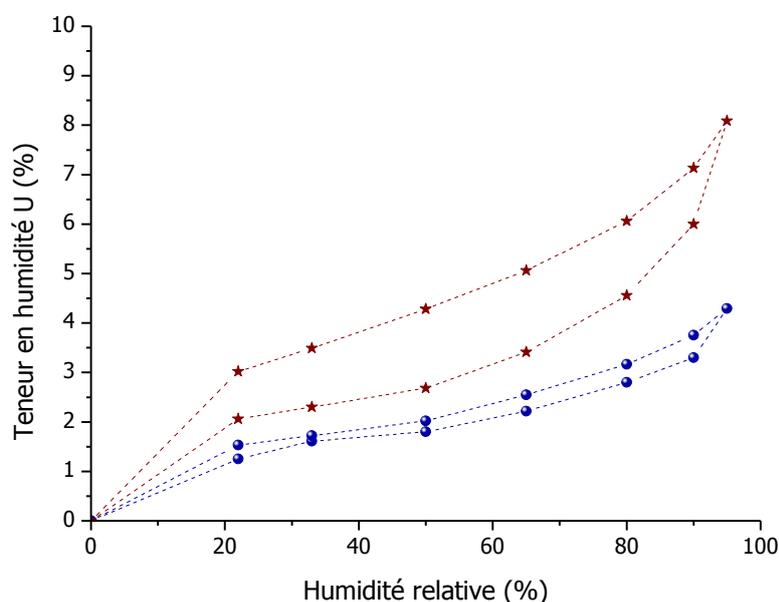


Figure 10 : isotherme de sorption-désorption à 23°C pour les briques (•) Br_1 et (★) Br_2 .

Lors de la phase de sorption, les pores de différentes tailles vont adsorber progressivement les molécules d'eau. Avec l'augmentation d'humidité relative, les pores de faibles tailles vont subir le phénomène de condensation capillaire avant les pores de taille plus élevée. Lors de la phase de désorption, il y a compétition entre les pores de taille élevée et faible. En effet, les pores de grande taille sont sollicités en premier, mais ils sont dépendants des petits qui se vident dans un second temps. Ceci explique pourquoi, pour une même humidité relative, la teneur en eau indiquée en désorption est supérieure [13, 14].

Le bois

La **Figure 11** présente la courbe de variation de masse en fonction du temps obtenue pour les paliers d'humidité relative de 50-65, 65-80 et 80-95% ainsi que les isothermes de sorption-désorption. Comme pour la brique, la courbe de prise de masse du bois évolue par palier avec une augmentation rapide suivie d'une étape de stabilisation.

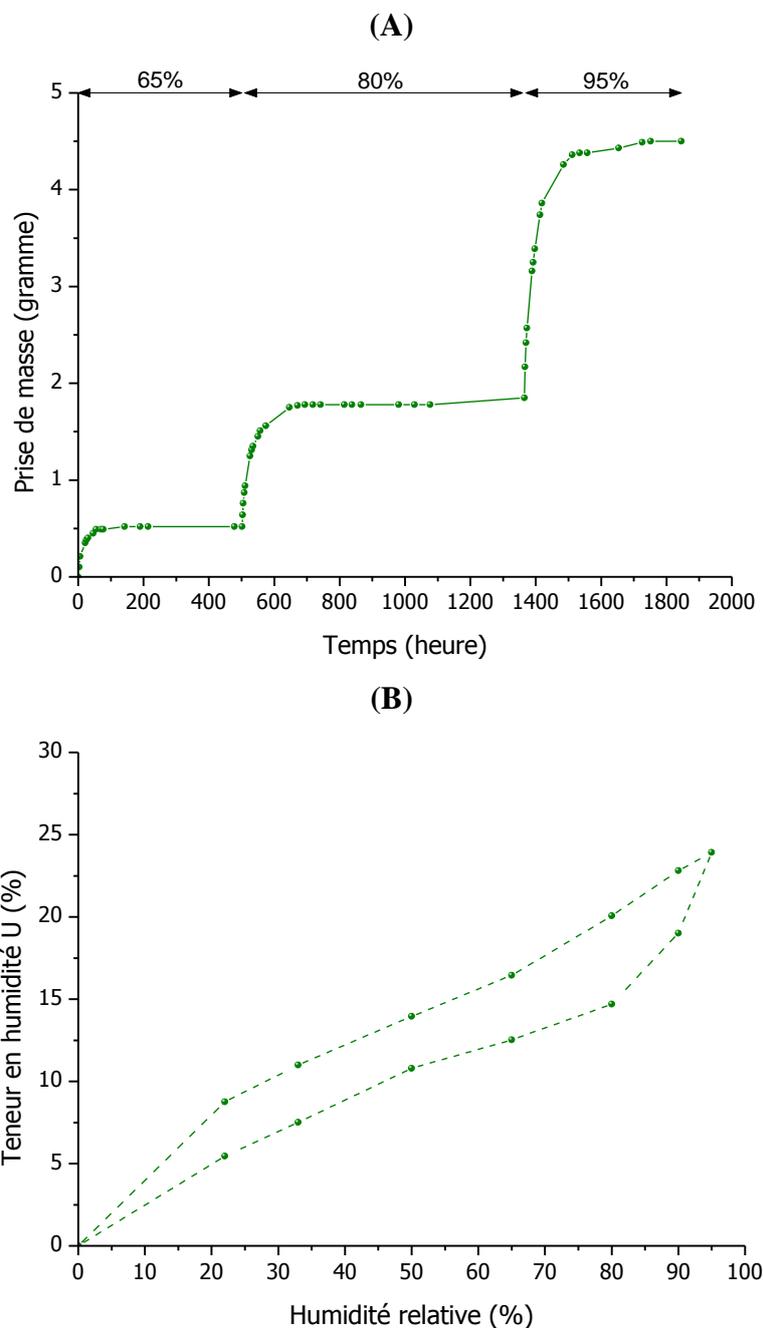


Figure 11 : (A) variation de masse pour les paliers d'humidité relative 65, 80 et 95% et (B) courbes de sorption-désorption obtenues de 0 à 95% HR pour le bois.

Le temps de demi-stabilisation est relativement long, autour de $1,9 \times 10^8$ s pour le palier à 65 %HR et il augmente avec l'humidité relative. La capacité de stockage est très importante puisque sa teneur en eau est de 23,9 % pour 95 %HR, en accord avec les données de la littérature [15, 16].

Le liant géopolymérique

Il n'a pas été possible d'obtenir la courbe de sorption de la mousse standard. En effet, pour les faibles valeurs d'humidité relative aucune prise de masse n'a été détectée et à 65% HR une légère augmentation de la masse a été mesurée. Pour ce palier, le profil de prise de masse est le même que celui observé pour le bois et la terre (**annexe III-3**). A partir du palier à 80% HR, après cinq jours d'essais, l'échantillon se modifie et une phase liquide apparaît (**Figure 12**). Il a donc été impossible de suivre correctement l'évolution de sa masse par la suite. La valeur du pH du liquide récupéré est basique proche de 14. L'analyse chimique du liquide formé a révélé une quantité majoritaire de KOH avec un faible pourcentage de $K_2Si_2O_5$ (2% molaire) en accord avec les travaux de Delair et al [17].



Figure 12 : (A) échantillon mousse standard sec et (B) après un passage à une humidité relative de 80% (en rouge une zone de suintement).

Les essais de sorption/désorption réalisés sur le bois et la terre crue mettent en évidence leur capacité de stockage de vapeur d'eau, justifiant l'utilisation de ces matériaux pour réguler l'humidité ambiante de l'habitat. Concernant le géopolymère, sa réaction avec la vapeur d'eau à forte hygrométrie ne permet pas de caractériser sa capacité de stockage.

b. Essais de perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau est une propriété caractérisant la diffusion de la vapeur d'eau au travers du matériau. Celle-ci a été mesurée pour les matériaux seuls et les assemblages. La **Figure 13** rassemble les valeurs de facteur de résistance à la vapeur d'eau (μ) en fonction de la quantité d'eau, traversant l'éprouvette pendant une période de 4 jours, pour les essais en condition sèche et humide. Quel que soit le matériau, les facteurs de résistance sont plus importants en condition sèche qu'en condition humide.

Pour les deux conditions d'essai, le bois apparaît comme le matériau le moins perméable suivi du mortier géopolymère, de la brique Br₂ et de la brique Br₁. A l'exception du bois, une faible dispersion des valeurs est observée, ce qui souligne l'hétérogénéité de ce dernier et une reproductibilité satisfaisante des essais pour les briques et le géopolymère. De plus, pour le géopolymère, aucune modification de surface n'a été observée au cours de l'essai.

Les valeurs de μ des briques Br₁ et Br₂, respectivement de 11,26 et 14,02 en condition sèche sont très proches et la différence de masse d'eau traversant l'éprouvette est égale à 0,4 g pour une période de quatre jours. Il est à noter que l'évolution du facteur de résistance à la vapeur d'eau étant non linéaire, un petit écart entre deux valeurs se traduit, par une différence de masse d'eau traversant l'éprouvette importante pour des faibles valeurs de μ (<50). Par conséquent, la brique Br₁ peut être considérée comme étant plus perméable que Br₂.

A titre d'exemple, pour les paramètres d'essai en condition sèche (0-60 %HR), la masse d'eau qui traverserait un mur de 2 x 2 x 0,11 m construit avec les briques Br₁, Br₂ ou du bois calculée selon l'équation 1 serait respectivement de 367, 294 et 37 g pour une période de 4 jours.

$$\Delta m = \frac{\delta a \cdot \Delta t \cdot A \cdot \Delta P_v}{\mu \cdot e} \quad \text{eq 1}$$

Avec « δa » la perméabilité à la vapeur de l'eau de l'air ($1,95 \times 10^{-10}$ kg/s.m.Pa), « Δt » la période de temps ($4 \times 24 \times 3600$ s), « A » la surface de la paroi (2×2 m²), « ΔP_v » la différence de pression partielle entre les deux ambiances (1684,69 Pa), « μ » le facteur de résistance à la vapeur d'eau et « e » l'épaisseur de la paroi (0,11 m).

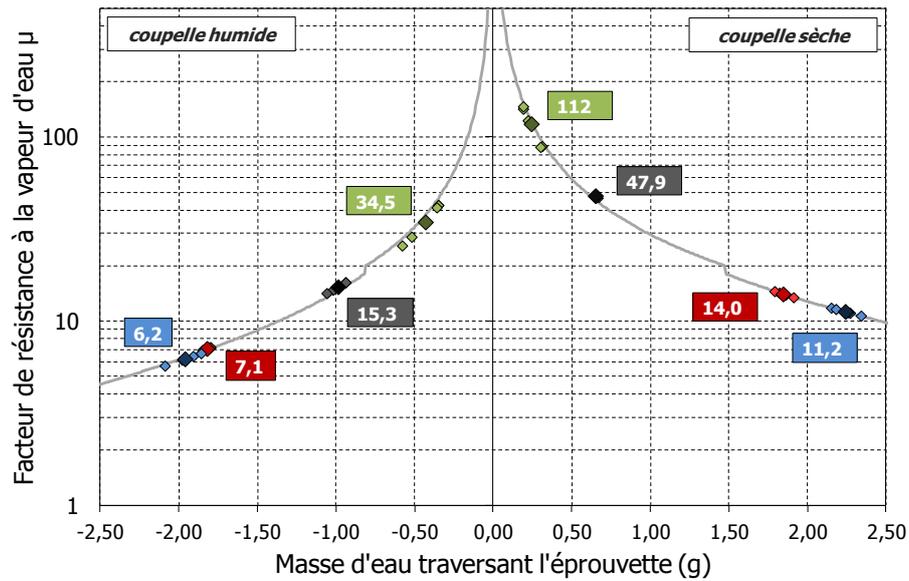


Figure 13: facteur de résistance à la vapeur d'eau des matériaux en fonction de la masse d'eau traversant l'éprouvette pour \blacklozenge Br₁, \blacklozenge Br₂, \blacklozenge géo et \blacklozenge bois.

2. Les assemblages

La perméabilité à la vapeur d'eau des assemblages a été déterminée selon deux sens de mesure.

Comparaison du sens de mesure

La configuration des essais de perméabilité à la vapeur d'eau en condition sèche réalisés suivant deux sens différents pour les assemblages asBr₁^s est reportée dans la **Figure 14**. Les valeurs de facteur de résistance à la vapeur d'eau obtenues pour les configurations 1 et 2 sont respectivement de $57,4 \pm 7,4$ et $53,7 \pm 5,4$. Compte tenu de l'écart type, la différence de valeur entre les deux configurations est relativement faible ce qui signifie que le sens de pose n'a pas d'influence. Par la suite, les essais sur les assemblages ont été réalisés selon la configuration 1.

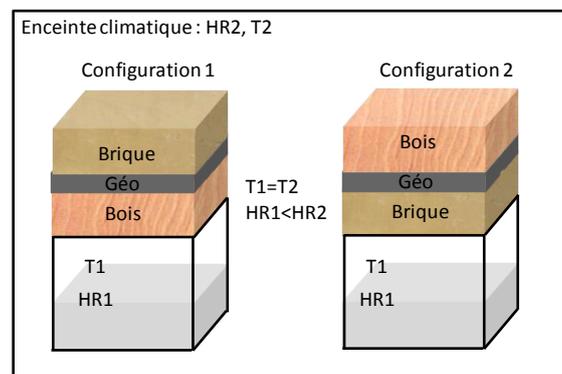


Figure 14 : schéma descriptif du sens de mesure des éprouvettes.

Comparaison des assemblages

La **Figure 15** rassemble pour les assemblages $asBr_1^s$ et $asBr_2^s$ les valeurs de facteur de résistance à la vapeur d'eau (μ), en fonction de l'eau traversant l'éprouvette pendant une période de 4 jours, pour les essais en condition sèche et humide.

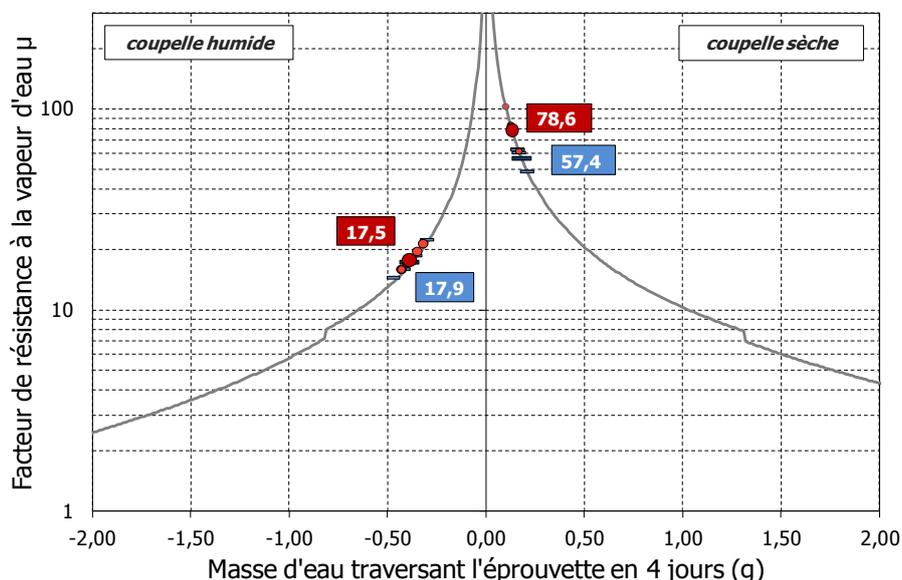


Figure 15 : facteur de résistance à la vapeur d'eau en fonction de la masse d'eau traversant les éprouvettes pour $\blacksquare asBr_1^s$ et $\bullet asBr_2^s$.

Comme pour les matériaux seuls, le facteur de résistance à la vapeur d'eau est plus faible en condition humide.

En condition sèche, la valeur moyenne des facteurs de résistance, respectivement de 78,6 et 57,4 pour les assemblages $asBr_2^s$ et $asBr_1^s$, montre que les essais réalisés avec la brique Br_1 sont plus perméables, en accord avec les données relatives des matériaux.

Par contre, en condition humide, les deux assemblages ont un facteur de résistance à la vapeur identique ne permettant pas de les différencier.

3. Discussion

Les différents résultats ont mis en évidence que le bois et les briques de terre crue étaient capables de fixer une quantité de vapeur contenue dans l'air avec des cinétiques différentes.

Les mesures de porosité par intrusion au mercure, effectuées sur des échantillons de brique permettent d'avoir à la fois le taux de porosité ouverte et la répartition en taille des pores (**Figure 16**). La porosité ouverte de la brique Br_1 (35%) est supérieure à celle de Br_2 (22%) mais la capacité de sorption est supérieure pour Br_2 . La porosité seule ne permet donc pas de prédire les capacités de sorption, c'est la répartition de la taille des pores qui est

prépondérante [18]. Celle-ci est différente pour les deux briques avec des tailles de pore plus élevées pour la brique Br₁. La répartition en taille est monomodale (5 µm) pour la brique Br₁ et plurimodale (0,01 – 0,80 µm) pour la brique Br₂. Cette différence de taille de pore peut être reliée à la capacité d'adsorption plus importante pour la brique Br₂ [19]. La présence de petits pores en quantité importante peut se corrélérer à la surface spécifique (Br₁ : 20 m².g⁻¹ et Br₂ : 29 m².g⁻¹), soulignant ainsi la capacité de sorption plus élevée pour Br₂. De plus, ces valeurs de surface spécifique peuvent être reliées à la teneur en argile respectivement de 30 et 52 % pour les briques Br₁ et Br₂. En effet, une quantité d'argiles plus élevée peut entraîner une augmentation de la surface BET [20, 21].

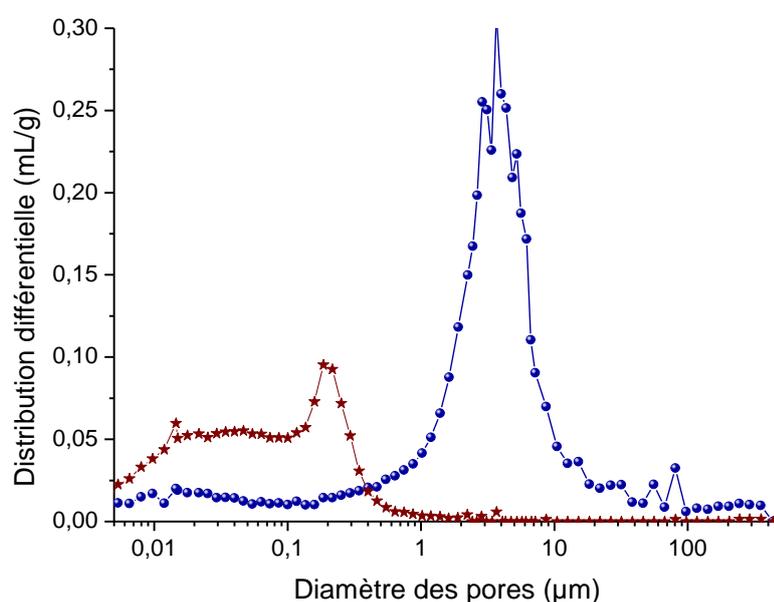


Figure 16 : distribution en taille des pores pour les briques Br₁ (•) et Br₂ (★).

Il existe plusieurs phases caractéristiques du phénomène d'adsorption pouvant régir les vitesses d'adsorption. En effet, pour les faibles humidités relatives (< 20%), l'adsorption est préférentiellement sous forme de monocouche alors que pour les humidités supérieures à 20% l'adsorption devient multicouche. Enfin, pour les humidités supérieures à 50% (taille de pore ≤ 0,1µm), le phénomène de condensation capillaire intervient ; les couches de molécules adsorbées sur les parois des pores arrivent à saturation et remplissent totalement la porosité [12, 22].

Il a été montré que les temps de stabilisation (**Tableau 1**) étaient plus brefs pour la brique Br₁ que pour la brique Br₂. Ceci peut être corrélé à la taille des pores très petite pour la brique Br₂ (0,01 – 0,80 µm) où la condensation capillaire serait le phénomène prépondérant, qui aurait pour effet de ralentir le transfert de vapeur jusqu'au cœur du matériau. Pour la brique

Br₁, il y aurait majoritairement un transfert d'humidité par diffusion moléculaire en phase gaz favorisant ces transferts.

La **Figure 17** rassemble les valeurs de facteur de résistance à la vapeur d'eau (μ) des différents matériaux et des assemblages testés. La perméabilité en condition humide est quel que soit l'échantillon plus importante qu'en condition sèche, en accord avec la littérature [6, 22].

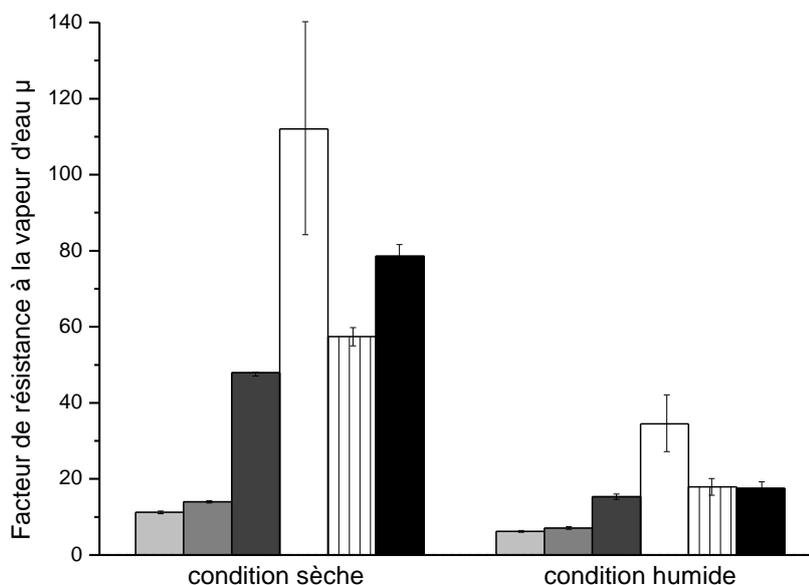


Figure 17 : Valeurs de facteur de résistance à la vapeur d'eau (μ) pour les échantillons \square Br₁, \blacksquare Br₂, \blacksquare Geo, \square Bo, \square asBr₁^d et \blacksquare asBr₂^d en conditions sèche et humide.

Les briques de terre sont très perméables par comparaison au bois et leur facteur de résistance (μ) est autour de 12 alors que celui du bois est de 110 en condition sèche. Le liant géopolymérique a une valeur intermédiaire proche de 50. Quelle que soit la condition, les assemblages ont une valeur de facteur de résistance à la vapeur d'eau comprise entre celle du bois et du liant géopolymère.

De plus, le dimensionnement des éprouvettes d'essais est peut-être aussi sous-évalué pour obtenir des résultats reproductibles. Des essais avec une surface d'échange plus importante permettraient de confirmer les résultats obtenus.

La terre crue est très perméable comparée au bois et le géopolymère présente une perméabilité intermédiaire. L'assemblage des trois matériaux modifie les transferts de vapeur d'eau.

IV. CONCLUSION : MECANISME D'ADHESION

Les différentes analyses d'évaluation des propriétés mécaniques ont révélé, quel que soit le type de brique, que la fissuration menant à la rupture de l'assemblage était localisée à l'interface d'un volume de brique, dans lequel une partie du liant géopolymérique avait interagi. Afin de visualiser le comportement des briques en contact avec le liant géopolymère, la **Figure 18** propose un schéma représentant le liant, la brique et une nouvelle phase créée par l'interaction du liant. Du fait de leur porosité, les briques ont une forte capacité d'absorption de liquide et peuvent ainsi réagir rapidement avec le milieu alcalin. Une nouvelle phase composée du liant et de la brique peut se former, elle sera notée interphase. Quelle que soit la brique, les interactions entre la terre et le liant peuvent être expliquées à la fois par l'absorption du liant au sein de la porosité de la brique et par les interactions chimiques créant l'interphase.

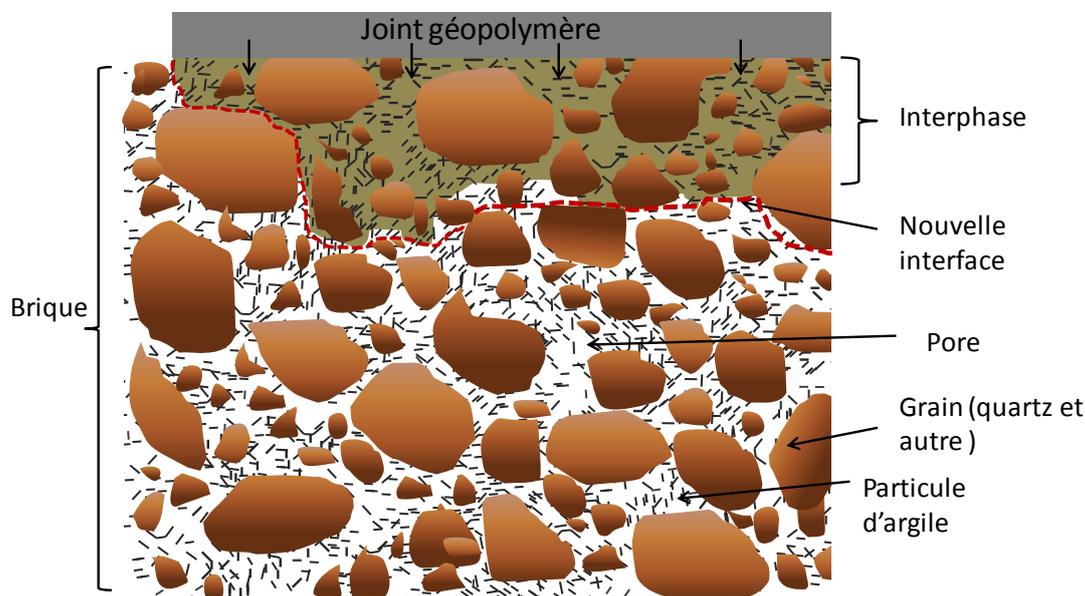


Figure 18 : schéma représentatif des interactions entre le liant et la surface de la brique.

Absorption du liant par la porosité

La migration des espèces présentes dans le liant se fait par la porosité des briques. Pour rappel, la brique Br₁ a une répartition unimodale de macropores (5 µm) et la brique Br₂, une répartition multimodale (0,01 – 0,80 µm). Ces différences vont impliquer une pénétration du

liant favorisée pour la brique Br₁ et par conséquent une profondeur d'interaction plus conséquente.

Une pénétration du liant plus en profondeur dans la brique Br₁, provoquerait un volume d'interphase plus important par rapport à la brique Br₂. Ceci déplacerait la nouvelle interface vers le centre de la brique et fragiliserait ainsi cette dernière. La localisation de la fissure observée lors des tests mécaniques corrobore cette hypothèse. En effet, pour la brique Br₁ les fissures sont localisées à l'intérieur de la brique, éloignées de l'interface du joint, alors que pour la brique Br₂ elles sont situées proche de cette dernière.

Interaction chimique et création d'une interphase

La différence de valeur de pH entre le liquide précurseur du liant géopolymérique (14) et la brique (6-8) suggère que des réactions chimiques peuvent se produire entre les matériaux. Les composés argileux sont partiellement attaqués en milieu alcalin et les espèces libérées peuvent participer à la création de liaisons [23]. En effet, la surface externe des feuillets d'argile, majoritairement composée des éléments silicium et aluminium, attaquée par le milieu alcalin va libérer des espèces aluminosilicatées dans le mélange précurseur du liant. Ces espèces vont modifier les équilibres de spéciation en induisant une sursaturation du liquide qui pourra donner lieu à la formation d'un composé.

De plus, les cations K⁺ largement présents dans la formulation peuvent être échangés avec d'autres cations naturellement présents dans les terres et ainsi modifier les propriétés de cette nouvelle interphase par rapport au liant de référence. La stabilité des argiles diffère en fonction de leur nature (kaolinite, illite, montmorillonite...) et l'attaque des feuillets d'argile sera plus ou moins facilitée. Par conséquent, il est très difficile d'estimer la quantité d'espèces libérées participant à la formation d'un nouveau liant sachant que la consolidation à l'intérieur de la brique dure plusieurs heures. Ce phénomène sera détaillé dans le chapitre V.

La brique peut être considérée comme ayant peu d'influence sur le comportement mécanique du liant de façon générale. En revanche, elle participe à la nature chimique de la liaison créée entre elle-même et le liant. Selon la porosité des briques, la cohésion de la nouvelle phase devient plus importante que la brique et le liant. Pour valider l'utilisation de ce type de liant, la résistance mécanique de la brique ne doit pas être trop faible.

Les propriétés hydriques et mécaniques ont révélé que la quantité d'argile ainsi que la taille des pores semblaient être des paramètres prépondérants régissant la capacité de sorption et la résistance mécanique des matériaux. Par conséquent, les mécanismes d'adhésion entre la brique de terre crue et le liant géopolymère ont été expliqués à la fois

par un ancrage mécanique causé par la pénétration du liant dans la porosité et par la création de nouvelles liaisons dues aux réactions chimiques entre les milieux alcalins et argileux.

V. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gouny F, Fouchal F, Pop O, Maillard P, et Rossignol S, « Mechanical behavior of an assembly of wood–geopolymer–earth bricks », *Construction and Building Materials*, vol. 38, p. 110-118, 2013.
- [2] Morton T, « Earth masonry : Design and construction guidelines », 1^{ère} ed., Bracnell : BRE Press, 2008.
- [3] Fouchal F, Lebon F, et Titeux I, « Contribution to the modelling of interfaces in masonry construction », *Construction and Building Materials*, vol. 23, p 2428-2441, 2009.
- [4] Morel JC, Pkla A., Walker P, « Compressive strength testing of compressed earth blocks *Construction and Building Materials* », vol. 21, p 303–309, 2007.
- [5] Kouakou CH, et Morel JC, « Strength and elasto-plastic properties of non-industrial building materials manufactured with clay as a natural binder », *Applied Clay Science*, vol. 44, p 27–34, 2009.
- [6] Cagnon H, Aubert JE, et Coutand M, « Propriétés hygrothermiques de briques de terre crue produites en Midi-Pyrénées », *Colloque International Francophone NoMaD LMDC / AUGC*, 2012.
- [7] Chemkhi S, Zagrouba F, et Bellagi A, « Thermodynamics of water sorption in clay », *Desalination*, vol. 166, p. 393-399, 2004.
- [8] Hall M, et Allinson D, « Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials », *Building and Environment*, vol. 44, p. 1935-1942, 2009.
- [9] Pavlík Z, Žumár J, Medved I, et Černý R, « Water Vapor Adsorption in Porous Building Materials : Experimental Measurement and Theoretical Analysis », *Transport in Porous Media*, vol. 91, p. 939-954, 2011.
- [10] Jerman M, Keppert M, Výborný J, et Černý R, « Hygric, thermal and durability properties of autoclaved aerated concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 41, p. 352-359, 2013.
- [11] Hall M, et David A. « Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials », *Building and Environment*, vol. 44 n°9, p 1935-1942, 2009.
- [12] Samri D, « Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction: approche expérimentale et modélisation numérique », institut national des sciences appliquées de Lyon, thèse de doctorat, 2008.
- [13] Liu J, « Etude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton », école centrale de Lille, thèse de doctorat, 2011.
- [14] Ishida T, Maekawa K, et Kishi T, « Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 565-578, 2007.
- [15] Merakeb S, Dubois F, et Petit C, « Modélisation des hystérésis de sorption dans les matériaux hygroscopiques », *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 337, p. 34–39, 2009.

- [16] Piot A, « Hygrothermique du bâtiment : expérimentation sur une maison à ossature bois en conditions climatiques naturelles et modélisation numérique », institut national des sciences appliquées de Lyon, thèse de doctorat, 2009.
- [17] Delair S, Prud'homme E, Peyratout C, Smith A, Michaud P, Eloy L, Joussein E, et Rossignol S, « Durability of inorganic foam in solution : The role of alkali elements in the geopolymer network », *Corrosion Science*, vol. 59, p 213-221, 2012.
- [18] Dondi M, Principi P, Raimondo M, et Zanarini G, « Water vapour permeability of clay bricks », *Construction and Building Materials*, vol. 17, p. 253–258, 2003.
- [19] Raimondo M, Dondi M, Mazzanti F, Stefanizzi P, et Bondi P, « Equilibrium moisture content of clay bricks : The influence of the porous structure », *Building and Environment*, vol. 42, p. 926-932, 2007.
- [20] Sigg J, « Les produits de terre cuite », éditions Septima, Paris, 1991.
- [21] Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, Denoyel R, et Rouquerol J, « Texture des matériaux pulvérulent ou poreux » technique de l'ingénieur, P1050, 2003.
- [22] Abelé. C. « Guide technique du CSTB : transfert d'humidité à travers les parois » CSTB, 2009.
- [23] Spagnoli G, Rubinos D, Stanjek H, Fernández-Steeger T, Feinendegen M, Azzam R. « Undrained shear strength of clays as modified by pH variations », *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, vol. 71, p 135–148, 2011.

