

Propriétés mécaniques de matériaux enchevêtrés à base de fibre de chanvre et matrice cimentaire

David Sedan(1), Cécile Pagnoux(2), Agnès Smith (1) et Thierry Chotard (1)

*Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH, EA 3178)
Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS, CNRS UMR 6638)*

Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

47-73 avenue Albert Thomas
87065 Limoges cedex (France)

tel: 05 55 45 22 22

fax: 05 55 79 09 98

e-mail : d_sedan@ensci.fr, c_pagnoux@ensci.fr, a_smith@ensci.fr, t_chotard@ensci.fr

Résumé :

La compréhension des mécanismes d'interactions entre les fibres et la matrice cimentaire est indispensable afin de mieux appréhender le comportement mécanique du composite. Les fibres de chanvre, par une forte teneur en pectine, fixent sur leur surface les ions calcium Ca^{2+} et les ions hydroxydes OH . On observe un déficit en ions hydroxydes et calcium dans la phase interstitielle, entraînant une inhibition des hydrates de silicate de calcium (CSH) et, par conséquent, induisant des retards de prise. Le milieu alcalin, imposé par le ciment, élimine les sucres circulants à la surface des fibres et dégrade les hémicelluloses, ce qui permet d'augmenter la rugosité des fibres.

La fixation des ions calcium à la surface des fibres se traduit par une forte adhésion entre ces dernières et la matrice cimentaire. Il en résulte une amélioration des propriétés mécaniques du composite. Ces composites possèdent une grande souplesse ainsi qu'une plus grande résistance en flexion que le ciment seul, caractéristiques très intéressantes pour certaines applications du bâtiment

Abstract :

The understanding of the interactions between the fibres and the cement matrix is essential to study mechanical behaviour of such composites. Hemp fibres, by a high content of pectin, fix calcium Ca^{2+} and hydroxyl OH ions on their surface. This calcium fixation could be responsible for the delay in setting time, by the fact that pectin act as a growth inhibitor for calcium silicate hydrates (CSH). Chemical attack of the fibres surface by an alkaline and calcium rich media, as cement paste, degrades hemicelluloses contained in the fibres and seems to roughen the surface.

Calcium ions fixation on hemp fibres surface implies a strong adhesion between them and cement matrix. So, an improvement of the mechanical properties of the composite is observed. The fibres network in composites permits an increase of the flexural strength associated to a rise of the displacement to rupture. Such composites could be consequently interesting in building applications.

Mots-clefs :

Composites à base cimentaire – Propriétés mécaniques – Fibres cellulósiques

1 Introduction

Au cours des dernières années, l'utilisation des fibres naturelles dans les composites a suscité un grand engouement, et particulièrement dans le secteur des composites à matrice organique (Gassan et al. (1999)).

Du fait d'une demande croissante d'« éco-matériaux » et du coût de plus en plus élevé des fibres synthétiques (carbone ou verre), de nouveaux matériaux contenant des fibres naturelles ont été développés. Ils ont pour avantage d'être plus léger tout en ayant des propriétés mécaniques intéressantes (Gassan et al. (1999)). De plus, les fibres naturelles ont un coût beaucoup moins élevées que les synthétiques et sont renouvelables. Les récentes avancées dans l'utilisation des fibres naturelles (lin, cellulose, bambou, chanvre, sisal...) dans les composites ont été étudiées par plusieurs équipes de recherche telles Mishra *et al.* (2002) et O'Donnell *et al.* (2004).

Pearce *et al.* (1985) reportent que les fibres conventionnelles peuvent être produites avec des caractéristiques reproductibles, contrairement aux fibres végétales qui sont dépendantes de leur diamètre, de leur structure, de leur degré de polymérisation ou encore de leur origine dans la plante (partie périphérique ou interne de la tige, feuille ...). La composition chimique des fibres naturelles dépend également de la saison où elles ont été semées, récoltées, ou encore du type de sol sur lequel elles ont été plantées. On remarque beaucoup de paramètres difficilement maîtrisables pour ce type de fibres.