CHAPITRE IV

TRANSFERT D'ECHELLE :
DEVELOPPEMENT D'UN
MORTIER ET CONSTRUCTION
D'UN MUR

I. INTRODUCTION	93
II. FAISABILITE.....	93
1. Influence de la composition.....	93
2. Difficulté de mise en œuvre	94
III. DEVELOPPEMENT D'UN MORTIER.....	95
1. Modification de la viscosité du liant par ajout de granulats	95
a. Analyse in situ des différents mortiers par spectroscopie IRTF	95
b. Analyse thermique des différentes formulations	99
2. Propriétés mécaniques	102
3. Discussion.....	104
IV. CONSTRUCTION D'UN MUR.....	107
1. Appareillage et méthodologie.....	107
a. Description de la double enceinte climatique	107
b. Les étapes de construction	108
c. Instrumentation du mur	109
d. Description des essais	110
2. Exploitation des résultats.....	111
a. Séchage du mur :	111
b. Variation rapide d'humidité relative à 90 %.....	114
c. Phase de stabilisation sous gradient d'humidité.....	116
d. Bilan des essais	117
V. CONCLUSION DU CHAPITRE	119
VI. BIBLIOGRAPHIE.....	119

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à la mise au point d'un mortier qui pourra être utilisé pour la construction d'un mur à l'échelle réelle de $2,5 \times 2,4 \text{ m}^2$. Dans un premier temps, il sera détaillé les essais de faisabilité, puis les caractéristiques des différents mortiers [1]. Le transfert d'échelle relatif à la construction du mur sera suivi des performances hydriques du mur.

II. FAISABILITE

1. Influence de la composition

Une étude, réalisée au sein du laboratoire sur différentes compositions de liants géopolymériques, a mis en évidence une forte adhérence de la mousse standard sur le bois [2]. Compte tenu de cette particularité, il était opportun de tester les formulations potentielles de géopolymère, dense ou poreux, en interaction avec les différents types de brique de terre crue.

Les deux liants testés, géopolymère (dense) et mousse standard (poreux) sont élaborés à partir de la même solution de silicate alcalin et de métakaolin, leur différence provient de la quantité de métakaolin et de silice introduite. Le **Tableau 1** rassemble les valeurs des rapports molaires Si/Al et Si/K des différents liants testés. La **Figure 1** montre des photos de dépôts de liants géopolymères denses et poreux (mousse standard) sur les briques Br₁ et Br₂. Les interactions entre les briques et les différents liants se distinguent soit par des décollements, soit par des fissurations ou soit par une adhérence satisfaisante.

Tableau 1 : valeur des rapports Si/Al et Si/K des liants testés.

Nom du liant	Si/Al	Si/K
Géopolymère	1,62	2,1
Mousse standard	3,93	2,6

L'utilisation du liant géopolymère dense conduit respectivement en fonction de la brique utilisée à un décollement (**Figure 1 a** ; Br₁) et à des fissurations (**Figure 1 c** ; Br₂). Ces deux cas peuvent être reliés aux interactions entre les matières argileuses et la solution alcaline. En effet, en présence d'une base, les argiles sont altérables [3] et des composés peuvent se former, entraînant des perturbations au sein de la prise du liant géopolymère. Lors de ces interactions, il y a un déficit d'espèces aluminosilicatées au sein du liant qui inhibe la

formation du réseau géopolymère. De plus, les différences observées entre les deux briques sont à corrélérer à leur composition chimique. Les rapports molaires Si/Al (7; Br₁) et (3; Br₂) traduisent des affinités différentes par rapport à la solution alcaline. La brique Br₁ pourra plus facilement interagir avec le mélange basique.

Les dépôts réalisés avec la mousse standard montrent au contraire une excellente adhérence avec les briques puisque aucun décollement ni fissuration ne sont observés (**Figure 1(B et D)**). Ceci peut être corrélé à la composition du liant poreux contenant plusieurs phases [4] permettant l'adhésion avec les matières argileuses avec cependant, une répartition poreuse hétérogène. Ces derniers points seront développés dans le chapitre V.

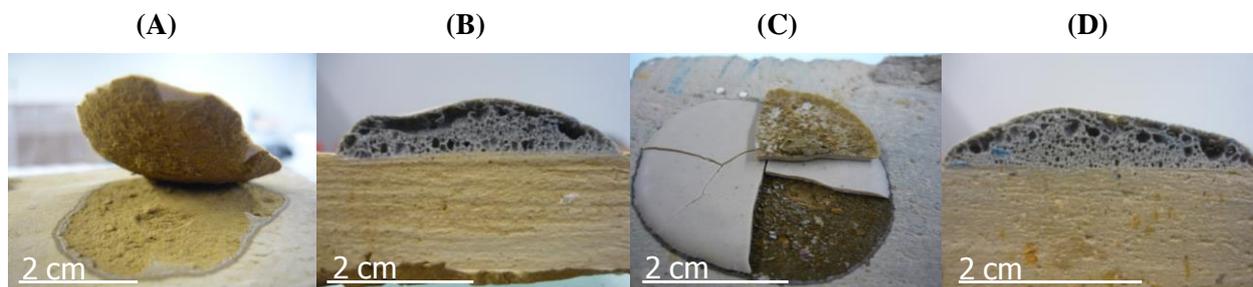


Figure 1 : photos après 7 jours d'un dépôt de liant géopolymère dense ou poreux (mousse standard) sur les briques Br₁ (A et B) et Br₂ (C et D).

Du fait de la forte adhérence du liant poreux avec le bois et la terre, celui-ci a été choisi pour préparer les différents composites.

2. Difficulté de mise en œuvre

Le liant géopolymère présente une viscosité de l'ordre de 2 Pa.s ne permettant pas une fabrication des éprouvettes facilement ; à titre de comparaison, l'eau et le miel ont une viscosité respectivement de 1×10^{-3} et 6 Pa.s. Afin d'y remédier et pour permettre notamment le contrôle de l'épaisseur et de la surface de dépôt, des moules adaptés ont été élaborés avec des masques en téflon pour fabriquer les différentes éprouvettes.

Afin de valider la faisabilité d'un système constructif, un petit muret de trois rangées de briques avec la mousse standard comme unique liant a été réalisé. Dès les premières étapes de fabrication, des problèmes de mise en œuvre dus à la viscosité sont apparus. En dépit des mesures prises pour contenir le liant, sous l'effet du poids des briques, ce dernier s'étale sur les côtés comme le montrent les photos de construction du muret avant et après consolidation du liant (**Figure 2**). Malgré ces difficultés de mise en œuvre, le muret a été construit révélant la capacité de la mousse standard à coller le bois et la terre après plusieurs semaines.



Figure 2 : construction d'un muret avec le liant géopolymère poreux (A) pendant la construction et (B) après la prise à température ambiante.

La formulation du liant géopolymère poreux de forte adhérence avec le bois et la terre, a une viscosité trop faible pour être facilement mis en œuvre.

III. DEVELOPPEMENT D'UN MORTIER

La fabrication des éprouvettes et d'un premier muret a montré que la viscosité du liant géopolymérique poreux n'était pas adaptée à la construction d'un mur à l'échelle réelle. Par conséquent, le développement d'un liant de maniabilité appropriée à la construction est apparu nécessaire pour la suite de l'étude et des granulats ont été ajoutés.

1. Modification de la viscosité du liant par ajout de granulats

Le développement d'un mortier par ajout de granulats a nécessité des études sur les interactions de ces derniers avec le mélange réactif initial. En effet, les granulats ajoutés, majoritairement à base de silice peuvent réagir en milieu fortement basique et ainsi modifier le mélange réactif [5]. Afin d'identifier les possibles interactions, des études lors de la formation par analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) ainsi que par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) ont été menées. Par ailleurs, l'évaluation de la résistance en compression des mortiers a aussi été déterminée.

a. Analyse in situ des différents mortiers par spectroscopie IRTF

La formation du liant géopolymère poreux est basée sur la dissolution des matières premières en milieu basique, le métakaolin et la fumée de silice [6]. Les différentes espèces en solution vont alors polycondenser pour former un réseau solide composé d'atomes de silicium, d'aluminium et de potassium [7, 8]. La **Figure 3** représente une superposition de spectres IRTF après correction (cf. chapitre 2), obtenus au cours du suivi de formation de l'échantillon MorS2. Les bandes de vibration centrées à 3400 et 1620 cm^{-1} correspondent

respectivement aux vibrations d'élongations asymétriques et aux vibrations de déformations dans le plan des liaisons –O-H de l'eau [7, 9]. La diminution d'intensité observée sur ces bandes met en évidence une modification de ces liaisons dans la solution, due aux réactions de polycondensation. L'intensité de la bande de vibration attribuée à la fumée de silice amorphe localisée à 1100 cm^{-1} [10] diminue, caractérisant la dissolution de celle-ci. En effet, du fait de son caractère amorphe et de sa très grande surface spécifique ($202\text{ m}^2/\text{g}$), celle-ci est très réactive en milieu basique. Les bandes situées dans la région $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux différentes liaisons Si-O-M^+ (avec $\text{M}^+ = \text{Al}$ ou Si) [11, 12]. Les réactions de géopolymérisation étant mises en évidence par le déplacement de la bande située à 980 cm^{-1} en fonction du temps [6, 8], seule cette bande sera analysée par la suite.

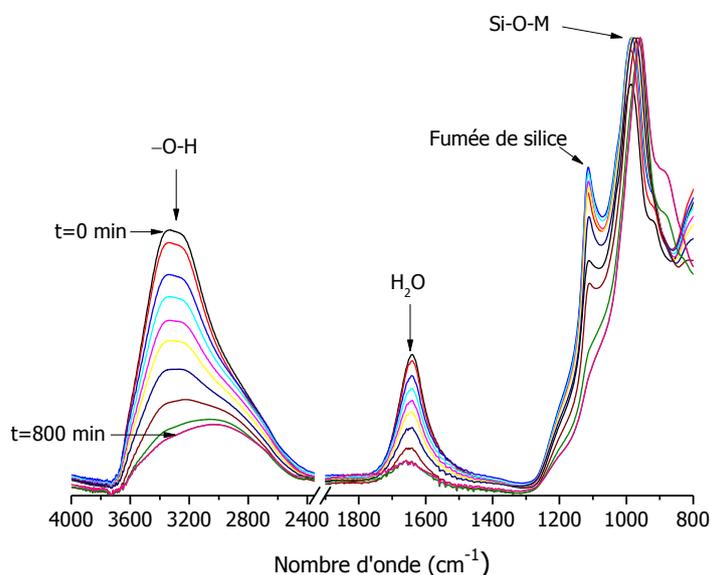


Figure 3: superposition de spectres IRTF obtenus en suivi in situ d'une composition contenant du sable S2 (MorS2).

La **Figure 4** représente pour chaque mortier (granulat siliceux et verre broyé) et pour la mousse standard les spectres du suivi IRTF à différents temps ($t = 0$ et $t = 800$ min) ainsi que le spectre de l'additif seul. Les spectres correspondants aux additifs Sn (**Figure 4 B(a)**) et S2 (**Figure 4 C(a)**) sont quasiment identiques avec des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation du quartz ($1165, 1083, 1014, 797, 778$ et 694 cm^{-1}) [13]. Ces résultats sont en accord avec la composition minéralogique de ces ajouts puisque le taux de quartz est supérieur à 97%. Le spectre IRTF du verre broyé (**Figure 4D(a)**) est caractéristique, avec des bandes de vibration comprises entre 1100 et 900 cm^{-1} relatives aux

liaisons Si-O-Si et Si-O-Na [5]. L'annexe IV-1 rassemble les valeurs de position des bandes IRTF des différents composés.

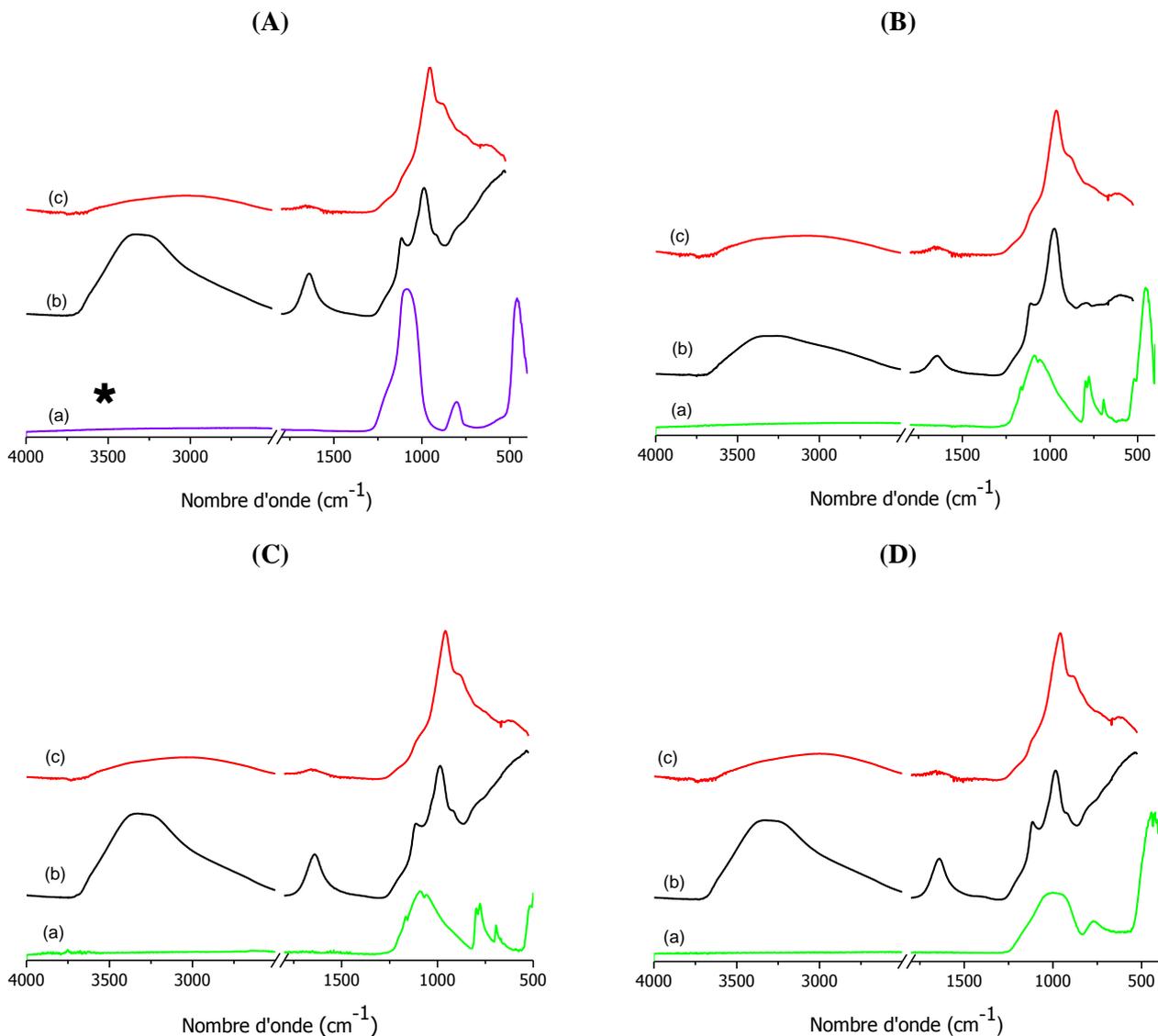


Figure 4 : spectres IRTF (a) des additifs (* spectre IRTF de FDS) et des mélanges (b) $t=0$ min et (c) $t=800$ min pour les compositions relatives à (A) la mousse standard, les mortiers (B) MorSN, (C) MorS2 et (D) MorVerre.

Quelles que soient les compositions étudiées (mortiers ou mousse standard), les évolutions sur les spectres sont identiques à savoir :

- une diminution d'intensité des bandes correspondant aux liaisons -O-H de l'eau situées à 3400 et 1640 cm^{-1} ,
- une disparition de la bande caractéristique à la fumée de silice à 1100 cm^{-1} traduisant sa dissolution au cours des différentes réactions,
- et un déplacement de la bande de vibration située vers 980 cm^{-1} en fonction du temps.

Ces similitudes révèlent que l'ajout de granulats ne semble donc pas avoir d'influence sur les réactions de polymérisation. Cependant, il sera opportun de vérifier leur rôle sur la réactivité en solution, par l'évolution de la position de la bande à 980 cm^{-1} au cours du temps comme annoncé.

La **Figure 5** représente l'évolution de la position de la bande centrée à 980 cm^{-1} au début de la réaction en fonction du temps. Deux informations peuvent être extraites de l'analyse de ces courbes, à savoir, la valeur du déplacement et la pente de la courbe. Quel que soit l'échantillon, une valeur similaire de déplacement est observée de l'ordre de 26 cm^{-1} traduisant l'existence des différents réseaux présents dans ce type de matériaux [14].

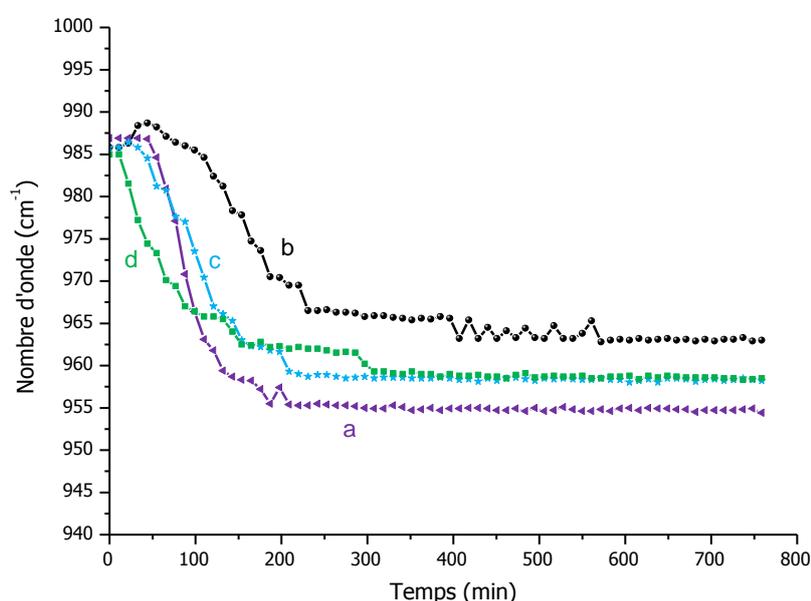


Figure 5 : évolution de la position de la bande Si-O-M durant le suivi *in situ* des échantillons de (a) mousse standard et de (b) MorSn, (c) MorS2 et (d) Morverre.

Les principales différences entre les granulats et le mélange réactif résident sur les valeurs des pentes. Afin d'établir une comparaison entre les différents granulats, ils vont être comparés en fonction de leur composition chimique à savoir ceux contenant du quartz et celui contenant l'élément sodium.

Mortiers MorSn et MorS2

La principale disparité physicochimique est relative à leur diamètre médian soit ($D_{50}=700\text{ }\mu\text{m}$ pour Sn et $D_{50}=560\text{ }\mu\text{m}$ pour S2). En présence de l'ajout S2, l'évolution est assez similaire à celle du mélange réactif seul, ce qui souligne que cet additif perturbe peu les réactions de polymérisation. Néanmoins, en surface des grains de sable il pourrait y avoir une altération se manifestant par la création d'une couche protectrice assimilable à un dépôt de verre pouvant

réagir avec le liant. En effet, des études au laboratoire ont montré qu'il était possible de consolider un empilement granulaire de sable par du silicate alcalin [15]. En revanche, l'ajout du sable normalisé (MorSn) entraîne un retard sur les réactions de polymérisation puisque la diminution de la variation de la bande intervient pour une durée plus importante. En effet, cet additif présentant une large gamme de distribution en taille, induit simultanément des perturbations chimiques (similaires au sable S2) et granulaires. Ces dernières ont pour effet de retarder les différents mécanismes de prise puisqu'il y a à la fois des répulsions chimiques et gravitationnelles en compétition.

Mortier Morverre

En présence de verre recyclé, la diminution de la bande de vibration Si-O-M en fonction du temps est plus rapide que pour le milieu initial. Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité supplémentaire d'espèces siliceuses contenant plus d'atomes d'oxygène non-pontants due aux atomes de sodium [16]. En effet, ces entités vont réagir plus rapidement avec les espèces aluminosilicatées et conduire à des réactions de polymérisation plus favorables [17].

Ces études révèlent que la réactivité du mélange initial peut être régie soit par la granulométrie de l'additif soit par la teneur en espèces siliceuses. Il sera donc possible de modifier la viscosité du milieu, par des additifs de grande diffusion ou des produits recyclés.

b. Analyse thermique des différentes formulations

L'analyse thermique des différents mélanges permet de suivre la formation du liant au cours du temps. Les variations de signal du flux de chaleur ne sont détectées qu'au début de l'analyse. Pour une meilleure visualisation, le flux de chaleur en fonction du temps des échantillons (**Figure 6**) n'est présenté que pendant les 40 premières minutes. L'allure générale des courbes est sensiblement la même avec un large pic endothermique au début de la réaction, attribué au départ d'eau dues aux différentes réactions. Toutefois, une différence peut être remarquée pour la mousse standard où les phénomènes sont plus prononcés. La principale différence entre les mortiers et la mousse standard est la quantité de liant présente moins importante pour les mortiers (37% de la masse totale).

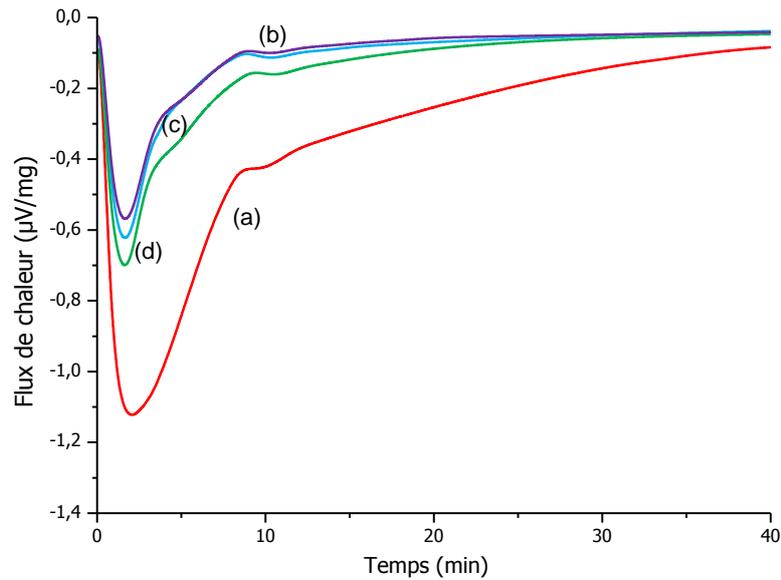


Figure 6 : courbes des flux de chaleur en fonction du temps pour les échantillons de (a) mousse standard, (b) MorSN, (c) MorS2 et (d) Morverre.

Une analyse plus détaillée des profils des courbes de flux de chaleur conduit à l'identification de plusieurs phénomènes endothermiques par la dérivée première du flux de chaleur en fonction du temps. Ainsi, quatre zones différentes ont été définies en accord avec les données de E. Prud'homme et al [4]. La **Figure 7** montre l'identification des différents phénomènes endothermiques pour l'échantillon MorS2. Pour chaque zone, la perte de masse associée a été déterminée et reportée (**Figure 8** et **annexe IV-2**) pour les mortiers et la mousse standard.

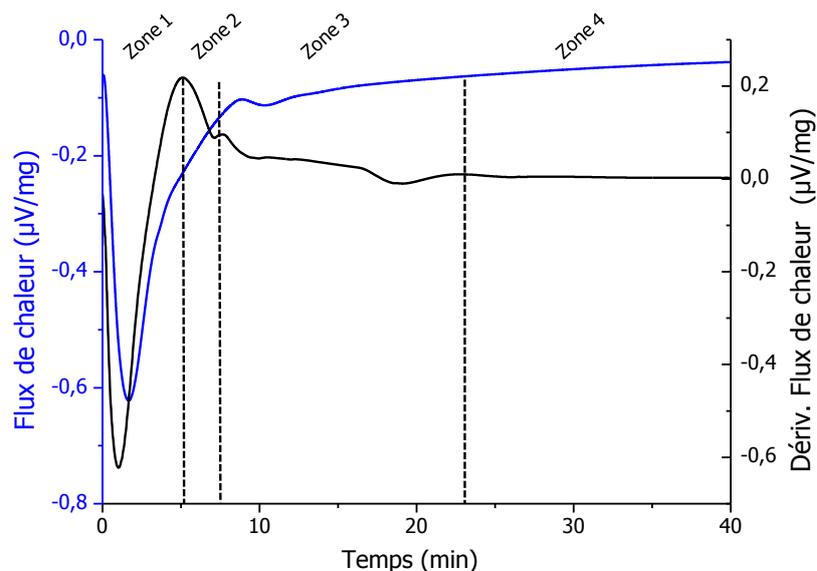


Figure 7 : décomposition des différentes zones identifiées lors de la formation de l'échantillon MorS2.

La valeur de perte de masse totale ramenée à la quantité de mousse standard, est voisine de 30% pour tous les échantillons. Il est donc possible d'établir des mécanismes en fonction des zones basées sur la quantité d'eau mise en jeu lors de ces étapes :

- La première zone peut être attribuée à la dissolution des matières premières (métakaolin et fumée de silice) nécessaire aux équilibres de spéciation.
- La seconde correspond à la formation des oligomères à partir de la saturation de la solution.
- La troisième est caractéristique de la formation du réseau polymérique par les réactions de polycondensation et la création de liaisons covalentes menant à la consolidation du matériau.
- La dernière zone est attribuée à l'élimination de l'eau libérée par les réactions de polycondensation [18].

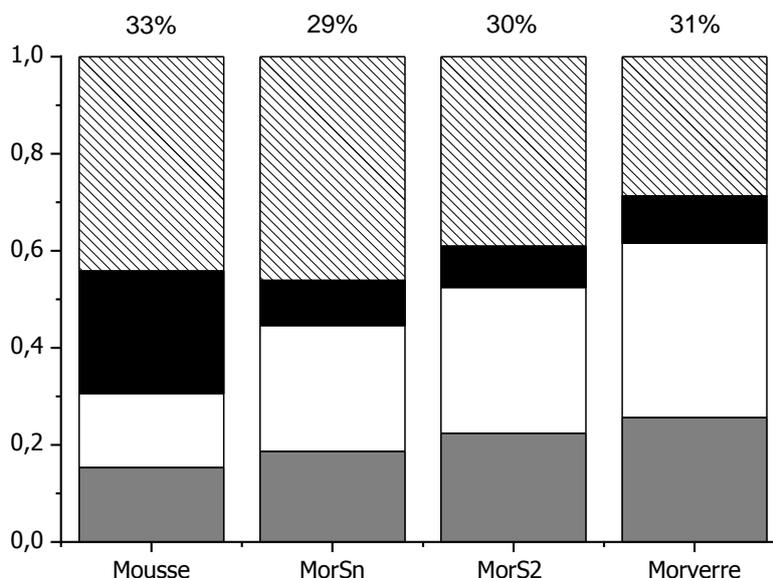


Figure 8 : valeurs des pertes de masse déterminées à partir des courbes d'analyse thermique (■ 1^{ère}, □ 2^{ème}, ■ 3^{ème} et ▨ 4^{ème} zone) pour les quatre formulations.

La perte de masse observée lors de la spéciation des espèces (zone 1) est légèrement supérieure pour les mortiers que pour la mousse standard due aux interactions liées aux additifs. En effet, dans ce cas, la dissolution des matières premières requiert alors plus d'énergie.

Concernant la deuxième zone, la perte de masse à nouveau plus élevée pour les mortiers que pour la mousse standard est encore attribuable aux additifs. Par ailleurs, ce phénomène est exacerbé en présence de l'ajout de verre avec un optimum de 11%. Dans ce cas, il y a une

compétition qui s'établit entre les espèces dissoutes et celles libérées en solution par le verre en présence du milieu alcalin.

Les quantités mises en jeu dans la troisième zone sont la résultante des étapes précédentes. En effet, la quantité relative à la mousse standard est plus grande que celle des mortiers traduisant un plus grand nombre de réaction de polycondensation et par conséquent une quantité d'eau libérée plus importante.

La phase de consolidation est quasiment la même pour tous les échantillons à l'exception de la composition Morverre qui présente une valeur plus faible. Dans ce cas, le fait que le verre soit altérable en milieu basique est un facteur limitant puisque des espèces siliceuses peuvent être libérées en continu [4].

Le point clef est que l'addition de granulat permet de contrôler en partie les étapes de consolidation du réseau.

L'addition de granulats dans le mélange de géopolymère poreux permet de contrôler les équilibres de spéciation responsables de la consolidation.

2. Propriétés mécaniques

La connaissance de la résistance en compression est un paramètre essentiel pour le choix du mortier. En effet, ce dernier doit à la fois avoir une résistance suffisante pour supporter le poids du mur, mais aussi avoir une résistance du même ordre de grandeur que les matériaux avec lesquels il est en contact.

La **Figure 9** représente les photographies des différentes éprouvettes testées ainsi que le comportement mécanique en fonction du déplacement pour chaque composition. Pour des raisons de clarté, une seule courbe représentative des séries d'essai a été présentée. La valeur de résistance à la compression moyenne obtenue pour la mousse standard est de 1,3 MPa avec un écart type moyen de 0,1 MPa. Cet écart-type sur les résultats de mesure est relativement faible, ce qui met en évidence une faible dispersion des valeurs et une homogénéité satisfaisante des éprouvettes. La faible valeur de résistance est due à la porosité hétérogène lors du séchage à la température ambiante [19]. Concernant les mortiers, une valeur maximale moyenne respectivement de 9,5 (1,0), 5,6 (0,3) et 3 (0,8) MPa est obtenue pour MorS2, MorSN et Morverre. D'une manière générale, l'ajout de granulat augmente la valeur de la contrainte en compression.

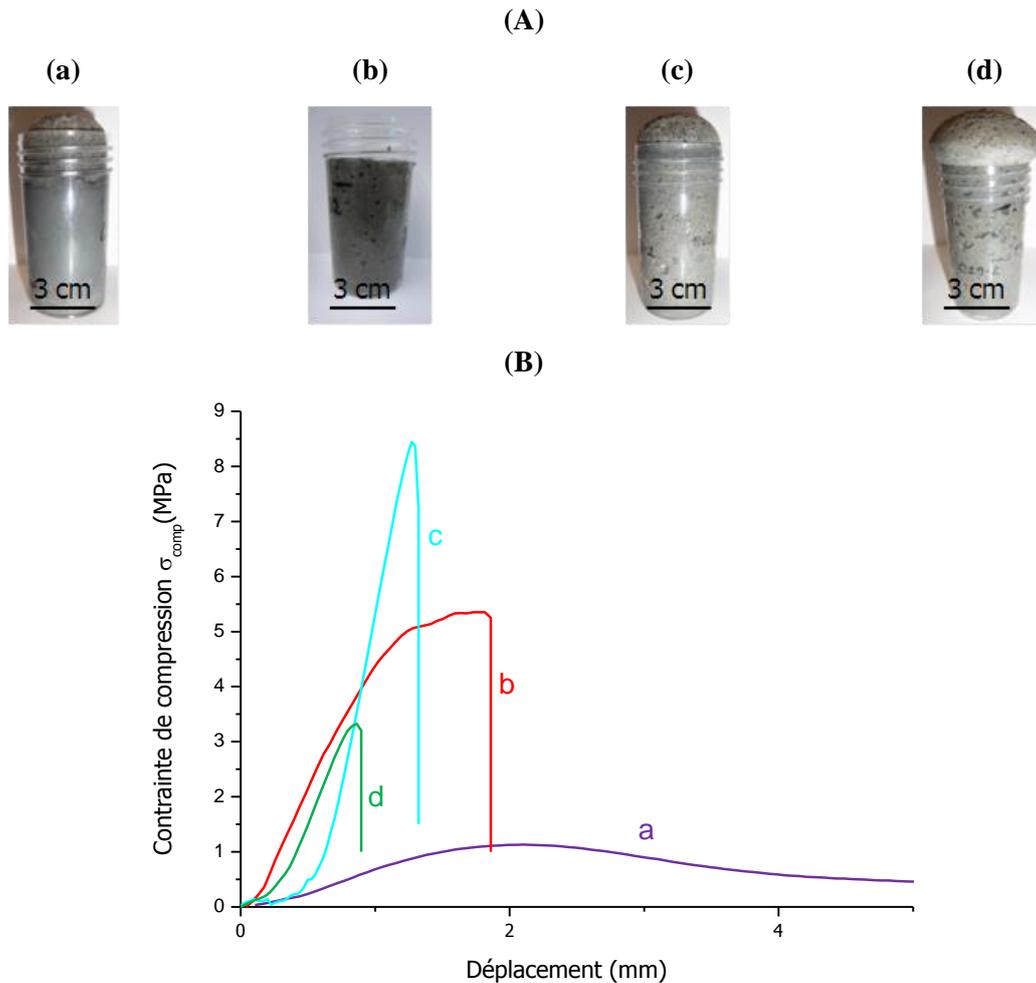


Figure 9 : (A) différentes éprouvettes testées et (B) comportement mécanique des échantillons en compression, (a) mousse standard, (b) MorSN, (c) MorS2 et (d) Morverre.

L'analyse du comportement mécanique des mortiers en compression donne des informations complémentaires pour la compréhension de l'influence de l'ajout des granulats. Quels que soient les échantillons de mortiers, le comportement mécanique obtenu est caractéristique d'une rupture fragile alors que la mousse standard présente un comportement plastique en s'écrasant. La distribution granulométrique des sables SN et S2 respectivement de diamètre moyen de 700 μm et 460 μm semble aussi avoir une influence sur la résistance en compression.

Ces différents agrégats jouent le rôle de renfort dans la matrice de par leur forme, leur état de surface et leur granulométrie [20]. Ce dernier paramètre va régir l'empilement granulaire au sein du matériau alors que la forme et l'état de surface vont gouverner les phénomènes d'adhérence des grains avec le liant. La **Figure 10** rassemble des photos MEB de la microstructure de MorS2 réalisées sur une éprouvette de compression après essai. Des images

de la microstructure de MorSN, Morverre et mousse standard sont rassemblées en **annexe IV-3**. Comme attendu, les grains de sable sont enrobés par le liant géopolymérique poreux entraînant de la macroporosité. L'adhérence observée entre le liant géopolymère et la surface des grains de sable est en accord avec les travaux de la littérature [15], où il a été montré qu'il y avait des réactions de surface entre le sable et un milieu alcalin.

Il a été souligné précédemment que la surface des grains peut être partiellement attaquée par le milieu basique et que des espèces siliceuses peuvent être libérées dans le mortier, en fonction de l'état cristallisé (quartz) ou amorphe (verre). Selon leur taux dans le milieu, les équilibres de spéciation seront modifiés entraînant la formation de différents réseaux.

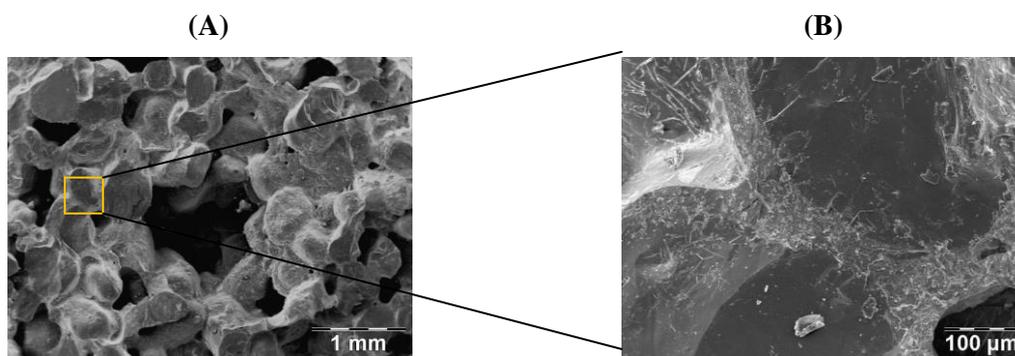


Figure 10 : images MEB (A) microstructure de MorS2 et (B) agrandissement présentant un grain de sable S2 enrobé par le liant.

La granulométrie et la nature chimique des granulats ont une influence sur la résistance mécanique des mortiers en compression. Il est donc possible d'adapter la résistance du mortier en fonction du matériau à assembler.

3. Discussion

Afin de compléter les relations entre la taille des grains des ajouts de silice et la formation du réseau, des sables de même nature que S2 (Quartz) avec des granulométries différentes ont été sélectionnés pour comprendre leur rôle lors de la synthèse de mortier. Le **Tableau 2** présente le diamètre médian (D_{50}) et le pourcentage de silice des ajouts utilisés pour la synthèse de ces mortiers. Pour chaque échantillon, la pente et la valeur du déplacement de la bande correspondant aux liaisons Si-O-M ont été déterminées à partir des suivis par IRTF in situ. Pour rappel, la pente donne des informations sur la cinétique de la réaction et la valeur du déplacement de la bande Si-O-M traduit la nature des liaisons établies.

Tableau 2 : nomenclature, valeur du D50 et pourcentage de silice des additifs utilisés pour la synthèse des mortiers.

Echantillon	MorS2	MorS4	MorS8	MorS2S8 *	MorSn	MorVerre
D50 (µm)	560	350	250	360	420	470
SiO ₂ (% massique)	98	98	98	98	96	73

La **Figure 11** présente la pente et la valeur du déplacement de la bande Si-O-M en fonction du D₅₀ des additifs contenant 98% de silice.

L'analyse de la pente en fonction du diamètre médian des additifs met en évidence une relation linéaire décroissante entre ces deux paramètres. Plus la taille des grains est élevée, plus la valeur absolue de la pente est importante, ce qui induit une cinétique de réaction plus rapide en présence de grains de taille élevée. En effet, en présence d'un sable fin 'S8', le liant géopolymérique aura tendance à lier les grains par la création de ponts silicatés enrobant les grains de quartz [21]. Il se forme alors une couche de verre silicaté, qui a pour conséquence d'appauvrir le liant silicaté limitant aussi les réactions de géopolymérisation.

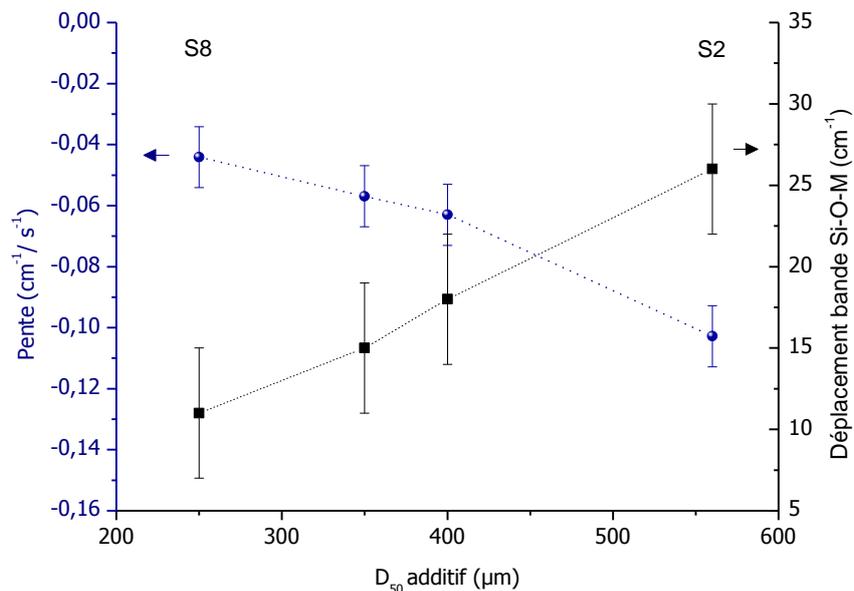


Figure 11 : valeur de la pente et du déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la valeur du D50 pour les mortiers à base de sable contenant 98% de silice.

En présence de grains de tailles plus élevées, le phénomène est moins marqué d'une part par des effets d'empilements granulaires et d'autre part, par une diminution des points de contact possibles.

* Mélange 50/50 S2 et S8 en masse

Le même type de comportement est noté pour la valeur du déplacement de la bande Si-O-M. Plus la taille des grains est petite, plus la valeur du déplacement est faible. Ceci met en évidence la formation de réseaux différents en fonction de la taille des grains. Plus les grains sont petits, plus il y aura des interactions avec le liant silicaté. Le déficit d'espèces siliceuses va alors se traduire par l'apparition de liaisons différentes qui vont alors entraîner une diminution de la valeur du déplacement de cette bande Si-O-M.

La **Figure 12** représente le rapport (pente FTIR / % molaire SiO₂) en fonction du diamètre médian pour tous les mortiers synthétisés (MorS2, MorS4, MorS8, MorS2-S8, MorSn et MorVerre). D'une manière générale, plus la valeur du D₅₀ augmente, plus la valeur du rapport diminue ce qui est en accord avec les observations précédentes. Néanmoins, les valeurs obtenues pour les échantillons MorSn et MorVerre se différencient par rapport aux autres.

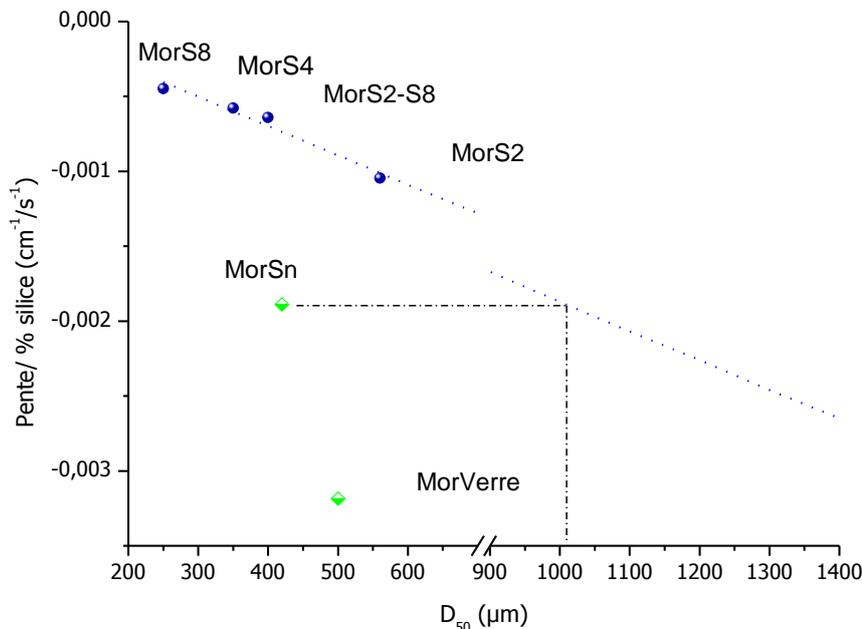


Figure 12 : évolution du rapport de la pente sur le pourcentage de silice des additifs en fonction de leur diamètre médian, (... courbe de tendance).

Concernant les échantillons MorS2, MorS4, MorS8 et MorS2-S8 une variation linéaire entre la valeur du D₅₀ et le rapport est observée, comme le montre la droite de tendance.

A partir de cette droite, il est possible de déterminer la valeur du D₅₀ qui correspondrait à la valeur du rapport trouvée pour le mortier MorSn ($-0,183/96 = -1,91 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) s'il suivait cette tendance. La valeur du D₅₀ trouvée est proche de 1000 μm, alors qu'en réalité la valeur du D₅₀ mesurée pour le sable Sn est autour de 420 μm. Cet additif présente contrairement aux

autres une distribution granulométrique très large allant de 80 μm à 2000 μm , avec une quantité de grains supérieure à 1 mm autour de 30%. Cette distribution granulométrique particulière et notamment la présence de grains de taille élevée pourrait expliquer l'écart avec la droite de tendance. Les interactions des grains de taille importante avec le milieu alcalin sont en effet moins favorables, ce qui perturbe moins les réactions au sein des équilibres de spéciation. Ce phénomène souligne une influence prépondérante de la taille des grains sur les réactions de polycondensation.

Concernant l'échantillon MorVerre, en plus de l'effet d'une répartition granulométrique étendue, s'ajoute la contribution des ions Na^+ qui créent des espèces silicatées contenant des atomes d'oxygène non pontants [22]. Celles-ci auraient pour conséquence de limiter la consommation des espèces silicatées présentes au sein du mélange initial et donc d'accélérer les réactions de géopolymérisation.

La taille des grains des additifs modifie à la fois la cinétique de réaction et la nature des liaisons établies au sein du réseau.

IV. CONSTRUCTION D'UN MUR

Afin de valider la faisabilité d'un système constructif et d'évaluer ses performances hydriques, la construction d'un mur à l'échelle réelle a été réalisée. Ce type d'essai sur mur en grandeur réelle est peu fréquent, notamment sur des systèmes constructifs composites à base de bois et de briques en terre crue. Le mur a été construit au sein de l'équipe GCD du GEMH afin d'effectuer les essais de caractérisation hydrique.

1. Appareillage et méthodologie

a. Description de la double enceinte climatique

La double enceinte climatique (**Figure 13**) du laboratoire permet de créer des conditions de température et d'humidité contrôlées de chaque côté d'une paroi de surface $L \times h = 2,4 \times 2,5 \text{ m}^2$. Le mur disposé sur un cadre mobile est placé entre les deux chambres, notées respectivement chambre humide « H » et chambre sèche « S ». La température de l'air est contrôlée par l'intermédiaire d'un ensemble de refroidissement. L'augmentation d'humidité est assurée par un humidificateur dont la quantité d'eau entrante est contrôlée. L'assèchement de la chambre se fait par condensation de la vapeur d'eau de l'air sur la batterie de

déshumidification, la quantité d'eau condensée est ensuite évaluée. Les éléments de régulation étant placés à l'intérieur des chambres, des phénomènes de condensation indésirables peuvent se produire pendant les essais, ajoutant une difficulté supplémentaire pour l'interprétation des résultats. L'homogénéisation de l'air dans la chambre est assurée par une circulation d'air à l'aide d'un ventilateur. L'étanchéité entre les chambres et le cadre mobile est assurée par des joints pneumatiques.

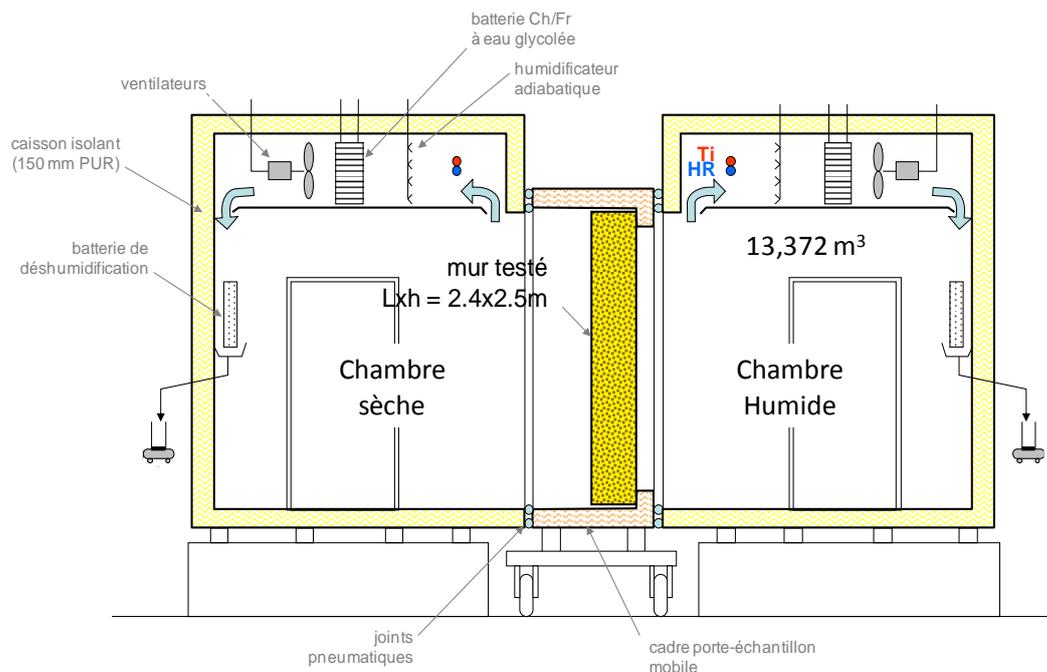


Figure 13 : schéma général de la double chambre climatique.

b. Les étapes de construction

La construction d'un mur, très éloignée d'une approche en laboratoire n'a pas été facile et a duré trois semaines. La paroi testée est une cloison intérieure à ossature bois, dont le remplissage est constitué de briques en terre crue Br_1 ($L \times P \times H = 223 \times 110 \times 60 \text{ mm}^3$). Le mur est constitué de trois compartiments de briques délimités par des raidisseurs en bois. Le schéma de construction du mur est présenté en **annexe IV-4**.

Dans un premier temps, le cadre en bois accueillant les briques de remplissage a été construit. L'enceinte étant de grandes dimensions, le remplissage de l'ossature s'est effectué à l'intérieur même de celle-ci. Deux types de mortiers ont été utilisés, le mortier géopolymérique MorS2 (cf. chapitre 2) pour réaliser les joints d'interface entre le bois et la brique et un mortier traditionnel (5/7 de sable et 2/7 de brique de terre crue broyée) pour monter les briques de terre. Cette dernière formulation a été choisie pour limiter le retrait lors du séchage.

La **Figure 14** montre une photographie du cadre en bois ainsi que du mur en phase de construction.



Figure 14 : (A) ossature bois du mur dans le chariot mobile et (B) mur en phase de construction placé dans la double enceinte.

c. Instrumentation du mur

L'instrumentation du mur a nécessité douze capteurs thermo-hydriques et deux capteurs de température positionnée à différents endroits dans les chambres et dans le mur. La **Figure 15** présente la position des capteurs dans l'épaisseur de la paroi ainsi qu'une photographie du mur instrumenté. Il faut distinguer :

- deux séries de cinq capteurs thermo-hydriques positionnés à l'intérieur du mur, dans des cavités percées dans les briques (**Figure 15(B)**) qui servent à contrôler l'humidité et la température dans l'épaisseur du mur. Le détail de la mise en place des sondes dans les briques est présenté en **annexe IV-5**. Les capteurs ont été disposés à des profondeurs variables selon l'épaisseur du mur. Ils ont été introduits dans différentes briques pour limiter les perturbations du flux de vapeur d'eau créées par la présence de ces derniers. La deuxième série de capteurs est identique à la première mais dans un compartiment distinct.
- deux capteurs thermo-hydriques qui contrôlent l'humidité relative et la température des chambres, placés au milieu de chacune d'elle.
- et deux capteurs de température collés sur les deux parois du mur (H et S), mesurant la température de surface.

Il est important de noter que les capteurs placés dans les briques mesurent l'humidité relative de la cavité d'air dans laquelle ils sont placés. A partir des isothermes de sorption et de

désorption présentées dans le chapitre 3, il sera possible de déterminer la teneur en eau au sein de la brique.

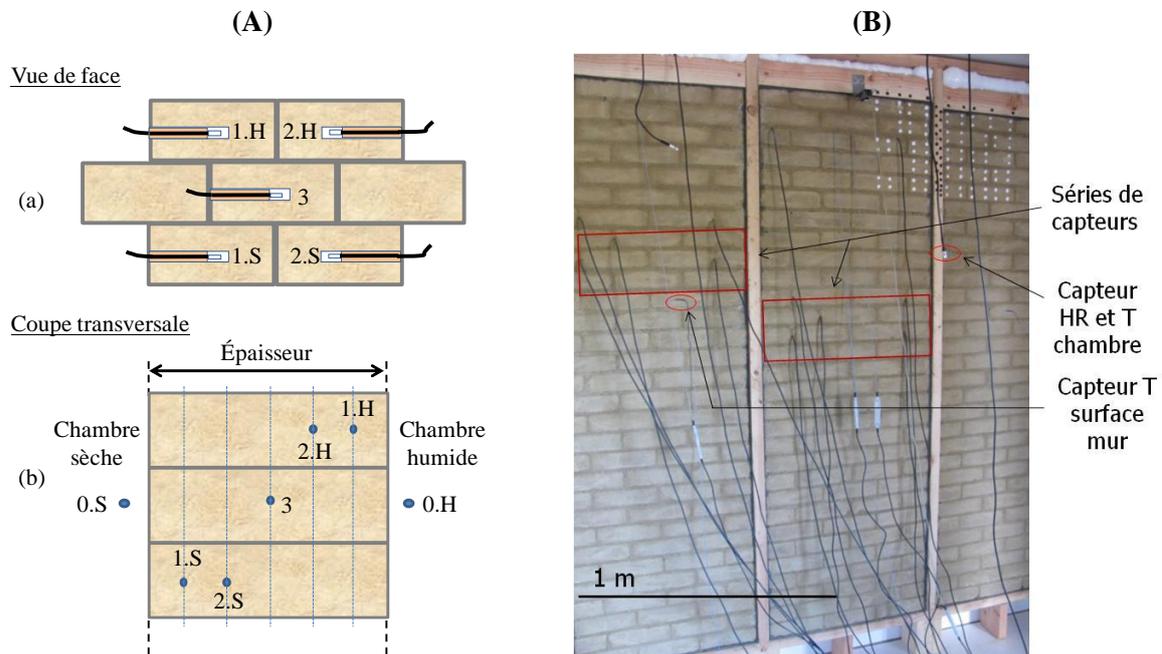


Figure 15: (A) position des capteurs (a) vue de face et (b) vue en coupe transversale et (B) photo du mur instrumenté.

d. Description des essais

Le test à grandeur réelle doit permettre de déterminer la performance du mur face aux variations hydriques imposées et d'évaluer sa capacité de sorption. Pour simplifier l'analyse, les mesures ont été réalisées à température constante (23°C), seule l'humidité relative des chambres a été régulée. Plusieurs configurations de test ont été envisagées, mais suite à des problèmes liés à l'appareillage tels que des arrêts intempestifs de l'enregistrement, des fuites et des phénomènes de condensation interne, tous les essais n'ont pu être analysés. Malgré ces problèmes de fonctionnement de la double enceinte, décalant d'autant le planning des essais, les données des essais suivants, dont les paramètres de consigne d'humidité sont présentés dans le **Tableau 3** ont pu être analysées, à savoir :

- la phase de séchage du mur après fabrication dans une ambiance à 50 %HR,
- la réponse du mur à une variation rapide d'humidité d'un seul côté de la paroi,
- et une phase de stabilisation obtenue en imposant une humidité différente de part et d'autre du mur.

Tableau 3 : détail des conditions imposées pour les essais étudiés

Essais	Chambre sèche (%HR)	Chambre humide (%HR)
Séchage	50	50
Essai dynamique <i>Variation rapide d'humidité</i>	50	90 (pendant 4 heures) puis arrêt
Essai statique <i>Stabilisation sous gradient</i>	50	80

2. Exploitation des résultats

Pour tous les essais, les deux séries de cinq capteurs montrent des variations d'humidité relative très similaires, l'évolution d'humidité dans le mur est donc considérée comme homogène. Par la suite, les résultats d'une seule série de capteurs seront alors présentés et analysés.

a. Séchage du mur :

Description des résultats

Cette étape de séchage est une phase préliminaire qui permet d'estimer la quantité d'eau contenue dans le mur après la fabrication et après le séchage afin d'évaluer le temps nécessaire pour diminuer son humidité jusqu'à une valeur de 50 %HR. La **Figure 16** présente l'évolution de l'humidité relative donnée par les capteurs placés dans l'épaisseur du mur. Quels que soient les capteurs, le même profil de courbe est observé. Il faut environ 500 heures pour atteindre une humidité inférieure à 55 % dans le mur. La diminution de l'humidité relative mesurée est rapide les 150 premières heures puis ralentit avant de se stabiliser.

Au début de la phase de séchage, les capteurs proches des surfaces externes des briques (1S et 1H) indiquent une humidité relative inférieure (77,5 %HR) par rapport à ceux disposés à l'intérieur 82 %HR (2S, 3 et 2 H). Par conséquent, les faces externes des briques sont plus sèches que le cœur et cela est observé tout au long de l'essai. L'humidité relative donnée par les capteurs proches de la surface (1S et 1H) décroît plus rapidement qu'à l'intérieur du mur. A titre d'exemple, après 24 heures, la variation d'humidité enregistrée par les capteurs 1S, 1H est d'environ 6 %HR alors qu'elle n'est que d'environ 1 %HR pour les capteurs 3, 2H et 1H.

De plus, cette diminution d'humidité relative est homogène sur les deux surfaces du mur (capteurs 1S et 1H) puisque les courbes de relevé d'humidité se superposent parfaitement. La même observation est faite pour les capteurs 2S et 2H, le capteur 3 indique quant à lui une humidité relative légèrement inférieure après 100 heures d'essai.

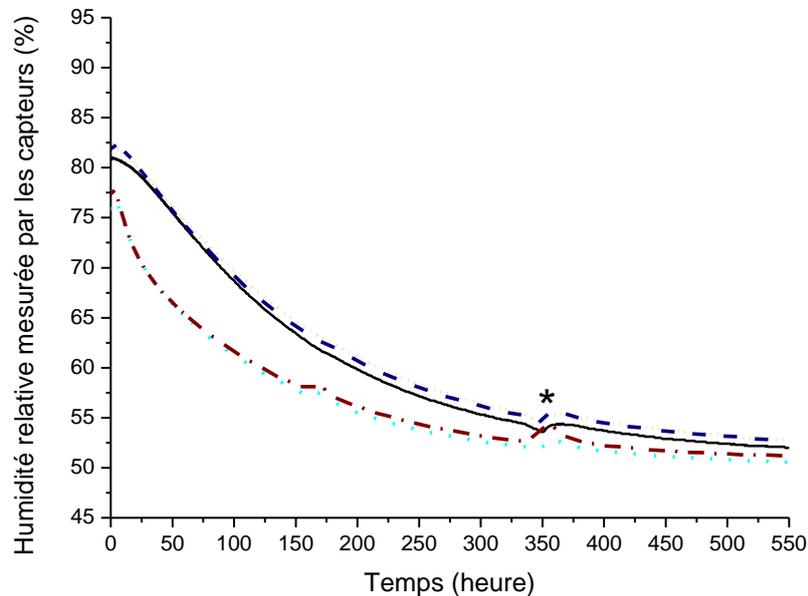


Figure 16 : évolution de l'humidité relative donnée par les capteurs \cdots 1S, \cdots 2S, — 3, - - 2H et - . - . 1H en fonction du temps (* arrêt machine intempestif).

D'un point de vue mécanique, le séchage du mur a conduit à de petites fissurations, ces dernières sont localisées dans les briques et non aux interfaces comme le montre la **Figure 17**. Cette observation souligne l'importance de l'humidité des produits lors de la mise en œuvre. Il faudrait donc que l'ensemble des briques soient stables afin de limiter ces variations dimensionnelles [23]. Ceci montre également que la réalisation de ce mur a permis de pallier le problème de fissuration entre le bois et la terre crue.

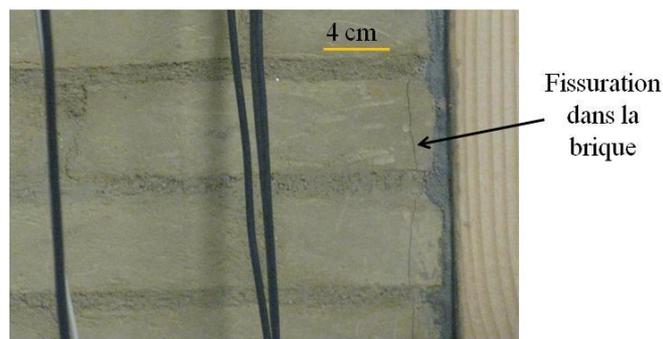


Figure 17 : état du mur après séchage à 50 %HR montrant de petites fissurations localisées dans la brique.

Evaluation de la quantité d'eau contenue dans le mur

Pour estimer la quantité d'eau contenue dans le mur, plusieurs hypothèses sont nécessaires comme la non prise en compte des différents mortiers. Le mur est considéré comme étant uniquement rempli de brique Br_1 , la surface prise en compte pour le calcul est de $4,35 \text{ m}^3$. Il a été considéré ensuite que l'humidité relative indiquée par les capteurs est homogène au voisinage de ces derniers. L'épaisseur du mur a alors été segmentée en sept tranches soit deux tranches de 7,5 mm d'épaisseur (tranches externes sèche et humide) et cinq tranches internes (deux tranches de 17,5 mm et trois tranches de 20 mm) comme le montre la **Figure 18**. Chaque tranche est considérée comme étant en équilibre avec l'humidité relative indiquée par les capteurs.

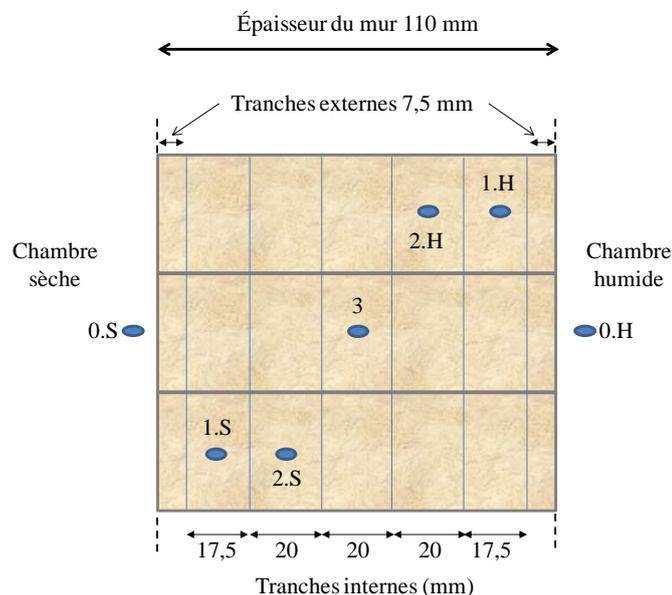


Figure 18 : schéma montrant la segmentation du mur en sept tranches d'épaisseur.

A partir des isothermes de sorption présentés dans le chapitre 3, la teneur en eau U correspondante à l'humidité relative de la tranche est déterminée. Il faut noter qu'une hystérésis a été mise en évidence entre la courbe de sorption et de désorption pour la brique Br_1 . Pour les calculs, ne connaissant pas le taux hydrique des briques (de la sortie de fabrication à la construction du mur), les valeurs de teneur en eau ont été déterminées à partir de la moyenne des deux isothermes. Par exemple, lorsque le capteur 1H indique 65 %HR, la teneur en eau correspondante ($U_{tranche}$ est de 2,37 (cf. chapitre 3). Connaissant le volume de la tranche ($Vol_{tranche}$) et la masse volumique de la brique (ρ), la masse d'eau contenue dans la tranche est estimée selon l'équation 1.

$$m_{\text{eau tranche}} = \text{Vol}_{\text{tranche}} \times U_{\text{tranche}} \times \rho_{\text{brique}} \quad \text{eq 1}$$

Ainsi, la quantité d'eau contenue dans le mur est estimée à 24 kg au début de l'essai et à 13 kg après 550 heures, le mur a donc libéré près de 11 kg d'eau en 550 heures soit environ $5,55 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le mur après fabrication contient une quantité d'eau importante, les variations d'humidité des briques interviennent en premier lieu en surface.

b. Variation rapide d'humidité relative à 90 %

Cet essai consiste à simuler l'effet d'une augmentation brutale d'humidité sur un des côtés du mur. La montée en humidité jusqu'à 90 % dure 1h puis est suivie d'un palier de 3h. Ensuite, la régulation hydrique a été arrêtée dans la chambre humide afin d'observer le comportement du mur sans régulation imposée. Il faut savoir que pour un volume adiabatique de $13,37 \text{ m}^3$ la quantité d'eau nécessaire pour passer d'une condition de 50 à 90 %HR à 23°C est de 0,109 kg (**annexe IV-6**). Durant la phase de montée en humidité, la quantité d'eau totale injectée dans la chambre humide a été de 1,25 kg, soit onze fois plus que la quantité d'eau théorique. Il s'avère que cet écart est dû à la condensation d'une grande partie de l'eau injectée sur l'ensemble de refroidissement de la chambre. Toutefois, l'essai n'a pas été bloqué et au cours du temps, toute l'eau condensée a été adsorbée par le mur.

La **Figure 19** présente l'évolution de l'humidité relative au sein des chambres (S et H) et dans l'épaisseur du mur au cours de l'essai. L'humidité relative de la chambre sèche suit la consigne fixée à 50 %HR. L'humidité relative de la chambre humide suit également la consigne, elle augmente rapidement (1 heure) jusqu'à 90 %HR puis reste à cette valeur pendant une durée de 3 heures. Ensuite l'humidité relative de la pièce diminue jusqu'à 85 %HR où un palier est de nouveau observé (**Figure 19** ; points A et B). Ce palier d'une durée de 14 heures, correspond au temps nécessaire pour évaporer tout le surplus d'eau condensée sur l'ensemble de refroidissement et être adsorbé par le mur. Ensuite, l'humidité relative de la chambre diminue et se stabilise à une valeur proche de 61 %HR. Concernant les capteurs internes, l'humidité du capteur 1H (proche de la surface), augmente rapidement jusqu'à 65 %HR pour ensuite diminuer après 30 heures et se stabiliser vers 60 % après 120 heures. Les autres capteurs indiquent aussi une augmentation d'humidité mais avec un décalage temporel.