Dans l'industrie du bâtiment, un des challenges majeur est de réduire les émissions en dioxyde de carbone durant l'élaboration du ciment. Il y a en effet deux sources principales responsables de ces émissions qui sont la décarbonatation du

calcaire et la combustion du fuel dans les fours (Scrivener *et al.* (2004)). Il serait donc nécessaire de fabriquer des bétons avec le moins de ciment possible tout en gardant des propriétés semblables. Une possibilité est d'utiliser des fibres naturelles comme le chanvre qui a été utilisé pendant longtemps dans les constructions traditionnelles. Les recherches sur ces matériaux fibres naturelles-ciment portent essentiellement sur les propriétés mécaniques de ces composites. Cependant, l'amélioration des caractéristiques mécaniques nécessite des interfaces de qualité entre la matrice cimentaire et les fibres. Par conséquent, avant de réaliser ces « éco-composites » il est nécessaire de comprendre la nature des interactions de surface entre renfort et matrice. Par exemple, il est bien connu que l'introduction de fibres végétales dans les pâtes de ciment entraîne des retards de prise, mais il n'y a pas de véritables explications à ce phénomène (Tolêdo *et al.* (2003)). Il semble donc important d'identifier les facteurs responsables de ce retard de prise.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

2.1.1 Matières premières

Les fibres de chanvre utilisées dans cette étude ont été fournies par la Chanvrière de l'Aube (Bar sur Aube, France). Leur densité mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Accupic 1330 helium pycnometer, Creil, France) est de $1,58 \text{ g.cm}^{-3}$. L'unité de base de la microstructure est constituée de chaînes polymériques de cellulose alignées et liées entre elles en microfibrilles. Elles sont liées les unes aux autres par des lignines, des pectines ainsi que des hémicelluloses. La quantité de cellulose, d'hémicellulose, de lignine, de pectine et de cire ou de graisse ont été obtenues après plusieurs extractions (Sedan *et al.* (2007)). Le tableau 1 indique la composition chimique des fibres de chanvre en fraction massique pour 100 g. de fibres. Ces valeurs sont en accord avec des études réalisées sur le même type de fibre ayant une origine similaire (Garcia-Jaldon *et al.* (1998)).

	Résidu cellulosique	Pectine	Hémicellulose	Lignine	Autres (Graisses, Cires, Protéines)
Fibre de chanvre	56,1	20,1	10,9	6	7,9

Tableau 1 : Composition chimique des fibres de chanvre (% massique).

Le ciment Portland utilisé (52,5R ; CP2 de marque Lafarge, France) a été homogénéisé, échantillonné et tamisé afin d'obtenir une taille de grain inférieure à $40 \mu\text{m}$. Sa densité est de $3,15 \text{ g.cm}^{-3}$. Des solutions saturées en chaux (Edc ; concentration en calcium de $22.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ont également été préparées afin d'étudier l'interaction des fibres de chanvre dans un milieu dilué et ayant les mêmes caractéristiques qu'une pâte de ciment.

2.1.2 Elaboration des échantillons

Avant la réalisation des pâtes, les fibres sont coupées à environ 2 cm puis séparées dans un blender de laboratoire à vitesse variable (Warring Laboratory, Torrington, USA). La distribution finale de la longueur des fibres se situe entre 1 mm et 1 cm. Cette préparation est nécessaire afin d'obtenir une répartition homogène des fibres dans les pâtes de ciment. La préparation des mélanges s'effectue en ajoutant les fibres pré-découpées au ciment dans un malaxeur (Perrier Labotest, type 32, France) pendant 2 min, l'eau est ensuite ajoutée. Dans tous les cas, le rapport Eau/Ciment (E/C) est de 0,5.

2.2 Méthodes d'analyses et d'essais

2.2.1 Spectrométrie d'Emission Atomique par plasma induit (ICP)

Des analyse qualitatives et quantitatives d'éléments (calcium, silicium, aluminium, fer) ont été réalisées sur des solutions extraites par centrifugation. L'appareil utilisé est un spectromètre de marque Thermo Jarrel (Waltham, USA).