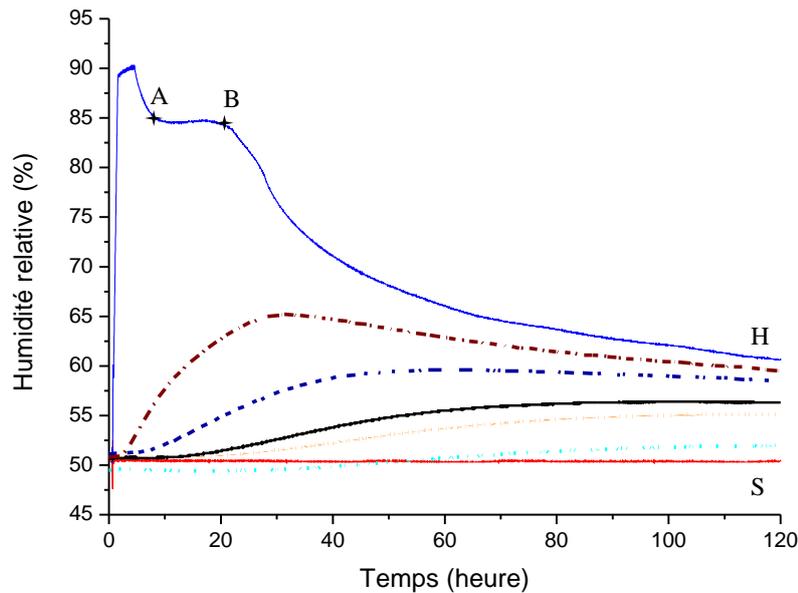


Figure 19 : évolution de l'humidité relative des chambres (—S, —H) et dans l'épaisseur des briques (····1S, ····2S, —3, - - 2H et - · - · 1H).

A titre d'exemple, le capteur 3 situé au centre de la brique mesure une augmentation d'humidité relative de 1 %HR qu'après 20 heures. Plus les capteurs sont éloignés du côté humide, moins l'augmentation de l'humidité est importante et plus elle est déphasée. Par exemple, le capteur 1S indique une augmentation d'humidité de 50 à 52 %HR en 120 heures. Quels que soient les capteurs, l'humidité se stabilise après 120 heures. Ceci est corrélé par la **Figure 20** qui présente l'évolution de la quantité d'eau totale contenue dans le mur en fonction du temps. La quantité d'eau, estimée au début de l'essai d'environ 15,6 kg, augmente puis se stabilise à une valeur proche de 17,0 kg, entraînant une différence de 1,4 kg. Le mur a donc adsorbé une quantité d'eau équivalente (1,4 kg) à celle injectée (1,25 kg) en considérant les approximations du calcul présentées précédemment.

L'humidité est rapidement adsorbée par les premières couches proches de la surface puis diffuse lentement vers l'intérieur.

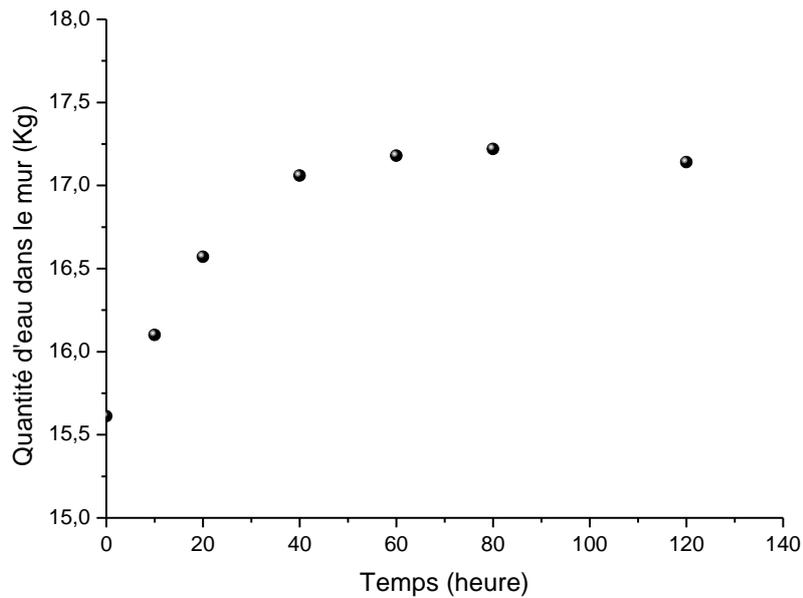


Figure 20 : évolution de la quantité d'eau du mur estimée en fonction du temps pour l'essai en dynamique.

c. Phase de stabilisation sous gradient d'humidité

Cet essai consiste à imposer un gradient d'humidité entre les deux faces du mur. La **Figure 21** montre l'évolution de l'humidité relative mesurée par les capteurs au cours de l'essai.

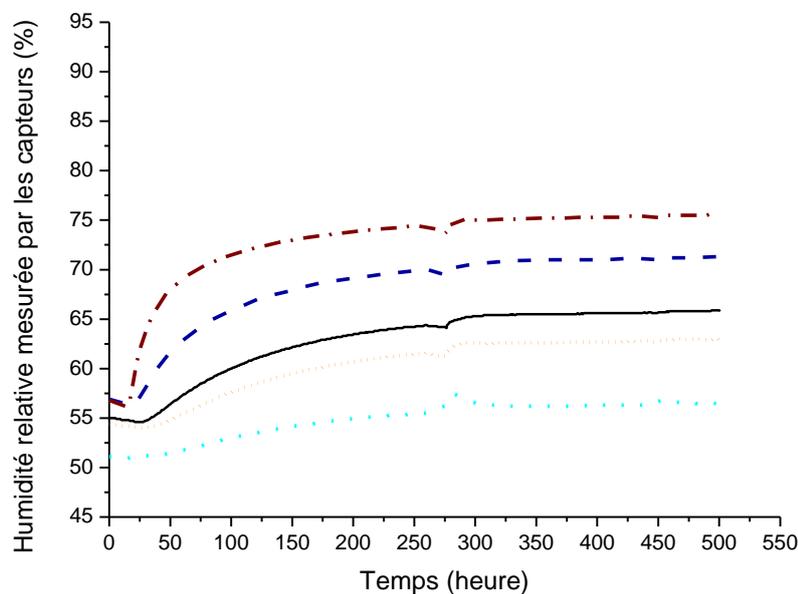


Figure 21 : évolution de l'humidité relative mesurée par les capteurs $\cdot\cdot\cdot$ 1S, \dots 2S, — 3, - - 2H et - . - 1H en fonction du temps pour l'essai de stabilisation sous gradient d'humidité (50-80 %HR).

L'humidité mesurée par les capteurs évolue différemment suivant leur position dans le mur. Plus les capteurs sont proches du côté humide (80 %), plus l'augmentation est rapide et

importante. Après 500 heures, les capteurs 1S, 2S, 3, 2H et 1H se stabilisent respectivement à 56, 63, 66, 71, et 76 %HR. Il à noter que l'ensemble des capteurs est quasiment stable après 300 heures. Une fois stabilisé le mur contient une quantité d'eau de 20,0 kg ce qui correspond à 3,5 kg de plus par rapport au 16,5 kg de départ.

Comme pour l'essai précédent, il faut souligner qu'après stabilisation, l'humidité dans l'épaisseur du mur n'est pas homogène. En fonction de la position, l'humidité évolue de façon progressive entre les valeurs imposées de part et d'autre de la paroi. Par exemple, pour les conditions d'essai choisies (50-80 %HR), les valeurs d'humidité vont être comprises entre 56 %HR pour le côté sec et 75 %HR pour le côté humide. Il faut noter que l'épaisseur du mur va influencer la cinétique de transfert, plus elle est importante, plus le temps nécessaire à la stabilisation sera important. Le mur assure donc le rôle de tampon entre les deux conditions.

Lorsque le mur est soumis à un gradient d'humidité relative, l'humidité interne évolue linéairement entre les deux conditions.

d. Bilan des essais

La **Figure 22** présente l'évolution de l'humidité relative mesurée par les capteurs à différents temps pour les trois essais étudiés. L'essai de séchage à 50 %HR (**Figure 22(A)**) a mis en évidence que les variations d'humidité à l'intérieur de la brique intervenaient en premier lieu en surface. Par exemple, après 50 heures de mesure, la variation d'humidité relative mesurée par les capteurs 1S et 1H est d'environ de 10 % alors qu'elle est autour de 6 % pour les capteurs centraux (2S, 3 et 2H). L'humidité des couches centrales diminue ensuite progressivement avec le temps pour atteindre un équilibre.

L'essai en dynamique (**Figure 22(B)**) a permis de montrer la réactivité du mur face à une variation brutale d'humidité. Le mur a adsorbé rapidement une quantité d'eau importante entraînant une baisse de l'humidité relative de la chambre jusqu'à 60 %HR. De plus, il s'avère que les premiers centimètres d'épaisseur du mur à proximité de la surface sollicitée, sont ceux qui sont responsables de l'adsorption de la vapeur d'eau aboutissant à la baisse d'humidité relative de la chambre. L'humidité progresse ensuite progressivement en profondeur avec un décalage temporel. Au départ tous les capteurs indiquent 50 %HR, après 40 heures d'essai, seuls les capteurs 1H et 2H indiquent une augmentation significative d'humidité relative (respectivement 65 et 59 %HR). Les valeurs indiquées par les capteurs 3, 2S et 1S n'ont quasiment pas évolué alors que l'humidité relative de chambre a déjà atteint 70 %HR.

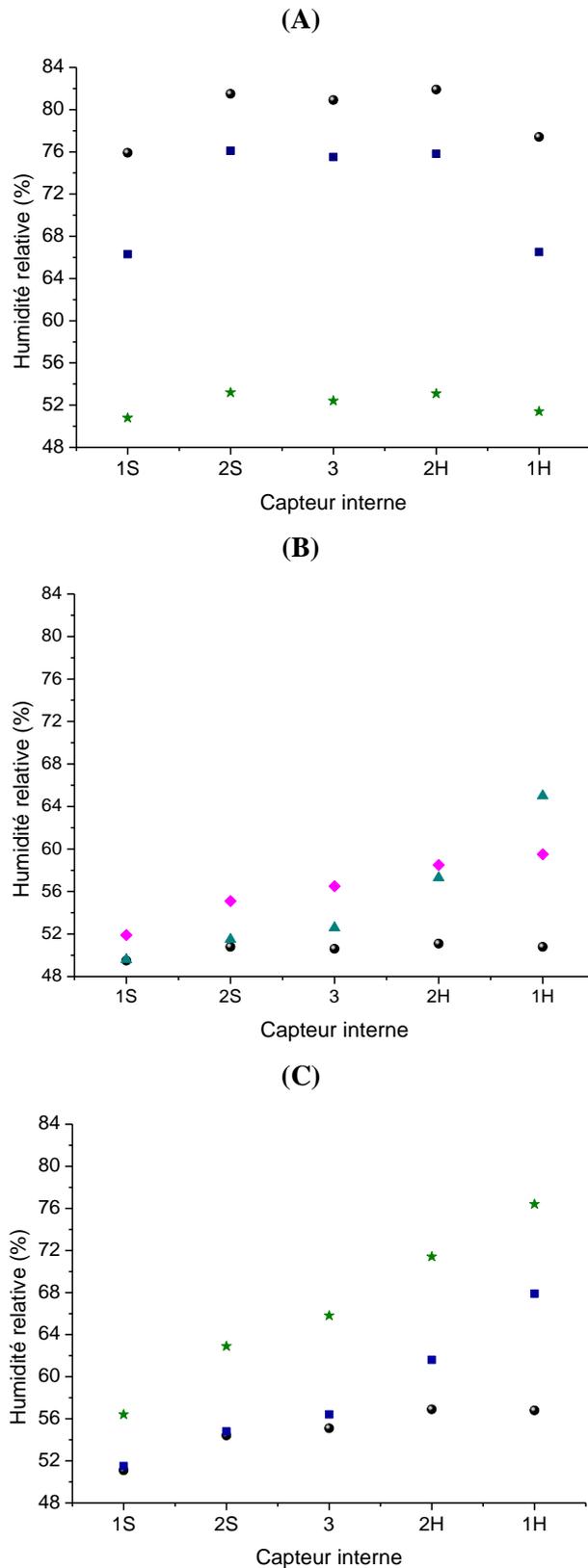


Figure 22 : évolution de l'humidité relative mesurée par les capteurs (1S, 2S, 3, 2H et 1H) à différents temps (● $t = 0$ h, ▲ $t = 30$ h, ■ $t = 50$ h, ◆ $t = 120$ h et ★ $t = 500$ h) pour (A) la phase de séchage, (B) la variation rapide d'humidité et (C) la stabilisation sous gradient.

L'essai de stabilisation sous un gradient d'humidité (**Figure 22(C)**) montre qu'une fois stable, l'humidité dans l'épaisseur du mur évolue de façon linéaire entre les valeurs imposées de chaque côté de la paroi. Au début, les capteurs indiquent une valeur d'humidité relative autour de 53 %HR. Après 500 heures, l'humidité interne est stable, les capteurs 1H, 2H, 3, 2S et 1S indiquent respectivement 76, 71, 66, 63 et 56 %HR. L'humidité relative décroît du côté humide vers le côté sec. Le mur joue alors le rôle de tampon entre les deux conditions.

V. CONCLUSION DU CHAPITRE

Le liant géopolymérique poreux « mousse standard » montre une forte adhérence avec les briques de terre crue et le bois mais sa viscosité est trop faible pour être facilement mis en œuvre. La réalisation d'un mortier, par ajout de granulats tels que des sables, a permis d'augmenter sa viscosité. D'un point de vue réactionnel, la nature et la granulométrie de ces agrégats influencent à la fois la cinétique de réaction, la nature des liaisons formées et la résistance à la compression du mortier.

L'utilisation du mortier MorS2 a permis la construction d'un mur à l'échelle réelle ne présentant pas de fissurations entre le bois et la terre malgré les variations d'humidité.

Les différents tests ont permis de déterminer les performances du mur, à savoir qu'il était capable d'adsorber une quantité d'eau importante dans un temps relativement court, permettant ainsi de réguler l'humidité relative de la pièce. L'humidité est dans un premier temps rapidement adsorbée en surface puis se propage progressivement dans l'épaisseur du mur.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gouny F, Fouchal F, Maillard P, et Rossignol S, « A geopolymer mortar for wood and earth structures », *Construction and Building Materials*, vol. 36, p. 188–195, 2012.
- [2] Prud'homme E, Michaud P, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, Joussein E, et Sauvat N, « Geomaterial foam to reinforce wood », *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 31, p. 3-10, 2010.
- [3] Neyroud JA, « Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile Kaolinite », école polytechnique fédérale de Zurich, thèse de doctorat, 1972.

-
- [4] Prud'Homme E. « Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses », université de Limoges, thèse de doctorat, 2011.
- [5] Kouassi SS, Tognonvi MT, Soro J, et Rossignol S, « Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 3013-3021, 2011.
- [6] Prud'Homme E, Michaud P, Joussein E, Clacens JM, et Rossignol S, « Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 1270-1278, 2011.
- [7] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Arrii-Clacens S, Clacens JM, et Rossignol S, « Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p. 1641-1648, 2010.
- [8] Lee WKW, et Van Deventer JSJ, « Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates », *Langmuir*, vol. 19, p. 8726-8734, 2003.
- [9] Innocenzi P, « Infrared spectroscopy of sol-gel derivated silica-based films: a spectral-microstructure overview », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 316, p. 309-319, 2003.
- [10] Handke M, Mosgawa W, et Nocun M, « Specific features of the IR spectra of silicate glasses », *Journal of Molecular Structures*, vol. 325, p. 129-136, 1994.
- [11] Criado M, Palomo A, et Fernández-Jiménez A, « Alkali activation of fly ashes. Part 1: effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products », *Fuel*, vol. 84, p. 2048-2054, 2005.
- [12] Stubican V, et Roy R, « Proton retention in heated 1:1 clays studied by infrared spectroscopy, weight loss and deuterium uptake », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, p. 1348-1351, 1961.
- [13] Paluszkiwicz C, Holtzer M, et Bobrowski A, « FTIR analysis of bentonite in moulding sands », *Journal of Molecular Structure*, vol. 880, p. 109-114, 2008.
- [14] Delair S, Prud'homme E, Peyratout C, Smith A, Michaud P, Eloy L, Joussein E, et Rossignol S, « Durability of inorganic foam in solution : The role of alkali elements in the geopolymer network », *Corrosion Science*, 2012.
- [15] Lucas, S, Tognonvi, MT, Gelet, J-L, Soro J, et Rossignol S, « Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 1310-1318, 2011.
- [16] Paul A, « Chemistry of glasses », Chapman and Hall, New York USA, 1982.
- [17] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, et Rossignol S, « Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations on the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 1908-1916, 2012.
- [18] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, et Deventer JSJ, « Geopolymer technology: the current state of the art », *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 2917-2933, 2006.

[19] Hénon J, « Contrôle de la porosité d'une mousse géopolymère. Propriétés de conductivité thermique et modélisation numérique », thèse de doctorat, université de Limoges, 2012.

[20] Neville AM, « Properties of concrete », 4^{ème} ed, Longman, 1996.

[21] Lucas S, Tognonvi M. T, Gelet J. L, Soro J, et Rossignol S, « Interactions between silica sand and sodium silicate solution during consolidation process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, p. 1310–1318, 2011.

[22] Kouassi S.S, « Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline », université de Limoges, thèse de doctorat, 2011.

[23] Morton T, « Earth Masonry », 1^{ère} ed, BRE Press, Bracknell UK, 2008.

CHAPITRE V

EVALUATION DES DIFFERENTES INTERACTIONS AU SEIN DU LIANT

I. INTRODUCTION.....	125
II. ANALYSE DE L'INTERFACE	125
1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	125
2. Résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si RMN)	126
3. Analyse par spectroscopie IRTF.....	130
III. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE	132
1. Les substitutions	133
a. Substitution $\text{FDS}_x\text{Si}400_{100-x}$	133
b. Substitution $\text{FDS}_x\text{M}5_{100-x}$	135
c. Substitution $\text{Si}400_x\text{M}5_{100-x}$	137
2. Les variations	139
a. Variation FDS_x	139
b. Variation $\text{M}5_x$	140
c. Variation $\text{Si}400_x$	142
3. Discussion.....	144
IV. CONCLUSION : MODELE D'ADHESION.....	149
1. Interaction Bo / liant	149
2. Interaction Br_2 / liant.....	150
3. Interaction Br_1 / liant.....	150
V. BIBLIOGRAPHIE.....	153

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à l'étude des espèces siliceuses dans plusieurs mélanges afin de comprendre les interactions entre les différents matériaux. Dans un premier temps, il y aura une focalisation sur l'interface à l'échelle micrométrique puis à l'échelle nanométrique. Afin d'appréhender les interactions, l'étude de différents mélanges sera réalisée. Un modèle décrivant les phénomènes sera présenté en dernière partie.

II. ANALYSE DE L'INTERFACE

1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de caractériser l'adhésion entre le bois et la terre avec la mousse standard, des images MEB des différentes interfaces (**Figure 1**) ont été réalisées.

La photographie de l'assemblage des trois matériaux (**Figure 1(A)**) montre une interface sans défauts, ni fissuration, traduisant certainement l'adhérence de la mousse avec la terre et le bois. Les images des interfaces entre la mousse et la brique Br₂ (MBr₂), la mousse avec la brique Br₁ (MBr₁) et la mousse avec le bois (MBo) présentées respectivement en **Figure 1 (B, C_a, D_a)**, confirment l'adhésion très forte de la mousse avec les autres matériaux. En effet, un contact parfait sans fissuration est observé au niveau des interfaces. Ceci peut s'expliquer par une pénétration d'une partie du mélange réactionnel dans le bois et dans les briques, avec la formation d'une nouvelle phase comme évoqués dans la conclusion du chapitre 3. Pour corroborer cette hypothèse, la phase délimitée par les deux traits blancs sur la **Figure 1 (C_b)** est la conséquence de la pénétration de la mousse dans la brique Br₁.

De plus, une analyse élémentaire chimique réalisée par la société FEI¹ a été effectuée sur l'interface bois-mousse (**Figure 1 (D_b)**). Celle-ci met en évidence une concentration en élément potassium supérieure au niveau du contact de la mousse avec le bois (marron foncé, +K) par rapport à la concentration en potassium du bois (marron clair, -K). Ceci traduit tout au moins une pénétration de l'élément potassium de la mousse vers le bois mais aussi une pénétration d'autres éléments présents dans le mélange réactionnel.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'analyse RMN à l'échelle locale va permettre de déterminer les espèces locales présentes dans la mousse et par conséquent de déduire les espèces qui ont interagi avec les différents supports.

¹ Eindhoven, Phillips

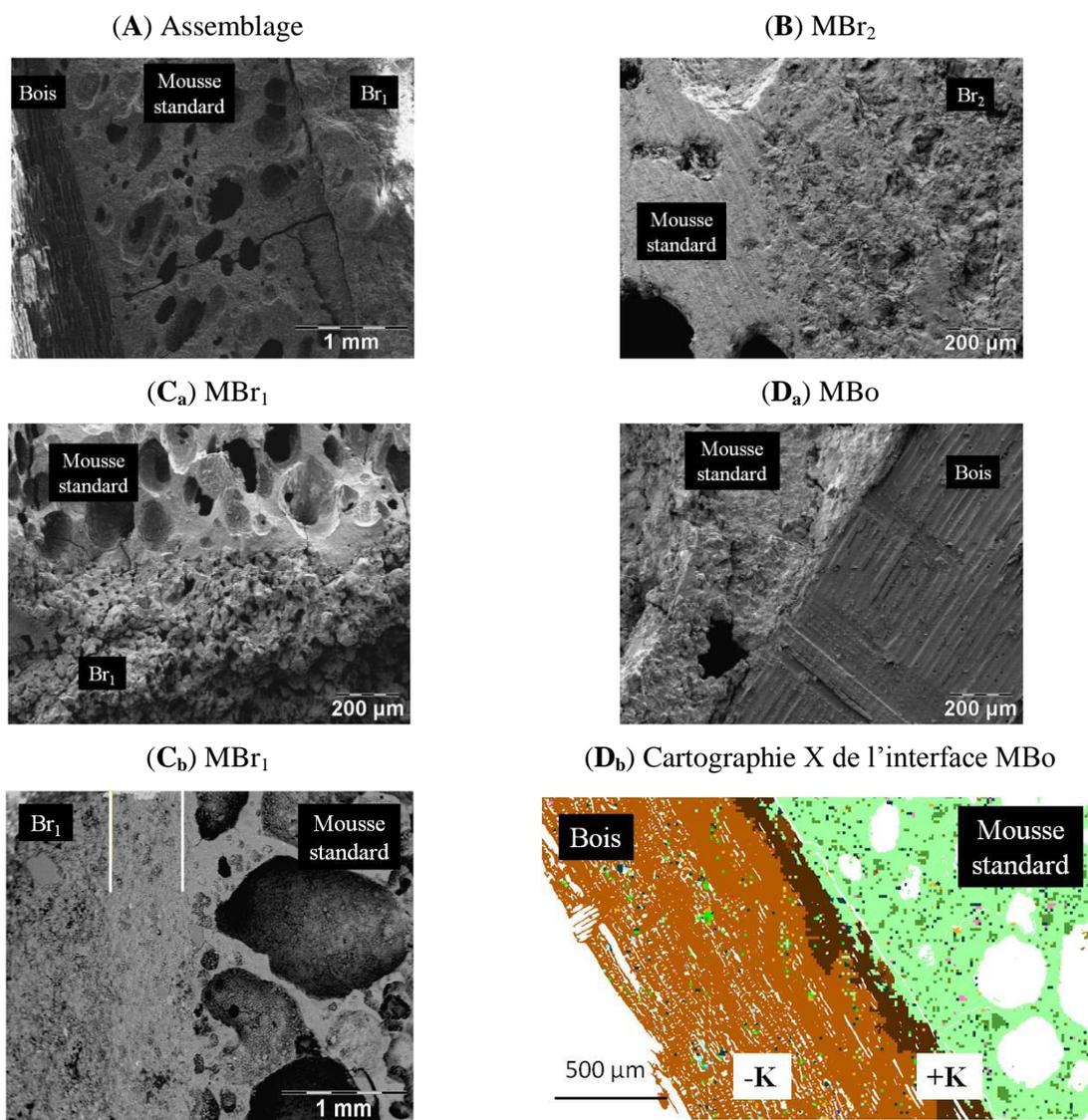


Figure 1 : image MEB d'un assemblage des trois matériaux (A), de l'interface MBr₂ (B), MBr₁ (C_a, C_b), MBo (D_a, D_b).

L'adhérence satisfaisante entre le liant et les différents matériaux peut être expliquée par la pénétration d'espèces chimiques au sein de la porosité des différents supports.

2. Résonance magnétique nucléaire du silicium (²⁹Si RMN)

Les différentes analyses à l'échelle micrométrique ont mis en évidence le transfert d'espèces au sein du bois et des briques, ce qui a été corroboré par les propriétés d'usage. Afin de mieux comprendre les différentes interactions se produisant à l'échelle locale, des analyses conduites par résonance magnétique nucléaire et par spectroscopie IRTF ont été réalisées pour déterminer les environnements des espèces silicatées à l'échelle locale. Ces espèces sont décrites avec la notation usuelle Qⁿ [1], où n compris entre 0 et 4 indique le

degré de connectivité du silicium, c'est-à-dire le nombre d'oxygène pontant. La différenciation des nombreuses espèces se fait par l'étude du déplacement chimique qui dépend fortement de la coordinence du silicium.

Dans ce paragraphe ne seront abordées que les données relatives à l'étude du noyau ^{29}Si . Les informations obtenues à partir de l'étude des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si sont regroupées en **annexe V-1**.

La **Figure 2** présente les spectres RMN ^{29}Si de la mousse standard ($\text{Si/K} = 2,6$; $\text{Si/Al} = 3,93$) et des échantillons de mousse en contact avec chacun des trois matériaux (MBr_1 , MBr_2 et MBo). A titre de comparaison, le spectre d'un géopolymère sans fumée de silice FDS ($\text{Si/K} = 2,1$; $\text{Si/Al} = 1,62$) a également été reporté. Les différentes déconvolutions pour chaque échantillon sont reportées en **annexe V-1**. Par ailleurs, il faut se rappeler que les données obtenues sont caractéristiques du liant après consolidation et donc pour MBo , MBr_1 et MBr_2 , après interaction avec les supports correspondants.

Le spectre de la mousse standard a été déconvolué selon cinq contributions en accord avec les différentes phases présentes dans le géopolymère poreux étudié par E. Prud'Homme et al. [2], à savoir :

- trois contributions majoritaires identifiées à des positions centrées à -88, -97 et -106 ppm, notées respectivement contribution 2, 3 et 4.
- deux contributions minoritaires centrées à -80 et -113 ppm, notées respectivement contribution 1 et 5.

Les phases minoritaires peuvent être dues à la contribution d'espèces dépolymérisées [3] (espèces en $\text{Q}^3(1\text{Al})$) pour la bande 1 (-80 ppm) et à de l'acide silicique [4, 5] pour la bande 5 (-113 ppm). Par comparaison avec le spectre du géopolymère dense, la bande 2 (-88 ppm) présente dans le liant, peut être attribuée à la principale contribution de la phase géopolymère [6]. La position du déplacement chimique varie légèrement entre la mousse standard et le géopolymère dense à cause de la différence du milieu réactionnel sans dégagement de dihydrogène et du taux de silice différent. La contribution 4, centrée autour de -106 ppm, peut être attribuée au quartz [7, 8] présent dans le métakaolin ou à des espèces silicatées d'un gel de silice [3, 9]. Enfin la contribution 3, la plus importante située à -97 ppm peut être due à (i) une phase zéolithe, (ii) une phase de type $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou (iii) à la présence d'espèces siliceuses en $\text{Q}^3(2\text{Al})$ correspondant à un environnement d'un matériau aluminosilicaté [2, 10, 11, 12, 13, 14]. Cette contribution sera prise pour référence en tant que principale composé

aluminosilicaté dans la suite du chapitre ; cependant il faudra se rappeler que l'élément potassium est également présent.

De manière générale, quel que soit le matériau en interaction avec la mousse, il y a toujours prédominance de la bande 3 centrée à -97 ppm (**Figure 2**). Les autres contributions situées à -88, -106 et -113 ppm ont des intensités variables. Il est à noter que la contribution 1 (-80 ppm) n'est pas détectée sur le spectre déconvolué de l'échantillon MBr₁.

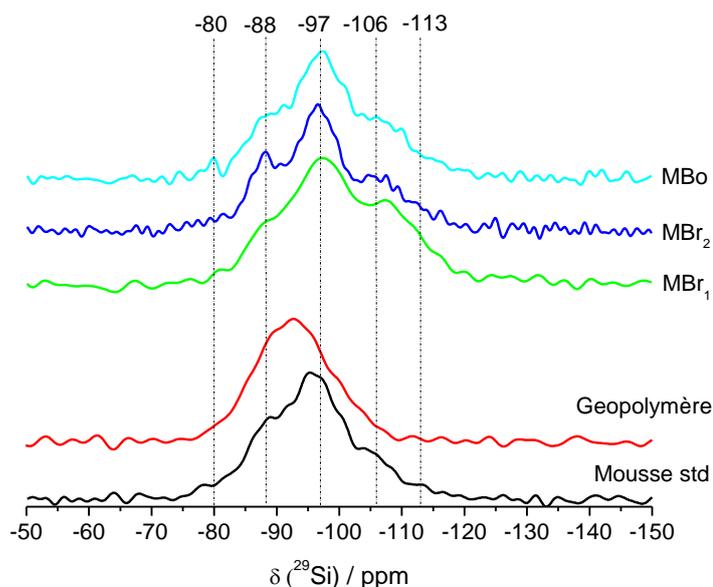


Figure 2 : spectre RMN du silicium ²⁹Si pour les échantillons mousse std, géopolymère, MBr₁, MBr₂ et MBo.

Afin de comprendre les phénomènes responsables de ces différences d'intensité, l'aire intégrée de chaque contribution a été comparée à celle de la mousse standard (**annexe V-1**). Cette représentation permet d'évaluer les contributions des différentes espèces entre elles. La **Figure 3** présente les différents rapports des contributions 2, 3, 4 et 5 rapportées sur celle de la mousse standard pour les échantillons MBr₁, MBr₂ et MBo.

Comme vu précédemment, le rapport relatif à la contribution 3 est voisin de 1 pour tous les échantillons puisque cette contribution a été considérée comme principale. Ceci met en évidence que les espèces aluminosilicatées au sein du liant géopolymérique poreux ne sont pas modifiées. Il est à noter que la contribution due à la phase géopolymère a diminué pour tous les échantillons. Ceci suggère qu'une quantité de liant s'est appauvrie en espèces aluminosilicatées nécessaires à la formation du réseau géopolymère. Ce fait est d'autant plus prononcé pour l'échantillon MBr₁.

En contrepartie, ce phénomène est compensé par une augmentation des contributions des environnements 4 et 5, pour tous les échantillons mais selon des proportions différentes.

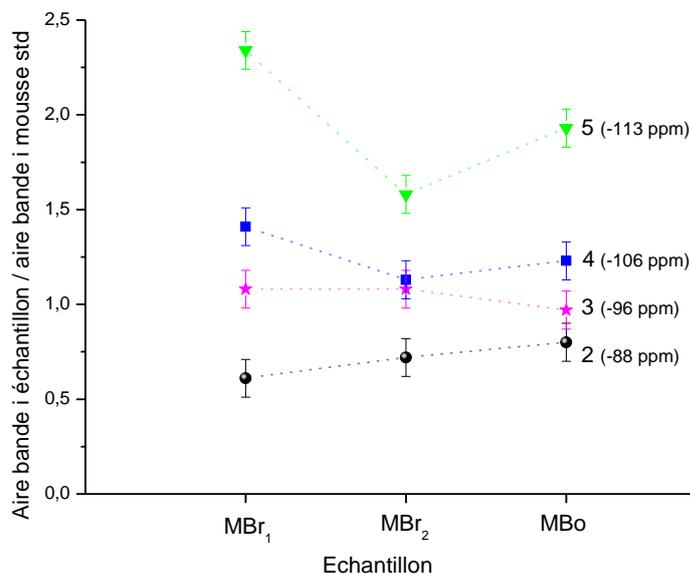


Figure 3 : rapport de l'aire intégrée déterminé par déconvolution des contributions 2, 3, 4 et 5 ramenées sur celle de la mousse pour les échantillons MBr₁, MBr₂ et MBo.

L'augmentation des contributions 4 (-106 ppm) et 5 (-113 ppm) respectivement dues au gel de silice et à l'acide silicique dépendent du support en contact avec le liant poreux.

- Dans le cas du support bois, la faible diminution de la bande relative au géopolymère (-88 ppm) associée à l'augmentation de celle caractéristique du gel de silice (-106 ppm) et de l'acide silicique (-113 ppm) sont dues à la pénétration du liant dans les fibres du bois. En effet, ce support très hygroscopique va présenter une affinité très importante avec les solutions aqueuses alcalines [15]. Ceci est en accord avec le transfert de l'élément potassium observé. Les espèces en interaction avec le bois sont des espèces silicatées enrichies en potassium.

- Dans le cas de l'échantillon MBr₂, la faible intensité de la contribution de l'acide silicique peut être expliquée par une pénétration limitée en profondeur du liant. En effet, cette brique composée de pores de petite taille (0,01-0,80 μm) ne permet pas aux espèces présentes dans le milieu réactionnel de pénétrer profondément (> 100μm) dans la brique (cf. discussion partie III 3. du chapitre 3). Ce fait va induire localement une altération de la brique, par dissolution des argiles en milieu alcalin [16] et libérer des espèces qui pourront à nouveau réagir pour alimenter la phase géopolymère dont la contribution varie faiblement.

- Dans le cas de l'échantillon MBr_1 , le liant va aussi pénétrer au sein de la brique mais plus en profondeur ($> 500 \mu m$) de par sa taille de pores plus élevée (1-10 μm). Dans ce cas, les espèces libérées par l'altération de la brique auront tendance à réagir localement à l'intérieur de celle-ci, consommant les espèces nécessaires à la formation de la phase géopolymère dans le liant. Ceci aura aussi pour conséquence, de créer des équilibres de spéciation différents et donc de créer un déséquilibre chimique au sein du liquide précurseur modifiant ainsi la valeur du pH. Dans ce cas, il y aura un abaissement de cette valeur ce qui favorisera ainsi l'apparition de gel de silice et d'acide silicique [17].

La faible contribution à -80 ppm pour MBo et MBr_2 caractérise la présence d'espèces aluminosilicatées dépolymérisées diluées. Ces dernières ne pourront pas se condenser et participer aux différents réseaux. Dans le cas de l'échantillon MBr_1 , le mélange réactionnel ayant diffusé dans la brique, il n'y a pas ou peu de formation de ces espèces dépolymérisées isolées.

Afin d'identifier parfaitement l'environnement des espèces qui assurent le transfert à l'interface, il aurait fallu réaliser des manipulations à différents temps de réaction. Cela n'a pas été possible, car il est difficile d'analyser un échantillon non consolidé en spectroscopie RMN.

3. Analyse par spectroscopie IRTF

Compte tenu des résultats précédents, des essais de suivi in situ de la formation du liant pour les échantillons MBr_1 , MBr_2 et MBo ont été réalisés. L'expérience consiste à suivre l'évolution in situ de la formation de la mousse standard déposée à l'intérieur d'une cavité (\varnothing 5 mm) percée dans chaque matériau. Les spectres du suivi IRTF pour chaque échantillon enregistrés à différents temps sont reportés en **annexe V-2**. Dans ce cas, la variation observée pour la mousse standard est caractéristique des réactions de polycondensation qui ont lieu et les informations obtenues traduisent les interactions entre le liant et les supports pendant les réactions de consolidation. La **Figure 4** présente l'évolution de la position de la bande correspondant aux liaisons Si-O-M en fonction du temps pour les échantillons de mousse standard, MBr_1 , MBr_2 et MBo . Les variations observées peuvent être subdivisées selon deux régimes dépendant du temps. En effet, au début il y a une augmentation de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M pour tous les échantillons et après un temps d'environ 100 minutes, il y a une inversion de variation plus ou moins importante.

Dès les premières minutes de réaction ($t < 100$ min), l'augmentation de la position de la bande Si-O-M traduit des équilibres de spéciation différents certainement dus aux

phénomènes d'absorption du liant par les différents supports. Ceci suggère qu'il y a certainement formation d'entités Si-O-Si comme de l'acide silicique observé par RMN [3].

Après 100 minutes, deux types de comportements sont observés, l'un caractéristique de réactions de géopolymérisation avec une chute de la valeur de la position de la bande Si-O-M (MBr_2) et l'autre caractéristique d'un équilibre métastable avec très peu de variation du déplacement (MBr_1 et MBo). En effet, dans le cas de l'échantillon MBr_2 , l'existence des interactions entre les espèces argileuses altérées et les espèces du milieu réactionnel peuvent interagir et conduire à différents réseaux aluminosilicatés observés par RMN. Pour les échantillons MBr_1 et MBo , du fait d'une pénétration plus importante du liant dans le support, les équilibres de spéciation sont modifiés. En effet, ceci induit un état métastable qui va se caractériser par des faibles transferts d'espèces limitant ainsi les interactions et rendant difficile la détection in situ des réactions de géopolymérisation. Ces résultats sont en accord avec les essais de mouillabilité présentés en **annexe V-3** où le temps d'absorption d'une goutte de mousse standard est plus important pour la brique Br_2 que pour le bois et que pour la brique Br_1 .

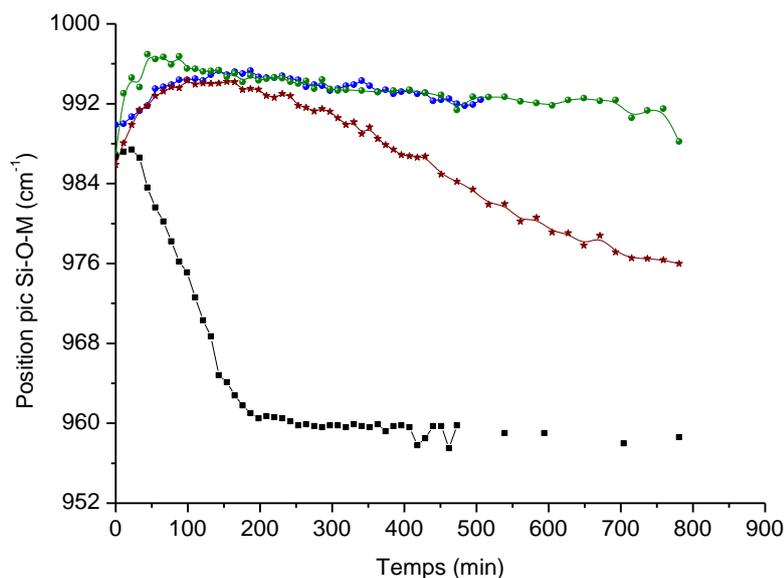


Figure 4 : évolution de la position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour les échantillons de (■) mousse standard, (●) MBr_1 , (★) MBr_2 et (◆) MBo .

Ces différentes analyses ont confirmé la coexistence de plusieurs réseaux au sein de la mousse standard. Lors du contact avec les différents supports, le liant est toujours composé de différents réseaux, mais leurs proportions dépendent du support. L'adhésion entre les différents supports est régie par des mécanismes de transfert chimique dus aux espèces aluminosilicatées.

III. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE

Des différences de pourcentage d'aire lors de l'analyse RMN ont été observées concernant les phases géopolymères et d'acide silicique pour les échantillons de mousse en contact avec le bois et les briques Br₁ et Br₂. Ces différences ont été expliquées par une variation de disponibilité des espèces silicatées. Il apparaît alors judicieux de comprendre le rôle de certaines espèces siliceuses dans les équilibres de spéciation en modifiant l'apport du nombre de moles de silice. De nouvelles formulations ont été expérimentées où la nature et la quantité de silice introduite ont été les paramètres d'étude. Par ailleurs, l'influence d'ajout de grains de quartz au sein du milieu réactionnel ayant également été abordé dans le chapitre IV, il est alors apparu opportun d'introduire de la silice Si400 (quartz broyé).

Afin de déterminer la faculté d'adhérence entre le liant et la brique et/ou le bois, des tests d'adhérence et de collage ont été réalisés pour chaque liant. De plus, chaque liant a été synthétisé seul dans les conditions ambiantes, pour obtenir une information supplémentaire quand celui-ci n'est pas en contact avec les matériaux à assembler. Les différentes compositions réalisées FDS_xSi400_{100-x}, FDS_xM5_{100-x}, Si400_xM5_{100-x}, FDS_x, M5_x et Si400_x sont répertoriées dans le ternaire Si-Al-K-O (**Figure 5**). Il est à noter que ces différentes formulations sont dans un domaine restreint.

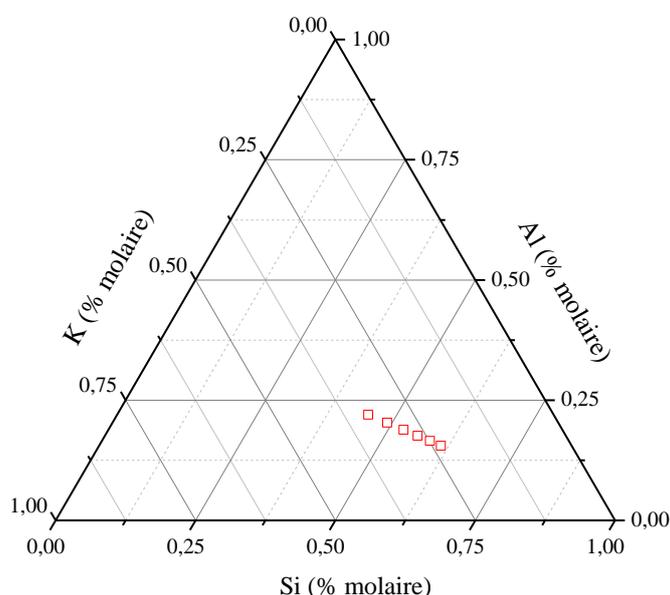


Figure 5 : composition molaire des différents mélanges réalisés au sein du ternaire Si-Al-K.

1. Les substitutions

a. Substitution FDS_xSi400_{100-x}

Les différentes compositions préparées ainsi qu'un bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes sont répertoriées dans le **Tableau 1**. Concernant la viscosité du mélange, plus la quantité de silice Si400 est élevée plus la viscosité du liant diminue. En effet, la silice Si400 (quartz broyé) étant très peu réactive même en milieu basique [18, 19], peu d'espèces siliceuses peuvent passer en solution et participer à la formation du réseau et donc modifier la viscosité.

Toutes les compositions testées montrent une adhésion satisfaisante avec le bois. Malgré quelques fissurations, aucun décollement n'a été observé. Cependant, après plusieurs mois de séchage un léger film blanc a été observé sur la surface des dépôts. Ceci peut s'expliquer par la formation de carbonate de potassium à la surface du liant. En effet, l'élément potassium en léger excès, ne participerait pas totalement à la réaction et il y aurait alors la formation d'un carbonate de potassium [2].

Les mêmes caractéristiques d'adhésion sont observées avec les briques Br₁ et Br₂ ; cependant, de petites fissurations sont notées sur le dépôt après plusieurs mois de séchage à l'air. De plus, comme pour les observations des dépôts sur bois, un léger film blanc est présent sur le liant.

Les observations dans les tubes permettent de mettre en évidence l'aspect du liant formé quand celui-ci n'est pas en contact avec les matériaux à assembler. Les formulations FDS_0Si400_{100} , $FDS_{20}Si400_{80}$ et $FDS_{40}Si400_{60}$ montrent après consolidation deux phases distinctes, l'une ayant l'aspect d'un géopolymère dense sans fissuration (phase inférieure) et l'autre d'aspect vitreux similaire à celui d'un gel de silice (partie supérieure). Pour les formulations $FDS_{60}Si400_{40}$ et $FDS_{80}Si400_{20}$, un matériau d'aspect uniforme présentant toutefois un retrait sur la partie inférieure est noté. La partie supérieure peut être apparentée à un gel. Ces deux types de comportement sont dus essentiellement à la valeur du rapport FDS/Si400 qui va imposer le taux de silicium disponible pouvant passer en solution et participer à la réaction. En effet, la quantité de fumée de silice FDS génère à la fois du silicium pour la réaction de géopolymérisation et du gaz pour la formation de porosité. La substitution progressive de la fumée de silice FDS par la silice Si400 entraîne un changement de viscosité dû à des équilibres de spéciation différents et à des variations d'empilement granulaire. Lorsque la quantité de silice Si400 augmente, le gaz généré n'est pas suffisant pour entraîner une porosité homogène. Dans ce cas, différents équilibres de spéciation vont

s'établir et certaines espèces vont alors précipiter (au fond du tube) et d'autres vont rester en interaction dans le mélange (partie supérieure).

Tableau 1 : photo des échantillons synthétisés pour la série FDS_xSi400_{100-x} et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

FDS_xSi400_{100-x}	0	20	40	60	80	100
Photo						
Viscosité						
Adhérence	Correcte					
Observations	Espèces carbonatées en surface, petites fissurations avec Br1 et Br2					

Les données issues des spectres IRTF sont représentées dans la **Figure 6**. Quel que soit l'échantillon, il y a diminution de la valeur du déplacement, ce qui caractérise les réactions de polycondensation entre les différentes espèces aluminosilicatées. Cependant, plus la quantité de silice Si400 augmente, plus la valeur globale du déplacement est élevée et rapide.

Ceci peut être expliqué par :

- (i) pour $X = 0$, la création d'un mélange réactif entre le métakaolin et la solution alcaline. Il y a alors formation du réseau de type géopolymère et l'excédent d'espèces qui ne réagit pas contribue à l'apparition d'un gel en surface. Les particules de Si400 sont quant à elles enrobées dans le liant géopolymérique,
- (ii) pour $0 < X < 60$, l'existence d'une compétition entre les différents réseaux (géopolymère et gel), de par l'interaction de la fumée de silice FDS, qui génère du dihydrogène et des espèces siliceuses qui peuvent participer au réseau géopolymérique,
- (iii) pour $X \geq 60$, une réactivité très importante de la fumée de silice FDS qui contrôle la réactivité du milieu en libérant des espèces siliceuses.

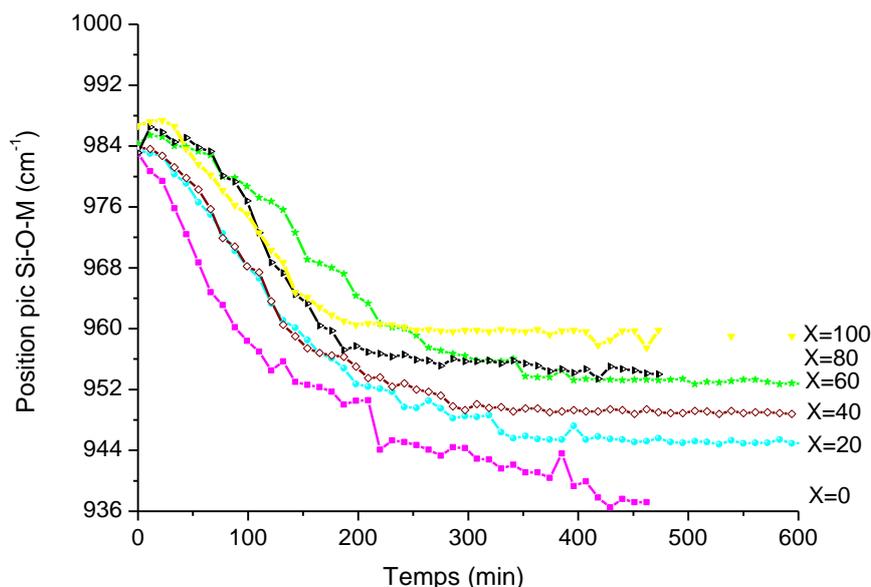


Figure 6 : position de la bande Si-O-M en fonction du temps pour la série FDS_xSi400_{100-x} .

b. Substitution FDS_xM5_{100-x}

Les différentes compositions préparées ainsi que le bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes sont répertoriées dans le **Tableau 2**. D'un point de vue expérimental, la substitution de la fumée de silice FDS par la silice M5 entraîne des difficultés lors de la préparation. En effet, pour les teneurs supérieures à 60%, le mélange devient très visqueux et il est difficile d'assurer le mélange à l'agitateur, il faut utiliser une spatule. Ceci est dû à la très grande réactivité de la silice M5 en présence d'un milieu basique qui libère très rapidement les espèces siliceuses [20].

Comme pour la précédente série d'essais de substitution, toutes les compositions testées montrent une adhésion efficace avec le bois et les briques Br_1 et Br_2 . Malgré quelques fissurations, aucun décollement n'est remarqué même après plusieurs mois de séchage. Cependant, après plusieurs mois un léger film blanc dû à la formation de carbonate de potassium est également observé sur la surface des dépôts.

Les formulations observées après consolidation en tube présentent une phase à l'exception de $FDS_{20}M5_{80}$ qui est biphasique. Une différence d'expansion volumique est toutefois observée, celle-ci est d'autant plus importante que la quantité de silice FDS est importante. Les échantillons $FDS_{00}M5_{100}$, $FDS_{20}M5_{80}$ ne présente pas d'expansion volumique. La partie supérieure de $FDS_{20}M5_{80}$ prend du retrait, son aspect s'apparente à celui d'un gel de silice.

Tableau 2 : photo des échantillons synthétisés pour la série FDS_xM5_{100-x} et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

FDS_xM5_{100-x}	0	20	40	60	80	100
Photo						
Viscosité						
Adhérence	Correcte					
Observations	Espèces carbonatées	Espèces carbonatées, petites fissurations avec Br1 et Br2				

Les données issues des spectres IRTF des échantillons FDS_xM5_{100-x} sont représentées dans la **Figure 7**. Le déplacement de la bande Si-O-M diminue quand la proportion de silice M5 augmente. Le déplacement de la bande varie de 26 cm^{-1} pour l'échantillon $FDS_{80}M5_{20}$ à 6 cm^{-1} pour celui ne contenant que de la silice M5.

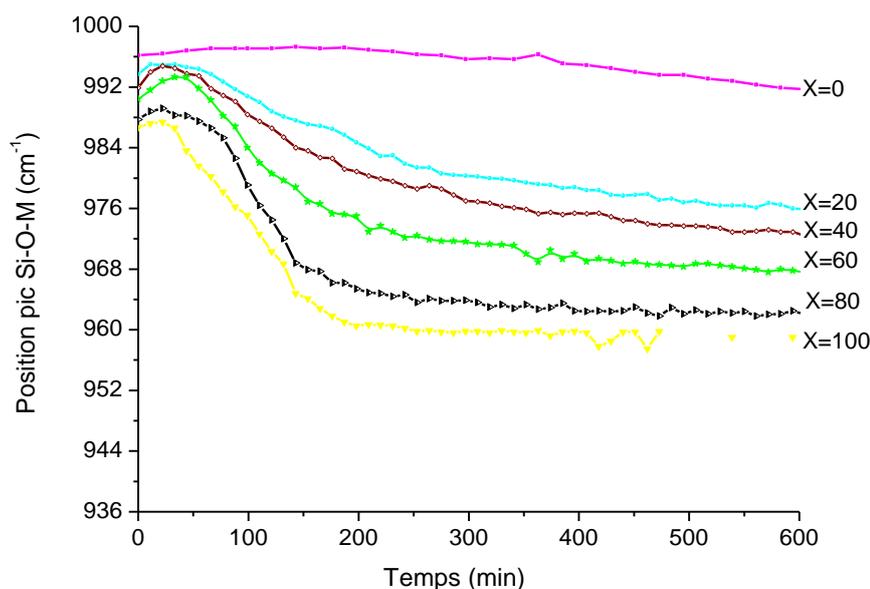


Figure 7 : évolution de la position de la bande Si-O-M pour la série FDS_xM5_{100-x} .

La différence de réactivité des deux silices est directement liée à leur surface spécifique, $40\text{ m}^2/\text{g}$ et $202\text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour FDS et M5 (cf. chapitre 2). En présence d'une quantité de silice M5 importante, très rapidement, le milieu est saturé en espèces siliceuses. Il y a alors compétition entre la formation d'un réseau essentiellement riche en espèces siliceuses et les réactions de géopolymérisation qui se traduit par une variation quasi-nulle du déplacement. Ceci est corroboré par la variation des valeurs de pentes proche de zéro pour

M5₁₀₀ caractéristique d'un milieu saturé en espèces siliceuses et qui augmente avec le taux de silice FDS.

c. Substitution Si400_xM5_{100-x}

Les différents liants synthétisés ainsi que le bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes sont répertoriés dans le **Tableau 3**. Concernant la viscosité du mélange, plus la quantité de silice M5 est élevée plus la viscosité du liant augmente. Ceci est dû au déplacement des équilibres de spéciation vers la sursaturation. De la même façon que pour la série d'essais FDS_xM5_{100-x} la très grande réactivité de la silice M5 entraîne des difficultés pour le mélange avec l'agitateur magnétique. La silice M5 a un effet prépondérant sur la viscosité du mélange en milieu basique [21].

Comme pour les deux précédentes séries d'essais de substitution, toutes les compositions testées montrent une adhérence correcte avec le bois et les briques Br₁ et Br₂. Quelques fissurations sont présentes pour les échantillons Si400₁₀₀M5₀₀ et Si400₈₀M5₂₀ mais aucun décollement n'est remarqué même après plusieurs mois de séchage. Un dépôt blanc dû à la formation de carbonate est également observé à la surface des éprouvettes.

Après consolidation, deux types de comportement distincts et un comportement intermédiaire sont observés. Pour des valeurs de X < 40, le mélange paraît homogène, mais il évolue avec le temps et il y a apparition d'un effondrement central suggérant que certaines espèces ont précipité [17]. Pour des valeurs de X ≥ 40 deux phases apparaissent, la partie inférieure a l'aspect d'un géopolymère dense alors que la partie supérieure montre un aspect vitreux. De plus, la phase supérieure est d'autant plus importante que la quantité de silice Si400 augmente.

Tableau 3 : photo des échantillons synthétisés pour la série Si400_xM5_{100-x} et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

Si400 _x M5 _{100-x}	0	20	40	60	80	100
Photo						
Viscosité	→					
Adhérence	Correcte					
Observations	Espèces carbonatées (faible quantité)			Espèces carbonatées, petites fissurations avec Br ₁ et Br ₂		Arrachement possible avec Br ₁

Les données issues des spectres IRTF concernant les échantillons $\text{Si400}_x\text{M5}_{100-x}$ sont représentées dans la **Figure 8**. Quel que soit l'échantillon, plus la quantité de silice M5 augmente plus la valeur du déplacement de la bande Si-O-M diminue et plus la pente associée est faible. Le déplacement de la bande varie de 46 cm^{-1} pour l'échantillon $\text{Si400}_{100}\text{M5}_{00}$ à 6 cm^{-1} pour $\text{Si400}_{00}\text{M5}_{100}$. Comme pour la substitution $\text{FDS}_x\text{Si400}_{100-x}$, la silice Si400 (quartz broyé) peu réactive, a peu d'influence sur la formation du réseau et sur la viscosité. Cette différence de réactivité des deux silices est directement liée à leur surface spécifique, 1 et $202 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour les silices Si400 et M5.

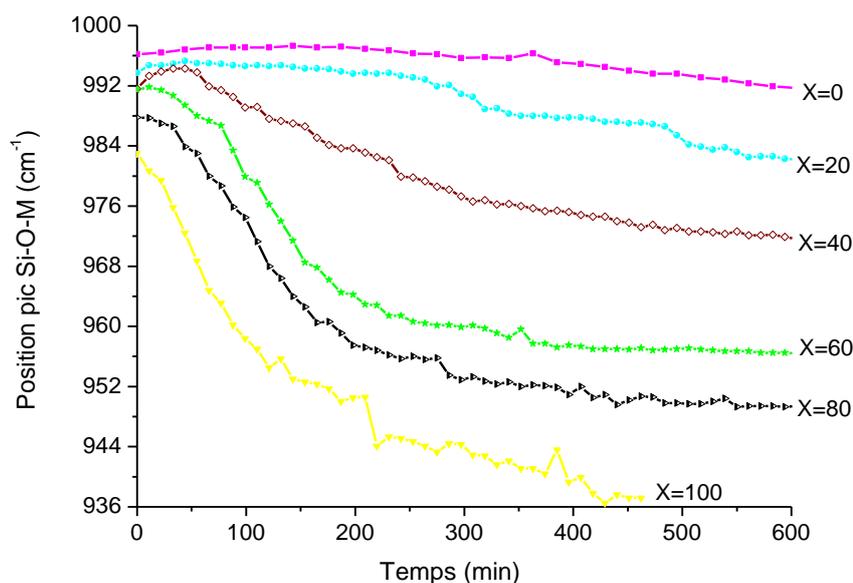


Figure 8 : évolution de la position de la bande Si-O-M pour la série $\text{Si400}_x\text{M5}_{100-x}$.

En présence d'un fort taux de silice M5, les équilibres de spéciation sont modifiés, ce qui conduit à des espèces de natures différentes et à des états de saturation différents. Dans ce cas, il y aura plus facilement la formation d'un liquide saturé qui conduira à un gel. A l'inverse, lorsque le taux de silice M5 décroît, il y aura alors des différences de saturation qui conduiront à des phénomènes de démixtion engendrant l'apparition de plusieurs réseaux.

Quelle que soit la substitution, une adhérence satisfaisante est observée sur le bois et sur les briques Br_1 et Br_2 . La nature de la silice introduite et sa réactivité ont une influence sur la viscosité du liant d'autant plus importante que la surface spécifique de la silice introduite augmente.

En présence d'une silice réactive, le matériau sera homogène alors qu'en présence de silice peu réactive, des ségrégations conduisent à différents types de matériaux.

2. Les variations

a. Variation FDS_X

Les différentes compositions préparées ainsi que le bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes sont répertoriés dans le **Tableau 4**. D'un point de vue expérimental, la diminution de la quantité de fumée de silice FDS se traduit par une diminution de la viscosité.

Les compositions testées montrent une adhésion satisfaisante avec le bois, aucun décollement n'est observé, cependant quelques fissurations apparaissent sur le dépôt après plusieurs mois de séchage. De nouveau, après plusieurs mois un léger film blanc dû à la formation de carbonate apparaît sur la surface des dépôts. Les tests de collage avec les briques Br₁ et Br₂ montrent aussi une adhérence adéquate, cependant des petites fissurations sont constatées sur le dépôt autour des morceaux de brique. Concernant les observations dans les tubes, deux types de consolidation sont observés.

- Pour des valeurs de $X < 60$, il y a apparition de deux phases distinctes. La partie inférieure a l'aspect d'un géopolymère dense sans fissuration. La phase supérieure a un aspect similaire à celui d'un gel de silice et l'interface présente de la porosité.

- Pour des valeurs de $X \geq 60$, les échantillons après consolidation présentent des hétérogénéités dues aux quantités de dihydrogène dégagé et à la quantité d'espèces siliceuses dans le milieu réactionnel. Ces dernières sont à l'origine de la formation des différentes phases observées. En effet, la variation de la quantité de fumée de silice FDS entraîne certainement une répartition différente des phases observées au sein du géopolymère poreux, à savoir, le gel de silice, le composé $K_2Si_2O_5$, la zéolithe et le réseau géopolymère [2].

Tableau 4 : photo des échantillons synthétisés pour la série FDS_X et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

FDS _X	FDS ₀	FDS ₂₀	FDS ₄₀	FDS ₆₀	FDS ₈₀	FDS ₁₀₀
Photo						
Viscosité						
Adhérence	Correcte					
Observations	Espèces carbonatées, petites fissurations avec Br ₁ et Br ₂					

Les données issues des spectres IRTF concernant les échantillons FDS_X sont représentées dans la **Figure 9**. La valeur du déplacement de la bande Si-O-M diminue quand la quantité de fumée de silice FDS augmente. Le déplacement de la bande varie de 42 cm^{-1} à 25 cm^{-1} pour les échantillons FDS_0 et FDS_{80} . Les échantillons FDS_{20}/FDS_{40} et FDS_{60}/FDS_{80} ont des valeurs de déplacement final quasiment identiques, respectivement autour de 32 cm^{-1} et 26 cm^{-1} . Ces variations sont en accord avec les zones identifiées précédemment à savoir pour $X < 60$ une valeur de déplacement plus élevée et pour $X \geq 60$ une valeur plus faible. Ces données sont en accord avec les travaux d'E. Prud'homme et al. [2]. En effet, la diminution de fumée de silice FDS va favoriser la formation d'un réseau géopolymère et sa formation sera d'autant plus prédominante que la valeur de déplacement sera élevée. Pour des taux faibles, la composition se rapproche d'une composition correspondant à un seul réseau géopolymérique.

A l'inverse, dès que la quantité de la fumée de silice FDS augmente, il y a compétition entre la formation des différents composés tels que le gel de silice, le composé $K_2Si_2O_5$, la phase zéolithique et le réseau géopolymère.

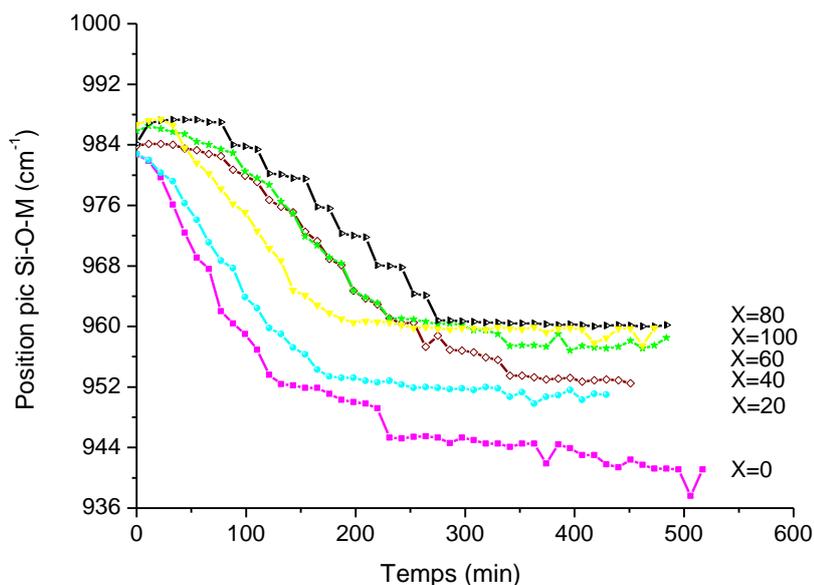


Figure 9 : évolution de la position de la bande Si-O-M pour la série FDS_X .

b. Variation $M5_X$

Le **Tableau 5** rassemble pour les différentes compositions préparées, le bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes. Comme précédemment la quantité de silice M5 a une influence sur la viscosité, celle-ci augmente de manière importante avec l'augmentation de la quantité de silice M5 introduite. Lors de la synthèse, les

échantillons M5₈₀ et M5₁₀₀ ont dû être mélangés à la spatule pour obtenir un mélange homogène.

Les compositions testées montrent une adhérence adéquate avec le bois, aucun décollement n'est observé mais quelques fissurations sont présentes pour les compositions M5₂₀ et M5₄₀. Après plusieurs mois, un léger film blanc dû à la formation de carbonate est également visible sur la surface des dépôts. Les tests de collage avec les briques Br₁ et Br₂ montrent aussi une adhérence satisfaisante, aucun décollement n'est observé, cependant des fissurations sont visibles sur les dépôts. De plus, une auréole autour du dépôt sur Br₁ est observable, celle-ci est d'autant plus importante que la quantité de silice M5 diminue, ceci peut suggérer une réaction due à la pénétration dans la brique. Pour les échantillons M5₈₀ et M5₁₀₀, les dépôts sur les briques comme sur le bois montrent du retrait après séchage.

Tableau 5 : photo des échantillons synthétisés pour la série M5_X et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

M5 _X	0	20	40	60	80	100
Photo						
Viscosité	—————→					
Adhérence	Faible avec Br ₁			Correcte		
Observations	Carbonate, arrachement avec Br ₁	Espèces carbonatées, petites fissurations avec Br ₁ et Br ₂		Espèces carbonatées		

Après consolidation dans les tubes, deux types de comportement sont observés.

- Pour des valeurs de $X \geq 40$, une seule phase est obtenue. Celle-ci a l'aspect d'un gel qui va par la suite collapser.
- Pour les taux inférieurs à 60, deux phases apparaissent, la partie inférieure a l'aspect d'un géopolymère dense alors que la phase supérieure est d'aspect vitreux.