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDS)

L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé dans ce travail est un Cambridge Stereoscan S260, permettant la détermination de la morphologie, de la structure du matériau mais également de certains de ses composants chimiques par microanalyse (EDS). Cette méthode a été réalisée sur des fibres immergées ou non dans une solution saturée de chaux (rapport Edc/fibres=100). Les fibres sont ensuite séchées sur un papier buvard, puis collées directement sur un film carbone sur la porte échantillon, sur lequel un dépôt d'or sera réalisé.

Des observations similaires ont été réalisées sur la surface de composites après rupture en flexion 3 points. Avant l'analyse, les échantillons sont recouverts avec un dépôt de palladium afin d'éviter le chargement de l'échantillon sous le faisceau d'électrons.

2.2.3 Test Vicat

Un appareil d'essai Vicat est utilisé afin de déterminer les temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment contenant ou non des fibres. Le test de Vicat est réalisé sur des mélanges eau/ciment, mais également sur des mélanges eau/ciment/fibres. Dans ce cas, le pourcentage volumique de fibres de chanvre est de 2%.

2.2.4 Flexion 3 points

Les tests en flexion 3 points ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques sur une machine d'essais EZ 20 Lloyd Instrument (AMETEK). Les échantillons testés ont une fraction volumique de fibres comprise entre 0 et 20%. Les éprouvettes de dimensions 40x40x160 mm³ ont été réalisées comme décrit précédemment dans le paragraphe 2.1.2. A l'issue de la prise, les échantillons sont recouverts d'un film plastique afin d'éviter toute évaporation d'eau, et ensuite stockés dans une salle climatisée à 20±2°C et 50±5% d'humidité relative. Les essais de flexion ont été réalisés à 28 jours après prise avec une vitesse de déplacement de 0,1 mm.min⁻¹ et une longueur entre appuis l de 140mm. Pour chaque formulation de composite, au moins 12 échantillons ont été testés.

Les composites étant supposés homogènes, la contrainte normale σ_{xx} appliquée sur la section d'une poutre prismatique de longueur l entre les supports est de :

$$\sigma_{xx} = \frac{3 Fl}{2 bh^2} \quad (1)$$

où F est la force appliquée, b et h sont respectivement la largeur et la hauteur de la poutre.

3 Résultats et discussions

Les résultats obtenus sur l'interaction entre les fibres de chanvre et les solutions de chaux, ou la matrice cimentaire sont exposés et analysés ci dessous. Le comportement mécanique des composites ciment-chanvre est discuté dans la partie suivante.

3.1 Comportement chimique des fibres de chanvre dans un environnement ciment

La figure 1 montre des micrographies de fibres de chanvre avant (a) et après leur immersion pendant 24 heures dans une solution saturée en chaux (Edc) (b).



Figure 1 : Fibres de chanvre avant (a) et après leur immersion pendant 24 heures dans une solution saturée en chaux (b)

Sur la figure 1a, on peut observer des paquets de microfibrilles alignées et liées entre elles. Après immersion dans une solution saturée de chaux, des nodules sphériques se fixent sur les fibres de chanvre (Fig. 1b). Dans le but de déterminer la nature chimique de ces nodules, une microanalyse EDS est réalisée sur des zones recouvertes ou non de ces nodules.

Les spectres obtenus mettent en évidence que les particules qui s'agglomèrent à la surface des fibres de chanvre, après immersion dans une solution de chaux sont de nature calcique. Cela suggère que les composants chimiques présents dans les fibres peuvent « fixer » le calcium, ce qui pourrait expliquer la diminution de la concentration en ions calcium dans la solution notée dans une publication précédente (Sedan *et al.* (2007)). La pectine contenue dans les fibres pourrait alors réagir

avec les ions calcium dans un environnement alcalin et former une structure très stable dite en « boîte à œufs », responsable de cette chute de concentration des ions Ca^{2+} dans la solution de chaux et par conséquent dans la pâte de ciment.

Pour l'étude du retard de prise, des échantillons dilués de ciment Portland (E/C=2) ont été mélangés avec différents taux de fibres. Après 30 min, la phase aqueuse est extraite et les concentrations en calcium, silicium, aluminium et fer sont déterminées par ICP (Figure 2). Ces mesures confirment la première observation selon laquelle les fibres « fixent » des ions Ca^{2+} à leur surface. En effet, la concentration en calcium dans le surnageant diminue avec l'augmentation du taux de fibres. On observe également une assez forte augmentation en concentration en ions Si^{4+} . La concentration en ions Al^{3+} et Fe^{3+} est seulement légèrement augmentée. Ces résultats montrent clairement une influence sur le rapport chaux-silice C/S (CaO/SiO_2) en solution. Durant le début de l'hydratation d'une pâte de ciment avec un rapport E/C de 2,0, le ratio C/S est de l'ordre de 1300 comme le reporte Thomas *et al* (1983). Cependant lorsque l'on introduit 7% en volume de fibres dans la pâte de ciment et après un temps d'immersion de 30 min, le rapport C/S chute à 60.

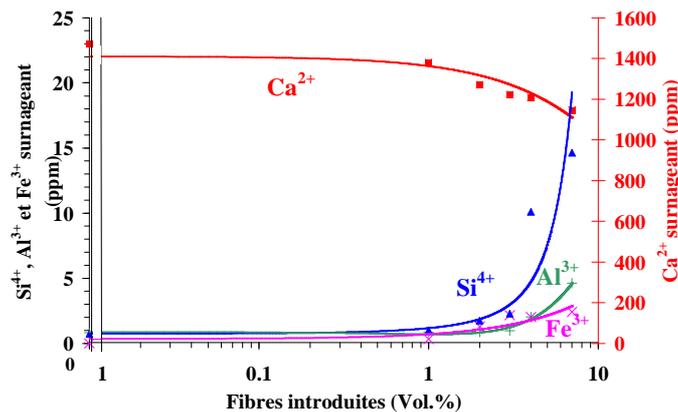


Figure 2 : Evolution de la concentration en ions Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} en fonction de la quantité de fibres introduites dans la pâte de ciment

3.2 Influence sur le temps de prise

Les essais ont été réalisés à l'aide du test de Vicat. L'introduction des fibres de chanvre dans les pâtes de ciment retarde le début du temps de prise d'environ 45min. La durée totale de la prise reste inchangée dans les 2 cas et est égale à environ 75 min. Le pH reste sensiblement le même, variant de 12,1 à 12,4. Un petit volume de fibres de chanvre suffit donc à retarder le temps de début de prise.

Les résultats obtenus dans la partie 3.1 pourraient expliquer ce retard de prise. Effectivement, on a observé que les fibres fixaient des ions Ca^{2+} par leurs pectines, formant une structure très stable, appelée « boîte à œufs ». Les pectines sont donc de bons chélateurs de calcium. En parallèle à ce phénomène la concentration en ions Si^{4+} augmente (Figure 2), car la concentration en calcium est trop faible pour permettre la précipitation et par conséquent la formation d'un gel d'hydrate de silicate de calcium (CSH). Ce retard de prise est donc dû à l'aspect différé de la précipitation du silicium avec le calcium qui en début de réaction ne peuvent se combiner dû à la chute de la concentration en calcium en solution. Ce calcium étant déjà fixé sur les fibres. En permettant la fixation du calcium sur les fibres, la pectine agit alors comme un inhibiteur pour les CSH, qui constitue le produit majeur d'hydratation du ciment Portland (Double *et al.* (1980)).