Comme précédemment, l'augmentation de silice disponible entraîne une diminution du déplacement due à la compétition entre les différentes espèces aluminosilicatées. Lorsque la quantité de silice est suffisante pour former un réseau géopolymère, il peut se former très rapidement ($0 < X < 40$). Dans le cas inverse ($X \geq 40$) il y a à nouveau, une compétition entre un réseau géopolymère et un liquide saturé en espèces siliceuses qui conduit à un gel. Ces phénomènes sont également notables sur les variations des pentes.

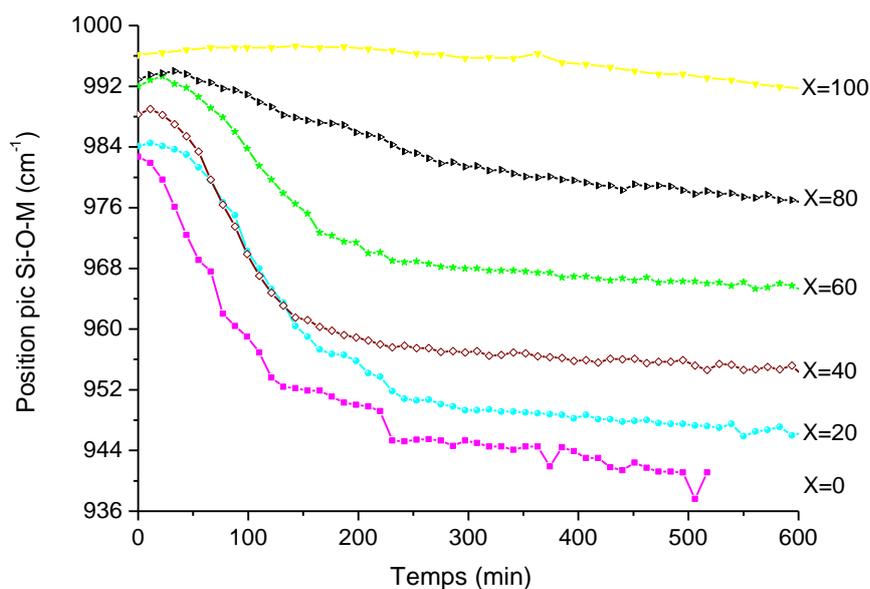


Figure 10 : évolution de la position de la bande Si-O-M des suivis IRTF pour la série $M5_x$.

c. Variation $Si400_x$

Les différentes compositions préparées ainsi que le bilan des observations visuelles des collages et du séchage dans les tubes sont répertoriées dans le **Tableau 6**. La quantité de silice $Si400$ n'a aucune influence sur la viscosité du mélange, cette dernière est très faible quel que soit l'échantillon dû à la faible réactivité de la silice cristallisée.

Les compositions testées montrent une adhérence adéquate avec le bois, aucun décollement n'est observé mais quelques fissurations sont présentes. Comme pour les essais précédents, après plusieurs mois un léger film blanc (formation de carbonate) est visible sur la surface des dépôts. Contrairement aux autres variations, les tests de collage avec la brique Br_1 caractérisent une faible adhérence. Il est en effet possible de décoller la brique du bois après plusieurs mois de séchage, la fissuration est localisée dans le liant sans endommager la brique. L'adhésion avec la brique Br_2 est satisfaisante, aucun décollement n'est observé, malgré des fissurations autour des morceaux de brique.

Après consolidation dans les tubes, deux phases peuvent être distinguées pour tous les échantillons. La phase du bas a l'aspect d'un géopolymère dense alors que la phase du haut est d'un aspect vitreux et présente beaucoup de retrait. L'interface montre des fissurations.

Tableau 6 : photo des échantillons synthétisés pour la série Si400_x et bilan des observations visuelles d'adhésion et de viscosité pour chaque liant.

Si400 _x	0	20	40	60	80	100
Photo						
Viscosité	Faible, sans évolution					
Adhérence	Correcte avec Br ₂ , faible avec Br ₁					
Observations	Espèces carbonatées, petites fissurations avec Br ₂ , arrachement possible avec Br ₁ .					

Les données issues des spectres IRTF concernant les échantillons Si400_x sont représentées dans la **Figure 11**. L'augmentation de la quantité de silice Si400 n'a pas d'influence sur la valeur du déplacement de la bande Si-O-M qui est autour de 40 cm⁻¹ pour tous les échantillons. Ceci souligne la très faible réactivité de la silice Si400 au sein du milieu réactionnel. Dans ce cas, la silice 400 assure simplement un rôle de renfort [22]. Néanmoins, les démixtions observées (phase géopolymère et gel en surface) traduisent que l'échantillon consolidé est constitué d'au moins deux réseaux en accord avec les travaux de Autef et al. [23].

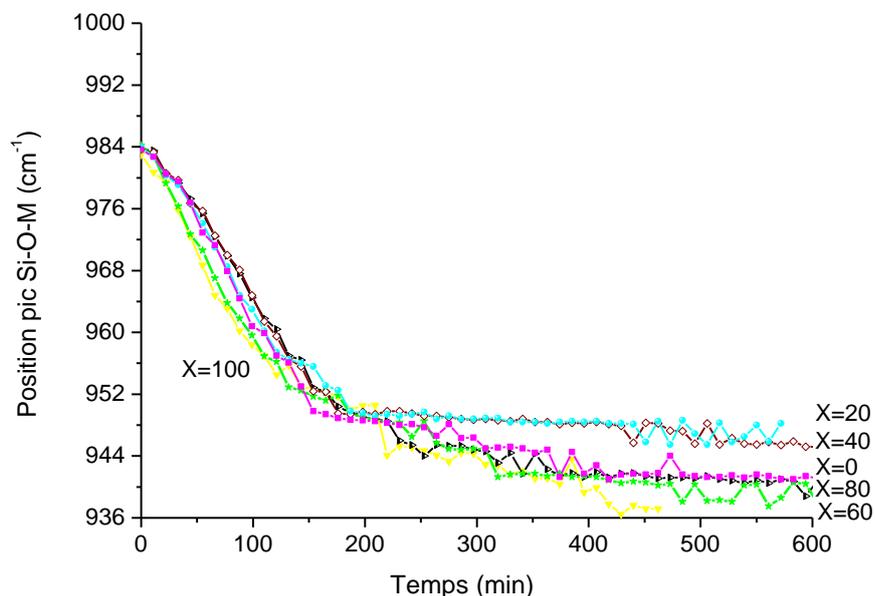


Figure 11 : évolution de la position de la bande Si-O-M pour la série Si400_x.

Quelle que soit la nature de silice considérée, une adhérence satisfaisante est observée entre le bois et les briques. La nature de la silice introduite a une influence sur la viscosité du liant et celle-ci est d'autant plus marquée avec la silice M5. Le taux de

variation permet d'obtenir soit un matériau homogène soit un géopolymère associé à un second réseau aluminosilicaté.

3. Discussion

Afin de comparer le rôle de ces différentes formulations, la valeur du déplacement de la bande Si-O-M déterminée par spectroscopie IRTF, en fonction du rapport du nombre de moles de silice (Si400, M5 ou FDS) introduites par le nombre total de silice au sein de la formulation, est représentée pour tous les mélanges dans la **Figure 12**. Les données sont reportées en **annexe V-4**.

La faible variation du déplacement de 38 à 46 cm^{-1} pour les échantillons Si400₂₀ et Si400₁₀₀ (**Figure 12 (A)**) en fonction du rapport $n\text{Si400}/n\text{Si}_{\text{total}}$ est caractéristique à la fois de la formation d'un réseau géopolymère et d'un liant aluminosilicaté enrobant les grains de sable [24].

En présence de silice réactive, l'augmentation du rapport $n\text{Si400}/n\text{Si}_{\text{total}}$ entraîne une augmentation de la valeur du déplacement de 29 à 46 cm^{-1} pour les échantillons FDS₈₀Si400₂₀ à FDS₀₀Si400₁₀₀ (**Figure 12 (B)**) et de 12 à 46 cm^{-1} pour les échantillons Si400₂₀M5₈₀ à Si400₁₀₀M5₀₀ (**Figure 12 (C)**). Ceci caractérise à nouveau l'innocuité de la silice Si400 au sein du milieu réactionnel, puisqu'il n'y a pas ou très peu de libération d'espèces siliceuses. Néanmoins, les variations ne sont pas identiques entre les deux silices FDS et M5. Les différences observées traduisent leur réactivité qui est fonction de leur capacité à libérer des espèces siliceuses dans le milieu réactionnel modifiant ainsi les équilibres de spéciation.

Cette réactivité est confirmée lors de la formation des composés FDS_xM5_{100-x}. En effet, la variation du rapport $n\text{SiM5}/n\text{Si}_{\text{total}}$ entraîne une légère modification de la valeur du déplacement de 28 à 19 cm^{-1} pour les échantillons FDS₁₀₀M5₀₀ à FDS₂₀M5₈₀ (**Figure 12(D)**). La substitution de la silice FDS par la silice M5 conduit à des modifications au sein des équilibres de spéciation favorisant ainsi la formation d'un gel de silice au détriment des autres réseaux.

Ces particularités sont à nouveau mises en évidence pour les variations de $n\text{FDS}/n\text{Si}_{\text{total}}$ (**Figure 12(E)**) et $n\text{SiM5}/n\text{Si}_{\text{total}}$ (**Figure 12(F)**). En effet une faible diminution de la valeur du déplacement de 32 cm^{-1} pour FDS₂₀ à 28 cm^{-1} pour FDS₁₀₀ et une forte diminution de la valeur du déplacement de 39 à 6 cm^{-1} pour les échantillons M5₂₀ à M5₁₀₀ sont notées. Par conséquent, à la différence de la fumée de silice FDS, la silice M5 étant plus réactive les espèces siliceuses sont disponibles plus rapidement pour former un gel et donc diminuer la valeur du déplacement.

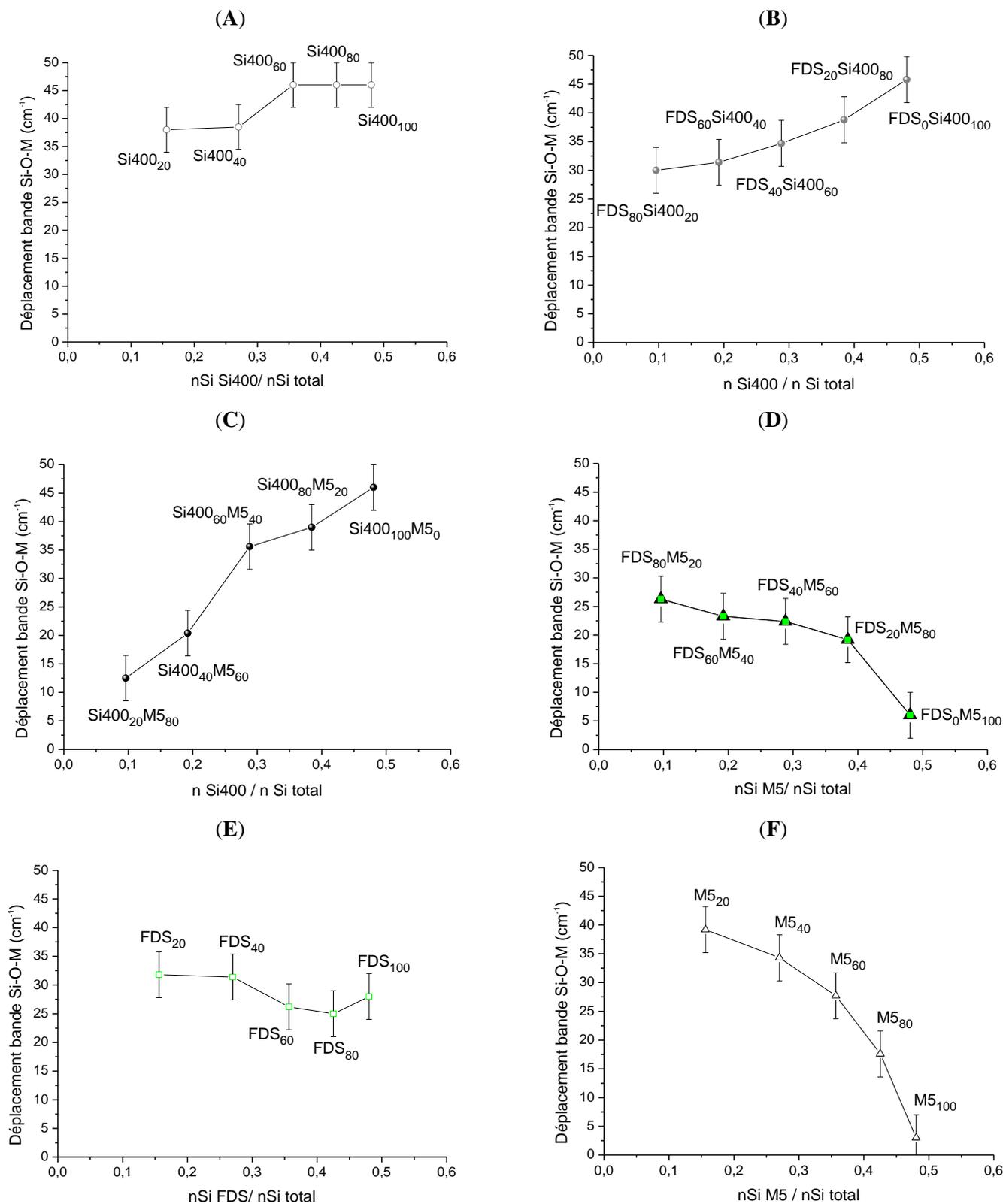


Figure 12 : variation du déplacement chimique IRTF en fonction du nombre de moles de silice introduites sur le nombre de mole de silice total pour les différentes formulations (A) Si400_x , (B) $\text{FDS}_x\text{Si400}_{100-x}$, (C) $\text{Si400}_x\text{M5}_{100-x}$, (D) $\text{FDS}_x\text{M5}_{100-x}$, (E) FDS_x et (F) M5_x .

Afin d'exacerber la réactivité des espèces siliceuses, il a été pris en compte la valeur de la surface spécifique des différents composés sur les cinétiques de réaction. La **Figure 13** représente les variations des pentes déduites des suivis IRTF en fonction de la surface réactive de la silice M5 pour les séries FDS_xM5_{100-x}, Si400_xM5_{100-x} et M5_x ou de la silice FDS pour les séries Si400_xFDS_{100-x} et FDS_x. Quelle que soit la série, c'est la variation du nombre de moles de silicium apportées par l'ajout de silice dans la solution initiale de silicate qui impose la variation.

Pour la série FDS_xM5_{100-x} deux régimes sont notés avec un changement observé pour une quantité d'espèces siliceuses d'environ 33 mol.m².g⁻¹. Les échantillons FDS₁₀₀M5₀₀, FDS₈₀M5₂₀ et FDS₆₀M5₄₀ ont des valeurs de pente respectivement de -0,158, -0,176 et -0,124 cm⁻¹.s⁻¹ qui peuvent être considérées comme similaires. Pour des taux de silice supérieurs à 33 mol.m².g⁻¹ où la quantité de silice M5 devient importante, les valeurs de pente augmentent et deviennent supérieures à -0,10 cm⁻¹.s⁻¹ puis tendent vers une valeur limite (≈ 0 cm⁻¹.s⁻¹). Au sein du milieu réactionnel, il y a libération de deux types d'espèces siliceuses à savoir celles provenant de la silice FDS qui sont associées à la libération de dihydrogène et celles de la silice M5. En effet, ces deux types de silice ne présentent pas le même état de surface et par conséquent le même nombre d'entités Qⁿ. Plus particulièrement, les analyses IRTF (**annexe V-5**) révèlent une quantité plus importante d'espèces siliceuses pontantes pour la silice M5 que pour la silice FDS. Ceci se traduira par une libération en milieu basique d'espèces siliceuses plus polymérisées. Par conséquent, dès l'introduction de ces espèces dans la solution alcaline, il y aura préférentiellement formation d'espèces oligomères plus condensées pour la silice M5 que pour la silice FDS. Ce qui conduit à une saturation plus rapide du milieu réactionnel. Dans ce cas, il y aura la prédominance d'un gel à base de silice.

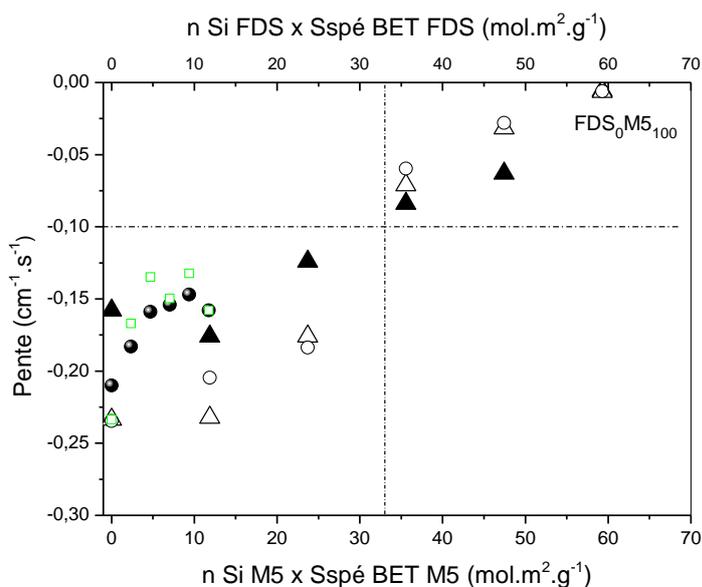


Figure 13 : valeurs des pentes des suivis IRTF en fonction du taux de surface réactive de la silice M5 pour les séries \blacktriangle FDS_xM5_{100-x} , \circ $Si400_xM5_{100-x}$ et \triangle $M5_x$ et de la silice FDS pour les séries \bullet $Si400_xFDS_{100-x}$ et \square FDS_x .

Pour les séries $Si400_xM5_{100-x}$ et $M5_x$, les mêmes variations sont observées. Pour des taux de silice élevés, il y a convergence vers la valeur limite déjà notée.

Pour les séries $Si400_xFDS_{100-x}$ et FDS_x , l'évolution de la pente en fonction de la silice réactive est la même. Ceci confirme l'innocuité de la silice Si400 sur la cinétique de réaction et sur la nature des espèces libérées en solution.

Enfin, le déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente pour tous les échantillons a été tracé (**Figure 14**). Il a été montré précédemment la présence de deux zones délimitées pour une valeur de pente autour de $-0,10 \text{ cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Au-dessus de cette valeur, les espèces siliceuses en sursaturation vont former un gel aluminosilicaté riche en silicium et en dessous de cette valeur, il y aura formation de différents réseaux aluminosilicatés. En effet, pour une valeur de déplacement comprise entre 0 et 22 cm^{-1} , les travaux de Gao et al. ont souligné qu'il y avait préférentiellement des pontages entre les espèces siliceuses alors que pour des valeurs supérieures à 22 cm^{-1} , il y a la formation de différents réseaux [24]. Par ailleurs, la position des différents points sur le ternaire Si-K-Al-O montre que les différentes formulations envisagées se situent dans les zones de matériaux conduisant à des gels ou à des matériaux stratifiés présentant plusieurs phases (**annexe V-6**). Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus.

A partir de ces données, il est possible de délimiter l'existence de différents types de matériaux en fonction de leur composition chimique et de leur taux de silicium par surface réactive. En effet, pour une solution de silicate donnée, deux zones ont été mises en évidence, une zone de gel aluminosilicaté riche en silicium et une zone composée de différents réseaux. De plus, toutes les analyses précédentes, réalisées à une teneur en eau constante, laissent présager qu'il serait possible de se déplacer d'un domaine à un autre par modification du taux d'eau.

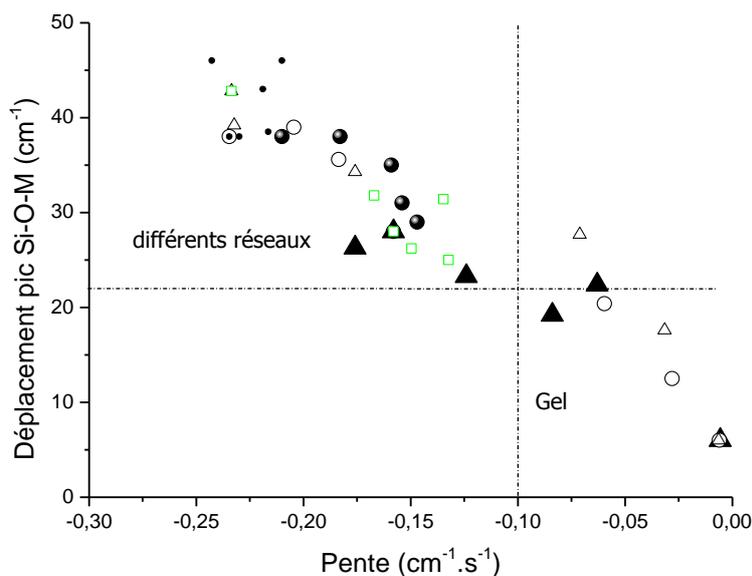


Figure 14 : évolution de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M (Q^2) en fonction de la valeur de pente des suivis IRTF pour tous les échantillons synthétisés : \blacktriangle FDS_xM5_{100-x} , \circ $Si400_xM5_{100-x}$, \bullet $Si400_xFDS_{100-x}$, \triangle $M5_x$, \square FDS_x et \cdot $Si400_x$.

La cinétique de formation des réseaux est dépendante du taux de silice disponible en solution et de la nature des monomères siliceux libérés. Les valeurs limites ($33 \text{ mol.m}^2.\text{g}^{-1}$; $-0,10 \text{ cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$) permettent de délimiter une zone caractéristique d'un gel aluminosilicaté et une zone caractéristique de différents réseaux aluminosilicatés. Pour des taux en silicium supérieurs à $33 \text{ mol.m}^2.\text{g}^{-1}$ associés à une pente supérieure (en valeur absolue) à $-0,10 \text{ cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la quantité d'oligomères présente dans le milieu réactionnel conduira préférentiellement à un gel aluminosilicaté riche en silicium. Pour des taux inférieurs, il y aura la formation de différents types de réseaux.

Par conséquent, il pourra être possible de délimiter une valeur de viscosité en fonction de la quantité de silice et donc de favoriser une adhérence en fonction d'un type de support.

IV. CONCLUSION : MODELE D'ADHESION

Les parties précédentes de ce chapitre ont permis de mettre en évidence à la fois les *phénomènes morphologiques d'adhésion* entre le liant géopolymérique et les matériaux, *les différents environnements présents au sein du liant* après contact et *un domaine d'existence de plusieurs types de matériaux* par spectroscopie IRTF. En effet, les résultats de spectroscopie IRTF sur les mélanges liant-support donnent des informations sur les interactions possibles durant la formation. Ceux issus de la spectroscopie RMN sont caractéristiques des réseaux formés après interactions avec les matériaux. Quant aux différents ajouts de silice, ils permettent de corroborer l'existence de différents réseaux notamment lors de la substitution FDS_xM5_{100-x} . A partir de ces données, un modèle d'adhésion va être proposé pour les deux types d'assemblage. Un bilan des différentes entités présentes au sein du liant avec et sans interaction est reporté dans l'**annexe V-7** pour les échantillons MBR_1 , MBR_2 et MBo . Celles-ci vont conduire à une hypothèse de modèle d'adhésion.

1. Interaction Bo / liant

Les analyses morphologiques (visuelles et tests de mouillabilité) et structurales (RMN et IRTF) ont révélé une absorption du liant au sein de la microstructure du bois. Après consolidation, le matériau poreux présente toujours la phase géopolymère mais en moindre quantité, le composé aluminosilicaté riche en silicium et un gel de silice. La diminution de la phase géopolymère suggère qu'il y a eu une diminution des espèces siliceuses pouvant réagir avec les espèces alumineuses. Ce défaut de concentration en espèces siliceuses peut être caractéristique des échanges avec le bois.

Par conséquent, lors du contact avec le bois, l'échange mis en évidence (**Figure 1 (E)**) est donc assuré par le solvant silicaté à base de potassium. Ceci a pour effet d'entraîner localement la formation d'acide silicique (bande à -113 ppm). En effet, la formation de ce type d'acide intervenant lors d'une diminution de la valeur de pH peut se former lors du transfert du liquide au sein des trachéides du bois, ce dernier étant de nature acide. Ce phénomène aura pour conséquence de créer en parallèle des espèces dépolymérisées siliceuses plus riches en aluminium (bande à -80 ppm). Même si ces espèces sont détectées au sein du liant après réaction, elles pourront néanmoins être caractéristiques de cette interaction. Ces données corroborent les observations par spectroscopie IRTF, avec un échange d'espèces siliceuses en sursaturation au début (formation d'acide silicique justifiée par l'augmentation

du nombre d'onde) et des espèces dépolymérisées par la suite (légère diminution du déplacement).

2. Interaction Br₂ / liant

De la même manière, les analyses morphologiques (visuelles et test de mouillabilité) et structurales (RMN et IRTF) ont démontré une absorption lente et diffuse du liant au sein de la brique Br₂ de faible taille de pore. Les mêmes contributions, à savoir un réseau géopolymère, un environnement aluminosilicaté riche en silicium et un gel de silice sont notées. Les espèces siliceuses en solution, en présence de la surface de la brique, vont interagir et former (i) simultanément l'acide silicique de par le transfert de liquide et (ii) une phase de type géopolymère due à l'altération locale des plaquettes d'argiles. La formation d'espèces dépolymérisées semble aussi indiquer qu'une partie excédentaire en très faible quantité d'espèces siliceuses ne participent pas au réseau (faible intensité à -80 ppm). Par ailleurs, la spectroscopie IRTF révèle l'absorption du solvant avec la création d'acide silicique comme précédemment. Puis, il y a ensuite la formation des différents réseaux due au déplacement important de la bande Si-O-M.

La présence de ces espèces dépolymérisées et de l'acide silicique, permet certainement de favoriser les interactions, assurant ainsi une résistance supérieure à celle de la brique responsable de la fissuration lors des sollicitations mécaniques.

3. Interaction Br₁ / liant

Dans ce cas, les analyses morphologiques (visuelles et test de mouillabilité) et structurales (RMN et IRTF) ont prouvé une absorption très intense et pénétrante du liant au sein de la brique Br₁ de taille de pore élevée. Les principaux réseaux identifiés sont le géopolymère, le composé aluminosilicaté riche en silicium et le gel de silice de contribution plus importante. A nouveau, dès le contact avec la surface de la brique, il y a formation d'acide silicique puis très rapidement une diffusion vers le cœur du matériau. Ceci a pour effet de créer localement, la formation d'un composé de type géopolymère dont la quantité sera faible au sein du liant après consolidation, et donc en contrepartie d'augmenter la formation du gel de silice. L'absence de la bande à -80 ppm (espèces dépolymérisées) peut être expliquée par les réactions au sein de la brique qui consomment toutes les espèces disponibles. A nouveau, l'analyse par IRTF confirme les différentes interactions conduisant aux différents réseaux.

La formation d'un réseau aluminosilicaté alcalin au sein de la brique aura pour effet de déplacer l'interface et donc de provoquer une rupture dans la brique en cas de sollicitation.

Les différentes hypothèses émises sont décrites sur le schéma de la **Figure 15**. Pour les deux types d'assemblages, le bois et la brique ont été représentés. L'évolution des espèces au sein du liant est donnée pour différents temps lors de la consolidation. Il est à noter qu'il y a un facteur d'échelle entre la représentation du bois, de la brique et des différentes espèces. Pour chaque temps, il a été reporté les différentes contributions et les différents réseaux décrits précédemment.

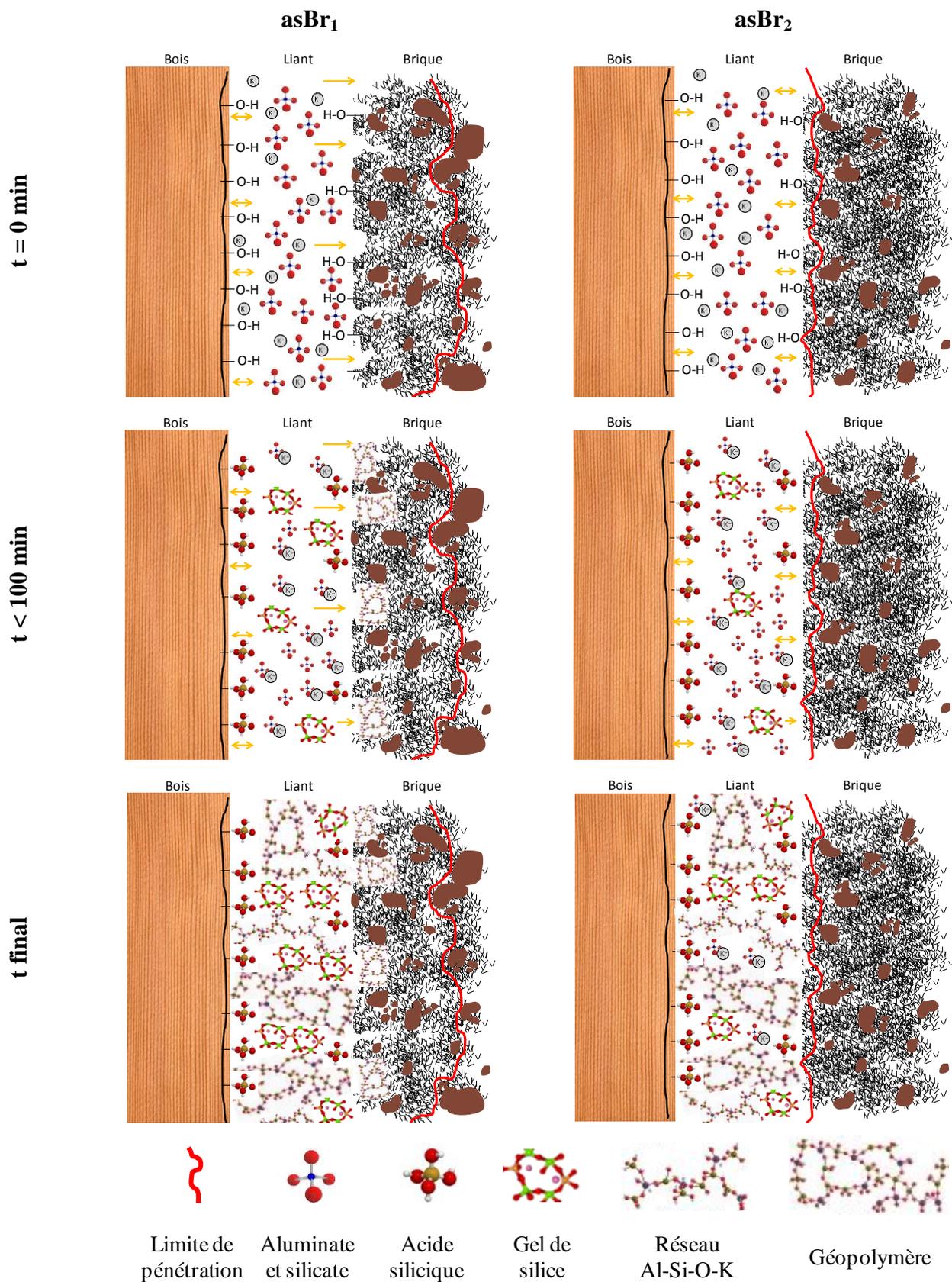


Figure 15 : modèle schématisant les interactions entre la mousse et les matériaux pour les assemblages $asBr_1$ et $asBr_2$ à différents temps.

V. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Engelhardt G, Zeigan D, Jancke H, Hoebbel D, et Wieker W, « ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate solutions. II. On the dependence of structure of silicate anions in water solutions from the Na/Si ratio », *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 418, p. 17-28, 1975.
- [2] Prud'Homme E, « Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses », université de Limoges, thèse de doctorat, 2011.
- [3] Tognonvi TM, Massiot D, Lecomte A, Rossignol S, et Bonnet J-P, « Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ^{29}Si NMR and SAXS studies », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 352, p. 309-315, 2010.
- [4] Chemtob SM, Rossman GR, et Stebbins JF, « Natural hydrous amorphous silica: Quantitation of network speciation and hydroxyl content by ^{29}Si MAS NMR and vibrational spectroscopy », *American Mineralogist*, vol. 97, p. 203-211, 2012.
- [5] Spinde K, Pachis K, Antonakaki I, Paasch S, Brunner E, et Demadis KD, « Influence of Polyamines and Related Macromolecules on Silicic Acid Polycondensation: Relevance to "Soluble Silicon Pools"? », *Chemistry of Materials*, vol. 23, p. 4676-4687, 2011.
- [6] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Separovic F, et Van Deventer JSJ, « ^{29}Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels », *Langmuir*, vol. 21, p. 3028-3036, 2005.
- [7] Zibouche F, Kerdjoudj H, d'Espinose de Lacaillerie J-B, et Van Damme H, « Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals », *Applied Clay Science*, vol. 43, p. 453-458, 2009.
- [8] Thompson JG, « ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals », *Clay Minerals*, vol. 19, p. 229-236, 1984.
- [9] Autef A, Joussein E, Poulesquein A, Gasgnier G, Pronier S, et Rossignol S, « Influence of metakaolin purities for the potassium geopolymer formulation : existence of several networks », soumise à *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013.
- [10] Dove MT, « The use of ^{29}Si MAS-NMR and Monte Carlo methods in the study of Al/Si ordering in silicates », *Geoderma*, vol. 80, p. 353-368, 1997.
- [11] Sen S, et Youngman RE, « NMR study of Q-speciation and connectivity in $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with high silica content », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 331, p. 100-107, 2003.
- [12] Meneau F, Neville Greaves G, Winter R, et Vaills Y, « WAXS and NMR studies of intermediate and short range order in $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 293, p. 693-699, 2001.
- [13] De Jong B, Super HTJ, Spek A. L, Veldman N, Nachtegaal G, et Fischer JC, « Mixed alkali systems : Structure and ^{29}Si MASNMR of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ », *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 54, p. 568-577, 1998.