3.3 Propriétés mécaniques des composites

Les propriétés mécaniques dans un composite dépendent principalement de la teneur en fibres, de leur orientation, mais aussi de la qualité du transfert de charge à l'interface fibre-matrice. La nature des interactions physico-chimiques au travers de la résistance de cette interface joue également un rôle important. Ceci est particulièrement vérifié pour les composites renforcés par des fibres courtes du fait de la multiplication des interfaces. Cet effet est amplifié par la répartition aléatoire des fibres dans le composite. Il est donc important de s'intéresser à l'interaction fibre-matrice en terme d'adhésion et également d'étudier l'influence de la teneur en fibre du composite sur ses propriétés mécaniques. Concernant les propriétés mécaniques de la matrice et du renfort fibreux, Mwaikambo *et al.* (2003) comme Pickering *et al.* (2006) reportent que les fibres de chanvre possèdent tout d'abord une résistance en traction plus forte (591-857MPa) que celle de la matrice cimentaire (4,9MPa), ainsi qu'un module d'Young (38-58GPa) plus élevé que celui de la matrice (17,3GPa).

Concernant le comportement en flexion, la figure 3 présente l'évolution de la force appliquée en fonction de la flèche au centre de l'éprouvette pour un échantillon de ciment pur et pour une éprouvette à fraction volumique de fibres égale à 16%. Deux types de comportement sont observés. Le premier correspond à l'échantillon de ciment pur et se caractérise par un comportement linéaire et fragile (1). Le second, relatif au ciment renforcé se traduit par un comportement composite typique (2).

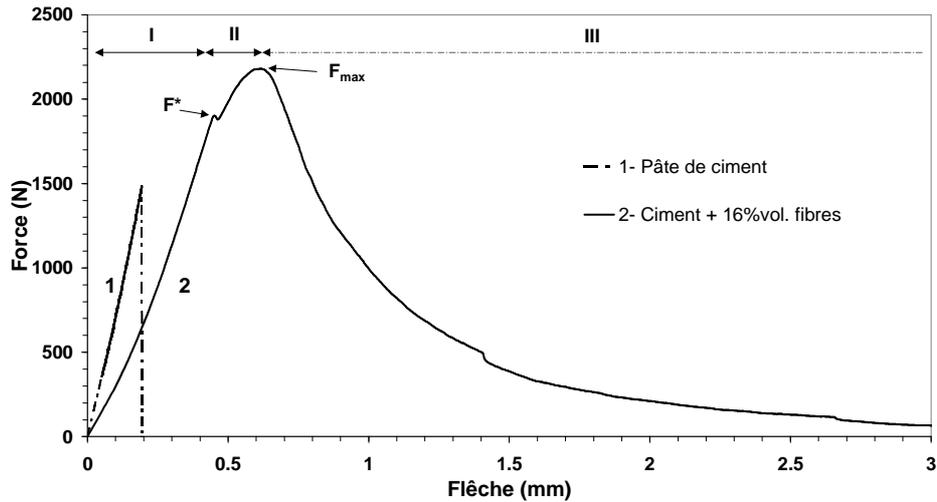


Figure 3 : Effet de l'ajout de fibres de chanvre dans la matrice cimentaire

Pour ce dernier, on distingue alors 3 régions principales et 2 points caractéristiques : F^* à partir duquel on observe une légère chute de charge correspondant au point de premier endommagement macroscopique du composite, et F_{\max} qui correspond à la force maximale appliquée.

La phase I [O- F^*] est celle où le comportement du matériau est linéaire; elle s'apparente au comportement du ciment pur, ce qui traduit une charge supportée majoritairement par la matrice. La région II, commençant à partir de F^* , présente un comportement non linéaire avec une reprise de la charge par les fibres. Cette reprise de charge traduit une bonne adhésion à l'interface fibre-matrice. Les images présentées en figure 4 permettent d'observer le recouvrement pratiquement total des fibres par des particules identifiées comme d'origine calcique par micro-analyse. La formation de cette « enveloppe » calcique est particulièrement visible sur la figure 4b où l'on montre une fibre recouverte d'une zone épaisse de particules de calcium. Cette zone intermédiaire, effectuant la liaison entre la matrice et les fibres, va permettre de transmettre la charge et par conséquent d'améliorer la résistance du composite.