- [14] Todea M, Turcu RVF, Frentiu B, Tamasan M, Mocuta H, Ponta O, et Simon S, « Amorphous and nanostructured silica and aluminosilicate spray-dried microspheres », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1000, p. 62-68, 2011.
- [15] Pereyra AM, et Giudice CA, « Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates », *Fire Safety Journal*, vol. 44, p. 497–503, 2009.
- [16] Bauer A, et Berger G, « Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 and 80 C », *Applied Geochemistry*, vol. 13, p. 905–916, 1998.
- [17] Tognonvi MT, Rossignol S, et Bonnet J-P, « Physical-chemistry of sodium silicate gelation in an alkaline medium », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 58, p. 625-635, 2011.
- [18] Paul A, « Chemistry of glasses », Chapman and Hall, New York USA, 1982.
- [19] Kouassi SS, Andji J, Bonnet J-P, et Rossignol S, « Dissolution of waste glasses in high alkaline solutions », *Journal Ceramics-Silikaty*, vol. 54, p 235-240, 2010.
- [20] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, et Rossignol S, « Parameters that influence silica dissolution in alkaline media », *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, vol. 33, p.13-24, 2012.
- [21] Artelt C, Garcia E, « Impact of superplasticizer concentration and of ultra-fine particles on the rheological behaviour of dense mortar suspensions », *Cement and Concrete research*, vol. 38, p. 633-642, 2008.
- [22] Autef A, Joussein E, Gasgnier G, et Rossignol S, « Role of the silica source on the geopolymerization rate », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, p. 2886–2893, 2012.
- [23] Autef A, Prud'homme E, Joussein E, Gasgnier G, Pronier S, et Rossignol S, « Use of pure metakaolin for the formation of an alumino silicate gel », *Journal of Sol Gel Sciences Technology*, soumise en 2013.
- [24] Gao XX, Autef A, Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, et Rossignol S, « Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin : existence of domains in the Al–Si–K/O ternary diagram », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 65, p. 220-229, 2012.

CONCLUSION

GENERALE

Ce travail a été initié afin de mettre en application, un liant géopolymérique pour la fabrication d'un système constructif composite composé de bois et de brique de terre crue. La finalité était de comprendre les mécanismes d'adhésion entre les trois types de matériaux à l'échelle atomique et d'évaluer les performances à l'échelle d'un mur. Afin de déterminer les performances de ce nouveau système constructif, les matériaux seuls et les assemblages ont été caractérisés et un mur à l'échelle réelle a été construit. Par la suite, différentes formulations du liant géopolymérique ont été étudiées afin de comprendre l'influence des espèces siliceuses présentes au sein du milieu réactionnel.

L'évaluation des propriétés mécaniques (cisaillement / arrachement) a révélé que le liant poreux géopolymérique était capable de créer une forte adhérence entre les briques de terre crue et le bois. En effet, la résistance des assemblages en cisaillement est conditionnée par la résistance du joint qui lors de sa rupture conduit à la destruction totale de l'éprouvette. En revanche, en condition d'arrachement, c'est la résistance de la brique qui conditionne la résistance de l'assemblage. Quelle que soit la sollicitation, la brique apparaît comme étant l'élément le moins résistant dans l'assemblage conditionnant le comportement mécanique.

Il a également été montré, via les essais de sorption hygroscopique, que le bois et la terre crue étaient capables de réguler l'humidité ambiante de par leur capacité importante de stockage de vapeur d'eau. Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau ont permis de classer les matériaux à savoir la brique de terre crue est très perméable comparée au bois, le géopolymère présente quant à lui une perméabilité intermédiaire.

Les tests sur les assemblages ont corroboré le rôle de la brique par l'influence de la quantité d'argile et du taux de porosité. L'adhésion entre ces différents types de matériaux a pu être expliquée à la fois par (i) un ancrage mécanique du à la mouillabilité du liant à la surface du bois et de la brique et par (ii) les interactions chimiques au sein du milieu fortement alcalin. A chaque interface, il a pu être révélé la formation d'interphase. Cette dernière est plus marquée dans le cas de la brique avec la formation d'une nouvelle interface localisée à l'intérieur des briques. Dans le cas du bois, le transfert se fait par une solution enrichie en élément potassium à l'échelle micrométrique.

Bien que le liant géopolymérique poreux « *mousse standard* » montre une forte adhérence avec les briques de terre crue et le bois, sa viscosité est trop faible pour être facilement mis en œuvre. Le développement d'un mortier par ajout de granulats a ainsi permis de modifier sa

viscosité et de remédier au problème de mise en œuvre. La réactivité du mélange initial peut être régie soit par la granulométrie de l'additif soit par la teneur en espèces siliceuses. De façon générale, la nature et la granulométrie des granulats influencent à la fois la cinétique de réaction, la nature des liaisons formées et la résistance à la compression du mortier. Il est donc possible de modifier la viscosité du milieu et d'adapter la résistance mécanique du mortier par des additifs de grande diffusion ou des produits recyclés.

Afin d'établir les mécanismes d'interaction entre les espèces en solution au sein du mélange du liant géopolymérique, les différentes formulations à base de différentes silices ont permis d'établir des domaines de compositions conduisant soit à un matériau homogène, soit à différents types de réseaux en relation avec la surface spécifique. Néanmoins quelle que soit la nature de silice considérée, une adhérence satisfaisante a été observée entre le bois et les briques. L'ensemble de ces résultats associés aux analyses à l'échelle locale par spectroscopie RMN (^{29}Si et ^{27}Al) et IRTF ont permis de compléter les transferts ayant lieu aux interfaces. En effet, les contributions des différents réseaux présents dans la mousse standard ont été modifiées et dépendent des interactions établies soit avec les composants de la brique soit avec le bois. Il a notamment été observé, des contributions différentes de la phase géopolymère en contact avec les briques et l'apparition d'acide silicique du en majorité au contact avec le bois. Ces différentes données sont de plus étroitement liées aux taux de silice disponibles en solution qui régissent la nature des monomères ainsi que les cinétiques de formation.

Dans cette étude, la compréhension des interactions entre un liant géopolymérique poreux, du bois et des briques de terre crue ainsi que la construction d'un mur ne présentant pas de fissuration entre les briques et le bois ont été établies. **L'objectif a donc été atteint puisque un mur sans fissuration au niveau des interfaces brique/bois a été construit et les interactions entre les différents matériaux ont été contrôlées.** D'un point de vue réactionnel, un modèle d'adhésion entre le liant et les matériaux a d'ailleurs été proposé. D'un point de vue performance du système constructif, les tests en grandeur réelle ont mis en exergue la fiabilité et la capacité de stockage et de régulation hydrique de la paroi. Par conséquent, les liants géopolymérique sont prometteurs pour le développement de tels systèmes constructifs.

Les perspectives de travaux de recherche pluridisciplinaires sont nombreuses.

En effet, concernant la formulation du liant, il serait intéressant de faire varier d'autres paramètres tels que les matières premières aluminosilicatées et le taux d'eau de la solution d'activation. Une étude approfondie par spectroscopie RMN permettrait par exemple, de mettre en évidence le rôle des espèces limitantes de types siliceuses ou alumineuses sur la nature des différents réseaux formés ce qui n'est pas encore élucidé. De plus, le système constructif composite pourrait être étendu à d'autres références de briques de terre crue ayant des caractéristiques différentes (quantité et nature d'argile, porosité, granulométrie).

Concernant les performances du système constructif, la mesure de la résistance thermique de la paroi est en cours de réalisation sur une double enceinte climatique. Au niveau hydrique des cycles de variation d'humidité simulant par exemple les conditions d'une pièce d'eau seraient envisageables. Enfin, une variation combinée de la température et de l'humidité serait très intéressante pour approfondir la compréhension de la régulation thermo-hydrique de mur composé de matériaux eux-mêmes hygroscopiques.

Par ailleurs, les données hydriques et thermiques des différents matériaux pourraient servir au développement d'un modèle numérique afin de prédire le comportement de la paroi en service. Une étude est d'ailleurs en cours dans l'équipe GCD du laboratoire.

ANNEXES

ANNEXES CHAPITRE II.....	165
ANNEXES CHAPITRE III.....	173
ANNEXES CHAPITRE IV	179
ANNEXES CHAPITRE V.....	187

ANNEXES
CHAPITRE II

Annexe II-1 : caractéristiques mécaniques des bois de classe C24 donnée par la norme NF EN 338.

Caractéristiques mécaniques des bois C24		
Résistance (MPa)		
<i>Flexion</i>	$f_{m,k}$	24,0
<i>Traction axiale</i>	$f_{t,0,k}$	14,0
<i>Traction transversale</i>	$f_{t,90,k}$	0,4
<i>Compression axiale</i>	$f_{c,0,k}$	21,0
<i>Compression transversale</i>	$f_{c,90,k}$	2,5
<i>Cisaillement</i>	$f_{v,k}$	2,5
Rigidité (GPa)		
<i>Module d'élasticité axial moyen</i>	$E_{0,m}$	11,0
<i>Module d'élasticité axial caractéristique</i>	$E_{0,k}$	7,4
<i>Module d'élasticité transversal moyen</i>	$E_{90,m}$	0,4
<i>Module de cisaillement moyen</i>	G_m	0,7
Masse volumique (kg/m ³)		
<i>Masse volumique caractéristique</i>	ρ_k	350,0
<i>Masse volumique moyenne</i>	ρ_m	420,0
Poids volumique (kN/m ³)		
<i>Poids volumique</i>	γ	4,2

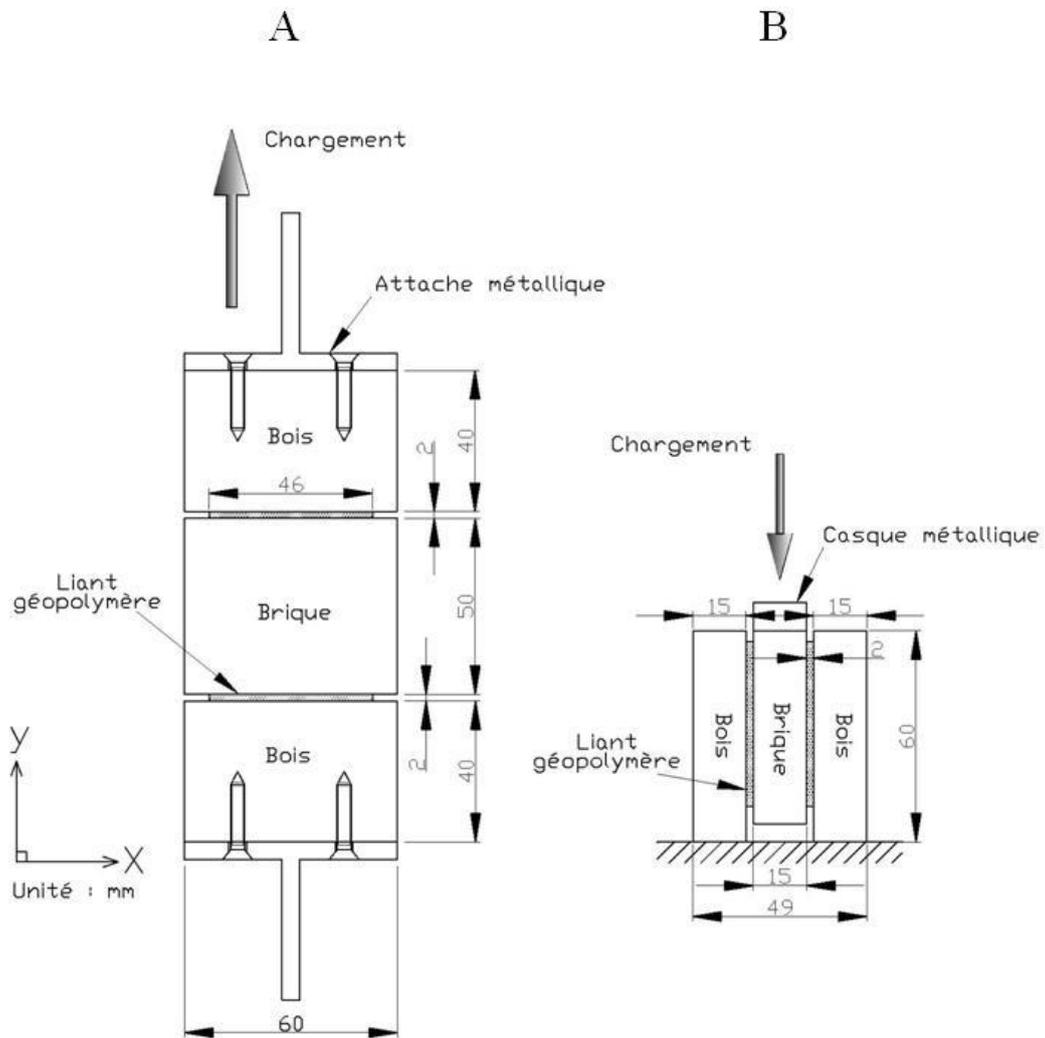
Annexe II-2 : propriétés d'usage des briques mesurées au cours de l'étude.

		Br₁	Br₂
Conductivité thermique λ (W/m.K)	<i>Sens de pose</i>	0,60	0,66
	<i>Sens du mur</i>	0,63	0,93
Résistance à la compression σ_{comp} (MPa)	<i>Sens de pose</i>	1,69	4,32
	<i>Sens du mur</i>	3,17	4,58
Facteur de résistance à la vapeur d'eau μ	<i>Condition sèche</i>	11,3	14,0
	<i>Condition humide</i>	6,2	7,1
Chaleur spécifique massique C_p (J/Kg.K)	<i>23°C</i>	775	824
Surface B.E.T (m ² /g)	<i>Massif</i>	20	29
	<i>Poudre</i>	21	26
Expansion volumique de 0 à 100 % HR (% linéaire)	<i>Sens de pose</i>	0,3	3,3
	<i>Sens du mur</i>	0,4	1,0

Annexe II-3 : détail des liants synthétisés (seule la masse de silice est précisée, la quantité de métakaolin (6,17 g), de silicate alcalin (15,6 g) et d'hydroxyde de potassium (3,16 g) étant constante pour tous les échantillons).

		Masse FDS (g)	Masse M5 (g)	Masse Si400 (g)	Si/Al	Si/K
	Mousse standard	5,5	/	/	3,93	2,6
Variation FDS_x	FDS ₀₀	0	/	/	2,04	1,4
	FDS ₂₀	1,1			2,42	1,6
	FDS ₄₀	2,2			2,80	1,9
	FDS ₆₀	3,3			3,18	2,1
	FDS ₈₀	4,4			3,56	2,4
Variation M5_x	M5 ₂₀	/	1,1	/	2,42	1,6
	M5 ₄₀		2,2		2,80	1,9
	M5 ₆₀		3,3		3,18	2,1
	M5 ₈₀		4,4		3,56	2,4
	M5 ₁₀₀		5,5		3,93	2,6
Variation Si400_x	Si400 ₂₀	/	/	1,1	2,42	1,6
	Si400 ₄₀			2,2	2,80	1,9
	Si400 ₆₀			3,3	3,18	2,1
	Si400 ₈₀			4,4	3,56	2,4
	Si400 ₁₀₀			5,5	3,93	2,6
Substitution FDS_x Si400_{100-x}	FDS ₀₀ Si400 ₁₀₀	0	/	5,5	3,93	2,6
	FDS ₂₀ Si400 ₈₀	1,1		4,4		
	FDS ₄₀ Si400 ₆₀	2,2		3,3		
	FDS ₆₀ Si400 ₄₀	3,3		2,2		
	FDS ₈₀ Si400 ₂₀	4,4		1,1		
Substitution FDS_x M5_{100-x}	FDS ₀₀ M5 ₁₀₀	0	5,5	/	3,93	2,6
	FDS ₂₀ M5 ₈₀	1,1	4,4			
	FDS ₄₀ M5 ₆₀	2,2	3,3			
	FDS ₆₀ M5 ₄₀	3,3	2,2			
	FDS ₈₀ M5 ₂₀	4,4	1,1			
Substitution Si400_x M5_{100-x}	Si400 ₂₀ M5 ₈₀	/	4,4	1,1	3,93	2,6
	Si400 ₄₀ M5 ₈₀		3,3	2,2		
	Si400 ₆₀ M5 ₄₀		2,2	3,3		
	Si400 ₈₀ M5 ₂₀		1,1	4,4		
	Si400 ₁₀₀ M5 ₀₀		0	5,5		

Annexe II-4 : schéma des éprouvettes : (A) arrachement et (B) cisaillement.



Annexe II-5: détail du calcul de la perméabilité à la vapeur d'eau δ_p , du facteur de résistance à la vapeur d'eau μ et l'épaisseur de la couche d'air équivalente S_d .

La perméabilité à la vapeur d'eau des échantillons δ_p en kg/s.m.Pa se calcule selon les équations 1 et 2 :

$$\delta_p = \frac{G \times e}{S \times \Delta P_v} \quad \text{eq 1}$$

Où G est le flux de vapeur, exprimé en kg/s, e l'épaisseur de l'éprouvette, exprimée en m, S la surface de l'éprouvette, exprimée en m² et ΔP_v la différence de pression partielle de vapeur d'eau entre les deux faces de l'éprouvette, exprimée en Pa.

$$\Delta P_v = (HR_1 - HR_2) \times 610,5 \times e^{\frac{17,269 \times \theta}{237,3 + \theta}} \quad \text{eq.2}$$

Où HR_1 et HR_2 sont les humidités relatives respectivement extérieures et intérieures à la coupelle, exprimées en % et θ la température, exprimée en °C

Pour comparer les matériaux entre eux, deux grandeurs sont couramment utilisées: le facteur de résistance à la vapeur d'eau « μ » et l'épaisseur d'air équivalente « S_d » (équations 3, 4 et 5). Les épaisseurs d'air équivalentes ne sont comparables que si l'épaisseur de l'échantillon est la même.

$$\mu = \frac{\delta_a}{\delta_p} \quad \text{eq 3}$$

Où δ_a est la perméabilité à la vapeur d'eau de l'air

$$\delta_a = \frac{2,306.10^{-5} \times P_0}{R \times T \times P} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,81} \quad \text{eq 4}$$

Où $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$ est la pression atmosphérique normale, $R = 462$ la constante des gaz pour la vapeur d'eau, T la température et $p = 1014,12 \text{ hPa}$ la pression atmosphérique moyenne au cours de l'essai.

$$s_d = \mu \times e \quad \text{eq 5}$$

Où e est l'épaisseur de l'éprouvette, exprimée en m

Dans cette étude, les matériaux seront comparés via le facteur de résistance à la vapeur d'eau μ . Pour bien comprendre les différences de valeur entre deux matériaux, il est important de connaître le lien direct entre le facteur de résistance et les résultats des essais réalisés, à savoir la variation de masse des échantillons en fonction du temps. En effet, la

variation de μ en fonction du gain/perte de masse n'est pas linéaire (**Figure 1**). Par exemple, pour deux matériaux présentant une valeur de μ de 10 et 12, la différence d'eau traversant l'éprouvette est de 0,1g ce qui est significatif, alors que pour deux matériaux ayant une différence de μ comprise entre 300 et 400, la différence de masse d'eau traversant l'éprouvette n'est que de 0,022g.

Enfin pour des matériaux très perméables, la résistance au flux de vapeur de la couche d'air située entre la base de l'échantillon et la solution saline devient non négligeable. La norme NF EN ISO 12572 préconise alors d'apporter une correction pour le calcul du μ pour des valeurs de S_d inférieure à 0,2 m. Le facteur de résistance à la vapeur d'eau est corrigé par l'expression de **l'équation 6** (la correction de μ est représentée par un décrochage de la courbe signalé par la lettre A):

$$\forall S_d < 0,2 \text{ m} : \mu = \frac{\delta_a}{e} \times \left(\frac{\Delta P_v \times S}{G} - \frac{d_a}{\delta_a} \right) \quad \text{eq 6}$$

Où d_a correspond à l'épaisseur de la couche d'air

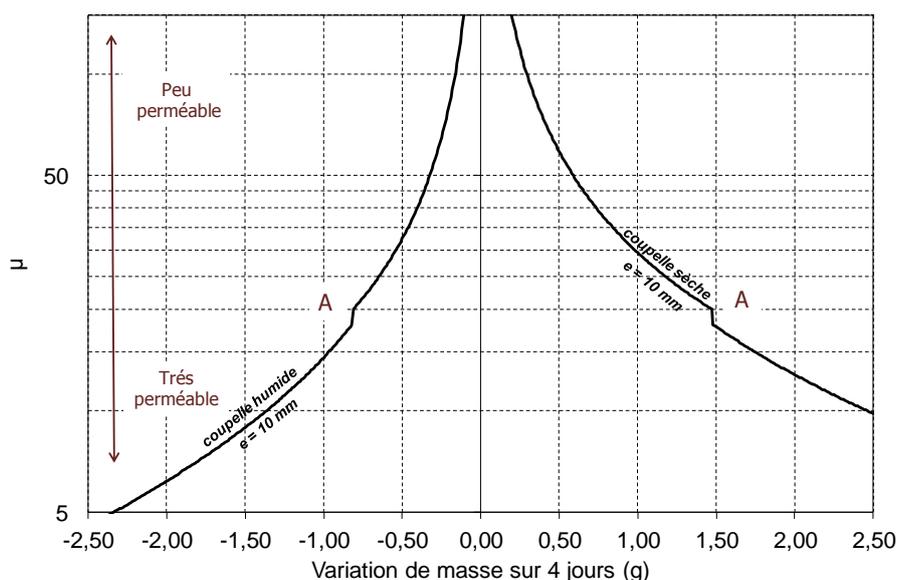


Figure 1: évolution théorique du facteur de résistance en fonction de la masse d'eau traversant l'éprouvette en gramme pour les paramètres d'essai choisis ($A_{\text{exposé}} \approx 2,3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ et $e = 10 \text{ mm}$).

ANNEXES
CHAPITRE III

Annexe III-1 : données issue des tests de compression pour la brique Br₁ et Br₂ dans le sens du mur et de pose.

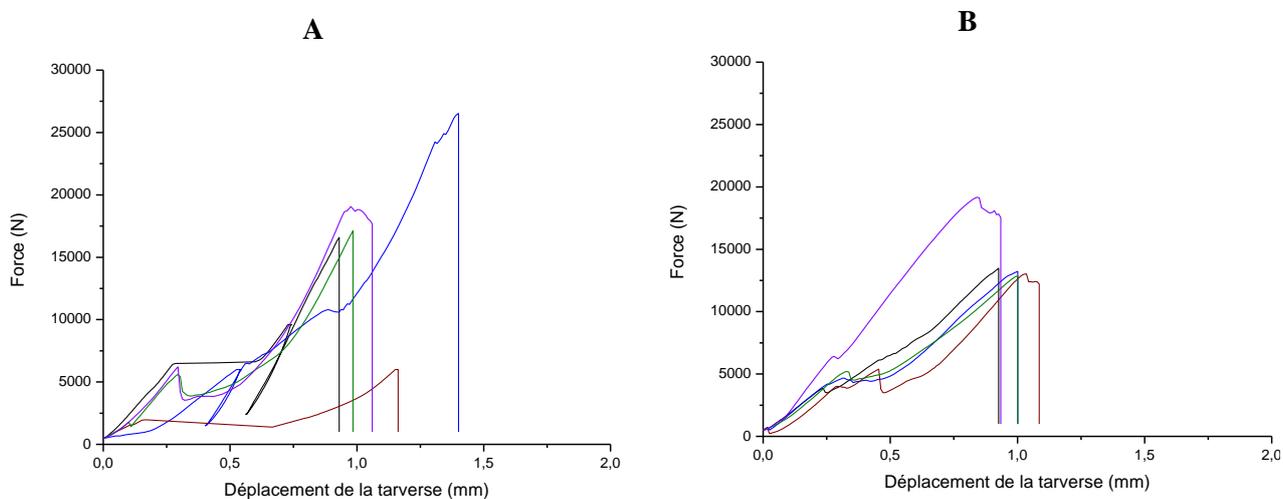
N°éprouvette	Allongement Δl (mm)	Déformation ($\Delta l/l_0$)	Surface (mm ²)	Effort max (N)	Contrainte (MPa)
B1-sens-mur-1	0,726	0,330	865,53	3736,8	4,32
B1-sens-mur-2	0,645	0,293	859,35	2631,3	3,06
B1-sens-mur-3	0,537	0,244	856,44	2473,3	2,89
B1-sens-mur-4	0,637	0,289	854,10	1951,7	2,29
B1-sens-mur-5	0,542	0,246	851,74	2710,4	3,18
B1-sens-mur-6	0,568	0,258	855,56	2789,1	3,26
	Moyenne		857,12	2715,4	3,17
B1-sens-pose -1	0,546	0,248	848,23	1937,1	2,28
B1-sens- pose -2	1,671	0,759	843,90	1072,9	1,27
B1-sens- pose -3	0,791	0,360	846,72	905,3	1,07
B1-sens- pose -4	0,253	0,115	851,10	149,8	0,18
B1-sens- pose -5	0,569	0,259	841,58	1886,4	2,24
B1-sens- pose -6	0,541	0,246	844,48	2009,7	2,38
B1-sens- pose -7	0,411	0,187	841,56	1497,1	1,78
B1-sens- pose -8	0,428	0,194	841,58	1923,5	2,29
	Moyenne		844,89	1422,7	1,69
B2-sens-mur-2	0,745	0,339	999,89	5166,2	5,17
B2-sens-mur-3	0,484	0,220	952,27	3490,5	3,67
B2-sens-mur-4	0,550	0,250	897,31	3808,6	4,24
B2-sens-mur-5	0,651	0,296	1003,75	5309,8	5,29
B2-sens-mur-6	0,685	0,311	903,89	4087,5	4,52
	Moyenne		951,42	4372,5	4,58
B2-sens-pose-1	2,200	1,000	881,57	3915,4	4,44
B2-sens-pose-2	1,920	0,873	884,63	3648,9	4,12
B2-sens-pose-3	2,200	1,000	891,42	3647,9	4,09
B2-sens-pose-4	2,170	0,986	892,31	3977,8	4,46
B2-sens-pose-5	1,852	0,842	884,12	3952,4	4,47
	Moyenne		886,81	3828,5	4,32

Annexe III-2 : conditions et résultats d'essais des éprouvettes asBr₂^d (90x 95 mm²) testées en double cisaillement.

Tableau 1 : conditions d'essai testées pour les éprouvettes asBr₂^d (90 x 95 mm²).

	Température (°C)	Humidité relative (%)	Temps de stockage (jours)
Configuration 1	23	40	7
Configuration 2	23	40	21
Configuration 3	23	90	21

Tableau 2: évolution de la force en fonction du déplacement pour les assemblages (A) asBr₂^d configuration 1 et (B) asBr₂^d configuration 3.



Annexe III-3 : essai de sorption de l'échantillon Geo, courbe de prise de masse en fonction du temps pour les paliers d'humidité relative 50, 65 et 80%.

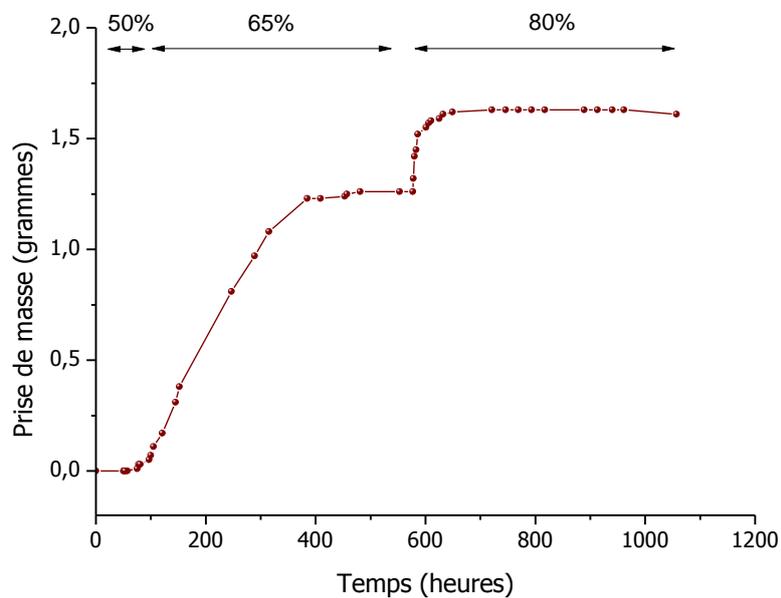


Figure 1 : relevé de masse en fonction du temps de l'échantillon Geo pour les paliers 50, 65 et 80% d'humidité relative.

ANNEXES
CHAPITRE IV

Annexe IV-1 : position des bandes de vibration IRTF et nature de la liaison.

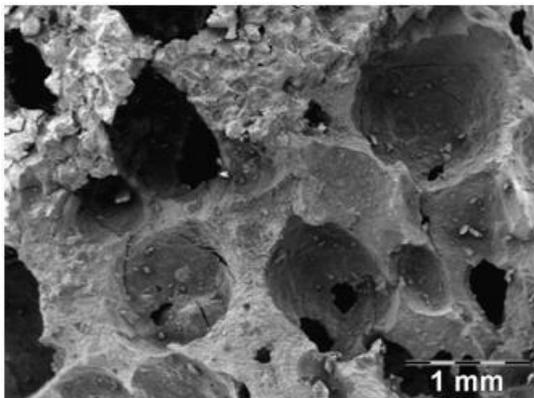
Position (cm⁻¹)	Nature de la Liaison
694	Si-O-Si
778	Si-O-Si
797	Si-O-Si
1014	Si-O-Si
1083	Si-O-Si
1165	Si-O-Si
1077	Si-O-Al
1080	Si-O-Si
3220-3360	<i>-O-H (élongation asymétrique)</i>
1620	<i>-O-H (déformation dans le plan)</i>
1100	Si-O-Si (élongation asymétrique)

Annexe IV-2 : valeurs de la perte de masse de chaque zone déterminées à partir des analyses ATG-ATD.

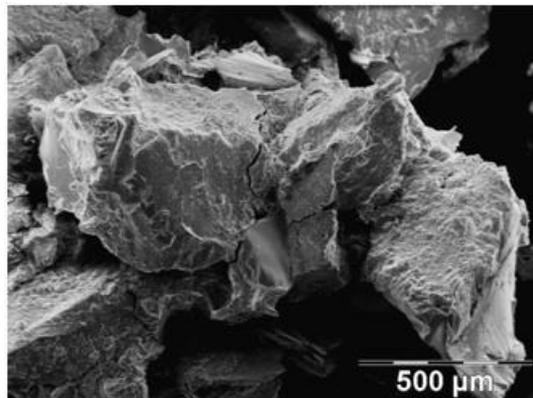
Echantillon	Zone	Perte de masse	
		Données ATG	Recalculée à partir du % de mousse standard initial
Mousse standard	1ère zone	5,00	5,00
	2ème zone	5,02	5,02
	3ème zone	8,24	8,24
	4ème zone	14,46	14,46
	Total	32,73	32,73
MorS2	1ère zone	2,50	6,76
	2ème zone	3,36	9,09
	3ème zone	0,94	2,55
	4ème zone	4,36	11,79
	Total	11,16	30,19
MorSN	1ère zone	1,99	5,38
	2ème zone	2,78	7,51
	3ème zone	0,99	2,67
	4ème zone	4,93	13,33
	Total	10,68	28,89
MorVerre	1ère zone	2,96	8,00
	2ème zone	4,16	11,24
	3ème zone	1,12	3,02
	4ème zone	3,31	8,96
	Total	11,54	31,22

Annexe IV-3 : clichés MEB de la microstructure (A) MorSn, (B) Morverre et (C) mousse standard.