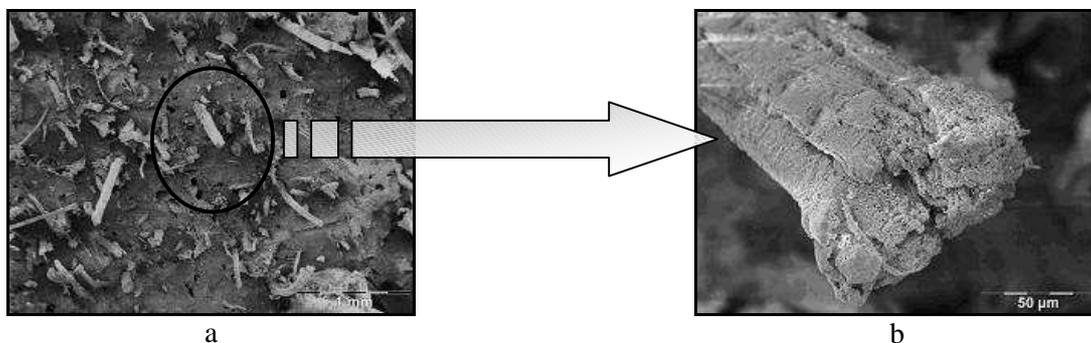


Figure 4 : Micrographies MEB de fibres (16% vol.) dans la matrice cimentaire après rupture de l'échantillon

Cette reprise de charge après F^* montre une augmentation de la force appliquée mais une diminution de la rigidité globale du composite (tableau 2) : ceci peut être interprété comme le début de l'endommagement macroscopique.

Teneur en fibres (vol.%)	σ_{\max} (MPa)	Rigidité expérimentale (kN/mm)		Chute de rigidité après F^*
		avant F^*	après F^*	
0 (pâte de ciment)	4,9	8,04	-	-
7	5,0	5,32	4,78	10,1 %
10	5,9	5,29	4,63	11,9 %
16	6,8	5,26	4,86	8,2 %
20	4,0	4,37	3,41	22,0 %

Tableau 2 : Résultats obtenus en flexion 3 points en fonction de la teneur en fibres

Le tableau 2 présente les résultats des essais mécaniques de flexion pour des fractions volumiques de fibres allant de 0 à 20%. La rigidité expérimentale est obtenue par régression linéaire de la courbe de charge (Figure 3).

Dans un premier temps, si l'on compare les composites entre eux, on remarque que la résistance maximale en flexion est obtenue pour une fraction volumique optimale de 16%. Cette propriété a déjà été observée par Nam-Jeong *et al.* (2000) pour des composites à matrice organique.

Jusqu'à 16%, on observe une augmentation régulière des propriétés mécaniques dues à une quantité d'interface fibre-matrice plus importante. Au delà de 16% l'homogénéisation du mélange étant plus difficile, les fibres ne sont plus toutes liées les unes aux autres par la matrice et on observe une chute des propriétés mécaniques. En plus, outre la multiplication des interfaces fibre-matrice, plus l'adhésion fibre-matrice sera efficace, plus le transfert de charge sera de bonne qualité et plus la résistance du composite sera élevée. Les valeurs inférieures obtenues pour des teneurs en fibres plus faibles sont probablement intimement liées à ce phénomène. Les paramètres améliorant ces interfaces (formation d'une interphase calcique) permettent donc d'accroître la résistance du composite.

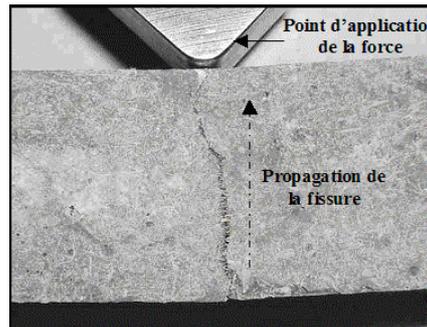


Figure 5: Propagation de la fissure dans le composite lors d'un essai de flexion 3 points

Si l'on compare maintenant les propriétés mécaniques du composite à celles obtenues pour le ciment seul, on observe une amélioration d'environ 40% de la contrainte à rupture associée à une chute assez importante de la rigidité. Cette baisse de la rigidité après F^* est révélatrice de la progression d'un endommagement macroscopique dans l'échantillon. En effet, la fissure apparue immédiatement après F^* se propage dans la section du composite.

On remarque que les lèvres de cette fissure restent liées par des fibres (Figure 5). Ce phénomène permet probablement de limiter la chute de rigidité et notamment pour l'échantillon correspondant au taux optimum de fibres (Tableau 2).

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

4 Conclusions

Plusieurs conclusions intéressantes peuvent être extraites de ce travail. Concernant l'interaction chimique fibre-matrice, les fibres de chanvre semblent capables de fixer une quantité importante de calcium sur leur surface. Cette fixation des ions Ca^{2+} par les pectines du chanvre inhibe la croissance des CSH et est probablement responsable des retards de prise observés dans les pâtes de ciment.

Concernant le comportement mécanique des composites, on observe une amélioration des propriétés à rupture jusqu'à une fraction volumique optimale de fibres de 16%. On remarque que pour cette valeur, la contrainte à rupture est optimale et d'environ 40% supérieure à celle du ciment seul. On observe également une réduction importante de la rigidité expérimentale de flexion pour les composites comparés au ciment pur. L'amélioration de la contrainte à rupture peut être expliquée par la formation d'une interphase calcique sur la fibre permettant un bon transfert de charge. Ces composites possèdent donc une plus grande souplesse associée à une plus grande résistance en flexion. Il serait alors intéressant de traiter chimiquement ces fibres afin d'améliorer soit leurs propriétés mécaniques, soit leur adhésion avec la matrice en vue d'optimiser les caractéristiques physiques et mécaniques de ces composites.

Références :

Gassan J., Bledzki A.K., Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, 1999, 24, 221-274.

- Mishra S., Tripathy S.S., Misra M., Mohanty A.K., Nayak S.K., Novel eco-friendly biocomposites; biofiber reinforced biodegradable polyester amide composites: fabrication and properties evaluation. *J. Reinf. Plast. Comp.*, 2002, 21 (1), 55-70.
- O'Donnell, A., Dweib, M.A., Wool, R.P. 2004 Natural fibre composites with plant oil-based resin. *Comp. Sci. Tech.*, **64**, 1135-1145.
- Pearce, E.M. 1985 "Fibre Chemistry", Handbook of fibre science and technology: Volume IV. Menachem Lewin Eli M. Pearce, New York, 1985, 737-746.
- Scrivener, K., Van Damme, H. 2004 Construction Materials : From Innovation to Conservation. *MRS Bulletin*, **May**, 308-312.
- Tolêdo Filho Romildo, D., Ghavami, K., England, G.L. and Scrivener, K. 2003 Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. *Cem. Concr. Comp.*, **25**, 185-196.
- Sedan, D., Pagnoux, C., Chotard, T., Smith, A., Lejolly, D., Gloaguen, V. and Krausz, P., soumis, 2007, *Journal of Material Science*.
- Garcia-Jaldon, C., Dupeyre, D., Vignon, M.R. 1998 Fibres from semi retted hemp bundles by steam explosion treatment. *Biomass and Bioenergy*, **14**, 251-260.
- Thomas, N.L. and Birchall, J.D. 1983 The retarding action of sugars on cement hydration, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 830-842.
- Double, D.D., Thomas, N.L., and Jameson, D.A. 1980 Proc, 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 1980, **Vol. 2**, II-256.
- Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P. 2003, Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1297-1305.
- Pickering, K.L., Beckermann, G.W., Alam, S.N., Foreman, N.J. 2006 Optimising industrial hemp fibre for composites, *Composites: Part A*.
- Nam-Jeong, L., Jyongsik, J. 2000 The effect of fibre-content gradient on the mechanical properties of glass-fibre-mat/polypropylene composites, *Comp. Sci. Tech.*, **60**, 209-217.