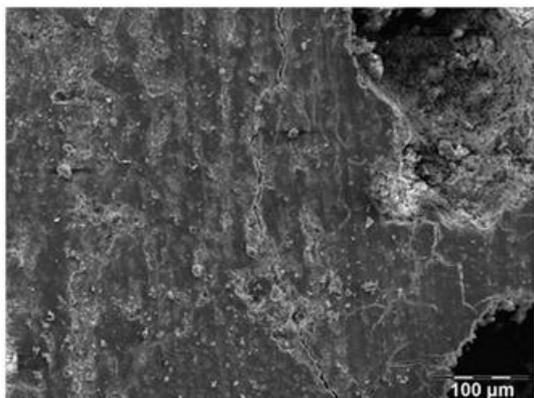
(A)



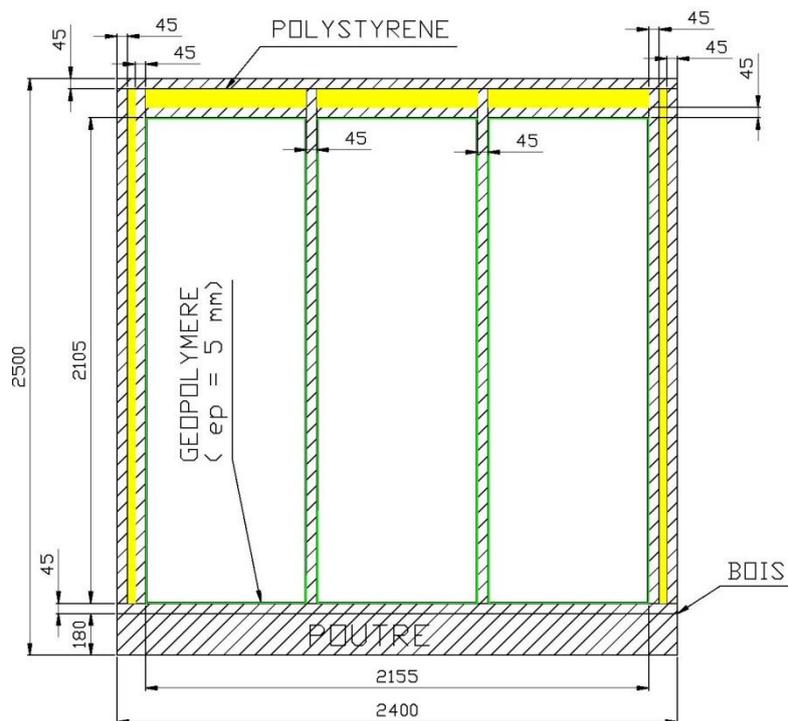
(B)



(C)



Annexe IV-4 : schéma de conception du mur testé.



Annexe IV-5 : mise en place des capteurs dans l'épaisseur du mur.

La **Figure 5-1** présente un schéma explicatif de la mise en place des capteurs à l'intérieur des briques. Les briques sont percées pour permettre l'insertion des capteurs. La terre servant pour le façonnage des briques (brique broyée) a été utilisée pour remplir la partie de la cavité contenant les câbles du capteur afin de limiter les perturbations dues au perçage. De plus, une bague en métal a été positionnée afin d'éviter que la terre de remplissage pénètre dans la zone de mesure schématisée ici par le vide d'air. Les capteurs mesurent l'humidité relative de la cavité d'air.

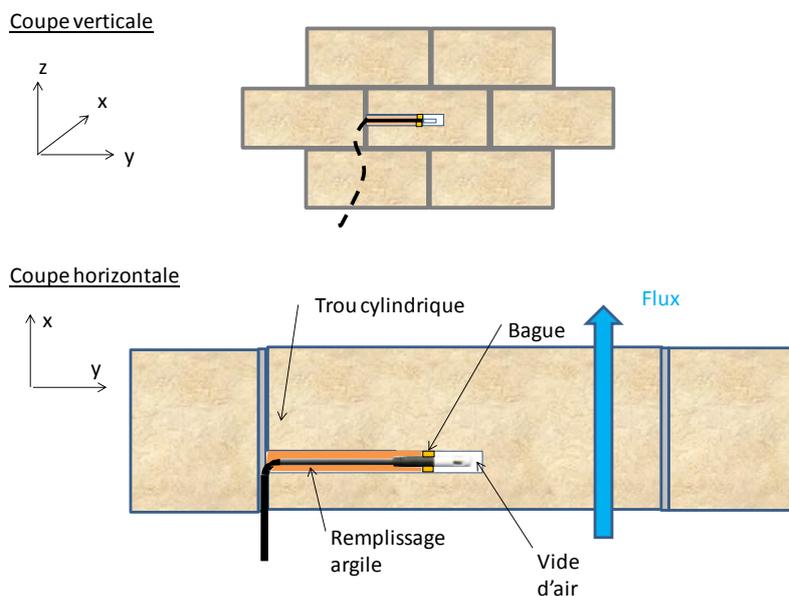


Figure 5-1: schéma explicatif de la mise en place des capteurs thermo-hydrique à l'intérieur de la brique.

Annexe IV-6 : détail du calcul de la quantité d'eau théorique contenue dans la chambre humide pour une humidité relative donnée.

L'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau en proportion variable. L'équation 1 décrit le calcul de la masse d'eau contenue dans un volume d'air humide à une humidité relative HR et d'une température T données.

$$m_{\text{eau air humide}} = \frac{\text{volume chambre}}{\text{volume spécifique}} \text{ humidité spécifique} \quad \text{eq 1}$$

Le volume de la chambre humide est de $13,37 \text{ m}^3$. Le volume spécifique correspond au volume de l'air humide contenant 1 kilogramme d'air sec à une température et une humidité relative donnée, il s'exprime en m^3/kg d'air sec. L'humidité spécifique ω (ou rapport de mélange r) est la quantité d'eau contenue dans 1 kg d'air sec pour une température et une humidité relative données, elle s'exprime le plus souvent en kg d'eau/ kg d'air sec. Ces deux derniers paramètres sont déterminés à partir du diagramme de l'air humide (ou diagramme psychométrique) dont un exemple est présenté en **Figure 6-1**.

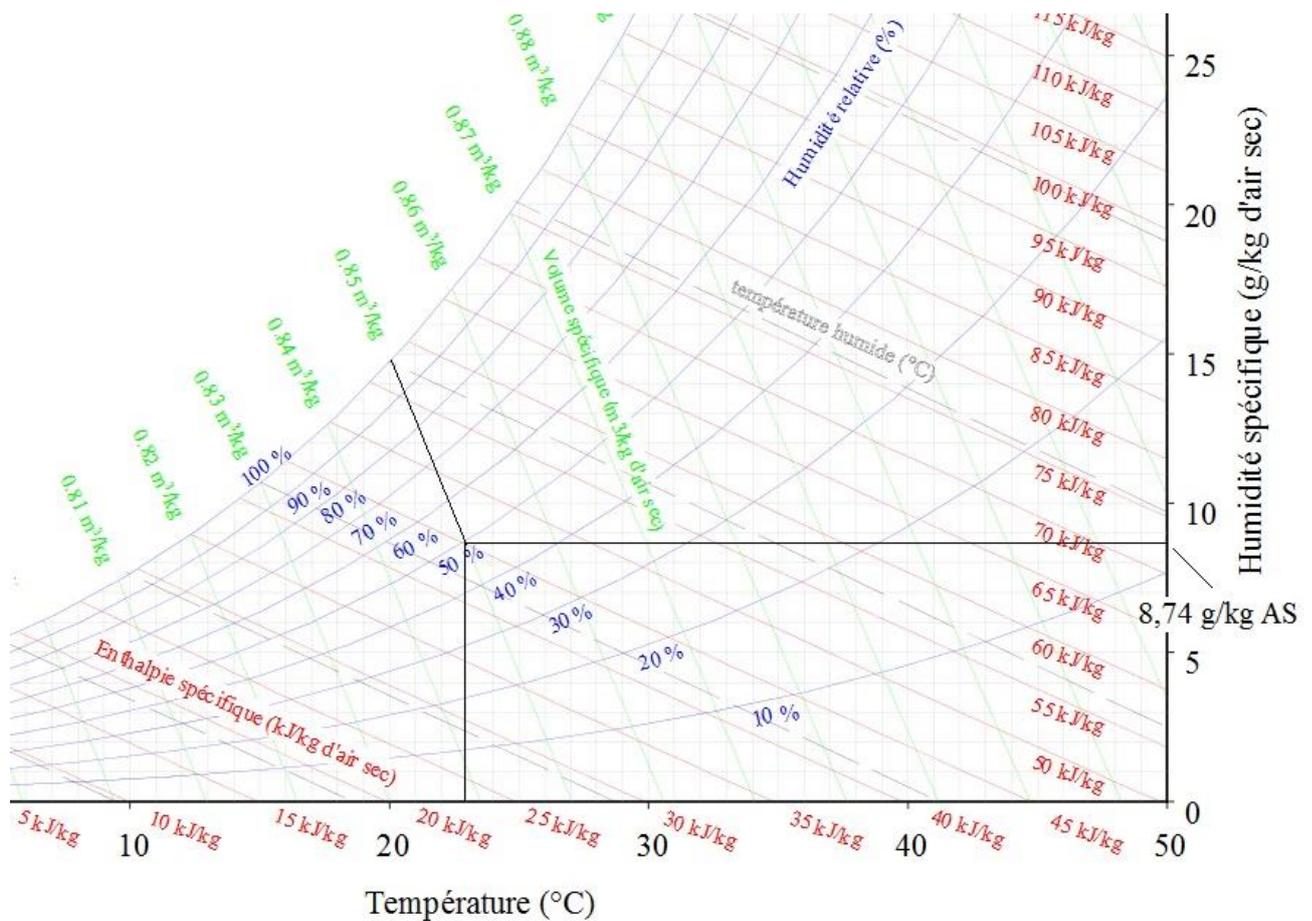


Figure 6-1 : diagramme de l'air humide ou diagramme psychométrique (© jean castaing-Lavignottes 2003).

ANNEXES
CHAPITRE V

Annexe V-1 : analyses RMN de l'aluminium (^{27}Al) et du silicium (^{29}Si) pour les échantillons MBr_1 , MBr_2 et MBo .

a. Aluminium ^{27}Al

Les spectres RMN ^{27}Al des trois échantillons montrent le même profil avec une contribution majoritaire en aluminium tétravalent ($[\text{Al}] = 4$) situé à 55 ppm (littérature entre 50 et 80 ppm) et des contributions minoritaires à 25 ($[\text{Al}] = 5$) et 0 ($[\text{Al}] = 6$) ppm.

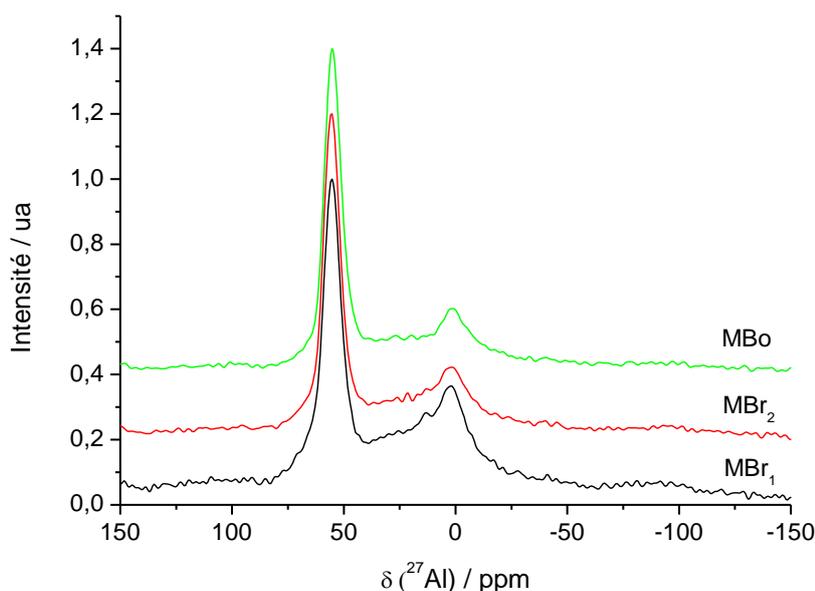


Figure 1 : superposition des spectres RMN ^{27}Al des échantillons MBr_1 , MBr_2 et MBo .

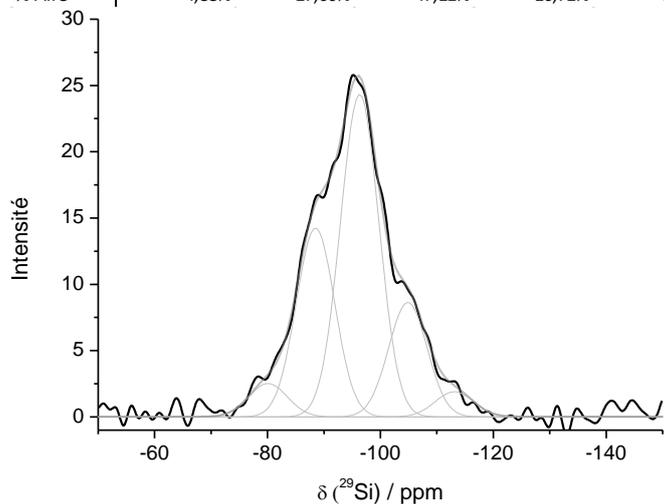
Tableau 1 : Valeur des pourcentages d'aire intégrée pour chaque contribution pour les échantillons.

	Mousse std	MBo	MBr1	MBr2
% (Al IV) 55 ppm	77,53	71,95	68,42	59,64
% (Al V) 25 ppm	10,61	12,27	12,81	17,83
% (Al VI) 0 ppm	12,45	15,78	18,77	22,53
Rapport IV / VI	6,23	4,56	3,65	2,65
Rapport IV / V	7,31	5,86	5,34	3,34

b. Silicium ^{29}Si

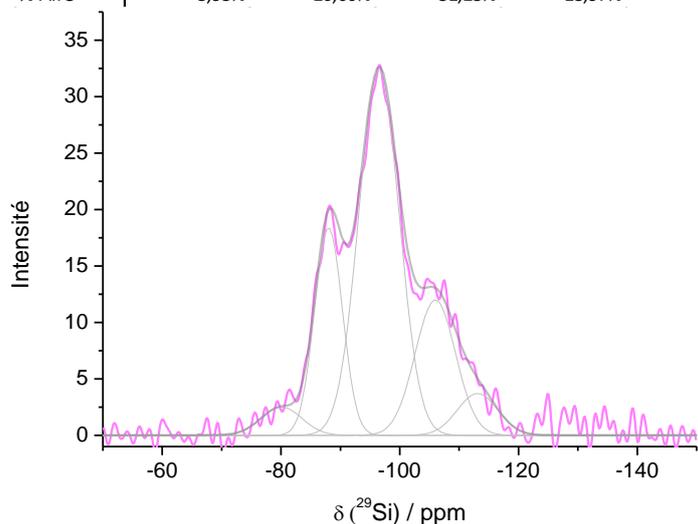
(A)

Mousse Std	contribution 1	contribution 2	contribution 3	contribution 4	contribution 5
Position	-80,09	-88,49	-96,33	-104,87	-113,11
Amplitude	2,52	14,25	24,33	8,63	1,90
FWHM	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Gaussienne	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% Aire	4,88%	27,60%	47,12%	16,72%	3,68%



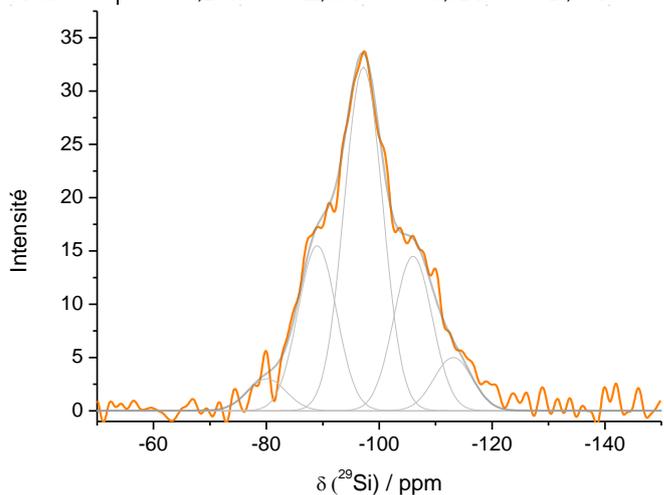
(C)

MBr ₂	contribution 1	contribution 2	contribution 3	contribution 4	contribution 5
Position	-80,09	-88,00	-96,50	-106,00	-113,11
Amplitude	2,50	18,40	32,40	12,00	3,70
FWHM	8,00	5,50	8,00	8,00	8,00
Gaussienne	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% Aire	3,95%	20,00%	51,23%	18,97%	5,85%



(B)

MBo	contribution 1	contribution 2	contribution 3	contribution 4	contribution 5
Position	-80,09	-89,00	-97,20	-106,00	-113,11
Amplitude	3,00	15,50	32,25	14,50	5,00
FWHM	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Gaussienne	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% Aire	4,27%	22,06%	45,91%	20,64%	7,12%



(D)

MBr ₁	contribution 1	contribution 2	contribution 3	contribution 4	contribution 5
Position	-88,49	-88,49	-97,50	-107,40	-113,11
Amplitude	9,80	9,80	24,65	13,70	5,00
FWHM	8,00	8,00	9,60	8,00	8,00
Gaussienne	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% Aire	16,87%	16,87%	50,93%	23,59%	8,61%

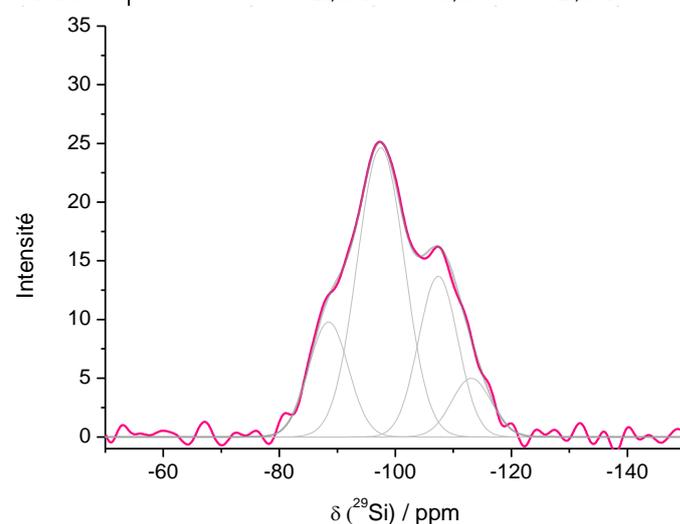


Figure 2 : spectre RMN ^{29}Si déconvolué de (A) mousse standard, (B) MBo, (C) MBr₂ et (D) MBr₁.

Annexe V-2 : superpositions de spectres IRTF in situ obtenus à différents temps pour les échantillons MBr_1 , MBr_2 et MBo .

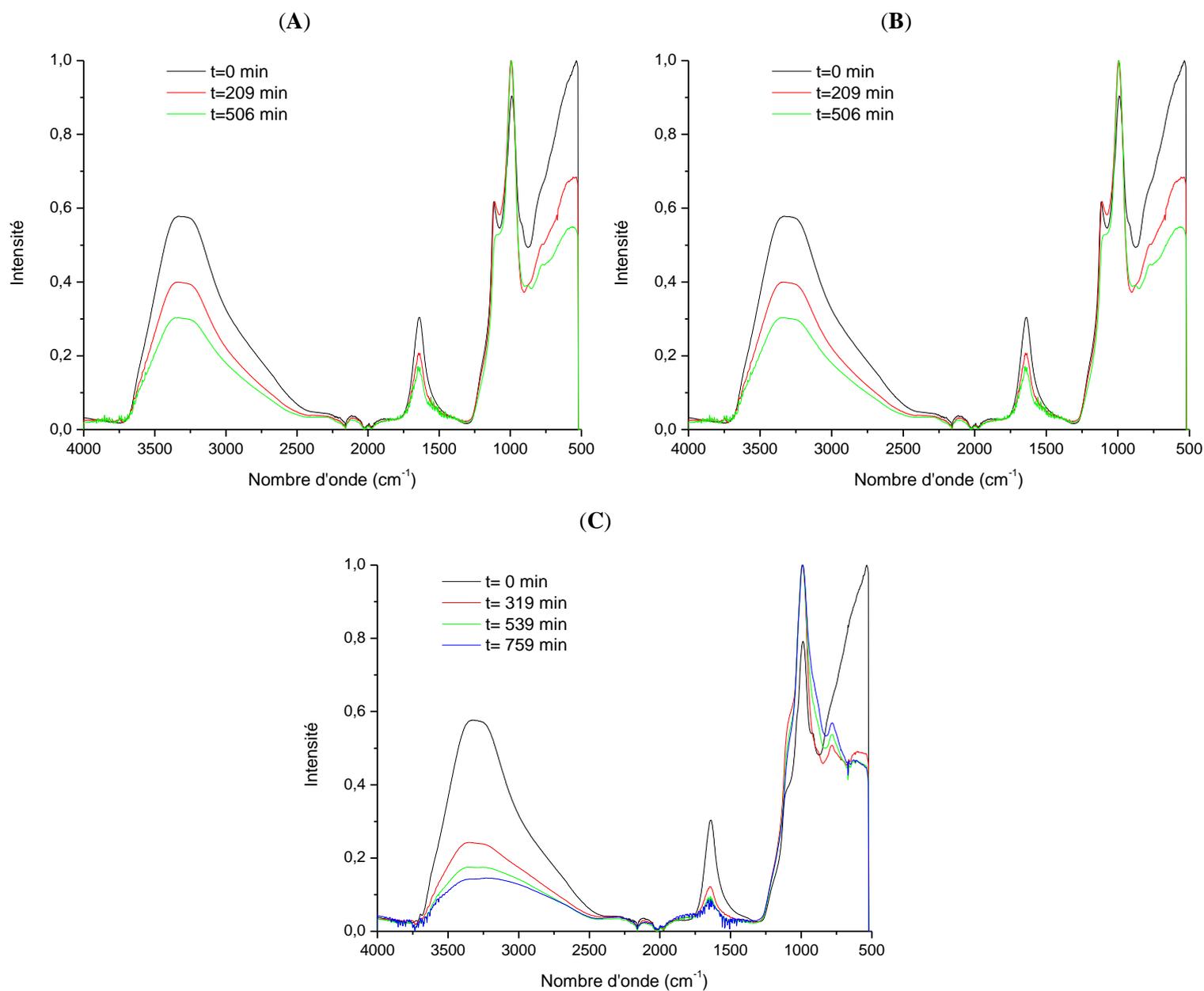
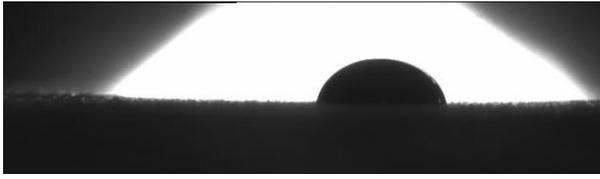
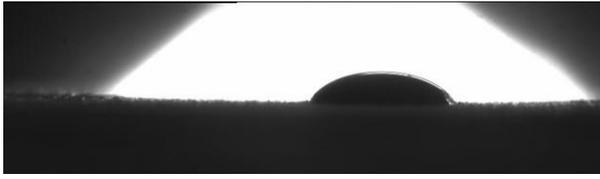


Figure 1 : évolution de quelques spectres IRTF in situ en fonction du temps pour les échantillons (A) MBr_1 , (B) MBr_2 et (C) MBo .

Annexe V-3 : tests de mouillabilité de la mousse standard sur le bois et les briques Br₁ et Br₂.

	t= 0 sec	t= 7 min
Br ₁		
	Remarques : au bout de deux minutes la goutte de mousse semble « sèche », la brique Br ₁ a absorbé tout le solvant très rapidement, elle n'a pas eu le temps de s'étaler.	
Br ₂		
	Remarques : la goutte s'étale rapidement en une minute. Au bout de sept minutes, il reste encore du solvant dans la goutte (aspect brillant) il faut attendre plus de 15 minutes pour avoir une goutte « sèche ».	
Bo		
	Remarques : même remarque que pour la brique Br ₂ concernant l'étalement. Il faut attendre 10 minutes pour avoir une goutte « sèche ». L'étalement et la vitesse d'absorption dépendent de la partie du bois sur laquelle la goutte est déposée (bois tendre et bois dur).	

Annexe V-4 : tableau récapitulatif des valeurs de déplacement de la bande Si-O-M, de la pente des suivis IRTF et du rapport des nombres de moles de Si introduites.

Echantillon	Pente ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Déplacement Bande Si-O-M (cm^{-1})	nSi _a / nSitotal (a=Si400, M5, FDS)		
			nSi M5	nSi FDS	nSi Si400
Mousse std	-0,158	28	0,000	0,286	
FDS₈₀M5₂₀	-0,231	26	0,059	0,229	
FDS₆₀M5₄₀	-0,149	23	0,117	0,172	
FDS₄₀M5₆₀	-0,101	22	0,176	0,114	
FDS₂₀M5₈₀	-0,079	19	0,235	0,057	
FDS₀₀M5₁₀₀	-0,006	6	0,294	0,000	
Si400₁₀₀M5₀₀	-0,235	46	0,000		0,291
Si400₈₀M5₂₀	-0,205	39	0,059		0,232
Si400₆₀M5₄₀	-0,184	35	0,117		0,174
Si400₄₀M5₆₀	-0,060	20	0,176		0,116
Si400₂₀M5₈₀	-0,028	12	0,235		0,058
Si400₀₀M5₁₀₀	-0,006	6	0,294		0,000
Si400₁₀₀FDS₀₀	-0,158	44		0,000	0,291
Si400₈₀FDS₂₀	-0,147	38		0,057	0,232
Si400₆₀FDS₄₀	-0,154	35		0,114	0,174
Si400₄₀FDS₆₀	-0,159	31		0,172	0,116
Si400₂₀FDS₈₀	-0,183	29		0,229	0,058
Mousse std	-0,210	28		0,286	0,000
M5₀₀	-0,234	43	0,000		
M5₂₀	-0,232	39	0,059		
M5₄₀	-0,176	34	0,117		
M5₆₀	-0,071	28	0,176		
M5₈₀	-0,032	18	0,235		
M5₁₀₀	-0,006	6	0,294		
FDS₀₀	-0,234	43		0,000	
FDS₂₀	-0,167	32		0,057	
FDS₄₀	-0,135	31		0,114	
FDS₆₀	-0,150	26		0,172	
FDS₈₀	-0,132	25		0,229	
Mousse std	-0,158	28		0,286	

Annexe V-5 : Spectres IRTF des silices M5 et FDS

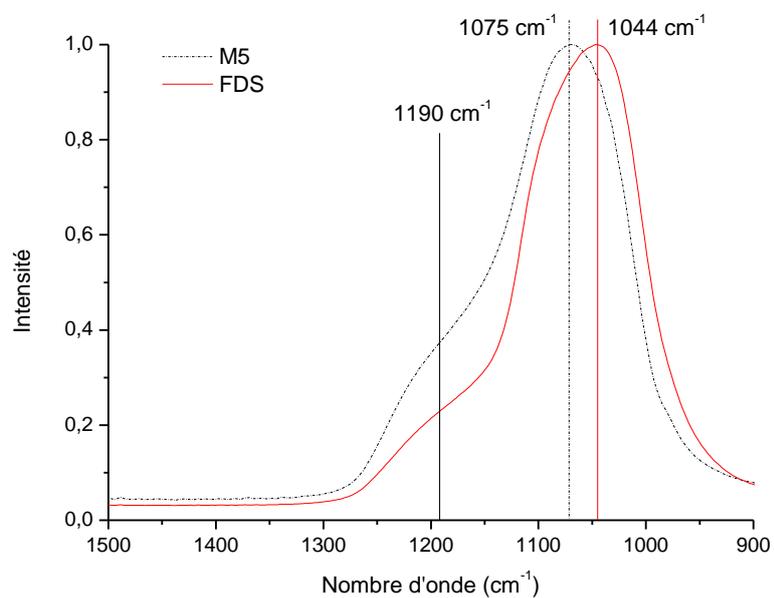


Figure 1 : spectres IRTF de la silice M5 et FDS de 900 à 1500 cm⁻¹.

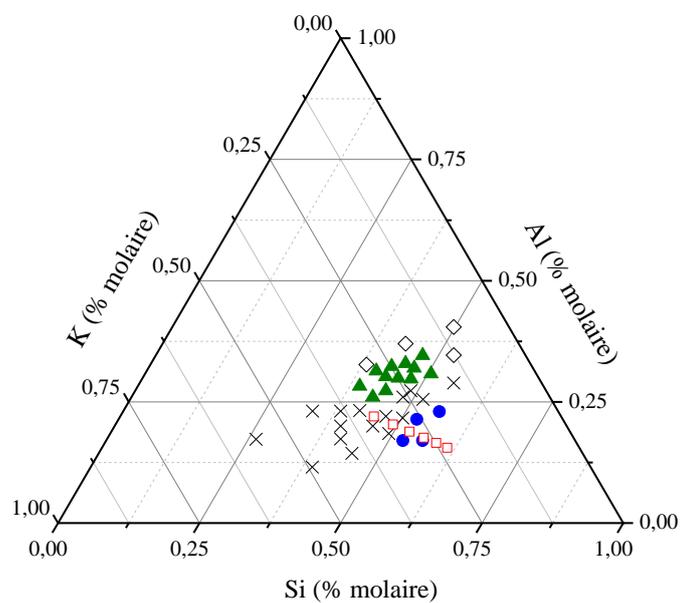
Annexe V-6 : mélanges synthétisés et ceux réalisés par Gao et al. sur le ternaire Si-K-Al/O.

Figure 1 : position des mélanges synthétisés sur le ternaire Si-K-Al (\square) échantillons synthétisés, (\times) matériaux stratifiés, (\blacktriangle) géopolymère, (\bullet) gel, (\diamond) matériaux consolidés (d'après Gao et al.).

Annexe V-7 : récapitulatif des interactions entre le liant et les matériaux (analyse RMN, mouillabilité et essais mécaniques).

Concernant la spectroscopie RMN, plus la couleur de la case est foncée, plus le composé correspondant est présent en quantité importante, cette représentation ne sert que d'état comparatif.

<i>Spectroscopie RMN ²⁹Si</i>				
	Mousse std	MBr ₁	MBr ₂	MBo
Gel de silice				
géopolymère				
Acide silicique				
Espèces dépolymérisées				
Réseau mousse				
<i>Test de mouillabilité</i>				
t = 0	/			
t = 7 min	/			
Photo après 5 min	/			
<i>Propriétés mécaniques</i>				
	/	asBr ₁	asBr ₂	/
Localisation fissure	/	Interface et dans la brique	interface	/

Résumé

Ce travail est basé sur la mise en application d'un liant géopolymérique dans le développement d'un système constructif composite composé de bois et de briques de terre crue. Pour cela une étude à plusieurs échelles a été réalisée et a été focalisée sur la réalisation d'un matériau composite et sur l'évaluation depuis les matières premières jusqu'à l'échelle du mur. La caractérisation des propriétés intrinsèques des matériaux (brique de terre crue, liant géopolymérique poreux et bois) a tout d'abord été entreprise avant l'évaluation mécanique d'un assemblage des trois matériaux. La compréhension des interactions aux interfaces entre le liant et les matériaux, constituant le cœur de l'étude, a été menée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (IRTF). Ceci a notamment permis de proposer un modèle d'adhésion entre les matériaux. Les mécanismes de formation du liant géopolymérique ont également été examinés, en considérant l'apport d'espèces siliceuses de différentes natures au sein du mélange réactionnel. Enfin un mur a été construit et testé en double enceinte climatique dans le but d'évaluer ses performances de régulation hydrique.

Mots clefs : géopolymère, brique de terre crue, interface, spectroscopie infrarouge et RMN, propriété hydrique, propriété mécanique, isotherme de sorption, essais sur mur, double enceinte climatique, transfert d'échelle.

Abstract

This study concerns the use of a geopolymer binder in sustainable construction made of timber frame with earth bricks infill. A study at several scales was carried out and has focused on the preparation of a composite material and on its evaluation from the raw material to the scale of a wall. The intrinsic properties of the materials (two kinds of earth brick, wood and porous geopolymer binder) were characterised before evaluation of the mechanical performance of an assembly of three materials. The understanding of the interactions at the interfaces constituted a major part of the study and was carried out by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. The geopolymer formation mechanisms of the binder were also examined by considering the contribution of siliceous species within the reactional mixture. Finally a wall made up of a timber frame with earth brick infill and geopolymer mortar as interface material was built and tested.

Key words: geopolymer, earth brick, interface, infrared spectroscopy, hygric property, mechanical property, full-sized wall, climatic simulation chamber.